

文章编号: 1000-0550(2000)04-0600-06

碳酸盐岩中不同赋存状态有机质地球 化学特征对比及对成烃的贡献^①

王兆云 程克明

(中国石油股份有限公司石油勘探开发研究院 北京 100083)

摘要 碳酸盐沉积物特殊的成岩机理和过程决定了有机质的复杂赋存状态,在碳酸盐岩中,除分散有机质外,还存在包裹体有机质。在包裹体有机质的提取过程中,当用 6%(质量分数)的盐酸酸解碳酸盐矿物时,又将包裹体中的一部分有机质分离出(部分呈悬浮状态),本文定义为酸溶有机质 I。对这三部分可溶有机质的含量、红外光谱、GC、GC-MS 等分析表明它们的特征是不同的,并且分散有机质和包裹有机质在不同演化阶段对成烃的贡献不同。这为评价碳酸盐岩生烃潜力以及研究碳酸盐岩生烃机制和过程奠定了基础。

关键词 包裹有机质 酸溶有机质 赋存状态 碳酸盐岩

第一作者简介 王兆云 女 1966 年出生 博士 高级工程师 有机地球化学

中图分类号 P593 TE122.1 文献标识码 A

1 引言

由于碳酸盐沉积物的成岩机理和过程有别与碎屑岩^[1],因此在碳酸盐沉积物成岩的各个阶段,尤其是重结晶作用阶段,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。在小晶体重新组合结晶成大晶体时,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及次生运移的烃等),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。因此在碳酸盐岩中,除分散有机质外,还存在包裹体有机质。

通过对我国陕甘宁、四川、塔里木、南华北等盆地数十块碳酸盐岩样品中不同赋存状态可溶有机质的数量对比、红外光谱分析、饱和烃的 GC、GC-MS 分析及对比研究,表明分散有机质和包裹有机质由于所处的微环境不同,其地球化学特征存在着差异。碳酸盐岩中有机质赋存状态的精细研究为正确评价碳酸盐岩的生烃潜力、研究碳酸盐岩的生烃特征奠定了基础。

2 样品特征及实验

选自我国陕甘宁、四川、塔里木、南华北等盆地下古生界海相碳酸盐岩和石炭、二叠系海陆交互环境的灰岩进行研究。下古生界海相碳酸盐岩普遍具有有机质丰度低、热演化程度高、有机质类型好的特点;华

北地区石炭、二叠系灰岩有机质丰度较高, I、II、III 型有机质均有。

碳酸盐岩样品洗净、烘干($< 50\text{ }^{\circ}\text{C}$)后,粉碎至 120 目(0.17 mm)用氯仿抽提液进行索氏抽提,氯仿沥青 A 即为碳酸盐岩中分散可溶有机质;当残渣用 6%(质量分数)的盐酸溶液浸泡、搅拌后,酸液显示了极强的荧光,用乙醚(或氯仿)多次萃取其中有机质,经分液漏斗分离后,这部分定义为酸溶有机质 I;残渣再次用氯仿抽提液进行索氏抽提,为氯仿沥青 C。

3 实验结果与讨论

碳酸盐岩样品的 Rock-eval 分析 S_2 峰与碎屑岩的相比有其特征性;对氯仿沥青 A、酸溶有机质 I、氯仿沥青 C 分别进行专项分析,实验及讨论结果如下。

3.1 碳酸盐岩样品的 Rock-eval 分析 S_2 峰特征

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 $430\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右和 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右(图 1)。对此笔者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

① “八五”国家天然气攻关课题成果

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,包裹体有机质热解烃峰复杂,温度展布范围宽,是造成 S_2 多峰的主要原因。

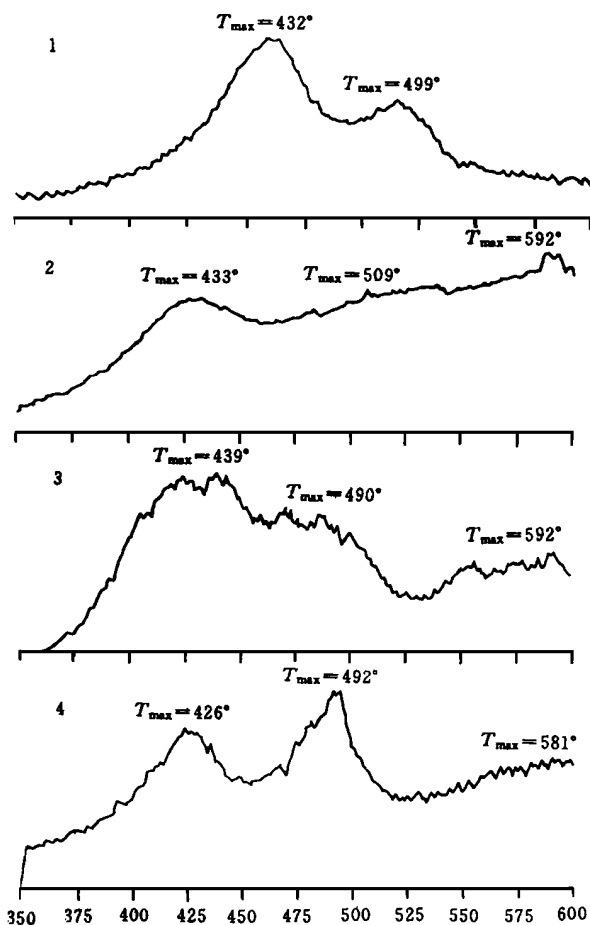


图1 碳酸盐烃源岩 Rock-eval 分析 S_2 多峰特征

1. 华北地区任75井奥陶系灰岩, 3 671 m;
2. 鄂尔多斯盆地陕参1井石炭系灰岩, 3 403 m;
3. 鄂尔多斯盆地城参1井奥陶系灰岩, 3 403 m;
4. 华北地区任813井奥陶系灰岩, 4 203 m

Fig. 1 Multimodel distribution characteristics of S_2 peak of carbonate rocks

3.2 酸溶有机质 I 的红外光谱分析

酸溶有机质 I 的红外光谱(图2)特征为: 表征酚、醇和羧酸中—OH 以及—NH 的伸展振动 $3\ 447\text{ cm}^{-1}$ 峰, 表征醛、酮、酸、酯中—C=O 振动 $1\ 722\text{ cm}^{-1}$ 峰, 表征醚及醇类基团的 C—O 伸缩和醇类的 C—OH 变形振动的 $1\ 200\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰以及表征—OH 伸缩振动的 $1\ 000\sim 1\ 100\text{ cm}^{-1}$ 间的峰、 $1\ 030\text{ cm}^{-1}$ 附近的表征芳基(烷基醚类的 C—O 振动的峰均存在或较高, 另外就是脂链结构的—CH₃、—CH₂、芳核的—C=C—

等振动峰。酸溶有机质 I 归属于碳酸盐岩包裹体中的可溶有机质, 但由于与水的亲和力强而转移到酸液中去, 所以组成上较沥青 C 更富含极性组分。

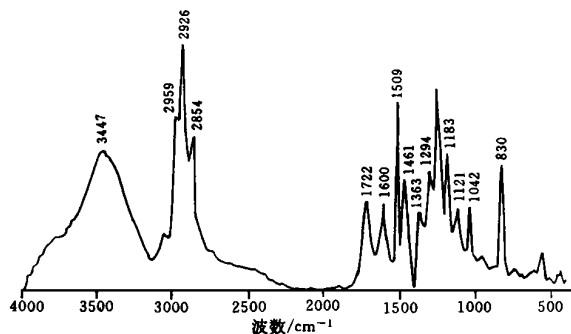


图2 酸溶有机质 I 的红外光谱图

Fig. 2 IR spectrum of acid liquid soluble organic matter I

3.3 沥青 A、沥青 C、酸溶有机质 I 的含量分析与对比

沥青 A 含量变化范围很大, 从 $35\ \mu\text{g/g}$ 至 $1736\ \mu\text{g/g}$, 35 块样品平均含量为 $294\ \mu\text{g/g}$; 沥青 C 平均含量为 $57\ \mu\text{g/g}$, 前者大约为后者的 5 倍。酸溶有机质 I 的含量多数在 $78\ \mu\text{g/g}$ 左右, 部分样品的上述三部分可溶有机质含量列于表 1。酸液中的有机质和沥青 C 均属于碳酸盐岩包裹体中的可溶有机质, 其含量多寡主要受以下三种因素控制: (1)“原生”包裹体有机质含量, 所谓原生包裹体有机质系指碳酸盐岩成岩过程中由于重结晶作用而包裹起来的有机质; (2)“次生”包裹体有机质含量, 次生包裹体是指成岩作用以后在碳酸盐岩裂隙中充填的多期烃类包裹体; (3)包裹体的破坏导致其有机质含量的减小, 由于热演化程度的不断增高, 达到了某些包裹体的破裂温度, 另外包裹体内液态烃向气态烃转化形成的热增压亦促使这种破裂发生。

3.4 GC 分析

部分样品三部分可溶有机质的饱和烃气相色谱图示于图 3, 沥青 A 正构烷烃碳数分布 $n\text{C}_{14}$ 至 $n\text{C}_{38}$, 多数从 $n\text{C}_{15}$ 至 $n\text{C}_{35}$; 峰型可分为两种, 一种为双峰型, 如陕参 1 井石炭、奥陶纪灰岩, 前峰主峰碳 $n\text{C}_{18}$, 后峰主峰碳 $n\text{C}_{26}$, 另一种为单峰型, 如城川 1 井、塔中 1 井样品, 主峰碳数 $n\text{C}_{18}$ 或 $n\text{C}_{20}$ 。沥青 C 正构烷烃碳数分布 $n\text{C}_{15}$ 至 $n\text{C}_{35}$, 多数从 $n\text{C}_{15}$ 至 $n\text{C}_{31}$, 主峰碳 $n\text{C}_{18}$ 或 $n\text{C}_{20}$, 以轻烃($<n\text{C}_{21}$)为主。酸溶有机质饱和烃中富含环烷烃, 环烷烃驼峰明显, 正构烷烃主要为一些低碳数烃且分布不连续。

沥青 A、沥青 C 正构烷烃呈现偶碳优势, 后者的

表1 沥青A、沥青C、酸溶有机质I的含量分析及对比

Table 1 The quantity comparison among the bitumen A, bitumen C and acid liquid soluble organic matter I

样号	CC1-1	CC1-5	SH-1	TZ3-2	TZ3-3	286	263	259	273	278
沥青A($\times 10^{-6}$)	83	111	1 736	159	35	760	323	357	99	67
沥青C($\times 10^{-6}$)	82	39	250	99	17	18	87	118	3	17
酸溶I($\times 10^{-6}$)	75	39	81	250	68	83	99	74	53	81

CC1-1—城川1井, O_1m4 (3 633.8 m), 泥晶灰岩; CC1-5—城川1井, O_1m4 (4 205 m), 灰黑色泥质云岩;

SH-1—四川黄连桥, P_1m , 灰岩; TZ3-2—塔中3井, O (4 296~4 302 m), 灰岩; TZ3-3—塔中3井,

\in (4 997~5 001 m), 灰岩; 南华北地区石炭系太原组(C_2t), 灰岩

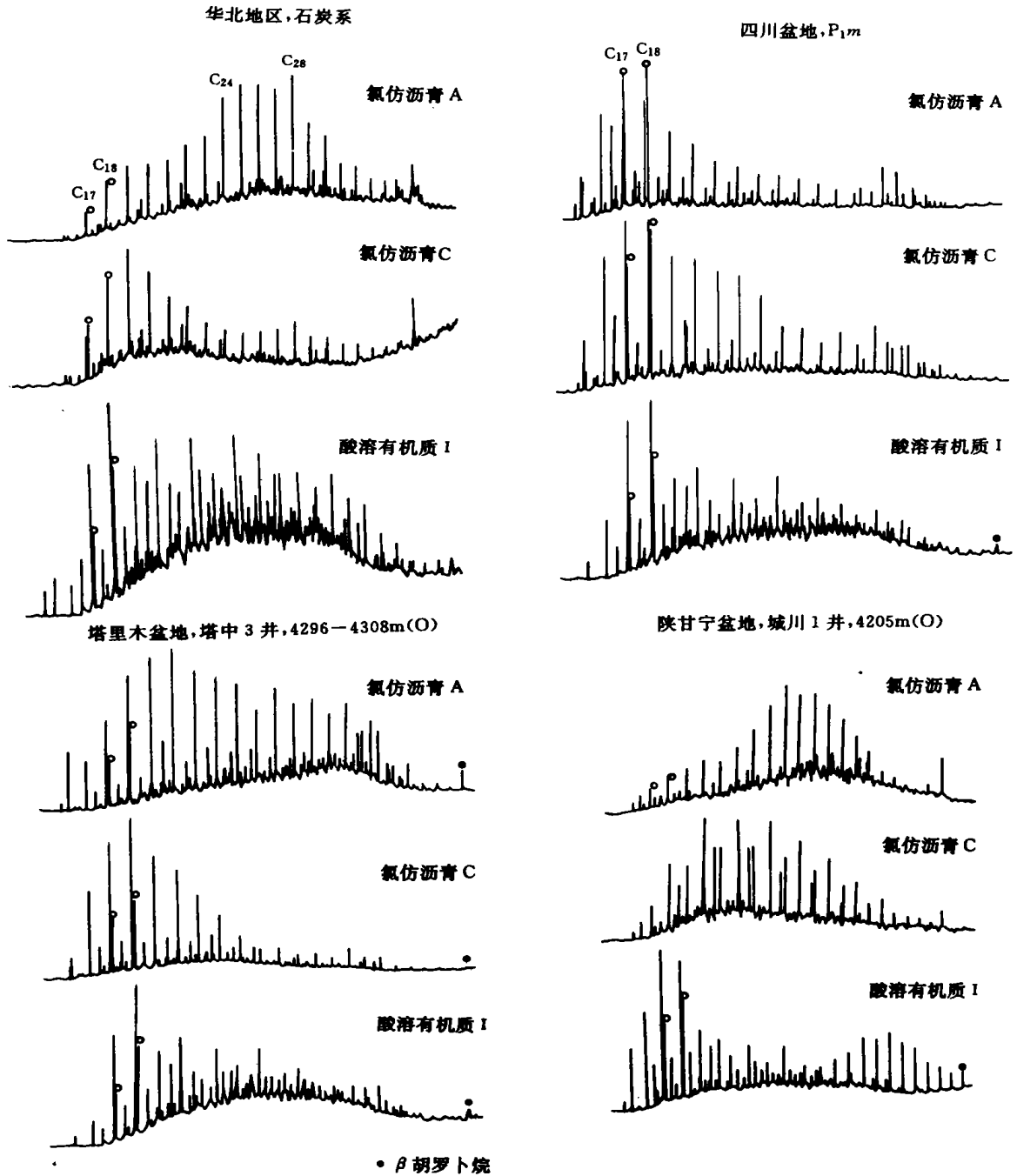


图3 氯仿沥青A、C和酸溶有机质I的饱和烃气相色谱图

Fig. 3 Gas chromatogram of bitumen A, bitumen C and acid liquid soluble organic matter I

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、酸溶有机质 I 均呈现高植烷优势, 多数碳酸盐岩样品普遍具有这种特征, 这与还原环境有关。

3.5 GC-MS 分析

三部分可溶有机质中均检出了丰富的、种类繁多

的生物标志物^[2](图 4)。甾烷化合物包括孕甾烷和升孕甾烷、重排甾烷和规则甾烷, 藿烷类化合物碳数分布范围 C₂₇—C₃₅, 另外还检出长链类异二戊烯烷烃和 β 胡萝卜烷, 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。

规则甾烷 C₂₇、C₂₈、C₂₉ 呈不对称“V 字型”分布, 沥

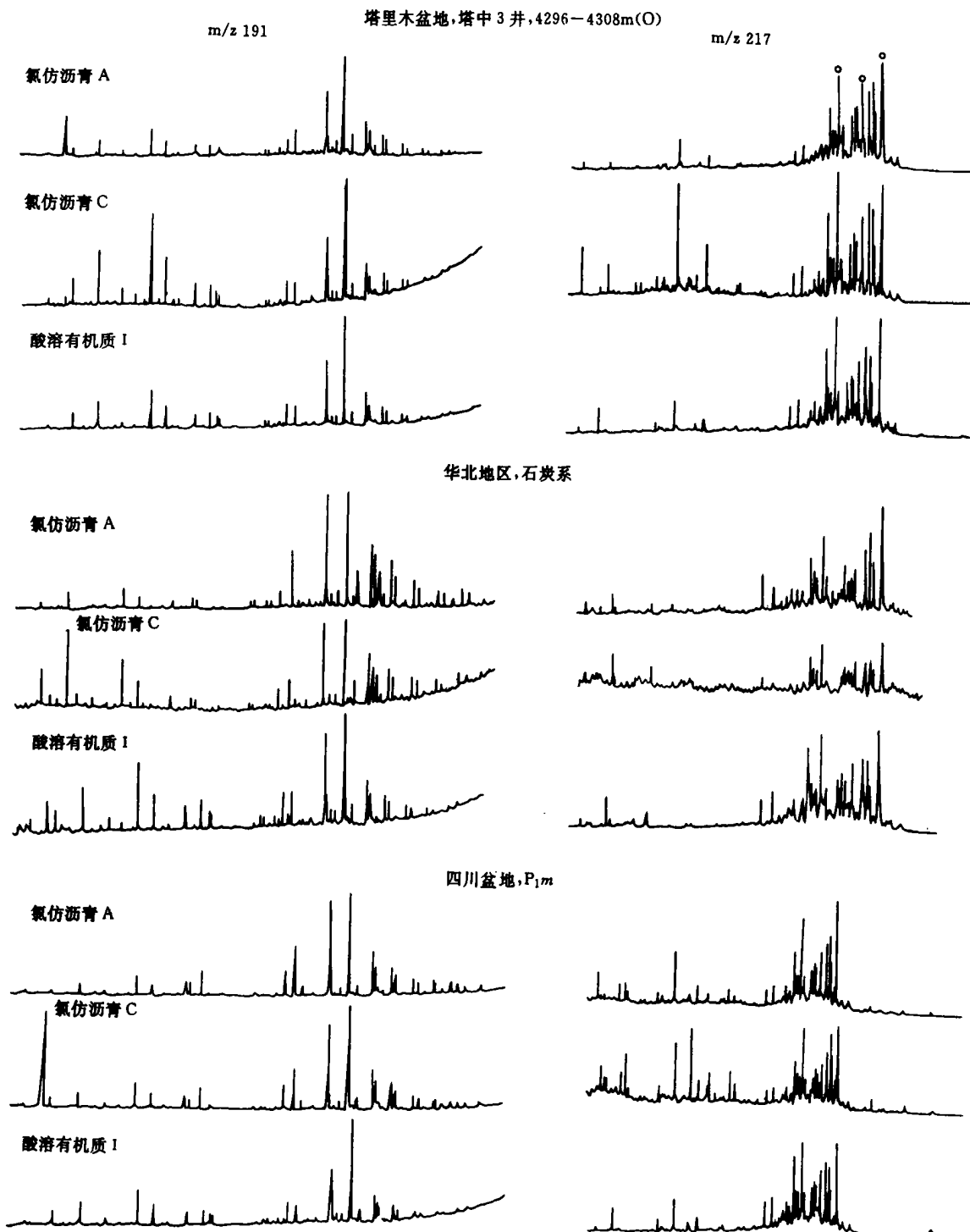


图 4 氯仿沥青 A、C 和酸溶有机质 I 的甾、萜分布图

Fig. 4 Partial mass chromatogram showing the distribution of steroid and terpanoid of bitumen A, bitumen C, acid liquid soluble organic matter I

表 2 部分样品的沥青 A、沥青 C 和酸溶有机质 I 甾、萜化合物成熟度参数对比表

Table 2 Comparison of the maturity parameters of steroid and terpanoid of bitumen A, bitumen C and acid liquid soluble organic matter I

样号	$C_{29}\alpha\alpha S/(S+R)$			$C_{29}(S+R)\frac{\alpha\beta}{\alpha\alpha+\alpha\beta}$			重排甾烷 规则甾烷		
	A	C	M	A	C	M	A	C	M
CC1-5	0.484	0.419	0.473	0.595	0.525	0.472	0.161	0.136	0.175
SH-1	0.442	0.425	0.472	0.575	0.536	0.479	0.112	0.150	0.182
TZ3-2	0.358	0.423	0.462	0.559	0.463	0.474	0.137	0.109	0.159
TZ3-3	0.413	0.452	0.444	0.491	0.479	0.486	0.198	0.123	0.192
286	0.389	0.350	0.476	0.513	0.520	0.474	0.209	0.052	0.212
263	0.440	0.444	0.466	0.504	0.521	0.481	0.083	0.054	0.173
259	0.452	0.439	0.453	0.550	0.516	0.471	0.153	0.128	0.176
样号	Ts/Tm			$C_{30}\beta\alpha/\alpha\beta$			$C_{30}(S+R)$		
	A	C	M	A	C	M	A	C	M
CC1-5	1.049	1.024	1.113	0.118	0.122	0.112	0.595	0.626	0.644
SH-1	0.516	0.552	1.074	0.076	0.095	0.110	0.583	0.609	0.624
TZ3-2	0.704	1.291	1.174	0.065	0.051	0.121	0.603	0.567	0.634
TZ3-3	0.593	0.964	1.023	0.184	0.125	0.481	0.582	0.603	0.619
286	0.312	0.552	0.944	0.126	0.137	0.099	0.594	0.561	0.613
263	0.852	1.073	1.053	0.199	0.125	0.099	0.600	0.596	0.580
259	1.204	1.196	1.120	0.130	0.103	0.103	0.950	0.587	0.607

注: 样号参见表 1

青 A、沥青 C 以 C_{29} 甾烷占优势, 含量变化于 40% ~ 60%, C_{27} 、 C_{28} 甾烷含量变化于 20% ~ 30%; 酸溶有机质中 C_{27} 甾烷丰度与 C_{29} 甾烷大致相等, 两者含量均变化于 30% ~ 40%, 这一点与沥青 A、C 不同, 笔者认为这很可能与运移作用有关, 结构相似的分子, 分子量小的更易活动。重排甾烷与规则甾烷含量(M/Z 217 质量色谱图)之比变化于 0.1 ~ 0.2 范围内。

长链三环萜烷碳数分布从 C_{19} 至 C_{30} , 样品普遍具有高丰度 C_{23} 三环萜的特征。酸溶有机质中长链三环萜烷与藿烷的比值较沥青 A、沥青 C 的高, 反映酸溶有机质活性强的特点。

同一样品三部分可溶有机质的甾、萜烷成熟度指标值有所差别(表 2), 这与所处的微环境体系不同有关。将可溶有机质的甾、萜烷成熟度指标与 Kerogen 的成熟度指标相比, 前者反映的热演化程度明显的小于后者, 如 286、263、259 号样品, Kerogen 的镜质组反射率 R_o 分别为 0.58%、1.12% 和 1.23%, 按泥(页)岩的评价标尺, 镜质体反射率 R_o 为 1.0% 和 1.2% 时, 生物标志物各种构型间的转化已达到平衡^[3], 但在碳酸盐岩中, 由于碳酸盐矿物对有机质的熟化迟滞效应以及各种构型化合物间转化的催化作用较泥岩弱, 结果导致各种生物构型间的转化延续到更高演化

阶段方达到平衡。

4 不同赋存状态有机质对成烃的贡献

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。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^[4], 由此提出了碳酸盐烃源岩的“三段式”生烃模式^[5], 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, 各阶段相互交叉进行。

5 结论

碳酸盐沉积物的成岩机理和过程决定了有机质的复杂赋存状态, 在碳酸盐岩中, 除分散有机质外, 还存在包裹体有机质, 碳酸盐岩 Rock-eval 分析 S_2 呈多峰的特征就反映了这一点。在包裹体有机质的提取过程中, 当用 6%(质量分数)的盐酸酸解碳酸盐矿物时, 又

将包裹体中的一部分有机质分离出, 多数呈悬浮状态, 我们定义为酸溶有机质 I。不同碳酸盐岩样品中酸溶有机质 I 和沥青 C 的含量相差很大, 这受“原生”和“次生”包裹体的数量、包裹体后期形成和破坏的程度所制约。另外, 同一样品分散有机质和包裹体有机质的生物标志物分布特征亦有差异, 这是由于它们所处的微环境不同, 包裹体有机质由于被碳酸盐矿物的包裹而处于一个相对封闭的体系, 其物理化学条件不同, 导致生物标志物的相对含量及成熟度参数等均不同, 最显著的特征是包裹体有机质富含长侧链三环萜烷。碳酸盐岩中不同赋存状态有机质的存在及其地球化学特征的差异决定了碳酸盐岩复杂的生烃机制和过程, 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。

参 考 文 献

- 1 刘宝珺. 沉积岩石学[M]. 北京: 地质出版社, 1979. 192~224
- 2 Philp R P. Fossil Fuel Biomarkers: Application and Spectra[M]. Amsterdam, Elsevier, 1985. 3~42
- 3 Tissot B P, Welte D P. The fate of organic matter in sedimentary basins: Generation of oil and gas. Petroleum Formation and Occurrence [M]. New York: Springer-Verlag, 1984. 69~253
- 4 王兆云, 程克明. 泥灰岩的生、排烃模拟实验研究[J]. 沉积学报, 1996, 14(1): 127~134
- 5 Wang Zhaoyun, Cheng Keming. The hydrocarbon generation mechanism and the three stage type model of hydrocarbon generation for carbonate rocks[J]. Science in China, 1997, 40(3): 232~238

The Organic Geochemical Characteristics Comparison and Contributors of Different Existing State Organic Matter in Carbonate Rocks

WANG Zhao-yun

CHENG Ke-ming

(Research Institute of Petroleum Exploration and Development, CNPC, Beijing 100083)

Abstract

The existing state of organic matter in carbonate rocks not only has dissemination state, but also has inclusion state. The acid liquid soluble organic matter I is also divided while extracting the inclusion organic matter. The analysis of the quantity, IR spectroscopy, GC and GC-MS among the bitumen A, Bitumen C and acid liquid soluble organic matter show that their characteristics are not the same. The results play an important role for evaluating the hydrocarbon production potential and discussing the hydrocarbon generating mechanism and process of carbonate rocks.

Key words acid liquid soluble organic matter existing state inclusion organic matter carbonate rocks