

碳酸盐岩生烃机制的新认识

曹慧缙 张义纲 徐翔 陆美芝 高国平

(地质矿产部石油地质中心实验室, 无锡)

摘 要

作者通过逐阶抽提加热和逐阶加热模拟实验对碳酸盐岩的生烃机理进行了研究。研究中发现, (1)碳酸盐矿物对于酪根具有缩合脱氢作用, 在较低温度下能促使干酪根降解成液态烃, 从而也增加了气态烃的产率。(2)蒙脱石具有促进碳链断裂的作用, 使液态烃在较低温度下向气态烃转化。(3)碳酸盐岩中粘土矿物的存在, 影响了碳酸盐矿物对于酪根的缩合脱氢作用, 从而降低了产烃率。(4)碳酸盐源岩生气高峰晚于泥质源岩。另外, 通过对国内各地区各层系碳酸盐源岩剩余生气率的测定和低演化样品的模拟实验研究, 可认为碳酸盐岩液态烃在地史上的运移率远高于泥质岩, 纯灰岩可达60%, 泥灰岩仅约25%。

目前对泥质烃源岩的研究较广泛且深入, 认识也比较统一。而碳酸盐岩作为烃源岩则在80年代中期才逐渐为大家所接受, 有关生烃机制等许多问题尚处于争议之中。如近代碳酸盐岩中有机质含量与碎屑岩接近或略高, 为1.0—5.2%, 藻滩沉积可达18.7%, 而古代碳酸盐岩中有机质含量很低, 其降低原因众说不一。又如碳酸盐岩中缺少有机质向烃类转化过程中所需的粘土矿物, 而碳酸盐矿物对有机质有无催化作用争议很大, 且趋向否定意见; 再如认为碳酸盐岩缺乏有效的排烃机制。这些都是碳酸盐岩能否作为烃源岩所必须回答的问题。本文通过新的热解模拟方法及大量碳酸盐烃源岩剩余生气率测定结果的分析研究, 对碳酸盐烃源岩的有关问题提出了我们的认识。

一、热模拟实验

本实验通过有机质(干酪根与可溶抽提物)与不同的矿物基质(碳酸钙与蒙脱石)适量地混合, 在不同的温度下进行热解模拟, 观察矿物基质特别是碳酸盐的作用。

热解模拟分别取10个温度点: 250、275、300、325、350、375、400、450、500、550℃。将配制好的模拟样品装入耐热玻璃管内, 抽真空、封管, 使样品处于真空密闭之中。然后, 将玻璃管置于精密控温的热解炉中, 程序升温, 恒温时间为24小时。

热解模拟方法, 除采用常规的直接将模拟样品加热到所需温度(称之为一步加热模拟法)外, 考虑到在自然界源岩所生成的油气, 在一定条件下会产生运移或扩散, 同时为了更清楚地揭示碳酸盐气源岩的生烃途径与矿物基质对有机质的影响等问题, 我们设计了逐阶抽提加热模拟法(阶段加热, 除去前一温阶生成的气体及可溶物, 再进行下一

温阶的热解)及逐阶加热模拟法(阶段加热,仅除去前一温阶生成的气体,再进行下一温阶的热解)。

样品配制:模拟所用样品,用干酪根和抽提物,配上矿物基质(碳酸钙、蒙脱石)以不同的方法进行加热实验。

干酪根和抽提物是从演化程度较低的碳酸盐岩中分离出来的。岩样取自江苏句容三叠纪青龙灰岩,干酪根属Ⅱ型。抽提物包括沥青“A”和沥青“C”。

模拟所用矿物:碳酸钙含量达98%以上的化学纯,蒙脱石采自浙江临安的钠蒙脱石。

我国大部分地区碳酸盐岩的有机碳含量普遍较低,约为0.1—0.2%左右。鉴于这种情况,我们在配制模拟样品时,加入大量无机矿物,使样品内有机碳含量为0.27%左右。这样,与自然界较好的碳酸盐烃源岩较为接近。为了能进行对比,我们将与粘土矿物混合在一起的样品的有机碳含量也配成0.27%左右。相对自然界的泥质岩来说,含粘土矿物的模拟样品其有机碳值偏低。为此,又配制了一些有机碳值约为1.5%左右的样品。

二、实验结果

(一) 干酪根的产气特征

实验表明,干酪根在矿物基质参与下的热解反应与干酪根单独加热后情况大不相同(图1)。具体差异如下:

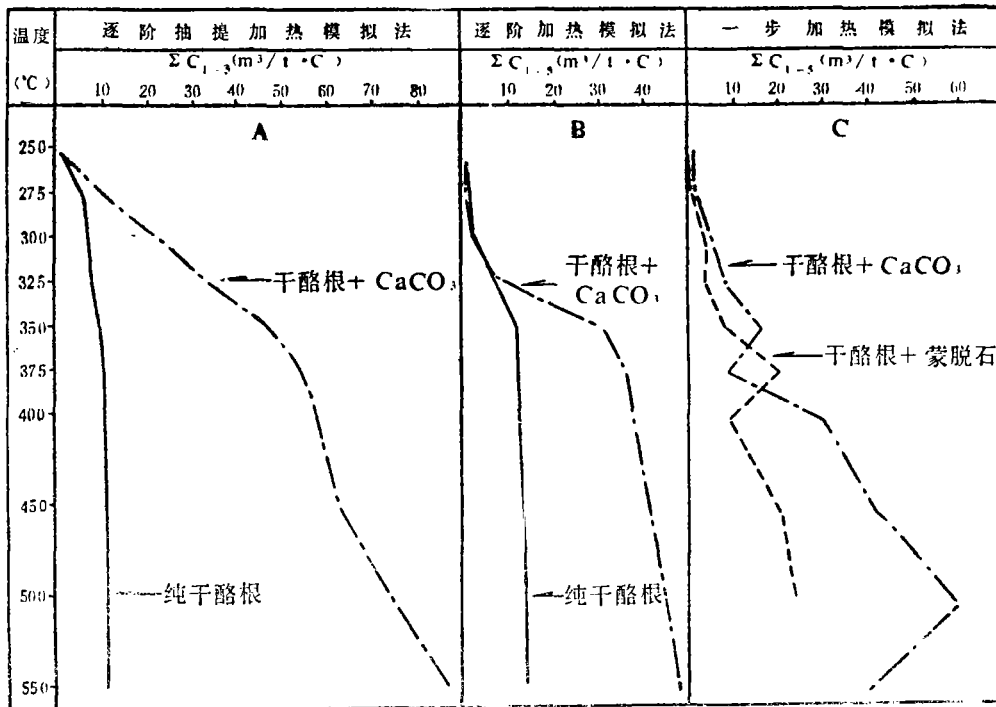


图1 干酪根加矿物基质的热模拟C₁—C₃总生气率

1.干酪根单独加热反应：将纯干酪根样品进行逐阶抽提热解法和逐阶热解法的加热实验，所生成的气态烃总量相差不大。逐阶抽提热解法的气态烃产率最高为 $11.58 \text{ m}^3/\text{t} \cdot \text{C}$ ，逐阶热解法的气态烃产率最高为 $14.48 \text{ m}^3/\text{t} \cdot \text{C}$ 左右。

2.干酪根在矿物基质碳酸钙参与下的加热反应：用纯碳酸钙作为矿物基质与干酪根均匀混合后进行三种方法的热解实验，结果发现，加矿物后的气态烃产率比干酪根单独加热的气态烃产率有了很大的提高（图1-A、B）。但是，用不同的方法，生成的气态烃总量不相同。逐阶抽提热解法最高累积产率为 $87.6 \text{ m}^3/\text{t} \cdot \text{C}$ ，逐阶热解法最高累积产率为 $48.55 \text{ m}^3/\text{t} \cdot \text{C}$ ，一步热解法最高产率为 $60.7 \text{ m}^3/\text{t} \cdot \text{C}$ 。

3.干酪根与蒙脱石的加热反应：用蒙脱石作为矿物基质与干酪根均匀混合进行一步热解法实验。结果干酪根加蒙脱石的气态烃产率低于同样实验条件下加碳酸钙的气态烃产率（图1-C）。干酪根加蒙脱石的最高气态烃量为 $24.75 \text{ m}^3/\text{t} \cdot \text{C}$ 。

（二）抽提物加矿物基质的产气特征

考虑到干酪根在热解过程中，首先生成可溶有机质。因此，有必要弄清在矿物基质参与下，可溶有机质的产气特征。用可溶抽提物与矿物基质混合，进行热模拟实验，结果如下（图2）：

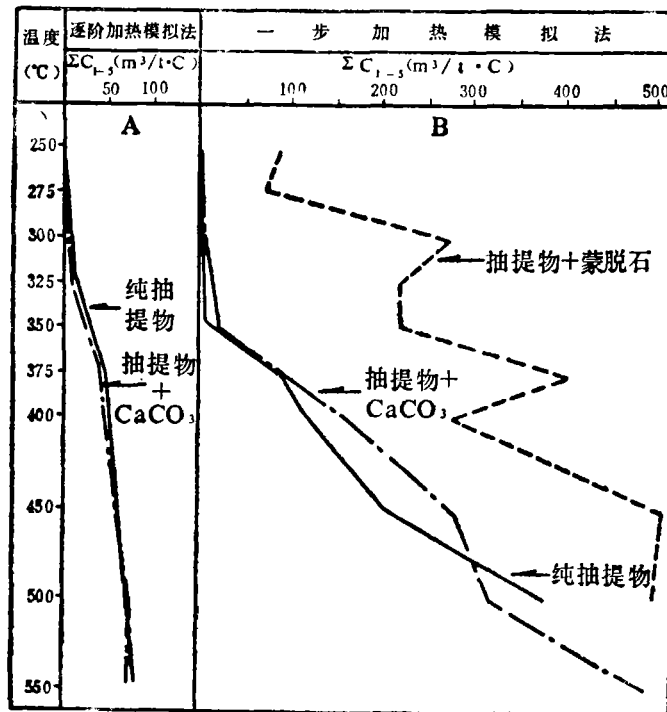


图2 抽提物加矿物基质的热模拟C₁—C₃总生气率

1、纯抽提物单独加热和抽提物在碳酸钙参与下所生成的气态烃总量，不论是逐阶热解法还是一步热解法，都相差无几（图2-A、B）。这表明在抽提物的热解过程中碳

酸钙矿物的作用不大。

2、蒙脱石在抽提物的热解过程中所起作用很大。抽提物在蒙脱石参与下，生成的气态烃总量比之抽提物单独加热或在碳酸钙参与下的加热所生成的气态烃量高。在一步加热法的实验中，抽提物加蒙脱石的最高烃类产气率约为 $1202\text{m}^3/\text{t}\cdot\text{C}$ 左右，而抽提物加碳酸钙的最高烃类产气率为 $495\text{m}^3/\text{t}\cdot\text{C}$ （图2-B）。

（三）干酪根与抽提物混合后加矿物基质的产气特征

在自然界的烃源岩中，既有干酪根的存在，也有可溶有机质的存在。因而，烃源岩的油气演化应是这两种有机质共同演化的结果。我们用干酪根和抽提物混合后再加矿物基质分别进行逐阶加热模拟法和一步加热模拟实验。在配制样品中，干酪根与抽提物的比例为6：1，即6毫克干酪根与1毫克抽提物混合。自然界低演化样品并没有这么高的比例，我们按此比例配制是为了减少称样的误差，结果发现有以下产气特征（图3）。

干酪根与抽提物混合后，在没有矿物参与下的生烃能力大大低于在有矿物参与下的生烃能力。逐阶加热模拟法的结果表明，干酪根与抽提物混合后没有矿物参与的最高产气率为 $103.5\text{m}^3/\text{t}\cdot\text{C}$ ，有矿物碳酸钙参与的最高产气率为 $189.6\text{m}^3/\text{t}\cdot\text{C}$ 。一步加热模拟法的结果是：没有矿物参与的最高产气率为 $54.6\text{m}^3/\text{t}\cdot\text{C}$ ，有矿物碳酸钙参与的最高产气率为 $365.22\text{m}^3/\text{t}\cdot\text{C}$ 。

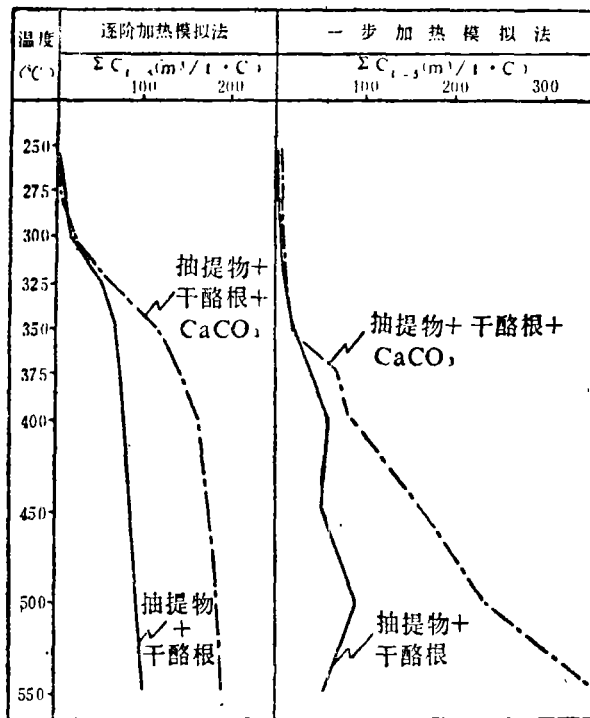


图3 干酪根与抽提物混合后加矿物基质的热模拟C₁-C₅总生气率图

三、矿物基质的催化作用

前面所谈的是热模拟样品产气的一般特征,对比三种不同的热模拟方法(逐阶抽提加热模拟法,逐阶加热模拟法及一步加热模拟法)表明,对同一样品,不同方法具有不同的烃气产率。综合三种方法的实验结果则发现,尽管方法不同,但矿物对有机质的作用并未因方法不同而受影响,存在着下列规律。

(1) 干酪根加碳酸钙产气率大于干酪根加蒙脱石产气率,后者又大于纯干酪根产气率。有机碳为0.27%及1.5%样品的模拟结果均是一致的。

(2) 抽提物加蒙脱石产气率大于抽提物加碳酸钙产气率,后者与纯抽提物产气率接近。

(3) 干酪根加抽提物加碳酸钙产气率大于干酪根加抽提物产气率。

这些规律说明:

(一) 碳酸钙矿物能促进干酪根的缩合脱氢,增加液态烃的产率,从而增加了气态烃的产率

1、将干酪根加碳酸钙以及干酪根加蒙脱石分别在300℃和350℃下加热,然后抽提。其结果是,干酪根加碳酸钙从300℃到350℃,抽提物量从9.217kg/t·C增加到28.387kg/t·C;干酪根加蒙脱石从300℃到350℃,抽提物量从10.28kg/t·C降到4.737kg/t·C。而用逐阶抽提热解法实验结果是,纯干酪根在各个温度点加热后所生成的抽提物总量为12.5kg/t·C,其中300℃时,抽提物总量为8.99kg/t·C,350℃时,抽提物总量为9.0kg/t·C,均低于干酪根加碳酸钙的抽提量。

2、干酪根H/C原子比的变化亦能说明碳酸钙促进了干酪根的脱氢作用。图4是从

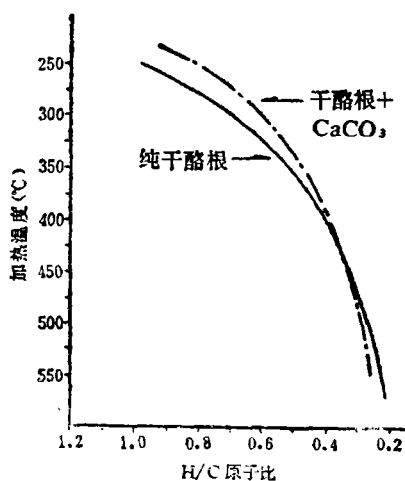


图4 干酪根单独加热或在CaCO₃参与加热的H/C原子比变化曲线

250℃到550℃。纯干酪根以及干酪根加碳酸钙的H/C原子比的变化曲线(采用逐阶抽根加热模拟法)。从图中可以看出,干酪根加碳酸钙在400℃以前,H/C原子比的下降比纯干酪根快,且温度越低其差别越大,说明,在低温阶段,碳酸钙能促使干酪根的脱氢作用。450℃以后,干酪根加碳酸钙的H/C原子比下降幅度反而比纯干酪根小,这可归因于碳酸钙吸附了一定的水分,产生了水煤气反应的缘故。

(二) 碳酸钙矿物与干酪根接触的比表面积越大,越能促使干酪根的缩合脱氢作用

前已述及的产气特征中(图1—A、B)发现,对逐阶抽提热解模拟法和逐阶热解模拟法来说,在无矿物参与的干酪根产烃气率相差无

几；而有矿物碳酸钙参与下，逐阶抽提加热模拟法的产气率高于逐阶加热模拟法。这说明，碳酸钙促使干酪根脱氢的能力在逐阶抽提加热模拟法中要比在逐阶加热模拟法中强。

逐阶抽提加热模拟法的实验中，所用的每个样品都是已被抽提，除去可溶有机质的干酪根。因而，在此方法中，每个温阶加热的样品，碳酸钙与干酪根能有最大的比表面接触。

对逐阶加热模拟法来说，在加温过程中，由于干酪根脱氢形成的液态烃未被除去，因而影响了碳酸钙与干酪根的表面接触，降低了碳酸钙对于干酪根的缩合作用。

从两种方法实验结果的不同，可以推测，碳酸钙与干酪根接触面越大，对于干酪根的脱氢作用越强。

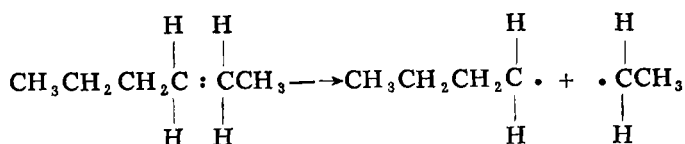
对自然界的碳酸盐岩来说，其生气状况应介于逐阶抽提加热模拟法和逐阶加热模拟法的实验结果之间。因为，在自然界，干酪根缩合脱氢形成的液态烃不可能全部运移出去。

(三) 不同矿物对有机质的催化作用亦不一样

现在国际上已有越来越多的人认识到地质体中存在着催化作用，认为有机质热解产物和产率与矿物质的存在与否则有密切关系。Chung和Sacktt(1978)指出单纯的加热热解与催化热解在化学反应上有很大区别。Frankel(1979)认为粘土矿物起着酸性催化作用。

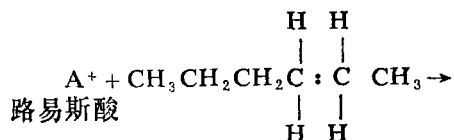
自然界中裂解反应有两种方式：

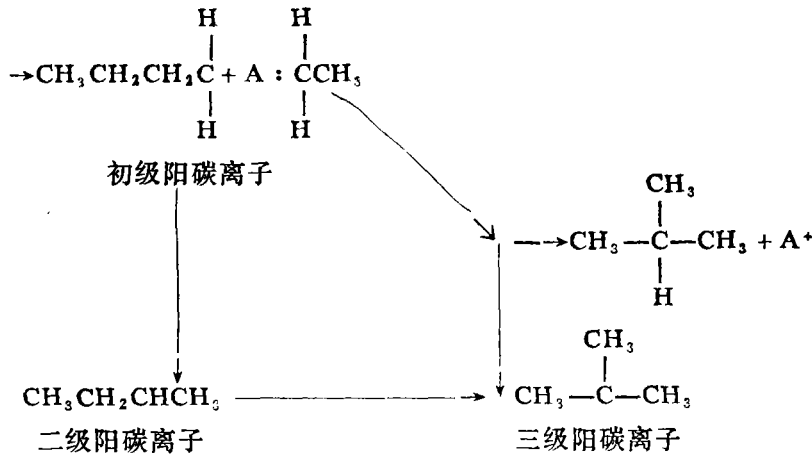
自由基反应——键端的两个碳原子各带去一个电子，形成两个自由基，它们很活泼，能很快进行各种反应，形成一系列新的自由基（中间产物），最后将生成一个烷烃与一个烯烃分子，如正己烷的自由基反应裂解过程：



自由基反应经常是由较长直链烃裂解生成较短的直链烃。反应中一般没有碳骨架的重排，自由基反应随温度升高而加快，故常称“热裂解反应”。

阳碳离子反应——在能接受电子对的催化剂（路易斯酸、如金属离子、氢离子）存在的情况下，链烃可将键上的一对电子转移给催化剂，自成为具正电荷的阳碳离子。阳碳离子很不稳定，可经过一系列反应而发生分解与重排，最后可形成一个异构烷烃和一个烯烃。仍以正己烷为例：





这种有阳碳离子机制的裂解，也叫催化裂解。阳碳离子反应，可以产生直链烷烃，但以支链烷烃为主要产物。

实验结果表明：矿物碳酸钙主要是促进干酪根缩合脱氢，降解生成液态烃。而从液态烃转化为气态氢的过程中，碳酸钙所起作用不大。气态烃产率的增加主要是由于液态烃产率增加的缘故。对粘土矿物蒙脱石来说，它在干酪根缩合脱氢形成液态烃的过程中所起的作用不如碳酸钙（图1）。但蒙脱石能促进液态烃的碳链断裂形成气态烃，且蒙脱石对液态烃所起作用是以催化裂解为主，即阳碳离子反应为主。其依据如下：

1. iC_4 和 nC_4 的关系：前面所述的两种反应机理已表明，不同的反应机理， iC_4 和 nC_4 的产率亦不尽相同。

在一步加热模拟法的实验中，有机质（干酪根、抽提物）单独加热以及在矿物（碳酸钙、蒙脱石）参与下加热，所生成的 iC_4 与 nC_4 与温度的关系见图5和图6。

从图中可以看出，干酪根和抽提物单独加热或在矿物碳酸钙参与下的加热，以产 nC_4 为主，而 iC_4 含量很少或没有。说明这些反应主要是自由基反应。在粘土矿物蒙脱石参与下的加热反应，如果是纯干酪根与蒙脱石在一起加热，产物仍以 nC_4 为主，说明蒙脱石对于干酪根的热降解所起催化作用影响不大，主要是以热裂解反应为主。可溶有机质抽提物参与反应，则 iC_4 的产率高于 nC_4 的产率，表明液态烃在加热中以阳碳离子反应为主，即以催化裂解为主，这也说明了蒙脱石对液态烃具有催化裂解能力。

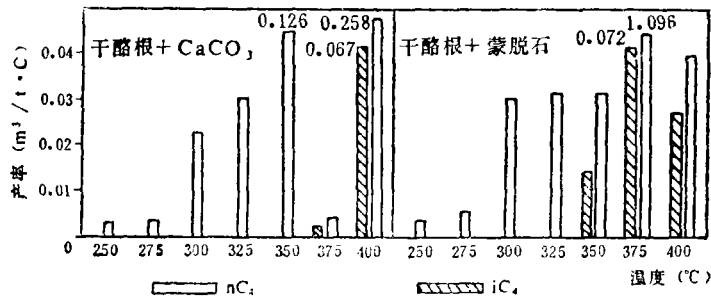


图5 干酪根加矿物基质一步加热模拟实验的 iC_4 与 nC_4 产率图

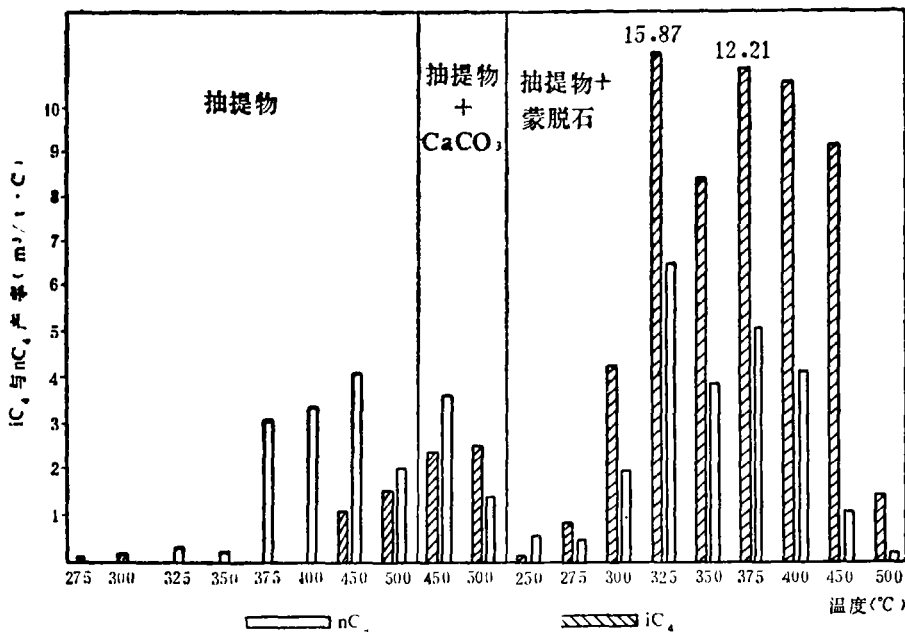


图6 抽提物加矿物基质一步加热模拟实验 iC_4 与 nC_4 产率对比图

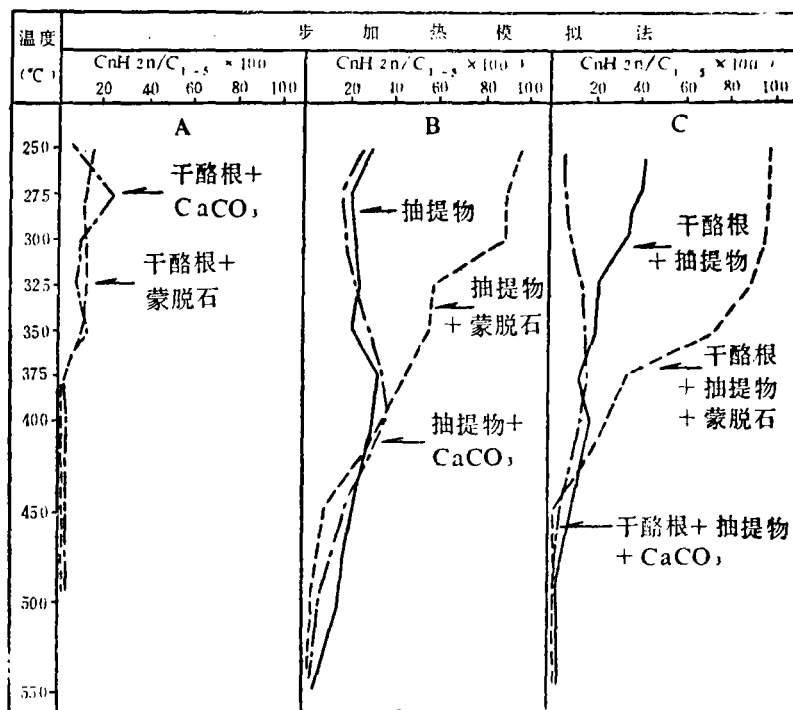


图7 有机质加矿物基质热模拟生成气体的 C_{1-5} 烯烃/总烃比值

2, 烯烃产率特征：图7是在一步加热模拟法实验中，烯烃在总烃中所占的百分含量

与温度的关系图。在低温加热阶段，抽提物在蒙脱石参与下，所生成的气态烃以烯烃为主，随着温度升高，烯烃在总烃中所占百分含量逐渐减少。这说明在氢供应不足的情况下，蒙脱石的催化裂解作用可以促使液态烃裂解成不饱和烯烃。烯烃是不稳定的，随着温度升高，烯烃的C=C键断裂，缩合形成饱和烃气体及焦沥青。

应当指出，在地质体中，地温远比实验温度低，时间远比实验时间长。烯烃只是短暂的中间性产物，很快加氢成为饱和烃。如氢的供应不足，则气态烃产率必然降低。

对纯干酪根来说，在矿物（碳酸钙、蒙脱石）参与下的反应，生成烯烃含量低（<25%）。对纯抽提物来说，在矿物碳酸钙参与下的反应与它单独加热下的反应，产物基本一致，主要也是以液态烃自身的热裂解为主。而抽提物和干酪根混合后在矿物碳酸钙参与下，生成烯烃在总烃中所占总的百分含量最高也只有20%左右，比之无矿物参与下生成的烯烃含量还要低。这是由于矿物碳酸钙促使干酪根缩合放出的氢，补充了抽提物降解缺氢而形成了富含饱和烃的气体。

上述不同矿物基质具不同催化作用的认识，在实际样品剩余生气率的测定中也得到了证实。我们选择了分布在四川、贵州、苏南、湖南、华北、山西、陕甘宁、新疆、西藏等地的200余个样品测其剩余生气率。其中四川样品较多，层位有震旦系、寒武系、奥陶系、志留系、泥盆系、石炭系、二叠系、三叠系、侏罗系、第三系，北方以中上元古界、寒武系、奥陶系为主，南方以二叠系、三叠系为主，贵州及苏南有震旦系、寒武系、奥陶系、志留系、泥盆系等，

新疆为第三系，西藏为侏罗系。这些样品有着不同的演化程度和泥质含量，H/C原子比从0.19—1.18，泥质含量从0—<50%。如上所述，分布在不同地区、不同层位具有不同演化程度、不同泥质含量的200余个样品所测出的剩余生气率具有一定的代表性，在此基础上建立起来的碳酸盐岩生气率与演化及泥质含量的关系是可信的。图8是我们从200多块样品中筛选出几十块资料可靠的样品所作。筛去的样品是有机碳小于0.1%，泥质含量大于50%，由于灰份过高，使得H/C、O/C测不准以及可能生储相兼的样品。因为，剩余生气率是按每克有机碳生多少毫升来计算的，而有机碳小于0.1%时，则微小的测定误差都可较大地影响剩余生气率的产率。泥质含量大于50%则不属于碳

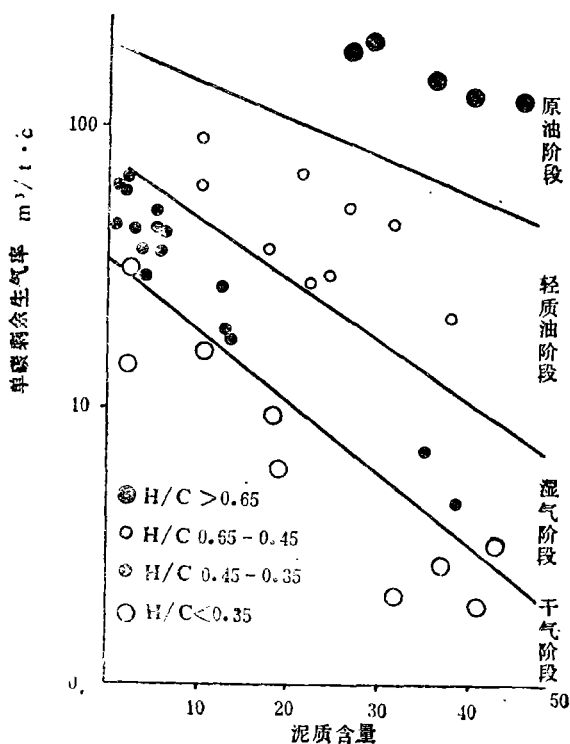


图8 单碳剩余生气率与泥质含量关系图

酸盐岩的研究范围。

图8是在各个演化阶段单碳剩余生气率与泥质含量的关系，泥质含量对单碳剩余生气率有影响，如果划分不同的演化阶段，则影响更明显。在不同的演化阶段，单碳剩余生气率均随泥质含量的增加而降低。

前述模拟实验的研究表明：（1）碳酸钙能促使干酪根的缩合脱氢，形成液态烃。然后，在达到一定的热能下，液态烃裂解成气态烃。（2）粘土矿物蒙脱石能催化液态烃较为迅速地裂解转化为气态烃。

根据以上两点，对碳酸盐气源岩来说，似乎是含有一定量的泥质则生气最佳。因为，对这种气源岩来说，既有碳酸钙促使干酪根的缩合脱氢作用，又有粘土矿物对液态烃的催化作用。而事实上，实际样品测得的结果恰恰相反。图8表示泥质含量越高，单碳剩余生气率越低。我们认为：这主要是碳酸钙矿物与粘土矿物相互制约作用所致。模拟结果还表明：碳酸钙矿物与干酪根的表面接触越大，越能促使干酪根的缩合、脱氢。因此，对含有一定量泥质的灰岩来说，由于有机质是以分散状态赋存于灰岩之中，所以，泥质含量越高，减少了碳酸盐矿物与干酪根接触的面积，因而降低了干酪根降解形成液态烃的量。反过来，可供粘土矿物催化的液态烃相对也就减少。

从图8中，我们还可以看出：泥质含量对单碳剩余生气率影响的大小还受演化所控制。即演化过高，单碳剩余生气率受泥质含量的影响越大，演化越低，泥质含量对单碳剩余生气率的影响越小。

四、生烃机理

通过模拟样品产气特征的研究及实验结果的讨论，发现烃源岩的一些生气规律，并对烃源岩的生气机理提出了我们的认识。

（一）碳酸盐岩的生烃模式

研究结果认为：碳酸盐岩的生气过程，主要可分为二个阶级。首先是碳酸钙促进干酪根缩合脱氢，生成液态烃，然后是液态烃热裂解成气态烃。

在低温加热阶段，325℃以前（成油阶段），干酪根的缩合脱氢作用起主导地位。在这一阶段中气态烃产率较低，一部分气态烃由液态烃热裂解而成，一部分气态烃由干酪根直接生成。随着温度的升高（325—400℃湿气阶段），干酪根热降解生成的液态烃逐渐减少，液态烃大量热裂解生成气态烃，因而气态烃的产率大大增加。干酪根缩合放出的氢可以补充液态烃裂解过程中氢的不足，从而促进饱和烃气体的生成。到了高温阶段（400℃以后）低分子的气态烃继续发生热裂解反应，逐渐形成以甲烷为主的气态烃。碳酸盐岩生烃模式见图9。

（二）粘土岩的生气模式

根据模拟实验的研究结果表明，粘土岩的生气机理与碳酸盐岩不尽相同。

在低温阶段，粘土矿物蒙脱石在干酪根的缩合脱氢，生成液态烃的过程所起作用不

大，但是，在低温阶段，蒙脱石就能促进抽提物中碳—碳键的断裂，催化形成过渡性产物——不饱和烯烃。随着时间的延长或温度的升高，不饱和烃加氢或裂解，形成饱和烃气体。到了高温阶段，这时蒙脱石已转化而不存在了，低分子烃类则裂解生成甲烷。

粘土岩生烃模式见图10。

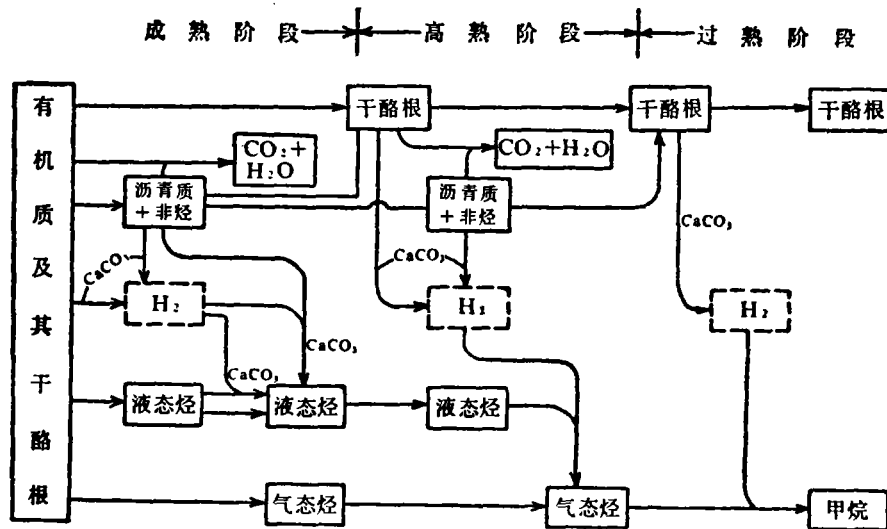


图9 碳酸盐烃源岩生烃模式图

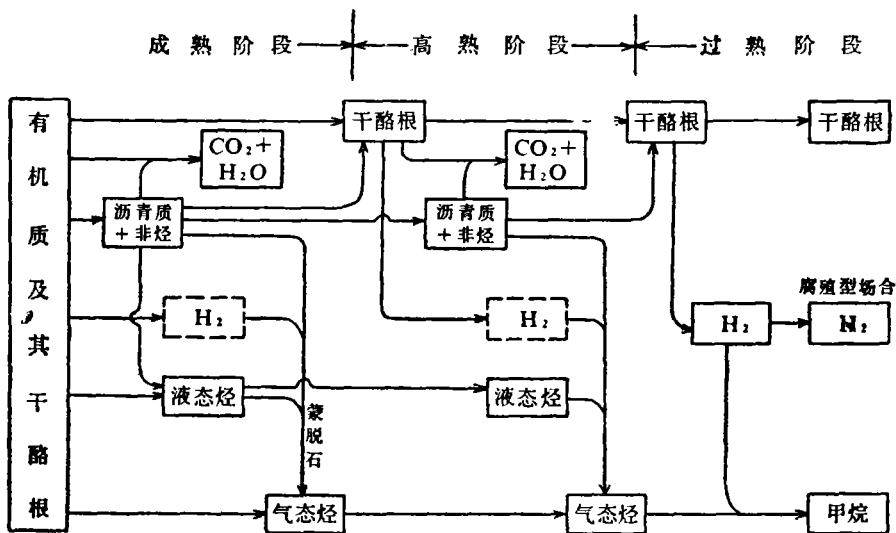


图10 泥质岩生烃模式图

五、生气高峰

根据上述有关生气机理的认识。在碳酸盐岩中，烃类气体的生成一般通过液态烃阶段，在过熟阶段，液态烃热裂解为气态烃，以及晶包有机质的气体释放。因此碳酸盐岩的成气阶段晚于粘土岩。据国内外气藏中天然气演化时间的统计及岩样热解模拟的结果，均证实了这点。碳酸盐岩生气的高峰在 R^o 为2.2—2.5%。即干酪根H/C原子比在0.45以下，而非煤系泥岩的生气高峰在 R^o 为1.6—1.8%（H/C原子比在0.6以下）。其依据如下：

（一）在灰岩与泥岩热解模拟实验中，泥岩产气高峰的温度低于灰岩。较纯灰岩的生气高峰相当于 R^o 为2.0%左右。

以演化程度较接近的样品（表1）作模拟实验，灰岩A与泥岩B采用逐阶加热法，泥

表1 模拟样品的地化参数

样品号	地层	岩性	酸不溶残渣 (%)	有机碳 (%)	H/C 原子比	T_{max} °C
A (江苏)	T_1-2	海相泥质灰岩	31	0.36	1.18	436
B (河北)	Pt_2	海相页岩	100	4.24	1.10	434
C (茂名)	E_2f	陆相泥岩	100	5.56	1.34	
D (西藏)	J	海相灰岩	4	0.26	1.12	434

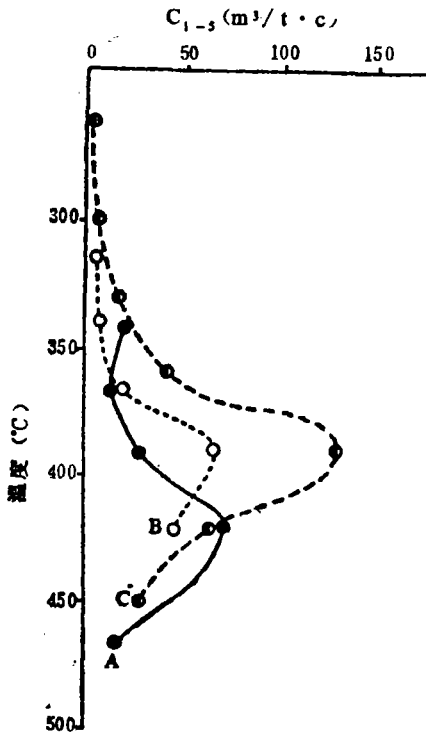


图11 灰岩A与泥岩B、C一步加热模拟法气态烃产率与温度关系图

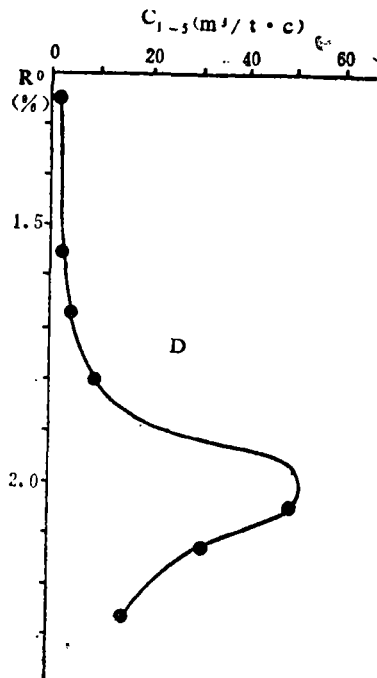


图12 灰岩D逐阶加热模拟法气态烃与 R^o %关系图

岩C采取72小时一步加热热解模拟试验,结果如图11所示。泥岩B的生气高峰在390℃,而灰岩A则在420℃才到达生气高峰。

灰岩D自250℃开始,以25℃为间距,每个温阶加热24小时,结果见图12。其生气高峰出现在干酪根H/C原子比0.45左右,相当于R°2.0%的时候。

(二)对国内163个天然气演化程度的统计,碳酸盐气藏气的演化高于碎屑岩中的天然气。

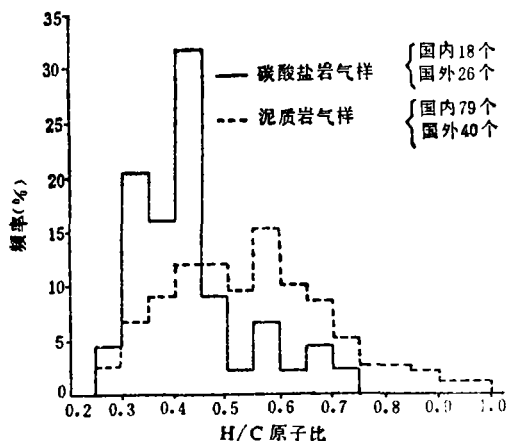


图13 气源岩生气时H/C原子比的频率分布图

演化程度是根据天然气中的乙烷与甲烷的碳同位数差值 $\delta^{13}C_{2-1}$ 与干酪根H/C原子比按下述回归方程进行计算。

$$\delta^{13}C_{2-1} = (35.08H/C) - 8.427$$

统计结果如图13所示,碳酸盐岩气藏气演化高峰在干酪根H/C原子比0.4—0.45之间,相当于R°2.2—2.5%,而泥质岩生成天然气的演化高峰在H/C原子比为0.55—0.6间,相当于R°1.6—1.8%。生气高峰所处阶段的查明,进一步支持上述生气机理的认识。

六、碳酸盐烃源岩液态烃运移效率

将演化较低的碳酸盐岩样品进行热解生气模拟实验,可以得到各演化阶段的生气率,并计算出各演化阶段累计生气率的百分含量。按热解模拟结果,计算剩余生气率的百分含量。即:剩余生气率(%) = 1 - 累计生气率(%)。图14中左图为泥质含量4%的碳酸盐岩剩余生气率百分含量曲线,右图是泥质含量20%样品的剩余生气率曲线。

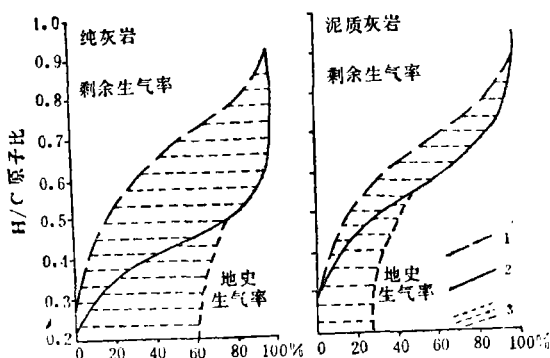


图14 碳酸盐岩在各演化阶段中运移出去的液态烃生气能力占总生气能力的比率

1. 系列样品实测剩余生气率曲线
2. 逐阶加热模拟剩余生气率曲线
3. 液态烃地史运移百分率

按热解模拟生气率计算的剩余生气率(%)与实测剩余生气率(%) (根据回归方程 $lg y = 0.87 + 1.79x$ 求得)。两者比较,则实测剩余生气率(%)比模拟剩余生气率(%)要低,特别是轻质油与凝析油生成的高峰时期(H/C = 0.55—0.65)低得更多。此外,两者的差值随泥质含量增加而减少。

这两种剩余生气率的差异,可归

因于液态烃运移出去的缘故。因为热解模拟是采用逐阶热解法进行的，即每个温阶所生成的气体排出后再进行下一温阶的热解生气模拟，生成的液态烃仍保留在样品中。自然界中的样品，一般除所生成的气体较易运移排出外所生成的液态烃也有一定的运移排出，特别是轻质油与凝析油的排出效率更高。同时，碳酸盐矿物对有机质的吸附性能较粘土矿物要差得多，这是众所周知且为大量事实所证实的。因此两者剩余生气率的差值在纯灰岩中最大，随泥质含量的增加而减小。所以可以认为这两种剩余生气率(%)的差值反映了液态烃运移出去的比例。需要指出，在逐阶热解模拟的高温阶段，液态烃大量裂解为气态烃，而在自然界中该部分液态烃已经运移出去，因此其运移出去的比例仍应按轻质油阶段计算。各演化阶段的液态烃运移效率见表2、图16。

表2 各演化阶段碳酸盐烃源岩中运移出去的液态烃生气能力占总生气能力的比例

运移比例 (%)	H/C	0.75	0.7	0.65	<0.6
		成油阶段			轻质油-干气阶段
泥质含量 (%)					
< 5		20	30	50	60
5—10		17	27	44	51
10—15		13	24	38	43
15—20		10	20	31	34
>20		6	17	25	25

运移出去的液态烃数量值得重视。它们有可能向上运移散失掉，也有可能聚集成为油藏，然后再裂解为天然气。鉴于运移多半是向上或向盆地边缘侧向运移，其地温多半低于源岩，从而推迟了它们裂解为气态烃的时间。根据天然气易于扩散消失，生气时代越晚越好的观点，这种时间上的推迟有利于天然气的保存。

结 论

1、查明了不同矿物对有机质的催化作用的影响，从而提出了碳酸盐岩新的生烃模式和泥质岩新的生烃模式。其中碳酸盐矿物具有促进干酪根缩合脱氢的作用，提高了液态烃的产率，从而也提高了其气态烃的产率，蒙脱石具有促进碳链断裂的作用，促使抽提物在较低温度下向气态烃转化。

2、碳酸盐岩在碳酸盐矿物的催化作用下，其单位有机碳的生油能力和生气能力均比泥质岩石提高了二倍半以上。

3、碳酸盐岩由于碳酸盐矿物对有机质的缩合脱氢作用及包裹作用，增加了其生气能力，延长了生气阶段，推迟其生气高峰至 $R^0 = 2.2-2.5\%$ ，晚于泥质岩石的 $R^0 = 1.6-1.8\%$ ，这有利于在深埋条件下烃源岩生气能力的保存。

4、碳酸盐岩中的泥质妨碍了碳酸盐矿物与有机质的接触和催化，泥质含量越高，生油生气能力越低，泥灰岩的单碳生油生气能力只有纯灰岩的三分之二左右。

5、碳酸盐岩的液态烃运移效率远高于泥质岩石，在纯灰岩中可达60%，在泥质灰

岩中为25%左右。

(收稿日期: 1990年5月10日)

参 考 文 献

- (1) 王启军、陈建渝, 1984, 石油地球化学, 武汉地质学院出版。
- (2) 曹慧堤等, 1988, 海相碳酸盐岩油气生成与演化初步研究, 中国南方油气勘探新领域探索论文集, 第3辑, 地质出版社。
- (3) 贾振远、郝石生, 1989, 碳酸盐岩油气形成和分布, 石油地质勘探技术培训教材, 石油工业出版社。
- (4) 张义纲等, 1987, 识别天然气的碳同位素方法, 有机地球化学论文集, 地质出版社。
- (5) 叶军等, 1987, 碳酸盐岩中酸解气态烃的成因及地化意义解析, 石油实验地质, 第9卷第2期。
- (6) Tannenbaum, E, Huizinga, B. J. and Kaplan, I. R, 1986, Role of minerals in the thermal alteration organic matter— I : A material balance. American Association of Petroleum Geologists Bulletin (in Press).
- (7) Hunt, J.M., 1979, Petroleum Geochem and Geology.
- (8) Chung, H.M.and Sackett, W.M., 1979, Use of stable carbon isotope composition of pyrolytically derived methane as maturity indices for carbonaceous materials. Geoch, et Cosmoch.Acta, Vol.43, P.1979—1988.
- (9) Frenkel, K.and Heller—Kallai, J, .1979, Aromatization of Ilmonene, —ageochemical model Organic Geochemistry, Vol.1.
- (10) Ibe, A.C., Ferguson, J., Kinghorn R.R.F.and Rahman, M., 1983, Organic matter content in carbonate sediments in relation to petroleum occurrence. Journal of Petroleum Geology, Vol.6, P.55—70.
- (11) Gehman H.M., 1962, Organic matter in timestone Geochimica at Cosmochimica Acta Vol.26, P.885—898.
- (12) Palacas, J. G.1983, Geochemical and geological factors controlling generation of Petroleum in carbonate rocks. Eleven world petroleum congress.

A NEW UNDERSTANDING OF HYDROCARBON GENERATION MECHANISM OF CARBONATE ROCKS

Cao Huiti Zhang Yigang Xu Xiang Lu Meizhi Gao Guoping

(Central Laboratory of Petroleum Geology, MGMR)

Abstract

The mechanism of hydrocarbon generation in carbonate rocks are studied by step heating extraction and simulation. The authors found that (1) carbonate minerals have the influence of condensation and dehydrogenation on kerogen, and can promote its degradation into liquid hydrocarbon under low temperature, thus increase the yield of gaseous hydrocarbon; (2) Montmorillonite is capable of promoting the breakage of carbon chains and the transformation of liquid hydrocarbon into gaseous hydrocarbon under low temperature; (3) The existence of clay mineral in carbonate rocks affects the condensation and dehydrogenation of carbonate minerals over kerogen, thus the hydrocarbon generating rate is reduced; (4) The peak of gas generation for carbonate source rocks is later than that for muddy source rocks. Furthermore, based on the measurements of residual gas generating rates in carbonate source rocks, and simulations on samples with low maturation from different sequences in various areas of China, the migrating rate for liquid hydrocarbon in carbonate rocks during geohistory is considerable higher than that in mudstone, and it can reach as much as 60% for pure limestone, but only 25% for marlites.