

碳酸盐岩生烃机制及“三段式”成烃模式研究*

王兆云 程克明

(石油勘探开发科学研究院, 北京 100083)

摘要 碳酸盐岩有别于碎屑岩的成岩机理和过程决定了其含有多种赋存状态的有机质。大量碳酸盐岩样品的有机岩石学观察和有机地球化学分析均证实了不同赋存状态有机质的存在。通过对热模拟实验样品中不同赋存状态可溶有机质的产率、地球化学特征研究及其对比, 表明不同赋存状态有机质在不同演化阶段对成烃的贡献不同, 由此提出了碳酸盐烃源岩的“三段式”生烃模式, 即早期的生物大分子解聚生烃阶段、中期的干酪根热降解生烃阶段以及高演化阶段碳酸盐岩包裹体有机质的大量生烃阶段。

关键词 碳酸盐岩 赋存状态 生烃机制 “三段式”生烃模式

法国著名地球化学家 Tissot 等于 70 年代初提出的“干酪根晚期热降解生烃”的理论模式揭示了常规石油与天然气的形成、演化与分布规律, 按照这一理论模式, 烃源岩中的干酪根埋藏成熟达到生烃门限($R_o = 0.5\%$)后开始生油, 在生油窗范围($R_o = 0.5\% \sim 1.3\%$)内大量生油。此理论有效地指导着我国近 20 年来的油气勘探工作。但随着研究工作的深入以及深海钻探工程的实施, 发现油气的生成范围远较上述的生油窗范围宽得多, 如国际深海钻探计划(DSDP)在个别钻孔的岩芯中发现未熟石油, 我国煤系地层和海相碳酸盐岩地区广泛发现未熟和高熟石油, 可见这是普遍存在的现象。

1 碳酸盐岩的成岩作用决定着有机质的不同赋存状态

碳酸盐及有机质在沉积过程中, 无论有机残体还是溶解有机质和颗粒有机质通过各种沉积途径均以分散状态散布在碳酸盐沉积物中, 这种有机质叫分散有机质^[1]。随着碳酸盐沉积物成岩作用的发生^[2], 在成岩的压实、压溶、胶结和重结晶各个阶段, 碳酸盐沉积物的组构发生了变化, 导致其周边的分散有机质的赋存状态亦发生了改变。在重结晶时, 碳酸盐的晶格质点有可能被有机质的质点代替或在碳酸盐晶格缺陷和窝穴处充填有各种状态的有机质(气、液、固态, 包括生物沥青大分子、生物沥青大分子解聚生成的烃等), 后被结晶的碳酸盐晶体完全包裹, 这种赋存状态的有机质称包裹体有机质(图 1), 由此可见, 碳酸盐岩中有机质的赋存状态不同于碎屑岩, 前者除分散有机质外, 还存在包裹体有机质。

值得注意的是在碳酸盐活跃的成岩过程中, 碳酸盐的溶解-结晶-溶解-再结晶过程反复发生, 使不同赋存状态的有机质相互转化。

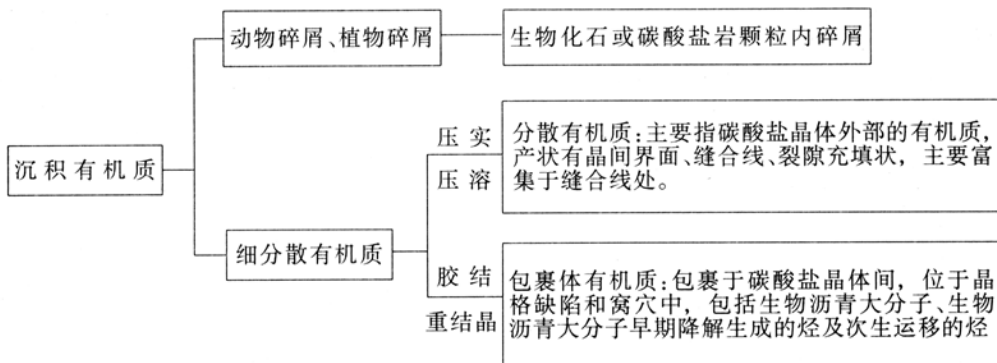


图1 碳酸盐岩的成岩作用决定着有机质的不同赋存状态

2 碳酸盐岩中不同赋存状态有机质的地球化学特征及对比

大量碳酸盐岩样品(采自陕甘宁、四川、塔里木、华北等地区,时代从寒武纪至石炭纪)的 Rock-eval 分析、沥青 A、沥青 C 含量及族组成分析、饱和烃的 GC, GC-MS 分析等均反映了不同赋存状态有机质的地球化学特征是不同的。

2.1 Rock-eval 分析

碳酸盐岩样品的 Rock-eval 热解烃峰 S_2 为多峰型,多数样品统计结果各出峰温度段分别为 400~440℃, 500℃左右和 600℃左右。对此我们解释为由于碳酸盐岩中有机质热解成烃不仅包括分散有机质的热解成烃,还包括包裹体有机质的热解成烃。其中分散有机质热解成烃过程与碎屑岩的无显著区别,出峰温度的高低决定于碳酸盐岩所经历的热演化历史;而包裹体有机质热解成烃不仅受包裹体内有机质性质的影响,还受包体形成时的温度、物化条件的制约,因包裹体有机质热解成烃需包体破裂后方能实现,而上述两个因素共同决定了包裹体破裂的温度,另外包裹体破裂后,使一些重烃和不溶有机质成为分散有机质,经历着分散有机质的热解成烃过程,因此,包裹体有机质热解峰复杂,温度展布范围宽,是造成 S_2 多峰的主要原因。

2.2 沥青 A、沥青 C 含量及族组成分析

35 块样品的统计结果表明沥青 A 含量变化很大,从 0.00nn%~0. nnn%,平均为 0.029 4%;沥青 C 多数为 0.00nn%,平均含量为 0.005 7%,前者大约为后者的 5 倍(图 2(a))。族组成分析结果表明沥青 A 较沥青 C 富含饱和烃,沥青 A 的饱/芳比值多数大于 1,而沥青 C 则以小于 1 为主(图 2(b)),反映二者的族组成差异。

2.3 GC 分析

沥青 A、沥青 C 饱和烃气相色谱图的总体面貌是沥青 A 正构烷烃碳数分布 $n_{C_{14}}$ 至 $n_{C_{38}}$,多数 $n_{C_{15}}$ 至 $n_{C_{35}}$;峰型可分为两种,一种为双峰型,前峰主峰碳 $n_{C_{18}}$,后峰主峰碳 $n_{C_{26}}$,另一种为单峰型,主峰碳数 $n_{C_{18}} \sim n_{C_{20}}$ 。沥青 C 正构烷烃碳数分布 $n_{C_{15}}$ 至 $n_{C_{35}}$,多数从 $n_{C_{15}}$ 至 $n_{C_{31}}$,主峰碳 $n_{C_{18}}$ 或 $n_{C_{20}}$,以轻烃($< n_{C_{21}}$)为主;亦有极少数样品的沥青 C 正构烷烃分布呈双峰型,前峰主峰碳 $n_{C_{18}}$,后峰主峰碳 $n_{C_{32}}$ 。

沥青 A、沥青 C 正构烷烃呈现偶碳优势(图 2(c)),后者的 OEP 值(15 个样品,平均值 0.74)大多小于前者的(平均值 0.91);沥青 A、沥青 C 均呈现高植烷优势,多数样品 Pr/Ph 值小于 1,二者 Pr/Ph 平均值均为 0.79(图 2(d))。

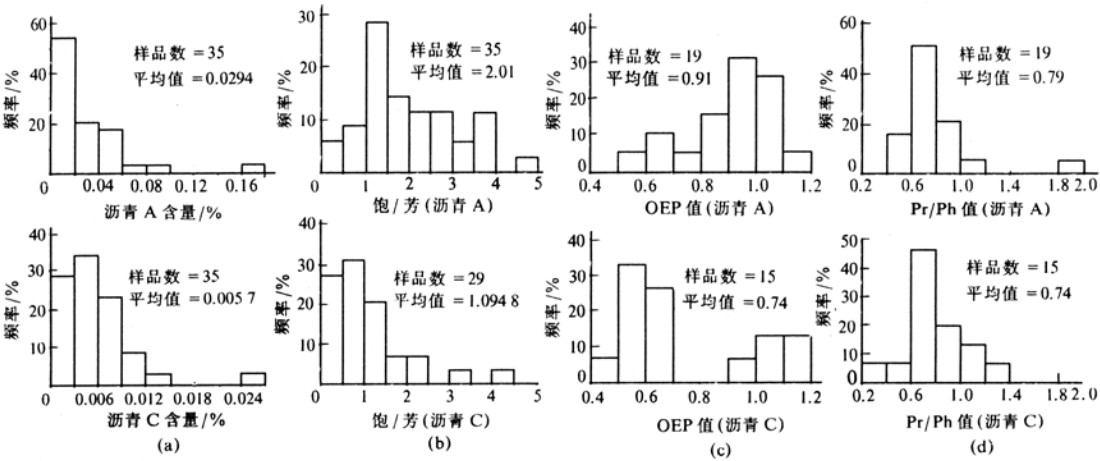


图 2 沥青 A、沥青 C 含量及其有机地球化学特征比较

2.4 GC-MS 分析

沥青 A、沥青 C 中均检出了丰富的、种类繁多的生物标志物。甾烷化合物包括孕甾烷和升孕甾烷、重排甾烷和规则甾烷。规则甾烷 C₂₇, C₂₈, C₂₉呈不对称 V 字型分布,以 C₂₉甾烷占优势,含量变化于 40%~60%,C₂₇,C₂₈甾烷含量变化于 20%~30%;长链三环萜烷碳数分布从 C₁₉至 C₃₀,样品普遍具有高丰度 C₂₃三环萜烷的特征。藿烷类化合物碳数分布范围 C₂₇~C₃₅。另外所有样品中均检出了长链类异戊二烯烷烃和 β-胡萝卜素^[3],其中规则类异戊二烯烷烃碳数范围 C₂₁~C₄₀,头对头类异戊二烯烷烃碳数分布 C₃₀~C₄₀,还检出色烯(C₃₀)和番茄红素(C₄₀)。沥青 A、C 生物标志物分布的相似性反映了其相同的母质来源。

2.5 小结

从有机质存在的微环境体系分析,由于包裹体有机质受碳酸盐矿物的包裹而处于一个微小的封闭体系,体系内的有机、无机化学组成、压力等物理化学条件与分散有机质所处的环境体系不同,因此二者的热降解生烃、油的二次裂化等过程发生在不同的演化阶段,从而导致了沥青 A、沥青 C 总体地球化学特征的不同。

3 热模拟实验反映的生烃过程

为了进一步探索碳酸盐岩中不同赋存状态有机质在不同演化阶段对生烃的贡献,我们进行了泥灰岩的热模拟实验研究,样品采自山西河曲磁窑沟地区太原组,其地球化学特征列于表 1。实验采用低温长时间加水实验方法,实验方案和操作过程见文献[4]。

表 1 模拟实验样品基础地球化学特征

样品	层位	有机碳/%	碳酸盐/%	R _o /%	I _H /mg·g ⁻¹ ·Corg ⁻¹	I _o /mg·g ⁻¹ ·Corg ⁻¹	S ₁ /mg·g ⁻¹	S ₂ /mg·g ⁻¹
山西河曲	C ₃₁	4.75	50.7	0.64	502	39	0.66	23.86

3.1 不同赋存状态可溶有机质的产率变化特征

实验结果各部分液态烃的产率见图 3,热解油是指在 290~300℃ 温度下取气时用冷阱冷

凝下的液态烃,相当于排出的烃,酸溶有机质 M 指在氯仿沥青 C 提取过程中,当用 6% 的盐酸酸解碳酸盐矿物时酸液中的有机质(用氯仿多次萃取)¹⁾。图 3 显示了沥青 C 和酸溶有机质 M 的产率在高演化阶段有增大的趋势。

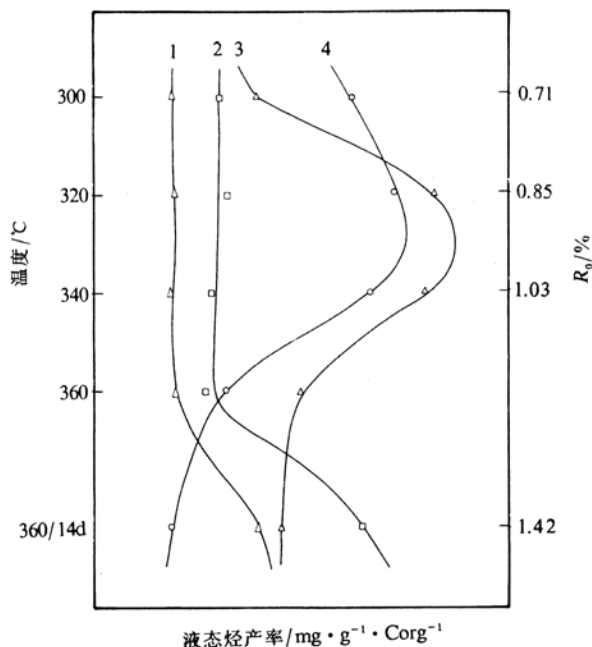


图 3 各部分液态烃的产率曲线

1——酸溶有机质 M, 2——沥青 C, 3——热解油 H, 4——沥青 A

3.2 碳酸盐烃源岩生烃过程及三段式生烃模式

由于碳酸盐岩中存在多种赋存状态的有机质,而有机质的演化和生烃与其赋存状态紧密相关,通过热模拟和自然演化系列样品的研究,碳酸盐烃源岩的生烃过程可概况为 3 个阶段:

(1)碳酸盐岩中大量富含类脂组分有机质的早期生烃阶段:碳酸盐岩中的有机质基本来源于藻类等低等水生生物和细菌,由蛋白质、糖类和类脂物组成,其中,蛋白质和糖类易于分解,故保留下来的主要是成烃潜力很高的类脂物。这些富含类脂物的有机质在微生物作用下可以不经过干酪根阶段而在较低的温度下直接降解成烃形成未熟油。大量国内外有关碳酸盐近(现)代沉积的研究文献^[5,6]表明未成熟碳酸盐岩具有高产率的可抽提有机质, Powell^[7]对此的解释是:这种特征似乎反映了极还原的环境条件,在此条件下聚合作用的程度被延迟了,即生物沥青大分子向地质聚合物的转化被延迟了,部分生物沥青大分子在早期演化阶段(成岩作用阶段)直接降解生烃。

(2)干酪根的大量热降解生烃:分散不溶有机质干酪根的热降解生烃是碳酸盐岩中有机质生烃的主要贡献组分,见模拟实验沥青 A 的产率曲线,在生油窗范围内产率最大。

(3)高演化阶段包裹体有机质的大量生烃阶段:热模拟实验结果反映了在高演化阶段包裹体有机质的大量生烃特点,沥青 C 的产率(包括酸溶有机质 M)显著变化,化学组成也发生了

1) 王兆云. 碳酸盐岩成烃机制及演化特征研究. 博士论文, 1994

变化,饱和烃中重烃含量增多,这与碳酸盐岩包裹体中生物沥青大分子、结合沥青等大量热降解生烃有关¹⁾。需要指出的是,由于碳酸盐岩活跃的岩石化学作用使包裹体有机质的成烃演化非常复杂,某些包裹有机质在未达到使其生烃的热力作用下由于化学作用的影响或异常压力的影响亦使其生烃,从而导致碳酸盐烃源岩生烃的复杂性。

综上所述,碳酸盐烃源岩的生烃过程(包括油和气的生成)是个多阶段连续的过程,分为早期生烃、干酪根大量热降解生烃、碳酸盐矿物包裹体有机质在高演化阶段成烃 3 个主要阶段(图 4),各阶段相互交叉进行。因此,对我国多数较古老地区海相碳酸盐岩的油气勘探,即要

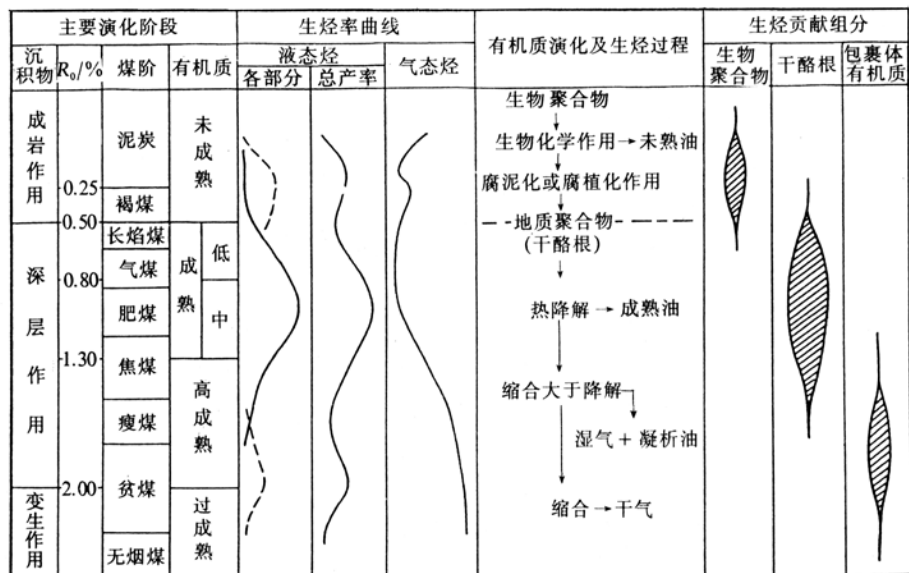


图 4 碳酸盐岩成烃热演化模式图

注意天然气的勘探,同时应注意高熟石油的勘探。

参 考 文 献

- 1 Tissot B P, Welte D P. Petroleum formation and occurrence. New York, Tokyo, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1984. 69~253
- 2 刘宝珊. 沉积岩石学. 北京:地质出版社, 1979. 192~224
- 3 Philp R P. Fossil Fuel Biomarkers-Application and Spectra. Elsevier, 1985
- 4 王兆云,程克明,张柏生,等. 泥灰岩的生、排烃模拟实验研究. 沉积学报, 1996, 14(1): 127~134
- 5 Powell T G, Cook P J. Organic geochemistry of phosphorites: relevance to petroleum genesis. Am Assoc Pet Geol Bull, 1975, 59(4): 618~632
- 6 Claypool G E, Love A H, Maughan E K. Organic geochemistry, incipient metamorphism and oil generation in black shale members of phosphoria formation. Western Interior United States: AAPG Bulletin, 1978, 62(1): 98~120
- 7 Powell T G. Some aspects of the hydrocarbon geochemistry of a middle Devonian barrier-reef complex. Tulsa: AAPG Studies in Geology 18, 1984. 45~61