

膏盐影响烃源岩 $T_{\max}$ 的实质

——以柴达木盆地西部古近系下干柴沟组为例

齐雯¹, 陈凤², 方朋², 张斌³, 高硕², 洪智宾², 张平¹, 吴嘉²

1. 中国石油勘探开发研究院 西北分院, 兰州 730020;

2. 中国石油大学(北京) 地球科学学院, 北京 102249;

3. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083

摘要: 沉积盆地中的地质观察和热模拟实验研究均揭示了含膏泥岩生烃高峰提前的现象, 而生烃高峰的提前量与膏岩含量之间的关系却尚未明确。选取柴达木盆地西部地区 S49-1 井中不同膏岩含量的下干柴沟组烃源岩粉末样品, 对原样进行抽提, 除去可溶有机质(SOM); 取部分抽提残余物进行酸洗, 除去碳酸盐; 对原样和两步前处理后的固体残余物分别进行岩石热解分析。与原样的 $T_{\max}$ 相比, 不含 SOM 的残余物的 $T_{\max}$ 更高, 而去除 SOM 和碳酸盐矿物的样品 $T_{\max}$ 更低, 这表明含膏泥岩中的 SOM 和硫酸盐矿物(石膏、硬石膏)均可促进有机质热演化。虽然后者的促进效果更为显著, 但却与其硫酸盐矿物含量不成正比。这表明硫酸盐矿物与有机质的接触面积对 $T_{\max}$ 的影响更为重要。该结论进一步通过不同比例的干酪根与硫酸镁粉末混合物的 $T_{\max}$ 值进行了验证。因此, 硫酸盐矿物的赋存状态会直接影响有机质与硫酸盐的接触关系, 进而对热演化生烃进程产生影响。

关键词: $T_{\max}$; 含膏泥岩; 生烃机理; 有机-无机相互作用; 下干柴沟组; 古近系; 柴达木盆地西部

中图分类号: TE122.113

文献标识码: A

The essence of gypsum's influence on $T_{\max}$ of source rocks:

a case study of the Lower Ganchaigou Formation of Paleogene in western Qaidam Basin

QI Wen¹, CHEN Feng², FANG Peng², ZHANG Bin³, GAO Shuo², HONG Zhibin², ZHANG Ping¹, WU Jia²

1. Research Institute of Petroleum Exploration and Development - Northwest (NWGI), PetroChina, Lanzhou, Gansu 730020, China;

2. College of Geosciences, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China;

3. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083, China

Abstract: Geological observation and thermal simulation experiments have revealed that the peak period of hydrocarbon generation of gypsum-bearing mudstone is often advanced in sedimentary basins, but the correlation between the amount of advance and the content of gypsum is still not clear. In this study, the source rock powder samples with different gypsum content in the Lower Ganchaigou Formation from well S49-1 in the western Qaidam Basin were selected and extracted to remove soluble organic matter (SOM). Part of the extracted residue was pickled to remove carbonate. Rock pyrolysis analysis was performed on the original samples and the solid residue after two-step pretreatment. Compared to the $T_{\max}$ of original samples, the $T_{\max}$ was higher in the SOM-free residue but lower in the SOM-free and carbonate-free residue, showing that SOM and sulfate minerals (gypsum and anhydrite) in gypsum-bearing mudstone can promote the thermal evolution of organic matter. Although the latter has a more significant effect, it is not proportional to its sulfate content, indicating that the contact area of sulfate minerals and organic matter is more important to $T_{\max}$. The hypothesis was verified by the $T_{\max}$ values of different proportions of kerogen and magnesium sulfate powder mixtures. Therefore, the occurrence state of sulfate minerals will directly affect the contact relationship between organic matter and sulfate, which in turn will affect the process of hydrocarbon generation in thermal evolution.

Key words: $T_{\max}$; gypsum-bearing mudstone; hydrocarbon generation mechanism; organic-inorganic interaction; Lower Ganchaigou Formation; Paleogene; western Qaidam Basin

收稿日期: 2022-09-23; 修订日期: 2023-04-10。

作者简介: 齐雯(1983—), 女, 高级工程师, 从事油气成藏和烃源岩地球化学研究。E-mail: qi_wen@petrochina.com.cn。

通信作者: 吴嘉(1984—), 男, 博士, 副教授, 从事实验地球化学及油气地球化学研究。E-mail: jia.wu@cup.edu.cn。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(42273052)和中国石油直属院所基础研究和战略储备技术研究基金项目(2018D-5008-04)联合资助。

油气资源分布受烃源岩特征、热演化和矿物演化共同控制。沉积盆地体系中,多种无机介质体系展现出了对沉积有机质热演化过程的影响^[1]。已发现无机流体成分、黏土矿物和无机盐类都存在改变生烃进程和对应可溶有机质组成的现象^[2-8]。当前,越来越多的研究聚焦于盆地生烃过程中的有机—无机相互作用,认为其对油气资源评价至关重要。

含膏岩盆地普遍存在生烃量大、生烃高峰提前的现象。通常,研究烃源岩中沉积有机质性质是用岩石热解法(Rock-Eval),其参数热解烃(S_2)和 $T_{\max}$ 分别与干酪根的生烃潜力和成熟度成正比。基于 Rock-Eval 无水体系的有机质热模拟结果表明:硫酸盐矿物(石膏、硬石膏等)的参与加速了烃源岩早期降解缩合脱氢成烃^[9-11],有利于有机质转化为烃类,且较无硫酸盐存在的烃源岩具有更高的产油率^[7,12]。相对于无水体系,慕小水^[13]和马中良等^[8]对东濮凹陷第三系含/不含硫酸盐岩的烃源岩样品进行了含水热模拟生排烃实验,充分考虑了静岩压力、地层流体压力、排烃方式及排烃压力等因素的影响,最终结果显示,硫酸盐的存在加速了生烃演化,促进了石油和天然气的生成。

尽管在硫酸盐促进生烃的机理研究中,存在催化和有机—无机反应两种观点^[8,14-17],但从微观层面出发,反应发生的前提是硫酸盐与沉积有机质的相互接触。由此,一个新的问题值得被关注:含膏烃源岩中硫酸盐的丰度是否影响热演化生烃。为了考查该问题,本文从柴达木盆地西缘 S49-1 井古近系下干柴沟组(E_3^2)选取了膏岩含量不同的

4 个样品,通过对比原样、抽提后固体残余物和抽提并去除碳酸盐岩的样品的岩石—热解参数,探索硫酸盐含量是否对沉积有机质热演化产生影响。

1 样品和实验方法

1.1 样品来源

柴达木盆地西部(后文称柴西)古近系发育了一套典型的内陆盐湖相烃源岩——下干柴沟组^[18-19],它们一般为钙质泥岩、含膏盐泥页岩和钙泥页岩,并且与泥灰岩、石膏层和石盐层等蒸发岩呈互层或相变接触关系^[20]。在狮子沟附近的沉积中心部位主要为深灰色、黑色含石膏(岩盐)的泥页岩,并与较厚的岩盐层、薄层石膏、芒硝等蒸发盐类矿床呈互层产出^[21-22]。本文自柴西 S49-1 井下干柴沟组(E_3^2)采集 4 个岩心样品(表 1),样品 3 和样品 19 为 II_2 型、样品 21 为 II_1 型、样品 22 为 I 型有机质。通过生物标志化合物计算有机质成熟度, $C_{29}\alpha\alpha\alpha 20S/(20S+20R)$ 和 $C_{29}\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ 指示 4 个样品均未熟;升藿烷指数显示样品 22 为成熟有机质,其余 3 个未熟。

1.2 样品前处理

第一步,将 4 个岩心样品磨碎至 200 目,取少量粉末样品进行 Rock-Eval 实验,另取足量粉末用 X-Ray 衍射仪(XRD)分析其全岩矿物组成和相对含量,其余备用。

第二步,称取 150 g 原样,索氏抽提 72 h,所得液态抽提物进行族组分分离(详见 1.3 节),抽提后的固体残余物则置于烘箱(设置温度 50 ℃)内烘干,取少量进行 Rock-Eval 实验,其余备用。

表 1 柴达木盆地西部 S49-1 井古近系下干柴沟组实验样品的有机地化参数、矿物比例和岩石热解参数

Table 1 Organic geochemical parameters, mineral proportion and rock pyrolysis parameters of experimental samples from Lower Ganchaigou Formation of Paleogene in well S49-1, western Qaidam Basin

样品号	深度/m	有机质类型	成熟度参数			样品状态	矿物比例 XRD/%		可溶有机质/%	$\omega(\text{TOC})/\%$	岩石热解参数		
			$C_{29}\alpha\alpha\alpha 20S/(20S+20R)$	$C_{29}\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$	升藿烷指数		硬石膏	石膏			$S_1/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$S_2/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{\max}/\text{℃}$
3	3 752.37	II_2	0.317 0	0.213 3	0.613 6	原始样品	3.5	—	0.19	0.49	0.61	1.38	420
						抽提残余物	2.9	0.6	—	0.43	0.07	0.26	426
						去除无机碳	—	—	—	0.55	0.14	0.60	413
19	3 861.15	II_2	0.377 0	0.205 2	0.339 9	原始样品	43.1	—	0.07	0.23	0.07	0.60	419
						抽提残余物	40.5	0.3	—	0.18	0.07	0.29	422
						去除无机碳	—	—	—	0.55	0.11	0.64	405
21	3 871.17	II_1	0.349 2	0.202 9	0.602 1	原始样品	1.6	—	0.28	0.64	1.00	2.11	427
						抽提残余物	3.3	0.2	—	0.52	0.03	0.87	427
						去除无机碳	—	—	—	0.68	0.26	0.96	400
22	3 872.02	I	0.374 7	0.262 6	0.598 8	原始样品	9.8	0.3	0.32	1.37	1.06	7.91	431
						抽提残余物	9.6	—	—	1.15	0.06	6.90	432
						去除无机碳	—	—	—	1.55	0.23	6.29	428

第三步,取第二步所获得的烘干后的固体残余物,加入 6 mol/L 的盐酸浸泡,并用超声水浴进行振荡,直至无明显气泡产生后,静置 1 h,缓慢倒出上层清液,再加入去离子水进行超声振荡清洗,反复 3 次,直至上层清液的 pH 值与去离子水相同。后将样品置于烘箱(温度 50 ℃)内烘干,取少量进行 Rock-Eval 实验。其中,XRD 实验在中国石油勘探开发研究院西北分院油藏描述重点实验室完成,所用设备为荷兰帕纳科(Panalytical)的 Empyrean X-ray 衍射仪。

1.3 族组分离

采用氧化铝—硅胶层析柱色谱分离法进行分离^[23]。将本文 1.2 节中第二步索氏抽提所得的液态抽提物倒入事先准备好的塞有脱脂棉的漏斗中,用二氯甲烷进行冲洗、过滤(避免固体残余物等干扰定量);下方用称量过的称量瓶进行盛接,在通风处放置一晚,待二氯甲烷充分挥发后进行液态抽提物的定量,并记录数据。

1.3.1 沥青质的分离

向已定量的称量瓶中加入约 2~3 mL 石油醚,同时进行超声振荡约 3 min,使附着在称量杯壁上的样品充分溶解于石油醚后,将其倒入塞有棉花的漏斗并用石油醚多次冲洗。漏斗下方用称量过的称量瓶盛接,所得溶液即为饱和烃、芳烃和非烃组分的混合溶液。再换用新的称量瓶进行盛接,用二氯甲烷多次冲洗原盛有液态抽提物的称量瓶过漏斗,直至冲洗出的试剂呈无色为止,分离得到沥青质,将其在通风处放置一晚,待二氯甲烷挥干后进行定量,并记录数据,所得即为沥青质的质量。

1.3.2 饱和烃、芳烃、非烃的分离

先在分离柱下方填充少量脱脂棉,再按硅胶:氧化铝为 2:3(体积比)从下至上依次填充色谱分离柱(填充过程用橡胶棒不停敲打柱子外壁,使其尽量填充实,以避免分离过程中出现分层现象,影响分离效果),再加入适量石油醚使色谱分离柱充分润湿。向盛有饱和烃、芳烃和非烃组分的混合溶液中加入少量石油醚后,将其倒入填充好的分离柱中,并用少量石油醚多次冲洗称量瓶,直至冲出溶液呈无色为止。依次用 40 mL 的石油醚、30 mL 石油醚:二氯甲烷为 1:2(体积比)的混合试剂、30 mL 甲醇:二氯甲烷为 1:9(体积比)的混合试剂进行淋洗,每次换接称量瓶前用试剂冲洗分离柱下方柱口,冲出组分,依次得到饱和烃、芳香烃和非烃 3 种极性不同的组分。挥干后称量,并记录数据,得到饱和烃、芳香烃和非烃的质量。

1.4 岩石热解分析测试

常规烃源岩分析在中国石油大学(北京)完成。其中,总有机碳(TOC)含量测试由美国 LECO 生产的碳硫分析仪(CS230)完成;岩石热解分析由 OGE-II 油气评价仪完成。将按照本文 1.2 节中所述的处理后所获得的原样、抽提后的固体残余物和抽提并除碳酸盐矿物后的样品分别进行岩石热解分析测试,取得 S_1 、 S_2 、 $T_{\max}$ 和 TOC 值。首先,300 ℃ 恒温 3 min,得到游离烃的峰值 S_1 ,然后,以 50 ℃/min 升温至 600 ℃,确定有机质热裂解释放的潜在烃量(峰值 S_2)。 $T_{\max}$ 对应于 S_2 最大值的温度。

2 结果

根据 XRD 分析结果,初始样品的全岩矿物主要为黏土、石英、长石、碳酸盐类矿物和膏盐矿物。膏岩矿物(硬石膏和石膏,以硬石膏为主)的含量从高到低依次为:样品 19(43.1%)、样品 22(硬石膏 9.8%,石膏 0.3%)、样品 3(3.5%)和 21(1.6%)(表 1)。经 DCM 抽提后,样品的 TOC 较初始样品的有所下降,但经酸洗除去碳酸盐矿物后,样品的 TOC 不仅增大,且大于初始样品($TOC_{\text{抽提}} < TOC_{\text{原样}} < TOC_{\text{去除无机碳}}$)。其中,除去碳酸盐矿物后样品 19 的 TOC 为 0.55%,增至原样(0.23%)的 2 倍多。这说明经过酸处理后,样品中的碳酸盐矿物被有效去除,且未影响有机质丰度。

岩石热解分析结果显示,抽提后 S_1 较初始样品降低,去除碳酸盐矿物后较抽提后有所增加,其中样品 21 和 22 显著增加,但仍低于初始样品。简言之, $S_{1\text{抽提}} < S_{1\text{去除无机碳}} < S_{1\text{原样}}$ 。样品 3、19 和 21 的 S_2 变化趋势同 S_1 ,抽提后较初始样品降低,去除碳酸盐矿物后较抽提后有所增加,但低于初始样品。不过,样品 22 的 S_2 ,原样、抽提后和除碳酸盐矿物后的依次降低,但降幅较小。

$T_{\max}$ 值表现为,抽提后的 $T_{\max}$ 较初始样品增加,去除碳酸盐矿物后 $T_{\max}$ 则较原样显著降低($T_{\max\text{去除无机碳}} < T_{\max\text{原样}} \leq T_{\max\text{抽提}}$)。其中,样品 19 去除碳酸盐矿物后 $T_{\max}$ 为 405 ℃,较原样(419 ℃)和抽提(422 ℃)后的样品显著降低;样品 21 原始样品和抽提后 $T_{\max}$ 相同(427 ℃),去除碳酸盐矿物后骤降至 400 ℃。

4 个样品液态抽提物的族组分组成(表 2)均以饱和烃为主,含量最低 47.34%,最高 56.46%,基本占抽提物的一半;非烃次之,含量为 23.19%~32.5%;然后是芳烃,占比 15%左右;沥青质含量最少,最高仅为 5.16%,最低 1.78%。

表 2 柴达木盆地西部 S49-1 井古近系下干柴沟组实验样品抽提物的族组分组成

Table 2 Group compositions of extracts from experimental samples in Lower Ganchaigou Formation of Paleogene in well S49-1, western Qaidam Basin

样品号	深度/m	族组分/%			
		饱和烃	芳烃	非烃	沥青质
3	3 752.37	52.64	13.63	30.32	3.41
19	3 861.15	47.34	15.00	32.50	5.16
21	3 871.17	53.81	14.21	30.20	1.78
22	3 872.02	56.46	16.73	23.19	3.61

3 讨论

3.1 影响 $T_{\max}$ 的因素

通常认为,对于同一类型烃源岩/干酪根而言, $T_{\max}$ 是良好的成熟度参数,因此,沉积有机质类型和成熟度是影响 $T_{\max}$ 的主要因素。本文 4 个样品均为来自柴达木盆地同一地层的未熟烃源岩。然而,同一样品经过不同的处理过程后,对应的 $T_{\max}$ 数值发生的变化存在明显差异,很可能是由抽提和去除碳酸盐矿物 2 个前处理过程所导致的。前者除去了源岩中的可溶有机质,后者改变了源岩的矿物组成。因此,可溶有机质的存在以及矿物—有机质相互作用都是可能造成样品 $T_{\max}$ 变化的原因。

3.1.1 非烃化合物对热降解的促进作用

烃源岩中的可溶有机质是重要的可溶性热降解产物^[24],主要游离于岩石孔隙中、吸附于矿物表面,其组成与原油相似,可以通过有机溶剂萃取。本文除样品 21(抽提前后 $T_{\max}$ 均为 427 ℃)外,经抽提去除可溶有机质后,样品 3、19 和 22 的 $T_{\max}$ 值均有所升高。这表明烃源岩中可溶有机质的存在具有降低 $T_{\max}$ 的作用。

值得注意的是,原样抽提物的族组分分析结果显示,饱和烃的含量最高,非烃次之,且两者的占比总和在 80% 左右。非烃化合物多是含杂原子且极性较大的化合物,由于样品烃源岩的成熟度不高,所以这些杂原子主要赋存在长链的碳骨架结构中,

如 C-O、C-S、S-S 等。它们的键能较 C-C 低,在热应力的作用下,低熟非烃族组分的化合物比饱和烃、芳烃族组分的化合物更容易形成自由基。LEWAN^[25] 认为热成熟初始阶段,硫自由基会促进 C-C 键的断裂,对油气的生成速率有明显的提升效果,从而导致干酪根的生烃活化能随有机硫含量增大而减小^[26]。因此,与含硫干酪根更容易生成低熟油的原理相同,具有较高非烃比例的低熟可溶有机质,也可通过提供更多的自由基促进干酪根热降解。

3.1.2 硫酸盐矿物对热降解的促进作用

无论是江汉盆地潜江组、东营凹陷沙河街组,还是柴西下干柴沟组,均报道存在初始可溶有机质含量高、 $T_{\max}$ 值低的特点^[27-29],并且它们的主力烃源岩与膏盐(主要成分 CaSO_4) 无论在平面上还是剖面上均存在较好的共生关系^[30]。HE 等^[31] 对比了东营凹陷沙河街组各种岩性的可溶有机质特征,发现含石膏泥岩中可溶有机质含量最高。王娟^[7] 的实验发现加入硫酸盐后,烃源岩的生烃活化能明显降低。慕小水^[13] 研究了东濮凹陷文留地区沙三下亚段的生排烃特征,发现膏岩的存在会导致生油高峰提前。本文用不含硫酸盐的烃源岩(来自准噶尔盆地芦草沟组)制备成干酪根,分别以 1 : 0.1、1 : 1 和 1 : 10 的质量比与硫酸镁粉末混合,充分搅拌混合均匀后进行 Rock-Eval 实验,结果显示,与原样相比,硫酸镁存在时, $T_{\max}$ 值降低(表 3)。因此,基于地质现象和实验室观察,硫酸盐对干酪根/有机质的热降解具有促进作用,其直观表现即为 $T_{\max}$ 降低。

目前,在对硫酸盐促进干酪根生烃的机理解释方面存在两种观点:李术元等^[32] 和马中良等^[8] 通过模拟实验证实,硫酸盐存在时 $T_{\max}$ 显著降低,并认为这是因为硫酸盐在体系中起到的催化效果所致;WU 等^[16] 通过封闭体系的含水热解实验发现,膏岩与沉积有机质可以在生油高峰之前就发生反应,并且非烃和沥青质族组分的产率大幅提升。本文研究中含膏泥岩样品均含有石膏,且可溶有机物

表 3 不含硫酸盐的有机质与不同比例硫酸镁的 Rock-Eval 实验结果

Table 3 Rock Eval results of sulfate-free organic matter with different proportions of magnesium sulfate

样品编号	质量比(干酪根 : 硫酸镁粉末)	样品量/mg	$S_1/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$S_2/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_{\max}/^\circ\text{C}$
LCC-K	1 : 0	9.7	1.11	164.75	447
K1	1 : 0.1	10.0	5.98	342.34	446
K2	1 : 1	10.3	9.95	208.67	445
K3	1 : 10	51.3	0.16	35.58	439

中非烃族组分的占比较高,符合硫酸盐与沉积有机质实验中产物族组分组成的预测。因此,酸处理后 $T_{\max}$ 均下降的现象,表明硫酸盐与沉积有机质之间的反应应该是影响 $T_{\max}$ 的一个重要因素。

3.2 有机质与硫酸盐接触面的增加是 $T_{\max}$ 显著降低的主因

去除碳酸盐矿物后 $T_{\max}$ 明显降低,且低于原始样品(图 1),而 TOC、 S_1 和 S_2 较抽提后均增加。酸处理前后,矿物组成的显著差异为碳酸盐矿物,似乎指示碳酸盐矿物会抑制干酪根热降解。但是,前人研究认为碳酸盐矿物(方解石)对干酪根热演化没有影响^[33-35],或具有正向催化的作用^[10,36-37]。显然与本文呈现的去除碳酸盐矿物后干酪根热降解被促进的现象相矛盾。因此,去除碳酸盐矿物后 $T_{\max}$ 降低,更可能是由可影响热演化的剩余矿物(石英、黏土矿物和膏岩)与干酪根的接触面变大而导致的。

剩余矿物中,石英是惰性矿物,不会与干酪根发生反应,也不具催化效应;黏土矿物中的蒙皂石可对干酪根热演化产生促进作用^[38-39],而伊利石对有机质热解生烃没有促进作用^[40]。对同一口井(S49-1)相同层位(E_3^2)样品的黏土矿物分析显示,以伊利石为主,不含蒙皂石^[41],故去除碳酸盐矿物后, $T_{\max}$ 降低的主要原因应该是硫酸盐的影响。

值得注意的是,本文中初始样品的硫酸盐含量由多到少依次为样品 19>22>3>21, $T_{\max}$ 由大到小为样品 22>21>3>19。硫酸盐含量最高(43.1%)的样品 19,初始 $T_{\max}$ 最低(419 ℃),但其他 3 个样品的 $T_{\max}$ 与硫酸盐含量没有相关关系。从样品各状态的 $T_{\max}$ 变化看,样品 19 的 $T_{\max}$ 从初始的 419 ℃增加至抽提后的 422 ℃,酸处理后降到 405 ℃,虽然是 4 个样品中初始 $T_{\max}$ 最低的,但变化幅度不及样

品 21 显著。样品 21 初始和抽提后 $T_{\max}$ 均为 427 ℃,去除碳酸盐矿物后骤降至 400 ℃,但硬石膏含量仅为 1.6%,显然,样品各状态的 $T_{\max}$ 变化同样未表现出与硫酸盐含量的相关关系。这表明硫酸盐的含量不是导致 $T_{\max}$ 变化的主因。这指示着酸处理后,样品 21 中干酪根与硫酸盐接触面增加,进而使其 $T_{\max}$ 下降程度最高。

由表 3 可见,从干酪根原样,到干酪根与硫酸镁以质量比 1:0.1、1:1 和 1:10 混合, $T_{\max}$ 呈现随硫酸盐含量增加而降低的趋势,表现出了二者良好的相关性。但需要强调的是,实验用的是硫酸镁粉末,这意味着后三组实验中硫酸镁以相同粒度与干酪根充分接触,使得干酪根与硫酸盐的总接触面积增加,进而促进 $T_{\max}$ 降低。因此,讨论硫酸盐含量对 $T_{\max}$ 变化的影响,必须要加一个前提——硫酸盐的粒度相当。可见,针对含硫酸盐的自然样品,有机质与硫酸盐接触的比表面积,比硫酸盐整体含量更具有讨论意义。

3.3 硫酸盐的赋存状态对生烃进程的潜在影响

地质环境中,硫酸盐矿物的赋存状态可能会直接影响有机质与硫酸盐的接触,进而间接对热演化生烃进程产生影响。通常,含膏盐盆地中硫酸盐的赋存状态,被宏观地描述为石膏与暗色富含有机质的泥页岩呈互层或相变关系(石膏以分散杂乱状分布或以纹层状分布、以条带状在泥页岩中产出)^[42-43]。然而,这样的描述仅能定性有机质与硫酸盐的接触类型,并无法判定两种物质实际的接触面积。尽管没有直接证据表明硫酸盐矿物的赋存状态对生烃进程产生影响,但基于物理常识的一个基本的认识是:在含膏泥岩中,相同含量的石膏,颗粒越小,比表面积越大,其与泥岩接触的面积越大。换言之,相较于石膏集合体,分散的石膏颗粒与沉积有机质的接触面积更大。因此,比表面积大的硫酸盐赋存状态更有利于有机质热降解。

在硫酸盐型咸化湖盆中,膏盐与泥页岩可以在湖盆的不同部位、以不同产状和接触关系沉淀。前人基于地质观察,发现发育于这类湖盆的泥页岩通常具有较强的非均质性,紧邻膏岩层上下的泥岩有机质评价好,或膏岩层之间的泥页岩夹层有机质质量高^[30]。如陈湘飞等^[44]对东濮凹陷的地质观察发现,膏盐层上覆泥岩的生油窗范围显著增加。当前研究已确认硫酸盐矿物与有机质发生反应并促进热降解,那么,导致上述地质现象的一个不可忽视的因素是,石膏层与泥页岩的大面积接触必然加剧硫酸盐矿物与有机质的反应程度,使得生烃高峰

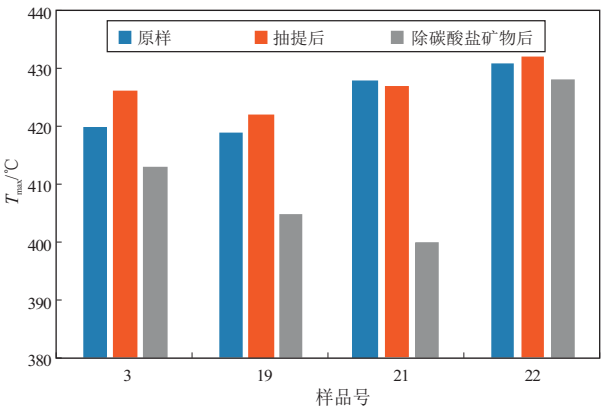


图 1 不同前处理后样品的 $T_{\max}$ 值

Fig.1 $T_{\max}$ of samples after different pretreatments

提前,生烃量增大,并伴随着族组分的变化。因膏盐的不同赋存状态引起其与有机质接触面积的差异,导致热演化程度不一,从而呈现出含膏泥页岩的“非均质性”的特征。这与本文中得到的认识是一致的。

对发育于膏盐环境的柴西下干柴沟组富有机质泥岩,特别是油页岩来说,在硫酸盐矿物影响下,热演化程度与原油的族组成密切相关。族组成决定原油的性质与流动性,可进一步影响开发方案。不仅如此,热演化程度还直接影响生烃高峰和生烃量,对资源潜力评价至关重要。而热演化程度又与硫酸盐和有机质的接触面积直接相关。因此,对硫酸盐在源岩中赋存状态的表征,有助于定量评价该体系的有机质热演化程度和可溶有机质物性,对预测沉积于含膏盐环境的油页岩的“甜点”有较强的指导意义。

4 结论

(1)含膏泥页岩中的可溶有机质和硫酸盐矿物(石膏、硬石膏)会显著降低其 $T_{\max}$ 。硫酸盐矿物促进沉积有机质热降解生烃,导致 $T_{\max}$ 降低,同时产生大量可溶有机质,后者中占比较高的非烃化合物可促使 $T_{\max}$ 进一步降低。

(2)硫酸盐矿物与有机质的接触面积对 $T_{\max}$ 的变化有重要影响。去除碳酸盐矿物后, $T_{\max}$ 明显低于原样,排除惰性矿物石英和对生烃不具促进效应的伊利石和碳酸盐矿物的影响,确认硫酸盐和有机质接触面积的增加,使得有机质热降解更充分,表现为 $T_{\max}$ 降低。

(3)硫酸盐的赋存状态对生烃进程具潜在影响。在含膏泥岩中,相较于石膏集合体,分散的石膏颗粒与沉积有机质的接触面积更大,硫酸盐矿物对有机质热降解的促进作用就会越充分。以硫酸盐赋存的状态表征有机质的热演化进程,是含膏盐泥岩/油页岩“甜点”预测的新思路。

参考文献:

- [1] SEEWALD J S.Organic-inorganic interactions in petroleum-producing sedimentary basins[J].Nature,2003,426(6964):327-333.
- [2] SUN Yuzhuang.Influences of secondary oxidation and sulfide formation on several maturity parameters in Kupferschiefer[J].Organic Geochemistry,1998,29(5/7):1419-1429.
- [3] SUN Yuzhuang,PÜTTMANN W.Oxidation of organic matter in the transition zone of the Zechstein Kupferschiefer from the Sangerhausen Basin, Germany[J].Energy & Fuels,2001,15(4):817-829.
- [4] SUN Yuzhuang,PÜTTMANN W.The role of organic matter during copper enrichment in Kupferschiefer from the Sangerhausen Basin, Germany[J].Organic Geochemistry,2000,31(11):1143-1161.
- [5] CAO Jian,XIA Liuwen,WANG Tingting,et al.An alkaline lake in the Late Paleozoic Ice Age (LPIA):a review and new insights into paleoenvironment and petroleum geology[J].Earth-Science Reviews,2020,202:103091.
- [6] WU Linmei,ZHOU Chunhui,KEELING J,et al.Towards an understanding of the role of clay minerals in crude oil formation,migration and accumulation[J].Earth-Science Reviews,2012,115(4):373-386.
- [7] 王娟.咸化环境盐类物质与有机质相互作用研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2009.
WANG Juan.A study on interaction of source rock and oil with evaporates in saline-lake facies[D].Qingdao:China University of Petroleum (East China),2009.
- [8] 马中良,郑伦举,李志明,等.盐类物质对泥质烃源岩生排烃过程的影响[J].西南石油大学学报(自然科学版),2013,35(1):43-51.
MA Zhongliang,ZHENG Lunju,LI Zhiming,et al.The effect of salts on hydrocarbon generation and expulsion of argillaceous source rock[J].Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition),2013,35(1):43-51.
- [9] DING Kangle,WANG Shasha,LI Shuyuan,et al.Thermochemical reduction of magnesium sulfate by natural gas:insights from an experimental study[J].Geochemical Journal,2011,45(2):97-108.
- [10] 李术元,郭绍辉,郑红霞.褐煤催化降解生烃过程的动力学研究[J].石油勘探与开发,1997,24(3):21-23.
LI Shuyuan,GUO Shaohui,ZHENG Hongxia.A study of catalytic degradation kinetics of fanshi lignite[J].Petroleum Exploration and Development,1997,24(3):21-23.
- [11] 罗厚勇,刘文汇,王万春,等.TSR对碳酸盐岩中沥青生烃影响的模拟实验[J].海相油气地质,2016,21(3):29-38.
LUO Houyong,LIU Wenhui,WANG Wanchun,et al.Simulation experiment of TSR effects on hydrocarbon generation of bitumen in carbonate rocks[J].Marine Origin Petroleum Geology,2016,21(3):29-38.
- [12] 吴德云,张国防.盐湖相有机质成烃模拟实验研究[J].地球化学,1994,23(S1):173-181.
WU Deyun,ZHANG Guofang.Simulation experiment study on hydrocarbon generation from organic matter in saline lake facies rocks[J].Geochimica,1994,23(S1):173-181.
- [13] 慕小水.东濮凹陷文留地区含盐层系油气成藏机理与模式[D].北京:中国地质大学(北京),2011.
MU Xiaoshui.Hydrocarbon reservoir formation mechanism and pattern for saline series in Wenliu area,Dongpu Depression[D].Beijing:China University of Geoscience (Beijing),2011.
- [14] 孟庆强,李京洲,刘文汇,等.膏盐岩含量对成熟阶段页岩生烃影响的模拟实验[J].特种油气藏,2022,29(5):113-118.
MENG Qingqiang,LI Jingzhou,LIU Wenhui,et al.Simulation

- study on the effect of gypsum-salt content on hydrocarbon generation in mature stage shale[J]. *Special Oil & Gas Reservoirs*, 2022, 29(5): 113–118.
- [15] 宋金鹏,田盼盼,代俊杰,等.塔里木盆地库车坳陷膏盐岩分布特征及油气地质意义[J]. *断块油气田*, 2021, 28(6): 800–804.
SONG Jinpeng, TIAN Panpan, DAI Junjie, et al. Distribution characteristics of gypsum-salt rock and petroleum geological significance in Kuqa Depression of Tarim Basin[J]. *Fault-Block Oil and Gas Field*, 2021, 28(6): 800–804.
- [16] WU Jia, QI Wen, JIANG Fujie, et al. Influence of sulfate on the generation of bitumen components from kerogen decomposition during catagenesis [J]. *Petroleum Science*, 2021, 18(6): 1611–1618.
- [17] CHEN Xueze, LIU Quanyou, MENG Qingqiang, et al. Assessing effects of sulfate minerals on petroleum generation in sedimentary basins using hydrous pyrolysis: I. Light alkanes [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2019, 110: 737–746.
- [18] 王力,金强,林腊梅,等.柴达木盆地西部古近系—新近系优质烃源岩特征[J]. *天然气工业*, 2009, 29(2): 23–26.
WANG Li, JIN Qiang, LIN Lamei, et al. Characteristics of quality Tertiary source rocks in west Qaidam Basin [J]. *Natural Gas Industry*, 2009, 29(2): 23–26.
- [19] 舒豫川,胡广,庞谦,等.柴达木盆地咸湖相烃源岩特征:以英西地区下干柴沟组上段为例[J]. *断块油气田*, 2021, 28(2): 179–186.
SHU Yuchuan, HU Guang, PANG Qian, et al. Characteristics of source rocks of salt lake facies in Qaidam Basin: taking upper member of Xiaganchaigou Formation in Yingxi region as an example [J]. *Fault-Block Oil and Gas Field*, 2021, 28(2): 179–186.
- [20] 金强,查明,赵磊.柴达木盆地西部第三系盐湖相有效生油岩的识别[J]. *沉积学报*, 2001, 19(1): 125–129.
JIN Qiang, CHA Ming, ZHAO Lei. Identification of effective source rocks in the Tertiary evaporate facies in the western Qaidam Basin [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2001, 19(1): 125–129.
- [21] 张敏,张枝焕,欧光习,等.柴达木盆地西部古近系干柴沟组页岩储层特征[J]. *地质通报*, 2016, 35(2/3): 329–338.
ZHANG Min, ZHANG Zhihuan, OU Guangxi, et al. Characteristics of shale gas reservoir rocks in Paleogene Ganchaigou Formation, western Qaidam Basin [J]. *Geological Bulletin of China*, 2016, 35(2/3): 329–338.
- [22] 伍劲,刘占国,朱超,等.柴达木盆地西部下干柴沟组下段碎屑岩储层物性差异主控因素分析[J]. *油气地质与采收率*, 2021, 28(4): 46–54.
WU Jin, LIU Zhanguo, ZHU Chao, et al. Main controlling factors of clastic reservoir property difference of Lower Ganchaigou Formation in western Qaidam Basin [J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2021, 28(4): 46–54.
- [23] LI Meijun, SIMONEIT B R T, ZHONG Ningning, et al. The distribution and origin of dimethyldibenzothiophenes in sediment extracts from the Liaohe Basin, East China [J]. *Organic Geochemistry*, 2013, 65: 63–73.
- [24] ZHU Xiaojun, CAI Jingong, LIU Weixin, et al. Occurrence of stable and mobile organic matter in the clay-sized fraction of shale: significance for petroleum geology and carbon cycle [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2016, 160–161: 1–10.
- [25] LEWAN M D. Sulphur—radical control on petroleum formation rates [J]. *Nature*, 1998, 391(6663): 164–166.
- [26] HUNT J M, LEWAN M D, HENNET R J C. Modeling oil generation with time–temperature index graphs based on the Arrhenius equation [J]. *AAPG Bulletin*, 1991, 75(4): 795–807.
- [27] DU Pengyan, CAI Jingong, LIU Qing, et al. A comparative study of source rocks and soluble organic matter of four sags in the Jiyang Depression, Bohai Bay Basin, NE China [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2021, 216: 104822.
- [28] WANG Min, SHERWOOD N, LI Zhongsheng, et al. Shale oil occurring between salt intervals in the Dongpu Depression, Bohai Bay Basin, China [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2015, 152: 100–112.
- [29] 张斌,何媛媛,陈琰,等.柴达木盆地西部咸化湖相优质烃源岩形成机理[J]. *石油学报*, 2018, 39(6): 674–685.
ZHANG Bin, HE Yuanyuan, CHEN Yan, et al. Formation mechanism of excellent saline lacustrine source rocks in western Qaidam Basin [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2018, 39(6): 674–685.
- [30] 江继纲,彭平安,傅家谟,等.盐湖油气的形成、演化和运移聚集[M]. 广州: 广东科技出版社, 2004: 224–242.
JIANG Jigang, PENG Pingan, FU Jiamo, et al. Generation, migration and accumulation of oils and gases in hypersaline lacustrine basin, China [M]. Guangzhou: Guangdong Science & Technology Press, 2004: 224–242.
- [31] HE Jinyi, CAI Jingong, ZHU Xiaojun, et al. The role of soluble organic matter in shale oil “sweet spots” prediction: an investigation of shale with different lithofacies in the Dongying Sag [J]. *Frontiers in Earth Science*, 2021, 9: 718596.
- [32] 李术元,林世静,郭绍辉,等.无机盐类对于酪根生烃过程的影响[J]. *地球化学*, 2002, 31(1): 15–20.
LI Shuyuan, LIN Shijing, GUO Shaohui, et al. Effects of inorganic salts on the hydrocarbon generation from kerogens [J]. *Geochimica*, 2002, 31(1): 15–20.
- [33] TANNENBAUM E, HUIZINGA B J, KAPLAN I R. Role of minerals in thermal alteration of organic matter—II: a material balance [J]. *AAPG Bulletin*, 1986, 70(9): 1156–1165.
- [34] TANNENBAUM E, KAPLAN I R. Role of minerals in the thermal alteration of organic matter—I: generation of gases and condensates under dry condition [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, 49(12): 2589–2604.
- [35] 高先志,张万选,张厚福.矿物质对热解影响的研究[J]. *石油实验地质*, 1990, 12(2): 201–205.
GAO Xianzhi, ZHANG Wanxuan, ZHANG Houfu. Study of the influence of minerals on pyrolysis [J]. *Experimental Petroleum Geology*, 1990, 12(2): 201–205.
- [36] 曹慧缙,张义纲,徐翔,等.碳酸盐岩生烃机制的新认识[J]. *石油实验地质*, 1991, 13(3): 222–237.
CAO Huiti, ZHANG Yigang, XU Xiang, et al. A new understanding of hydrocarbon generation mechanism of carbonate rocks [J]. *Experimental Petroleum Geology*, 1991, 13(3): 222–237.

报,2014,32(4):790-796.

CHENG Xiong, CHEN Xiaohui, ZHANG Min. Origin of 17 α (H)-rearranged hopanes in Upper-Palaeozoic coal-bearing source rocks in northeast Ordos Basin[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2014, 32(4):790-796.

[47] 朱扬明,钟荣春,蔡勋育,等.川中侏罗系原油重排藿烷类化合物的组成及成因探讨[J].*地球化学*,2007,36(3):253-260.

ZHU Yangming, ZHONG Rongchun, CAI Xunyu, et al. Composition and origin approach of rearranged hopanes in Jurassic oils of central Sichuan Basin[J]. *Geochimica*, 2007, 36(3):253-260.

[48] 张文正,杨华,候林慧,等.鄂尔多斯盆地延长组不同烃源岩 17 α (H)-重排藿烷的分布及其地质意义[J].*中国科学(D辑:地球科学)*,2009,39(10):1438-1445.

ZHANG Wenzheng, YANG Hua, HOU Linhui, et al. Distribution and geological significance of 17 α (H)-diahopanes from different hydrocarbon source rocks of Yanchang Formation in Ordos Basin[J]. *Science China (Series D: Earth Sciences)*, 2009, 52(7):965-974.

[49] 孙丽娜,张中宁,吴远东,等.生物标志化合物热成熟度参数演化规律及意义:以Ⅲ型烃源岩 HTHP 生排烃热模拟液态烃产物为例[J].*石油与天然气地质*,2015,36(4):573-580.

SUN Lina, ZHANG Zhongning, WU Yuandong, et al. Evolution patterns and their significances of biomarker maturity parameters; a case study on liquid hydrocarbons from type Ⅲ source rock under HTHP hydrous pyrolysis[J]. *Oil & Gas Geology*, 2015, 36(4):573-580.

[50] 陈菊林,张敏.原油热模拟实验中重排藿烷类变化特征及其意义[J].*现代地质*,2016,30(4):871-879.

CHEN Julin, ZHANG Min. Rearranged hopanes compositions in pyrolysis experiment of crude oil and geochemical significance[J]. *Geoscience*, 2016, 30(4):871-879.

[51] SU Kaiming, CHEN Shijia, HOU Yuting, et al. Application of factor analysis to investigating molecular geochemical characteristics of organic matter and oil sources; an exploratory study of the Yanchang Formation in the Ordos Basin, China[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, 208:109668.

[52] 陈世加,雷俊杰,刘春,等.鄂尔多斯盆地姬堰—吴起地区三叠系延长组 6 段成藏控制因素[J].*石油勘探与开发*,2019,46(2):241-253.

CHEN Shijia, LEI Junjie, LIU Chun, et al. Factors controlling the reservoir accumulation of Triassic Chang 6 Member in Jiuyan-Wuqi area, Ordos Basin, NW China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2019, 46(2):241-253.

[53] SU Kaiming, CHEN Shijia, HOU Yuting, et al. Geochemical characteristics, origin of the Chang 8 oil and natural gas in the southwestern Ordos Basin, China[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021, 200:108406.

(编辑 徐文明)

~~~~~

(上接第 503 页)

[37] 彭平安,盛国英,傅家谟,等.盐湖沉积环境未成熟油的成因与碳酸盐沉积阶段沉积的有机质有关[J].*科学通报*,2000,45(S1):2689-2694.

PENG Ping'an, SHENG Guoying, FU Jiamo, et al. The genesis of immature oil in the sedimentary environment of salt lakes is related to the organic matter deposited during the carbonate sedimentary stage[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2000, 45(S1):2689-2694.

[38] FAURE P, JEANNEAU L, LANNUZEL F. Analysis of organic matter by flash pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry in the presence of Na-smectite; when clay minerals lead to identical molecular signature[J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(12):1900-1912.

[39] DEMBICKI H. The effects of the mineral matrix on the determination of kinetic parameters using modified Rock Eval pyrolysis[J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 18(4):531-539.

[40] EGLINTON T I, ROWLAND S J, CURTIS C D, et al. Kerogen-mineral reactions at raised temperatures in the presence of water[J]. *Organic Geochemistry*, 1986, 10(4/6):1041-1052.

[41] QI Wen, WU Jia, XIA Yanqing, et al. Influence of ionic composition on minerals and source rocks; an investigation between carbonate-type and sulfate-type lacustrine sediments based on hydrochemical classification[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2021, 130:105099.

[42] 张津宁,张金功,杨乾政,等.膏盐岩对异常高压形成与分布的控制:以柴达木盆地狮子沟地区为例[J].*沉积学报*,2016,34(3):563-570.

ZHANG Jinning, ZHANG Jingong, YANG Qianzheng, et al. The control effect of gypsum-salt rocks on formation and distribution of overpressure; a case of Shizigou area, Qaidam Basin[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2016, 34(3):563-570.

[43] 金强,朱光有,王娟.咸化湖盆优质烃源岩的形成与分布[J].*中国石油大学学报(自然科学版)*,2008,32(4):19-23.

JIN Qiang, ZHU Guangyou, WANG Juan. Deposition and distribution of high-potential source rocks in saline lacustrine environments[J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2008, 32(4):19-23.

[44] 陈湘飞,李素梅,张洪安,等.东濮凹陷膏盐岩对烃源岩成烃演化的控制作用及其石油地质意义[J].*现代地质*,2018,32(6):1125-1136.

CHEN Xiangfei, LI Sumei, ZHANG Hongan, et al. Controlling effects of gypsum-salt on hydrocarbon generation of source rocks in Dongpu Sag and its significance on petroleum geology[J]. *Geoscience*, 2018, 32(6):1125-1136.

(编辑 徐文明)