

文章编号: 1000-0550(2007) 02-0298-09

矿物在油气形成过程中的作用

祖小京^{1, 3} 妥进才² 张明峰^{2, 3} 马万云^{2, 3}

(1. 中国科学院广州地球化学研究所 广州 510640 2. 中国科学院地质与地球物理研究所气体地球化学重点实验室 兰州 730000;
3. 中国科学院研究生院 北京 100039)

摘要 模拟实验结果表明, 矿物组成对煤岩样品的模拟实验结果具有很大的影响, 不同的矿物以及同一种矿物在不同的有机质热演化阶段, 对有机质形成石油和天然气的过程均具有非常明显的影响: 高岭土矿物在高温热演化阶段对有机质形成气态烃的过程具有一定的催化能力; 碳酸钙 (CaCO_3) 在中—低热演化阶段能抑制气态物质的形成, 而在较高的热演化阶段则对煤生成气态物质的过程具有一定的催化作用; 四氧化三铁 (Fe_3O_4) 在主要的模拟实验阶段对煤生成气态物质的过程均具有一定的催化作用; 硫化亚铁 (FeS) 在低温热演化阶段对天然气的形成具有一定的抑制作用, 而在高温热演化阶段则对天然气的形成具有较明显的催化作用; 元素硫 (S) 在不同的热演化阶段对天然气的形成过程均具有非常明显的催化作用。矿物介质不仅对气态产物的产率有比较明显的影响, 而且对液态产物的产率也有较明显的影响。模拟实验结果表明: 高岭土和四氧化三铁 (Fe_3O_4) 在中、低温模拟实验阶段对“氯仿沥青 A”的形成具有较明显的催化作用; 硫化亚铁 (FeS) 在整个模拟实验的全过程中对“氯仿沥青 A”的形成均具有明显的催化作用; 碳酸钙 (CaCO_3) 矿物对“氯仿沥青 A”的形成具有明显的抑制作用; 元素硫 (S) 对“氯仿沥青 A”的形成具有非常明显的催化作用。

关键词 模拟实验 煤 矿物 催化作用 抑制作用

第一作者简介 祖小京 男 1966 年出生 高级工程师 地球化学

通讯联系人 妥进才 E-mail: jctud@ns.lzh.ac.cn

中图分类号 P593 **文献标识码** A

1 引言

早在 1915 年 David White 就提出热成熟度是控制烃类分布的最基本的因素, 并指出低的、中等的和高的煤阶 (也就是热成熟度) 分布制约着石油、天然气和非烃的生成。White 从 Appalachian 盆地观察到的上述相关关系, 成为世界石油工业的一个典范。Landes (1970) 在此基础上, 经过补充资料, 提出了热成熟度和油气藏间的关系。Connan 在 1974 年统计了 10 个盆地的钻井资料, 并就油气形成的时间和温度 ($t-T$) 关系发表论文指出: “沉积岩年轻, 则其开始生油的温度就高”^[1]。而后国内外学者纷纷引用, 并作为有机质热成熟生烃的“时间—温度补偿原则”。一方面用以指导油气勘探, 另一方面又作为油气形成热模拟实验的理论基础。Tissot 和 Welte^[2, 3] 等人于 20 世纪 70 年代中后期建立的“干酪根晚期热降解生烃理论”, 揭示了油气的形成、演化和分布规律。按照这一理论, 石油地质学家们建立了分散有机

质的成烃演化剖面, 提出了油气生成的阶段性理论。即:

当 R_o 大于 0.5% (温度约为 60°C) 时, 分散有机质开始形成石油;

当 R_o 为 0.9% 左右 (温度约为 125°C) 时, 分散有机质达到生烃高峰期;

当 R_o 大于 1.35% (温度约为 150°C) 时, 液态石油发生裂解, 形成凝析油和湿气藏;

当 R_o 为 2.0% 至 4.0% 时, 形成以甲烷为主的干气藏;

当 R_o 大于 4.0% 时, 甲烷也开始遭受到高温的破坏, 与此同时, 岩石开始进入变质作用阶段, 有机质转变成石墨。

不难看出, 目前流行的用于指导世界油气勘探工作的主要是这种以温度为基础, 以热演化为尺度建立起来的经典的油气成因理论。其在世界油气勘探工作中一直并且仍在发挥着重要的指导作用。但近年来的研究结果表明, 在油气的形成过程中, 温度起着

非常重要的作用, 但有机—无机相互作用不仅是普遍存在的事实, 而且也在其中扮演着十分重要的角色。

关于矿物在有机质成烃演化过程中可能存在催化或迟缓作用的事实已经引起了石油和天然气地球化学家们的广泛关注^[4-15]。有关以矿物和过渡金属元素作为催化介质进行的成烃实验和原油裂解实验为数也不少^[6-16-31]。但由于不同的研究者所采用的研究方法和实验体系的差别, 所得到的研究结果也存在很大的差别。Espitalie 等^[6]的研究结果表明, 碳酸盐和硅酸盐可减少干酪根的产油量, 但却能增加 $C_1 \sim C_6$ 的产量。Jeong and Patzer^[18]的研究结果表明, 去除油页岩中的碳酸盐后, 裂解产物明显增加了, 而当去除其中的硅酸盐后, 裂解产物则明显减少了。高先志等^[22]对干酪根热解成烃的研究结果表明: 石英、正长石、斜长石、方解石、白云石对热解产物基本没有影响, 而高岭石、伊利石、蒙脱石则对热解产物有较大的影响。Vuceilic 等^[23]的研究结果却表明, 矿物对油页岩有机质的高温裂解催化效应非常低, 主要的有机质变化归因于热而不是催化裂解。由此可见, 由于所采用的研究方法和研究对象的差异, 研究结果也会有非常大的差别。本文采用加水, 加不同矿物介质的模拟实验, 模拟煤在不同温度和不同矿物介质条件下的生烃过程, 结果表明矿物对石油和天然气的形成过程具有明显的影响。

2 样品与实验

本次模拟实验采用的是塔里木盆地库车坳陷阳霞组侏罗系阳霞组的煤样。在煤样中分别加入相当于煤样重量 50% 的高岭土、50% 的碳酸钙 ($CaCO_3$)、20% 的四氧化三铁 (Fe_3O_4)、20% 的硫化亚铁 (FeS)、10% 的元素硫 (S), 以及纯的煤样 (不加任何无机矿物) 等 6 种实验体系, 所有的实验体系中均加入相当于煤样重量 20% 的去离子水, 从而使模拟实验过程在类似于地质体中的含水体系中进行。模拟

实验温度从 250°C 到 600°C, 每隔 50°C 为一个温度点, 共 8 个温度点, 每个温度点上的加热时间均为 72 小时。实验过程中, 各温度点所用的 6 个反应釜 (煤、煤 + 高岭土、煤 + 碳酸钙、煤 + 四氧化三铁 (Fe_3O_4)、煤 + 硫化亚铁 (FeS)、煤 + 元素硫 (S)) 均置于同一个马福炉中进行加热, 以保证该温度点上的所有反应釜所经受的加热条件完全相同, 实验采用累计生烃的方式, 即所有温度点都采用原始煤样一次快速 (1~2h) 升温到所需温度, 这样所得的产物即为原始样品到该温度点的累计产率。实验装置, 详细的实验过程以及模拟实验产物的收集和处理过程参见 Jincai Tuo 等^[32]。

表 1 是本次模拟实验所用的塔里木盆地库车坳陷侏罗系阳霞组煤样的基本地球化学参数。从表中可以看出, 该煤样的有机碳含量为 73.75%, R_o 为 0.76%, 属于低成熟的样品。其有机显微组成中均质镜质体的含量高达 92.4%, 基质镜质体的含量为 4.9%。此外仅含有 2% 的粗粒体和 0.7% 的粘土, 而不含其它类型的有机显微组分。所以该煤样的有机显微组成中几乎只有镜质体组分。因此, 其模拟实验结果对揭示煤系烃源岩中占绝对优势的镜质体的生烃特征和机理具有十分重要的意义。

3 结果和讨论

3.1 温度升高时不同矿物对煤产气率的影响

表 2 给出了库车坳陷阳霞组煤样在不同介质和不同温度模拟实验条件下的气体产物的产率数据。从表中的数据可以看出, 煤在不同的模拟实验条件下其气体物质的产率不仅受模拟实验温度的控制, 而且与体系中的介质环境有很大的关系。在模拟实验温度相同的情况下, 随着介质条件的不同, 气体产率的变化也非常明显。下面分别对等温和不等温的模拟实验条件下, 煤在各种不同的矿物介质作用过程中的气态物质产率变化特征描述如下。

表 1 模拟实验用库车坳陷侏罗系阳霞组 (J₁y) 煤样的基本地球化学参数

Table 1 Basic geochemical data for the coal sample Yangxia Formation, Jurassic Kuche Depression, used in this simulation experiment

热解参数		热解参数		有机质含量和组成			有机显微组成 F%		R_o F%
$T_{max}/^{\circ}C$	420	PI	0.01	有机质含量 F%	“A”族组成 F%		均质镜质体	92.4	0.76
$S_1/(mg/g)$	1.56	S_2/S_3	53.31	TOC	73.75	沥青质	21.98	基质镜质体	4.9
$S_2/(mg/g)$	126.88	PC F%	10.7			饱和烃	9.68	粗粒体	2.0
$S_3/(mg/g)$	2.38	$I_H/(mg/g)$	172	“A”	0.878	非烃	37.71	黏土	0.7
$S_1 + S_2/(mg/g)$	128.44	$I_0/(mg/g)$	3			芳烃	30.63	其他	0

表 2 煤岩在不同温度和介质模拟实验条件下的气体产率变化

Table 2 Comparison showing the gas productivity of the coal sample at different temperatures and with different inorganic minerals

样号	温度 / $^{\circ}\text{C}$	实验条件	气产率 /(m l/g 煤)	样号	温度 / $^{\circ}\text{C}$	实验条件	气产率 /(m l/g 煤)
N250	250	煤	7.30	N450	450	煤	65.47
K250	250	煤+高岭土	8.25	K450	450	煤+高岭土	65.00
Ca250	250	煤+ CaCO_3	1.35	Ca450	450	煤+ CaCO_3	66.20
FO250	250	煤+ Fe_3O_4	10.10	FO450	450	煤+ Fe_3O_4	72.40
FS250	250	煤+ FeS	1.95	FS450	450	煤+ FeS	49.33
S250	250	煤+S	19.45	S450	450	煤+S	96.73
N300	300	煤	3.40	N500	500	煤	215.67
K300	300	煤+高岭土	2.50	K500	500	煤+高岭土	228.60
Ca300	300	煤+ CaCO_3	2.10	Ca500	500	煤+ CaCO_3	230.27
FO300	300	煤+ Fe_3O_4	8.00	FO500	500	煤+ Fe_3O_4	225.53
FS300	300	煤+ FeS	0.75	FS500	500	煤+ FeS	240.00
S300	300	煤+S	30.05	S500	500	煤+S	281.80
N350	350	煤	9.35	N550	550	煤	356.60
K350	350	煤+高岭土	9.10	K550	550	煤+高岭土	370.00
Ca350	350	煤+ CaCO_3	13.35	Ca550	550	煤+ CaCO_3	363.13
FO350	350	煤+ Fe_3O_4	16.70	FO550	550	煤+ Fe_3O_4	316.80
FS350	350	煤+ FeS	15.30	FS550	550	煤+ FeS	401.13
S350	350	煤+S	36.60	S550	550	煤+S	408.20
N400	400	煤	46.73	N600	600	煤	251.40
K400	400	煤+高岭土	42.07	K600	600	煤+高岭土	306.00
Ca400	400	煤+ CaCO_3	32.40	Ca600	600	煤+ CaCO_3	258.80
FO400	400	煤+ Fe_3O_4	41.13	FO600	600	煤+ Fe_3O_4	161.80
FS400	400	煤+ FeS	18.40	FS600	600	煤+ FeS	143.40
S400	400	煤+S	57.73	S600	600	煤+S	307.00

图 1a 是纯煤样品从 250 $^{\circ}\text{C}$ 到 600 $^{\circ}\text{C}$ 随温度升高其产气率的变化关系, 从图中可以看出, 煤样在 350 $^{\circ}\text{C}$ 以前, 气体物质的产率均比较低, 350 $^{\circ}\text{C}$ 时其产气率也只有 9.35 ml/g 煤, 到 400 $^{\circ}\text{C}$ 以后产气率开始急剧增加, 并在 400 $^{\circ}\text{C}$ 时形成一个相对微弱的高峰, 550 $^{\circ}\text{C}$ 时, 煤的产气率达到最大值, 为 356.60 ml/g, 到 600 $^{\circ}\text{C}$ 时煤的产气率又开始下降, 降至 251.40 ml/g, 但 600 $^{\circ}\text{C}$ 时产气率的相对下降可能并不是因为实际的产率下降造成的, 而更可能是因为 600 $^{\circ}\text{C}$ 的高温使得一部分已经形成的气体组分开始发生焦化裂解, 造成部分气体产物被破坏, 从而使得该温度下的产气率表现为下降的趋势。

与高岭土共热的煤随温度升高其产气率变化曲线与纯煤样的产气率变化曲线基本一致(图 1b)。但在高温(500 $^{\circ}\text{C}$ 以后)模拟实验阶段, 与高岭土共热的煤的产气率明显高于相同温度下纯煤的产气率。说明高岭土矿物在高温条件下具有能促使煤产气率升高的能力。也就是说, 高岭土矿物在高温热演化阶段对有机质形成气态烃的过程具有一定的催化能力。

与碳酸钙(CaCO_3)共热的煤(图 1c), 在中—低温(250~400 $^{\circ}\text{C}$)模拟实验条件下其气态物质的产率多低于纯煤的气态物质产率, 而在高温(500~600 $^{\circ}\text{C}$)热模拟阶段, 其气态物质的产率则高于纯煤的产气率。这说明, 碳酸钙(CaCO_3)在中—低热演化阶段能抑制气态物质的形成, 而在较高的热演化阶段则对煤生成气态物质的过程具有一定的催化作用。与 Fe_3O_4 共热的煤(图 1d), 在 250 $^{\circ}\text{C}$ 至 500 $^{\circ}\text{C}$ 各模拟温度点(400 $^{\circ}\text{C}$ 除外)上的产气率均高于相同温度点纯煤的产气率, 而在 550 $^{\circ}\text{C}$ 和 600 $^{\circ}\text{C}$ 两个高温模拟实验点上, 其产气率则显著的低于相同温度点纯煤的产气率。表明 Fe_3O_4 在主要的模拟实验阶段对煤生成气态物质的过程具有一定的催化作用。而高温热模拟阶段, 与 Fe_3O_4 共热的煤的产气率显著的低于相同温度条件下纯煤的产气率, 其主要原因可能仍然是由于 Fe_3O_4 具有较强的催化性能, 从而使得已经形成的天然气优先遭受裂解破坏, 造成其产气率低于相同温度条件下不加 Fe_3O_4 的煤的产气率。

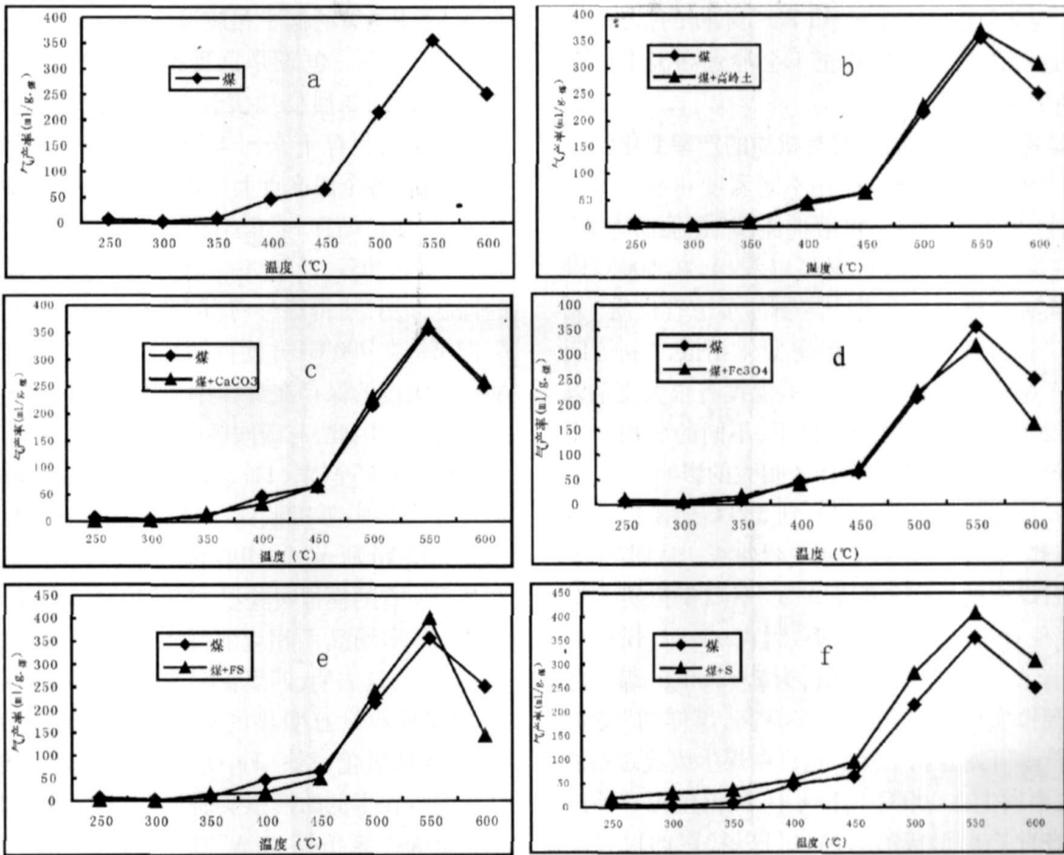


图 1 温度升高时不同矿物对煤产气率的影响

Fig 1 Comparison showing the influences on the gas productivity of the coal sample at different temperature caused by different minerals

与硫化亚铁 (FeS) 共热的煤 (图 1e), 在 250°C 至 450°C 各模拟温度点 (350°C 除外) 上的产气率均低于相同温度点纯煤的产气率, 而在 500°C 和 550°C 两个温度点上的产气率则明显的高于相同温度点上纯煤的产气率。到 600°C 时其产气率又显著的低于该温度点纯煤的产气率。表明, 硫化亚铁 (FeS) 在低温热演化阶段对天然气的形成具有一定的抑制作用, 而在高温热演化阶段则对天然气的形成具有较明显的催化作用。可能正是由于这种较明显的催化作用, 使得 600°C 时已形成的天然气优先遭受到裂解破坏, 造成其产气率明显的低于该温度条件下不加硫化亚铁 (FeS) 的煤的产气率。

与元素硫 (S) 共热的煤 (图 1f), 在整个热模拟实验过程中的产气率均明显的高于相同温度条件下不加 S 的煤的产气率。这说明元素硫 (S) 在不同的热演化阶段对天然气的形成过程均具有非常明显的催化作用。与 Fe₃O₄ 和 FeS 不同的是, 元素硫 (S) 的这种强催化作用甚至不会导致高温条件下天然气的优

先裂解。

从上述不同介质条件下煤产气率随模拟实验温度的变化关系可以看出, 不同的矿物以及同一种矿物在不同的有机质热演化阶段, 对有机质形成天然气的过程均具有非常明显的影响。具体从本次模拟实验结果来看: 高岭土矿物在高温热演化阶段对有机质形成气态烃的过程具有一定的催化能力, 碳酸钙 (CaCO₃) 在中-低热演化阶段能抑制气态物质的形成, 而在较高的热演化阶段则对煤生成气态物质的过程具有一定的催化作用。Fe₃O₄ 在主要的模拟实验阶段对煤生成气态物质的过程具有一定的催化作用, 而这种催化作用在高温热演化阶段能造成已形成的天然气的优先裂解和破坏。硫化亚铁 (FeS) 在低温热演化阶段对天然气的形成具有一定的抑制作用, 而在高温热演化阶段则对天然气的形成具有较明显的催化作用, 这种催化作用同样能使高温热演化阶段已形成的天然气优先裂解和破坏。元素硫 (S) 在不同的热演化阶段对天然气的形成过程均具有非常明显的催

化作用。与 Fe_3O_4 和硫化亚铁 (FeS) 不同的是, 元素硫 (S) 的这种强催化作用甚至不会导致高温条件下天然气的优先裂解。

3.2 模拟实验过程中的可溶有机质的产率变化特征

表 3 给出了阳霞组煤样在不同温度和不同矿物介质条件模拟实验条件下可溶抽体物“氯仿沥青 A”的产率数据。从表中的数据可以看出, 在 500°C 以前, 模拟实验产物中均含有一定量的可溶有机质“氯仿沥青 A”。与气体物质的产率变化相似, “氯仿沥青 A”的产率变化除了与模拟实验温度有很大关系以外, 在模拟实验温度相同的条件下, 不同的矿物介质对“氯仿沥青 A”的产率也会产生很大的影响。

图 2a 是纯煤样品从 250°C 到 500°C 随模拟实验温度升高其“氯仿沥青 A”产率变化曲线。从图 2a 中可以看出, 煤样的“氯仿沥青 A”产率随模拟实验温度升高呈现有规律的增加之势, 到 400°C 时, 煤样的“氯仿沥青 A”产率达到最大值, 为 $7.92\text{g}/\text{kg}$ 煤。之后, 随着模拟实验温度的进一步升高, 煤样的“氯仿沥青 A”产率开始急剧下降。这说明煤生成液态石油的过程主要发生在 400°C 以下的中、低温模拟实验阶段, 而且在此之前形成的石油也可以稳定的保存下来。而到了 450°C 以后, 煤中的“氯仿沥青 A”开始发生大规模的裂解并形成大量的气态烃。与纯煤样相比 (图 2b), 与高岭土共热的煤在各个温度点 (400°C 除外) 上的“氯仿沥青 A”产率均高于相应温度点纯煤的“氯仿沥青 A”产率, 说明高岭土矿物对“氯仿沥青 A”的形成具有明显的催化作用。而这种催化作用的结果使得煤样的最大“氯仿沥青 A”产率从 400°C 提前至 350°C , 此外还使得煤样的最大“氯仿沥青 A”产率从 $7.92\text{g}/\text{kg}$ 煤提高至 $9.93\text{g}/\text{kg}$ 煤。为纯煤最大“氯仿沥青 A”产率的 1.25 倍。同时也正是由于高岭土矿物的催化作用, 使得煤中的“氯仿沥青 A”在 400°C 时就开始发生裂解, 从而造成 400°C 时与高岭土共热的煤的“氯仿沥青 A”产率低于该温度下纯煤的“氯仿沥青 A”产率。与高岭土矿物所起的作用不同, 与碳酸钙 (CaCO_3) 矿物共热的煤在 300°C 和 350°C 两个的温度点上的“氯仿沥青 A”产率显著的低于相应温度点上的纯煤的“氯仿沥青 A”产率 (图 2c), 而到了 400°C 以上的各个温度点, 其“氯仿沥青 A”产率则均高于纯煤的“氯仿沥青 A”产率。这表明, 碳酸钙 (CaCO_3) 对“氯仿沥青 A”的形成具有明显的抑制作用。而这种抑制作用的结果, 使得 300°C 和 350°C 时与碳酸钙 (CaCO_3) 矿物共热的煤的“氯仿沥

青 A”产率显著的低于相应温度点上的纯煤的“氯仿沥青 A”产率。也正是这种抑制作用的结果, 使得 400°C 以上的高温模拟实验中形成的“氯仿沥青 A”得以较多的保存下来而未遭受到更多的破坏, 造成 400°C 以上各个温度点上与碳酸钙 (CaCO_3) 矿物共热的煤的“氯仿沥青 A”产率均高于相应温度点上的纯煤的“氯仿沥青 A”产率。此外由于碳酸钙 (CaCO_3) 的抑制作用, 使得煤样将其“氯仿沥青 A”的最大产率仍保持在 400°C , 并使得已经形成的“氯仿沥青 A”能最大限度的保存在煤样中而不至于使其遭受到高温的破坏。因此, 与碳酸钙 (CaCO_3) 共热的煤的最大“氯仿沥青 A”产率 ($11.53\text{g}/\text{kg}$ 煤) 比纯煤的“氯仿沥青 A”产率 ($7.92\text{g}/\text{kg}$ 煤) 高出了许多, 是其 1.45 倍。如图 2d 所示, 与四氧化三铁 (Fe_3O_4) 共热的煤在几乎所有的模拟实验温度点 (400°C) 上的“氯仿沥青 A”产率均高于相应温度点上纯煤的“氯仿沥青 A”产率。这表明, 四氧化三铁 (Fe_3O_4) 对“氯仿沥青 A”的形成也具有明显的催化作用。从图中可以看出, 由于四氧化三铁 (Fe_3O_4) 的催化作用, 使得与其共热的煤在很低的模拟实验温度条件下就已经具备了很高的“氯仿沥青 A”生产能力, 并在 250°C 到 400°C 的各个模拟实验点上, 均保持了这种较高的“氯仿沥青 A”生产能力。同时使得煤样将其最大“氯仿沥青 A”产率从 400°C 提前至 350°C 。

与此相似, 如图 2e 所示, 与硫化亚铁 (FeS) 共热的煤在所有温度点上的“氯仿沥青 A”产率均显著的高于相同温度条件下纯煤的“氯仿沥青 A”产率。说明硫化亚铁 (FeS) 在整个模拟实验的全过程中对“氯仿沥青 A”的形成均具有明显的催化作用。而这种催化作用甚至不会造成高温条件下已经形成的液态烃的优先裂解。同时由于硫化亚铁 (FeS) 的催化作用, 使得煤样将其最大“氯仿沥青 A”产率也从 400°C 提前至 350°C 。并使煤样的最大“氯仿沥青 A”产率 ($12.13\text{g}/\text{kg}$ 煤) 远远的高于纯煤的最大“氯仿沥青 A”产率 ($7.92\text{g}/\text{kg}$ 煤), 是其 1.53 倍。

如图 2f 所示, 与元素硫 (S) 共热的煤除了在 300°C 时其“氯仿沥青 A”产率略高于该温度下纯煤的“氯仿沥青 A”产率外, 在 350°C 和 400°C 两个模拟实验温度点上, 其“氯仿沥青 A”产率均明显的低于相应温度的模拟实验条件下纯煤的“氯仿沥青 A”产率。这说明, 元素硫 (S) 对液态烃的形成具有较明显的“抑制”作用。实际上, 在产气率的变化方面, 元素硫 (S) 的表现均为具有明显的催化作用。这种明显

表 3 煤岩在不同温度和介质模拟实验条件下的液态烃产率变化

Table 3 Comparison showing the " bitumen A" productivity of the coal sample at different temperatures and with different inorganic minerals

样号	温度 /℃	实验条件	氯仿沥青“ A”产率 / (g/kg煤)	样号	温度 /℃	实验条件	氯仿沥青“ A”产率 / (g/kg煤)
N250	250	煤	3.92	N400	400	煤	7.92
K250	250	煤+高岭土	4.17	K400	400	煤+高岭土	7.50
Ca250	250	煤+CaCO ₃	4.90	Ca400	400	煤+CaCO ₃	11.53
FO250	300	煤+Fe ₃ O ₄	5.62	FO400	400	煤+Fe ₃ O ₄	6.89
FS250	300	煤+FeS	6.69	FS400	400	煤+FeS	10.93
S250	300	煤+S	3.86	S400	400	煤+S	7.02
N300	300	煤	5.59	N450	450	煤	1.65
K300	300	煤+高岭土	6.02	K450	450	煤+高岭土	2.91
Ca300	300	煤+CaCO ₃	4.76	Ca450	450	煤+CaCO ₃	2.07
FO300	350	煤+Fe ₃ O ₄	7.03	FO450	450	煤+Fe ₃ O ₄	1.98
FS300	350	煤+FeS	7.93	FS450	450	煤+FeS	3.35
S300	350	煤+S	6.05	S450	450	煤+S	6.86
N350	350	煤	7.31	N500	500	煤	0.32
K350	350	煤+高岭土	9.93	K500	500	煤+高岭土	0.33
Ca350	350	煤+CaCO ₃	5.95	Ca500	500	煤+CaCO ₃	0.20
FO350	250	煤+Fe ₃ O ₄	7.41	FO500	500	煤+Fe ₃ O ₄	0.34
FS350	250	煤+FeS	12.13	FS500	500	煤+FeS	0.31
S350	250	煤+S	6.18	S500	500	煤+S	0.24

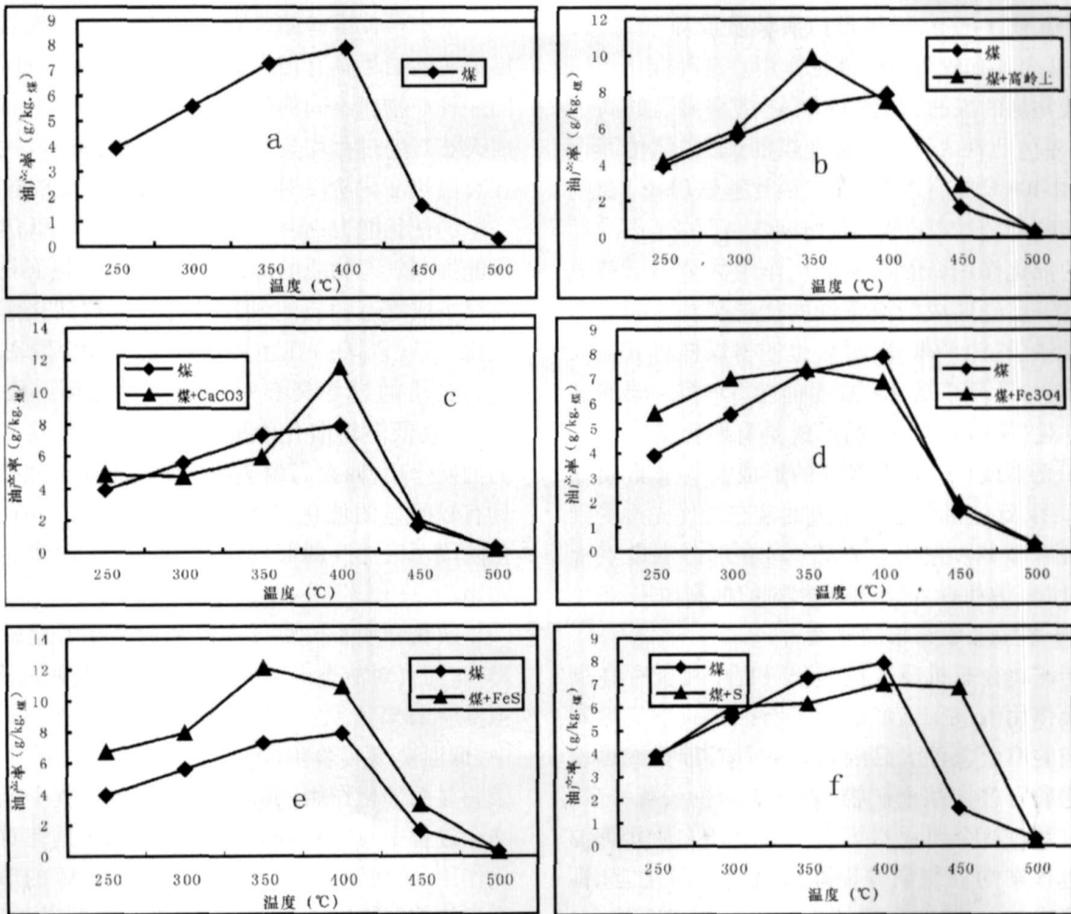


图 2 温度升高时不同矿物对煤氯仿沥青“ A”产率的影响

Fig 2 Comparison showing the influences on the " bitumen A" productivity of the coal sample at different temperature caused by different minerals

的催化作用,致使已经形成的部分液态烃优先被裂解并形成大量的气态烃,从而造成 300℃和 400℃,与元素硫(S)共热的煤的“氯仿沥青 A”产率低于相同温度条件下纯煤的“氯仿沥青 A”产率,并形成其对“氯仿沥青 A”产率的相对的“抑制”作用。在 450℃时(图 2f),与元素硫(S)共热的煤仍保持了很高的“氯仿沥青 A”产率,这可能仍与元素硫(S)的较强的催化作用有关,尽管其催化作用可使一部分液态烃优先裂解为气态烃,但催化作用同样也可以产生更多的液态烃以补充被裂解的液态烃,从而使得其在 450℃时仍保持了很高的“氯仿沥青 A”产率。

根据上述不同温度、不同模拟实验条件下“氯仿沥青 A”产率的变化情况可以看出,“氯仿沥青 A”的产率不仅受到模拟实验温度的控制,而且与矿物的介质条件存在密切的关系。不同的矿物介质在油气形成的不同温度阶段会产生不同的影响。

从本次模拟实验的结果可以看出:高岭土和四氧化三铁(Fe_3O_4)在中、低温模拟实验阶段对“氯仿沥青 A”的形成具有较明显的催化作用。这种催化作用可使与其共热的煤的“氯仿沥青 A”产率显著的高于纯煤的“氯仿沥青 A”产率,并使煤的最大“氯仿沥青 A”产率由 400℃提前至 350℃。硫化亚铁(FeS)在整个模拟实验的全过程中对“氯仿沥青 A”的形成均具有明显的催化作用。而这种催化作用甚至不会造成高温条件下已经形成的液态烃的优先裂解。同时由于硫化亚铁(FeS)的催化作用,也使得煤样将其最大“氯仿沥青 A”产率从 400℃提前至 350℃。碳酸钙(CaCO_3)对“氯仿沥青 A”的形成具有明显的抑制作用。由于元素硫(S)对天然气的形成具有非常明显的催化作用,致使部分已经形成的液态烃优先遭受到高温的裂解破坏。使得元素硫(S)在部分温度点上表现为对“氯仿沥青 A”产率的相对的抑制作用。

3.3 关于模拟实验结果的思考

关于矿物在有机质成烃演化过程中可能存在催化或迟缓作用的事实已经引起了石油和天然气地球化学家们的广泛关注。已经确认的具有催化或迟缓功能的物质有各类粘土矿物、碳酸盐、石英、黄铁矿、元素硫以及过渡金属元素等^[4-15]。上述物质作为油气形成过程中的催化剂可以降低反应的活化能(即降低反应温度),增加反应速度,影响反应机理^[33]。在实际地质实例中,也常常可以观察到由于无机矿物的催化或迟缓效应造成相同地质条件下不同类型岩石中的有机质在热演化程度、油气组成以及生物标志

化合物组成上的明显差异^[4 8 9 11 12]。可见,无机矿物对油气形成过程的催化或迟缓作用已经不仅仅是实验室的观察结果,而且也是普遍存在的地质事实。对于油气勘探实践中的一些新发现和新问题甚至可以用地质催化反应来解释^[10]。因此,在今后的油气地质研究中,除了应考虑由温度造成的有机质变化因素以外,对矿物的催化或抑制作用也应给予足够的重视。

4 结 语

前人的研究结果认为热裂解有机大分子所需的活化能大大高于自然界中所观察到的活化能值^[34]。从而使得石油地质学家们断定,自然作用过程中存在着某些催化剂,可以降低油气形成所需的活化能^[15 16 35]。这样使得一些由于活化能较高而原本不能进行的反应得以进行,同时还可使某些反应速度原本较慢的反应加快进行^[10 28-31]。

本次模拟实验结果表明,矿物组成对煤岩样品的模拟实验结果具有很大的影响,不同的矿物组合以及同一种矿物在不同的有机质热演化阶段,对有机质形成天然气的过程均具有非常明显的影响:高岭土矿物在高温热演化阶段对有机质形成气态烃的过程具有一定的催化能力;碳酸钙(CaCO_3)在中一低热演化阶段能抑制气态物质的形成,而在较高的热演化阶段则对煤生成气态物质的过程具有一定的催化作用。四氧化三铁(Fe_3O_4)在主要的模拟实验阶段对煤生成气态物质的过程具有一定的催化作用。硫化亚铁(FeS)在低温热演化阶段对天然气的形成具有一定的抑制作用,而在高温热演化阶段则对天然气的形成具有较明显的催化作用。元素硫(S)在不同的热演化阶段对天然气的形成过程均具有非常明显的催化作用。

矿物介质不仅对气态产物的产率有比较明显的影响,而且对液态产物的产率也有较明显的影响。模拟实验结果表明:高岭土和四氧化三铁(Fe_3O_4)在中、低温模拟实验阶段对“氯仿沥青 A”的形成具有较明显的催化作用;硫化亚铁(FeS)在整个模拟实验的全过程中对“氯仿沥青 A”的形成均具有明显的催化作用;碳酸钙(CaCO_3)对“氯仿沥青 A”的形成具有明显的抑制作用;元素硫(S)对“氯仿沥青 A”的形成具有非常明显的催化作用。此外,与纯煤的模拟实验结果相比,有高岭土、四氧化三铁(Fe_3O_4)和硫化亚铁(FeS)参与的模拟实验中,“氯仿沥青 A”的最大产

率均从 400°C 提前至 350°C, 说明上述矿物可以明显的降低生油窗的温度。

上述研究结果表明, 在石油和天然气的形成过程中, 温度起着非常重要的作用, 但矿物的催化或抑制作用也可能在其中扮演着十分重要的角色。因此在油气地质研究和勘探过程中, 除了应考虑有机质的热演化因素以外, 对矿物的催化或抑制作用也应给予足够的重视。

参考文献 (References)

- Connan J. Time-temperature relation in oil maturation of petroleum. *AAPG Bulletin*, 1974, 58: 2516-2521
- Tissot B, *et al*. Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum. *AAPG Bulletin*, 1974, 58: 499-506
- Tissot B, Welte D H. *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo, 1984
- 傅家谟, 贾蓉芬. 碳酸盐岩分散有机质的基本存在形式、演化特征与碳酸盐岩地层油气评价. *地球化学*, 1978, (1): 1-9 [Fu Jianmo, Jia Rongfen. Main forms of disseminated organic matter in carbon rocks: their evolutionary characteristics and significance in oil-gas evaluation. *Geochimica*, 1978, (1): 1-9]
- Horsfield B, Douglas A G. The influence of minerals on the pyrolysis of kerogens. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44: 1119-1131
- Espitalie J, *et al*. Role of mineral matter in kerogen pyrolysis: influence on petroleum generation and migration. *AAPG Bulletin*, 1980, 64: 59-66
- Espitalie J, Makadi K S, Trichet J. Role of mineral matrix during kerogen pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 1984, 6: 362-382
- 卞良樵, 童箴言. 碳酸盐岩与泥(页)岩有机质演化的差异及成因探讨. *石油勘探与开发*, 1989, 16(2): 7-14 [Bian Liangqiao, Tong Zhenyan. Difference in the evolution of organic matters between carbonates and mudstone (shales) and its origin. *Petroleum Exploration and Development*, 1989, 16(2): 7-14]
- 周中毅. 矿物对有机质的保存作用. 第四届全国有机地球化学会议论文集. 武汉: 中国地质大学出版社, 1990. 194-201 [Zhou Zhongyi. The mineral protection effects on organic matter. *The Proceedings of the Fourth National Organic Geochemical Symposium*. Wuhan: Publishing House of China University of Geosciences, 1990. 194-201]
- 张景廉. 地质催化反应在成烃作用过程中的意义. *天然气地球科学*, 1992, 3(2): 17-23 [Zhang Jinglian. The significances of geological catalytic reactions in the hydrocarbon generating processes. *Natural Gas Geoscience*, 1992, 3(2): 17-23]
- 妥进才, 黄杏珍, 马万怡. 碳酸盐岩中石油形成的滞后现象. *石油勘探与开发*, 1994, 21(6): 1-5 [Tuo Jincai, Huang Xingzhen, Ma Wanyi. The delaying phenomenon of oil generation in carbonate source rocks. *Petroleum Exploration and Development*, 1994, 21(6): 1-5]
- 妥进才, 王随继. 油气形成过程中的地质催化反应. *天然气地球科学*, 1995, 6(2): 37-40 [Tuo Jincai, Wang Suiji. The geological catalytic reactions in the oil and gas generating processes. *Natural Gas Geoscience*, 1995, 6(2): 37-40]
- Heényi M. Simulated thermal maturation of type I and III kerogens in the presence and absence of calcite and nonforillonite. *Organic Geochemistry*, 1995, 23: 121-127
- 刘晓艳. 粘土矿物对有机质演化的影响. *天然气地球科学*, 1995, 6(1): 23-26 [The effects of clay minerals on organic matter evolution. *Natural Gas Geoscience*, 1995, 6(1): 23-26]
- 秦匡宗, 郭绍辉, 李术元. 有机地质大分子结构与未熟油生成. *石油勘探与开发*, 1997, 24(5): 1-6 [Qin Kuangzong, Guo Shaohui, Li Shuyuan. The organic geological macromolecular structure and immaturity oil. *Petroleum Exploration and Development*, 1997, 24(5): 1-6]
- Johns W D, Shimoyama A. Clay mineral and petroleum formation reactions during burial and diagenesis. *AAPG Bulletin*, 1972, 56: 2160-2167
- Price L C. Aqueous solubility of petroleum as applied to its origin and primary migration. *Reply. AAPG Bulletin*, 1977, 61(2): 2149-2156
- Jeong K M, Patzer II J F. Indigenous mineral matter effects in the pyrolysis of Green River oil shale. *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr.*, 1983, 28(3): 228-235
- Goldstein T P. Geocatalytic reactions in formation and maturation of petroleum. *AAPG Bulletin*, 1983, 67(1): 152-159
- Tannenbaum E, *et al*. Role of minerals in the thermal alteration of organic matter: I. generation of gases and condensates under dry condition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, 49: 2589-2604
- Lu Shantan, *et al*. Pyrolysis of kerogen in the absence and presence of montmorillonite-I: the generation, degradation and isomerization of steranes and triterpanes at 200 and 300°C. *Organic Geochemistry*, 1989, 14: 491-499
- 高先志, 张万选, 张厚福. 矿物对热解研究的影响. *石油实验地质*, 1990, 12(2): 201-204 [Gao Xianzhi, Zhang Wanxuan, Zhang Houfu. The effects of minerals on the thermal pyrolysis studying. *Experimental Petroleum Geology*, 1990, 12(2): 201-204]
- Vucelic D, Markovic V, Vucelic V, Spiridonovic D, *et al*. Investigation of catalytic effects of indigenous minerals in the pyrolysis of Aleksinac oil shale organic matter. *Organic Geochemistry*, 1992, 19: 445-453
- Mango F D. The stability of hydrocarbons under the time/temperature condition of petroleum genesis. *Nature*, 1991, 352: 146-148
- Mango F D, Hightower J W, James A T. Role of transition metal catalysis in the formation of natural gas. *Nature*, 1994, 368: 536-538
- Mango F D. Transition metal catalysis in the generation of natural gas. *Organic Geochemistry*, 1996, 24(10/11): 977-984
- Mango F D, Hightower J. The catalytic decomposition of petroleum into natural gas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(24): 5347-5350
- 陈晓东. 大庆肇西-一昌德地区高过成熟源岩的地球化学特征及高温热解生烃模拟 [博士学位论文]. 中国科学院兰州地质研究所, 1999 [Chen Xiaodong. Geochemical characteristics of high and over

- mature source rocks in ZhaoxiChangde district and high temperature pyrolysis simulation [Doctoral thesis]. Lanzhou Institute of Geology CAS, Lanzhou, 1999]
- 29 李春园. 有机质成烃演化的模拟实验研究 [博士学位论文]. 中国科学院兰州地质研究所, 1999 [Li Chunyuan. The simulating experimental study on transformation of organic matter to hydrocarbon [Doctoral thesis]. Lanzhou Institute of Geology, CAS, 1999]
- 30 王培荣, 陈奇, 何文祥, 朱俊章. 未熟—低熟阶段有机质的“两极分化”作用—低温低压加水热模拟实验. 科学通报, 1999, 44(2): 208-210 [Wang Peirong, He Wenxiang, Zhu Junzhang. The antipole evolution effect of immature-low mature organic matter. Chinese Science Bulletin, 1999, 44(2): 208-210]
- 31 张更新. 单质硫对有机质演化成烃的影响 [硕士学位论文]. 中国科学院兰州地质研究所, 2001 [Zhang Genxin. The effects of sulfur on transformation of organic matter to hydrocarbon [Master thesis]. Lanzhou Institute of Geology, CAS, 2001]
- 32 Jincai Tuojiaorong Qian. Formation of alkanes during hydrous pyrolysis of an oil and n -C₂₄ at high temperatures. Energy & Fuels, 2004, 18(5): 1485-1493
- 33 张景廉, 张平中. 黄铁矿对有机质成烃的催化作用讨论. 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. Advance in Earth Sciences, 1996, 11(3): 282-287]
- 34 Greenfelder B S, Vogeh H, Good G M. Catalytic and thermal cracking of pure hydrocarbons. E. Chem., 1949, 41: 2573-2584
- 35 Tissot B. Initial data on the mechanism and kinetics of oil formation in sediments. Inst. Francais Petrole Ann. Rev. Combust. Lipuids, 1969, 24: 470-501

The Roles of Inorganic Minerals on the Oil and Gas Generating Processes

ZU Xiaojing^{1,3} TUO Jincai² ZHANG Mingfeng^{2,3} MA Wan-yun^{2,3}

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

2. Key Laboratory of Gas Geochemistry, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000;

3. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract A coal sample was separately heated with kaolinite, CaCO₃, Fe₃O₄, FeS, S and without any minerals at 250°C to 600°C in closed hydrous pyrolysis systems for 72 h. The results show that inorganic minerals have considerable affects on oil and gas generating processes. When coal was heated with kaolinite, the coal sample has higher bitumen "A" productivity than that of without kaolin at the highest bitumen "A" producing temperature, and this highest bitumen "A" producing temperature was moved from 400°C (pure coal) to 350°C when kaolin was involved. The coal sample get its highest bitumen "A" producing at 400°C when it was heated with and without CaCO₃, but when coal was heated with CaCO₃, it produce more bitumen "A" than that of without CaCO₃ at 400°C. More bitumen "A" was produced at 250°C and 300°C and less of bitumen "A" was produced at 400°C when the coal was heated with Fe₃O₄ than that of without Fe₃O₄. Similarly to kaolinite, Fe₃O₄ also make the coal moving its highest bitumen "A" producing temperature from 400°C (pure coal) to 350°C. When coal was heated with FeS, the coal sample produce more bitumen "A" at all heating temperatures than that of without FeS, and the highest bitumen "A" producing temperature was also moved to 350°C (coal+ FeS) instead of 400°C (pure coal). The coal produced less bitumen "A" at 350°C and 400°C and produced much more bitumen "A" 450°C when it was heated with element S than that of without S. All the above observations indicate that inorganic minerals have both catalysis or delay affects on the oil generating process when the coal sample was heated with minerals.

The coal has its highest gas productivity at 550°C when it was heated with and without minerals. Comparatively coal produced more gas when it was separately heated with kaolinite, CaCO₃ and S and produced relatively less gas products when it was separately heated with Fe₃O₄ and FeS than that of without any minerals at high temperatures (from 400°C to 600°C).

The laboratory studies previously have shown that the activation energies for thermal cracking of macromolecular organic molecules to light hydrocarbons are much higher than that in nature. These observations have led geologists believe that there must have some catalysts in nature which could lower the activation energies for oil and gas generating reactions and make oil and gas generating reactions happened or make them accelerated that not occurred or occurred slowly because of higher activation energies.

This study indicates that thermal reaction is a very important factor during the oil and gas generating processes but mineral catalysis or delay affects also play important roles in those processes. So, we should pay more attention on mineral catalysis/delay affects as well as thermal reactions on oil and gas exploration.

Key words simulation; coal; inorganic mineral; catalysis; restrain