

文章编号: 1000-0550(2007)06-0847-05

烃源岩的有机酸生成及其影响因素的模拟实验研究^①

曾溅辉 朱志强 吴 琼 彭继林

(油气资源与探测国家重点实验室 中国石油大学(北京)盆地与油藏研究中心 北京昌平 102249)

摘 要 不同温度下地层水—烃源岩相互作用模拟实验结果表明: (1)在整个实验温度范围内(60~300℃),均有有机酸的生成,有机酸的总浓度在 35.4 mg/L 至 153.9 mg/L 之间,其中在 100℃和 140℃的温度下浓度最大,其它温度下浓度相对较低; (2)在低温(60℃)条件下,成熟度相对较高、有机碳含量较大的烃源岩,有利于生成有机酸,但是在中温(140℃)和高温(180℃、220℃和 300℃)条件下,有机酸的生成受有机碳含量、成熟度和碳酸盐含量的多重影响; (3)中低温(60℃和 140℃)时,随着碳酸盐含量的增加,有机酸浓度表现为逐渐降低的趋势,表明在 60~140℃,有机酸对碳酸盐的溶解和沉淀起主要的控制作用,而高温(180℃、220℃和 300℃)条件下,碳酸盐的溶解和沉淀作用受有机酸和 CO₂的共同控制,从而导致有机酸浓度与碳酸盐的关系变化复杂。

关键词 有机酸 地层水—烃源岩相互作用 模拟实验 影响因素

第一作者简介 曾溅辉 男 1962 年出生 教授 博士生导师 油气运移和聚集及盆地流体分析 E-mail: zengh@cup.edu.cn

中图分类号 P618.130.2⁺1 P593 **文献标识码** A

1 前言

大量的研究表明,地层水中的有机酸和 CO₂是储层发生溶蚀,形成次生孔隙的重要因素^[1],而这些有机酸和 CO₂又是烃源岩在成熟过程中(即在地层温压条件下烃源岩—地层水相互作用)的产物^[2~10]。前人开展了大量的烃源岩或干酪根热解实验或不同温度条件下烃源岩—地层水相互作用模拟实验,例如 Barth 等^[2]进行了干酪根热解实验,探讨了干酪根成熟过程中生成的挥发性有机酸的数量、组成以及在石油运移中的作用; Barth 等^[3]通过 8 类不同的烃源岩的加热水解实验,研究了有机酸的生成潜力、运移机理以及对相邻砂层的成岩作用的影响;陈传平等^[4]进行了有水和无水以及加入不同矿物样品的干酪根热解实验,研究了不同温阶条件下,低分子量有机酸的生成情况;袁佩芳等^[5]和卢焕勇等^[6]进行了济阳坳陷下第三系烃源岩热解实验,重点探讨了不同类型干酪根在不同温度下有机酸的生成情况。实际上,烃源岩是一种富含有机质和各种无机矿物的集合体,在烃源岩的成熟过程(即在地层温压条件下烃源岩—地层水相互作用过程)中,将生成有机酸,这些有机酸可能参与复杂的有机—无机作用,因此,有机酸的生成将受温度、烃源岩成熟度、有机碳含量和碳酸盐

含量的影响。本文试图通过不同温度条件下烃源岩—地层水相互作用模拟实验,研究有机酸的生成情况,探讨温度、烃源岩成熟度、有机碳含量和碳酸盐含量对有机酸生成的影响。

2 实验方法和流程

实验装置的主体是高压釜、加热炉和控温仪。釜体最高工作压力 30 MPa 最高工作温度 550℃,釜体容积 300 ml 实验采用烃源岩粉末和配制水样在高压釜中恒温条件下反应。将烃源岩样品粉碎成 100 目的粉末。实验水岩比固定(样品粉末 25 g 水样 100 ml),实验温度为 60℃、100℃、140℃、180℃、220℃和 300℃共 6 个点。样品采自东营凹陷,为烃源岩。样品的矿物组成及有关参数如表 1 所示。实验用的地层水由 NaCl(7.4 g)、K₂SO₄(0.2 g)和 Na₂SO₄(0.38 g)配制而成,其化学成分如表 2 所示。

装样前,用氯仿、自来水和蒸馏水冲洗高压釜,按固定水岩比加入岩石粉末和水样,搅拌均匀,封闭高压釜后抽真空,将高压釜置于加热炉中恒温 100 h 实验结束后,自然冷却至室温后开始取样。反应产物过滤分离出液态产物和固态产物。对液态产物进行离子分析测试,阳离子用等离子光谱仪分析,其中 Fe²⁺用容量滴定法,阴离子中 F⁻、Cl⁻、SO₄²⁻用离子

^①国家自然科学基金项目(批准号:40472075)资助

收稿日期:2007-02-07 收修改稿日期:2007-06-06

色谱法分析 (250m×4mm) 烷基键合反相色谱柱, 流动相为乙腈 0.8~1.2 mL/min 缓冲液为 HF-NH₄F 检测器为 UV210 分光光谱仪, 以 CR-3A 微机处理; 检测误差在 10% 左右) HCO₃⁻、CO₃²⁻ 采用容量滴定法, 有机

酸采用离子色谱分析, 主要分析甲酸、乙酸和草酸的浓度。固体产物在 80℃ 以下烘干, 进行矿物成分和化学成分分析, 矿物相采用 X 衍射 (XRD) 进行半定量分析, 化学成分用 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 分析。

表 1 实验样品的矿物组成

Table 1 Mineral composition for experimental samples

编号	井号	层位	岩性	深度 /m	有机碳 /%	R _o /%	石英	斜长石	方解石	铁白云石	文石	石膏	黄铁矿	伊利石	* 高岭石 **
Y1	营 13-2	沙一段	深灰色泥岩	2124.0	1.04	0.33	45	6	10		2	4	20	5	
Y2	王 35	沙四段	灰褐色泥岩	2143.5	2.11	0.40	25	6		35		3	2	15	5
Y3	王 31	沙四段	灰褐色泥岩	2573.0	3.70	0.42	30	5	5	8	10	2		20	5
Y4	王 18	沙四段	灰绿色泥岩	1628.5	0.18	0.28	30	6	15	5	5			25	5
Y5	面 20	沙四段	灰褐色泥岩	1137.0	1.73	0.24	20	3	50			2		15	3

备注: * 或伊蒙混层 ** 或绿泥石; 矿物组成的单位为 %

表 2 实验用水化学组成

Table 2 Chemical composition for experimental water

项目	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	总矿化度
含量/(mg/L)	89.6	3032.5	0	0	4490.5	364.25	0	0	7980

备注: 实验水样由 NaCl 7.4 g, K₂SO₄ (0.2 g) 和 Na₂SO₄ (0.38 g) 加蒸馏水配制而成

3 实验结果与讨论

3.1 温度对有机酸生成的影响

Surdam 等^[1] 认为, 有机酸主要生成于烃类开始大量生成之前。Kharaka 等^[11] 指出, 从 120℃ 起有机酸开始大量脱酸, 大约在 200℃ 地层水中就不再有机酸阴离子存在。Fisher^[12] 认为有机酸生成的最终温度可提高到 250℃。Barth 等^[2,3] 研究表明, 在热解温度范围内 (实验最高温度为 350℃) 都有有机酸的产出, 且产率随温度的升高而增加, 因此认为有机酸的生成过程似乎可以持续到整个烃类生成过程。陈传平等^[4] 的实验研究结果表明在 300℃ 条件下, 干酪根热解可以大量生成有机酸。袁佩芳等^[5]、卢焕勇等^[9] 对济阳坳陷古近系烃源岩的热解实验结果表明, 至 450℃ 都有有机酸的生成。本次实验研究结果表明:

(1) 在整个实验温度范围内 (60~300℃), 均有有机酸的生成, 有机酸的总浓度 (主要包括甲酸、乙酸和草酸的浓度) 为 35.4~153.9 mg/L (表 3), 说明在地质条件下, 烃源岩在生烃热解过程中可以生成大量的有机酸。

(2) Barth 等^[3,7] 的干酪根热解实验结果研究表明, 有机酸的产率随温度的升高而增加, 但是, 本次实验中温度与有机酸浓度的关系比较复杂 (图 1), 这可

能说明烃源岩样品中的矿物成分、有机碳含量和 R_o 等对有机酸的生成具有重要影响。例如 Y5 样品与其它样品的温度与有机酸浓度的关系不一致 (图 1), 其原因很可能与 Y5 样品的高碳酸盐含量 (50%)、较高有机碳 (1.73%) 和低成熟度 (R_o 0.24) 有关。

(3) 总体来说, 除 Y5 样品外, 其它样品的有机酸浓度在 100℃ 和 140℃ 的温度下最大, 而其它温度下浓度相对较低 (表 3 图 1), 可能说明在 80℃ 至 120℃ 的温度范围内, 最有利于有机酸的生成, 有机酸的浓度大, 与 Surdam 等^[1] 的研究结果一致。

表 3 地层水—烃源岩相互作用模拟实验中有有机酸总浓度

Table 3 Total contents of organic acid in the experiment for formation water and source rock interaction

样品号	有机酸总浓度/(mg/L)					
	60℃	100℃	140℃	180℃	220℃	300℃
Y1	72.6		126.4	36.8	38.1	36.3
Y2	61.5	75.4	93	74.8	50.4	35.4
Y3	94.8	91.5	95	87.8	92.8	63.6
Y4	73.7	76.3	96.9	77.5	71.2	51.5
Y5	60.7	113.7	55.2	153.9	84.5	77.2

3.2 成熟度对有机酸生成的影响

图 2 为不同温度下, 有机酸浓度与成熟度 (烃源岩镜质体反射率 R_o) 的关系, 从图中可知:

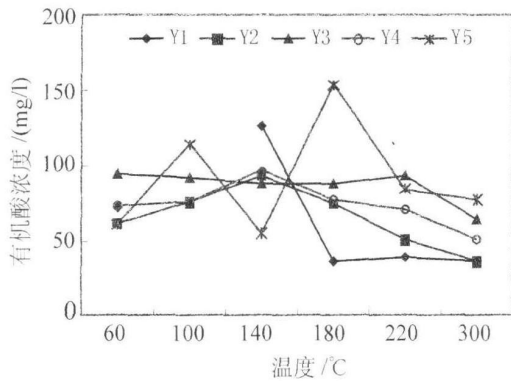
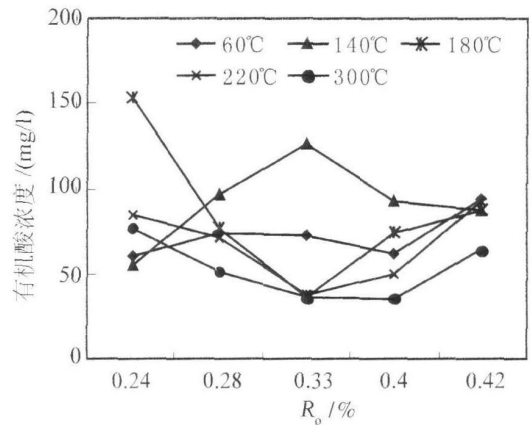


图 1 有机酸浓度随温度的变化

Fig 1 Correlation between the content of organic acid and the temperature

图 2 有机酸浓度随烃源岩成熟度 (R_o) 的变化Fig 2 Correlation between the content of organic acid and the maturity (R_o) of source rocks

(1) 不同温度下, 有机酸浓度与烃源岩的镜质体反射率 (R_o) 表现为低—高一低—高 (60°C)、低—高一低 (140°C) 和高—低—高 (180°C 、 220°C 和 300°C) 三种变化关系, 反映了不同温度下, 镜质体反射率 (R_o) 对有机酸的生成具有不同的影响;

(2) 60°C 时, 总体来说, 随着镜质体反射率 (R_o) 的增加, 有机酸浓度也增加, 表明在低温下, 成熟度相对较高的烃源岩, 有利于有机酸的生成。在 140°C 时, 有机酸浓度与烃源岩的镜质体反射率 (R_o) 的表现则为低—高一低的变化关系。其中, R_o 为 0.33 的 Y1 样品的有机酸浓度最大, 很可能与 Y1 样品的碳酸盐含量最小, 消耗的有机酸最少有关。 180°C 、 220°C 和 300°C 有机酸浓度与烃源岩的镜质体反射率 (R_o) 一致表现为高—低—高的变化关系, 说明在高温条件下, 镜质体反射率 (R_o) 对有机酸生成具有一定的影响, 但是影响机制还不清楚, 需要进一步探讨。

3.3 有机碳含量对有机酸生成的影响

不同温度下有机酸随有机碳含量具有三种变化规律, 即低温 (60°C) 时的高—低—高平稳变化型, 中温 (140°C) 时的低—高一低—高—低变化型和高温时 (180°C 、 220°C 和 300°C) 的高—低—高—低—高变化型, 其中中温 (140°C) 时与高温 (180°C 、 220°C 和 300°C) 时的变化刚好相反, 互为消长关系 (图 3)。有机酸随有机碳含量的这种变化规律, 反映了不同温度下, 烃源岩的有机—无机作用类型、特点及其影响因素的差异性。

(1) 低温 (60°C) 时, 总体来说, 随着有机碳含量的增加, 有机酸浓度增加, 但增加量不大, 变化比较平稳, 可能表明此时有机酸浓度主要受有机碳含量的影响;

(2) 中温 (140°C) 时, 有机酸浓度随有机碳含量的变化, 反映了有机碳含量、成熟度和碳酸盐含量对有机酸生成的多重影响。当有机碳含量为 0.18% 和 1.04% 时, 有机碳含量比较低, 但有机酸浓度较高, 可能与这两种烃源岩碳酸盐含量较低, 没有消耗大量生成的有机酸有关。而当有机碳含量为 1.73% 时, 有机酸浓度最低, 其原因可能在于, 该烃源岩的碳酸盐含量最高, 生成的有机酸与烃源岩的碳酸盐发生反应, 消耗了大量生成的有机酸, 此外, 该烃源岩的有机碳含量不是太高, 生成的有机酸数量有限, 从而导致有机酸的浓度不太高。当有机碳含量为 2.11% 时, 有机酸浓度逐渐增大, 但是增加有限, 其原因可能在于, 该烃源岩的碳酸盐含量较高, 可以消耗一部分生成的有机酸, 此外, 该烃源岩的成熟度相对较高, R_o 为 0.40%, 在其先期的成熟过程中, 可能已生成了一部分有机酸, 从而导致有机酸的浓度不太高。当有机碳含量为 3.70% 时, 有机酸浓度增大, 但是浓度不太大。虽然该烃源岩的碳酸盐含量不高, 但是由于该烃源岩的成熟度最高, R_o 为 0.42%, 因此在其先期的成熟过程中, 可能已生成了一部分有机酸, 从而导致有机酸的浓度不是最高。

(3) 高温时, 180°C 、 220°C 和 300°C 有机酸随有机碳含量的变化一致, 且与 140°C 时成消长关系, 反映了高温情况下, 烃源岩的有机酸的生成机理和影响因素与中低温情况下存在很大的差别。

3.4 碳酸盐含量对有机酸生成的影响

不同温度下有机酸随碳酸盐的变化主要为: 中低温 (60°C 和 140°C) 时的减小型和高温 (180°C 、 220°C 和 300°C) 时的变化复杂型, 即低—高一低—高变化型 (图

- 3 Barth T, Bjorlykke K. Organic acids from source rock maturation: generation potential of transport mechanisms and relevance for mineral diagenesis. *Applied Geochemistry* 1993, 8: 325-337
- 4 陈传平, 梅博文, 贾发敬, 等. 生油岩产生低分子量有机酸的模拟实验研究. *地球化学*, 1994, 23(2): 155-159 [Chen Chuanning, Mei Bowen, Jia Fajing, et al. Experimental study on simulation of the generation of low-molecular weight organic acids from source rocks. *Geochimica* 1994, 23(2): 155-159]
- 5 袁佩芳, 卢焕勇, 祝总祺, 等. 济阳坳陷下第三系烃源岩的热解实验. *科学通报*, 1996, 41(8): 728-730 [Yuan Peifang, Lu Huanyong, Zhu Zongqi, et al. Hydrous pyrolysis of source rocks in Eocene System Jiyang Depression. *Chinese Science Bulletin* 1996, 41(8): 728-730]
- 6 卢焕勇, 袁佩芳, 祝总祺, 等. 胜利油田下第三系沙河街组烃源岩热解产物初析. *西北大学学报(自然科学版)* 1996, 26(6): 515-518 [Lu Huanyong, Yuan Peifang, Zhu Zongqi, et al. Primary analysis of hot resolving products of source rocks in group Shahejie of Third Series in Shengli Oil Field. *Journal of Northwest University(Natural Science Edition)* 1996, 26(6): 515-518]
- 7 Barth T, Borgund A E, Riis M. Organic acids in reservoir waters: relationship with inorganic composition and interactions with oil and rock. In: *Advances in Organic Geochemistry* 1989. *Organic Geochemistry* 1990, 6: 489-510
- 8 Barth T, Andresen B, Iden K, et al. Modeling source rock production potentials for short-chain organic acids and CO₂ - a multivariate approach. *Organic Geochemistry* 1996, 25(8): 427-438
- 9 Berger G, Lachapagne J, Velde B, et al. Kinetic constraints on illitization reactions and the effects of organic diagenesis in sandstone/shale sequences. *Applied Geochemistry* 1997, 12: 23-35
- 10 Scottdman I G, Carr A D, Astin T R, et al. Pore fluid evolution in the Kimmeridge Clay Formation of the UK Outer Moray Firth: implication for sandstone diagenesis. *Marine and Petroleum Geology* 2002, 19: 247-273
- 11 Kharaka Y K, Law L M, Carothers W W, 等. 沉积盆地地层水中溶解有机组分在矿物成岩过程中的作用. 马亭译. 见: 梅博文主编, 储层地球化学(译文集). 西安: 西北大学出版社, 1992, 111-118 [Kharaka Y K, Law L M, Carothers W W, et al. Organic composition dissolved in reservoir waters: implication for mineral diagenesis. Translated by Ma Ting. In: Mei Bowen ed. *Reservoir Geochemistry*. Xi'an: Northwest University Press, 1992, 111-118]
- 12 Fisher J B. Distribution and occurrence of aliphatic acid anions in deep subsurface waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1987, 51: 2459-2468

Experimental Study on the Generation of Organic Acids from Source Rocks and Its Effect Factors

ZENG Jian-hui ZHU Zhi-qiang WU Qiong PENG Ji-lin

(State Key Laboratory for Petroleum Resource and Prospecting Basin & Reservoir Research Center
Chinese University of Petroleum, Beijing 102249)

Abstract The experimental results of formation water-source rock interaction in different temperature suggest the following results: (1) organic acid is generated in the experimental temperatures (60~300°C), the total contents of organic acids is between 35.4 mg/l and 153.9 mg/l. The contents of organic acids are higher in the temperatures of 100°C and 140°C than that of other temperatures; (2) the source rocks with high maturity (R_o) and high total organic carbon content (TOC) are favorable to the generation of organic acids in the low temperature (60°C), but the generation of organic acids are commonly controlled by the maturity (R_o), total organic carbon content (TOC) and carbonate content of source rocks in the middle (140°C) and high temperature (180°C, 220°C and 300°C); (3) the contents of organic acids gradually decrease with the increase of carbonate content in source rocks in the low and middle temperature (60°C and 140°C), it suggests that the dissolution and precipitation of carbonate are mainly controlled by organic acids in the range of 60°C to 140°C, but the dissolution and precipitation of carbonate are commonly controlled by organic acids and CO₂ in the high temperature (180°C, 220°C and 300°C), it makes the correlation between organic acids and carbonate complicated.

Key words organic acid formation water-source rock interaction experiment effect factors