

塔里木盆地石炭系烃源岩热模拟实验地球化学研究

—— I. 气态和液态产物的产率及演化特征

段毅 周世新

(中国科学院兰州地质研究所气体地球化学国家重点实验室 兰州 730000)

摘要 对塔里木盆地石炭系低成熟的泥岩和灰岩生油岩进行了热模拟实验研究。结果表明,气态烃产量随热模拟温度升高呈增加趋势,400℃时开始急剧增加,并且泥岩增加的速度要高于灰岩;气态烃中甲烷、乙烷和氢气组分的产率在400℃时达最大值;甲烷的碳同位素较重,为-37.5‰~-34.0‰;液态烃产率的高峰温度是,泥岩为300℃,灰岩则为350℃,表明灰岩生油高峰滞后。这些资料反映了石炭系泥岩和灰岩具有不同的油气生成演化过程,在生油岩成熟度较低的地区,泥岩生烃无疑是重要的;石炭系烃源岩生成的天然气具有重的碳同位素组成。

关键词 塔里木盆地 石炭系 泥岩和灰岩 热模拟实验

第一作者简介 段毅 男 1956年出生 研究员 有机地球化学

中图分类号 P593 **文献标识码** A

烃源岩中有机质热模拟实验研究以往使用的样品更多的是干酪根和煤^[1-3]。但是越来越多的研究表明,无机矿物对干酪根产烃数量和组成影响十分明显,其作用主要表现在对有机质的催化作用方面。因此,人们开始重视直接利用烃源岩进行热模拟实验研究^[4,5],以便较为准确地了解所研究地区烃源岩的生烃规律。石炭系是塔里木盆地比较重要的烃源岩层系,它包括泥岩和碳酸盐岩两种类型,其演化程度从低成熟、成熟到高成熟均存在。我们选择低成熟泥岩和灰岩样品进行了热模拟实验,研究了其演化生烃规律,其结果对塔里木盆地油气勘探和开发具有一定的参考价值。

1 样品及实验方法

研究样品取自群4井,包括泥岩和灰岩两种类型,它们均属于巴楚组(C_{1b})。泥岩和灰岩有机碳含量分别为0.50%和0.65%;R_o分别为0.76%和0.78%,T_{max}分别在435℃和440℃,因此均属低成熟样品。已有的研究资料表明它们的有机质类型属于I₁型。

样品粉碎至120目,用氯仿在索氏抽提器连续

抽提72小时。抽提后的每个岩样分成4份(重130~140g),分别装入热釜中,抽出真空,用氮气置换3次后,充入氦气并封口。尔后将密封的热釜置于马福炉中,快速升温至设定的模拟温度点时,恒温72小时。模拟温度选择了300℃、350℃、400℃和450℃四个温度点。对每一温度点所产生的气体进行了收集和定量,并对模拟后的固体样品,用氯仿进行了索氏抽提,抽提物则视为加热模拟产生的液态有机质。气体用GC作了气体组分分析,并用GC-C-MS方法作了碳同位素分析。

2 结果与讨论

2.1 气体产率及其组成特征

从表1可以看出,随着模拟温度升高,总气体产率和气态烃产率都增加,450℃时总气体产率和气态烃产率,泥岩分别为2 428.57 m³/tC_{org}和834.94 m³/tC_{org},灰岩分别为1 703.30 m³/tC_{org}和483.22 m³/tC_{org},这揭示了干酪根的热演化规律。可是,对每一个模拟温度点来说,泥岩和灰岩的总气体产率和气态烃产率不尽相同。在300℃和350℃时,灰岩的总气体产率和气态烃产率较泥岩的高;400℃

表1 气体和液态有机质产率

Table 1 Yield of gas and liquid organic matter

样品	模拟温度 / $^{\circ}\text{C}$	总产气率 / $\text{m}^3 \cdot (\text{tC}_{\text{org}})^{-1}$	气态烃产率 / $\text{m}^3 \cdot (\text{tC}_{\text{org}})^{-1}$	氢气产率 / $\text{m}^3 \cdot (\text{tC}_{\text{org}})^{-1}$	烃气 + $\frac{1}{2}$ 氢气产率 / $\text{m}^3 \cdot (\text{tC}_{\text{org}})^{-1}$	液态有机质产率 / $\text{kg} \cdot (\text{tC}_{\text{org}})^{-1}$
泥岩	300	46.15	0.46	—	0.46	27.12
	350	147.05	5.38	1.50	6.13	16.00
	400	471.43	219.64	38.32	238.80	14.00
	450	2428.57	834.94	31.57	850.73	7.83
灰岩	300	71.43	0.76	0.01	0.77	12.41
	350	164.71	13.18	0.46	13.41	18.69
	400	203.30	141.58	4.51	143.84	9.12
	450	1703.30	483.23	1.02	483.74	7.14

和 450 $^{\circ}\text{C}$ 时,泥岩的总气体产率和气态烃产率远高于灰岩。另一方面,在 350 $^{\circ}\text{C}$ 及其以前,气态烃产率很低,最高为 13.18 $\text{m}^3/\text{tC}_{\text{org}}$,这低于相同温度下泌阳凹陷泌 80 井泥岩和鄂尔多斯盆地环 14 井灰岩的气态烃产率^[4]。但是,350 $^{\circ}\text{C}$ 以后,气态烃产率急剧增加,450 $^{\circ}\text{C}$ 时泥岩和灰岩分别高达 834.94 $\text{m}^3/\text{tC}_{\text{org}}$ 和 483.23 $\text{m}^3/\text{tC}_{\text{org}}$,这高于相同温度下泌阳凹陷泌 80 井泥岩和鄂尔多斯盆地环 14 井灰岩的气态烃产率。

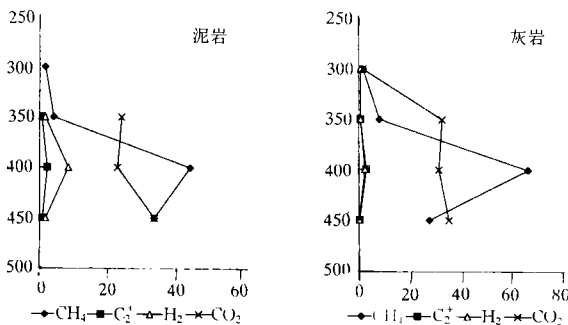


图1 气态烃组分含量随模拟温度的变化

(注:纵座标为模拟温度/ $^{\circ}\text{C}$,横座标为气体 V/V%)

Fig. 1 Relationship between temperature and gaseous hydrocarbon content

在 300 $^{\circ}\text{C}$ 和 350 $^{\circ}\text{C}$ 时,泥岩和灰岩热模拟气体中,烃类气体含量很低,小于 8%;400 $^{\circ}\text{C}$ 时,烃类气体达到最大值,CH₄、C₂⁺ 和 H₂ 含量泥岩样品分别为 44.86%、1.72% 和 8.13%,灰岩样品分别为 66.89%、2.73% 和 2.22%,400 $^{\circ}\text{C}$ 以后烃类气体含量被减少。CO₂ 含量随温度增高具有增加的趋势,

只是在烃类气体达到最大值时略有减少(图 1)。

2.2 气态烃碳同位素组成

图 2 为烃类气体的碳同位素组成及其随模拟温度的变化。由图可知,泥岩热模拟产物烃类气体甲烷碳同位素组成在 -36.5‰~-31.7‰ 之间,乙烷的碳同位素组成比甲烷的重,为 -36.4‰~-26.6‰。灰岩热模拟产物烃类气体甲烷碳同位素组成为 -37.5‰~-34.0‰,乙烷的碳同位素组成也重于甲烷的碳同位素组成,为 -28.5‰~-24.2‰。随着热模拟温度增加,灰岩热模拟产物甲烷碳同位素组成变化未呈现出明显的规律性。可是,泥岩热模拟产物甲烷和乙烷碳同位素组成,均随模拟温度增高而变重。热模拟产物烃类气体碳同位素组成与有机质性质和模拟温度关系密切。已有的研究表明,我国上元古界下马岭组钙质页岩中有机质由菌藻类所组成,其 300 $^{\circ}\text{C}$ ~450 $^{\circ}\text{C}$ 热模拟烃类气体产物中甲烷和乙烷具有轻的碳同位素组成,分别为 -45.3‰~-36.3‰ 和 -39.5‰~-32.7‰^①。塔里木盆地石炭系泥岩和灰岩热模拟产物烃类气体碳同位素组成,与上述相同模拟温度下的相比较,其同位素组成富集¹³C。这表明,尽管分析样品为海相沉积产物,但是其中有有机质含有一定的陆源高等植物组分,因为陆源沉积有机质富集重碳同位素。另一方面,热模拟产物烃类气体均由样品中干酪根热解所产生,因此烃类气体的碳同位素组成还受同位素热力学分馏效应的控制,随着热模拟温度增高,烃类气体富集¹³C。塔里木盆地石炭

① 黄第藩,梁狄刚.塔里木盆地油气生成与演化,1995

系泥岩热模拟烃类气体碳同位素随热模拟温度的变化,反映了有机质热演化过程中碳同位素热力学分馏。可是,灰岩热模拟烃类气体碳同位素随热模拟温度的变化则不然,这可能是由于灰岩中有机质赋存形式比泥岩更复杂所致。

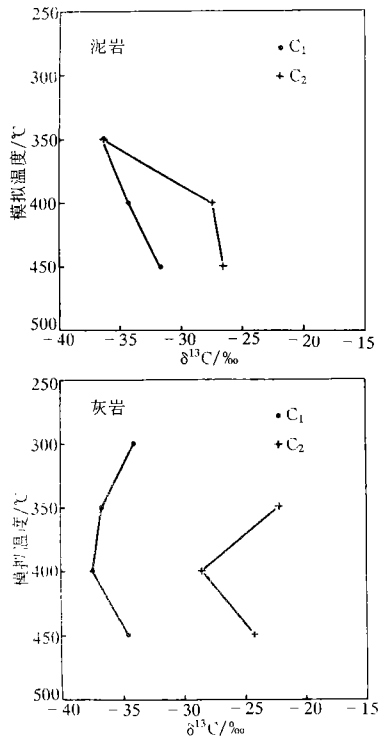


图2 气态烃碳同位素组成随模拟温度的变化
Fig. 2 Variation of carbon isotopic composition of gaseous hydrocarbon with temperature

2.3 液态有机质产率

泥岩热模拟的液态有机质产率300℃时就出现最大值,为27.12 kg/tC_{org},表明此时达到生油高峰。300℃以后,液态有机质产率逐渐减少,400℃时急剧减少,这与该温度点其气态烃产率急剧增加和烃类气体含量达到最大值相对应(表1和图3)。而灰岩热模拟的液态有机质产率在300℃时较低,350℃时达到最大值,为18.69 kg/tC_{org}。400℃时迅速减少,也与该温度点灰岩的气态烃产率急剧增加和烃类气体含量达到最大值相对应。

2.4 油气地球化学意义

热模拟实验结果表明,塔里木盆地石炭系泥岩和灰岩生油岩的油气生成演化不尽相同。泥岩在300℃时达到了生油高峰,表明其中干酪根降解成油反应主要在300℃以前,所以300℃以前为生油主

带。300℃以后生油量逐渐减少,气体产物逐渐增加,450℃时气态烃产率很高,达834.94 m³/tC_{org},说明达到了大量生气阶段,而300℃至450℃则为凝析油和湿气阶段。对灰岩来说,它的生油高峰在350℃,350℃以前为生油主带。和泥岩相比,灰岩生油高峰滞后。造成这种现象的原因可能是泥岩中粘土矿物对有机质演化成烃的催化作用所致。已有的研究表明,粘土矿物特别是蒙脱石,不仅能提高有机质成烃的产率,而且还能大大降低有机质成烃反应的活化能,从而降低了有机质成烃的温度^[6]。碳酸盐岩中缺乏作为催化剂的粘土矿物,一般认为其中的石油形成需要更长的时间和更高的门限温度^[7]。

泥岩和灰岩生油岩达到生油高峰阶段的温度不同,意味着在对塔里木盆地石炭系生油岩成烃潜能评价时,对泥岩和灰岩生油岩不能使用同一成熟度标准,泥岩生油高峰阶段的成熟度指标应低于灰岩。结合模拟液态有机质产率与模拟温度的关系可知,石炭系泥岩在R_o为0.8%时就已进入生油高峰阶段,而灰岩在R_o为1.1%时才进入生油高峰阶段。如果这种人工热模拟研究结果接近石炭系生油岩自然演化过程,那么对于塔里木盆地石炭系生油岩R_o值低的地区,泥岩对石炭系油源的贡献是重要的,R_o值高的地区,则泥岩和灰岩具有同等的重要性。

如果按1 000 m³气态烃相当于1 m³原油来计算,将模拟生成的气态烃折合为原油,并与模拟产生的液态有机质进行比较,则350℃时泥岩生成的气态烃占25%,灰岩生成的气态烃占39%,表明泥岩和灰岩中有机质在此演化阶段及其以前以生油为主。到400℃时,泥岩生成的气态烃占94%,灰岩生成的气态烃占93%,说明泥岩和灰岩中有机质在此演化阶段及其以后主要生成气态烃。这为塔里木盆地石炭系天然气的生成及其在塔里木盆地油气资源中所占比例的认识提供了依据。

塔里木盆地赋存着丰富的天然气资源,从已发现的30多个天然气藏来看,其分布层位多,成因类型也较多。这些天然气的甲烷碳同位素分布在-46‰~-32‰之间,其中甲烷碳同位素分布在-37‰~-34‰之间的天然气占有一定的比例。由上述可知,石炭系烃源岩热模拟气态烃产物中甲烷碳同位素在-37.5‰~-34.0‰之间。考虑到石炭系烃源岩目前热演化程度最高为生油高峰阶段,该

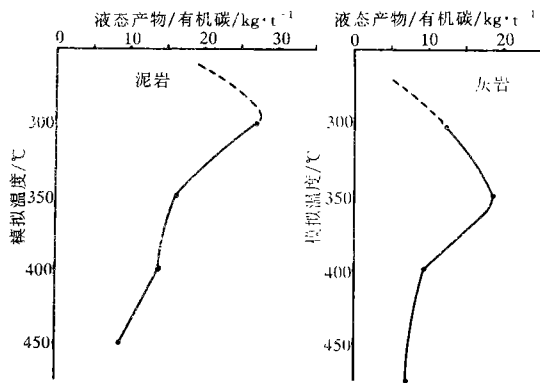


图3 液态产物产率随模拟温度的变化

Fig. 3 Relationship between temperature and yield of liquid product

阶段及其以前热模拟气态烃中甲烷碳同位素在 -36.5% ~ -34.0% 之间。因此可以认为,如果主要由石炭系烃源岩生成的烃类气体构成的天然气藏,其甲烷碳同位素组成较重,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值应大于

-37.5% ;如果下古生界烃源岩成因的天然气藏,有石炭系烃源岩生成的天然气混入,则会使天然气中甲烷碳同位素组成变重。这为塔里木盆地天然气成因研究提供了依据。

参 考 文 献

- 1 刘宝泉,蔡冰,方杰.上元古界下马岭组页岩干酪根的油气生成模拟实验[J].石油实验地质,1990,12(2):147~161
- 2 高岗,刚文哲,郝石生等.腐植煤气态产物演化特征的模拟实验研究[J].沉积学报,1998,16(2):30~33
- 3 高岗,刚文哲,郝石生等.成熟腐植煤热解液态轻演化及运移效应[J].石油勘探与开发,1995,22(4):28~31
- 4 程克明,王铁冠,钟宁宁等著.烃源岩地球化学[M].北京:科学出版社,1995.203~233
- 5 石卫,郭少辉,秦匡宗.烃源岩在水介质下热压模拟的初步研究[A].第五届全国有机地球化学会议论文集[C].南京:江苏科学出版社,1994:381~386
- 6 刘文汇,徐永昌,史继扬等.生物-热催化过度带气[M].北京:科学出版社,1998.125~131
- 7 王启军,陈建渝.油气地球化学[M].武汉:中国地质大学出版社,1998.276~277

Geochemical Study of Thermal Simulation of Carboniferous Source Rock in the Tarim Basin—I. Yield of gaseous and liquid products and the evolution characteristics

DUAN Yi ZHOU Shi-xin

(State Key Laboratory of Gas Geochemistry, Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract

In this paper, low mature mudstone and limestone from Carboniferous System in Tarim Basin have been studied by the thermal simulating experiment. The results show that amount of gaseous hydrocarbon become more and more with increasing simulation temperature and begin increasing rapidly at 400°C . The yield of gaseous hydrocarbon at 450°C is $834.94\text{m}^3/\text{tC}_{\text{org}}$ for mudstone and $483.23\text{m}^3/\text{tC}_{\text{org}}$ for limestone, indicating that mudstone has higher yield of gaseous hydrocarbon than limestone under the relative high values simulating temperature. The yields of methane, ethane and hydrogen reach the largest at 400°C . The carbon isotopic values of methanes are from -36.5% to -31.7% for mudstone and from -37.5% to -34.0% for limestone. These values show that methanes formed by source rocks from Carboniferous System in Tarim Basin has a heavy carbon isotopic composition. The largest yield of liquid hydrocarbon is $27.12\text{kg}/\text{tC}_{\text{org}}$ for mudstone and $18.69\text{kg}/\text{tC}_{\text{org}}$ for limestone. Their corresponding simulating temperature is 300°C and 350°C , respectively. This shows that oil-forming high peak value of limestone is higher than that of mudstone. These data reflect that Carboniferous mudstone and limestone have different process of hydrocarbon generation and evolution. Therefore, in the region of distribution of low mature source rock mudstone is important to hydrocarbon generation, and natural gases from Carboniferous source rock should have a heavy carbon isotopic composition.

Key words Tarim Basin Carboniferous System mudstone and limestone thermal simulating experiment