

文章编号: 0253-9985(2006)03-0348-08

海相碳酸盐岩烃源岩生排烃能力研究

秦建中¹, 刘宝泉², 郑伦举¹, 张渠¹

(1. 中国石油化工股份有限公司 石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214151;

2. 中国石油天然气股份有限公司 华北油田分公司 勘探开发研究院, 河北 任丘 062552)

摘要: 在 5 000 余块海相不同类型烃源岩样品的精细筛选和比较的基础上, 选取了青藏高原侏罗系、冀北上元古界、云南禄劝泥盆系等 34 个样品进行了人工加水热压模拟实验。综合研究认为, 海相烃源岩中碳酸盐岩相对泥页岩对于酪根生排烃具有较强的催化作用, 可使生排总油高峰温度前移, 更容易形成未熟-低熟稠油, 排油效率增大, 总产气、CO₂ 和 H₂ 产率增高, 总油、气携油、残留油、烃气及总烃产率也相对有所增加。这与 α -碳原子形成自由基的催化反应、碳酸盐岩干酪根中浮游藻类含量相对较高以及碳酸盐对有机质及烃类的吸附作用弱有关。但是, 含钙泥页岩(碳酸盐含量为 5%~25%)总油等烃类产率相对最高。它主要多为封闭强还原环境下形成的富烃含钙页岩, 干酪根类型好, 有机质丰度高。

关键词: 烃源岩; 生排烃能力; 模拟实验; 海相; 碳酸盐岩

中图分类号: TE112.1 文献标识码: A

Study on capability of hydrocarbon generation and expulsion from marine carbonate source rocks

Q in Jianzhong¹, Liu Baoquan², Zheng Lunju¹, Zhang Qu¹

(1. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214151; 2. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Huabei Oilfield Company, PetroChina, Renqiu, Hebei 062552)

Abstract Based on selection and comparison of 5 000 marine source rock samples of various types, 34 samples acquired from Jurassic in Qinghai-Tibet plateau, Upper Proterozoic in northern Hebei province and Devonian in Luquan of Yunnan province have been selected for artificially watering, heating and pressurizing simulation experiment. Comprehensive study shows that the marine carbonate rock has relatively higher accelerating effect on hydrocarbon generation from kerogen and expulsion in comparison with marine mudstone and shale, lowers the temperature of peaks of total oil generation and expulsion, and easily forms immature-low mature heavy oil, resulting in increasing oil expulsion efficiency and enlarging yields of total gas, CO₂, H₂, total oil, oil carried by gas, residual oil, hydrocarbon gas and total hydrocarbons. All these are related to the catalytic reaction of α -carbon atom forming free radical, the relatively high content of planktonic algae in kerogens of carbonate rocks, and the weak adsorption of carbonate rock to organic matter and hydrocarbons. However, calcareous mudstone and shale, with carbonate content in the range of 5%–25%, relatively have the highest yields of hydrocarbons including total oil. They are mainly formed in closed and strong reduction environments and have good kerogen type and high abundance of organic matter.

Key words source rock; capability of hydrocarbon generation and expulsion; simulation experiment; marine facies; carbonate rock

收稿日期: 2006-03-03

第一作者简介: 秦建中(1957-), 男, 教授级高级工程师, 石油地质与油气地球化学

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2005CB422102); 中国石油化工股份有限公司科技攻关项目(P02089)

1 实验样品与条件

实验表明,碳酸盐岩对有机质及烃类的吸附能力小于泥页岩,吸附能力大小顺序为蒙脱石 > 伊利石 > 高岭石 > 灰质淤泥^[1~5]。但是,灰质和泥质对烃源岩热解生排烃机理、能力究竟有多大影响尚不清楚。本文试图从海相不同类型烃源岩的加水热压模拟实验入手,研究海相碳酸盐烃源岩的催化生排烃能力。

寻找和正确选择有代表性的模拟实验样品关系到模拟实验的成败和效果的好坏。中国海相碳酸盐岩主要发育在古生界—中上元古界,其有机质成熟度多已经处于高成熟或过成熟阶段,难于找到合适的模拟实验样品。本次研究在我国 5 000 余块海相不同类型烃源岩样品的精细筛选和比较的基础上^[4~13],选择了 1) 青藏高原羌塘盆地侏罗系海相碳酸盐岩和泥页岩模拟实验样品 10 个,其成熟度相对较低, R_o 为 0.25% ~ 1.00%; 2) 冀北下花园地区上元古界下马岭组页岩及泥灰岩模拟实验样品 5 个,均处于低成熟阶段, R_o 为 0.50% ~ 0.65%; 3) 云南禄劝地区泥盆系页岩及灰岩模拟实验样品 7 个, R_o 为 0.45% ~ 0.60%; 4) 塔里木盆地志留—奥陶系的沥青砂岩、沥青灰岩及储集层中的“原油”或“运移沥青”等再生烃源岩及泥页岩模拟实验样品 9 个,再生烃源岩 R_o 均小于 0.30%,泥页岩 R_o 均大于 0.80%; 5) 现代海洋藻类模拟实验样品 3 个。

自然界中油气的生成是一个漫长而又复杂的过程。油气生成的全过程今天已无法再现,要在短时间内观察、研究油气生成的数量及干酪根热演化过程的某些特征,人工加热加水加压模拟实验是最有效的方法之一。本次模拟实验装置为无锡实验研究中心针对海相碳酸盐岩生排烃特点自行研制的 YDH—I 型常规热压模拟仪,由特殊材料制作的反应釜压力可达 30 MPa,模拟温度在室温至 600 °C 内自动数字显示、均匀调节、实时记录,收集分离系统可定量收集不同温度点的热解气、气携油^[4~5]。

为了尽可能接近地下实际地质条件,对加温时间、样品颗粒大小、加水量多少等模拟实验条件进行了较深入的研究^[4~6]。所用的条件是根据研究目的选定的: 1) 样品用量 50~160 g 2) 颗粒大

小 2.5~10.0 mm; 3) 加水量多为样品重量的 5%~10%; 4) 模拟温度点为 200、250、275、300、325、350、400、450、500 和 550 °C; 5) 各温度点均恒温 24 h。

将样品和去离子水加入到反应釜中;反应釜密封后,充入 4~6 MPa 的氮气,放置试漏;待不漏后,放出氮气并用真空泵抽真空再充氮气,反复 3~5 次,最后抽真空。然后进行加温,达到设定温度后恒温 24 h。反应完毕,待釜内温度降到 150~200 °C 时开始放气。热解气首先通过液氮冷却的液体接受管,再通过冰水冷却的螺旋管,最后进入计量管收集并计量其体积。液体接受管中的水和油,为避免轻烃的损失,加入 CH_2Cl_2 后进行分离,通过色谱法或重量法进行定量,这部分随气排出的凝析油或轻质油称之为气携油。高压釜盖、内壁和岩石表面附着的油状物用 CH_2Cl_2 冲洗, CH_2Cl_2 挥发后,即得到釜壁油。模拟后的残样用氯仿抽提沥青“A”,即得残留油。

2 生排油及总烃产率变化特征

2.1 随碳酸盐含量的增加生排总油高峰温度前移

海相烃源岩生成及排出的总油(气携油+釜壁油+残留油)产率,无论碳酸盐含量高低,均表现出先随模拟温度升高而增加、生油高峰过后再随温度升高而降低的特征(图 1a—d)。高峰温度一般是气携油(325~350 °C)(相当于 R_o 1.05%~1.45%)>釜壁油(300~325 °C)>残留油(250~300 °C)。总油和釜壁油高峰温度多在 300~325 °C(相当于 R_o 0.85%~1.30%)之间(表 1)。

海相烃源岩在有机质类型相同或相近的条件下,随碳酸盐含量的变化,生油高峰温度明显不同。例如,海相 II₁ 型烃源岩随碳酸盐含量的增加,生排总油高峰由页岩和含钙页岩的模拟温度 325 °C(图 1a、b)逐渐降到泥灰岩和灰岩的模拟温度 275 °C(图 1c、d);或生排总油高峰由页岩和含钙页岩的 R_o 为 1.05% 左右逐渐提前到泥灰岩和灰岩的 R_o 为 0.70% 左右,甚至更低。

实际上,在模拟实验条件相同的情况下,海相所有不同类型烃源岩随碳酸盐含量的增加,多数样品生排总油高峰温度也由固体沥青的模拟温度 400 °C,降到泥页岩和含钙页岩的模拟温度 325 °C,

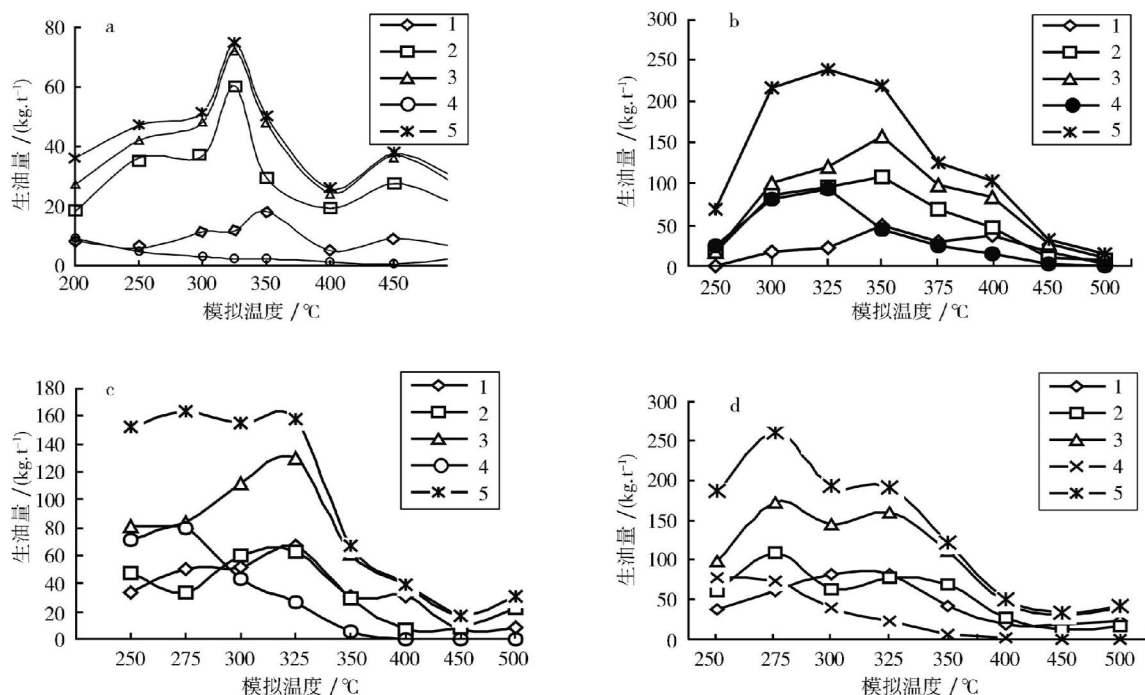


图 1 海相 II₁ 型烃源岩随碳酸盐含量的增加生排油高峰的变化趋势

Fig 1 Variation tendency of peak oil generation and expulsion with increasing carbonate contents in marine source rocks of type II₁

a 页岩; b 含钙页岩; c 泥灰岩; d 灰岩

1 气携油; 2 釜壁油; 3 气携油 + 釜壁油; 4 残留油; 5 总油

表 1 海相不同碳酸盐含量烃源岩的总油等烃类产率及高峰温度

Table 1 Yields of hydrocarbons including total oil and peak temperature of marine source rocks with different carbonate contents

岩性 (样品数 / 个)	碳酸盐含 量 %	总油含量 ^① / (kg·t ⁻¹)	总油高峰 温度 ^② / °C	气携油 含量 ^① / (kg·t ⁻¹)	气携油 高峰温 度 ^② / °C	气携排油 平均效 率 %	残留油 含量 ^① / (kg·t ⁻¹)	残留油高 峰温度 ^② / °C	总烃含量 ^① / (kg·t ⁻¹)
灰岩 (9)	75.10~ 85.17	201 58~303	275 250~325	57 12~105	300 275~350	33.30	79 29~290	150 起始温度~150	328 151~466
泥灰岩 (7)	49.10~ 62.00	162 54~277	300 275~350	53 9~131	350 325~350	32.78	76 29~127	150 起始温度~150	292 136~450
钙质泥页岩 (6)	26.30~ 47.90	152 109~227	300 300~350	47 38~65	350 300~350	30.49	59 16~86	250 起始温度~300	244 232~356
含钙泥页岩 (5)	11.27~ 24.00	228 109~563	325 300~325	61 8~153	375 325~400	25.93	91 86~207	300 起始温度~300	401 151~682
泥页岩 (5)	0.18~ 2.55	153 73~307	325 300~325	48 18~78	325 300~350	24.39	38 20~93	325 起始温度~325	377 352~448
固体沥青 (1)	—	255	400	82	400	32.07	5	400	235

注: ① 平均值;
变化范围

② 多数样品高峰温度
高峰温度变化范围。

再降到钙质泥页岩和泥灰岩的模拟温度 300°C, 最后降到灰岩的模拟温度 275°C (图 2)。也就是说, 海相烃源岩中碳酸盐含量越高, 大量生排油高峰温度相对越低, 更容易在较低温度下形成未熟-低熟稠油藏。这与碳酸盐岩对于酪根生烃的催化作用及干酪根的组成、结构和形成环境等有关。

2.2 随碳酸盐含量的增加总油、总烃产率及排油效率的变化

海相烃源岩随碳酸盐含量的变化, 总油、气携油 (排出油)、残留油及总烃产率 (表 1) 以含钙泥页岩相对较高 (表 1), 总油产率最高达到

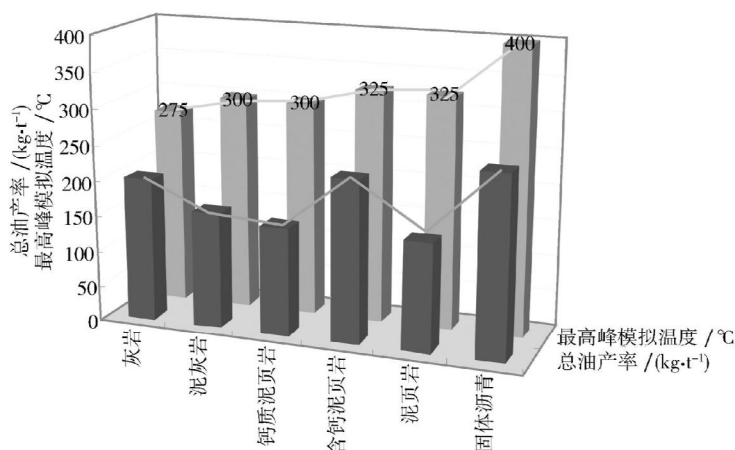


图 2 海相烃源岩随碳酸盐含量的增加总产油率及总生油高峰温度的变化

Fig 2 Variations of total oil yield and peak temperature of total oil generation in marine source rocks with increasing carbonate contents

563 kg/t 平均 228 kg/t 气携油产率平均 61 kg/t 残留油产率平均 91 kg/t 总烃产率平均达到 401 kg/t 钙质泥页岩和泥页岩总油产率等相对较低(图 2)。但是,从钙质泥页岩到泥灰岩再到灰岩或从泥页岩到含钙泥页岩,随碳酸盐含量的增加,其总油、气携油、残留油及总烃产率的变化趋势也是增加的。总油和气携油及残留油最高产率平均值依次顺序为含钙泥页岩>灰岩>泥灰岩>泥页岩≈钙质泥页岩。总烃最高产率平均值顺序略有不同,为含钙泥页岩>泥页岩>灰岩>泥灰岩>钙质泥页岩>固体沥青。其主要原因是:1)碳酸盐对干酪根的催化作用强,对烃类的吸附作用弱;2)含钙泥页岩的强还原泻湖相或盆地相富烃源岩,有机质丰度高,Ⅰ-Ⅱ₁型干酪根等使其产油率相对最高;3)固体沥青与干酪根成烃机理完全不同,其吸附和油再裂解能力也弱。

海相烃源岩的排油效率为排油(气携油)高峰温度时的气携油含量/总油含量,它与烃源岩对油的吸附能力密切相关。随烃源岩中碳酸盐含量的增加,排油效率相对增加,约从泥页岩的平均 24%左右逐渐增加到灰岩的 33%左右。固体沥青排油效率与灰岩相当(表 1)。这主要是因为粘土对油的吸附作用要大于碳酸盐。排烃模拟实验和自然演化排烃剖面计算的最低吸附烃量表明,海相碳酸盐岩的烃吸附量一般在 0.35 mg/g 左右,最大吸附量为 0.85 mg/g 而海相泥页岩的烃吸附量平均为 1.50 mg/g 变化在 0.40~2.70 mg/g 之间,低值平均约 0.75 mg/g 高值平均约 2.20 mg/g。实

际上,烃源岩的吸附量还与有机质类型、丰度和成熟度有关。干酪根类型越好、成熟度越高、TOC 含量越低,则岩石吸附性越小。

2.3 生排烃机理

海相烃源岩随碳酸盐含量的增加,生排总油高峰温度前移。总油、气携油、残留油及总烃产率除含钙泥页岩相对较高外,从钙质泥页岩到泥灰岩再到灰岩及从泥页岩到含钙泥页岩也是增加的,排油效率也相对增大。

烃源岩自然生烃过程和热模拟实验均证实,碳酸盐岩对干酪根生烃确实有催化作用^[4,5],其机理可能是 α -碳原子形成自由基的催化反应机理。碳酸盐岩属于离子型三方晶体,其中金属阳离子和碳酸根阴离子分别为晶格上带不同电荷的两类离子。在碳酸盐岩的沉积有机质中,氨基酸类和类脂物占很大比例。由于羧基 $-\text{COOH}$ 和碳酸根离子 CO_3^{2-} 两者在几何构架和离子电荷方面十分相似,使得羧基基团有可能“嵌入”碳酸盐矿物晶格中。碳酸盐岩有机质中羧基的氧原子带负电荷,晶体表面的钙离子带正电荷,两者互相吸引(这就相当于在结晶表面存在多个活化中心,分散的有机质被碳酸盐岩活化中心吸附而使其紧密接触),使有机官能团($-\text{CO}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$ 等)上 α -碳原子上的 $\text{C}-\text{H}$ 键活化能大大降低。因此,在 α -碳原子上形成自由基需要的活化能比其他碳原子上低得多,所以容易脱去一个 α -碳原子上的氢原子生成自由基。自由基可以进一步发生 α

或 β 位的 C—C 键断裂, 生成少一个或两个碳原子的自由基、烯烃和含氧原子的化合物, 然后通过自由基的链传递、聚合终止反应生成各种烷烃、烯烃、含氧化合物及 H_2 和 CO_2 等。因为此反应的活化能比较低, 低温下即可进行, 从而使反应大大加快; 而且因为主要是 α 或 β 位的 C—C 键裂解生成链状化合物, 所以液态烃产率比较高, 气态烃含量比较少。反应中也生成了一些含氧和羰基的化合物及 CO_2 和 H_2 , 所以热模拟产物中非烃含量比较高。这种反应机理很好地解释了碳酸盐岩的上述生烃特征。这可能是碳酸盐岩催化生烃的最主要反应。干酪根是一个结构很复杂的聚合体, 所含侧链和官能团多种多样, 高温热裂解产物非常复杂, 因此热降解反应可能也是多种反应并存。除上述生烃反应外, 可能还有干酪根脱羧生烃、生酮和芳香环的脱氢缩合等反应。在自然界或低温下, 碳酸盐岩的热降解生烃反应可能主要通过催化脱氢的游离基 β 裂解反应或芳环缩合反应来进行。有些地区碳酸盐岩正构烷烃呈偶数碳优势可能就是以这种反应为主。泥岩中粘土矿物对干酪根降解生烃反应影响不大, 主要对可溶有机质热裂解起催化作用。它需要的反应活化能和温度比较高, C—C 键断裂没有固定位置, 在任何位置都可发生, 所以催化生烃效率没有碳酸盐岩高, 热解产物中轻烃比碳酸盐岩多, 非烃和沥青质比碳酸盐岩少。

碳酸盐含量高的烃源岩干酪根中常常带有较多的含硫、含氮或含氧等杂原子, 由于其裂解断下来所需能量相对较低, 很容易在较低温度下生排烃形成未熟—低熟油, 因此生排总油高峰模拟温度也往往相对较低。也可以说, 碳酸盐含量高的烃源岩对干酪根的生排烃催化能力高于泥质岩。

碳酸盐含量高的烃源岩往往浮游生物或浮游藻含量高, 有机质类型相对较好 (II₁ 型为主)。浮

游藻类往往比底栖藻类及陆源植物更容易早期生油或需要更低的能量就可以从干酪根裂解下来烃类, 这已经得到模拟实验的证实。浮游藻类的生油高峰为 $200^\circ C$, 而底栖藻类的生油高峰为 $350^\circ C$, 前者生油高峰往往相对较早。

人工配制及自然界灰岩和泥岩的加水热压模拟实验均表明, 灰岩的总生烃率、生油率及总排烃率、排油率远高于泥岩。这表明碳酸盐岩生烃效率和排烃效率比泥岩高得多, 证明碳酸盐岩对于干酪根热降解生烃确实有催化作用。此外, 碳酸盐矿物对烃的吸附性比粘土矿物小得多。碳酸盐岩热解吸附烃含量在 $0.20 \sim 0.85 \text{ mg/g}$ 而含蒙脱石、伊利石等矿物的泥页岩热解吸附烃含量在 $0.90 \sim 2.62 \text{ mg/g}$ 。只有在碳酸盐烃源岩 TOC 含量降低时, 液态烃产率才降低、气态烃产率增加, 说明低有机质丰度的碳酸盐主要是生气且生油量较低。

因此, 碳酸盐岩的产烃率高, 除干酪根类型好以外, 主要是碳酸盐岩的催化作用, 它使干酪根的生烃效率比在泥岩中高。

3 总产气、烃气、 CO_2 和 H_2 产率变化规律

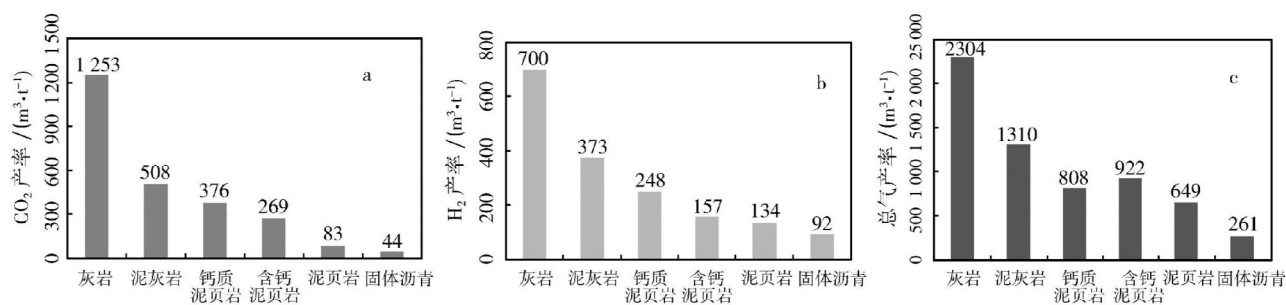
3.1 随碳酸盐含量的增高总产气、 CO_2 和 H_2 产率逐渐增高

海相烃源岩加水自然加压温度达到 $400^\circ C$ 以上, CO_2 产率明显受碳酸盐含量的控制, 变化范围较大。一般来说, 碳酸盐含量越高, CO_2 产率越高 (表 2)。灰岩 CO_2 产率最高可达 $2\,452 \text{ m}^3/\text{t}$ 要高出烃类气体的几倍到几十倍。 CO_2 平均产率大小顺序为灰岩 > 泥灰岩 > 钙质泥页岩 > 含钙泥页岩 > 泥页岩 > 固体沥青 (图 3a)。这主要与碳酸

表 2 海相不同碳酸盐含量烃源岩的 CO_2 气、 H_2 气和烃气产率

Table 2 Yields of CO_2 , H_2 and hydrocarbon gas of marine source rock with different carbonate contents

岩性 (样品数 / 个)	TOC 含量 / %	总气产率 / ($\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$)	CO_2 产率 / ($\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$)	H_2 产率 / ($\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$)	烃气产率 / ($\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$)
灰岩 (9)	0.22~2.01	1 589~3 538	683~2 452	417~1 172	71~532
泥灰岩 (7)	0.31~1.80	1 071~1 550	287~728	346~399	187~403
钙质泥页岩 (6)	0.40~11.33	614~1 071	179~690	148~428	47~294
含钙泥页岩 (5)	0.24~29.51	847~1 006	33~388	93~212	120~577
泥页岩 (5)	0.23~35.60	639~658	73~93	112~155	303~334
固体沥青 (1)	70.24	261	44	92	123

图 3 海相烃源岩随碳酸盐含量的增高 CO₂, H₂ 和总气产率 (平均值) 的变化规律Fig 3 Changes of yields of CO₂, H₂ and total gas (average value)

with increasing carbonate contents in marine source rocks

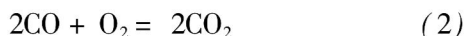
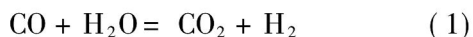
a CO₂; b H₂; c 总产气

盐岩 400~450℃ 的高温裂解有关, 也有部分 CO₂ (主要是 400℃ 以前) 与脱羧基作用等有关。

H₂ 在海陆相成因的天然气中含量一般很低。但是在烃源岩加水热压模拟实验中却生成大量的 H₂, 变化范围也很大 (表 2)。其产率也明显受碳酸盐含量的控制。碳酸盐含量越高, H₂ 产率一般越高。灰岩 H₂ 产率最高可达 1 172 m³/t。H₂ 平均产率大小顺序为灰岩 > 泥灰岩 > 钙质泥页岩 > 含钙泥页岩 > 泥页岩 > 固体沥青 (图 3b)。其形成机理主要有以下几种因素。

1) 碳酸盐岩的催化作用和有机质的热裂解作用。除碳酸盐岩对于酪根生烃过程确实有催化作用之外, 在碳酸钙存在下干酪根中的芳香环易于脱氢缩聚。另外, 在热解过程中不断发生的芳构化作用、有机小分子的聚合作用以及链状烷烃的环化作用都产生大量 H₂。

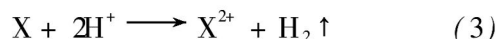
2) 有机碳和水参与了反应。水煤气反应可生成 CO₂, CO 和 H₂。要使水煤气反应连续进行下去, 必须有足够的水蒸气和 O₂。在较高温度下可能发生如下均相水煤气反应:



反应导致气体组成中 CO 和 O₂ 的含量相对较低, CO₂ 含量则高得多。

3) 不锈钢高压釜在高温高压条件下与水反应释放 H₂^[14]。实验中, 无论是含有机质还是仅含无机物的样品, 其气体产物中均有较大比例的 H₂。特别是在以灰岩为介质的原油裂解生烃气的模拟实验中, 即使原油加入量很少 (20 mg), H₂ 的相对含量也高达 28.5%, 绝对量为 65.14 ml。随着原油加入量的增加, H₂ 量呈线性缓慢增加。这就证

明不锈钢高压釜和水确实参与了生成 H₂ 的反应, 可能还是 H₂ 的主要来源。可能存在的反应方程式为:



(3) 式中 X 为置换氢的金属元素。

海相烃源岩的总气体产率随碳酸盐含量的变化受 CO₂ 和 H₂ 产率的影响较大, 与它们的变化趋势基本上相一致。含钙泥页岩的总气体产率高于钙质泥页岩, 这主要与前者烃气产率高相关。平均总产气率是灰岩 > 泥灰岩 > 含钙泥页岩 > 钙质泥页岩 > 泥页岩 > 固体沥青 (图 3c)。

3.2 干酪根烃气产率以含钙泥页岩最高

海相烃源岩加水自然加压温度达到 400℃ 以上 (一般为 500℃) 或烃源岩达到高成熟-过成熟时的总烃气产率随碳酸盐含量的变化并不太明显, 以含钙泥页岩相对较高, 最高为 577 kg/t (表 2), 平均也达到 343 kg/t (图 4a)。其烃气最高产率依次顺序为含钙泥页岩 > 泥页岩 > 灰岩 > 泥灰岩 > 钙质泥页岩 > 固体沥青。这与总产气、CO₂ 和 H₂ 产率随碳酸盐含量的增加而增加并不完全一样。从钙质泥页岩到泥灰岩再到灰岩其变化趋势还是相似的, 即使从泥页岩到含钙泥页岩其变化趋势也是相似的。但是, 含钙泥页岩明显高于钙质泥页岩和泥灰岩, 也高于灰岩和泥页岩 (二者烃气产率相近)。其主要原因是: 1) 海相富烃页岩或富烃源岩主要是指泻湖相或台地凹陷或盆地相的含钙泥页岩 (碳酸盐含量 5% ~ 25%) 或泥页岩 (碳酸盐含量小于 5%)。其有机质丰度相对较高, TOC 含量一般大于 2% (图 4b), 有机质类型多为 II₁-I 型, 生烃能力相对较高。例如, 青藏高

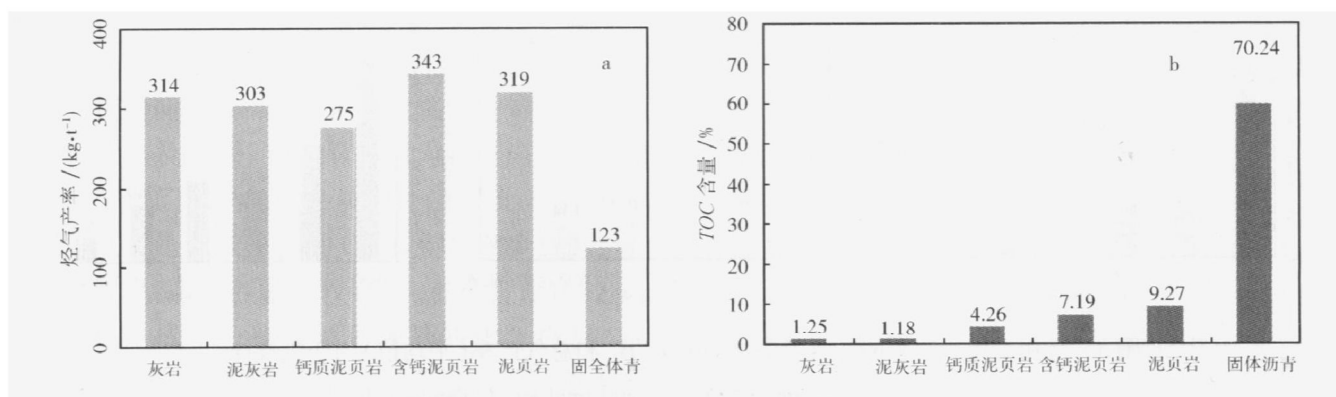


图 4 海相烃源岩随碳酸盐含量增加烃气产率及 TOC 含量 (平均值) 的变化

Fig 4 Changes of hydrocarbon gas generating yield and TOC (average value) with increasing carbonate contents in marine source rocks
a 烃气产率; b TOC 含量

原羌塘盆地 J_2 泻湖相富烃页岩^[4] (劣质油页岩)、柴达木盆地 J_2 富烃页岩^[15]、准噶尔盆地二叠系富烃页岩、我国南方寒武系和志留系盆地相或泻湖相高成熟-过成熟页岩、冀北下马岭和洪水庄泻湖相富烃页岩以及我国东部下第三系和白垩系下统湖泊相内间歇性短期海侵富烃页岩等均属含钙页岩 (碳酸盐含量为 5% ~ 25%)。2) 碳酸盐含量高的烃源岩对于干酪根的生排烃催化能力高于泥质岩。这是因为碳酸盐含量高的烃源岩往往为海相或海侵或水体相对偏咸, 沉积环境为封闭的强还原或 H_2S 环境, 浮游有机质容易保存下来, 有机质类型相对较好 ($II_1 - I$), 模拟 400℃ 以上 (一般为 500℃) 时烃气产率也相对较高。3) 人工配制灰岩和泥岩的加水热压模拟生烃特征为灰岩的烃气产率略高于泥岩^[4]。

但是在自然界中, 烃源岩随上覆沉积厚度的增加温度、压力逐渐升高, 在漫长的地质历史中生成和排出油气。如果在相对较低的地温条件下, 有机质自然演化成烃需要经历 10~40 Ma 或更长的时间。此外, 有机质的演化同时受到温度、压力、时间、矿物组成、含水量以及介质 Eh 值、pH 值等多种因素的影响。因此, 模拟实验结果与自然演化剖面仍存在某些差异。

4 结论

1) 海相烃源岩随碳酸盐含量的增加, 生排总油高峰温度前移, 由泥页岩和含钙页岩的模拟温度 325℃ 降到钙质泥页岩和泥灰岩的模拟温度

300℃ 再降到灰岩的模拟温度 275℃。这主要与碳酸盐对于干酪根生烃催化作用强、浮游藻类更容易早期生油和干酪根较多杂原子裂解能量相对较低等有关。固体沥青的模拟生排总油高峰温度为 400℃, 生烃催化作用最弱。

2) 海相烃源岩的排油效率随碳酸盐含量的增加而增大, 从泥页岩的平均 24% 左右逐渐增加到灰岩的 33% 左右。固体沥青排油效率也相对较高, 主要是因为粘土对油的吸附作用要大于碳酸盐。

3) 海相烃源岩总油、气携油、残留油、总烃及烃气产率以含钙泥页岩最高, 主要是因为含钙泥页岩多为封闭强还原环境下形成的富烃页岩, 生烃能力相对较强。但是, 海相烃源岩从钙质泥页岩到泥灰岩再到灰岩或从泥页岩到含钙泥页岩, 随碳酸盐含量的增加其总油、气携油、残留油、烃气及总烃产率也是增加的, 主要是由于碳酸盐对于干酪根的催化作用强和对烃类再裂解、吸附作用弱的缘故。这已经得到人工配制灰岩和泥岩的加水热压生烃模拟实验的证实。

4) 海相烃源岩中碳酸盐对于干酪根生烃确实有催化作用, 可能是 α -碳原子形成自由基的催化反应机理, 更容易形成未熟-低熟稠油藏。

5) 海相烃源岩随碳酸盐含量的增加总产气、 CO_2 和 H_2 产率逐渐增高。 CO_2 产率高主要与碳酸盐岩 400~450℃ 的高温裂解有关, 也有部分 CO_2 (主要是 400℃ 以前) 与脱羧基作用等有关。 H_2 产率高主要与有机质热裂解、碳酸盐催化、有机碳和水参与的均相水煤气反应以及高压釜与水

反应释放 H_2 等有关。

参 考 文 献

- 吉门 H M. 灰岩中的有机质 [A]. 见: 甘肃省石油地质所, 编. 石油地质学译文集 (第三集) [C]. 北京: 科学出版社, 1962 175~ 183
Jinan H M. Organic matter in limestone [A]. In: Institute of Petroleum Geology of Gansu Province, ed. Translated corpus of petroleum geology (third volume) [C]. Beijing: Sciences Press 1962 175~ 183
- 郭立言. 生油岩热解快速定量评价 [M]. 北京: 科学出版社, 1986 124~ 125
Wu Liyan. Pyrolysis rapid quantitative evaluation of source rocks [M]. Beijing: Sciences Press 1986 124~ 125
- 刘宝泉, 蔡冰, 方杰. 上元古界下马岭组页岩干酪根的油气生成模拟实验 [J]. 石油实验地质, 1990 12(2): 147~ 160
Liu Baoquan, Cai Bing, Fang Jie. A simulation experiment of petroleum origin on kerogen from shales of the Lower Xiaoling Formation in the Proterozoic [J]. Petroleum Geology & Experiment 1990 12(2): 147~ 160
- 赵政璋, 秦建中, 许怀先, 等. 青藏高原海相烃源岩的油气生成 [M]. 北京: 科学出版社, 2000 101~ 212
Zhao Zhengzhang, Qin Jianzhong, Xu Huaxian, et al. Oil and gas generation from marine source rocks in Qinghai-Xizang Plateau [M]. Beijing: Sciences Press 2000 101~ 212
- 秦建中. 中国烃源岩 [M]. 北京: 科学出版社, 2005 111~ 248
Qin Jianzhong. Source rocks in China [M]. Beijing: Sciences Press 2005 111~ 248
- 秦建中, 刘井旺, 刘宝泉, 等. 加温时间、加水量对模拟实验油气产率及地化参数的影响 [M]. 石油实验地质, 2002 24(2): 152~ 157
Qin Jianzhong, Liu Jingwang, Liu Baoquan, et al. Hydrocarbon yield and geochemical parameters affected by heating time and added water amount in the simulation test [J]. Petroleum Geology & Experiment 2002 24(2): 152~ 157
- Jones R W. Comparison of carbonate and shale source rocks [A]. In: Palacas J G, ed. Petroleum geochemistry and source rock potential of carbonate rocks [C]. AAPG Studies in Geology 1984 18 163~ 180
- 秦建中, 金聚畅, 刘宝泉. 海相不同类型烃源岩有机质丰度热演化规律 [J]. 石油与天然气地质, 2005 26(2): 177~ 184
Qin Jianzhong, Jin Juchang, Liu Baoquan. Thermal evolution pattern of organic matter abundance in various marine source rocks [J]. Oil & Gas Geology, 2005 26(2): 177~ 184
- 秦建中, 刘宝泉. 海相不同类型烃源岩生排烃模式研究 [J]. 石油实验地质, 2005 27(1): 74~ 80
Qin Jianzhong, Liu Baoquan. Models of hydrocarbon generation and expulsion from various marine source rocks [J]. Petroleum Geology & Experiment 2005 27(1): 74~ 80
- 陈义才, 沈忠民, 黄泽光, 等. 碳酸盐烃源岩排烃模拟模型及应用——以鄂尔多斯盆地奥陶系马家沟组为例 [J]. 石油与天然气地质, 2002 23(3): 203~ 206
Chen Yicai, Shen Zhongmin, Huang Zeguang, et al. Modeling model for hydrocarbon expulsion in carbonate source rocks and its application in practice example from the Majiagou Formation of Ordovician in Ordos basin [J]. Oil & Gas Geology, 2002 23(3): 203~ 206
- 秦建中, 刘宝泉, 国建英, 等. 关于碳酸盐烃源岩的评价标准 [J]. 石油实验地质, 2004 26(3): 281~ 286
Qin Jianzhong, Liu Baoquan, Guo Jianying, et al. Discussion on the evaluation standards of carbonate source rocks [J]. Petroleum Geology & Experiment 2004 26(3): 281~ 286
- 郭彤楼, 田海芹. 南方中-古生界油气勘探的若干地质问题及对策 [J]. 石油与天然气地质, 2002 23(3): 244~ 247
Guo Tonglou, Tian Haiqin. Several geological issues about Mesozoic-Paleozoic oil and gas prospecting in southern China and the way of how to deal with [J]. Oil & Gas Geology, 2002 23(3): 244~ 247
- 王英民. 海相改造残留盆地的地质特征和勘探前景 [J]. 石油与天然气地质, 2000 21(1): 28~ 32
Wang Yingmin. Geological characters and exploration prospects of reformed-residual basin [J]. Oil & Gas Geology, 2000 21(1): 28~ 32
- 马素萍, 贺建桥, 汤渭, 等. 高压釜对加水模拟实验中氢产物的影响 [J]. 沉积学报, 2003 21(4): 713~ 716
Ma Suping, He Jianqiao, Tang Wei, et al. The influence of high-pressure autoclave on hydrogen product during hydrous simulation experiment [J]. Acta Sedimentologica Sinica 2003 21(4): 713~ 716
- 王玉华, 侯启军, 孙德君, 等. 柴达木盆地北缘地区中生代地层油气生成与资源评价 [M]. 北京: 科学出版社, 2004 99~ 274
Wang Yuhua, Hou Qijun, Sun Dejun, et al. Hydrocarbon generation and resource evaluation of Mesozoic-Cenozoic in northern edge of Qaidam basin [M]. Beijing: Sciences Press 2004 99~ 274

(编辑 李 军)