

# 碳酸盐岩中酸解气态烃 的成因及地化意义解析

叶 军 曹慧缙

(地质矿产部石油地质中心实验室)

本文主要对碳酸盐岩中酸解气态烃的成因及地化意义进行研究。研究表明,酸解气态烃系属赋存于碳酸盐岩矿物中的有机烃类气体,成因复杂,影响因素较多,其中以成岩后生变化的影响最为显著。另外,根据对其地化特征的分析, (1)酸解气态烃的湿度与生油岩有机质演化程度有关; (2)酸解气态烃的含量既与生油岩有机质的丰度和演化程度无关,也与生油岩的岩性、结构无关,这些特征进一步揭示了酸解气态烃受控于多种因素的本质。

众所周知,我国海相碳酸盐岩具有时代老、构造运动复杂、有机质丰度低和演化程度高,以及具有自生自储等特性。近年来,有人应用酸解气态烃评价碳酸盐生油岩。本文试图在前人提出这一方法的基础上,通过部分样品分析,以探讨碳酸盐岩中酸解气态烃的成因及地球化学特征和意义。

## 一、 样 品

为了尽可能获得有代表性的酸解气态烃分析成果,作者选用了不同地区、不同层位、不同岩石学特征和地化特征的样品32块作为分析基础(表1)。样品的分析由地质部石油地质综合大队101队完成。

表1 样品及地化特征表

地 区	层 位	样 品 数	干 酪 根 H/C原子比	演 化 阶 段	有 机 碳 (%)	酸不溶物 (%)
贵 州	T <sub>2</sub> b	1	0.74	成 油 晚 期	0.58	43.6
川 南	T <sub>1</sub> j	11	0.59	轻 质 油—凝 析 油—湿 气	0.38	24.74
川 西 北	T <sub>2</sub> l	4	0.52		0.25	16.69
川 南	P <sub>1</sub> <sup>2-3</sup>	10	0.43	干 气	0.36	3.47
江 苏	Z-ε	6	0.28		0.61	29.03

## 二、酸解气态烃的地球化学特征

酸解气态烃是指用盐酸分解碳酸盐矿物而释放出来的烃类气体。它包括由碳酸盐矿物及混杂的一些粘土矿物表面吸附的、晶体次生加大或重结晶包裹的、以及原始灰泥沉淀时束缚的烃类气体。由此可看出酸解气态烃成因是复杂的，难以区分某单一因素控制的地球化学特征。

### 1. 气态烃含量不能反映生油岩有机质丰度

32个样品所释的烃类气体成分包含了C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>烷烃（仅两个样品不含C<sub>4</sub>），少数样品包含了乙烯和丙烯成分。众所周知，生油岩中有机碳的含量历来被认为是表征有机质丰度的最好参数，

对于海相碳酸盐岩来说也是如此<sup>[3]</sup>。按此类推，酸解气态烃含量也应当和有机碳一样具有一致的关系。但是从图1得到的结论，酸解气态烃的含量却不能反映生油岩的有机质丰度，同时酸解气态烃中的湿度也不随有机碳含量发生变化，表现为湿度和有机碳的关系上无规律可循（图2）。

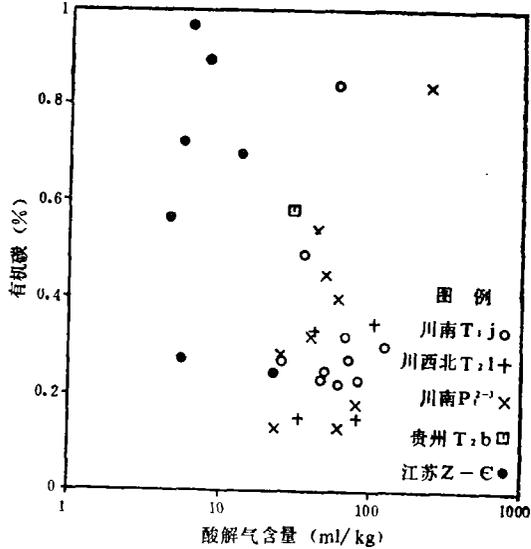


图1 有机碳与酸解气含量关系图

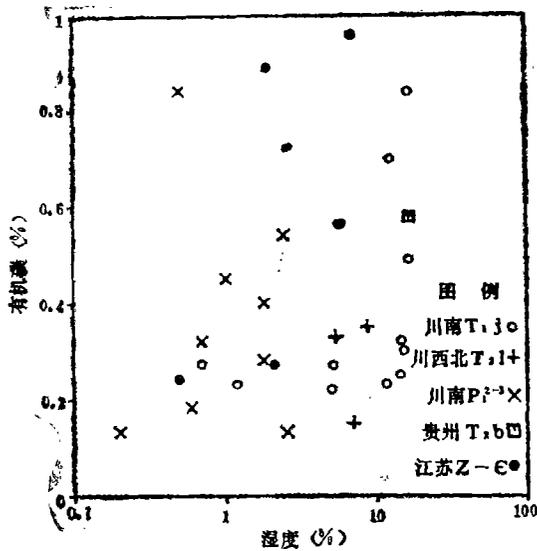


图2 有机碳与酸解气湿度关系图

2. 气态烃含量的变化与岩石学特征无关

碳酸盐岩中的泥质含量可用酸不溶残渣近似代替。根据残渣含量的不同可将其岩性划分为：灰岩（白云岩），残渣<10%；泥质灰岩（泥质白云岩），残渣10—25%；泥灰岩（泥云岩），残渣25—50%。

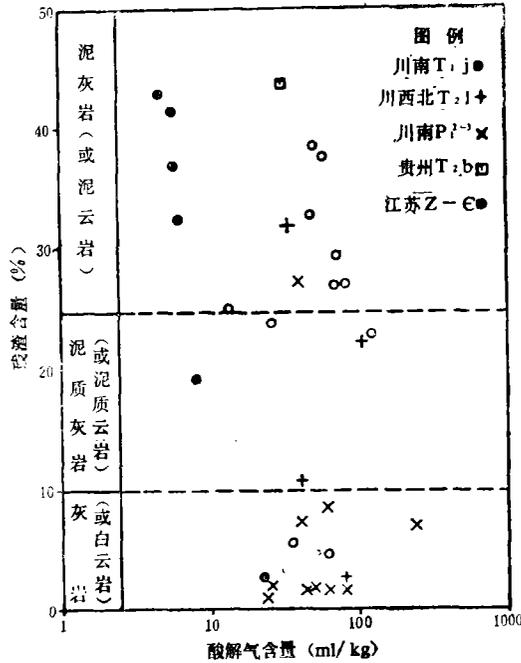


图3 酸解气含量与酸不溶残渣关系图

图3表明，酸解气态烃含量不受此岩性控制，不论是灰岩、白云岩，还是泥灰岩、泥云岩，其含量不定，均无规律可循。此外，岩石的结晶程度和颗粒结构等特征也是一样，与酸解气态烃的含量无规律可循（表2）。

表2 岩石结构与酸解气态烃含量的关系

样品号	层位	岩性	结构特征	酸解气含量 (ml/kg)
38311-3	T <sub>1</sub> j <sub>2</sub> <sup>2</sup>	泥质白云岩	粉晶晶粒结构	124.29
13	T <sub>1</sub> j <sub>4</sub> <sup>1</sup>	泥质含云灰岩	.	28.83
7	T <sub>1</sub> j <sub>1</sub> <sup>2</sup>	白云质灰岩	细—粉晶晶粒结构	35.22
20	T <sub>2</sub> l	泥灰岩	泥晶结构	34.22
845-44	P <sub>1</sub> <sup>2</sup> <sub>1</sub>	生物碎屑灰岩	生物颗粒结构，粒屑>70%，胶结物为泥晶	40.00
41	P <sub>1</sub> <sup>3</sup> <sub>2</sub>	绿藻灰岩	粉晶结构，藻屑>50%	42.90
38311-5	T <sub>1</sub> j <sub>2</sub> <sup>2</sup>	含(云化)硬石膏岩	硬石膏(>90%)厚板状	58.04

### 3. 气态烃含量不受演化程度的影响

图4是处于不同演化阶段的生油岩样品中酸解气态烃含量关系图。图中所示，随着演化的加深（H/C比降低），气态烃的含量并不发生明显变化，说明酸解气态烃的含量不受演化程度的影响。

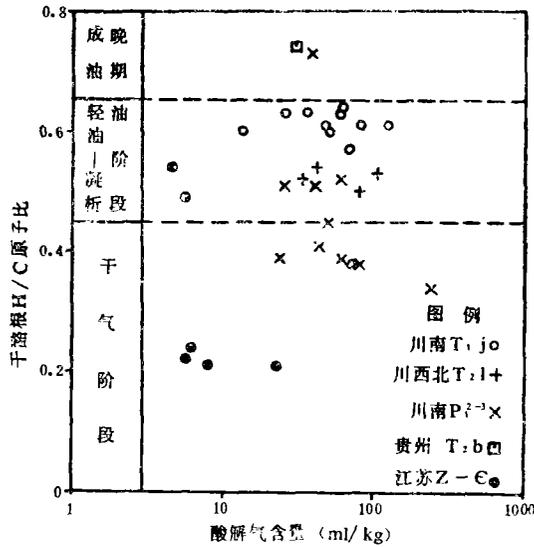


图4 干酪根H/C与酸解气含量关系图

### 4. 气态烃中湿气含量随演化加深而减少

通常湿度公式为：

$$\text{湿度}(\%) = [C_2^+ / (C_1 + C_2 + C_3 + C_4)] \times 100$$

图6中，干酪根H/C原子比高于0.24时，随着演化程度加深，气态烃湿度也降低，反映了在有机质演化过程中，重烃气的碳—碳键断裂向甲烷气转化的特征。但图5中H/C低于0.24的样品湿度出现了不符合这一规律的变化。对比还缺乏合理的解释，推测可能是由于地表渗水活动引起酸解气中CH<sub>4</sub>不同程度损失而产生的结果。重烃气体中，丁烷对热演化尤为敏感，其含量随干酪根H/C原子比的降低而显著减少，二者之间大体呈线性关系

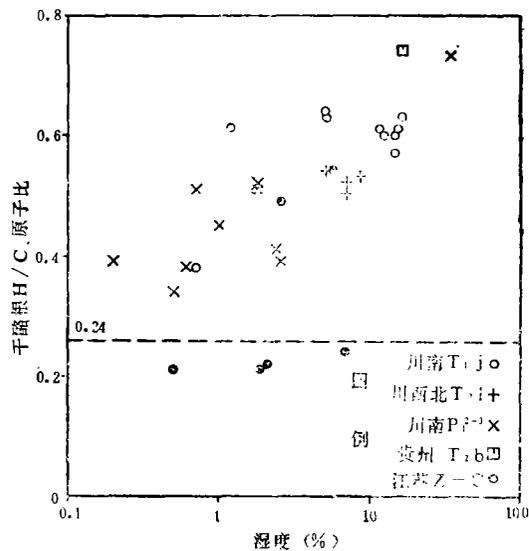


图5 干酪根H/C与酸解气湿度关系图

(图7)。

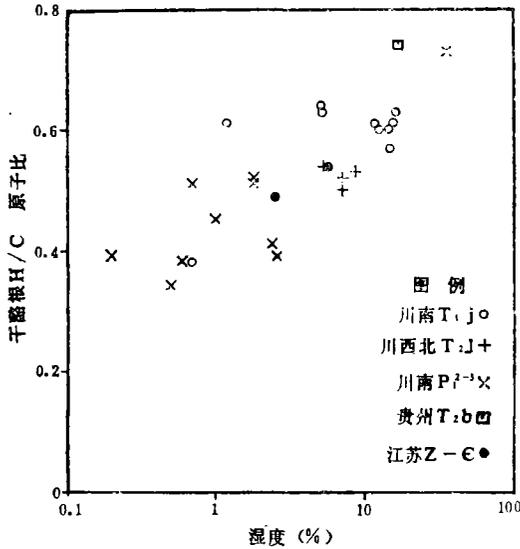


图6 干酪根H/C与酸解湿度关系图(去掉 H/C<0.24样品)

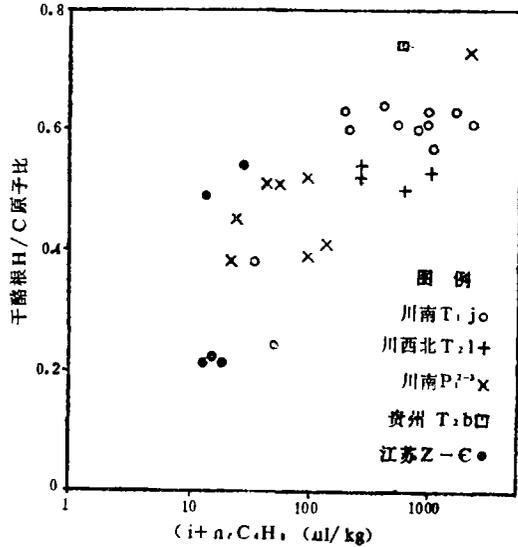


图7 干酪根H/C与丁烷含量关系图

由上述可见，酸解气态烃的地球化学特征反映了除组份受控于热演化作用外，其含量既与生油岩有机质丰度无关，又与生油岩岩性、结构无关，同时也与演化程度无关的特点。然而，这些特点正好揭示了酸解气态烃受控于多种因素复合作用的本质，因此它不可能反映出与某个单一因素有关，充分说明了酸解气成因的复杂性。

### 三、酸解气成因解析

#### 1. 酸解气是沉积、成岩过程的伴生产物

酸解气是依附于碳酸盐矿物而存在的烃类化合物。海洋中，软体动物、珊瑚、绿藻等一般都属于文石质生物，无脊椎动物如有孔虫、海绵、棘皮以及红藻类等常为高镁方解石质，还有一些生物是直接由低镁方解石组成<sup>[2]</sup>。电镜资料表明碳酸盐岩基本上是由生物残余物和超微化石组成。

这些原始沉积的碳酸盐软泥及其软泥水中所含大量的溶解有机质及颗粒有机质，尽管由于环境动荡和强烈的氧化作用等影响可使之消散，但碳酸盐的快速固结作用和许多沉积颗粒本身就是有机质体，使这种氧化破坏作用不可能是完全彻底。这些碳酸盐有机矿物被埋藏以后，一方面在生物化学作用下，生成部分CH<sub>4</sub>为主的气体，这些气体除扩散消失外，也被封存于碳酸盐矿物晶间隙或包裹于矿物颗粒之中，这部分气体以干气为特征；另一方面随着埋藏加深和热力作用加强，矿物包裹的有机质(如进入碳酸盐结构的脂肪及蛋白质)发生热解向烃类转化，致使碳酸盐颗粒中的酸解气含量增加，这种成因的气体以湿气为主。

碳酸盐矿物的晶格空间是一定的,包裹酸解气的能力也是有限的。在三方晶系和斜方晶系中,  $\text{Ca}^{2+}$  的配位数分别为6和9,  $\text{CO}_3^{2-}$  离子与  $\text{Ca}^{2+}$  以最紧密方式堆积,质点间的空隙是常数,因此进入矿物晶格的气体量是不可能无限增大的。当岩石中有机质丰度高,则酸解气的包裹量可达到饱和(而不再增加);当岩石中的有机质丰度不够高,则酸解气含量可能暂时达不到饱和。总之,只要是碳酸盐岩,均可检测出一定的酸解气态烃含量。

### 2. 运移过程中的油气也是酸解气来源之一

碳酸盐固结成岩以后仍要发生各种溶蚀、胶结、交代、重结晶等作用。由于地层原生水或雨水渗入以及盆地较深部液体上升的作用,使各种成岩后生变化常伴随着许多有机质和早先形成烃类的水解作用和溶解作用。同时,残余有机质继续降解或大分子发生裂解中继续生成气态烃,并在水的作用下沿裂缝带或溶解带运移。另外,碳酸盐矿物在成岩后生作用影响下其结构不断地发生变化。酸解气态烃的赋存条件也将随之变化,在此背景下运移的(油)气,可以被碳酸盐矿物捕获,而改变酸解气态烃的原始面貌。原来酸解气态烃未达到饱和的岩石进而得到补充,已经饱和的碳酸盐矿物由于晶体次生加大和重结晶晶体增大,酸解气含量可随之增大。但是,如果强烈的重结晶、溶解过程中并没有伴随油气运移,则原先已形成的酸解气态烃会遭受破坏和损失。

可以推测,在特定的地质背景下,深部热液携带的甲烷气也有可能成为酸解气的成分。

### 3. 表生阶段的细菌降解气可以是酸解气的另一个来源

当岩石因构造运动从深埋的地下被抬升到地表潜水面附近就进入了表生成岩作用阶段。这个阶段是岩石在不太深的范围内,在常温常压下和渗透水及浅部地下水的影响下发生变化,细菌活动较强烈,有机质和油气均会遭受不同程度的微生物细菌降解,从而产生甲烷气。这个阶段的碳酸盐岩主要的成岩后生作用是溶蚀、溶解和重结晶等,酸解气能够破坏也可以被形成。原来束缚的酸解气可以在溶蚀过程中逃逸,近地表新生成的生物气可以在重结晶过程中被重新束缚,进入新的矿物晶间隙和晶体环带之中。

酸解气成因的复杂性由碳同位素测定结果也得到了佐证(表3)。

表3 酸解气  $\delta^{13}\text{C}$  测定结果

样品号	井号	层位	岩性	酸解气 $\delta^{13}\text{C}\%$		
				$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_8$
38311—35	威106	$\text{E}_1$	黑色含钙泥岩	-31.08		
37	威28	$\text{Z}^3$	藻白云岩	-29.30		
38	川参1	$\text{T}_2\text{I}^2$	细晶白云岩	-38.54	-31.16	
31	自5	$\text{T}_2\text{I}^3$	含泥白云质灰岩	-53.05	-28.17	-26.57
33	镇1	$\text{P}_1^3_2$	黑色灰岩	-34.66	-26.44	-24.35

酸解气组份的 $\delta^{13}\text{C}$ 变化较大,一方面随层位变老而变重,另一方面又受控于气体

的成因。如38311—31号样品甲烷同位素轻,为-53.05‰,反映了有生物气混入的特点。

正是因为酸解气态烃成因和来源上的多样性,现今测得的酸解气含量是原始有机质丰度、沉积环境、有机质热转化、成岩后生变化、油气运移等因素共同作用后的综合特征。各种因素相互影响、相互制约,一般而言成岩后生变化作用是最重要的因素。

#### 四, 酸解气态烃的地球化学意义

酸解气态烃成因和来源复杂,影响因素众多,虽不能作为有机质丰度和类型的指标,但它却是碳酸盐岩中烃类赋存的一种特殊形式。

##### 1. 可以作为有机质演化程度的参考依据

酸解气的湿度和丁烷含量随演化加深的变化明显,这是由于无论何种成因的酸解气,它都受到温度的控制。不管是储层天然气还是矿物中的酸解气,在温度作用下都有一个变化总趋势,即随着温度增高,湿气向干气转化,丁烷含量明显下降。碳酸盐矿物中的酸解气含量虽然是多个变量的函数,但其湿度和丁烷含量与母岩干酪根H/C原子比之间却存在着较好的线性关系,其线性相关系数湿度与H/C比为77%,丁烷含量与H/C比为80%。据图6和图7得到的两个线性回归方程为:

$$H/C = 0.449 \lg \text{湿度} + 0.1454 \quad \text{湿度为用百分数表示}$$

$$H/C = 0.166 \lg (n+i) C_4 + 0.153 \quad (n+i) C_4 \text{ 为正异丁烷含量, 以 } \mu\text{l/kg 表示}$$

已知H/C原子比划分高演化阶段的指标,由上两式可计算出各演化阶段相应的酸解气湿度和丁烷含量指标(表4),在这里可将它们作为演化阶段划分的参考依据,其适用的广泛性如何有待进一步研究证实。

表4 油气演化指标

演化阶段	干酪根 H/C原子比	湿度(%)	丁烷含量 ( $\mu\text{l/kg}$ )
成油期	>0.9	>48	>31623
成油晚期	0.9—0.65	48—13	31623—986
轻油—凝析油阶段	0.65—0.45	13—5	986—62
干气	<0.45	<5	<62

不同地区不同层位的酸解气湿度平均值和丁烷平均含量如表5所示。油气演化的实际阶段与酸解气划分的演化阶段相吻合。

表5 酸解气湿度及丁烷平均值与演化阶段

地区	层位	演化阶段	干酪根 H/C原子比	湿度 (%)	丁烷含量 ( $\mu\text{l/kg}$ )	酸解气态烃 含量(ml/kg)
贵州	T <sub>2b</sub>	成油晚期	0.74	16.6	575.3*	30.25
川南	T <sub>1j</sub>	轻油—凝析油	0.59	10.36	811.61	57.74
川西北	T <sub>2l</sub>	·	0.52	7.05	541.1	66.58
川南	P <sub>1</sub> <sup>2-3</sup>	干气	0.43	1.29	57.7	69.45
江苏	Z—E	·	0.28	3.27	23.02	8.73

\* 样品少,代表性差。

2. 酸解气态烃含量有可能运用于成岩后生变化的研究, 如证实重结晶作用的阶段和时间。并在特定条件下可以指示油气的运移。

3. 酸解气对油气生成的贡献可忽略。酸解气态烃作为碳酸盐矿物的包裹吸附有机产物, 其含量是有限的。就平均含量最高的下二叠统而言, 也只不过每公斤岩石含酸解气 69.45 毫升, 相当于每吨岩石 0.69 立方米, 而且在有机质演化的过程中这种气体难以释放(前面的图 4 可说明此点)。酸解气仅仅在组份上发生有规律的变化, 所以对油气的生成聚集基本上是不作贡献的。

综合前述可得到初步结论: 酸解气态烃是碳酸盐矿物中赋存的有机烃类气体, 其成因复杂, 影响因素众多, 最主要的因素是成岩后生变化。酸解气在油气演化过程中难以释放, 但气体内部组成上的变化可以作为油气演化的参考依据。

张义纲、郭迪孝、邱蕴玉同志对本文提出了宝贵意见; 文中图件由徐翔同志帮助完成, 作者在此表示衷心感谢。

### 参 考 文 献

- (1) 何志高 应用酸解气态烃评价碳酸盐生油岩——《石油实验地质》, 5 卷 2 期, 1983 年。  
(2) 刘宝瑛 《沉积岩石学》, 地质出版社, 1980 年。

## THE ORIGIN AND THE GEOCHEMICAL SIGNIFICANCE OF THE ACIDOLYTIC HYDROCARBON GAS IN CARBONATE ROCKS

Ye Jun    Cao Huiti

(Central Laboratory of Petroleum Geology,  
Ministry of Geology and Mineral Resources)

### Abstract

The origin of the acidolytic hydrocarbon gas in carbonate rocks and its geochemical significance are studied in this paper. The study shows that acidolytic hydrocarbon gas represents the gas bound in carbonate minerals. Its origin is rather complicated and is affected by various factors among which epigenesis is the most outstanding one. In addition, according to the analysis and the study of its geochemical characteristics, the content of the acidolytic hydrocarbon gas bears no relation to the abundance and the maturity of the organic matter of the source rock, as well as to the lithology and the texture of the source rock. These facts underline the complex nature of the acidolytic hydrocarbon gas.