

烃源岩中无机矿物对有机质生烃的影响

蔡郁文^{1,2,3}, 张水昌^{2,3}, 何坤^{2,3}, 米敬奎^{2,3}, 张文龙^{2,3}, 王晓梅^{2,3}, 王华建^{2,3}, 吴朝东¹

(1. 北京大学 地球科学与空间科学学院, 北京 100871; 2. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083;

3. 中国石油天然气股份有限公司 油气地球化学重点实验室, 北京 100083;)

摘要: 对华北下花园地区下马岭组及鄂尔多斯盆地延长组 2 组低成熟泥岩全岩及分离的干酪根样品开展有水热解实验, 探讨了烃源岩源内无机矿物对有机质生烃及同位素分馏的影响。实验结果表明, 两组全岩有水体系液态烃及气态烃产率不同程度低于干酪根有水体系, CO₂ 及 H₂ 产率则明显偏高。同时, 全岩有水热解体系气体产物异构烃含量相对较低, 表明烃源岩中无机矿物的加入抑制了水—有机质的反应并一定程度上改变了反应途径。稳定同位素的分析结果表明, 相同热演化程度下, 2 组全岩及相应干酪根热解生成的甲烷碳同位素变化不大, 但前者生成的二氧化碳碳同位素显著升高, 且气态烃氢同位素更低。表明全岩有水热解体系下, 烃源岩中的无机矿物参与与有机质热解过程中, 改变了 CO₂ 产率及同位素组成, 并存在 H₂ 间接加氢作用。

关键词: 有水热解; 氢同位素; 碳正离子机理; 无机矿物; 烃源岩

中图分类号: TE122.11

文献标识码: A

Effects of inorganic minerals in source rocks on hydrocarbon generation from organic matter

Cai Yuwen^{1, 2, 3}, Zhang Shuichang^{2, 3}, He Kun^{2, 3}, Mi Jingkui^{2, 3},

Zhang Wenlong^{2, 3}, Wang Xiaomei^{2, 3}, Wang Huajian^{2, 3}, Wu Chaodong¹

(1. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China;

2. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083, China;

3. Key Laboratory of Petroleum Geochemistry, CNPC, Beijing 100083, China)

Abstract: The effects of inorganic minerals in source rocks on gas generation and isotopic fractionation of organic matter were studied by hydrous pyrolysis using two sets of whole rocks and their kerogens, which were separated from the low maturity shale of the Yanchang Formation in the Ordos Basin and the Xiamaling Formation in Huayuan area of North China. The liquid and gaseous hydrocarbon yields indicated that hydrous pyrolysis with whole source rocks were lower than those in pyrolysis of kerogen, but the amounts of CO₂ and H₂ in the former experiments were much higher, and the *i*-C₄/*n*-C₄ ratios in the whole rock hydrous pyrolysis were also lower. The results indicated that the presence of inorganic minerals in source rocks inhibited the interaction between water and organic matter, and the reaction mechanism between them also changed. Stable isotopic analyses revealed that little difference exists between the carbon isotopes of methane generated from two different types of hydrous pyrolysis, whereas the isotopic values of CO₂ were much more enriched due to the inorganic minerals present in source rocks, and the hydrogen isotopic values of gaseous hydrocarbons decrease significantly. These results demonstrated that inorganic minerals in source rocks have participated in and affected the isotopic compositions of hydrocarbon gases, and there exists indirect hydrogenation controlled by the presence of hydrogen.

Key words: hydrous pyrolysis; hydrogen isotopes; carbocation mechanism; inorganic minerals; source rock

烃源岩主要由无机矿物与有机质两部分构成, 两个地质体间不可分割。传统地球化学理论认为干酪根作为油气生成的母质, 是烃源岩中有机质的主体, 对于油气形成和演化过程中有机质与无机质

之间的相互作用则关注程度较低^[1-2]。近几十年来, 大量的勘探实践与研究分析则显示, 在有机质演化的过程中无机组分的作用不可被忽略, 具有非常重要的影响^[3-4]。至今为止, 国内外学者研究中

收稿日期: 2016-08-19; 修订日期: 2017-02-03。

作者简介: 蔡郁文 (1989—), 女, 博士研究生, 从事油气地球化学研究。E-mail: caiyuwen1@aliyun.com。

通信作者: 张水昌 (1961—), 男, 教授, 博士生导师, 从事有机地球化学方面研究工作。E-mail: sczhang@petrochina.com.cn。

基金项目: 国家油气专项 (2016ZX05007001) 及中国石油天然气股份有限公司项目 (2014D-3209) 资助。

涉及到地质过程中能起到催化作用的无机物主要有黏土矿物^[5-9]、碳酸盐矿物^[5,10-12]、含铁矿物^[13-15]、过渡金属元素(包括放射性元素)^[16-19]等。这些无机组分主要通过改变反应物的反应活化能或提高化学反应过程中的频率因子等作用而起到催化或抑制生烃的作用^[4,6,20-21]。由于实验条件、实验体系及样品采用的不同,对于同一物质在生烃过程中是否具有催化作用目前仍存在较大的分歧。例如,黏土矿物在封闭体系下由于产物的二次反应会促进气体产率的升高^[6-7,22],但在开放体系中,由于二次反应及体系压力的下降则会造成黏土吸附性能下降^[23]。含铁矿物(如黄铁矿)在中低温阶段有机质生烃过程中起到吸附—催化的作用,而在中高温阶段可能会与有机质反应生成硫化氢,同时自身化学性质也一定程度发生了改变,从而导致一系列复杂的有机—无机反应发生^[15,24]。但由于目前对其研究程度偏低,关于含铁矿物是否在干酪根成熟演化过程中起到一定作用尚无定论。1990 年代,美国学者开展了过渡金属元素在醋酸盐条件下催化分解石油产生大量低分子烃的实验,提出天然气的作用机理在于过渡金属元素的催化裂解,而非热裂解^[16,25]。实验为天然气成因研究提供了一种新的途径,但由于自然界中过渡金属较低的含量及限定的实验体系,这一催化机理受到了其他学者的质疑^[26]。除此之外,地层中广泛分布的水在有机质演化过程中的作用也受到了国内外学者的广泛关注。由于在生排烃模拟实验过程中的高温和高压下,水的物化性质会发生改变,目前对其究竟如何作用于有机质及作用机制尚不明确。一般认为无机物水可能参与了有机反应,为油气生成提供了氢,从而提高了烃类产率^[27],改变了热解过程中的反应机制^[28-29],并在产物的氢同位素组成上具有明显的反应^[30-31]。

在前人的实验中,研究人员通常采用人为混合干酪根和不同矿物来进行有机质的热演化模拟^[32-35]。然而,简单地向有机质中人工加入矿物的方法所得到的实验样品与地层中有机质的真实赋存形式并不相似。地质体中,有机质与无机矿物

在沉积物中密切共生,单凭物理方法很难将这两者分开。这一有机—无机之间紧密的关系在实验室干酪根制备过程中已被破坏。因此,采用全岩样品进行热解实验来研究源岩内无机矿物对有机质演化的影响,更为接近于真实地质条件下有机质与无机矿物的共存关系。除此之外,有机质的生烃演化是在有水环境下进行,有机质的有水热解产物组成与实际油气更为接近^[27]。

基于此,本文选用延长组及下马岭组黑色页岩全岩及其制备的干酪根作为研究对象,通过限定体系(金管—高压釜体系)加水恒温模拟实验,拟探讨烃源岩中无机矿物对有机质生烃的影响,为进一步了解油气生成及无机—有机的相互作用提供科学根据。

1 样品与实验

1.1 样品

本文实验选用的 2 套烃源岩全岩分别为华北下花园地区下马岭组及鄂尔多斯盆地延长组黑色页岩。前者是目前为止中国年龄最古老的海相烃源岩,后者是我国中生界油气田的主力烃源岩。2 套黑色页岩均具有成熟度低、高有机丰度的特征,其地化数据及岩石学特征见表 1。将选取的黑色页岩粉碎至 80~100 目,用分析纯盐酸和蒸馏水以固定比例浸泡样品 4 h,然后采用盐酸和氢氟酸分别在水浴上加热 8 h 后离析,经去离子水洗净后,通过盐酸和氢氟酸多次重复处理之后,去除源岩样品所含的硅酸盐和碳酸盐类矿物,烘干完成后制备出干酪根样品。

1.2 实验

实验仪器为分体式高温—高压黄金管热模拟装置,本次实验为有水恒温模拟实验,体系压力设定为 50 MPa。在装入样品前,用氩弧焊将长、外径及壁厚分别为 5 cm、5 mm 及 0.25 mm 的实验用金管的一端密封。从未密封端以 1:1 的比例装入一定质量的样品(全岩或干酪根)及去离子水,用氩气排尽空气后,在液氮冷冻条件下用氩弧焊封闭另一端,封闭后将金管放置于热水中检查密封性并

表 1 华北下花园地区下马岭组及鄂尔多斯盆地延长组全岩地化特征及矿物组成

Table 1 Geochemical characteristics and mineral compositions of whole rock samples from Xiamaling Formation in Huayuan area in North China and Yanchang Formation in Ordos Basin

样品	$w(\text{TOC})/\%$	$S_1/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$S_2/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R_o/\%$	$I_H/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$I_0/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	矿物种类及含量/%					
								石英	长石	方解石	白云石	黄铁矿	黏土总量
下马岭组	7.3	0.22	40.13	0.6	550	1	438	53.2	5.6	-	3.6	3.4	34.2
延长组	12	0.45	52.44	0.6	438	5	441	30.7	10.6	3.8	-	16.8	38.1

记录重量。最后将金管分别放入指定的反应釜中,通过电脑对模拟实验中的温度进行设定。实验结束后,关闭压力,取出金管再次称量,确保金管在高温高压下未发生泄漏^[36-37]。本文的模拟实验包括4组:下马岭组全岩+去离子水、下马岭组干酪根+去离子水、延长组全岩+去离子水及延长组干酪根+去离子水。

1.3 产物的定量分析

热解完成之后,金管中气体产物的收集及定量在一特殊的收集装置中进行,通过理想气体状态方程对产生的气体进行质量计算^[38]。采用 Agilent7890 色谱仪对生成的气体组成进行分析,该仪器上装有 WassonECE 微量控制装置,包括 FID 和 TCD 检测器。分流比为 25:1,进样口处的温度为 250 °C,柱箱升温过程如下:从 68 °C 温度开始升温至 90 °C,分别维持 7 min 及 1.5 min,后从 90 °C 升温至 175 °C,维持 5 min。实验分析误差 ≤ 1%。

金管气体产物的稳定碳同位素 ($\delta^{13}\text{C}$) 分析采用 Isochrom II 型 GC-IRMS 同位素质谱仪测定,以氦气为载气。升温程序如下:初始温度为 30 °C,后以 15 °C/min 的速率升至 150 °C。稳定时间分别为 3 min 及 8 min。为使分析误差在 0.5‰ 以内,气体甲烷碳同位素均分析 2 次,标准为 VPDB。

气体产物稳定氢同位素 (δD) 分析在 Finnigan-MAT253 同位素质谱仪上测得。首先在氦气氛围内通过色谱柱分离,甲烷在温度 40 °C 条件下,以 1:7 的比例进样。乙烷进样程序如下:从初始温度 40 °C 以 10 °C/min 的速率升温至 80 °C,然后以 5 °C/min 的升温速率再升温至 140 °C,最后以 30 °C/min 的升温速率升至 260 °C。分析误差在 3‰ 以内,标准为 VSMOW。

由于在实验过程中所产生的轻质油 ($\text{C}_6\text{-C}_{14}$) 难以收集并定量,本文将 CH_2Cl_2 抽提后产物 (C_{15+}) 的重量称为模拟实验中生成的油量。液态烃产物定量过程如下:首先对空瓶进行称量,重量计为 G_0 ,倒入一定量 CH_2Cl_2 ,将已完成了气体产物分析

的金管浸入 CH_2Cl_2 中剪破,放置在超声仪中进行 3 次超声,每次 2 min。之后静置待溶剂与样品固体残渣分层后,多次进行过滤至无液态烃残留,有机溶剂挥发完全之后对液态烃称重计为 G_1 ,即可获得液态烃的重量 ($G_1 - G_0$)^[36]。

2 实验结果及讨论

2.1 液态烃产率及组成的差异

为便于对比,将不同温度及时间域下热模拟实验的热解温度换算为 $\text{Easy}R_o$ ^[39](下文以 R_o 表示), R_o 的分布范围为 0.6%~2.5%。图 1 为 2 组全岩及干酪根有水热解实验中液态烃产率变化趋势。结果表明:随温度及演化程度的增加,4 组有水体系液态烃产率持续升高。延长组全岩及干酪根在 R_o 分别为 1.05% 和 0.95% 时达到生油高峰,最大产油量为 253.02 mg/g 和 338.87 mg/g (图 1a)。下马岭组全岩及干酪根则分别在 R_o 为 0.95% 和 1.05% 时达到最大产油率 383.22 mg/g 及 567.89 mg/g。2 组干酪根有水体系下的液态烃产率均明显高于全岩(图 1b)。随着成熟度热解程度持续增加,液态烃产率迅速下降,早期生成的液态油裂解生气。

2.2 气态烃产率及组成的差异

图 2 为延长组及下马岭组有水热解过程中气体的体积产量随热成熟度的变化关系。在恒压 50 MPa 条件下,4 组有水体系甲烷产率均随演化程度的增高呈现持续增大的趋势(图 2a1, a2)。延长组全岩甲烷产率由 2.11 mL/g 增加至 147.2 mL/g,干酪根甲烷产率由 2.47 mL/g 增加至 164.67 mL/g。在同一温度点,干酪根甲烷产率要高于全岩。下马岭组全岩和干酪根有水热解甲烷产率则分别从 1.55 mL/g 和 3.50 mL/g 增加至 119.18 mL/g 和 148.82 mL/g。单位 TOC 下,下马岭组全岩及干酪根有水体系产甲烷量均低于延长组。

4 组有水热解实验的重烃 (C_{2-5}) 产率变化特征不同于甲烷,在 $R_o < 2\%$ 时,产率随演化程度的增加逐渐增大。当 $R_o > 2\%$ 后,重烃产率趋于平缓,

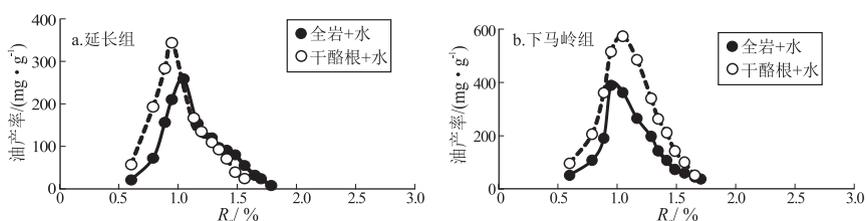


图1 华北下花园地区下马岭组及鄂尔多斯盆地延长组有水热解实验中液态烃产量

Fig.1 Yields of total C_{15+} oil during hydrous pyrolysis involving mudstones and their kerogen from Xiamaling Formation in Huayuan area in North China and Yanchang Formation in Ordos Basin

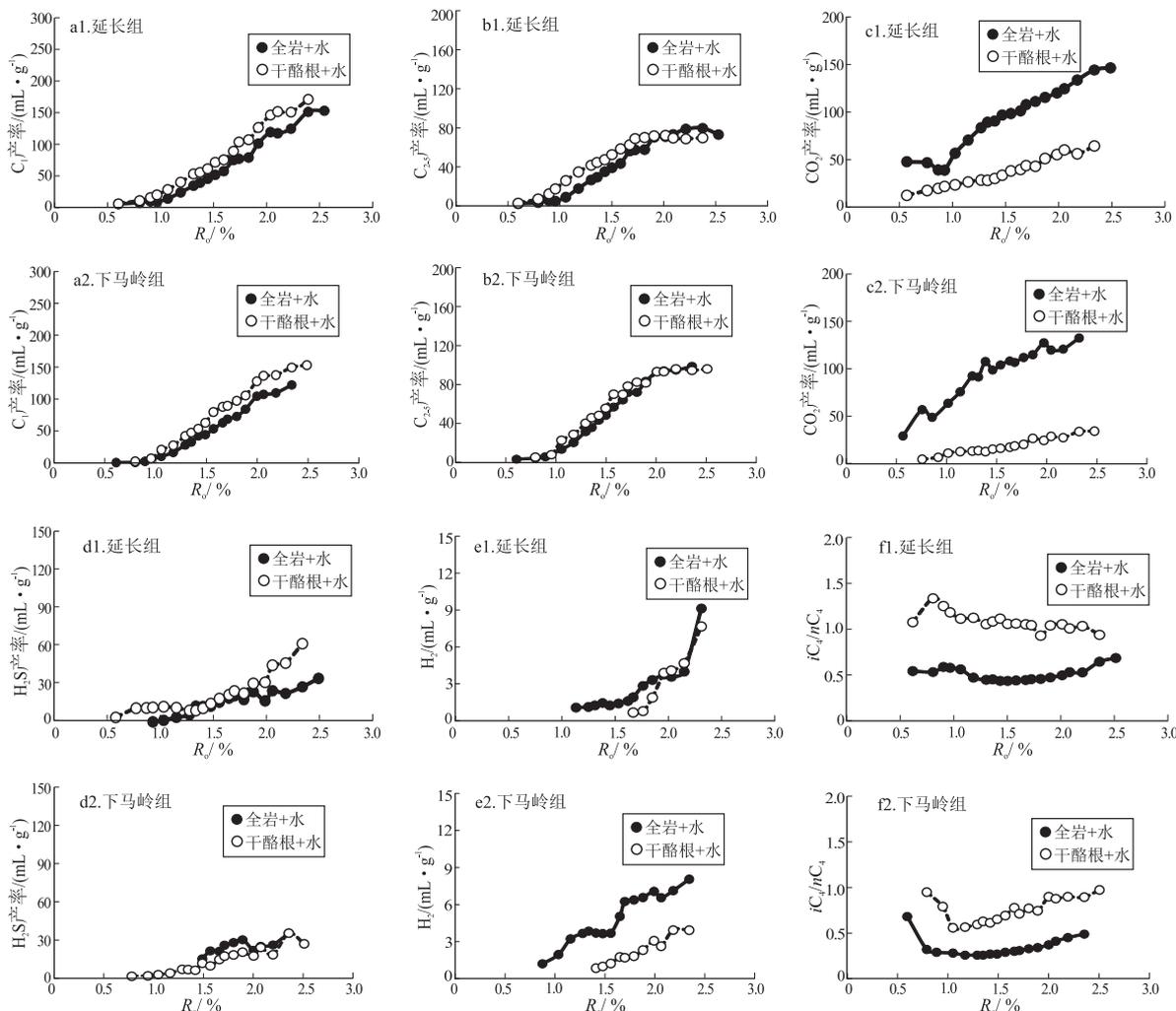


图 2 鄂尔多斯盆地延长组和华北下花园地区下马岭组全岩及干酪根有水热模拟实验中气态烃产量

Fig.2 Yields of gases during hydrous pyrolysis involving mudstones and their kerogen from Xiamaling Formation in Huayuan area in North China and Yancheng Formation in Ordos Basin

2 组全岩和干酪根产率差别逐渐减小。延长组全岩和干酪根分别在 $R_0 = 2.0\%$ 和 2.2% 时达到产率的最大值 80.2 mL/g 和 72.48 mL/g (图 2b1); 下马岭组全岩和干酪根则在 $R_0 = 2.35\%$ 和 2.19% 时达到最大值 99.55 mL/g 和 97.15 mL/g (图 2b2)。

2 组全岩与干酪根有水热解中气态烃的干燥系数 (C_1/C_{1-4}) 差异不大, 这一比值在延长组及下马岭组的全岩和干酪根有水体系下, 分布范围分别为 $0.55 \sim 0.67, 0.48 \sim 0.55$ 和 $0.5 \sim 0.7, 0.51 \sim 0.61$ 。

异构烷烃与正构烷烃的比值 (iC_4/nC_4) 在 2 套有水模拟实验中变化趋势有所不同, 延长组全岩有水体系中 iC_4/nC_4 比值在 R_0 为 $0.6\% \sim 0.89\%$ 范围内, 从 0.51 逐渐升高至 0.56 , 随后略微下降, 在 $R_0 > 1.5\%$ 后逐渐升高, 最大值不超过 0.65 , 整体变化趋势较为平稳 (图 2f1)。干酪根在 R_0 为 $0.6\% \sim 0.79\%$ 这一范围内, 从 1.04 升高至 1.31 , 随演化程度的升高缓慢下降, 最低值为 0.97 。同一温度点,

干酪根均显著高于全岩。与此相反, 下马岭组全岩及干酪根则表现为在低演化阶段比值下降, 分别在 R_0 为 1.35% 和 1.05% 时达到最低值 0.25 和 0.55 , 随后随温度的升高, 比值逐渐升高 (图 2f2), 最大值分别为 0.48 及 0.96 。

CO₂、H₂ 和 H₂S 是 4 组实验中主要的非烃类气体。其中, CO₂ 占主导地位 (图 2c1, c2), 延长组全岩及干酪根 CO₂ 产率分别从 48.39 mL/g 及 14.34 mL/g 增加到 148.36 mL/g 及 66.36 mL/g (图 2c1); 下马岭组全岩 CO₂ 产率由 27.58 mL/g 增加到 133.99 mL/g , 干酪根从 2.2 mL/g 缓慢增加到 32.71 mL/g (图 2c2)。同样地, 有水热模拟实验中, H₂ 的产率也随演化程度的增高而增大。其中, 延长组干酪根 H₂ 的产生晚于全岩, 分别对应于 $R_0 = 1.29\%$ 及 1.71% , 在 $R_0 < 2\%$ 时, 全岩样品高于相应干酪根 (图 2e1)。下马岭组全岩及干酪根 H₂ 产率分别从 0.49 mL/g 和 0.87 mL/g , 增加到 7.81 mL/g 及 3.62 mL/g , 表现为

全岩样品明显高于干酪根的特征(图 2e2)。 H_2S 在 2 套有水体系中变化并不明显,普遍表现为全岩有水体系下 H_2S 的生成要晚于干酪根有水体系(图 2d1,d2)。其中延长组全岩 H_2S 产率略低于干酪根,而下马岭组则变化不大。

2.3 气态烃稳定碳同位素组成的差异

2 组全岩及干酪根有水热解产物的碳同位素变化特征见图 3。变化趋势如下:随温度的升高,延长组全岩和干酪根有水实验中甲烷碳同位素值均呈现先略微变轻后逐渐变重的特征(图 3a1)。两组有水体系在 $R_0 = 1.05\%$ 时,达到最小值 -45.2% 和 -44.6% 。随后,2 个样品的甲烷碳同位素($\delta^{13}C_1$)随演化程度的加深变化趋势相似,最大值分别为 -37.2% 和 -37.1% 。下马岭组有水体系中,干酪根 $\delta^{13}C_1$ 在 $R_0 < 1.5\%$ 的范围内明显由重变轻,从 -41.4% 下降至 -46.0% (图 3a2)。 $R_0 > 1.5\%$ 后,与全岩有水体系中甲烷碳同位素趋势相似,均随演化程度的加深而变重。

二氧化碳碳同位素($\delta^{13}C_{CO_2}$)在 2 组全岩及干酪根下马岭组及延长组有水体系中的变化趋势类似,表现为 2 组有水体系中全岩的 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 明显重于干酪根有水体系的特征。延长组及下马岭组 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 变化范围分别为 -13.8% ~ -1.2% 和 -6.2% ~ -16.7% ,干酪根 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 变化范围分别为 -22.1% ~ -25.1% 和 -26.5% ~ -29.5% 。

2.4 气态烃稳定氢同位素组成的差异

4 组有水体系下的甲烷的氢同位素(δD_1)与 $\delta^{13}C_1$ 变化趋势大体一致。在演化初期,干酪根及

全岩的 δD_1 由重变轻,延长组全岩 δD_1 从 -281.1% 降至 -309.5% ,之后随演化程度的升高而变重。干酪根 δD_1 从 -301.8% 降至 -316.0% ,随后升高至 -217.4% 。下马岭组全岩及干酪根 δD_1 分别从 -238.5% 和 -167.6% 下降,在 $R_0 = 1.42\%$ 和 1.17% 时达到最小值 -295.3% 和 -290.5% ;并随温度升高,2 个体系 δD_1 差异逐渐加大,趋于更重(图 4a2)。延长组及下马岭组全岩及干酪根 δD_1 最大值分别为 -240.5% 和 -247.8% , -217.4% 和 -210.9% (图 4a1,a2)。

乙烷(δD_2)和丙烷(δD_3)氢同位素组成均重于甲烷产物的氢同位素组成。延长组有水热解体系中,全岩 δD_2 从最小值 -254.7% 上升至 -130.7% , δD_3 从最小值 -233.9% 上升至 -127.0% ;干酪根 δD_2 从最小值 -233.0% 上升至 -122.8% , δD_3 从最小值 -205.6% 上升至 -122.4% (图 4b1,c1)。下马岭组有水体系中,全岩 δD_2 从 -206.8% 下降至 -233.6% ,随后升高至 -131.4% , δD_3 从 -191.3% 下降至 -205.0% ,随后升高至 -121.8% ;干酪根 δD_2 从最小值 -218.6% 上升至 -94.9% , δD_3 从最小值 -204.3% 上升至 -98.1% (图 4b2,c2)。2 组全岩气体产物的氢同位素均低于干酪根氢同位素。

3 讨论

之前大量的研究表明,无水条件黏土矿物(尤其是蒙脱石矿物)的加入会一定程度上促使有机质的生烃作用^[6,22,40-41]。尽管 2 组烃源岩中均含有一定的黏土矿物,但本文热解实验的结果却

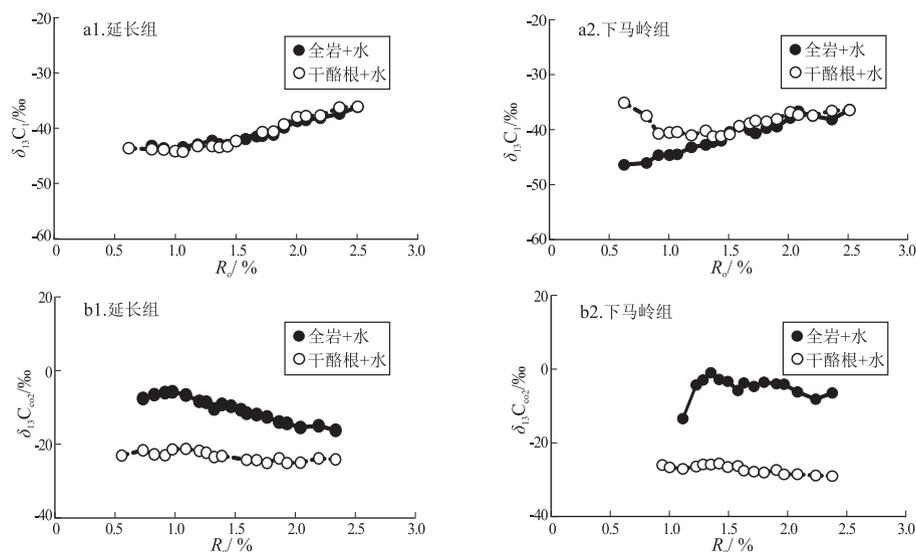


图3 鄂尔多斯盆地延长组和华北下花园地区下马岭组全岩及干酪根有水热模拟实验中甲烷及二氧化碳碳同位素组成

Fig.3 Carbon isotopic compositions of methane and carbon dioxide generated during hydrous pyrolysis involving mudstones and their kerogen from Xiamaling Formation in Huayuan area in North China and Yanchang Formation in Ordos Basin

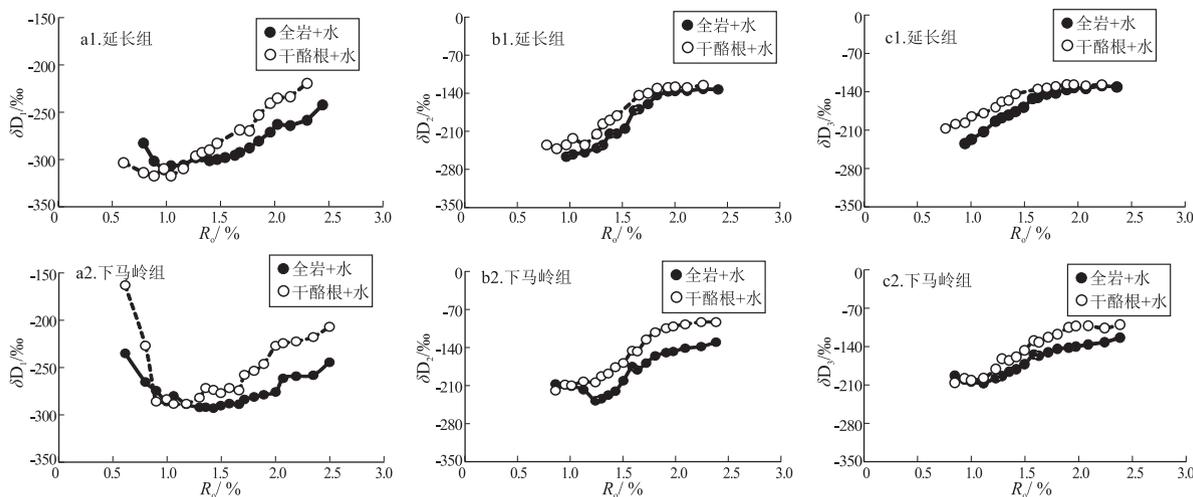


图 4 鄂尔多斯盆地延长组和华北下花园地区下马岭组全岩及干酪根有水热解实验中气体产物氢同位素组成

Fig.4 Hydrogen isotopic compositions of methane, ethane, and propane generated during hydrous pyrolysis involving mudstones and their kerogen from Xiamaling Formation in Huayuan area in North China and Yanchang Formation in Ordos Basin

表明,有水条件下,源内无机矿物的存在对有机质生烃并不表现出催化的效果,反而一定程度上降低了液态烃和气态烃的产率。这一结果可能归因于 2 个方面的原因:(1) 矿物表面对水的吸附作用抑制了有机质与水的直接反应。后者往往以水在高温下产生的 H^+ 引发的碳正离子反应机理进行^[3,28,42]。相对于干酪根有水热解体系,全岩有水热解体系更低的 iC_4/nC_4 也证实了该体系中水与有机质的直接反应受到了抑制;(2) 部分极性较强的液态产物(比如沥青质或羧酸类)被黏土或碳酸盐矿物以化学键形式吸附^[43-46],该部分难以抽提或在热解过程中具有更高的稳定性得以保存下来,并导致液态产物和气态烃产率明显降低。

实际上, CO_2 产量的明显增加和 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 明显偏重,也很可能归因于有机酸在全岩有水热解中与源内碳酸盐矿物的反应^[43],这也进一步证实极性物质在矿物表面的吸附下有可能反应。全岩有水热解更轻的氢同位素表明 2 类热解体系水与有机质反应机制有着明显差异。在干酪根有水热解过程中,水的加氢效应是通过碳正离子反应或水与不饱和结构的加成反应途径进行^[3,28,42]。而在全岩有水热解体系中,异构烃产物相对含量的降低表明碳正离子反应受到了抑制,而气态烃和产物 δD 值更低却表明,全岩有水热解过程中水的加氢作用可能具有不同的反应途径。作为一种可能的反应机制,全岩在有水体系中,水优先与矿物作用或水与有机质早期形成 H_2 ^[3],后者会与有机质发生加氢作用生成烃类气体。由于 H_2 含量的限制,这种加氢作用对液态烃或气态烃产率的增加要弱于水与有机

质的碳正离子反应。但由于 H_2O 产生的 H_2 过程中的同位素分馏效应,使得 H_2 的 δD 要远低于水或有机质^[30-31,42], H_2 与有机质加氢生烃也会明显降低热解体系中烃类气体的氢同位素值。因此,全岩热解体系中,源内无机矿物的作用主要体现在促进了有机质与 H_2 的间接加氢反应,并一定程度抑制了水与有机质直接发生的碳正离子反应。

4 结论

(1) 相较于干酪根有水热解体系,2 组全岩液态烃(C_{15+})产率分别从 338.87 mg/g 和 567.89 mg/g,下降至 253.02 mg/g 和 383.22 mg/g。气态烃产率,包括重烃(C_{2-5})和甲烷也不同程度地下降。源岩中矿物的存在会吸附有机质,抑制其与水的反应。

(2) 全岩有水体系中 CO_2 产率较干酪根有水体系显著升高,其碳同位素也明显偏重。这一现象归因于有机质在有水热解过程中产生有机酸,并与全岩中的碳酸盐矿物发生反应生成 CO_2 ,导致 CO_2 产率及碳同位素发生改变。

(3) 模拟实验中,相同成熟度下全岩有水热解体系中的异构烃产量相对干酪根有水体系降低。除此之外,这一体系气态烃产物氢同位素偏轻,表明源岩中矿物的存在抑制了水以碳正离子机制与有机质结合。同时,水可能优先与矿物作用形成 H_2 ,与有机质发生加氢作用并造成同位素的二次分馏。

参考文献:

[1] Tissot B P, Welte D H. Petroleum formation and occurrence[M].

- Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1978: 643-644.
- [2] Fertl W H. Kerogen, insoluble organic matter from sedimentary rocks[J]. *Earth-Science Reviews*, 1982, 18(1): 87-88.
- [3] Seewald J S. Aqueous geochemistry of low molecular weight hydrocarbons at elevated temperatures and pressures: Constraints from mineral buffered laboratory experiments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(10): 1641-1664.
- [4] Seewald J S. Organic-inorganic interactions in petroleum-producing sedimentary basins[J]. *Nature*, 2003, 426(6964): 327-333.
- [5] Tannenbaum E, Kaplan I R. Low- M_r hydrocarbons generated during hydrous and dry pyrolysis of kerogen[J]. *Nature*, 1985, 317(6039): 708-709.
- [6] Pan Changchun, Jiang Lanlan, Liu Jinzhong, et al. The effects of calcite and montmorillonite on oil cracking in confined pyrolysis experiments[J]. *Organic Geochemistry*, 2010, 41(7): 611-626.
- [7] Pan Changchun, Geng Ansong, Zhong Ningning, et al. Kerogen pyrolysis in the presence and absence of water and minerals: Amounts and compositions of bitumen and liquid hydrocarbons[J]. *Fuel*, 2009, 88(5): 909-919.
- [8] Shimoyama A, Johns W D. Catalytic conversion of fatty acids to petroleum-like paraffins and their maturation[J]. *Nature*, 1971, 232(33): 140-144.
- [9] Tannenbaum E, Kaplan I R. Role of minerals in the thermal alteration of organic matter-I: Generation of gases and condensates under dry condition [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, 49(12): 2589-2604.
- [10] 赵文智, 王兆云, 王红军, 等. 不同赋存状态油裂解条件及油裂解型气源灶的正演和反演研究[J]. *中国地质*, 2006, 33(5): 952-965.
Zhao Wenzhi, Wang Zhaoyun, Wang Hongjun, et al. Cracking conditions of oils existing in different modes of occurrence and forward and backward inference of gas source rock kitchen of oil cracking type[J]. *Geology in China*, 2006, 33(5): 952-965.
- [11] Tannenbaum E, Huizinga B J, Kaplan I. Role of minerals in thermal alteration of organic matter-II: A material balance [J]. *AAPG Bulletin*, 1986, 70(9): 1156-1165.
- [12] 赵桂瑜, 李术元, 刘洛夫. 碳酸盐岩干酪根催化降解生烃过程及动力学研究[J]. *地质科学*, 2005, 40(1): 47-54.
Zhao Guiyu, Li Shuyuan, Liu Luofu. A study on characteristics and kinetics of catalytic degradation from kerogen in carbonate rocks[J]. *Chinese Journal of Geology*, 2005, 40(1): 47-54.
- [13] 张景廉, 张平中. 黄铁矿对有机质成烃的催化作用讨论[J]. *地球科学进展*, 1996, 11(3): 282-287.
Zhang Jinglian, Zhang Pingzhong. A discussion of pyrite catalysis on the hydrocarbon generation process [J]. *Advance in Earth Sciences*, 1996, 11(3): 282-287.
- [14] 马向贤, 郑建京, 郑国东. 含铁矿物对褐煤生烃演化的催化作用[J]. *天然气地球科学*, 2014, 25(7): 1065-1071.
Ma Xiangxian, Zheng Jianjing, Zheng Guodong. Catalysis of iron-bearing minerals on hydrocarbon generation and evolution of brown coal[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2014, 25(7): 1065-1071.
- [15] Ma Xiangxian, Zheng Jianjing, Zheng Guodong, et al. Influence of pyrite on hydrocarbon generation during pyrolysis of type-III kerogen[J]. *Fuel*, 2016, 167: 329-336.
- [16] Mango F D. Transition metal catalysis in the generation of petroleum: A genetic anomaly in Ordovician oils [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56(10): 3851-3854.
- [17] Mango F D, Hightower J. The catalytic decomposition of petroleum into natural gas [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(24): 5347-5350.
- [18] 毛光周. 轴对烃源岩生烃演化的影响[D]. 西安: 西北大学, 2009.
Mao Guangzhou. Effects of uranium on the hydrocarbon generation of hydrocarbon source rocks [D]. Xi'an: Northwest University, 2009.
- [19] 刘池洋, 毛光周, 邱欣卫, 等. 有机-无机能源矿产相互作用及其共存成藏(矿)[J]. *自然杂志*, 2013, 35(1): 47-55.
Liu Chiyang, Mao Guangzhou, Qiu Xinwei, et al. Organic-inorganic energy minerals interactions and the accumulation and mineralization in the same sedimentary basins [J]. *Chinese Journal of Nature*, 2013, 35(1): 47-55.
- [20] 刘洛夫, 李术元. 烃源岩催化生烃机制研究进展[J]. *地质论评*, 2000, 46(5): 491-498.
Liu Luofu, Li Shuyuan. Advances in the study of the mechanism of hydrocarbon generation from source rocks by catalysis [J]. *Geological Reviews*, 2000, 46(5): 491-498.
- [21] 戴金星, 胡见义, 贾承造, 等. 科学安全勘探开发高硫化氢天然气田的建议[J]. *石油勘探与开发*, 2004, 31(2): 1-4.
Dai Jinxing, Hu Jianyi, Jia Chengzao, et al. Suggestions for scientifically and safely exploring and developing high H_2S gas fields [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2004, 31(2): 1-4.
- [22] Tozaki T. Adsorption and reduction of aflatoxin into feed by using clay (hydrated sodium calcium aluminosilicate, HSCAS) [J]. *JSM Mycotoxins*, 2001, 51(2): 123-125.
- [23] Espitalie J, Madec M, Tissot B, et al. Role of mineral matrix in kerogen pyrolysis; influence on petroleum generation and migration [J]. *AAPG Bulletin*, 1980, 64(1): 59-66.
- [24] Hirano K, Kouzu M, Okada T, et al. Catalytic activity of iron compounds for coal liquefaction [J]. *Fuel*, 1999, 78(15): 1867-1873.
- [25] Mango F D, Hightower J W, James A T. Role of transition-metal catalysis in the formation of natural gas [J]. *Nature*, 1994, 368(6471): 536-538.
- [26] Lewan M D, Kotarba M J, Więclaw D, et al. Evaluating transition-metal catalysis in gas generation from the Permian Kupferschiefer by hydrous pyrolysis [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(16): 4069-4093.
- [27] Lewan M D. Experiments on the role of water in petroleum formation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(17): 3691-3723.
- [28] Siskin M, Katritzky A R. Reactivity of organic compounds in hot water: Geochemical and technological implications [J]. *Science*, 1991, 254(5029): 231-237.
- [29] 马跃, 李术元, 王娟, 等. 水介质条件下油页岩热解机理研究[J]. *燃料化学学报*, 2011, 39(12): 881-886.
Ma Yue, Li Shuyuan, Wang Juan, et al. Mechanism of oil shale pyrolysis under high pressure water [J]. *Journal of Fuel Chemi-*

- stry and Technology, 2011, 39(12): 881-886.
- [30] Schimmelmann A, Lewan M D, Wintsch R P. D/H isotope ratios of kerogen, bitumen, oil, and water in hydrous pyrolysis of source rocks containing kerogen types I, II, IIS, and III [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(22): 3751-3766.
- [31] Schimmelmann A, Boudou J P, Lewan M D, et al. Experimental controls on D/H and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of kerogen, bitumen and oil during hydrous pyrolysis [J]. *Organic Geochemistry*, 2001, 32(8): 1009-1018.
- [32] 李术元, 林世静, 郭绍辉, 等. 无机盐类对干酪根生烃过程的影响 [J]. *地球化学*, 2002, 31(1): 15-20.
Li Shuyuan, Lin Shijing, Guo Shaohui, et al. Effects of inorganic salts on the hydrocarbon generation from kerogens [J]. *Geochimica*, 2002, 31(1): 15-20.
- [33] 李术元, 林世静, 郭绍辉, 等. 矿物质对干酪根热解生烃过程的影响 [J]. *石油大学学报(自然科学版)*, 2002, 26(1): 69-71.
Li Shuyuan, Lin Shijing, Guo Shaohui, et al. Catalytic effects of minerals on hydrocarbon generation in kerogen degradation [J]. *Journal of the University of Petroleum, China*, 2002, 26(1): 69-71.
- [34] 张在龙, 王广利, 劳永新, 等. 未熟烃源岩中矿物低温催化脂肪酸脱羧生烃动力学模拟实验研究 [J]. *地球化学*, 2000, 29(4): 322-326.
Zhang Zailong, Wang Guangli, Lao Yongxin, et al. Kinetics simulation experiment on hydrocarbon generation from fatty acid decarboxylation catalyzed by minerals in the immature source rocks at low temperature [J]. *Geochimica*, 2000, 29(4): 322-326.
- [35] 张林晔, 包友书, 李钜源, 等. 湖相页岩中矿物和干酪根留油能力实验研究 [J]. *石油实验地质*, 2015, 37(6): 776-780.
Zhang Linye, Bao Youshu, Li Juyuan, et al. Hydrocarbon and crude oil adsorption abilities of minerals and kerogens in lacustrine shales [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2015, 37(6): 776-780.
- [36] 毛榕, 米敬奎, 张水昌, 等. 不同煤系源岩生烃特征的黄金管热模拟实验对比研究 [J]. *天然气地球科学*, 2012, 23(6): 1127-1134.
Mao Rong, Mi Jingkui, Zhang Shuichang, et al. Study on the hydrocarbon generation characteristics of different coaly source rocks by gold-tube pyrolysis experiments [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2012, 23(6): 1127-1134.
- [37] 何坤, 张水昌, 米敬奎. 原油裂解的动力学及控制因素研究 [J]. *天然气地球科学*, 2011, 22(2): 211-218.
He Kun, Zhang Shuichang, Mi Jingkui. Research on the kinetics and controlling factors for oil cracking natural gas geoscience [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2011, 22(2): 211-218.
- [38] Zhang Shuichang, Mi Jingkui, He Kun. Synthesis of hydrocarbon gases from four different carbon sources and hydrogen gas using a gold-tube system by Fischer-Tropsch method [J]. *Chemical Geology*, 2013, 349-350: 27-35.
- [39] Sweeney J J, Burnham A K. Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics [J]. *AAPG Bulletin*, 1990, 74(10): 1559-1570.
- [40] 曹慧缙, 张义纲, 徐翔, 等. 碳酸盐岩生烃机制的新认识 [J]. *石油实验地质*, 1991, 13(3): 222-237.
Cao Huiti, Zhang Yigang, Xu Xiang, et al. A new understanding of hydrocarbon generation mechanism of carbonate rocks [J]. *Experimental Petroleum Geology*, 1991, 13(3): 222-237.
- [41] 刘文汇, 罗厚勇, 腾格尔, 等. 碳酸盐岩储层中原油裂解及碳同位素演化模拟实验 [J]. *石油与天然气地质*, 2016, 37(5): 627-633.
Liu Wenhui, Luo Houyong, Tenger, et al. Simulation experiments on crude oil cracking and carbon isotopic evolution in carbonate reservoirs [J]. *Oil & Gas Geology*, 2016, 37(5): 627-633.
- [42] Leif R N, Simoneit B R T. The role of alkenes produced during hydrous pyrolysis of a shale [J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(11): 1189-1208.
- [43] 卢龙飞, 蔡进功, 刘文汇, 等. 泥质烃源岩中粘土矿物结合有机质热演化的红外发射光谱研究 [J]. *石油实验地质*, 2012, 34(2): 215-222.
Lu Longfei, Cai Jingong, Liu Wenhui, et al. Infra-red emission spectroscopy study of thermal evolution of organic matter bound by clay minerals in muddy hydrocarbon source rocks [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2012, 34(2): 215-222.
- [44] 卢龙飞, 蔡进功, 刘文汇, 等. 泥质烃源岩中蒙皂石与有机质的水桥结合作用: 来自原位漫反射红外光谱的证据 [J]. *石油与天然气地质*, 2011, 32(1): 47-55.
Lu Longfei, Cai Jingong, Liu Wenhui, et al. Water bridges mechanism of organo-smectite interaction in argillaceous hydrocarbon source rocks: Evidences from in situ DRIFT spectroscopic study [J]. *Oil & Gas Geology*, 2011, 32(1): 47-55.
- [45] 卢龙飞, 蔡进功, 刘文汇, 等. 泥岩与沉积物中粘土矿物吸附有机质的三种赋存状态及其热稳定性 [J]. *石油与天然气地质*, 2013, 34(1): 16-26.
Lu Longfei, Cai Jingong, Liu Wenhui, et al. Occurrence and thermostability of absorbed organic matter on clay minerals in mudstones and muddy sediments [J]. *Oil & Gas Geology*, 2013, 34(1): 16-26.
- [46] 蔡进功, 卢龙飞, 宋明水, 等. 有机粘土复合体抽提特征及其石油地质意义 [J]. *石油与天然气地质*, 2010, 31(3): 300-308.
Cai Jingong, Lu Longfei, Song Mingshui, et al. Characteristics of extraction of organo-clay complexes and their significance to petroleum geology [J]. *Oil & Gas Geology*, 2010, 31(3): 300-308.

(编辑 徐文明)