

晶包有机质——认识碳酸盐岩生油机制的另一侧面

周中毅 范善发 谢觉新

(中国科学院地球化学研究所广州分部)

提要 碳酸盐岩生油岩中常有较多的晶包有机质，它只有当碳酸盐岩生油岩分解或重结晶时才释放出来。某些碳酸盐岩生油岩晶包有机质的含量高于沥青A的含量，晶包有机质的成熟度往往低于沥青A的成熟度。塔里木盆地古生界碳酸盐岩生油岩已过成熟了，却普遍存在晶洞油苗，晶包有机质在过成熟阶段从矿物中释放出来可能是碳酸盐岩成油的另一种方式。

关键词 碳酸盐岩 晶包 有机质 生油

第一作者简介 周中毅 男 56岁 研究员 有机地球化学

国内外石油地球化学家对碳酸盐岩生油评价已做了大量研究，但它仍然是油气评价工作中尚未解决的一个重要问题。碳酸盐岩的有机碳含量较低，但沥青A与有机碳的比值较高，过成熟了的碳酸盐岩中常常存在晶洞油苗。这些有别于页岩生油岩的特点吸引人们继续探讨碳酸盐岩的生油机制。

表1 盐酸处理碳酸盐岩前后可溶有机质(沥青A和沥青C)族组份对比

Table 1 Comparison of gross composition (bitumen A, bitumen C) of extractable organic matter in carbonate rocks treated by HCl

样品	岩性	时代	产地	可溶有机质 (%)	沥青C/沥青A	烷烃 (%)	芳烃 (%)	非烃 (%)	沥青质 (%)
K6	纹层状沥青质泥晶灰岩	P ₂	四川广元	0.196	2.02	10.06	13.62	28.64	47.68
K6HC1				0.396		11.51	9.46	28.27	50.76
付7-3	泥质泥晶灰岩	Tc ₁	四川南部 付7井	0.016	1.19	32.50	17.50	25.00	25.00
付7-3HC1				0.019		30.82	6.21	18.16	44.81
C-115	硅质条带藻白云岩	Zw	北京昌平	0.003	1.33	23.80	30.95	7.16	38.09
C-115HC1				0.004		25.35	21.13	33.80	19.72

十几年前，笔者在任丘油田油源研究中，也研究了下古生界及震旦系碳酸盐岩作为次要油源的可能性。由于碳酸盐岩有机质含量较低，多次抽提才能做油源对比分析。为了提高工作效率，先酸解500克岩样，浓缩后再抽提。在酸解过程中意外发现在酸解后的液面上出现

许多油花。因此,对当时被称之为结合沥青 C 的有机质做了初步研究^①(表 1)。

处于生油高峰的 K6 样品,沥青 C 比沥青 A 还多,处于高成熟和过成熟的碳酸盐岩中沥青 C 少些。族组份对比可以看出沥青 C 中沥青质及非烃的含量较高而芳烃较少,而烷烃基本一致。

以前人们把酸解后的可溶有机质称为结合沥青 C,它应当包括包裹体中的液态烃。这些液态烃包裹体在热解分析时,是在低于 500℃ 时爆破释放。岩石薄片观察到的均匀分布在碳酸盐矿物中发荧光的有机质与矿物晶体有更密切的关系。这类有机质广泛存在于碳酸盐岩中,因此,特称为晶包有机质。

一、碳酸盐岩中的晶包有机质

碳酸盐岩生油岩的荧光薄片,可直接观察到有机质的分布状态。某些生油岩的方解石、白云石中存在有环带状发荧光的有机质,尤以白云石中更为常见。燕山地区震旦系的藻白云岩中,有许多白云石赋存着橙黄色的晶包有机质。这些有机质均匀地分布在某些环带中,矿物中心部分则很纯,不存在晶包有机质。新疆南部中石炭统石灰岩的方解石中也有环带状分布的黄色晶包有机质。南疆第三系个别白云岩中,几乎全部白云石都均匀分布着发黄色荧光的有机质。某些鲕粒中也分布着发黄色、橙色荧光的有机质。

1979 年,叶继芬^②用热解色谱仪研究碳酸盐岩时发现某些样品在 800℃ 左右出现一个特征峰。一般有机液包裹体在加热至 400℃ 前便陆续爆破,所释放的有机物在热解谱图上于 400℃ 前成峰。因此,由热解-氢火焰离子化鉴定器(简称 Py-FID)检测到的特征峰有机质只可能是碳酸盐岩矿物在 800℃ 左右分解,包裹于其中的有机质释放出来的。泥岩生油岩的热解谱图只在 400℃ 前才出现两个峰,分别代表蒸发烃和干酪根降解的烃类,完全不出现 800℃ 左右的特征峰。对陕甘宁盆地中奥陶统石灰岩进行各种化学处理,抽提残样及双氧水处理残样进行 Py-FID 分析只减少和去除了 500℃ 前的有机质,特征峰有机质保持原样。当用盐酸分解碳酸盐岩矿物后才使特征峰消失,但加强了 200—300℃ 的有机质热解反应。燕山地区下寒武统白云质灰岩经双氧水处理后,分选出粒度大于 100μm 及小于 20μm 的样品进行 Py-FID 分析,特征峰大小与样品粒度密切相关。矿物破碎粒度愈细,晶包有机质逸失愈多,特征峰随之变小。现代碳酸盐沉积及生物介壳不存在晶包有机质。

晶包有机质大多赋存于方解石或白云石的环带中,这些环带是成岩某一阶段次生长大所形成。某些白云石在整个矿物中均匀分布着晶包有机质。白云石一般是在成岩作用中形成。在成岩作用中,一方面逐步产生可溶有机质即成油物质,另一方面碳酸盐矿物次生长大或结晶,后者包裹前者,便形成这些晶包有机质。

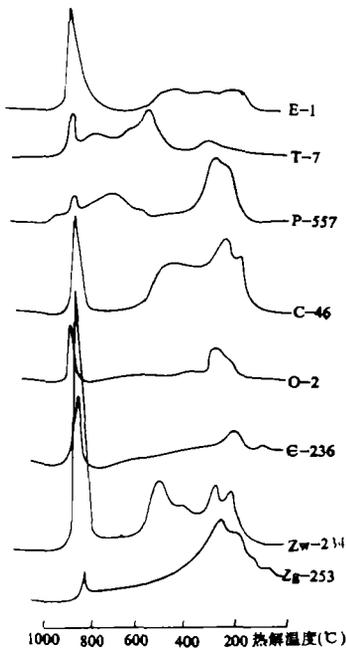
燕山地区震旦系、湘中地区石炭系、南疆地区石炭系及下第三系碳酸盐岩都含有相当多的晶包有机质。图 1 表明成熟度较高的岩石中有较多的蒸发烃(200℃ 左右释出)。某些岩石中有较多的干酪根或固体沥青(400—500℃ 释出)。从这三类有机质热解峰的面积可以大致估计它们的相对含量。这些层位岩样的 Py-FID 图谱表明某些岩石中晶包有机质占有十分

^①周中毅,1977,任丘油源及碳酸盐岩生油问题。

^②叶继芬,1979,岩石中有机质的热解特征及在评价生油岩方面的初步研究。

重要的地位。

二、晶包有机质的性质



E-1 南疆下第三系白云岩; T-7 川南下三叠统泥晶灰岩; P-557 川南下二叠统介屑藻屑灰岩; C-46 湖南下石炭统灰质白云岩; O-2 陕甘宁中奥陶统白云岩; E-236 冀北下寒武统灰质白云岩; Zw-234 冀北震旦系藻白云岩; Zg-253 冀中震旦系藻白云岩。

图1 碳酸盐岩生油岩 Py-FID 谱图

Fig. 1 Py-FID tracings of carbonate source rocks

盐量释放量计算 S-139 和 S-141 释放量正好与原岩量抽提物相当, 而碳酸盐含量较丰富的 S-140 则可释放出原样两倍量的抽提物。

表 2 列出了 S-140 和 S-141 盐酸释放前后有机质中饱和烃的生物标志化合物参数。正烷烃分布、类异戊二烯烷烃以及甾、萜参数都有一个共同的特点, 即盐酸释放的有机质成熟度要低于原岩样有机质成熟度。胡萝卜烷的含量也有同样趋势, 盐酸释放的 β 胡萝卜烷含量高于原岩样。C₂₉ααα 甾烷的 20S / ααα (20S+20R) 比值和 C₃₂ 二升萜烷的 22S /

从碳酸盐岩生油岩 Py-FID 谱图上 500°C 以前峰面积与 800°C 左右峰面积的比值来看, 良好的生油岩往往是后者大于前者。南疆石炭系石灰岩的沥青 A 为 61.5ppm。将抽提干净的样品, 用盐酸分解碳酸盐矿物后, 又可抽提出可溶有机质 (或称晶包可溶有机质) 136ppm。下第三系白云岩的沥青 A 为 43ppm, 而晶包可溶有机质为 102ppm。这些生油岩中都存在着两倍于一般沥青 A 的晶包可溶有机质。因此, 晶包有机质在碳酸盐岩生油评价中应予以足够的重视。

E-1 白云岩的沥青 A 与晶包可溶有机质的红外光谱有明显的差别。晶包可溶有机质缺少 1380cm⁻¹ 的次甲基吸收峰和 720cm⁻¹ 的直链烷基吸收峰, 1460cm⁻¹ 的甲基吸收峰也较弱。但是, 芳核的 745cm⁻¹ 及 1600cm⁻¹ 吸收峰很强, 含氧基团的吸收峰也较强。这说明晶包有机质含有较多的含氧基团及芳香结构而含较少的甲基、次甲基结构。

族组分分析表明, 晶包可溶有机质的特点是烷烃含量较低, 沥青质含量较高。低成熟的 E-1 岩样的这些特点特别明显。

克拉玛依油田风 6 井上二叠统含碳酸盐的凝灰质页岩含有晶包有机质。上二叠统三个样品 S-139、S-140、S-141 含碳酸盐量分别为 15.0%、52.5% 和 27.0%, 按纯碳酸

(22S+22R) 比值都表明盐酸释放的有机质成熟度低于或等于原岩样。

表 2 克拉玛依油田风 6 井二叠系碳酸盐岩盐酸释放前后参数对比

Table 2 Biomarker comparison between Permian carbonate rocks treated and untreated by HCl

样品	正烷烃分布			类异戊二烯烷烃			β 胡萝卜烷	$\alpha\alpha\alpha C_{29}$ 甾烷 (20S) $\frac{20S}{20S+20R}$	三萜烷 ($\alpha\beta$)		
	碳数范围	主峰碳	奇碳优势范围	OEP	$\frac{P_1}{P_4}$	$\frac{P_1}{nC_{17}}$			$\frac{P_4}{nC_{18}}$	$\frac{22S}{22S+22R}$	$\frac{C_{27}+C_{29}}{C_{27}+C_{29}+C_{30}}$
140	$C_{12}-C_{31}$	C_{17}	$C_{21}-C_{29}$ $C_{17}-C_{19}$	1.15	0.98	2.44	4.35	+	0.33	0.57	0.41
140 HCl	$C_{13}-C_{31}$	C_{17} C_{15}	$C_{17}-C_{19}$ $C_{21}-C_{29}$	1.16	0.72	1.89	3.57	++	0.16	0.57	0.37
141	$C_{13}-C_{31}$	C_{17} C_{20}		0.93	0.59	0.75	1.47	+	0.39	0.57	0.54
141 HCl	$C_{12}-C_{31}$	C_{20}	$C_{21}-C_{29}$	1.09	0.54	0.42	0.68	++	0.36	0.57	0.49

* 盛国英, 沈汝浪, 周中毅, 邵玉兰, 1983, 新疆准噶尔盆地生油岩和原油中生物标志化合物及油源对比。

笔者分析了塔里木盆地西北部柯坪地区寒武系—奥陶系碳酸盐岩中的晶包有机质。这些岩石属于高成熟生油岩, 已进入凝析油、湿气阶段。沥青 A 普遍很低。分析结果列于表 3。晶包有机质的数量为沥青 A 数量的两倍左右。

表 3 塔里木盆地柯坪地区下古生界晶包有机质含量

Table 3 Content of enclosed organic matter of Lower Palaeozoic in Keping region

样号	岩性	层位	产地	沥青 A (ppm)	晶包有机质 (pp)	晶包有机质 / 沥青 A
25	灰色泥灰岩	O_{2q}	因干	24	54	2.3
18	灰色灰岩	O_{1q1}	沙依里克	28	77	2.8
24	褐灰色灰岩	O_{1q1}	沙依里克	38	65	1.7
23	褐灰色灰岩	ϵ_{2-3aw}	沙依里克	58	43	0.7
22	灰黑色灰岩	ϵ_{2s}	沙依里克	32	65	2.0
21	灰色灰岩	ϵ_{2s}	沙依里克	21	38	1.8
20	灰色灰岩	ϵ_{1x}	沙依里克	33	65	2.0

柯坪地区下古生界生油岩经历了复杂的热历史和多期生油过程, 在深埋地下时, 已达到凝析油、湿气阶段, 这时形成的晶包有机质的成熟度很高, 正烷烃的主峰碳数较低。这些地层被抬升后, 从邻近的生油岩运移来了二次生油的可溶有机质 (沥青 A), 使这些岩样中的沥青 A 的主峰碳数较大。在这种情况下, 晶包有机质代表了深埋时碳酸盐矿物所包裹的可溶有机质。

三、晶包有机质在碳酸盐岩生油岩评价中的意义

1. 对生油、生气有一定贡献

用高压釜对现代海藻进行热变模拟实验表明, 1000 大气压, 加热 100 小时, 300℃ 左右是处于生油阶段, 450℃ 进入生气阶段。

新疆下第三系 E-1 白云岩岩块置于高压釜内, 分别做了 300℃, 350℃, 400℃, 450℃, 500℃ 一系列人工热变实验。随着热变温度的升高, 岩石从浅灰色变为灰黑色, 含晶包有机质白云石的荧光从桔黄色变为棕红色, 到 500℃ 时荧光消失; 球粒或团粒结构的微晶白云石逐渐重结晶而增大。湘中石炭系灰质白云岩经高温高压热变后, 含晶包有机质白云石的边缘释放出蓝紫色荧光物质。更有意义的是, E-1 岩样热变后, 晶包有机质含量逐渐减少而抽提有机质逐渐增加。450℃, 500℃ 热变岩样还产生类似晶间沥青物质。

进一步把抽提过的 E-1 残样再做热变实验 (1000 大气压, 350℃, 100 小时), 残样热变后重新生出 27ppm 可溶有机质。虽然, 酪根热变后也能产生出一些可溶有机质, 但 E-1 白云岩很纯, 含有机碳 0.1% 左右。岩块的热变试验也说明晶包有机质在热变过程中释放出来。热变产生的可溶有机质的 OEP 值已接近 1。残留于矿物中的晶包有机质的数量仍较大 (95ppm), 这可能是人工热变时间较短, 晶析作用尚不充分之故。值得指出的是, 图 1 中的震旦系雾迷山组藻白云岩产于燕山东段平泉。该岩石的热变沥青反射率为 1.01%, 虽然年代很老, 但仍处于生油阶段。岩样的残余有机碳含量为 0.14%。但含较多晶包有机质, 因此对它的生油生气潜力应引起重视。川南下二叠统生物灰岩和华北震旦系高于庄组 (Z₂) 白云岩均已进入干气阶段, 晶包有机质含量已很少。这些岩石的晶包有机质因热变及重结晶而被释放出来, 转化为固体沥青及较轻的有机组分。

碳酸盐岩的有机质丰度指标低于页岩生油岩, 这是由于碳酸盐岩中的有机质大部分来源于富含脂肪、蛋白质的水生生物, 产烃率很高。碳酸盐矿物对有机质的吸附作用弱, 排烃率高于粘土岩。矿物基质对石油生成和运移作用的人工热解实验表明, 不同矿物对石油重烃的滞留作用强度不同。伊利石所滞留的重烃比方解石高出 5 倍。笔者认为除上述原因外, 碳酸盐矿物晶包有机质也可以提高碳酸盐岩的生油潜力。B. Tissot 把碳酸盐岩的残余有机碳标准定为 0.3%。他指出当生油岩进入变生阶段, 即凝析油或干气阶段, 残余有机碳还将降低两倍, 残余有机碳指标定为 0.1—0.2% 是合乎实际的。这些岩石中的晶包有机质已大大减少, 它们已为生油生气做出了贡献。

碳酸盐中有机质成熟作用的速度慢于页岩。除其它原因外, 晶包有机质的存在也可能是原因之一。它有利于把生油物质保存到较高的成熟阶段。

2. 碳酸盐岩中有机质的成熟作用慢于页岩

笔者对四川二叠系疙瘩状灰岩同一层位中灰岩透镜体及钙质页岩的六对样品进行了成熟度对比研究。结果表明, 灰岩与钙质页岩的正构烷烃奇碳优势比值有明显差别, 灰岩的 CPI 值为 2.06, 钙质页岩为 1.47。六对样品中灰岩的自由基浓度都低于页岩, 这证明灰岩中有机质的成熟度都比页岩中有机质的成熟度要低一些。灰岩中的有机质在地质营力作用下向两极分异 (固体沥青、甲烷) 的速度慢于页岩。

卞良樵¹对浙江和湖北等地若干对二叠系泥岩和碳酸盐岩进行了热解生油评价分析, 他选用的样品每对均采用几乎相等的深度(最大相距不过0.1m)。它们的沉积环境和经受的热力条件相同。但是, 这些样品中, 泥岩的最高热解温度(T_{max})明显高于碳酸盐岩。

Price, L.C., (1985)也报道了类似的研究结果。威利斯顿盆某井上部 R^0 值与深度呈良好的线性关系, 相关系数达0.95。其岩性以页岩及泥岩为主。该井的下部地层以碳酸盐岩为主, 它们的 R^0 出乎意料地下降, 这说明碳酸盐岩地层中有机质的成熟度比上覆地层中页岩的还要低。

3. 在高成熟阶段可生油生气

过成熟碳酸盐岩地层普遍存在晶洞油苗。童箴言和卞良樵(1990)研究了二叠纪—三叠纪三十个过成熟碳酸盐岩样, 干酪根热解分析表明, 这些岩样均已进入过成熟阶段, 但是可溶有机质还处于生油阶段。

塔里木盆地柯坪地区下奥陶统上丘里塔格群碳酸盐岩和库鲁克塔格地区雅尔当山寒武系和奥陶系碳酸盐岩含有晶洞油苗。晶洞油苗在塔里木盆地寒武系和奥陶系碳酸盐岩中普遍存在。

塔里木盆地柯坪地区下奥陶统灰岩 X79 和下寒武统灰岩 X82 的成熟度分别相当于 R^0 为 1.3% 和 1.8%, 均已进入过成熟阶段。这两个样品的晶包有机质含量分别是沥青 A 的 17% 和 38%。高成熟度的碳酸盐岩中晶包有机质含量较低, 可能是由于晶包有机质发生晶析作用, 从碳酸盐中析出, 转化为沥青 A。可以认为晶包有机质在高成熟阶段对成油有贡献。

高成熟阶段碳酸盐岩晶包有机质和沥青 A 的烷烃/芳烃的值接近, X82 的晶包有机质和沥青 A 的烷烃/芳烃的值分别为 9.4 和 9.7。晶包有机质的正烷烃分布与沥青 A 的正烷烃分布相似, 晶包有机质的 Pr/Ph 值比沥青 A 低的多, X79 和 X82 晶包有机质的 Pr/Ph 值比相应的沥青 A 的 Pr/Ph 值降低一倍(表 4)。

表 4 塔里木高成熟碳酸盐岩沥青 A 和晶包有机质的含量和生物标志化合物

Table 4 Contents and biomarkers of extractable organic matter and enclosed organic matter in super

matrue carbonate rocks

样号	有机质	含量 (ppm)	$\frac{P_r}{P_A}$	五环三萜烷			C_{29} 甾烷	
				$C_{12} \frac{22S}{22R+22S}$	$\frac{T_s}{T_m}$	$\frac{C_{29}\alpha\beta}{C_{30}\alpha\beta}$	$\frac{20S}{20R+20S}$	$\frac{\beta\beta}{\alpha\alpha+\beta\beta}$
79	沥青 A	132	1.31	0.57	0.79	0.53	0.43	0.38
	晶包有机质	23	0.69	0.56	0.53	0.72	0.48	0.45
82	沥青 A	137	2.00	0.65	0.87	0.39	0.49	0.55
	晶包有机质	52	1.16	0.53	1.03	0.48	0.42	0.38

处于高成熟阶段的碳酸盐岩的晶包有机质仍具有较低的成熟度。X82 的成熟度相当于 R^0 为 1.8%, 其晶包有机质的 $C_{32}\alpha\beta$ 的 $22S / (22S+22R)$ 值低达 0.53, C_{29} 甾烷的 $20S /$

¹卞良樵, 1988. 碳酸盐岩与页岩有机质演化的差异及成因探讨。

(20S+20R) 值为 0.42, $\beta\beta / (\alpha\alpha + \beta\beta)$ 值为 0.38, 远低于平衡值。

由于晶包有机质具有较低的成熟度, 处于高成熟阶段的碳酸盐岩, 从晶包有机质析出的可溶有机质使沥青 A 的成熟度降低。X79 的成熟度相当于 R_0 为 1.3%, 其沥青 A $C_{32}\alpha\beta$ 的 $22S / (22S + 22R)$ 比值为 0.57, C_{29} 甾烷的 $20S / (20S + 20R)$ 值为 0.43, 这些化合物尚未被破坏。X79 的沥青 A 的成熟度低于它的固体沥青成熟度。高成熟阶段的碳酸盐岩, 由于晶包有机质的析出, 沥青 A 的成熟度降低。高成熟碳酸盐岩中普遍存在晶洞油苗是由晶包有机质析出的缘故。

由此, 可以设想晶包有机质有它自己的成熟过程及转化为油气的途径。它的成油机制与干酪根的成油机制是不同的。

塔里木盆地深部有大量巨厚的下古生界海相碳酸盐岩, 对晶包有机质成烃机制的研究具有重要的现实意义。

参 考 文 献

- (1) 傅家谟, 1984, 地球化学, 1 期, 1—9 页。
- (2) 周中毅, 贾蓉芬, 1974, 地球化学, 4 期, 278—297 页。
- (3) 周中毅等, 1983, 地球化学, 3 期, 276—284 页。
- (4) Gehman, H.M., 1962, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol.26, p.885—894.
- (5) Hunt, J.M., 1967, *Developments in Sedimentology*, Chilingar, G.V. et al (ed.) Vol.9 (B), p.225—248.
- (6) Price, L.C., 1985, *J.Petrol. Geol.*, Vol.8, p.59—84.
- (7) Tissot, B.P. and D.H. Welte, 1978, *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer-Verlag-Berlin, p.429—470.

Enclosed Organic Matter—Another Aspect of Recognizing Oil-forming Mechanism of Carbonate Rocks

Zhou Zhongyi Fan Shanfa Xie Juexin

(Guangzhou Branch of Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences)

Abstract

The content of organic matter enclosed in carbonate minerals is more abundant than that of extractable organic matter in many carbonate source rock. The maturity of enclosed organic matter is lower generally. Enclosed organic matter contains more abundant asphaltene and non-hydrocarbon compounds than extractable organic matter. Most of enclosed organic matter exist in the rings of calcite and dolomite. These rings is due to secondary growth in a certain stage of diagenesis. During the diagenesis, the soluble organic matter is produced step by step, in the same time, carbonate minerals secondarily grow or recrystallize and enclose soluble organic matter.

The results of simulating experiments under high temperature and pressure show that this kind of organic matter enclosed in carbonate minerals can be released and converted into hydrocarbons. It is an effective

oil-forming material. In addition to the difference of mineral catalytic power, the existence of enclosed organic matter is one of the reasons that the maturing speed of carbonate organic matter is lower than that of shale organic matter.

In supermature stage of carbonate rocks ($R^o > 1.3\%$), soluble organic matter, separating out from enclosed organic matter, makes bitumen A's maturity lower. In the Lower Paleozoic carbonate rocks of TARIM Basin, maturity of bitumen A is lower than solid asphalt's. The $20S / (20R + 20S)$ ratio of C_{29} sterane in bitumen A is 0.43 and $22S / (22S + 22R)$ ratio of $C_{31}17\alpha$ (H), 21β (H) hopane is 0.43. Both of them are lower than their equilibrium values. The solid asphalt reflectance in these carbonate rocks is equal to the vitrinite reflectance of 1.3%. As results of separating of enclosed organic matter, crystal hole oil seeps are widespread in the supermature carbonate rocks.

In supermature stage, enclosed organic matter still can be converted into liquid hydrocarbons. This is another oil-forming mechanism different from the oil-forming mechanism of kerogen. It may be of far reaching importance to recognize this kind of oil-forming mechanism because huge thick-bedded carbonate rocks exist in the deep of the Tarim Basin.