

湖湘叠层石生排烃模拟及微生物碳酸盐岩生烃潜力

余敏^{1,2}, 胡安平^{1,2}, 王鑫^{1,2}, 付小东^{1,2}, 王艳清¹, 夏志远¹, 陈薇^{1,2}

(1. 中国石油杭州地质研究院, 浙江杭州 310023; 2. 中国石油集团碳酸盐岩储层重点实验室, 浙江杭州 310023)

摘要:利用地层孔隙热压生排烃模拟实验方法,开展叠层石灰岩从低熟—成熟—高成熟系列的热演化模拟实验。结果表明:叠层石灰岩单位有机碳的生油产率随着温度增加先增后降,生油高峰约在360℃,对应最大生油产率约为379.99 kg/t,排油率为34%~68%;模拟气体产物中以二氧化碳产率最大,其次为氢气产率,烃气产率最小,烃气生成高峰约在380℃,对应最大烃气质量产率为101.74 kg/t;模拟所得残留油和排出油总体上表现为高含非烃和沥青质、低含饱和烃和芳香烃的特点;在含相同有机碳数量的背景下,叠层石灰岩最大生烃产率小于灰质白云岩和灰色泥岩,但高于泥灰岩,尤其是叠层石灰岩具有更高的烃气产率和更低的有效烃源岩有机碳下限。

关键词:微生物碳酸盐岩;叠层石;生烃模拟;生油产率;生气产率

中图分类号:TE 122.1 **文献标志码:**A

引用格式:余敏,胡安平,王鑫,等.湖湘叠层石生排烃模拟及微生物碳酸盐岩生烃潜力[J].中国石油大学学报(自然科学版),2019,43(1):12-22.

SHE Min, HU Anping, WANG Xin, et al. Thermocompression simulation of hydrocarbon generation and expulsion for lacustrine stromatolite and hydrocarbon generation potential of microbial carbonates[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2019, 43(1): 12-22.

Thermocompression simulation of hydrocarbon generation and expulsion for lacustrine stromatolite and hydrocarbon generation potential of microbial carbonates

SHE Min^{1,2}, HU Anping^{1,2}, WANG Xin^{1,2}, FU Xiaodong^{1,2}, WANG Yanqing¹, XIA Zhiyuan¹, CHEN Wei^{1,2}

(1. PetroChina Hangzhou Institute of Geology, Hangzhou 310023, China;

2. Key Laboratory of Carbonate Reservoir, CNPC, Hangzhou 310023, China)

Abstract: The simulation experiment of thermal evolution of stromatolite limestone from low to high maturity was conducted through the formation porosity thermocompression simulation experiment of hydrocarbon generation. The results show that the oil production rate of organic carbon in stromatolite limestone falls after increasing first with the raise of temperature. The oil generation peak is at 360 °C and the maximum oil production rate is 379.99 kg/t. The amount of oil expulsion rate is between 34%–68%. It is found that the CO₂ has the largest yield, followed by H₂, and hydrocarbon gas shows the smallest yield in the simulated gas product. The generation peak of hydrocarbon gas is at 380 °C and the maximum hydrocarbon gas production rate is 101.74 kg/t. The residual oil and discharge oil product both show the characteristics of more nonhydrocarbon and asphaltene, as well as fewer saturated hydrocarbon and aromatic hydrocarbon. The oil production rate of stromatolite limestone is less than that of argillaceous dolomite and gray mudstone but more than that of marlstone in the same amount of organic carbon. Especially, the stromatolite limestone has higher hydrocarbon gas production rate and lower TOC minimum as resource rocks.

Keywords: microbial carbonates; stromatolite; hydrocarbon-generating simulation; oil production rate; gas production rate

收稿日期:2018-03-16

基金项目:国家科技重大专项(2016ZX05004002);国家自然科学基金青年基金项目(41802159)

作者简介:余敏(1983-),男,高级工程师,研究方向为油气储层实验地质。E-mail:shem_hz@petrochina.com.cn.

微生物碳酸盐岩^[1]正逐步成为中国碳酸盐岩油气勘探的主要目的层^[2-5]。微生物碳酸盐岩含有有机质属性的油气勘探价值有两个重要内容:一是高原始生产力的微生物碳酸盐岩成为有效的烃源岩;二是微生物碳酸盐岩埋藏过程中产生有机酸或CO₂,从而有利于孔隙的形成和保存。目前中国海相和湖相碳酸盐岩油气勘探均已取得重大突破^[6-9],也面临明显源、藏不匹配的问题,如塔河油田油气来源仍不明了,其高有机碳含量(TOC)烃源层空间分布和地球化学特征与已发现规模油气藏烃类不完全一致^[10-12]。以高有机碳含量烃源岩作为优质油气烃源的观点被质疑^[13],如奥陶系马家沟盐下碳酸盐岩烃源岩有机质丰度总体偏低,测试的有机碳含量平均值约为0.2%,大部分低于0.5%^[14]。尽管碳酸盐岩可以生烃,但并不是所有碳酸盐岩都可以视为烃源岩。黄籍中等^[15]认为泥质泥晶灰岩和生物泥-粒泥岩-泥粒岩微相应该是碳酸盐岩烃源岩的主要岩类。Walter等^[16-19]提出现代海洋叠层石环境中具有非常丰富的菌藻生物,由于菌藻生物繁殖迅速,所以具有很高的生物生产力,其强大的生产力可与植物生态系相媲美^[16]。微生物碳酸盐岩具有很高的生物生产力是普遍接受的,但是一直以来对微生物碳酸盐岩有机质量与生烃能力的认可比较少,原因是普遍认为微生物碳酸盐岩大多产在浅水碳酸盐台地上,正常条件下浅水环境含氧量较高,生物死亡后其有机质容易被氧化,因此对生物有机质的埋藏保存及烃源岩的形成非常不利。但是也有观点认为低等生物在无氧(或少氧)环境下可以富集堆积^[20-23],如在中国中元古代高于庄组到雾迷山组含有微小型叠层石的沥青质碳酸盐岩中,已有相当多的地点发现油苗现象,有的研究者认为这是很好的生油层位^[18,24]。总之,由于缺少微生物碳酸盐岩生排烃模拟实验的直接证据,对于微生物碳酸盐岩可以作为烃源岩的认识主要源于推断^[24-25]。针对微

生物碳酸盐岩,现有研究均未开展过从未熟—低熟—成熟—高成熟系列的热演化模拟实验,制约了对微生物碳酸盐岩生烃潜力的全面认识。笔者采用半封闭半开放体系的烃源岩地层孔隙热压生排烃模拟实验仪,选取柴达木盆地微生物碳酸盐岩样品,以柴达木盆地西部地区中新世地层埋藏演化史为地质约束条件^[26],开展生烃模拟实验,并与相同模拟实验方式下湖相泥质白云岩^[27]、湖相灰色泥岩^[28]和海相泥灰岩^[29]的油气产率进行对比,结合生烃模拟的固体残余和烃气与原油产物的地化分析,探讨微生物碳酸盐岩生排烃潜力与特征。

1 实验样品与方法

1.1 实验样品

针对微生物碳酸盐岩生烃模拟实验,岩性为微生物碳酸盐岩,实验样品现今处于未成熟—低成熟阶段,地质历史上未经历生烃高峰^[30]。由于中国海相微生物碳酸盐岩具有时代老和热演化程度高的特点,低成熟度海相微生物碳酸盐岩样品难以获取,此外海相和陆相碳酸盐岩油气生成机制并无差别,因此选择柴达木盆地古近系湖相微生物碳酸盐岩,样品中矿物组成及有机碳质量分数见表1。显微镜下薄片鉴定1、2、3号样品为叠层石白云岩,4号样品为叠层石灰岩(图1)。岩石热解参数表明2号样品烃源岩可溶烃量 S_1 大于热解烃潜量 S_2 ,为避免样品中残留油影响生烃量,选择4号叠层石样品开展微生物碳酸盐岩生排烃模拟实验。4号样品岩石热解参数为: $S_1=0.04$ mg/g, $S_2=0.18$ mg/g,热解烃指数 $I_H=60$ mg/g,镜质体反射率 $R_0=0.42\%$ 。考虑到柴达木盆地西部古近系湖相碳酸盐岩烃源岩中有机质的含量普遍比较低,其总有机碳含量一般低于0.4%,平均值只有0.32%^[31],故4号细粒叠层石样品有机碳含量符合该地区碳酸盐岩烃源岩的要求。

表1 微生物碳酸盐岩的X衍射全岩和总有机碳分析

Table 1 XRD & TOC analyses of microbial carbonates

编号	井号	层位	深度/m	岩性	矿物质量分数/%										黏土矿物质量分数/%	总有机碳含量/%
					石英	钠长石	方解石	白云石	黄铁矿	赤铁矿	硬石膏	文石	菱镁矿	方沸石		
1	跃灰105	E ₃ ²	3028.0	叠层石白云岩	3.3	1.0	12.6	71.9	0.4	2.1	4.7	—	—	0.3	3.7	0.120
2		E ₃ ²	2826.6	叠层石白云岩	3.2	0.9	26.1	59.2	1.3	2.8	—	—	—	2.5	4.0	0.338
3		E ₃ ²	3022.2	叠层石白云岩	5.2	2.0	19.8	57.2	—	2.9	8.1	—	—	0.5	4.3	0.105
4	跃84	E ₃ ²	2005.7	叠层石灰岩	8.8	1.3	25.7	2.4	—	8.5	0.5	42.5	7.5	—	2.5	0.288

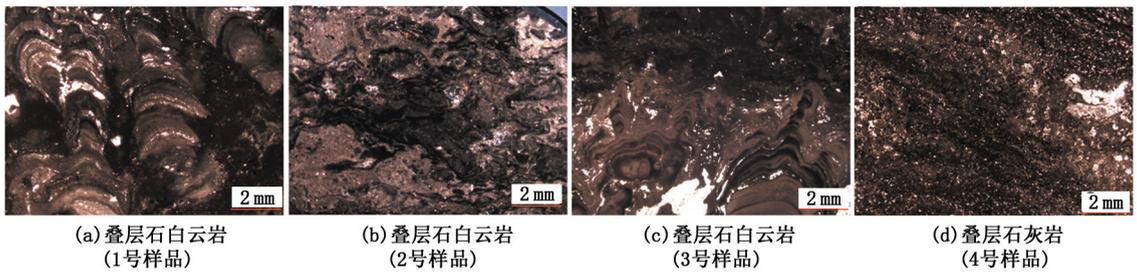


图1 光学显微镜下微生物碳酸盐岩铸体薄片照片

Fig. 1 Thin section of microbial carbonates observed with optical microscopy

1.2 实验设备

叠层石灰岩生烃模拟实验是由中国石化无锡石油地质研究所完成,实验仪器采用无锡石油地质研究所自行研制的地层孔隙热压模拟实验仪,型号为DK-III,仪器原理结构见文献[32]。地层孔隙热压模拟实验仪器属于一种有限反应空间、高温、高静岩压力和流体压力,高温高压反应水共同控制的生烃模拟体系。该体系通过向有限的反应空间内充注高压反应水,以及生烃增压形成高流体压力,具体实验流程与方法见文献[28]。

1.3 实验条件

为揭示叠层石灰岩的生烃演化过程,以柴达木盆地西部地区中新世地层埋藏演化史为地质约束条件,开展低熟—成熟—高成熟系列的热演化生烃模拟实验。根据预期成熟度 R_o 设定对应的模拟实验温度、流体压力和静岩压力,实验条件设置见表2。

表2 叠层石灰岩地层孔隙热压生烃模拟实验参数

Table 2 Experimental conditions of hydrocarbon generation of stromatolite limestone

序号	预期 R_o /%	温度/ $^{\circ}\text{C}$	流体压力/MPa	静岩压力/MPa	恒温时间/h	样品质量/g
1	0.50	280	45.00	70.00	48	120.14
2	0.60	300	51.00	82.0	48	120.30
3	0.70	320	56.00	90.0	48	100.45
4	0.85	340	62.00	103.0	48	120.13
5	1.00	350	66.00	110.0	48	100.71
6	1.15	360	69.00	115.0	48	100.15
7	1.45	380	79.00	131.0	48	110.25

表3 叠层石灰岩地层孔隙热压生烃模拟实验中单位有机碳产率

Table 3 Simulation results of hydrocarbon generation and expulsion for stromatolite limestone

模拟温度/ $^{\circ}\text{C}$	总气体/ $(\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1})$	CO_2 / $(\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1})$	H_2 / $(\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1})$	烃气/ $(\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1})$	烃气/ $(\text{kg} \cdot \text{t}^{-1})$	排出油/ $(\text{kg} \cdot \text{t}^{-1})$	残留油/ $(\text{kg} \cdot \text{t}^{-1})$	总油/ $(\text{kg} \cdot \text{t}^{-1})$	总产烃/ $(\text{kg} \cdot \text{t}^{-1})$
280	463.35	348.98	106.99	6.49	6.60	72.28	71.12	143.39	149.99
300	817.40	752.67	52.06	12.51	13.05	47.08	90.49	137.57	150.62
320	1841.71	1358.82	105.89	13.27	14.57	67.96	100.08	168.04	182.61
340	1637.12	1369.29	232.30	30.61	37.67	150.81	160.42	311.23	348.90
350	2167.94	1729.16	334.09	53.98	66.96	202.23	148.60	350.83	417.79
360	2522.88	1860.64	542.69	75.42	90.60	209.19	170.81	379.99	470.59
380	4081.63	2759.18	568.59	86.14	101.74	223.92	106.37	330.29	432.03

为获取叠层石灰岩生油和生烃高峰对应的模拟温度,模拟实验起始温度设为 280°C ,最高温度设为 380°C ,温度梯度为 20°C 。生烃实验在封闭条件下进行加水热解,所加水为去离子水。所有温度点按 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至设定温度,恒温 48 h 进行有限空间生烃,再降温至 150°C 时收集烃类气体与无机气体产物。采用气相色谱仪检测气体组成,冷阱收集随气体排出的凝析油,反应系统冷却至室温后用二氯甲烷洗涤反应釜及管道内壁收集轻质油,二者合并称为排出油,相当于地质情况下排运在运移通道内的油。取出模拟后的叠层石灰岩残样经氯仿抽提所得到的可溶有机质为残留油(滞留油),排出油和残留油之和为模拟实验的总油,总油与烃气之和为总烃。

2 结果分析

叠层石灰岩经过地层孔隙热压生排烃模拟,生成的产物主要包括烃类和非烃气体、液态烃和固态残余物,产物产量分析均由中国石化无锡石油地质研究所完成。参考彭平安等^[27-29,31-32]文献报道,本次实验结果采用岩石中单位有机碳产率来表征叠层石灰岩的生排烃能力,其中 CO_2 、 H_2 、烃气、排出油和残留油的产率见表3。

2.1 液态产物的演化特征与对比

2.1.1 叠层石灰岩液态产物产率变化特征

叠层石灰岩在地层孔隙模拟实验下单位有机碳的总油产率、残留油产率和排出油产率随温度变化如图2和表3所示。总油产率曲线表明,叠层石灰岩生油过程可大致划分为3个阶段:①280~320℃,叠层石灰岩尚未大量生油,总油产率随温度变化缓慢,总油产率值约为143~168 kg/t;②320~360℃,随着温度增加,叠层石灰岩单位有机碳的生油产率快速增加,生油高峰约在360℃,最大生油产率约为379.99 kg/t;③高于360℃,叠层石灰岩生油产率随着温度增加而转为减少。

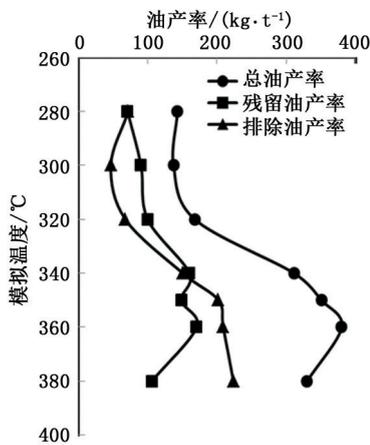


图2 叠层石灰岩地层孔隙热压模拟油产率特征

Fig. 2 Oil production rate of of hydrocarbon generation and expulsion for stromatolite limestone

叠层石灰岩单位有机碳的总油产率、残留油产率和排出油产率对比看出:当温度低于320℃时,排出油产率低于残余油产率,说明在孔隙空间和地层压力生烃条件下,叠层石灰岩在进入生烃高峰前,由于孔隙空间内含油饱和度较低,排油能力相对低;当温度超过320℃时,叠层石灰岩进入生烃窗口,生油量快速增加,排出油和残余油也相应增加,尽管排出油产率低于残余油产率,但排出油产率增加幅度超过残余油产率;当温度超过340℃时,排出油产率继续增加,残留油产率逐渐减少并低于排出油产率,且排油率超过50%。

2.1.2 岩性液态产物产率变化特征

叠层石灰岩、泥质白云岩和灰色泥岩为湖相样品,泥灰岩为海相样品,通过相同的地层孔隙热压模拟实验,4种岩性样品单位有机碳的生油产率对比见图3。泥质白云岩取自二连盆地西部边缘川井坳陷查1井,埋深788.8 m, $w(\text{TOC}) = 3.45\%$, $S_1 = 0.51 \text{ mg/g}$, $S_2 = 17.41 \text{ mg/g}$, $I_H = 505 \text{ mg/g}$, $R_o =$

0.56% ^[27];灰色泥岩取自泌阳凹陷泌215井核三段,埋深1523.0 m, $w(\text{TOC}) = 2.64\%$, $S_2 = 15.83 \text{ mg/g}$, $I_H = 600 \text{ mg/g}$, $R_o = 0.38\%$ ^[28];泥灰岩取自禄劝茂山剖面D₂层位, $w(\text{TOC}) = 3.33\%$, $S_1 = 1.11 \text{ mg/g}$, $S_2 = 13.9 \text{ mg/g}$, $I_H = 403 \text{ mg/g}$, $R_o = 0.42\%$ ^[29]。对比单位有机碳的总油产率实验数据看出:随着温度增加,4种岩性样品总油产率均具有先增后降特征;在280~340℃,即低成熟阶段,叠层石灰岩的总油产率尽管低于泥质白云岩,但高于灰色泥岩,其中叠层石灰岩的总油产率可达灰色泥岩的2.5倍,说明碳酸盐岩烃源岩进入生油阶段要早于灰色泥岩;模拟温度超过320℃后,4种岩性样品的总油产率均快速增加,当温度达到360或370℃时,叠层石灰岩、泥质白云岩、灰色泥岩和泥灰岩进入生油高峰,对应单位有机碳的最大总油产率值分别为379.99、574.49、611.11和392.56 kg/t。在有机碳含量相同的背景下,叠层石灰岩单位有机碳的最大总油产率值小于湖相泥质烃源岩,但与海相泥质碳酸盐岩烃源岩基本相当,考虑到奥陶系马家沟组主力烃源岩为有机碳质量分数小于0.2%的碳酸盐岩,以及柴达木盆地西部古近系湖相碳酸盐岩烃源岩有机碳质量分数平均值只有0.32%,叠层石灰岩应该可以成为有效的烃源岩。

4种岩性样品单位有机碳的残留油产率特征与温度关系存在2个阶段(图3(b)):①280~320℃,4种岩性样品的残留油产率随温度增加变化不大,且具有较高的残留率,其中叠层石灰岩残留率最大值为65.8%、泥质白云岩残留率最大值为92.7%、灰色泥岩残留率最大值为83.9%、泥灰岩残留率最大值为86.2%;②320~380℃,4种岩性样品残留油产率随温度增加具有先增后降特征,且叠层石灰岩残留油产率远低于灰色泥岩和泥灰岩。

由4种岩性样品单位有机碳的排出油产率特征(图3(c))看出,在温度280~380℃内,叠层石灰岩排出油产率高于泥质白云岩、灰色泥岩和泥灰岩,且4种岩性样品排出油产率随温度增加而提高。叠层石灰岩排出油产率快速增加的温度约为320℃,泥质白云岩排出油产率快速提高的温度约为340℃,灰色泥岩和泥灰岩排出油产率快速提高的温度约为350℃,当温度达到380℃时,灰色泥岩和泥灰岩的排出油产率逐渐接近叠层石灰岩的排出油产率。在280~380℃,叠层石灰岩排油率约为34%~68%,泥质白云岩排油率约为8.2%~70.6%,灰色泥岩排油率约为10.7%~36.5%,3种碳酸盐岩的排油

率随温度增加而提高,灰色泥岩的排油率随温度增加是先降后增,泥灰岩排油率为13.8%~63.2%。根据4种岩性的残留油产率、排出油产率和排油率对比数据可知,叠层石灰岩和泥质白云岩具有较高的排油能力,原因可能是与灰色泥岩和泥灰岩相比,叠层石灰岩和泥质白云岩中泥质成分相对欠发育,对油吸附能力相对偏弱,排油能力相对更强。

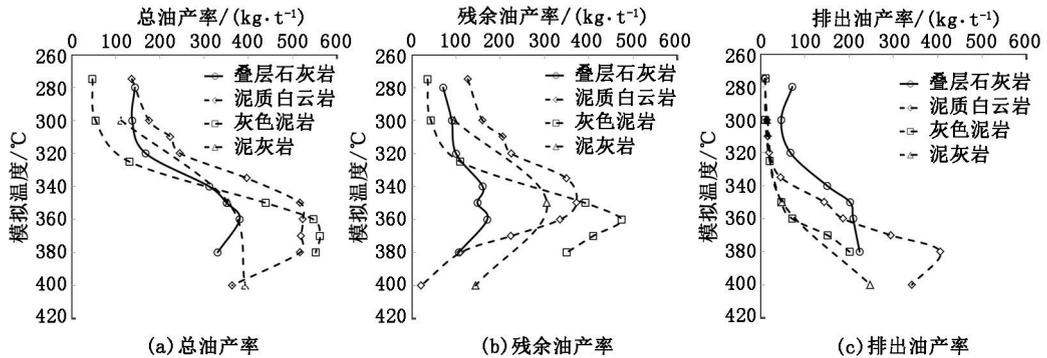


图3 叠层石灰岩、泥质白云岩、灰色泥岩和泥灰岩液态产物产率的对比

Fig. 3 Comparison of oil production rates of stromatolite limestone, argillaceous dolomite, gray mudstone and marlstone

2.2 气体产物的演化特征

从气体组分分析结果可知,叠层石灰岩单位有机碳的模拟实验气体产物成分丰富,主要含二氧化碳、氢气、氮气等非烃气体和 C_1 至 C_{5+} 重烃及少量烯烃气体等烃气。

2.2.1 叠层石灰岩气体产物产率

图4为叠层石灰岩在地层孔隙模拟实验下气体体积产率的演化特征。结合表3可以看出:实验温度范围内,模拟气体的产物中以二氧化碳的体积产率最大,其次为氢气,烃气最小;二氧化碳体积产率随温度的升高保持快速增加再下降,生成二氧化碳高峰约在380 °C,产率为2 759.18 m^3/t ,二氧化碳产率占总气体产率比值为67.6%~92.1%;烃气体积产率随温度的升高而增加,具有先缓慢增加后快速增加特征,产率由6.5 m^3/t 增加至86.14 m^3/t ;烃气体积产率占总气体体积产率比值范围是0.7%~3.0%,总体偏低;随着温度升高,叠层石灰岩的烃气质量产率占总烃产率比例总体逐渐增加,在360 °C时达到23.8% (图4(e));氢气体积产率随温度的升高而增加,总体呈缓慢增加—快速增加—缓慢增加特征,体积产率为52.1~568.6 m^3/t ,占总气体产率比值范围为5.7%~21.5%。在整个模拟实验阶段中,叠层石灰岩持续生产出二氧化碳气体,导致地层孔隙中二氧化碳气体分压增加,地层水中二氧化碳溶解量相应增加,从而构建地层孔隙中微生物碳酸盐岩-地层水相互作用的缓冲体

通过与泥质白云岩、灰色泥岩和泥灰岩单位有机碳的生油产率数据对比,叠层石灰岩的生油、排油特征有:①叠层石灰岩、灰质白云岩和泥灰岩均比灰色泥岩更早进入生油阶段;②叠层石灰岩的排油效率高于灰色泥岩和泥灰岩;③叠层石灰岩与灰质白云岩、灰色泥岩和泥灰岩具有相同的演化路径,即4种岩性样品的总油产率均随温度增加具有先增后降的特征。

系环境,有助于微生物碳酸盐岩储集层的次生孔隙形成和先存孔隙保存。叠层石灰岩生成二氧化碳存在2种成因:一种是岩石中干酪根上的羧基等含氧基团分解产物;另一种是碳酸盐矿物热解生成的二氧化碳。

2.2.2 岩性气体产物产率

叠层石灰岩、灰质白云岩、灰色泥岩和泥灰岩主要气体产物产率的演化对比见图5。可以看出,在温度为280~380 °C内,叠层石灰岩、灰色泥岩和泥灰岩模拟气体产物均主要包括二氧化碳、氢气等非烃气体和烃气,以二氧化碳产率最大,且模拟所得3种主要气体产率均随热演化程度的增加而提高。不同的是,叠层石灰岩模拟气体产物产率值明显高于灰质白云岩、灰色泥岩和泥灰岩。叠层石灰岩单位有机碳的烃气质量产率约是灰质白云岩的1.8~4.7倍、灰色泥岩的1.8~11倍、泥灰岩的20倍;叠层石灰岩单位有机碳的二氧化碳气体产率约是灰色泥岩的4~14倍、泥灰岩的400倍;叠层石灰岩单位有机碳的氢气产率约是灰色泥岩的3~14倍、泥灰岩的11~104倍。从4种岩性的地层孔隙热压模拟实验结果对比看出,在有机碳含量相同背景下,叠层石灰岩比传统泥质烃源岩有更高的烃气产率。当前深层油气勘探以寻找天然气为主,微生物碳酸盐岩具有更高的烃气产率,将更有利于其成为天然气源岩,深层天然气勘探应重视微生物碳酸盐岩作为天然气源岩的潜在贡献。

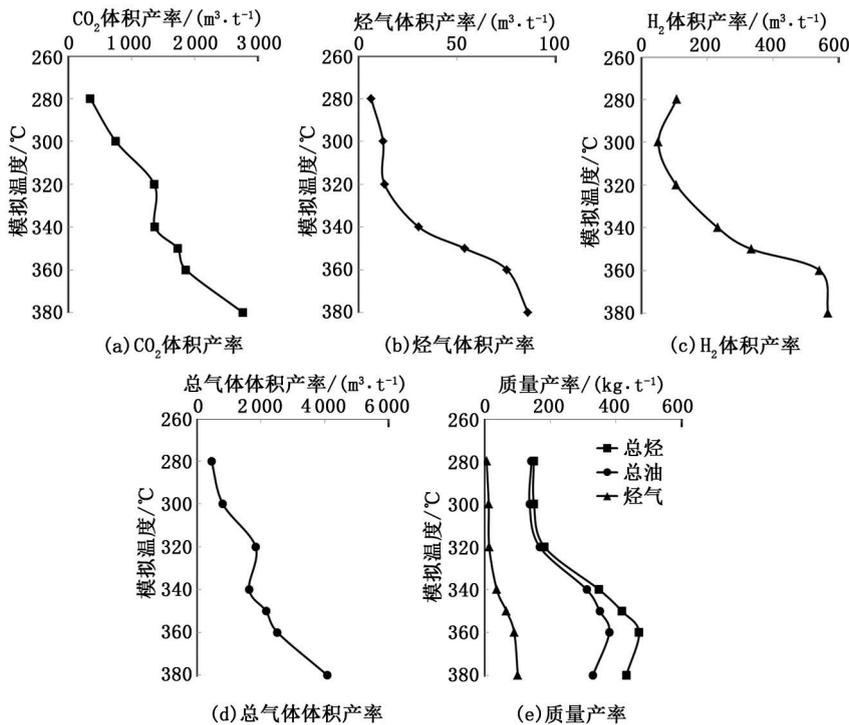


图 4 叠层石灰岩气体产物体积产率和生烃产率特征

Fig. 4 Characteristics of gas production rate of stromatolite limestone

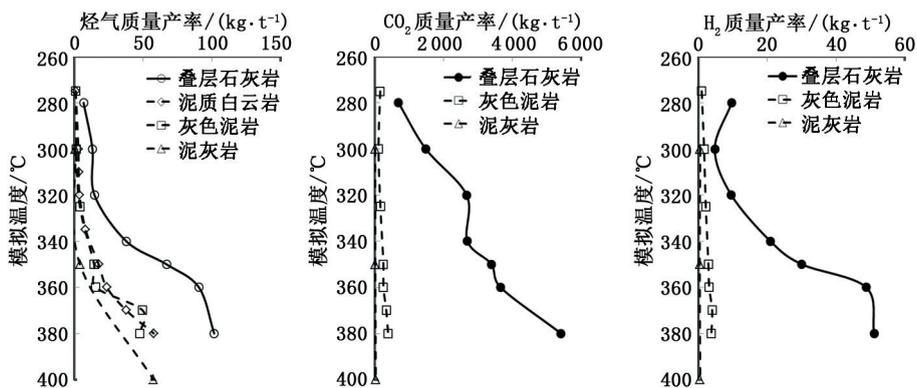


图 5 叠层石灰岩、灰质白云岩、灰色泥岩和泥灰岩的气体产物质量产率对比

Fig. 5 Comparison of hydrocarbon gas production rates of stromatolite limestone, argillaceous dolomite, gray mudstone and marlstone

2.3 模拟产物地球化学特征

2.3.1 固体残余物有机地化特征

针对叠层石灰岩模拟所得到各个温度点的固体产物进行岩石热解和全岩反射率分析,其中 S_2 为在 300~600 °C 下单位质量烃源岩中热解生成的烃含量, I_H 为单位质量有机碳热解生烃量,二者均可用于表示干酪根中潜在的可以转化为油气的量,是评价烃源岩生烃潜力的重要参数。叠层石灰岩原始样品 S_2 (0.18 mg/g) 和 I_H (60 mg/g) 反映了该样品模拟实验前的原始生烃潜力。图 6 为叠层石经过生烃

模拟后残余固体样品 S_2 和 I_H 变化曲线。可以看出,二者随模拟温度的升高呈升降震荡并总体下降的特征,在 360 °C 后开始快速衰减,这与灰色泥岩的 S_2 和 I_H 变化特征基本一致。

镜质体反射率 R_o 反映有机质成熟度。叠层石灰岩原始样品中镜质体含量低,经过热模拟实验后部分温度点的固体产物中检测出镜质体,280、350、360 和 380 °C 温度点对应固体产物的 R_o 分别为 1.06%、2.08%、2.13% 和 2.30%。当生烃模拟温度由 280 °C 升至 380 °C,叠层石热模拟产物的 R_o 也

从 1.06% 上升到 2.30%, 说明随着热模拟温度升高, 叠层石中有机质热变质作用越深, 镜质体反射率越大。与泥灰岩的数据相比, 经过相同温度的热模拟实验后, 叠层石和泥灰岩固体产物镜质体反射率值都有所增加, 但是叠层石固体产物镜质体反射率值偏高约 1%。

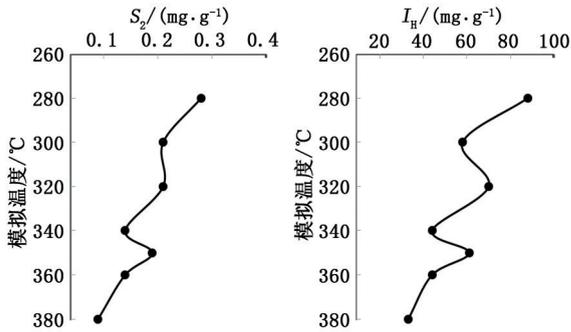


图 6 叠层石灰岩固体产物地化特征

Fig. 6 Geochemical characteristics of solid production of stromatolite limestone

表 4 叠层石灰岩生烃模拟实验的残留油和排出油族组分

Table 4 Components of oil products of thermocompression simulation experiment of stromatolite limestone

模拟温度/°C	残留油质量分数/%				排出油质量分数/%			
	饱和烃	芳香烃	非烃	沥青质	饱和烃	芳香烃	非烃	沥青质
280	1.89	1.34	4.34	1.76	15.92	12.95	42.94	24.04
300	11.01	5.51	29.66	31.55	12.36	10.53	39.78	31.09
320	4.45	3.90	10.84	10.12	9.42	23.84	34.88	27.33
340	17.40	11.87	30.50	27.87	9.66	19.54	30.69	30.09
350	14.52	11.11	27.30	35.62	7.99	15.25	37.97	37.66
360	15.56	12.94	26.77	32.37	14.06	19.28	30.67	30.56
380	14.32	19.33	29.26	32.03	13.05	23.26	34.35	27.58

3 地质意义

以叠层石灰岩为例, 针对微生物碳酸盐岩开展了从低熟—成熟—高成熟系列的热演化模拟, 实验条件考虑了温度、静岩压力和流体压力、地层水相同以及反应空间等因素对生烃作用的影响, 反应条件接近地质环境, 获得了叠层石灰岩单位有机碳的生油产率、生气产率等数据, 其中最大生油产率为 379.99 kg/t。彭平安等^[33]指出海相碳酸盐岩 I 型干酪根最高生成液态烃量为 325.77 kg/t, II 型干酪根最高生成液态烃量为 235.84 kg/t, III 型干酪根最高生成液态烃量为 56.04 kg/t。对比来看, 本文中叠层石灰岩生成液态烃的能力相当于海相碳酸盐岩 I 型干酪根。通过相同的地层孔隙模拟实验, 叠层石灰岩、泥质白云岩、灰色泥岩和泥灰岩 4 种岩性单位有机碳的最大生烃产率分别为 470.59、574.45、

2.3.2 液体产物组成特征

叠层石灰岩模拟采用柱层析法, 生成的原油族组分见表 4。在整个生烃模拟过程中, 叠层石灰岩模拟所得残留油和排出油总体上都表现为高含非烃和沥青质、低含饱和烃和芳香烃的特点, 其中饱和烃或芳香烃约为非烃或沥青质的一半。泥灰岩样品在相同热模拟方式下, 模拟所得原油产物也具有高含沥青质与非烃组分, 沥青质含量主要在 20% ~ 50%; 但常规模拟方式所得排出油和残留油总体上表现为高含芳香烃、较高饱和烃和非烃、低含沥青质的特点。通过对比看出, 采用不同的生烃模拟方式, 叠层石灰岩模拟所得原油产物族组分可能有所差异。叠层石灰岩模拟所得原油中高含非烃和沥青质、低含饱和烃和芳香烃的特点说明, 地层孔隙模拟实验中高压及高温压缩态水的存在促进了叠层石生烃过程中“解聚型”生油气方式的发生, 生成了更多的沥青质和胶质等可溶中间产物, 提高“油”的产率, 从而使原油产物族组分中沥青质和非烃含量偏高。

611.11 和 450.10 kg/t, 最大烃气质量产率分别为 101.74、57.76、49.60 和 57.48 kg/t, 最大排油率分别为 68%、71%、36% 和 63%。在含相同有机碳数量的背景下, 叠层石灰岩的最大生烃产率值小于湖相泥质烃源岩, 但高于海相泥质碳酸盐岩烃源岩, 根据实验数据推断微生物碳酸盐岩应该可以成为有效的烃源岩。此外叠层石灰岩的最大烃气产率约是泥灰岩的 2 倍, 加之其排烃率高, 据此推算微生物碳酸盐岩作为烃源岩有机碳下限值约为泥灰岩的一半, 即约为 0.2%, 这对中国以天然气为主的深层碳酸盐岩勘探来说具有重要意义。以柴达木盆地西部古近系烃源岩为例, 当前勘探表明湖相碳酸盐岩烃源岩中总有机碳含量一般低于 0.4%, 平均值只有 0.32%, 因此有机碳含量为 0.288% 的叠层石灰岩符合该地区烃源岩要求, 热演化模拟进一步表明研究地区微生物碳酸盐岩可以成为有效的烃源岩, 尤

其对浅层气的贡献可能更大。

对于微生物碳酸盐岩来说,能否成为烃源岩的另一前提是有机质如何规模保存至生烃阶段。事实上,关于沉积有机质富集机制存在2种模式:一是生产力模式,认为主控因素是形成有机质的生物生产力^[34-36],生物的高产率与富有机碳沉积层之间具有更强的关联性^[37],良好的保存条件只是形成有机质高丰度的重要条件之一,而非唯一条件;二是保存模式,认为主控因素是沉积或底层水的缺氧条件^[34,38]。杨浩等^[18]认为由于前寒武纪及显生宙重大地质转折期的海洋水化学条件或大气环境比较特殊,特殊的环境条件使得浅水区微生物岩中有机质的有效保存成为可能。例如,Arnold等^[39]通过对澳大利亚中元古宙地层中钼同位素研究分析,发现钼氧化物中钼同位素比值较现代静海相沉积物的要低约2%,显示在前寒武纪相当长的时间阶段里海洋底部处于缺氧状态。Wignall等^[40]通过对意大利北部、奥地利南部以及斯洛文尼亚地区二叠系—三叠系界线附近地球化学分析,发现界线附近 T_h/U 的值都低于2,显示在这个时期古海洋是一个缺氧的环境。此外史晓颖等^[19]研究发现,由于在中元古代尚未出现动物,海洋处于永久性分层、底层缺氧且硫化的环境条件,海洋表层光合作用和底层微生物席产生的有机物质在水体中不容易被氧化分解,中元古代海洋的有机质埋藏率应高于显生宙和现代海洋环境的认识。微生物碳酸盐岩不仅具有高的原始生物生产力水平,而且因为其出现在特殊的地质历史时期,海洋和大气环境对微生物有机质的规模埋藏和保存总体有利的。

目前对于微生物碳酸盐岩作为烃源岩的关注度仍然不够^[41]。对比叠层石灰岩、泥质白云岩、灰色泥岩和泥灰岩在地层孔隙热压生排烃模拟结果来看,微生物碳酸盐岩与传统泥质烃源岩有2点不同:一是本次生烃模拟实验所用叠层石灰岩有机碳含量偏低,在与传统泥质烃源岩具有相同有机碳背景下,叠层石灰岩仍然具备较高的生油能力,甚至更高的烃气产率,不能因为有机碳含量低而抹杀微生物碳酸盐岩的生烃能力;二是微生物碳酸盐岩具有更高的排油效应,加之微生物碳酸盐岩本身就是良好的储层,生成的油气不用发生长距离运移,更多是经短距离运移或未运移出烃源岩内部即聚集成藏,或许存在新的成藏模式。

4 结 论

(1)在280~380℃阶段,叠层石灰岩单位有机

碳的总油产率随着温度增加具有先增后降特征,生油高峰约在360℃,对应最大生油产率约为379.99 kg/t,叠层石灰岩生油的能力相当于海相碳酸盐岩I型干酪根,烃气产率随温度增加而增加,最大烃气产率约为101.74 kg/t,因此微生物碳酸盐岩具有较强的生油能力;

(2)在280~380℃阶段,叠层石灰岩、泥质白云岩、灰色泥岩和泥灰岩单位有机碳的最大生烃产率分别为470.59、574.45、611.11和450.10 kg/t,最大烃气产率分别为101.74、57.76、49.60和57.48 kg/t,叠层石灰岩单位有机碳的最大生烃产率值小于湖相泥质烃源岩,但高于海相泥质碳酸盐岩烃源岩,故叠层石灰岩生烃模拟实验结果表明微生物碳酸盐岩可以成为有效烃源岩。

致谢 中国石油青海油田公司勘探开发研究院提供了叠层石样品,中国石化无锡石油地质研究所提供了样品的生烃模拟实验,郑伦举教授指导了生烃模拟方案设计,马中良高级工程师提供了文献报道的泥灰岩模拟实验数据,有助于叠层石灰岩生烃模拟实验完成和实验数据对比,在此表示感谢!

参考文献:

- [1] 曾令旗,伊海生,夏国清,等.柴达木盆地新生代湖相叠层石沉积序列及古环境意义[J].现代地质,2017,31(6):1251-1260.
ZENG Lingqi, YI Haisheng, XIA Guoqing, et al. Sedimentary sequences and implications for paleoenvironment of Cenozoic Lacustrine stromatolites, Qaidam Basin [J]. Geoscience, 2017, 31(6): 1251-1260.
- [2] 罗平,王石,李朋威,等.微生物碳酸盐岩油气储层研究现状与展望[J].沉积学报,2013,31(5):807-823.
LUO Ping, WANG Shi, LI Pengwei, et al. Review and perspectives of microbial carbonate reservoirs [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2013, 31(5): 807-823.
- [3] 李朋威,金廷福,王果谦,等.微生物碳酸盐岩及其油气勘探意义[J].地质科技情报,2013,32(3):66-74.
LI Pengwei, JIN Tingfu, WANG Guoqian, et al. Microbial carbonates and their significance in the petroleum exploration [J]. Geological Science and Technology Information, 2013, 32(3): 66-74.
- [4] 宋金民,刘树根,李智武,等.四川盆地上震旦统灯影组微生物碳酸盐岩储层特征与主控因素[J].石油与天然气地质,2017,38(4):741-752.
SONG Jinmin, LIU Shugen, LI Zhiwu, et al. Characteristics and controlling factors of microbial carbonate reservoirs in the Upper Sinian Dengying Formation in the Si-

- chuan Basin, China [J]. *Oil & Gas Geology*, 2017, 38(4):741-752.
- [5] 翟秀芬,汪泽成,罗平,等.四川盆地高石梯东部地区震旦系灯影组微生物白云岩储层特征及成因[J].*天然气地球科学*,2017,28(8):1199-1210.
ZHAI Xiufen, WANG Zecheng, LUO Ping, et al. Characteristics and origin of microbial dolomite reservoirs in Upper Sinian Dengying Formation, eastern Gaoshiti area, Sichuan Basin, SW China[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2017, 28(8):1199-1210.
- [6] 赵文智,沈安江,胡安平,等.塔里木、四川和鄂尔多斯盆地海相碳酸盐岩规模储层发育地质背景初探[J].*岩石学报*,2015,31(11):3495-3508.
ZHAO Wenzhi, SHEN Anjiang, HU Anping, et al. A discussion on the geological background of marine carbonate reservoirs development in Tarim, Sichuan and Ordos Basin, China [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2015, 31(11):3495-3508.
- [7] 罗贝维,贾承造,魏国齐,等.四川盆地上震旦统灯影组风化壳古岩溶特征及模式分析[J].*中国石油大学学报(自然科学版)*,2015,39(3):8-19.
LUO Beiwei, JIA Chengzao, WEI Guoqi, et al. Characteristics and models of weathering paleo-karst in Upper Sinian, Sichuan Basin[J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2015, 39(3):8-19.
- [8] 喻顺,柳广弟,孙明亮,等.塔北隆起奥陶系海相碳酸盐岩刻度区油气资源评价[J].*中国石油大学学报(自然科学版)*,2013,37(6):24-35.
YU Shun, LIU Guangdi, SUN Mingliang, et al. Assessment of petroleum resource for calibrated area of Ordovician carbonate reservoir in Tabei Uplift [J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2013, 37(6):24-35.
- [9] 刘占国,朱超,李森明,等.柴达木盆地西部地区致密油地质特征及勘探[J].*石油勘探与开发*,2017,44(2):196-204.
LIU Zhanguo, ZHU Chao, LI Senming, et al. Geological features and exploration fields of tight oil in the Cenozoic of western Qaidam Basin, NW China [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2017, 44(2):196-204.
- [10] 王铁冠,戴世峰,李美俊,等.塔里木盆地台盆区地层有机质热史及其对区域地质演化研究的启迪[J].*中国科学(地球科学)*,2010,40(10):1331-1341.
WANG Tieguan, DAI Shifeng, LI Meijun, et al. Stratigraphic thermohistory and its implications for regional geoevolution in the Tarim Basin, NW China [J]. *Science China (Earth Sciences)*, 2010, 40(10):1331-1341.
- [11] 马安来,张水昌,张大江,等.轮南、塔河油田稠油油源对比[J].*石油与天然气地质*,2004,25(1):31-38.
MA Anlai, ZHANG Shuichang, ZHANG Dajiang, et al. Oil and source correlation in Lunan and Tahe heavy oil fields [J]. *Oil & Gas Geology*, 2004, 25(1):31-38.
- [12] 段毅,于文修,郑朝阳,等.塔里木盆地塔河油田原油与源岩对比研究[J].*沉积学报*,2009,27(1):164-171.
DUAN Yi, YU Wenxiu, ZHENG Zhaoyang, et al. Study of oil-source correlation for Tahe Oilfield of Tarim Basin [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2009, 27(1):164-171.
- [13] 刘文汇,腾格尔,王晓锋,等.中国海相碳酸盐岩层系有机质生烃理论新解[J].*石油勘探与开发*,2017,44(1):155-164.
LIU Wenhui, BORJIGIN Tenger, WANG Xiaofeng, et al. New knowledge of hydrocarbon generating theory of organic matter in Chinese marine carbonates [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2017, 44(1):155-164.
- [14] 姚泾利,王程程,陈娟萍,等.鄂尔多斯盆地马家沟组盐下碳酸盐岩烃源岩分布特征[J].*天然气地质学*,2016,27(12):2115-2126.
YAO Jingli, WANG Chengcheng, CHEN Juanping, et al. Distribution characteristics of subsalt carbonate source rocks in Majiagou Formation, Ordos Basin [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2016, 27(12):2115-2126.
- [15] 黄籍中,吕宗刚.碳酸盐岩烃源岩判识与实践:以四川盆地为例[J].*海相油气地质*,2011,16(3):8-15.
HUANG Jizhong, LÜ Zonggang. How to judge carbonate rock as source rock: a case of Sichuan Basin [J]. *Marine Origin Petroleum Geology*, 2011, 16(3):8-15.
- [16] BENGTON S. Early life on earth [M]. New York: Columbia U P, 1994:270-286.
- [17] 谢树成,殷鸿福,解习农,等.地球生物学方法与海相优质烃源岩形成过程的正演和评价[J].*地球科学——中国地质大学学报*,2007,32(6):727-740.
XIE Shucheng, YIN Hongfu, XIE Xinong, et al. On the geobiological evaluation of hydrocarbon source rocks [J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 2007, 32(6):727-740.
- [18] 杨浩,王永标,陈林,等.地球微生物过程与潜在烃源岩的形成:钙质微生物岩[J].*地球科学——中国地质大学学报*,2007,32(6):797-802.
YANG Hao, WANG Yongbiao, CHEN Lin, et al. Calci-microbialite as a kind of potential hydrocarbon source rock and its geomicrobiological processes [J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*,

- 2007,32(6):797-802.
- [19] 史晓颖,张传恒,蒋干清,等. 华北地台中元古代碳酸盐岩中的微生物成因构造及其生烃潜力[J]. 现代地质,2008,22(5):669-682.
- SHI Xiaoying, ZHANG Chuanheng, JIANG Ganqing, et al. Microbial mats from the mesoproterozoic carbonates of the north China platform and their potential for hydrocarbon-generation [J]. *Geoscience*, 2008,22(5):669-682.
- [20] 赵文智,胡素云,汪泽成,等. 中国元古界—寒武系油气地质条件与勘探地位[J]. 石油勘探与开发,2018,45(1):1-13.
- ZHAO Wenzhi, HU Suyun, WANG Zecheng, et al. Petroleum geological conditions and exploration importance of Proterozoic to Cambrian in China [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2018,45(1):1-13.
- [21] PAVLOV A A, HURTGEN M T, KASTING J F, et al. Methane-rich Proterozoic atmosphere? [J]. *Geology*, 2003,31(1):87-90.
- [22] ROUXEL O J, BEKKER A, EDWARDS K J. Iron isotope constraints on the Archean and Paleoproterozoic ocean redox state [J]. *Science*, 2005,307:1088-1091.
- [23] ARNOLD G L, ANBAR A D, BARLING J, et al. Molybdenum isotope evidence for wide spread anoxia in mid-Proterozoic oceans [J]. *Science*, 2004, 304(5667):87-90.
- [24] 梁玉左,朱士兴,高振家,等. 叠层石研究的新进展:微生物岩[J]. 中国区域地质,1995(1):57-65.
- LIANG Yuzuo, ZHU Shixing, GAO Zhenjia, et al. New progress in the study of stromatolites: microbialite [J]. *Regional Geology of China*, 1995(1):57-65.
- [25] 方少仙,侯方浩,董兆雄,等. 上震旦统灯影组中非叠层石生态系兰细菌白云岩[J]. 沉积学报,2003,21(1):96-105.
- FANG Shaoxian, HOU Fanghao, DONG Zhaoxiong, et al. Non-stromatolite ecologic system cyanobacteria dolostone in dengying formation of Upper-Sinian [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2003,21(1):96-105.
- [26] 刘军,刘成林,董清源,等. 柴达木盆地西部地区古近系—新近系天然气成藏期次研究[J]. 地学前缘,2016,23(5):127-134.
- LIU Jun, LIU Chenglin, DONG Qingyuan, et al. A study of the period of the gas accumulation of Paleogene-Neogene in Western Qaidam Basin [J]. *Earth Science Frontiers*, 2016,23(5):127-134.
- [27] 李志明,郑伦举,蒋启贵,等. 湖相富有机质泥质白云岩生排烃模拟及其对页岩油勘探的启示[J]. 地球科学——中国地质大学学报,2018,43(2):566-576.
- LI Zhiming, ZHENG Lunju, JIANG Qigui, et al. Simulation of hydrocarbon generation and expulsion for lacustrine organic-rich argillaceous dolomite and its implications for shale oil exploration [J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 2018,43(2):566-576.
- [28] 马中良,郑伦举,李志明,等. 烃源岩有限空间温压共控生排烃模拟实验研究[J]. 沉积学报,2012,30(5):955-963.
- MA Zhongliang, ZHENG Lunju, LI Zhiming, et al. The thermocompression simulation experiment of source rock hydrocarbon generation and expulsion in formation porosity [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2012,30(5):955-963.
- [29] 付小东,秦建中,姚根顺,等. 两种温压体系下烃源岩生烃演化特征对比及其深层油气地质意义[J]. 地球化学,2017,46(3):262-275.
- FU Xiaodong, QIN Jianzhong, YAO Genshun, et al. The comparison of hydrocarbon generation and evolution characteristics between two temperature-pressure simulation systems and its geological significance for deep reservoir exploration [J]. *Geochimica*, 2017,46(3):262-275.
- [30] 马中良,郑伦举,余晓露,等. 泥质烃源岩的有效排油门限及页岩油地质意义[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2018,42(1):32-39.
- MA Zhongliang, ZHENG Lunju, YU Xiaolu, et al. Effective oil expulsion threshold of argillaceous source rocks and geological significance of shale oil [J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2018,42(1):32-39.
- [31] 田春桃,马素萍,杨燕,等. 湖相与海相碳酸盐岩烃源岩生烃条件对比[J]. 石油与天然气地质,2014,35(3):336-341.
- TIAN Chuntao, MA Suping, YANG Yan, et al. Comparison of hydrocarbon generation conditions between lacustrine and marine carbonate source rocks [J]. *Oil & Gas Geology*, 2014,35(3):336-341.
- [32] 郑伦举,关德范,郭小文,等. 影响海相烃源岩热解生烃过程的地质条件[J]. 地球科学——中国地质大学学报,2015,40(5):909-917.
- ZHENG Lunju, GUAN Defan, GUO Xiaowen, et al. Key geological conditions affecting pyrolysis experiments of marine source rocks for hydrocarbon generation [J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 2015,40(5):909-917.
- [33] 彭平安,刘大永,秦艳,等. 海相碳酸盐岩烃源岩评价的有机碳下限问题[J]. 地球化学,2008,3(4):415-

422.
PENG Pingan, LIU Dayong, QIN Yan, et al. Low limits of organic carbon content in carbonate as oil and gas source rocks [J]. *Geochimica*, 2008, 3(4):415-422.
- [34] DEMAISON G J, MOORE G T. Anoxic environments and oil source bed genesis [J]. *Organic Geochemistry*, 1980(2):9-31.
- [35] PEDERSEN T F, CALVERT S E. Anoxia versus productivity: what controls the formation of organic-carbon-rich sediments and sedimentary rock? [J]. *AAPG Bulletin*, 1990, 74(4):454-466.
- [36] 胡超涌, 潘涵香, 马仲武, 等. 海相碳酸盐岩中的铁: 烃源岩古生产力评估的新指标[J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 2007, 32(6):755-758.
HU Chaoyong, PAN Hanxiang, MA Zhongwu, et al. Iron abundance in the marine carbonate as a proxy of the paleo-productivity in hydrocarbon source rocks [J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 2007, 32(6):755-758.
- [37] PARRISH J T. Upwelling and petroleum source beds with reference to Palaeozoic[J]. *AAPG Bulletin*, 1982, 66(6):750-774.
- [38] TYSON R V, PEARSON T H. Modern and ancient continental shelf anoxia [J]. *Geological Society of Special Publication*, 1991, 58:470-482.
- [39] ARNOLD G L, ANBAR A D, BARLING J, et al. Molybdenum isotope evidence for wide spread anoxia in mid-Proterozoic oceans [J]. *Science*, 2004, 304(5667):87-90.
- [40] WIGNALL P B, TWITCHETT R J. Oceanic anoxia and the end Permian mass extinction [J]. *Science*, 1996, 272:1155-1158.
- [41] ERNEST A M, WILLIAM A M, PAUL M H, et al. Introduction: AAPG hedberg research conference on microbial carbonate reservoir characterization-conference summary and selected papers [J]. *AAPG Bulletin*, 2013, 97(11):1835-1847.

(编辑 刘为清)