

# 海相碳酸盐岩中矿物结合有机质的组成及成烃演化

张水昌 童箴言

(石油勘探开发科学研究院)

**提要** 对高成熟程度的碳酸盐岩有机质进行了地球化学研究,发现在可溶有机质与干酪根之间存在着成熟度上的差异,这种差异是矿物对沥青组份的保护作用所致。矿物结合有机质无论在组成还是在分布上都与游离态有机质有较大不同。随着成熟度的增加,由于结合态有机质的释放,这种不同逐渐消失。研究表明,矿物结合有机质的释放约在过成熟阶段早期,其量可达几百个 ppm。因而在碳酸盐岩地层中,除了干酪根成油气外,在高成熟区亦可能存在着由矿物结合有机质形成的“高温”石油。

**关键词** 碳酸盐岩 矿物结合有机质 游离有机质 解析时间 成烃演化

**第一作者简介** 张水昌 男 29岁 博士 工程师 有机地球化学

数亿年来,我国南方广大碳酸盐岩地区由于受沉积作用、多幕地壳构造运动的影响,从震旦纪至三叠纪,地层经历了不同程度的热力作用,使该区有机质普遍表现出高熟、过熟的特点。对贵州、湖北等地古生代碳酸盐岩样品的地球化学实验结果表明,作为重要成烃母质的干酪根已经“腐殖化”,生烃潜力已基本丧失。然而,可溶有机质的演化却与干酪根很不相同。在高一过成熟区,可溶有机质仍表现出低成熟性质,如高含量的胶质、沥青质、十分丰富的生物标记烃类、不稳定甾烷异构体的相对高浓度、沥青总体荧光光谱红绿比逆转等。这些现象表明,在海相碳酸盐地层中,烃类的生成并不完全与干酪根的热降解有关,而是存在着其它形式的生源物质和成烃途径。进一步的研究表明,低成熟度的可溶烃可能来源于矿物结合有机质,其向烃类的转化时间晚于干酪根的大量热降解时间。也就是说,在碳酸盐岩中可能存在着“二次成烃”的演化过程。

## 一、矿物结合有机质的存在状态及组成特征

矿物结合有机质主要存在于隐晶质或细晶质矿物内,如鲕粒环带与白云石环带中分布的发荧光的有机质。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(周中毅等,1983)。

对碳酸盐岩有机质组份进行测试分析,结果列于表1中,抽提物I为沥青“A”,即游离有机质;抽提物II和III为沥青“C”,即矿物结合有机质。从表1可以看出,对于贵阳下三叠统低成熟灰岩样品,其有机质组成有如下特点:

1. 碳酸盐岩沥青“C”抽提量可占总抽提量的20%以上;

表 1 碳酸盐岩抽提有机质含量和组成

Table 1 Amounts and composition of extracts from carbonate rocks

样号	可溶有机质 (mg/gCarb)	族				成			TY <sup>++</sup> mg/grock	烧烃色谱		萘		烷烃 C <sub>29</sub>		岩性	演化阶段
		烷烃	芳烃	非烃	沥青质	饱/芳	TY <sup>+</sup> (%)	OE		P <sub>i</sub> /Ph	T <sub>m</sub> /T <sub>s</sub>	β <sub>α</sub> /β	S/R+S	S/R+S	β <sub>β</sub> /α+β		
G <sub>1</sub>	I	329.6	11.62	14.42	6.17	3.25	77.8	1.03	0.84	0.41	0.17	0.62	0.59	0.56	深灰色灰岩 (T <sub>1d</sub> ) R <sub>CO<sub>3</sub></sub> =90.5%	成熟阶段	
	II	75.4	14.06	32.20	8.38	3.23	17.8	1.73	1.18	0.98	0.44	0.57	0.43	0.47			
	III	18.8	20.93	17.04	33.71	1.35	4.4	1.36	1.02	1.36	0.41	0.58	0.34	0.41			
G <sub>2</sub>	I	102.8	23.95	32.32	11.59	1.34	80.3	0.99	1.48	0.85	0.07	0.58	0.54	0.54	深灰色灰岩 (T <sub>1d</sub> ) R <sub>CO<sub>3</sub></sub> =88.9%	成熟阶段	
	II	14.7	45.20	31.69	10.02	3.45	11.5	1.07	0.89	1.33	0.31	0.55	0.39	0.45			
	III	10.5	25.84	28.85	26.66	1.39	8.2	1.41	1.02	1.18	0.45	0.59	0.36	0.37			
G <sub>3</sub>	I	85.1	30.83	35.86	8.78	1.25	83.9	1.05	1.27	1.07	0.11	0.63	0.51	0.53	泥质灰岩(T <sub>1d</sub> ) R <sub>CO<sub>3</sub></sub> =64.6%	过成熟阶段	
	II	16.3	33.68	31.55	11.82	1.47	16.1	1.17	1.02	1.23	0.38	0.58	0.37	0.42			
	III	13.2	24.62	49.74	0.51	2.20	3803	0.98	0.52	1.41	0.11	0.59	0.44	0.39			
D <sub>7</sub>	I	21.5	0.60	45.78	4.22	15.10	61.97	0.81	0.44	0.89	0.10	0.60	0.43	0.33	深灰色灰岩 (P <sub>1m</sub> )	过成熟阶段	
	II	9.04	0.60	40.96	5.42	16.10	31.73	0.90	0.54	1.69	0.13	0.58	0.45	0.41			
	III	45.1	11.03	77.94	11.84	5.00	68.27	0.90	0.54	1.69	0.13	0.58	0.45	0.41			
D <sub>9</sub>	I	21.0	9.64	40.96	5.42	16.10	31.73	0.85	0.54	0.94	0.19	0.70	0.47	0.34	深灰色灰岩 (P <sub>1g</sub> )	过成熟阶段	
	II	34.5	13.43	30.86	7.46	2.10	65.02	1.06	0.78	1.67	0.08	0.61	0.45	0.44			
	III	18.6	13.19	36.81	4.17	19.80	34.98	0.78	0.40	0.80	0.10	0.62	0.40	0.30			
D <sub>21</sub>	I	11.5	1.34	58.39	2.01	7.00	40.76	—	—	—	—	—	—	—	深灰色灰岩 (P <sub>1m</sub> )	过成熟阶段	
	II	16.8	12.77	44.17	3.68	10.00	59.24	—	—	—	—	—	—	—			
	III	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			

I CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 抽提物      II HCl 处理后的抽提物      III HF+HCl 处理后的抽提物      十 抽提物量      十十 总抽提物量

G 样品 贵阳地区      D 样品 湖北当阳地区

②饱和烃含量在抽提物Ⅱ中最高，Ⅰ中次之；饱/芳比亦然；胶质、沥青质含量在抽提物Ⅱ、Ⅲ中最高；

③正构烷烃的碳优势分布在抽提物Ⅱ、Ⅲ中更明显；

④抽提物Ⅱ、Ⅲ中的多环和链状异构烷烃含量比抽提物Ⅰ中的多①；

⑤甾烷不稳定异构体 ( $\alpha\alpha$ 型和R型) 在抽提物Ⅱ、Ⅲ中也明显多于抽提物Ⅰ，尤其在较纯灰岩(如G1样品)中。

由此可见，在成岩作用早期，碳酸盐矿物形成时，就包裹了低成熟可溶有机质并保存起来，因而使其保留了低成熟的各项特征。

湖北当阳地区上二叠统灰岩样品的成熟度较高，已达到过成熟阶段，他们与低成熟阶段的可溶有机质特征具有较大的不同，如表1所示(D样品)，在这些样品中，抽提物Ⅱ和抽提物Ⅰ的大多数参数值更为接近，但都具有低成熟特征。

## 二、矿物结合有机质的成烃演化

根据上述结果，我们可以解释为什么在演化程度较高的碳酸盐岩地区具有成熟度较低的游离有机质，而在成熟度相对较低的地区，游离有机质却具有较高的成熟度值。可以认为，在演化程度不高的地区，如贵阳下三叠统地层 ( $R^\circ = 0.7-1.0\%$ )，氯仿抽提物主要为附着于岩石矿物表面上的游离有机质，且主要来源于干酪根的热降解，经历的热变作用显然和干酪根相当。随着演化程度的进一步增强，矿物结合有机质发生解析作用，岩石中的游离有机质可能主要是沥青“C”的释放产物。这种转变的结果，导致了在高的成熟度背景下的低演化程度的游离有机质(沥青“A”)，这时，矿物结合有机质各参数值与沥青“A”的相当接近(如当阳地区)。

矿物结合有机质的成烃解析作用可通过热变实验得到进一步的证实。对含矿物结合有机质的白云岩进行高温高压热变后，发现含结合有机质的白云石边缘释放出蓝紫色荧光的物质，并且矿物结合有机质含量逐渐减少而抽提有机质逐渐增加(图1)。450℃、

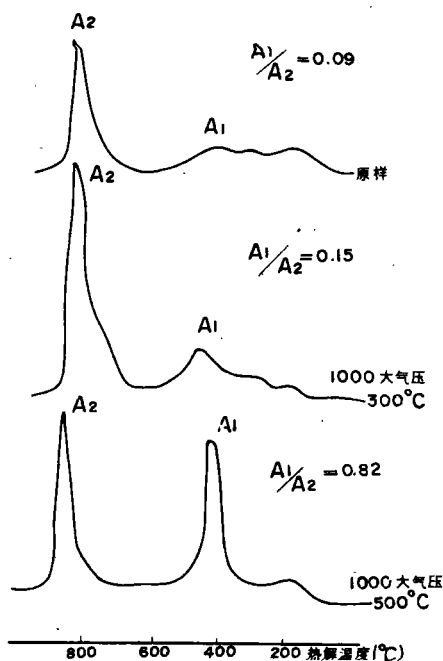


图1 白云岩人工热变产物 P-FID 谱图  
(据周中毅等, 1983)

Fig. 1 P-FID patterns of the products of artificial heating on a dolomite

①朱杨明、周中毅, 1989, 矿物质对有机质演化的影响. 内部资料

500℃热变岩样还产生类似晶间沥青物质(周中毅等, 1983)。说明矿物结合有机质可在热变过程中释放出来。

### 1. 矿物结合有机质的解析时间

矿物结合有机质的解析时间, 可能发生在干气阶段早期。主要依据如下:

1) 对现代海藻的热变模拟实验表明, 1000atm、加热 100hr., 300℃左右处于生油阶段, 450℃进入生气阶段(周中毅等, 1983)。那么, 从图 1 可以看出, 在 300℃时(相当于生油期), 代表干酪根降解烃的  $A_1$  峰较小, 说明干酪根成烃能力相当有限, 而矿物结合有机质峰  $A_2$  却很强,  $A_1/A_2$  值仅为 0.15; 而在 500℃时(相当于生气早期),  $A_1$  峰迅速增大,  $A_1/A_2$  值可达 0.82, 说明矿物结合有机质开始大量释放。

2) 碳酸盐岩岩石热解分析中, 常常出现异常的热解烃而有别于泥质岩, 后者的热解烃( $S_2$ ) 在谱图上出现的是单一的温度峰, 其峰顶温度表示了热解烃的最高热解温度( $T_{max}$ ℃); 而一些碳酸盐岩的热解烃常常出现两个或三个温度峰(图 2), 其中中温峰范围在 480—520℃之间, 平均 500℃; 高温峰范围在 540—600℃之间, 平均 565℃。二者相差 60—80℃。对同一岩石样品中的干酪根进行热解测定, 发现其最高热解温度与岩石热解烃的高温峰值非常接近, 说明岩石热解高温峰即为干酪根最高热解温度。而对碳酸盐矿物的测试发现, 不同的矿物具有不同的热分解温度(邬立言等, 1986), 菱铁矿在 400℃左右时开始分解, 白云石和方解石在 500℃左右时开始分解。后二者的分解温度与岩石热解的中温峰值相近, 因而也是矿物结合有机质的释放温度。

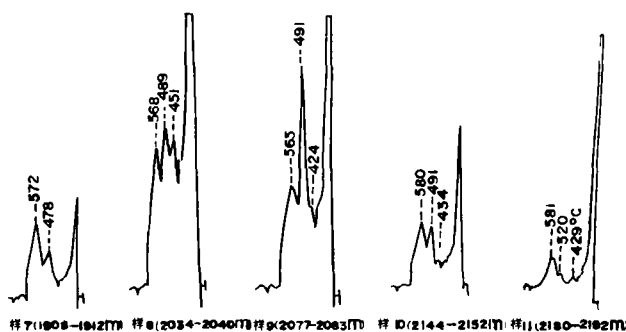
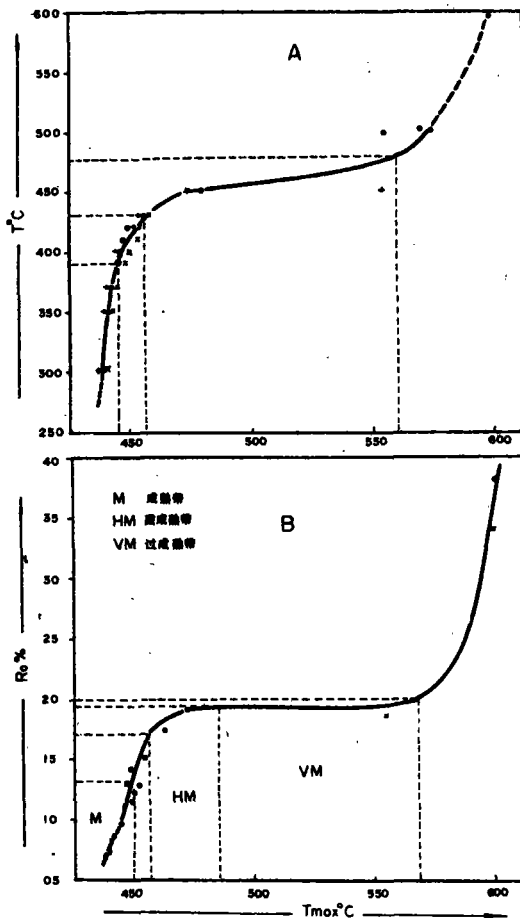


图 2 岩石热解烃的多温峰谱图

Fig. 2 Temperature peaks of hydrocarbon generation upon pyrolysis of carbonate rocks from Dangyang, Hubei

3) 对含矿物结合有机质的碳酸盐岩进行加热实验(如图 3 所示), 发现最高热解温度( $T_{max}$ ℃)与热模拟温度( $T$ ℃)及镜质体反射率( $R^{\circ}$ %)的关系曲线具有三分性:  $T_{max}$  在 460℃( $T < 440^{\circ}$ )以前的缓慢增加阶段; 460—560℃间的急剧上升阶段以及大于 560℃( $T > 480^{\circ}$ )的慢速增加阶段。这种渐变—“跳跃”—渐变的特征, 可能反映了碳酸盐岩油气生成的内在规律。



A.最高热解温度与热模拟温度关系

B.最高热解温度与镜质体反射率关系

图3 岩石热模拟参数关系曲线

Fig. 3 Relations between thermal simulation parameters

A. Cross-plot of  $T_{max}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) and heating temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ) for carbonate

B. Cross-plot of  $T_{max}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) and  $R_o$  (%) for carbonate

从图 3B 可以看出,  $R_o = 1.35 \sim 1.70\%$  为凝析油生成阶段, 对应于  $T_{max}$  为  $450\text{—}460^{\circ}\text{C}$  (热模拟温度为  $395\text{—}435^{\circ}\text{C}$ ), 比非碳酸盐生油岩低  $25^{\circ}\text{C}$  左右, 说明碳酸盐岩有机质有利于生成轻质油, 这是容易理解的。然而, 在正常干气阶段到来之前,  $R_o$  从  $1.95\text{—}2.0\%$  很小的区间内,  $T_{max}$  从  $485^{\circ}\text{C}$  迅速升至  $568^{\circ}\text{C}$ , 远远高于非碳酸盐生油岩。此时, 对应的热模拟温度为  $450\text{—}480^{\circ}\text{C}$ 。笔者认为, 导致  $T_{max}$  值在较短模拟温度内急剧增高的原因, 除残留干酪根的短侧链较难降解而可能因此需要较高的能量外, 更主要的是由于碳酸盐矿物开始分解, 矿物结合有机质开始释放所致。这从图 1 中亦可明显地反映出来。

因此, 可以认为, 在热模拟温度为  $450^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{max}$  为  $485^{\circ}\text{C}$ 、 $R_o$  为  $2.0\%$  左右时, 碳酸盐矿物结合有机质开始大量释放。对  $R_o$  大于  $3.0\%$  的碳酸盐样品进行酸处理, 抽提后获得的矿物结合有机质量已大大减少。

## 2. 矿物结合有机质的量

贵阳下三叠统低成熟灰岩中矿物结合有机质的量为  $176.97\text{—}1438.68\text{ppm}$ , 平均  $721.95\text{ppm}$ , 占总抽提量的  $22\%$  以上。湖北当阳下二叠统过成熟灰岩中结合有机质的量只有  $90.25\text{ppm}$ , 显然是由于释放作用而使其量减少。由此可见, 碳酸盐地层中如此高含量的矿物结合有机质对生油的贡献不容忽视。周中毅等 (1983) 报道, 矿物结合有机质在碳酸盐岩中的分布相当普遍, 如燕山地区震旦系、湘中石炭系、陕甘宁盆地古生界、新疆石炭系下第三系等地层

中均含有较为丰富的矿物结合有机质。

### 三、碳酸盐岩有机质的成烃演化模式

从对矿物结合有机质的组成及演化的讨论以及对胶质、沥青质化学性质及组成的分析，我们可以总结出碳酸盐岩有机质的成烃演化规律。碳酸盐岩有机质主要由富含蛋白质、类脂的海洋浮游生物、藻类和细菌组成，在成岩作用期间，这些生物成份一部分转化为可溶有机质，一部分转化为不溶有机质（干酪根）。由于碳酸盐矿物晶体结构不同于粘土矿物（前者属三方晶系或斜方晶系，无层间晶格空间），有机质难以进入其晶格空间内，从而决定了在成岩过程中，碳酸盐岩有机质不可能象泥岩中的那样与粘土矿物紧密地结合在一起生成大量的干酪根，而是被排出晶格，残留于晶间隙或岩石孔隙中，这时成岩丢失的有机质可达80%左右（傅家谟等，1982）。由于碳酸盐岩的成岩作用十分活跃，溶解作用、胶质作用及重结晶作用反复发生，一部分有机质被包裹于矿物中，形成结合有机质。

由于碳酸盐岩中存在着多种形式的有机质，导致其成烃途径的多样化（如图4所示）。

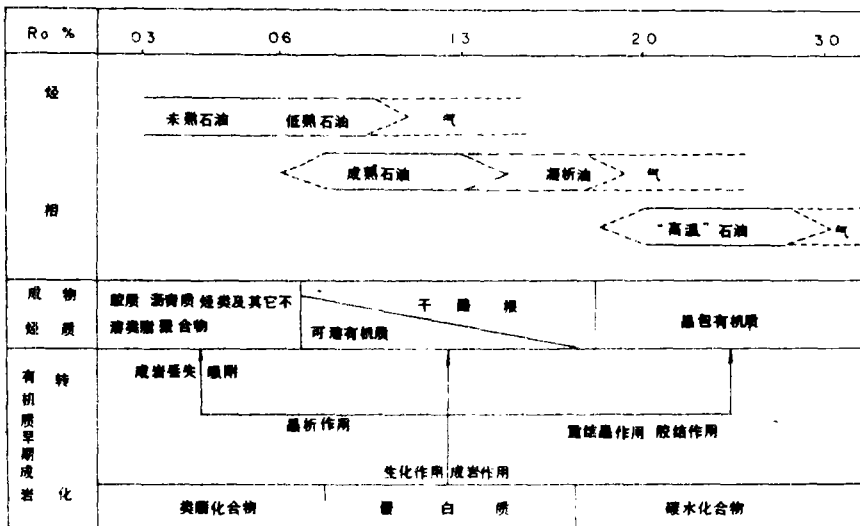


图4 碳酸盐岩原始有机质的成岩及成烃演化图示

Fig. 4 Diagram of the diagenesis, hydrocarbons generation and evolution of original organic matter in carbonate rocks

有机质演化的未成熟阶段，由蛋白质和类脂化合物构成的有机质主要呈游离态，这类有机质的特性决定了它们在低温还原条件下完全可以向烃类转化，形成未成熟石油。

成熟阶段，干酪根降解将是主要的成烃途径。但是，在这一阶段，可溶有机质生烃的是可能的。郭立言等（1986）曾指出：尽管与泥岩相比碳酸盐岩的总有机质很低，而且所含的作为烃类催化作用的泥质组份很少，但由于碳酸盐岩有机质的特性，可能仅仅由温度的升高直接转化烃类物质而不必经过干酪根形式。

高一过成熟阶段，在高温条件下，矿物结合有机质的解析，释放出烃类物质，形成“高温”石油。

综上所述，在碳酸盐岩中，石油的形成不仅有不溶有机质的贡献，而且矿物结合有机质

的成烃作用也不容忽视。尤其对我国南方广大高成熟碳酸盐岩区，既要重视天然气的勘探，也应注意由矿物结合有机质形成的“高温”石油的聚集。

收稿日期：1991年2月19日

### 参 考 文 献

- (1) 周中毅等, 1983, 地球化学, No.3, p.276-284.
- (2) 邹立言等, 1986, 生油岩热解快速定量评价, 科学出版社
- (3) 傅家谟等, 1982, 石油学报, No.1, p.1-9.

## The Composition and Hydrocarbon-generation Evolution of Organic Matter Associated with Carbonate Minerals

Zhang Shuichang      Tong Zhengyan

(Institute of Petroleum Exploration and Development)

### Abstract

As the organic geochemical characteristics of marine carbonate rocks from Sinian to Triassic (Southernwest China) was studied, it was discovered that a vast amount of the extractable organic matter (EOM) was present in carbonate cryptomeric minerals, which was wrapped up in them during early diagenesis. The organic matter was obtained by stepwise extraction in conjunction with stepwise dissolution of the carbonate and subsequently silicate minerals. The amount of the bound bitumen comes up to 176.96~1438.68 ppm with the average of 721.95 ppm in three limestone samples at lower maturity ( $R^c = 0.7\sim 1.0\%$ ), over 22 percent of the total amount of the EOM. The bitumen fractions associated with minerals have the low mature features which are indicated by high content of colloid and asphaltene, obvious carbon number predominance of n-alkanes, the high concentration of unstable isomers of steranes ( $\alpha\alpha$  and R types), a large number of multicyclic and isomeric alkanes (e.g.  $C_{21}\text{--}C_{40}$  isoprenoids,  $C_{19}\text{--}C_{39}$  long chain alkyl tricyclic terpanes, hopanes, benzohopanes, aromatic steranes etc.). When the evolution of organic matter reaches early stage of over-maturity ( $R^c$  (calculated vitrinite reflectance)  $\approx 2.0\%$ ,  $T_{max} \approx 485^\circ\text{C}$ ), the bound bitumen fractions began to release from carbonate minerals and generate liquid hydrocarbons namely "high temperature oil". The generation tends to its end as  $R^c$  exceeds 3.0%. The processes have been verified by a thermal experiment in laboratory.

Therefore, contributions to the formation of oil and in carbonate are made not only by kerogen but also by associated organic matter. Owing to the main components of carbonate organic matter are protein, carbohydrate and lipid, and the kerogen content in carbonate rocks is lower (about 50 percent of the total amount of organic matter) the mudstone, it appears that the soluble organic matter (free and bound) in carbonate produces directly hydrocarbons is more important.