文章编号:1673-5005(2012)02-0172-10

铀对Ⅰ型低熟烃源岩生烃演化的影响

毛光周[1,2,3,4], 刘池洋[1,2], 刘宝泉[5], 张东东[1,2], 邱欣卫[1,2], 王建强[1,2]

(1. 西北大学 大陆动力学国家重点实验室,陕西 西安 710069; 2. 西北大学 含油气盆地研究所,陕西 西安 710069; 3. 山东省沉积成矿作用与沉积矿产重点实验室,山东 青岛 266590; 4. 山东科技大学 地质科学与工程学院,山东 青岛 266590; 5. 中国石油华北油田分公司 勘探开发研究院,河北 任丘 062552)

摘要:在Ⅰ型低熟烃源岩中加入砂岩型铀矿石的条件下进行生烃模拟实验,对比无铀-加铀样品生烃模拟实验产物的相关参数,探讨油气生成过程中无机铀所起的作用。结果表明:铀的存在促使长链烃类在 400 ℃后裂解成低相对分子质量短链烃,烃类相对分子质量降低,向干气演化,CO_2 和 H_2 大量生成,且铀的存在使得这一变化的温度点提前 50 ℃;铀可以促进总油生成高峰的提前到来;350 ℃为铀使烯烃产量变化的转折温度点,烯烃开始向烷烃转变;铀的存在能提高模拟实验中生成的烯烃的异构化程度,并在整体上使生成的烯烃分子在晶格中排得更加紧密;加铀的烃源岩样品的生烃模拟实验产物在族组成、饱和烃气相色谱、生物标志化合物等方面表现出更加成熟的特征,铀可以使有机质的成熟度提高,有利于低熟烃源岩早期生成低熟油气,使铀的存在成为未熟-低熟油气形成的可能无机促进因素之一,这种提前生成的少量油气可以使所在储层变为亲油性,为后期大规模生成的油气运移成藏提供有利的条件,使得即使是致密的储层,也能形成大规模的工业油气藏。

关键词:铀; 烃源岩; 低熟油气; 成熟度; 有机-无机相互作用; 地质催化作用; 生烃模拟

中图分类号:P 599 **文献标志码**:A doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2012.02.030

Effects of uranium on hydrocarbon generation of low-mature hydrocarbon source rocks containing kerogen type Ⅰ

MAO Guang-zhou[1,2,3,4], LIU Chi-yang[1,2], LIU Bao-quan[5],
ZHANG Dong-dong[1,2], QIU Xin-wei[1,2], WANG Jian-qiang[1,2]

(1. *State Key Laboratory of Continental Dynamics in Northwest University, Xi'an* 710069, *China*;
2. *Institute of Petroliferous Basin of Northwest University, Xi'an* 710069, *China*;
3. *Shandong Provincial Key Laboratory of Depositional Mineralization & Sedimentary Minerals, Qingdao* 266590, *China*;
4. *College of Geological Sciences & Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao* 266590, *China*;
5. *Exploration and Development Research Institute of Huabei Oilfield Company, PtroChina, Renqiu* 062552, *China*)

Abstract: Hydrocarbon-generating simulation experiment was proceeded using hydrocarbon source rock containing kerogen type Ⅰ with uranium (sandstone uranium ore) added. The effects of uranium on the hydrocarbon generation by relevant parameters of simulation experiment products were studied comparatively. The results show that uranium can facilitate the long-chain hydrocarbons cracking into low molecular weight hydrocarbons at the temperature above 400 ℃, as a result the molecular weight of hydrocarbons products is lowered. The degree of dry gas increases, while the CO_2 and H_2 are largely generated, and the uranium lowered the variation temperature for about 50 ℃. Uranium can lower the peak temperature of total liquid hydrocarbons generating. 350 ℃ is the transition temperature of alkenes yield, above which alkenes changes into alkanes. Uranium can enhance the isomerization of alkene produced in the simulating experiment, and make the molecule lattice of alkene member arraying more closely. It's mature of products in the characteristic parameters of group composition, saturated

收稿日期:2011-10-11

基金项目:西北大学大陆动力学国家重点实验室科技部专项(BJ081334);国家自然科学基金项目(90814005);国家科技重大专项课题(2008ZX05023-001-002);国家重点基础研究发展计划(973)项目(2003CB214600);山东科技大学"春蕾计划"项目(2010AZZ009)

作者简介:毛光周(1978-),男(汉族),甘肃甘谷人,讲师,博士,主要从事能源地质与岩矿地球化学方面的教学与研究工作。

万方数据

hydrocarbon GC, biomarkers generated in the hydrocarbon-generating simulation experiment of hydrocarbons source rock with uranium. The uranium may enhance the maturity of organic matters. The existence of uranium in hydrocarbon source rocks is favorable to the generation of the immature hydrocarbons. It means that uranium in hydrocarbon source rocks is maybe one of the inorganic accelerating factors of the hydrocarbon generation. Such a small amount of hydrocarbon generated in advance can change the reservoir into a lipophilic reservoir, and it provides advantage conditions for migration and accumulation of late large-scale generated hydrocarbons. It makes the dense reservoir becoming large-scale industrial hydrocarbon reservoirs.

Key words: uranium; source rocks; immature hydrocarbons; maturity; organic-inorganic interactions; geology catalysis; hydrocarbon generation simulation

世界能源矿产的勘探实践和现状表明,油、气、煤和铀不仅同盆共存富集普遍,而且其含矿层位联系密切、空间分布复杂有序、赋存环境和成藏(矿)作用有机相关,成藏(矿)-定位时期相同或相近,其中蕴含着深刻的科学内涵,在成因上具有密切的关联[1-4]。在油气的形成演化过程中,有机-无机相互作用普遍,在有机油、气、煤所提供的强大的吸附作用、还原环境和络合作用使无机铀沉淀富集成矿的同时,铀对有机烃源岩生烃演化的全过程都具有重要作用。烃类生成过程中无机组分具有重要的催化作用[5-15],而铀因为其特殊的原子结构,具有独特良好的配位性能,因而具有良好的络合催化及氧化还原催化特性[16-19]。铀的放射性生热还会增加地层中有机质成熟度,加速烃源岩的热演化,并可影响到镜质体反射率[20-21]。铀的存在会为生物的繁殖提供能量,使之大量繁衍[22],利于烃类的生成。因此,铀对烃源岩生烃演化的作用研究将为多种能源同盆共存成藏(矿)提供基本的实验素材及机制和地质方面的证据,深化和完善油气成因理论。笔者在Ⅰ型低熟烃源岩中加入砂岩型铀矿石的条件下进行生烃模拟实验,对比无铀-加铀样品生烃模拟实验产物的相关参数,探讨油气生成过程中无机铀所起的作用。

1 样品与方法

1.1 样品来源

在Ⅰ型低熟烃源岩中加入不同含量的铀,测定不同模拟温度下生烃量的变化,从而评价铀在Ⅰ型烃源岩生烃演化过程中的影响。考虑到铀在地质体中的富集形式是以铀矿石的形式存在,模拟实验中所加的铀为铀矿石。

1.1.1 烃源岩来源

所用烃源岩为工业油气藏的低熟烃源岩,低熟烃源岩(N)为古近系(Eh3)灰色泥岩,采自泌阳凹陷井下岩心,深度约为 1.213 km。N 的干酪根类型为Ⅰ型(表 1)。

1.1.2 铀矿石来源

铀矿石(T9,表 1)来自吐哈盆地十红滩铀矿床,层位为中侏罗统西山窑组,深度在 200 ~ 400 m。

1.2 样品基本地球化学参数

样品 N 及 T9 的基本地球化学参数见表 1 与表 2。由表 1、2 可以看出:N 样品的有机碳含量、氢指数高,成熟度低;T9 的 U 元素含量高,从而可以在模拟实验中降低铀矿石的样品量,减小实验中因样品量过大而对产物的"稀释"作用。因此,用此样品进行模拟生烃实验,可以相对降低实验误差,并可比较好地反映油气生成的全过程。

表 1 样品 N 及 T9 基本有机地球化学参数

Table 1 Organic geochemistry parameters of sample N and T9

样品	有机碳 w(TOC)/%	镜质组反射率 R_o/%	干酪根类型	可溶烃 $S_1/10^{-3}$	热解烃 $S_2/10^{-3}$	生烃潜量 $(S_1+S_2)/10^{-3}$	最高峰温 T_{max}/℃	烃指数 $I_{HC}/10^{-3}$	氢指数 $I_H/10^{-3}$
N	3.27	0.645	Ⅰ	0.48	21.39	21.87	441	15	654
T9	0.15	—	—	0.05	0.07	0.12	356	34	48

1.3 样品用量

模拟实验中,为去除 T9 中所含有机质对实验带来的影响,将其在 500 ℃条件下放入马弗炉加热约 5 h。

铀矿石对烃源岩生烃演化影响的模拟实验中,烃源岩与铀矿石有如下 3 组配比:①只有烃源岩(编号 N,无外加铀);②m(烃源岩):m(铀矿石)= 4:1(编号 NU1,铀含量约为 100×10^{-6});③m(烃源岩):m(铀矿石)= 1:1(编号 NU2,铀含量约为 250×10^{-6})。

实验中样品的具体用量:①N 中,N 为 50 g;②NU1 中,N 为 40 g,T9 为 10 g;③NU2 中,N 为 40 g,

万方数据

T9 为 40 g。

实验中水的加入量根据所用烃源岩的量确定，烃源岩与水的质量比为 10∶1。

表 2 样品 N 及 T9 的主量-微量元素含量

Table 2 Major and trace element analyses of sample N and T9

样品	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	TFe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	LOI	Li	Be
N	28.22	0.31	9.33	4.45	0.18	3.78	22.65	1.08	2.08	1.33	24.59	54.03	2.08
T9	54.17	0.42	10.28	5.61	0.28	2.32	9.36	1.18	1.94	3.72	9.53	17.30	3.79
样品	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr	Y	Zr
N	8.98	1897	99	74	1219	15.2	52.2	46.9	99.5	13.3	91	1237	18.4	73.6
T9	19.95	2386	49	37	1981	30.7	17.6	23.4	388.7	14.6	68	781	96.7	137.9
样品	Nb	Mo	Cd	Sn	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
N	8.35	9.71	0.05	1.91	6.65	848	37.75	72	6.91	25.07	4.57	0.92	3.82	0.58
T9	6.59	2.34	0.05	2.34	2.45	504	43.50	92	10.40	44.99	10.46	2.88	11.52	2.31
样品	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Pb	Bi	Th	U	
N	2.84	0.59	1.71	0.22	1.80	0.28	1.80	0.70	5.09	21.72	0.58	14.13	10.04	
T9	13.82	3.10	10.06	1.29	10.58	1.85	3.79	0.55	105.57	15.79	0.29	18.73	566.05	

注：主量元素(w_e/%，表中 SiO_2 ~ LOI)由西北大学大陆动力学国家重点实验室测试；微量元素(w_e/10^{-6}，表中 Li ~ U)由南京大学成矿作用研究国家重点实验室测试，分析仪器：ELEMENT-2 型 ICP-MS，分析误差小于±0.01%。

1.4 实验方法

实验反应器为一套新型烃源岩的加温加压热模拟实验装置：加热温度可以从室温至 600 ℃；釜体耐压(50 ±0.01) MPa；温控仪精度为±1 ℃，恒温时间大于 100 h；载气为 99.9% 的氮气，压力为 5 ~ 14 MPa。

将处理好的样品放入清洗干净并试漏后的高压釜，盖好高压釜盖，并用氮气反复置换，最后抽真空，每次均用新的样品一次加热到预定温度恒温(250 ~ 500 ℃，每 50 ℃为一个温度点)。反应结束，收集热解气及凝析油，并对反应残样采用氯仿抽提，获得氯仿沥青"A"，进行相应的定量与分析测试，对烃源岩进行评价。

气分析的检测环境温度为 27 ℃，湿度为 50%。所用检测仪器为 6890plus 四阀五柱型气相色谱仪，采用的分析方法为 GB/T13610-2003 天然气的组成分析气相色谱法。

2 结果分析

2.1 外源氢在烃类生成中的作用

当有额外氢源存在时，传统的生烃模式会发生较大的改变。只要有碳存在，氧化产物(有机酸和二氧化碳)和甲烷就能够源源不断地形成[9]。在有矿物氧化-还原缓冲剂的条件下存在如下的总反应[9,23]：

$RCH_2CH_2CH_3+4H_2O \rightarrow R+2CO_2+CH_4+5H_2$，

$C_{20}H_{42}+4H_2O=C_{16}H_{34}+2CH_4+2CH_3COOH$，

$C_nH_{2(n+1)}+2nH_2O\ (l)=nCO_2(aq)+(3n+1)\ H_2(aq)$，

$CH_3COOH\ (aq)+2H_2O\ (l)=2CO_2(aq)+4H_2(aq)$，

$CaCO_3+2H^+=Ca^{2+}+CO_2(aq)+H_2O\ (l)$.

2.2 烃产量

根据生烃模拟实验中样品 N、NU1 及 NU2 所得的相关分析测试数据做对比分析(图 1)，来评价铀对烃源岩烃类生成中的作用。从图 1 可以看出，铀的加入对烃源岩生烃模拟实验产物及有关参数有着比较明显的影响。

实验过程中的总气量持续升高，三者之间的变化较复杂，但总量差距很小，考虑到实验中生成的气体量很多且复杂，有有机气体，也有无机气体，无比较基础，故不做详细比较(图 1(a))。

在 350 ℃前的低温条件下，NU1 和 NU2 的烃气量高于 N 的烃气量，并且铀含量高的烃气产量也高，即 $NU2_{烃气}>NU1_{烃气}>N_{烃气}$。高于 350 ℃后，NU1、NU2 烃气量低于 N，并且铀含量越高，烃气量越低，即 $NU2_{烃气}<NU1_{烃气}<N_{烃气}$。在 350 ℃，$NU2_{烃气}<N_{烃气}<NU1_{烃气}$(图 1(b)、(d))。在铀存在条件下的烃源岩模拟实验过程中，350 ℃为烃气量生成的转折温度，低于 350 ℃，加铀烃源岩烃气量高于无铀烃源岩，并且铀含量越高，烃气量越高；高于 350 ℃，加铀烃源岩烃气量低于无铀烃源岩，并且铀含量越高，烃气量越低。说明铀在低于 350 ℃的低温阶段对烃气量的生成有催化作用，而高于 350 ℃的高温阶段，却对烃气的生成有迟滞作用。但是，从 400 ℃后烃气量的变化情况可以看出，N 在 450 ℃，NU1、NU2 在 400 ℃后大相对分子质量的烃发生键的断裂，形成低相对分子质量烃，不饱和的烯烃被氢饱和，使生成的烃的干气化程度增加，同时也是水在生烃过程中

万方数据

提供氢，使生烃过程中产生 CO_2 及 H_2 的温度点。　铀的存在使得这一变化的温度点提前了约 50 ℃。

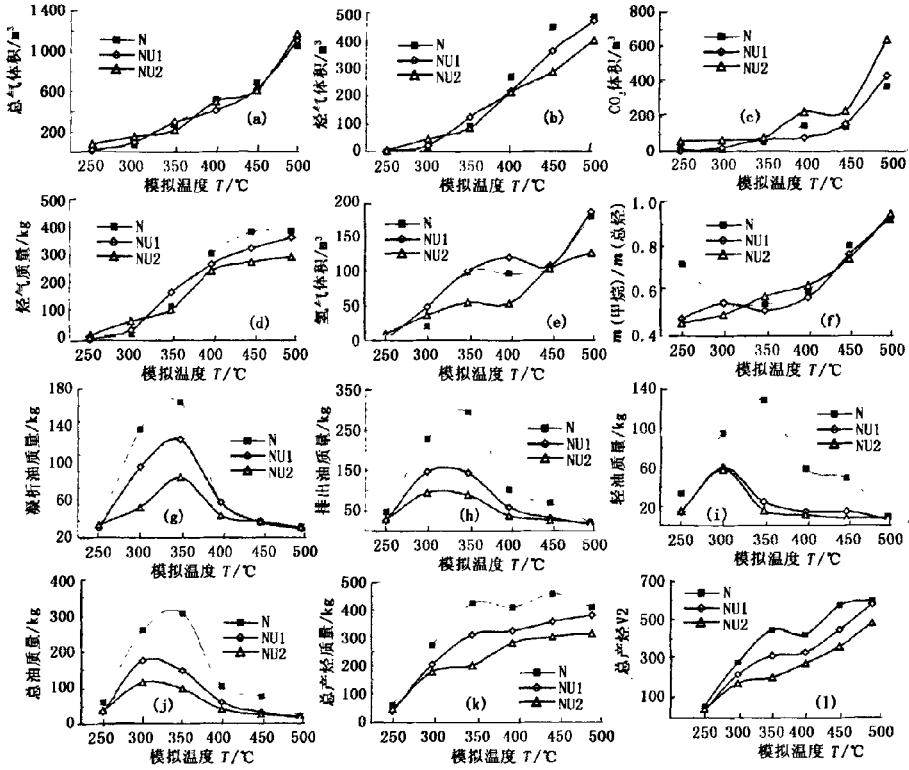

图 1　泥质烃源岩 N 及加入铀矿石的泥质烃源岩 NU1、NU2 相关参数对比图

Fig. 1　Comparison of experiment results on relevant parameters of sample N, NU1 and NU2

除 400 ℃为"异常"温度点外，CO_2 是有铀存在的烃源岩产量高，且铀含量越高，CO_2 产量越高，即 $N_{CO2} < NU1_{CO2} < NU2_{CO2}$，$\varphi(CO_2, N)/\varphi(CO_2, NU1)$ 基本在 0.70 ~ 0.89（400 ℃除外，$\varphi(CO_2, N)/\varphi(CO_2, NU2)$ 基本在 0.22 ~ 0.68（图 1(c)）。说明铀的存在促进了反应的进行和 CO_2 的生成。400 ℃这一"异常"温度点应该为长链烃类裂解成低相对分子质量短链烃，不饱和的烯烃被水所提供的氢所饱和生成饱和的烷烃，烃类相对分子质量降低，向干气演化，CO_2 和 H_2 大量生成的温度点。

H_2 的产出在不同温度点含量及变化不同，应该和生成的 CO_2、CH_4 等综合解释，铀的存在对这些气体在不同温度点的生成影响不同。总体来看，除个别温度点外，高含量的铀（NU2）在烃源岩的生烃过程中可以降低 H_2 的产量，而相对较低含量的铀（NU1）可以促进 H_2 的生成，在 350 ~ 500 ℃，$\varphi(H_2, N)/\varphi(H_2, NU1) = 0.41 \sim 0.99$，$\varphi(H_2, N)/\varphi(H_2, NU2) = 1.01 \sim 1.85$（图 1(e)）。说明适量铀的存在可以促使 H_2O 进入到烃源岩的生烃过程中，同时促进 H_2 的生成，这也应该是铀含量较高的烃源岩生烃较好，但烃源岩中的铀并不是很高的原因。

在 325 ℃前，铀的存在对 m(甲烷)/m(总烃)没有促进作用，反而有迟滞作用，且铀含量越高，m(甲烷)/m(总烃)越低。在 350 ~ 400 ℃，$NU1_{m(甲烷)/m(总烃)} < N_{m(甲烷)/m(总烃)} < NU2_{m(甲烷)/m(总烃)}$，似乎说明在 350 ~ 400 ℃如果铀含量不足（NU1），对 m(甲烷)/m(总烃)量会有迟滞作用，而如果铀达到一定的含量（NU2），则会有一定的催化作用（图 1(f)）。在高于 400 ℃后，铀的存在降低了 m(甲烷)/m(总烃)的量，应该是因为此时因铀的催化裂解使得生成了更多的烃（相对分子质量降低，物质的量升高）而造成的，而低于 325 ℃时，因为生成的轻烃较少（铀的催化裂解作用在低温阶段作用不大，甲烷含量低），所以甲烷占总烃的比例低，325 ~ 425 ℃（图 1(f)）是这种转变发生的温度区间。

铀的存在降低了凝析油的产量，并且铀含量越高，凝析油的产量越低，即 $NU2_{凝析油} < NU1_{凝析油} < N_{凝析油}$（图 1(g)）。铀的存在降低了实验过程中热解

万方数据

油的产量,并且铀含量越高,其产量越低,并且从350 ℃后液态烃的产量降低,同时对应着气态烃量的显著增加(图 1(g)、(h)、(i)、(j)、(b)、(d)),且整体显示铀能促进模拟实验中液态烃生成高峰的提前到来,提前约 50 ℃,提前至 300 ℃(图 1(h)、(i)、(j))。其原因十分复杂,而铀促进生成烃的裂解或在相应实验温度点有机质直接降解成气态烃可能是其原因之一。

从总产烃来看,铀的存在使液态烃的产量有所降低,而对气态烃的生成也基本没有促进作用,所以铀的存在对总产烃还是有降低,并且铀含量越高,总产烃越低(图 1(k)、(l))。从图 1(k)可以看出,在350 ℃后,N 的总产烃虽有起伏,但基本不再变化,但 NU1 和 NU2 的总产烃却有所增加。从图 1(l)可以看出,在 350 ~ 400 ℃,N 的总产烃有所降低,在450 ~ 500 ℃基本无变化,而 NU1 和 NU2 的总产烃却快速增加。对比图 1(k)、(l)中纵坐标可以看出,虽然铀的存在不能促进更多的烃生成,但在高温阶段(高于 350 ℃)相对 N 可增加总烃的生成,并且对小相对分子质量的轻烃生成有很大的促进作用。

N 及 NU1、NU2 生烃模拟实验中所得的相关参数的对比分析发现,铀的存在促使长链烃类在 400 ℃后裂解成低相对分子质量短链烃,不饱和的烯烃被水所提供的氢所饱和生成饱和的烷烃,烃类相对分子质量降低,向干气演化,CO_2 和 H_2 大量生成,且铀的存在使得这一变化的温度点提前了 50 ℃。铀可以促进总油生成高峰的提前到来。铀的存在对小相对分子质量的轻烃生成有很大的促进作用。

铀矿石的加入对烃源岩生烃演化的这种不明显的促进作用或者阻碍作用应该是因为铀矿石是种复杂的混合物,在铀对烃源岩生烃演化有促进作用的同时,样品中的其他一些因素(如碳酸盐类矿物[24-25])(表 3))却对烃源岩的生烃演化有一定的阻碍作用,甚至这种阻碍作用占据了"上风",从而这些因素的综合反应使得铀矿石的加入对烃源岩生烃演化的作用不明显甚至有阻碍作用。

表 3 样品中矿物的相对含量

Table 3 Relative contents of minerals in samples %

样品	石英	方解石(含镁)	方解石	绿泥石	铁白云石	斜长石	伊蒙混层	伊利石	蒙脱石	黄铁矿	钾长石	碳基磷灰石	石膏	高岭石	未检出
N	12	31	—	7	5	11	13	6	—	3	4	5	1	—	2
T9	42	—	—	—	8	13	—	2	13	2	8	5	—	5	2

2.3 天然气组分

对比 N 和 NU1、NU2 生烃模拟实验各温度点生成的天然气组分,以评价铀对烃源岩生烃模拟实验过程中对天然气组分的影响,结果见图 2。由图 2 可以看出,铀的存在对烃源岩生烃模拟实验中的天然气组分有较大的影响。

适量铀的存在(NU1)可以提高天然气中 H_2 的产量,使得 $\varphi(H_2,N)/\varphi(H_2,NU1)$ 在 0.51 ~ 0.91(仅 350 ℃时该值为 1.06),并且可使 H_2 的生成高峰提前约 50 ℃,至 300 ℃。而较多铀的存在(NU2)可以降低实验中生成天然气中 H_2 的产量,使得 $\varphi(H_2,N)/\varphi(H_2,NU2)$ 在 0.90 ~ 1.77(仅 450 ℃时该值为 0.90),使 450 ℃成为 NU2 在实验中生成 H_2 的次高峰(图 2(a))。说明适量的铀能使 H_2 提前释放,并且产量也增加;而较高含量铀的存在却使 H_2 在模拟实验中生成的天然气的组分中的含量降低。

较高的铀含量(NU2)会显著降低实验中 CO 的产量,使得 $\varphi(CO,N)/\varphi(CO,NU2)$ 在 1.05 ~ 3.56(仅 450 ℃时该值为 0.48)。较低的铀含量(NU1)在低温阶段(400 ℃以下)可以使 CO 的产量升高,而在高温阶段(450 ℃以上)却降低了 CO 的产量(图 2(b))。铀的存在能使 CO 较多、较快地向 CO_2 转化,尤其在高温情况下这种促进作用更加显著,这在 CO_2 的含量(图 2(c))变化中有很好的对应关系。从图 2(b)、(c)可以看出,NU2 中 CO_2 的含量与 N 中 CO_2 含量变化步调非常一致,只是在量方面不同,显示出 NU2 的 CO_2 产量高于 N 的 CO_2 产量,使 $\varphi(CO_2,N)/\varphi(CO_2,NU2)$ 在 0.51 ~ 0.74(仅 250 ℃时该值为 1.05)。说明铀的存在对烃类演化有催化作用。

在低温条件下(低于 350 ℃),铀的存在可以提高模拟生烃实验中烃源岩天然气组分中 CH_4 的含量,而在高温阶段(高于 350 ℃),铀却会降低实验中 CH_4 的产量(图 2(d))。铀的存在能使烃源岩在模拟实验过程中提前释放出 CH_4,因而在高温阶段使 CH_4 的产量降低,当然这也与高温阶段 CO_2 等气体过多的生成对天然气中 CH_4 含量的"稀释"作用有一定关系。

铀的存在能使乙烷在生烃模拟实验过程中提前生成,高含量的铀(NU2)使烃源岩在实验过程中的乙烷生成高峰温度(450 ℃)降低,向 350 ℃迁移,从而使 450 ℃成为实验过程中乙烷生成的次高峰温

万方数据

度。总体上来看，铀能使乙烷生成的高峰期产量下　　降(图 2(e))。

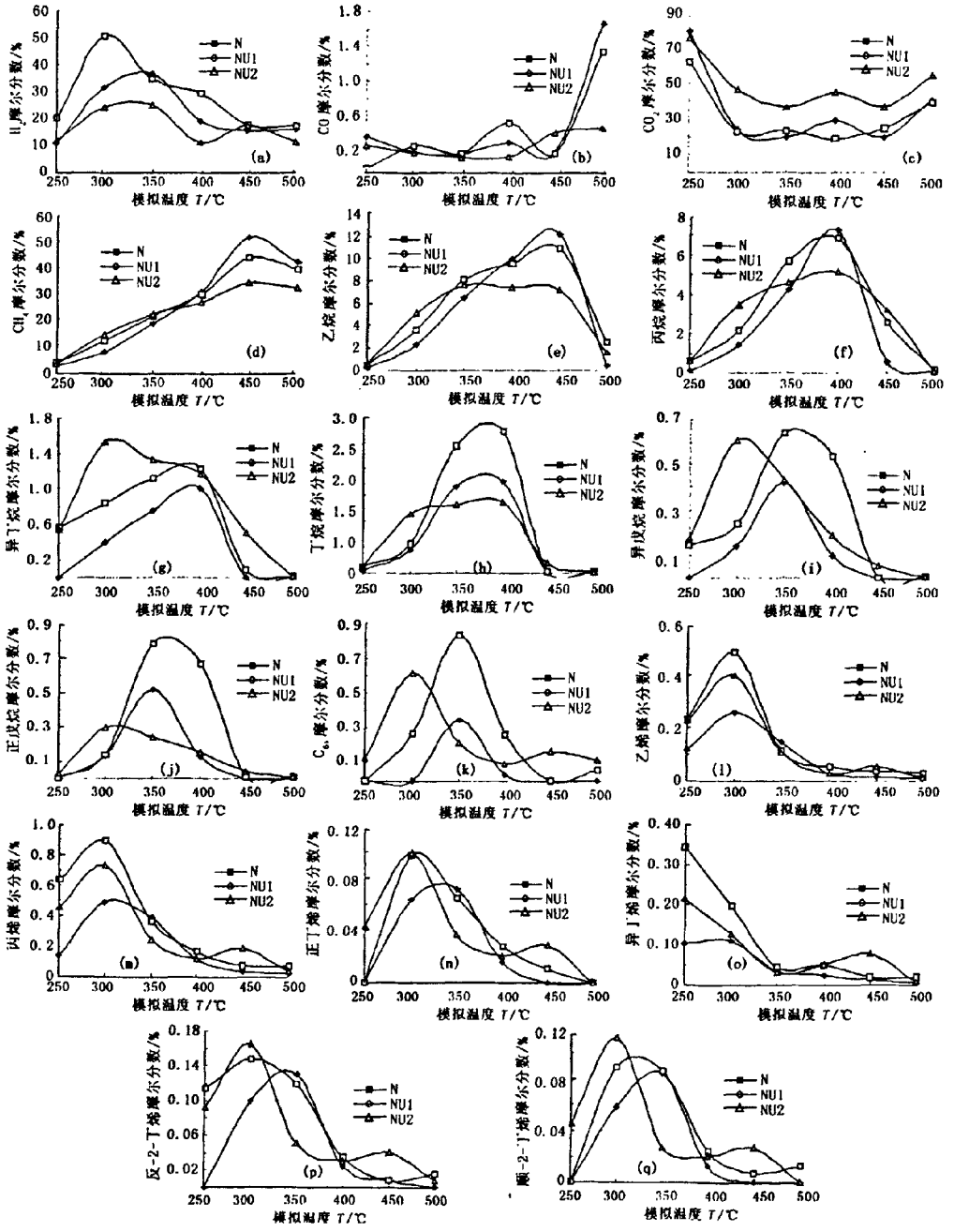

图 2　无铀烃源岩样品 N 及加铀烃源岩样品 NU1、NU2 的模拟实验天然气组分对比

Fig. 2　Comparison of experiment results on composition of natural gas of sample N, NU1 and NU2

烃源岩生烃模拟实验中丙烷的生成高峰温度为 400 ℃，铀的存在能使烃源岩生烃模拟实验中丙烷的生成提前，使丙烷的消失温度提高，丙烷的生成高峰温度不变，但使其高峰产量降低，而且这种影响是铀含量越高越显著，φ(丙烷，N)/φ(丙烷，NU1) = 0.22 ~ 0.75(400 ℃时该值为 1.06)，φ(丙烷，N)/φ(丙烷，NU2) = 0.18 ~ 0.92(400 ℃时该值为 1.41，见图 2(f)。

万方数据

铀在烃源岩生烃模拟实验全过程中都能显著提高异丁烷的产量,并且高含量的铀(NU2)能使原烃源岩样品(N)的生烃高峰温度(400 ℃)提前至 300 ℃,提前约 100 ℃,使 400 ℃成为异丁烷生成的次高峰温度(图 2(g))。

铀的存在能使烃源岩生烃模拟实验过程中丁烷提前生成,且消失温度提高。适量的铀(NU1)在模拟实验全过程中都能增加丁烷的产量,且高峰期丁烷的产量也显著增加。高含量的铀(NU2)能使丁烷的生成提前,但在高峰期(350 ~ 400 ℃)的产量降低(图 2(h))。

铀能使烃源岩生烃模拟实验中各温度阶段异戊烷的产量显著增加,并且高含量的铀(NU2)能使异戊烷的高峰温度提前至 300 ℃,提前了约 50 ℃(图 2(i))。

铀的存在能使实验中正戊烷提前生成,且消失温度升高。适量的铀(NU1)能显著提高烃源岩生烃模拟实验全过程中正戊烷的产量,而高含量的铀(NU2)能使正戊烷提前生成,并且使正戊烷生成的高峰温度提前至 300 ℃,降低了约 50 ℃,而使 350 ℃时正戊烷的产量显著降低,φ(正戊烷,N)/φ(正戊烷,NU2) = 0 ~ 0.83(350 ℃时该值为 2.14),见图 2(j)。

铀的存在能显著提高烃源岩生烃模拟实验过程中重烃 C_{6+}的产量,高含量的铀还能使重烃 C_{6+}的生成高峰温度提前至 300 ℃,降低了约 50 ℃(图 2(k))。

由图 2(g)(异丁烷)与图 2(h)(丁烷)、图 2(i)(异戊烷)与图 2(j)(正戊烷)的变化情况可以看出,铀能显著提高烷烃的异构化程度,即铀可以使烷烃较长的碳链断裂,从而一方面使生成的烷烃干气化程度增高(图 2(d)中 CH_4 含量变化),另一方面使这些断裂的碳链置换中心碳原子上的氢,使烷烃的异构化程度增高,同时使 H_2 的产量也产生一定的变化(图 2(a))。

铀在低温条件下能显著提高烃源岩生烃模拟实验中烯烃的产量,即铀可以使烃源岩提前生成烯烃,降低烯烃的生烃门限。除 350 ℃外,铀的存在能够显著提高乙烯、丙烯、正丁烯、异丁烯、反-2-丁烯、顺-2-丁烯的产量(图 2(l) ~ (q))。

图 2 中无铀烃源岩样品 N 与加铀烃源岩样品 N1U、N2U 中烯烃产量的变化情况有几点明显的特征值得注意:①在低于 350 ℃的条件下,铀的存在能显著提高模拟实验中烯烃的产量,而在 350 ℃后虽然烯烃的量仍有增加,但增加量并不大,在 350 ℃时,铀的存在却降低了模拟实验生成的气体中烯烃的含量,说明 350 ℃为烃源岩生烃模拟实验过程中铀使烯烃产量变化的转折温度点,并且铀的存在可以使烯烃在 350 ℃时开始向饱和烷烃转变;②在 450 ℃时,高含量的铀能使烯烃的产量有较大的增加,使 450 ℃成为烯烃生成的一个次高峰温度,预示着高含量的铀可以在 450 ℃的高温条件下增加烯烃的产量,这与 450 ℃条件下 H_2 含量的升高相对应,预示高含量的铀在 450 ℃的高温条件下可能还会使相应的烷烃向不饱和烃转化,同时使生成的天然气中的 H_2 的含量增高(图 2(a));③在整个生烃模拟实验过程中异丁烯的总产量大于正丁烯的总产量,尤其是含铀样品这种规律更加明显(图 2(n)、(o)),说明铀的存在能提高模拟实验中生成烯烃的异构化程度,使得烯烃碳链中的甲基断裂,与中心碳原子结合,同时因氢的释放而增加了模拟实验天然气产物中 H_2 的含量(图 2(a));(4)铀的存在整体上能够使生成的烯烃分子在晶格中排得更加紧密,因而使模拟实验天然气产物中的反-2-丁烯的含量高于顺-2-丁烯的含量(图 2(p)、(q))。

烯烃、烷烃在烃源岩生烃模拟实验中不同温度点产量的变化情况与其键能有关,在 350 ℃时,烯烃的双键率先断裂,向饱和烃转化,因而造成此温度条件下烯烃含量降低,同时烷烃产量增高,并且烷烃的高峰温度高于烯烃的高峰温度。然后烷烃的 C—C 键断裂,使模拟实验中产物的干气化程度提高,同时烷烃的异构化程度也提高(图 2)。

2.4 模拟实验产物族组分

模拟实验中产物的族组分对比见图 3。除个别温度点外,加铀烃源岩在生烃模拟实验过程中不同温度点的饱和烃含量低(图 3(a)),芳烃含量高(图 3(b)),铀的存在可以降低族组分的 w(饱合烃)/w(芳烃),并且铀含量越高,对 w(饱合烃)/w(芳烃)的降低越显著(图 3(e)),非烃与沥青质含量方面也表现出加铀的样品要比无铀样品 N 较高的趋势(图 3(c)、(d))。因此,存在铀的烃源岩样品较无铀烃源岩样品的族组分表现出更加与低熟油相似的特征,意味着铀的存在利于低熟烃源岩早期生成低熟油气,铀的存在有利于低熟油气的形成。

万方数据

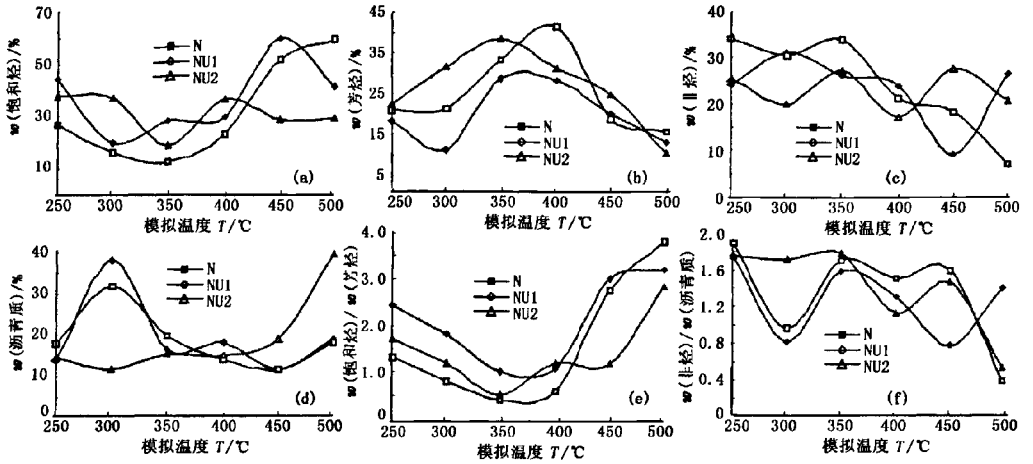

图 3　无铀烃源岩样品 N 及加铀烃源岩样品 NU1、NU2 的族组分对比

Fig. 3　Comparison of experiment results on group composition of sample N, NU1 and NU2

2.5　模拟实验产物饱和烃气相色谱特征

N、NU1、NU2 在不同模拟温度点(250 ~ 500 ℃)产物的饱和烃气相色谱谱图及特征参数有较大的不同，其相关参数对比见图 4。

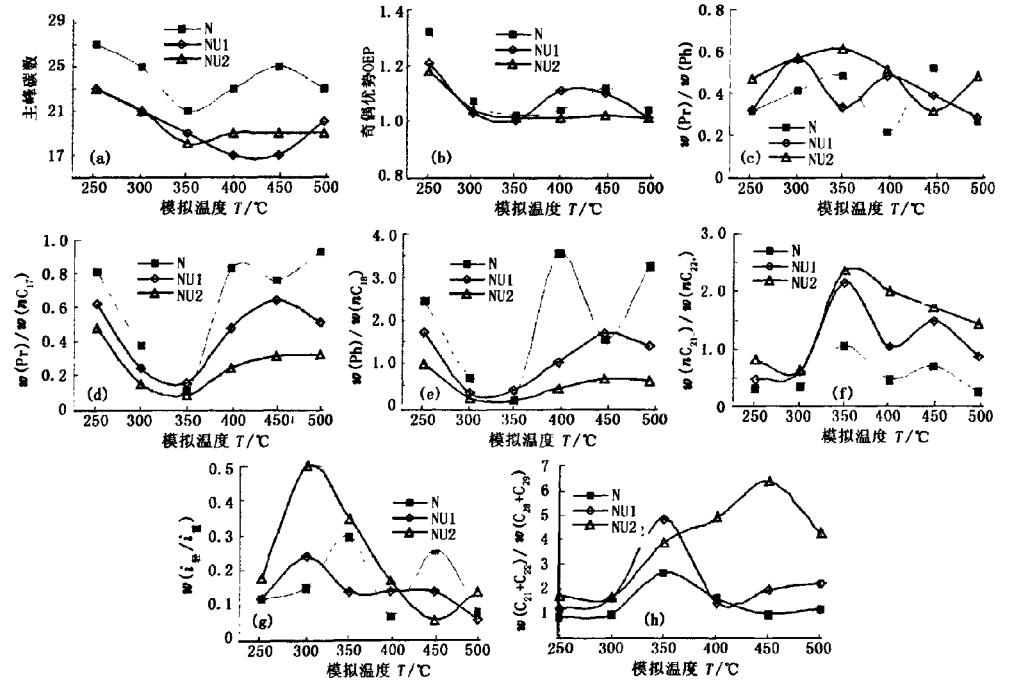

图 4　烃源岩样品 N、NU1、NU2 模拟实验中不同温度点饱和烃气相色谱特征参数比较

Fig. 4　Comparison on GC characteristic parameters of saturated hydrocarbons of sample N, NU1 and NU2

由图 4 看出，除个别温度点外，铀的存在可以降低实验中饱和烃的主峰碳数、奇偶优势(OEP)、$w(Pr)/w(nC_{17})$ 值、$w(Ph)/w(nC_{18})$ 值，提高产物中饱和烃的 $w(Pr)/w(Ph)$ 值、$w(nC_{21-})/w(nC_{22+})$ 值、异构烷烃轻/重比 $w(i_{轻}/i_{重})$、$w(C_{21}+C_{22})/w(C_{28}+C_{29})$ 值，并且基本均表现出铀含量高者相应变化更加明显的趋势。说明铀的存在能使烃源岩的成熟度增加，使低熟烃源岩容易达到生烃门限，促使未熟-低熟油气的生成，从而使铀的存在成为未熟-低熟油气形成的无机促进因素之一。铀还能够促使烃源岩生烃模拟实验中长链烃碳链的断裂，使产物的相对分子质量变小，小相对分子质量异构烷烃的含量

万方数据

增加,从而增加产物中 CH_4 等小相对分子质量烃类的产量,使产物的干气化程度增加。

2.6 模拟实验产物的色质特征

对 N、NU1、NU2 的生烃模拟实验产物进行色质分析及相关特征参数的比较(图 5)。由图 5 可以看出,在生烃模拟实验中,铀的存在引起相关表征有机质成熟度特征的生物标志化合物参数值的变化,说明铀可以影响烃源岩的演化程度,促使烃源岩成熟度的变化。

除个别温度点外,铀的存在可以提高产物的 C_{29} $w(20S)/w(20S+20R)$ 值、C_{29} $w(\alpha\beta\beta)/w(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ 值、$w(Ts)/w(Tm)$ 值、$w((C_{29}+C_{30})HOP)/w((C_{29}+C_{30})MOR)$ 值、$w((C_{31}HOP)22S)/w(22R)$ 值,降低 $w(C_{30}HOP)/w(C_{29}HOP)$ 值,并且铀含量越高,这种变化越明显。说明铀可以促进有机质的成熟,降低烃源岩的生烃门限,使低熟烃源岩早期生成烃类。

以上无铀烃源岩样品 N 及含铀烃源岩样品 NU1、NU2 生烃模拟实验中产物的生物标志化合物特征表明,加铀的样品较无铀样品产物的生物标志化合物表现出更加成熟的特征,说明铀可以使有机质的成熟度提高,降低烃源岩的生烃门限,使低熟烃源岩早期生成烃类。

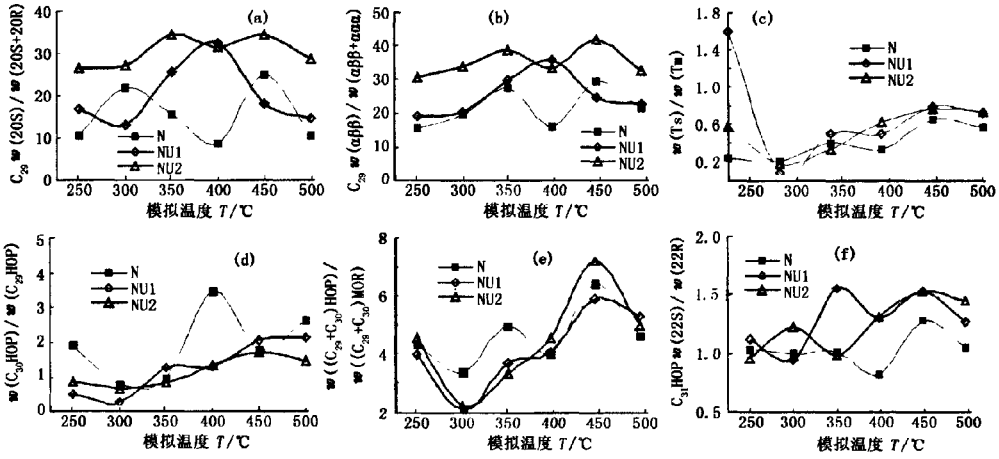

图 5 烃源岩样品 N、NU1、NU2 在生烃模拟实验过程中的相关生物标志化合物参数对比

Fig. 5 Comparison of experiment results on biomarkers of sample N, NU1 and NU2

3 结 论

(1)铀的存在对小相对分子质量的轻烃生成有很大的促进作用,铀可使长链烃类在 400 ℃后裂解成低相对分子质量短链烃,烃类相对分子质量降低,向干气演化,同时 CO_2 和 H_2 大量生成,且铀的存在使得这一变化的温度点提前了 50 ℃。

(2)铀的存在能提高模拟实验中生成烯烃的异构化程度,在整体上能够使生成的烯烃分子在晶格中排得更加紧密,并能促使烯烃在 350 ℃时开始向饱和的烷烃转变。

(3)铀可以使有机质的成熟度提高,有利于低熟烃源岩早期生成低熟油气,有利于低熟油气的形成,从而使铀的存在成为未熟-低熟油气形成的可能无机促进因素之一。

(4)富铀低熟烃源岩分布区可能会成为低熟油气勘探的有利区带。这种提前生成的少量油气可以使所在储层变为亲油性,为后期大规模生成的油气运移成藏提供有利的条件,使得即使是致密的储层,也能形成大规模的工业油气藏。

致谢 样品采集、分析测试过程中得到了中石油华北油田勘探开发研究院、中石化河南油田勘探开发研究院、核工业北京地质研究院、南京大学地球科学系等单位和个人的大力支持与帮助,对以上单位和个人表示诚挚的感谢!

参考文献:

[1] 刘池洋, 谭成仟, 孙卫, 等. 多种能源矿产共存成藏(矿)机制与富集分布规律研究[C]//刘池洋. 盆地多种能源矿产共存富集成藏(矿)研究进展. 北京: 科学出版社, 2005:1-16.

LIU Chi-yang, TAN Cheng-qian, SUN Wei, et al. The formational mechanism, accumulation and distribution patterns for multi-energy mineral deposits coexisting in the same basin[C]//LIU Chi-yang. Advances in the accumulation and formation for multi-energy mineral deposits coexisting in the same basin. Beijing: Science Press,

万方数据

2005:1-16.

[2] 刘池洋,赵红格,谭成仟,等. 多种能源矿产赋存与盆地成藏(矿)系统[J]. 石油与天然气地质,2006,27(2):131-142.
LIU Chi-yang, ZHAO Hong-ge, TAN Cheng-qian, et al. Occurrences of multiple energy mineral deposits and mineralization/reservoiring system in the basin[J]. Oil & Gas Geology, 2006,27(2):131-142.

[3] 刘池洋,邱欣卫,吴柏林,等. 中-东亚能源矿产成矿域基本特征及其形成的动力学环境[J]. 中国科学D辑:地球科学,2007,37(增刊I):1-15.

[4] 刘池洋,邱欣卫,吴柏林,等. 中-东亚能源矿产成矿域区划和盆地类型[J]. 新疆石油地质,2009,30(4):412-418.
LIU Chi-yang, QIU Xin-wei, WU Bo-lin, et al. Subdivisions of the central-east Asia multi-energy minerals metallogenetic domain and types of those basins[J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2009,30(4):412-418.

[5] TISSOT B. Initial data on the mechanism and kinetics of oil formation in sediments[J]. Inst Fancais Petrole Ann Rev Combust Lipuides, 1969,24:470-501.

[6] JOHNS, W D, SHIMOYA A. Clay minerals and petroleum-forming reactions during burial and diagenesis [J]. AAPG Bull, 1972,56:152-159.

[7] GOLDSTEIN T P. Geocatalytic reaction in formation and maturation of petroleum [J]. AAPG Bull, 1983,67(1):152-159.

[8] SEEWALD J S. Aqueous geochemistry of low molecular weight hydrocarbons at elevated temperatures and pressures: constraints from mineral buffered laboratory experiments [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2001,65:1641-1644.

[9] SEEWALD J S. Organic-inorganic interaction in petroleum-producing sedimentary basins [J]. Nature, 2003, 426(20):327-333.

[10] HORITA J, BERNDT M E. A biogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions [J]. Science, 1999,285:1055-1057.

[11] SHERWOOD B L, WESTGATE T D, WARD J A, et al. Abiogenic formation of alkanes in the Earth's crust as a minor source for global hydrocarbon reservoirs [J]. Nature, 2002,416:522-524.

[12] SHIMOYAMA A, JOHNS W D. Catalytic conversion of fatty acid to petroleum-like paraffins and their maturation [J]. Nature Science, 1971,232:140-141.

[13] MANGO F D. Transition metal catalysis in the generation of petroleum and natural gas [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1992,56:553-555.

[14] MANGO F D. The origin of light hydrocarbons [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2000,64:1265-1277.

[15] GOZIN M, WEISMAN A, YEHOSHUA B D, et al. Activation of a carbon-carbon bond in solution by transition-metal insertion [J]. Nature, 1993,364:699-701.

[16] PASS G, LITTLEWOOD A B, BUEWELL R L J. Reactions between hydrocarbons and deuterium on chromium oxide gel(Ⅱ): isotopic exchange of Alkanes [J]. J Am Chem Soc, 1960,82:6281-6283.

[17] TAYLOR S H, HUTCHINGS G J, PALACIOS M L, et al. The partial oxidation of propane to formaldehyde using uranium mixed oxide catalysts [J]. Catal Today, 2003,81(2):171-178.

[18] CAMPBELL T, NEWTON M A, BOYD V, et al. Effects of precursor and support variation in the genesis of uranium oxide catalysts for CO oxidation and selective reduction of NO: synthesis and characterization[J]. J Phys Chem B, 2005,109:2885-2893.

[19] 王德义. 铀(238)在催化中的应用及防护[J]. 现代化工,1985(1):59,45.

[20] CASSOU A M, CONNAN J, CORREIA M, et al. Etudes chimiques et observation microscopiques de la matiere organique de quelques mineralisations uraniferes[C]//In Le Phenomene d'Oklo, IAEA-SM-204, Vienna, 1975:195-206.

[21] 梅水泉,周续业,李小朗,等. 诸广-九嶷地区富铀矿的水成叠加作用初探[J]. 铀矿地质,1998,14(1):7-11.
MEI Shui-quang, ZHOU Xu-ye, LI Xiao-lang, et al. Discussion on hydrogenic superim position of high-grade uranium deposits in Zhuguang-Jiuyi region[J]. Uranium Geology, 1998,14(1):7-11.

[22] LIN Li-hung, WANG Pei-ling, RUMBLE D, et al. Long-term sustainability of a high-energy, low-diversity crustal biome [J]. Science, 2006,314:479-482.

[23] HELGESON H C, KNOX A M, OWENS C E, et al. Petroleum, oil field waters, and authigenic mineral assemblages: are they in meta stable equilibrium in hydrocarbon reservoirs? [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1993, 57:3295-3339.

[24] 妥进才,王随继. 油气形成过程中的催化反应[J]. 天然气地球科学,1995,6(2):37-40.

[25] 祖小京,妥进才,张明峰,等. 矿物在油气形成过程中的作用[J]. 沉积学报,2007,25(2):298-306.
ZU Xiao-jing, TUO Jin-cai, ZHANG Ming-feng, et al. The roles of inorganic minerals on the oil and gas generating process[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2007, 25(2):298-306.

(编辑 刘为清)

万方数据