

干酪根热解-气相色谱参数的简化及其意义

张大江 李晋超 黄晓明

周 翥 虹

(北京石油勘探开发科学研究院)

(青海石油管理局研究院)

作者选择某些特定化合物代替其同类化合物,以判别干酪根热解-气相色谱(Py-Gc)参数。研究表明,这些简化参数不仅不失地球化学意义,而且在实际应用中获得了成效,同时也大大减少了谱图鉴定的困难和参数计算的工作量,从而有助于这项分析技术的应用。

自70年代国外开始采用居里点热解-气相色谱研究干酪根以来,这项分析技术很快引起了广大石油地球化学工作者的兴趣,并得到了迅速推广和发展(黄第藩等,1984)。

1982年我们用自制的热解装置与Vavian-3700气相色谱仪相接,进而与D300型色谱-质谱仪相接,在国内首先试验成功干酪根热解-气相色谱和热解-气相色谱-质谱(Py-Gc)技术,从热解产物中鉴定出100多个化合物[●],并将其应用于油页岩、煤的干酪根和辽河、南阳盆地第三系生油岩中干酪根的研究(黄第藩等,1984;张大江等,1984;阎霞等,1986)。由于这项技术具有分析速度快、信息丰富和分辨率高等优点,在国内很受重视,特别在干酪根的研究上得到了日益广泛的应用,韩芳同志也已研制出定型生产的热解-气相色谱仪(1986年)。然而,我们也注意到,在这项分析技术的应用中,由于谱峰全面鉴定的困难和参数计算的繁琐,即使借助计算机处理数据,工作量仍然不小。因此,在不失其地球化学意义的前提下简化有关参数,就成为这项分析技术应用的关键。我们以柴达木盆地西部拗陷第三系干酪根的热解气相色谱分析取得的大量资料,采用相关分析的方法,研究某一特定化合物代表其同类化合物判断有关参数的基本地球化学意义,获得了良好的结果,为这项技术的进一步推广和应用提供了有利条件。例如识谱时无需对每一谱峰逐一定性,仅需辨认出几个主要的与定量有关的谱峰即可,从而大大减少了谱峰全面定性的困难。

图1是柴达木盆地西部拗陷中狮20井第三系I型干酪根的热解-气相色谱(Py-Gc)图(分析条件据张大江等,1984),其中化合物的鉴定见表1。这是一张比较规范的、具有广泛代表性的谱图。我们可以看到,在这种热解条件下,主要热解产物大致可分为四大类型:(1)正构烷烃和烯烃;(2)类异戊二烯烷烃和烯烃;(3),以

●黄第藩、李晋超、张大江(1982),陆相沉积物中有机质的成油演化和成烃模拟,1983年1月在中国科学院地学部会议上的发言。

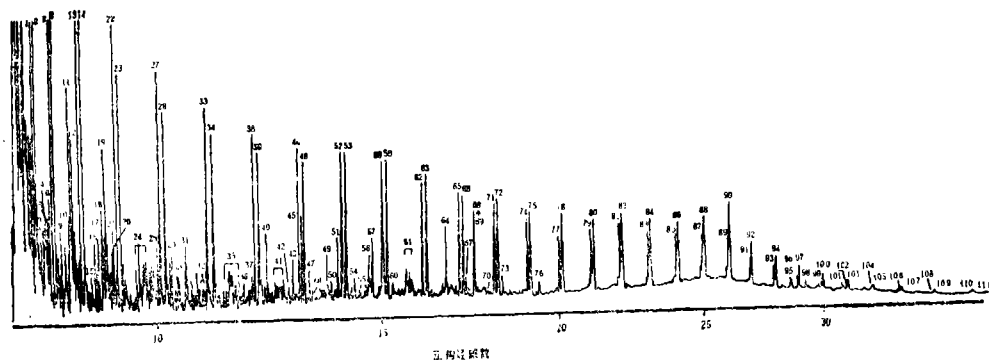


图1 柴达木盆地西部拗陷第三系I型干酪根的热解-气相色谱(Py-Gc)图
(谱峰的鉴定是结合有关文献,经Py-Gc-Ms检测确定)

烷基苯为主的芳烃;(4)以酚类为主的含杂原子化合物(噻吩类、吡啶类、酚类)。众所周知,这几类化合物的相对丰度及其组成变化具有一定的地球化学意义,从而构成了一些实用的参数。例如,正构烃/烷基苯之比可作干酪根的来源参数和类型参数;类异戊二烯烃/正构烃之比反映了沉积环境特征(氧化还原性质),也是一个良好的成熟度标尺等等。然而要计算这些参数工作量是相当大的,需要对每个样品100多种化合物逐一定量而后作进一步的参数计算。为简化起见,我们选择了一些具有代表性的化合物以代替其同类化合物构成的参数与未简化的同类参数进行了对比(表2)。

1. 用 $nC_{7+8}/(\text{甲苯} \times 2)$ 之比代替正构烃/烷基苯之比

要用某一特定化合物代替其同类化合物,就必须要求:(1)这个特定化合物是任何干酪根样品的热解产物中都存在的;(2)这个特定化合物容易识别;(3)为减少计量误差,两个不同类型的化合物具有相近的保留时间。例如采用(正庚烷+正庚烯+正辛烷+正辛烯)/(甲苯 $\times 2$)之比代替正构烃/烷基苯之比就可同时满足以上这三个必要条件。图2是两参数之间具有较好的正相关关

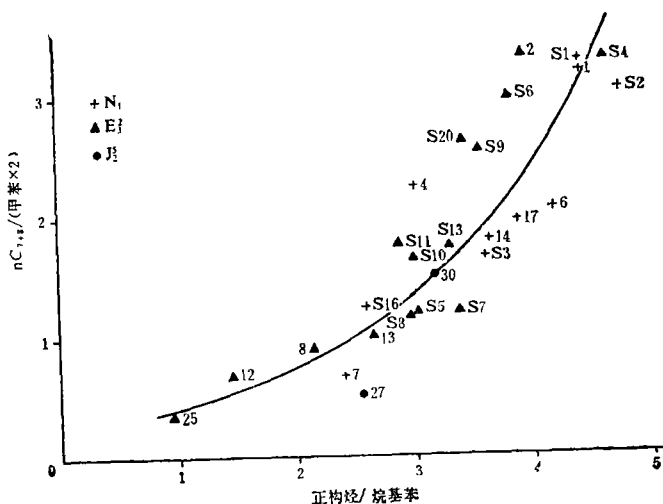


图2 柴达木盆地干酪根正构烃/烷基苯之比与 $nC_{7+8}/(\text{甲苯} \times 2)$ 之比的关系图

$$nC_{7+8}/(\text{甲苯} \times 2) = 0.223 \exp[0.59(\text{正构烷/烷基苯})] \quad r = 0.8931$$

表1 柴达木盆地热解气相色谱化合物鉴定表

峰号	化合物名称	峰号	化合物名称	峰号	化合物名称
M	甲烷	37	酚类	73	植烷 (iC_{20})
A	C_2-C_9 饱和烃和不饱和烃	38	十二烯-1	74	十九烯-1
1	己烯-1	39	正十二烷 (nC_{12})	75	正十九烷 (nC_{19})
2	正己烷 (nC_6)	40	异 C_{13} -烷烃 (iC_{13})	76	iC_{21}
3	甲基丁醛	41	C_9 -苯·呋喃	77	二十烯-1
4	苯	42	甲基萘	78	正二十烷 (nC_{20})
5	噻吩	43	异 C_{13} -烷烃 (iC_{13})	79	二十一烯-1
6	未知	44	十三烯-1	80	正二十一烷 (nC_{21})
7	庚烯-1	45	异 C_{14} -烷烃	81	二十二烯-1
8	正庚烷 (nC_7)	46	正十三烷烃 (nC_{13})	82	正二十二烷 (nC_{22})
9	吡啶	47	环烷烃	83	二十三烯-1
10	吡咯	48		84	正二十三烷 (nC_{23})
11	甲苯	49	C_9 -苯	85	二十四烯-1
12	甲基噻吩	50	甲基呋喃	86	正二十四烷 (nC_{24})
13	辛烯-1	51	2,6,10-三甲基十二烷 (iC_{12})	87	二十五烯-1
14	正辛烷 (nC_8)			88	正二十五烷 (nC_{25})
15	甲基吡咯	52	十四烯-1	89	二十六烯-1
16	支链壬烯 (iC_9)	53	正十四烷 (nC_{14})	90	正二十六烷 (nC_{26})
17	二甲基环己烷	54	C_9 -萘	91	二十七烯-1
18	乙基苯	55	未知	92	正二十七烷 (nC_{27})
19	p+m-二甲苯	56	C_9 -苯	93	二十八烯-1
20	苯乙炔	57	2,6,10-三甲基十三烷 (iC_{13})	94	正二十八烷 (nC_{28})
21	o-二甲苯			95	甾烷
22	壬烯-1	58	十五烯-1	96	二十九烯-1
23	正壬烷 (nC_9)	59	正十五烷 (nC_{15})	97	正二十九烷 (nC_{29})
24	m-/p-乙基甲苯 C_8 -苯	60	C_9 -萘	98	甾烷
25	酚	61	C_9 -苯	99	三十烯-1
26	1,2,4-三甲苯 (假枯烯)	62	十六烯-1	100	正三十烷 (nC_{30})
27	癸烯-1	63	正十六烷 (nC_{16})	101	藿烷
28	正癸烷 (nC_{10})	64	2,6,10-三甲基十五烷 (iC_{15})	102	三十一烯-1
29	1,2,3-三甲苯			103	正三十一烷 (nC_{31})
30	C_3 -甲苯, C_4 -苯	65	十七烯-1	104	三十二烯-1
31	甲酚	66	正十七烷 (nC_{17})	105	正三十二烷 (nC_{32})
32	环烷烃	67	姥鲛烷 (iC_{19})	106	三十三烯-1
33	十一烯-1	68	姥鲛烯-1/-2	107	正三十三烷 (nC_{33})
34	正十一烷 (nC_{11})	69		108	三十四烯-1
35a	四甲基苯, C_9 -苯	70	菲	109	正三十四烷 (nC_{34})
35b	二甲基酚	71	十八烯-1	110	三十五烯-1
36	萘	72	正十八烷 (nC_{18})	111	正三十五烷 (nC_{35})

表2 柴达木盆地干酪根的热解—气相色谱参数

样 号	井 号	层 位	深 度 (m)	正构烃/ 烷基苯	$nC_{7-8}/$ 甲苯 $\times 2$	异构烃/ 正构烃	$P_{\Sigma}/$ nC_{17}	双取代苯/ 单取代苯	二甲苯/ 甲 苯
1	跃41	N ₁	2318	4.44	3.20	0.073	0.339	1.01	1.79
2	跃41	E ₂ ²	3030	3.96	3.32	0.065	0.253	1.56	2.36
3	狮14	E ₂ ²	3343		2.14	0.255	0.898	0.46	0.76
4	狮18	N ₁	2154	3.03	2.24	0.123	0.593	0.71	1.03
6	南参2	N ₁ ²	1793	4.20	2.05	0.048	0.193	0.80	1.11
7	南参2	N ₁	2542	2.42	0.67	0.096	0.323	0.48	0.56
8	柴3	E ₂ ²	1237	2.18	0.89	0.154	0.623	0.84	1.04
12	咸7	E ₂ ²	1691	1.48	0.68	0.325	1.48	0.27	0.38
13	咸7	E ₂ ²	2998	2.67	1.00	0.053	0.097	0.60	0.72
14	南1	N ₁	2570	3.75	1.79	0.056	0.097	0.74	1.05
17	凤3	N ₁	2666	3.90	1.97	0.045	0.093	0.63	0.90
25	尖5	E ₂ ²	1892	0.94	0.33	0.115	0.235	0.44	0.50
S1	狮20	N ₁	2342-2520	4.44	3.27	0.083	0.399	0.98	1.75
S2	狮20	N ₁	2542-2710	4.77	3.03	0.096	0.365	0.46	0.76
S3	狮20	N ₁	2820-2960	3.62	1.65	0.104	0.349	0.61	0.96
S4	狮20	E ₂ ²	3020-3170	4.65	3.29	0.088	0.398	0.60	1.03
S5	狮20	E ₂ ²	3170-3320	3.03	1.19	0.054	0.191	0.52	0.68
S6	狮20	E ₂ ²	3320-3440	3.83	2.97	0.096	0.417	0.70	1.12
S7	狮20	E ₂ ²	3500-3650	3.39	1.19	0.075	0.280	0.43	0.57
S8	狮20	E ₂ ²	3650-3790	3.00	1.16	0.089	0.263	0.56	0.82
S9	狮20	E ₂ ²	3810-3960	3.59	2.53	0.066	0.171	1.27	1.85
S10	狮20	E ₂ ²	3960-4100	3.03	1.63	0.060	0.141	0.61	0.84
S11	狮20	E ₂ ²	4100-4250	2.91	1.76	0.047	0.103	0.73	1.12
S13	狮20	E ₂ ²	4420-4560	3.33	1.73	0.059	0.096	1.08	1.38
S16	狮15	N ₁	2881-3020	2.60	1.24	0.092	0.353	0.76	1.04
S20	狮15	E ₂ ²	3902-3990	3.45	2.61	0.073	0.227	1.32	2.00
27	冷深75	J ₂ ²	2083	2.56	0.51	0.046	0.195	0.47	0.61
30	石深3	J ₂ ²	700	3.19	1.50	0.033	0.115	0.46	0.58

系, 相关系数达0.8931, 可见这种替代是基本可行的。应当说明的是, 这种替代并非定量, 而基本上是定性, 两参数之间的关系式为 $nC_{7+8}/(\text{甲苯} \times 2) = 0.223 \exp [0.596 (\text{正构烃}/\text{烷基苯})]$ 。这是一种近似的相关关系, 一般不宜用于两参数值之间的换算。假如 $nC_{7+8}/(\text{甲苯} \times 2) = 2$, 我们既不能认为热解产物中正构烃的丰度是烷基苯的两倍, 也不能通过上式的计算认为正构烃的丰度是烷基苯的3.7倍。

S. R. Larter等(1978)曾建议用间、对二甲苯/正辛烯作为干酪根类型划分的参数。这个参数也意在用个别产物代替类型产物。但因分析条件和仪器的差异,同时热解产物中烯烃的丰度往往变动较大,造成分析的重复性较差,不易对比和统一使用。我们也曾作了这个参数与正构烃/烷基苯的关系图(图3),这两项参数的关系,特别是当正构烃/烷基苯小于3时,显然不如图2表现的好。

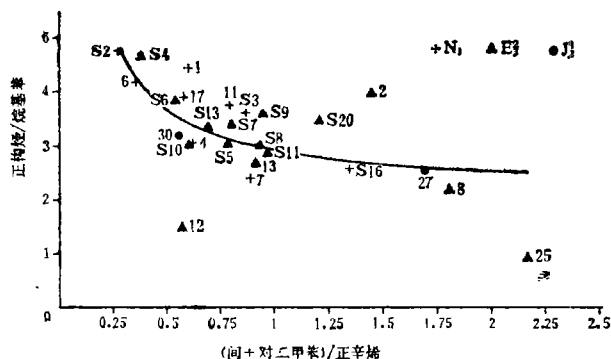


图3 柴达木盆地干酪根热解—气相色谱(间+对二甲苯)/正辛烯之比与烷基苯/正构烃之比的关系图

$$\text{正构烃/烷基苯} = 2.18 + 0.74 / ((\text{间} + \text{对二甲苯}) / \text{正辛烯}) \quad r = 0.65$$

2. 用 pr^-/nC_{17} 之比代替异构烃/正构烃之比

这里替代的必要条件和充分条件与前述情况相同。图4表示了本区干酪根热解产物异构烃/正构烃之比与姥鲛烯/(正十七烷+正十七烯)之比的关系,证明两参数间的确存在着相当良好的正相关关系(相关系数达0.9592)。也必须说明,要定量地使用关系式 $pr^-/nC_{17} = 4.43$ (异构烃/正构烃) - 0.071, 还需慎重。

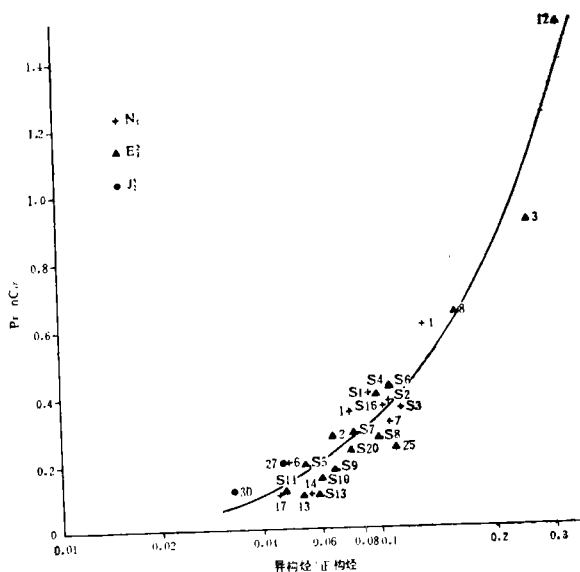


图4 柴达木盆地干酪根热解—气相色谱中异构烃/正构烃之比与姥鲛烯/(正十七烷+正十七烯)的关系图

$$pr^-/nC_{17} = -0.0706 + 4.43 (\text{异构烃/正构烃}) \quad r = 0.9592$$

3. 用二甲苯/甲苯之比代替双取代苯/单取代苯

单取代苯中除甲苯外,还包括乙基苯、苯乙烯。双取代苯不仅包括了间、对、邻二甲苯,而且还包括了甲基乙基苯。显然,所谓单取代苯和双取代苯,都是一些短侧链取

代化合物。但由于长碳链取代苯的具体结构不清,例如C₈取代苯,究竟是戊基苯,还是甲基丁基苯,或乙基丙基苯、甲基二乙基三取代苯……等,所以单、双取代苯的计量显然不够准确。然而芳环上脂族取代基的多少往往可以反映出生油母质的类型和演化程度,故研究不同样品的这类参数的情况及其变化,并索性以甲基取代物代替脂族取代物相应的参数,将是十分有益的。图5表明,用二甲苯/甲苯之比代替双取代苯/单取代苯,两参数之间具有良好的线性正相关关系(相关系数为0.97)。

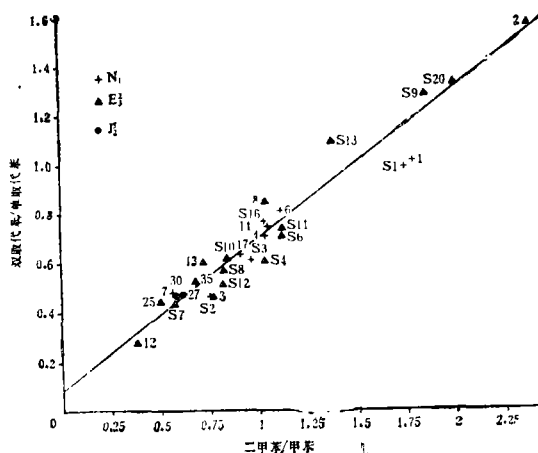


图5 柴达木盆地干酪根双取代苯/单取代苯之比与二甲苯/甲苯之比之间的关系图

$$\text{双取代苯/单取代苯} = 0.8 + 0.61 (\text{二甲苯/甲苯}) \quad r = 0.97$$

根据同样的原则,我们还可对一些参数进行简化,这里不一一列举。

实践说明,这样一些简化参数不仅用于研究盐湖相的柴达木第三系干酪根特征是成功的,而且用于研究非盐湖的准噶尔盆地中、古生界干酪根也是成功的(黄第藩等, 1985; 李晋超等, 1987)。

(收稿日期: 1988年4月7日)

参 考 文 献

- [1] 黄第藩等, 1984, 陆相有机质演化和成烃机理, 石油工业出版社。
- [2] 阎霞等, 1986, 应用热解气相色谱法研究干酪根的类型及其演化特征, 石油地球化学和陆相生油——石油地质进展丛书, 1, 石油工业出版社。
- [3] 张大江等, 1984, 油页岩和低阶煤干酪根热解产物的组成及其地化意义, 石油实验地质, 第6卷第1期。
- [4] Larter, S.R. et al., 1978, Low molecular weight aromatic hydrocarbons in coal maceral pyrolysates as indicators of diagenesis and organic matter type. In *Environmental Biogeochemistry and Geomicrology*, pp.373-386.
- [5] D. Van de Meent, 1980, pyrolysis-high resolution gas chromatography and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry of kerogen and kerogen precursors, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol.44, pp.999-1013.
- [6] 黄第藩等, 1985, 干酪根类型及其分类参数的有效性、局限性和相关性, 沉积学报, 第2卷第3期。
- [7] 李晋超等, 1987, 干酪根的化学组成、结构特征及其有关类型参数的相关性, 石油实验地质, 第9卷第3期。

SIMPLIFICATION OF PYROLYSIS — GAS CHROMATOGRAPHY PARAMETERS FOR KEROGENS AND ITS SIGNIFICANCE

Zhang Dajiang, Li Jinchao, Huang Xiaoming

(Beijing Scientific Research Institute of Petroleum Exploration
and Development)

Zhou Zhuhong

(Qin Hai Research Institute of Petroleum Administrative Bureau)

Abstract

In order to determine PY — GC parameters of kerogen, certain compounds are selected to replace the other similar compounds. The results show that these parameters may after all be of geochemical significance and practice. Moreover, the difficulties in spectrogram determination and the calculation of the parameters are greatly reduced, which would be useful to the application of PY — GC analysis technique.