

藻干酪根在碳酸盐岩与泥岩中成烃特征对比[⊙]

高 岗 郝石生

(石油大学, 北京 102200)

蒲秀刚

(江汉石油研究院, 湖北潜江 433124)

通过加水热模拟分析了藻干酪根在碳酸盐岩和泥质岩介质下成烃特征的异同。碳酸盐岩与泥质岩液态产物族组成的饱和和烃气相色谱及固体干酪根的特征仅有微弱差异; 在泥质岩加水介质中的气体产率明显小于碳酸盐岩, 其主要原因在于碳酸盐岩介质中大量 CO₂ 的形成; 粘土矿物对气态烃的催化作用具体表现为把不饱和的烃类通过加氢催化转化为饱和烃类, 对低分子的甲烷表现出较为明显的催化效应; 碳酸盐岩则对于不饱和和烃和甲烷的催化作用不如粘土岩, 但对较重气态烃的生成却比较有利。在大量生油之前碳酸盐岩生油量高于泥质岩, 生油高峰时两者总液态产物产率几乎相等, 泥质岩生油高峰与碳酸盐岩基本一致或稍晚。

关键词 藻干酪根 碳酸盐岩 泥质岩 成烃特征

第一作者简介 高 岗 男 32 岁 讲师 煤田、油气地质与勘探

有关碳酸盐岩与泥质岩成烃特征的比较已进行了一些工作(R W Jones, 1984; 卡良樵, 1989; 郝石生等, 1996), 取得了一些认识。有的是基于自然界岩石的对比, 有的是基于非加水热模拟的对比。有关非加水热模拟中不同介质下有机质的成烃特征还较少报道。本文将在这方面对一奥陶系未成熟藻干酪根的成烃特征进行初步的对比研究, 以探讨其在两种基本的生油岩矿物介质下成烃特征的异同。

1 模拟实验方法

为进行藻干酪根在碳酸盐岩和泥质岩下加水热模拟成烃特征的对比, 用奥陶系未成熟藻干酪根(表 1) 分别与塔里木盆地奥陶系灰岩和色泥岩混合制备人工碳酸盐生油岩和泥质生油岩样品, 用此样品进行加水热模拟实验研究。人工泥岩的具体制备过程是将岩石粉碎至粒度小于 150 目, 在箱型电阻炉中 600 恒温 5 小时, 灼烧去有机质。后将岩石粉末与藻干酪根按一定比例混合。混合后的碳酸盐生油岩

有机质丰度为 3.37%; 泥质生油岩有机质丰度为 3.37%。

热模拟密闭容器为高压釜, 温度由温控仪控制。模拟时间一般为 10 小时, 最长为 360 小时, 模拟温度介于 260 ~ 420 之间。每个样品进样量为 30g, 加水量一般为 30ml。需要说明的是, 由于高压釜耐压极限的限制, 当温度高于 360 时, 加水量由一般的 30ml 减为最少 6ml。准确称取样品 30g 放入高压釜内, 加入适量的蒸馏水, 当压力表指针至 - 0.01 MPa 后关闭阀门后加热, 调节温控仪至所需温度。到设定时间后切断电源, 自然冷却至 290 ~ 300 , 同时连接高压釜出气阀门与收集计量装置进行气液产物的收集与定量工作。

将高压釜出气阀门慢慢打开, 大量的水蒸气携带的热解油和热解气的混合物立即自釜内流出, 通过冷凝装置, 热解油和水被冷凝于管内, 气体继续流入气袋。待气体全部放完, 表压为零时取下石英冷凝管, 萃取其中的热解油并计量。气体部分计量体积后进行气相色谱分析。固体残渣自釜内取出后称量, 然

表 1 爱沙尼亚奥陶系油页岩有机地化特征

岩 性	TOC (%)	Rob (%)	<i>T</i> _{max} (%)		HI (mg/g)	OI (mg/g)	H/C (原子比)
油页岩	47.4	0.48	4.27		1133	18	1.54
O/C (原子比)	碳酸盐含量 (%)	显微组成 (%)					
		腐泥组	壳质组	镜质组	惰质组	矿物沥青基质	
0.11	16.7	89.2				10.8	

⊙ 中国石油天然气总公司“九五”科技攻关项目“大中型油气田成藏定量模式研究”下属 03-02 专题的部分研究内容

后进行氯仿沥青“A”的抽提和干酪根的制备工作, 各组分分别进行不同的测试分析。

2 实验结果与分析

2.1 碳酸盐岩与泥质岩热解气特征对比

碳酸盐岩与泥质岩在组成成分上是完全一致的, 均主要由烃类和非烃类组成。烃类中以甲烷为主, 有少量烯烃。非烃气主要为 CO_2 、 N_2 、 H_2 、 H_2S 及少量 CO 等。所不同的是碳酸盐岩和泥质岩生成的各气体组分相对含量不同, 这主要取决于不同生烃源岩母质成气机理及演化阶段的差异。气态产物组

成见表 2。

相同母质类型由于矿物基质的不同, 热解气产率明显不同, 由图 1-a 可见, 以碳酸盐为基质的样品的总产气率显著地高于以粘土矿物为基质的样品。前者最低温度时也高达 408ml/gTOC , 后者最高可达 350ml/gTOC 以上, 明显为粘土矿物所不及。后者最低产率小于 200ml/gTOC , 最高产气率在 400°C 时也不到 330ml/gTOC 。

造成碳酸盐岩与泥质岩在加水热解下的总产气率明显不同的原因是由于矿物基质所产生的 CO_2 量(图 2)不同而引起的。由图 2 可见碳酸盐岩生成的 CO_2 产率明显高于泥质岩, 前者为后者的 5~6

表 2 碳酸盐岩及泥岩样品部分热解气组分产率(ml/gTOC)数据表

岩性	温度/时间 ($^\circ\text{C}$ / h)	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6	C_4H_{10}	H_2	CO_2	HC gas	总气体
碳酸盐岩	340/10	5.17	4.62	3.12	16.90	1.82	0.44	8.44	1081.83	35.33	1750.98
	360/10	18.36	12.29	6.28	24.30	2.46	0.39	56.63	1648.34	70.63	1951.47
	400/10	111.75	58.41	1.98	29.15	5.67	7.51	120.80	590.42	229.26	976.55
泥岩	340/10	8.40	3.35	0.85	2.32	0.82	0.32	59.56	60.16	18.37	234.48
	360/10	22.21	11.53	1.47	6.27	2.88	1.72	128.35	109.75	50.75	305.13
	400/10	93.10	40.35	0.51	18.25	1.01	4.62	82.61	71.96	161.81	328.48

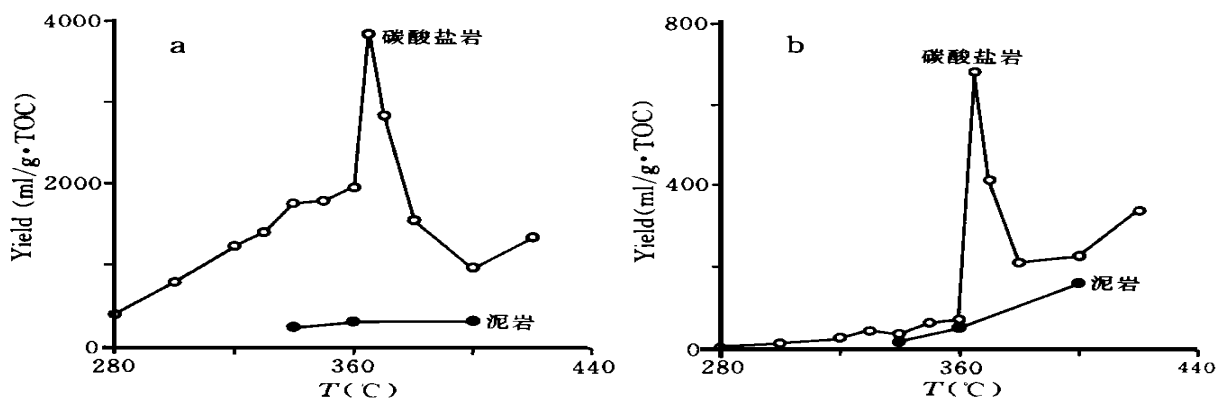


图 1 碳酸盐岩与泥岩总气产率(a), 总烃气产率(b)对比图

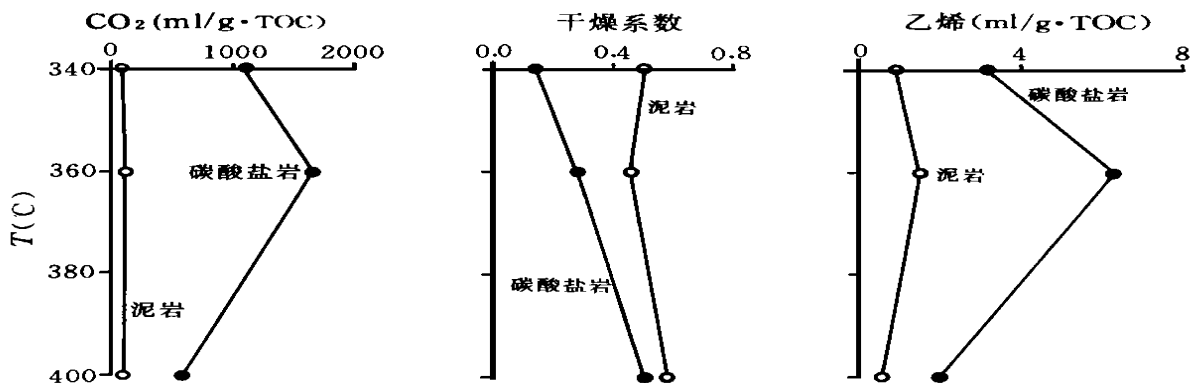


图 2 碳酸盐岩与泥质岩气体对比图

倍。为探讨两种岩性的成烃特征,根据产气率和气体组成计算出两种岩性的烃气产率(图 1-b),可见,两种岩性烃气虽不如总产气率那样相差悬殊,但仍有不同,即相同模拟温度下,泥岩产气率要低于碳酸盐岩,两者相差 17~70ml/gTOC。两者共同的特征是在大量生油结束之前,产气率增加一直很缓慢,并且产率很低,到 360 时也不高于 100ml/gTOC。

在相同温度下,泥岩烃气的干燥系数(C_1/C_{1-5})高于碳酸盐岩,而烯烃产率低于碳酸盐岩(图 2)。其中碳酸盐岩干燥系数随模拟温度升高而增加明显,两者的烯烃产率在大量生烃阶段具高值,在大量生烃之前或之后具较低值。

上述气态产物特征反映了粘土矿物对气态烃的生成具有一定的催化作用,具体表现在它把不饱和的烃类通过加氢催化可以转化为饱和的烃类,对低分子的甲烷表现出较为明显的催化效应;碳酸盐岩则对于不饱和烃和甲烷的催化作用不如粘土岩,但对较重的气态烃的生成却十分有利。

2.2 液态产物产率特征

碳酸盐岩和泥质岩的热解液态产物产率随模拟温度的变化对比如图 3。可见,两者的基本演化形式是一致的,都具有产率高峰的出现。在 360 之前,无论是热解油还是热解沥青,都是泥质岩的产率低于碳酸盐岩,之后才倒转过来,这也就决定了总液态产物产率也具有同样的演化规律。上述情况说明了在生油高峰之前粘土矿物在促进有机质成油方面不如碳酸盐岩,表现在其液态产物产率低于碳酸盐岩。在近生油高峰时其液态产物产率才接近或超过碳酸盐岩。但就此来看,泥质岩似乎比碳酸盐岩有更宽的生油窗范围,生油高峰滞后于碳酸盐岩。这与一般所

认为的碳酸盐岩对生烃具迟缓效应的结论相矛盾。再仔细观察可以发现,泥岩的模拟点在较高的温度时很少,其完整的液态产物产率演化轨迹并未完全表示出来。用更保守的观点来看,泥质岩的液态烃生成高峰也没有比碳酸盐岩提前,至少应该是其液态烃生成高峰与碳酸盐岩接近或略迟缓。这仍与一般观点相矛盾。但这一结论也许是合理的。因为虽然一般认为粘土矿物比碳酸盐岩矿物更具催化活性,因而在母质相同时推测泥质岩生烃应早于碳酸盐岩。但这一结论基本是从矿物结构方面及不加水实验条件下所推断的,如 Espitalie (1979), Horsfield (1979), Davis (1982), Dembiki (1983) 等都是用热解、热解气相色谱法进行研究的。而在含水情况下,粘土矿物会发生很大变化,由于其为层状矿物,吸附水的能力相当强,从而大大降低其在不含水或少含水条件下的催化活性,即发生催化剂“中毒”。而碳酸盐岩为三方晶系或斜方晶系,无层间空间,其结构不受水的影响。

从上述情况可以看出,在地下含水生油岩系统中,粘土矿物的催化活性大打折扣,可以说在饱和水的地下条件下,地下有机质的生烃动力当主要为热力作用。所以实际地质环境中含相同有机质的泥质生油岩和碳酸盐生油岩的成烃作用似乎不应有太明显的差异。

碳酸盐岩生烃迟缓还有一种观点是认为碳酸盐岩中的包裹有机质在矿物的保护下可以保存到更高的演化阶段,在更高的温度下由于矿物破裂而释放出来。这实际已属于油气保存的范畴,而不完全是生烃方面的问题,还涉及到排烃方面的问题。因为包裹有机质本身就是干酪根已经生成的烃类,只不过由

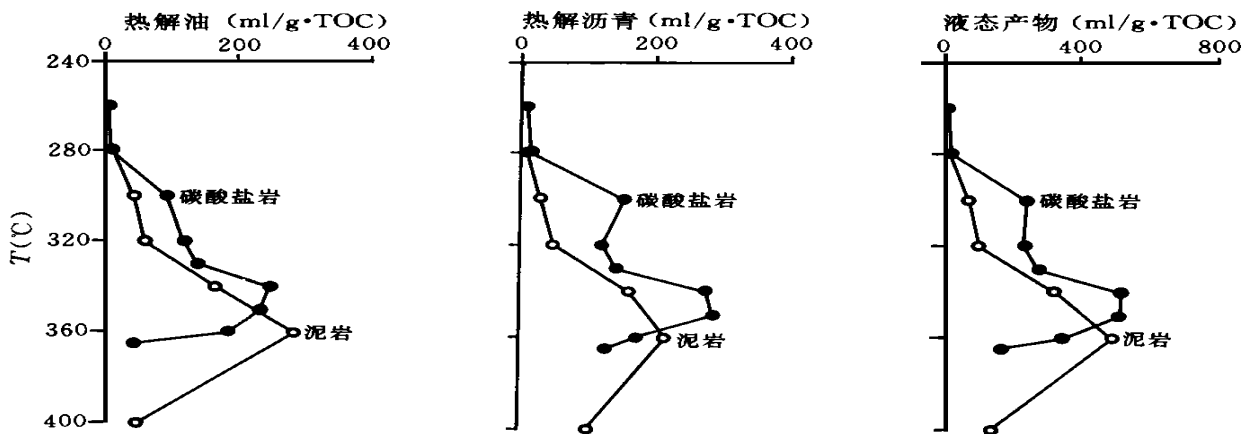


图 3 碳酸盐岩和泥岩热解液态产物产率演化特征对比图

于特殊的条件它可以保存到更高的演化阶段, 再从包裹体中释放出来而发生初次运移, 最终形成油气藏或散失掉。

2.3 液态产物族组成特征对比

泥岩热解油和热解沥青族组成数据如表 2, 图 4 为泥质岩和碳酸盐岩热解油和热解沥青族组成特征三角图。由图表可见, 无论是热解油还是热解沥青, 两种岩性的相似性是主要的, 但又有一些差异。

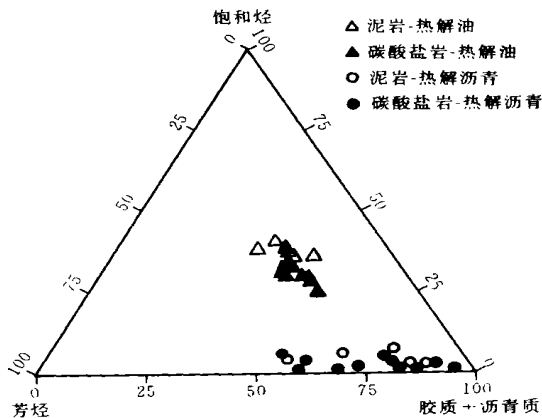


图 4 碳酸盐岩和泥岩热解油和热解沥青族组成分布图

在族组成三角图上, 两种岩性的热解油和热解沥青的族组成明显的分为两组。热解沥青中的饱和烃含量明显比热解油偏低很多, 一般都低于 10%, 胶质+ 沥青质含量在 50% ~ 80% 之间, 明显高于热解油, 芳烃含量变化于 10% ~ 50% 之间, 比热解油芳烃含量变化范围宽。两种岩性的热解油的饱和烃含量较高, 一般在 25% ~ 55% 之间, 胶质+ 沥青质含量分布范围比热解沥青窄得多, 在 30% ~ 55% 之间, 芳烃含量范围也很窄, 在 15% ~ 30% 之间。但结合表 2 可见, 两种岩性热解油的族组成的差别较明显。泥岩热解油的饱和烃含量高于碳酸盐岩, 两者最小相差也在 10% 以上, 而胶质+ 沥青质含量关系相反。在温度较低(< 300) 时, 碳酸盐岩的芳烃含量似乎较高, 泥岩较低, 但由于模拟点少, 此结论仅带有推断的性质。当温度较高时两种岩性热解油芳烃含量无明显差别。在水的临界温度以下, 若除取个别点, 仍表现为泥岩的饱和烃含量高于碳酸盐岩, 而两种岩性热解沥青的芳烃含量和沥青质含量无明显差别。

上述特征反映了泥岩对饱和烃的生成比碳酸盐岩具明显的催化作用, 而抑制胶质和沥青质的形成。

两种岩性对于芳烃的生成似乎无明显的作用差别。

总体上两种岩性的族组成演化规律是一致的, 除热解沥青的饱和烃演化规律较差外, 其它族组成的演化规律对两种不同岩性具较好的一致性。热解油饱和烃含量随模拟温度升高而增加; 胶质+ 沥青质含量随模拟温度升高而下降; 热解油芳烃含量的变化对于泥质岩和碳酸盐岩是一致的, 都是在大量生油阶段达到最大值。碳酸盐岩和泥质岩热解沥青芳烃含量均随温度升高而增加, 最高可达 40% 左右, 胶质+ 沥青质含量总体上随温度升高而下降, 最低含量大于 50%, 热解沥青饱和烃含量可能受分析条件影响, 变化缺乏规律性, 总体上显示低值, 最高仅 8.0%。上述族组成变化符合可溶有机质演化的一般规律, 同时也反映出无论那种岩性, 均表现为饱和烃较芳烃和非烃更易运移。就吸附性来看, 泥质生油岩对芳烃和非烃的吸附能力并未表现出比碳酸盐岩强, 但对饱和烃的吸附能力似乎要强一些。

2.4 碳酸盐岩和泥质岩饱和烃气相色谱特征对比

图 5 分别为泥岩热解沥青和热解油的饱和烃气相色谱图, 通过与碳酸盐岩气相色谱热解油和热解沥青饱和烃气相色谱图(图 5) 对比可见, 两种岩性热解油和热解沥青饱和烃气相色谱图的基本特征是一致的, 碳数在 C_{14} – C_{36} 以上, 主峰碳数为 C_{15} – C_{19} , 以 C_{17} 为主。在模拟温度较低时均有较多的高分子重烃(C_{24}), 甚至出现高碳数的次峰; 当模拟温度较高时, 这部分高分子重烃相对含量明显下降。

对比 280 时两种岩性的热解油和热解沥青发现, 无论是热解油还是热解沥青, 碳酸盐岩饱和烃中均有较多的重烃含量, 似乎反映了低温下泥质生油岩倾向于轻质烃的生成, 而碳酸盐岩既生成轻质烃, 也生成一定量的重烃。当温度再升高时, 两种岩性生油岩中的重烃均迅速裂解成较低分子的轻烃, 因而在较高温度的饱和烃气相色谱图上以较轻的烃类为主, 重烃含量很低。由上述可见, 就油气生成的特征来讲, 首先取决于有机质的性质, 其次才是岩性。

热解油和热解沥青饱和烃气相色谱参数中, 两种岩性差别不明显。CPI、Pr/Ph、Pr + Ph/ $nC_{17} + nC_{18}$ 和 $\Sigma C_{21}/\Sigma C_{22}$ 随模拟温度的变化基本成相似的变化特点。其中热解沥青的 Pr/Ph 在较低温度时泥质岩显示出较高的值, 温度再高时两种岩性的值接近, 显示了较低温度时运移差别明显。其次轻重比($\Sigma C_{21}/\Sigma C_{22}$) 在较低温度时泥质岩具有较高的值, 之后两者接近, 仅反映了两种岩性在较低的演化阶段的差异。但总体来讲差异不大。

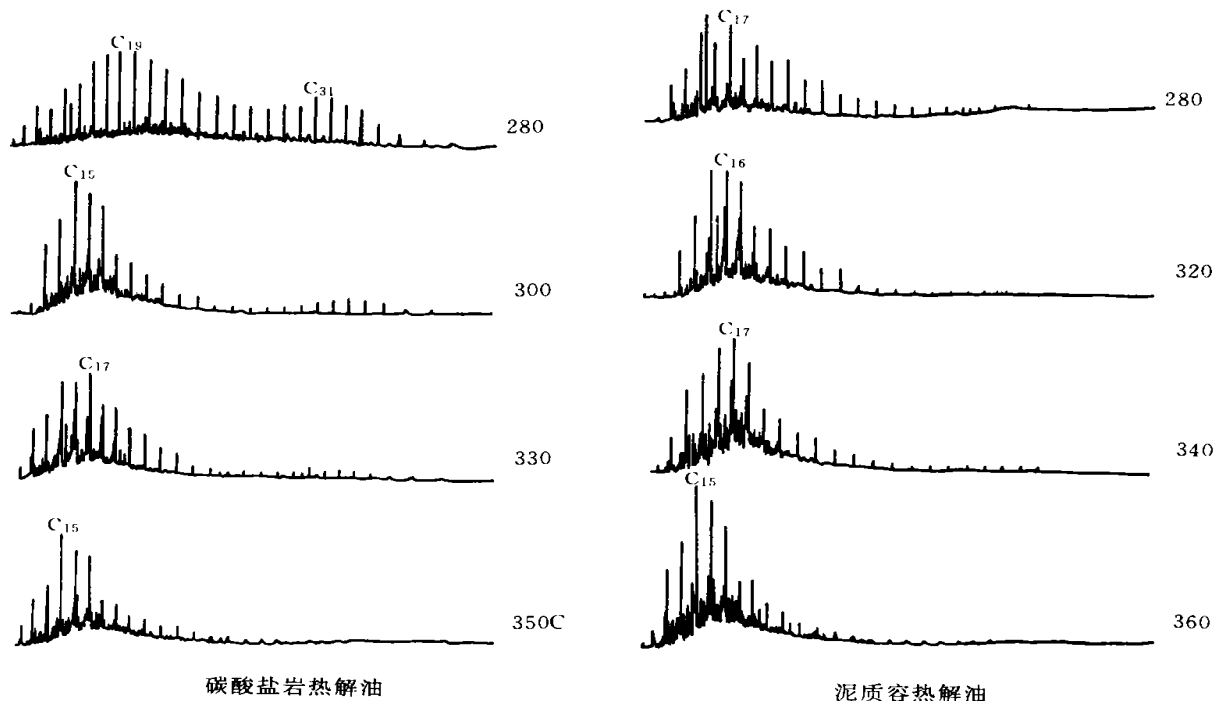


图 5 碳酸盐岩与泥质岩样品热解油饱和烃气相色谱图

2.5 泥质岩和碳酸盐岩加水热解固态产物特征对比

2.5.1 镜质体反射率对比

图 6a 为碳酸盐岩和泥质岩干酪根镜质体反射率特征对比图。泥质岩只实测到了 3 个点的镜质体反射率数据。由图可见,它们总的变化规律是一致的。340 时泥质岩的镜质体反射率为 0.89%,碳酸盐岩为 0.85%,两者相差仅 0.04%,泥质岩稍高;360 时,泥质岩和碳酸盐岩的镜质体反射率分别为 1.06% 和 1.03%,另外在 360 时泥质岩重做了一个点,镜质体反射率为 1.03%,与碳酸盐岩的相等;400 时泥质岩的镜质体反射率为 1.39%,碳酸盐岩为 1.43,仍相差 0.04%。总体上看,两种岩性的镜质体反射率非常接近,考虑到可能的实验分析误差,可以认为岩性对有机质镜质体反射率的影响不大。

2.5.2 干酪根元素演化特征对比

泥质岩和碳酸盐岩热模拟干酪根的元素组成的演化如图 6b 所示。可见,两种岩性的干酪根元素组成均沿着相似的路径(Ⅰ型有机质)演化。但从图 6b 上右下角的 O/C-T 和 H/C-T 关系图可见,两种岩性的有机质元素组成还是有一定差异,其中 O/C 原子比演化的差异最为明显,在各温度点泥质岩干酪根的 O/C 原子比均高于碳酸盐岩,并且温度越低,相关越大。随温度升高,两者均沿下降趋势演化。反映了两种岩性对于干酪根氧元素的脱出的

影响是不同的,碳酸盐岩更利于氧元素脱出。当温度上升时,温度的作用将越来越强,致使不同岩性干酪根中氧元素的脱出主要受温度控制,所以在较高温度时两种岩性干酪根的 O/C 原子比趋于一致。不同岩性干酪根 H/C 原子比随温度变化的差别不如 O/C 原子比明显,但仔细观察仍有不同差别。在大量生油前,泥质岩干酪根的 H/C 原子比高于碳酸盐岩,而大量生油阶段,则相反。反映了在温度较低时碳酸盐岩干酪根 H 元素比泥质岩更容易脱出,即其能生成较多的烃。在大量生油阶段泥质岩干酪根 H 元素的脱出作用开始加强,从而生烃作用开始增强。

2.5.3 碳酸盐岩和泥质岩热解残余样品有机碳特征对比

根据 R^o 与 H/C 原子比的关系计算了未测得镜质体反射率的模拟点的镜质体反射率。残余岩样有机碳含量与镜质体反射率的关系如图 6c 所示。可见,碳酸盐岩和泥质岩的残余样品有机碳含量变化的趋势是一致的。在镜质体反射率等于 1.0% 之前,TOC 随温度的升高而下降,此阶段对应于大量生油阶段。镜质体反射率大于 1.0% 以后,TOC 的变化缓慢并略有增加,此阶段基本对应于成熟阶段后期和高成熟阶段,生烃高峰已过。此阶段的反应主要是干酪根的短侧链脱落生气,同时一些较重的非烃和中高分子的烃类也开始裂解环化,一部分生成低分子的烃类,另一部分则缩合成次生干酪根。因此,该

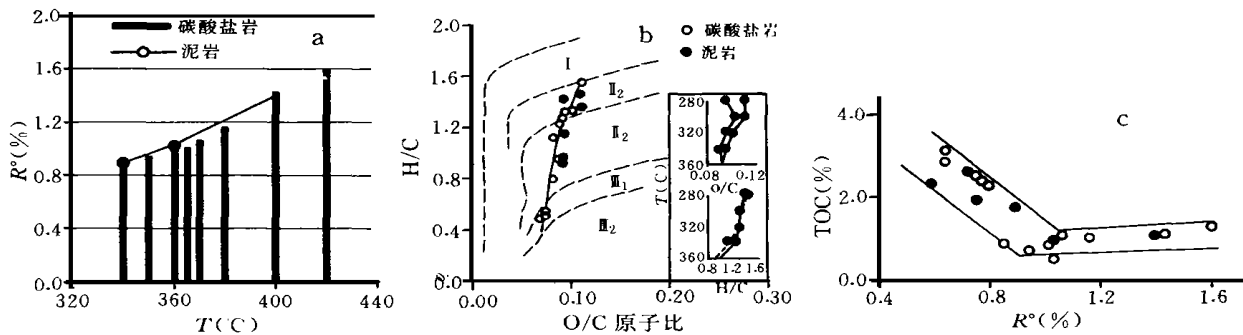


图 6 碳酸盐岩与泥岩对比图

a. 镜质体反射率对比; b. 无素演化对比; c. TOC - R^0 关系演化对比 (c 图例同 b 图)

阶段, 岩样的有机碳含量降低很少, 甚至略有增加。

种岩性液态产物族组成和气相色谱及固体干酪根的特征均以相似性为主, 仅有较小的差异。

3 结论

通过上述分析可以看出, 由于碳酸盐岩介质中大量 CO_2 的形成使得泥质岩加水介质中的气体产率明显小于碳酸盐岩; 粘土矿物主要把不饱和的烃类通过加氢催化转化为饱和烃类, 对低分子的甲烷的催化效应表现较为明显; 碳酸盐岩则对于不饱和烃和甲烷的催化作用不如粘土岩, 但却比较有利于较重气态烃的生成。在大量生油之前碳酸盐岩生油量高于泥质岩生油高峰两者总液态产物产率接近, 泥质岩生油高峰与碳酸盐岩基本一致或稍靠后。两

参 考 文 献

- 1 Jones R W Comparison of carbonate and shale source rock. In: James G. Palacas edd. petroleum geochemistry and source rock potential of carbonate rocks. *AAPG studies in geology* # 18, Tulsa, Oklahoma, USA. 1984, 163 ~ 180
- 2 卡良樵. 碳酸盐岩与泥(页)岩有机质演化的差异及成因探讨. 石油勘探与开发, 1989, 16(2): 7 ~ 15
- 3 郝石生, 高岗, 王飞宇等. 高过成熟海相烃源岩. 北京: 石油工业出版社, 1996

(收稿日期: 1997年 10月 6日)

COMPARISON OF THE HYDROCARBON-GENERATING CHARACTERISTICS OF ALGAE KEROGEN IN CARBONATE ROCK AND IN MUDSTONE

Gao Gang Hao Shisheng

(University of Petroleum, Beijing 102200)

Pu Xiugang

(Jiangnan Research Institute of Petroleum, Jingzhou)

Abstract

By means of hydrothermal simulation, the similarities and differences of the hydrocarbon-generating characteristics of algae kerogen in the media of carbonate rock and mudstone are analysed. There are small differences in the hydrocarbon compositions of liquid products, the gas chromatograms of saturated hydrocarbons and the characteristics of solid kerogen between carbonate rock and mudstone. The gas yield is obviously small in the medium of mudstone and water than in that of carbonate rock and water. The main

(下转 247页)