

烃源岩酸解过程中损失有机质的研究

雷天柱¹, 夏燕青¹, 邱军利¹, 靳明², 孟仟祥¹, 方琳浩¹

(1. 中国科学院油气资源研究重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 曲阜师范大学, 山东 曲阜 273165)

摘要:在采用目前常用的烃源岩酸解处理有机碳分析方法时, 常会有一部分有机质随酸解液流失, 造成有机碳测量结果偏低。针对这一问题, 通过常规有机碳分析流程获取酸解液, 加入 NaCl 使其达到过饱和后萃取, 获得有机碳含量为 10% 左右的可溶有机质流失物, 进一步分析显示, 它们主要是短链脂肪酸、4-羟基脂肪酸、芳香酸和芳香酸酐等有机酸(盐)类化合物; 作为优质生气母质, 每 100 g 岩样中至少可生成 40 mL 的甲烷气, 因此, 对于大量含碳酸盐岩的烃源岩地层, 有机碳分析流程中应增加冲洗液中有机质再萃取这一环节。

关键词:有机酸(盐); 酸解; 流失有机物; 有机碳

中图分类号: TE122.1⁺13

文献标识码: A

文章编号: 1672-1926(2009)06-0957-04

0 引言

在对烃源岩有机碳(TOC)分析时, 现常用方法都是先经酸解除去无机碳(主要是碳酸盐矿物中的碳), 再经非色散红外光谱法检测释放的 CO₂ 计算有机碳含量。由于有机质在演化过程中总是伴随着有机-无机的相互作用^[1-7], 尤其是一些极性相对较强的有机化合物(如有机酸), 它们会与周围的无机矿物发生作用, 形成有机-无机复合体^[8-12], 有一部分该类化合物在酸解过程中会重新释放出来, 由于它们极性相对较强, 具有一定亲水性, 在冲洗过程中很容易随冲洗液流失。但这些流失的有机质主要是哪类化合物? 到底有多少这样的有机质会损失? 有多少又通过萃取可以再获得并未见文献报道。本文将通过模仿有机碳分析过程, 收集冲洗液并对其萃取处理, 获取曾流失的有机质, 并对其进行 GC/MS 分析, 力求解决上述问题。

1 样品及实验

1.1 实验样品

所用样品为柴达木盆地南 4 井第三系钙质泥岩, 该样品有机碳含量为 0.52%, 碳酸盐矿物含量

为 37%, 最大热解温度(T_{max})为 370℃, 氢指数(I_H)为 192 mg/g_{TOC}, 氧指数(I_O)为 407 mg/g_{TOC}, 为一刚进入生油门限的样品。

1.2 实验流程

将样品粉碎至 140 目以下, 取一定量样品放至有机碳分析专用坩埚中, 按照有机碳分析流程用 5% 的稀盐酸酸解, 至无碳酸盐矿物存在时, 静置 12 h; 然后用蒸馏水反复冲洗至中性, 合并冲洗液, 加入固体 NaCl 使其达到过饱和; 用乙醚萃取其中的可溶有机质, 并进行 GC/MS 分析。

2 仪器分析

分析用气相色谱/质谱联用仪由美国安捷伦科技有限公司生产。气相色谱仪为 6890N 型, 色谱条件: 进样口温度为 280℃; 载气为高纯氮气, 流量为 1.2 mL/min, 线速度为 40 cm/s; HP-5 弹性石英毛细管柱为 30m×0.25mm×0.25μm; 升温时起始温度为 80℃, 以 4℃/min 速率升温至 290℃, 恒温 30 min。质谱仪为 5973N 四极杆质谱, 离子源为 EI 源, 离子源温度为 230℃, 四极杆温度为 150℃, 离子源电离能为 70eV, 接口温度为 280℃, 谱库为美国 NIST02L。

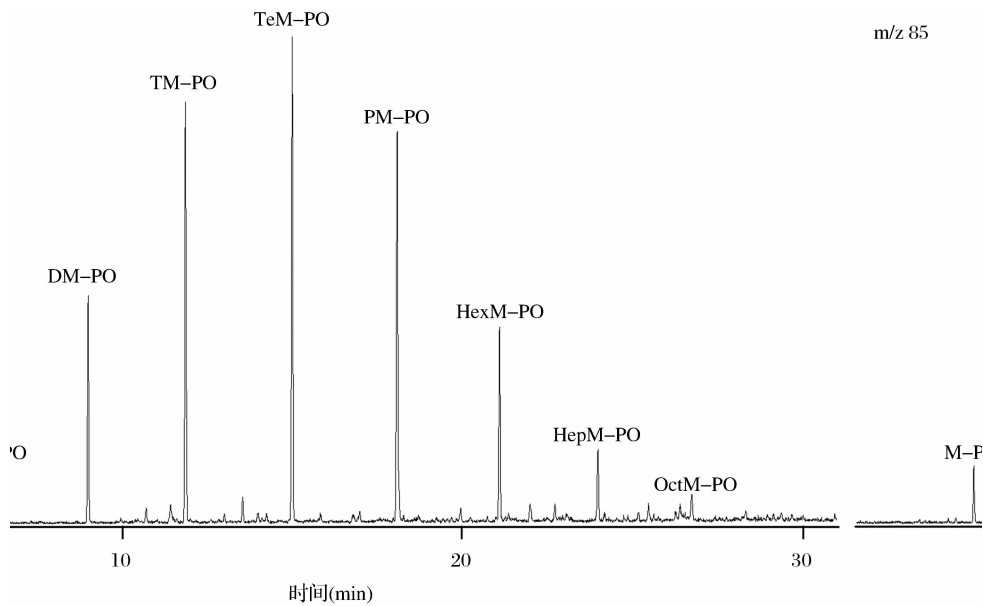


图3 柴达木盆地南4井样品酸解水萃取有机质中烷基呋喃酮系列 m/z 85 质量色谱

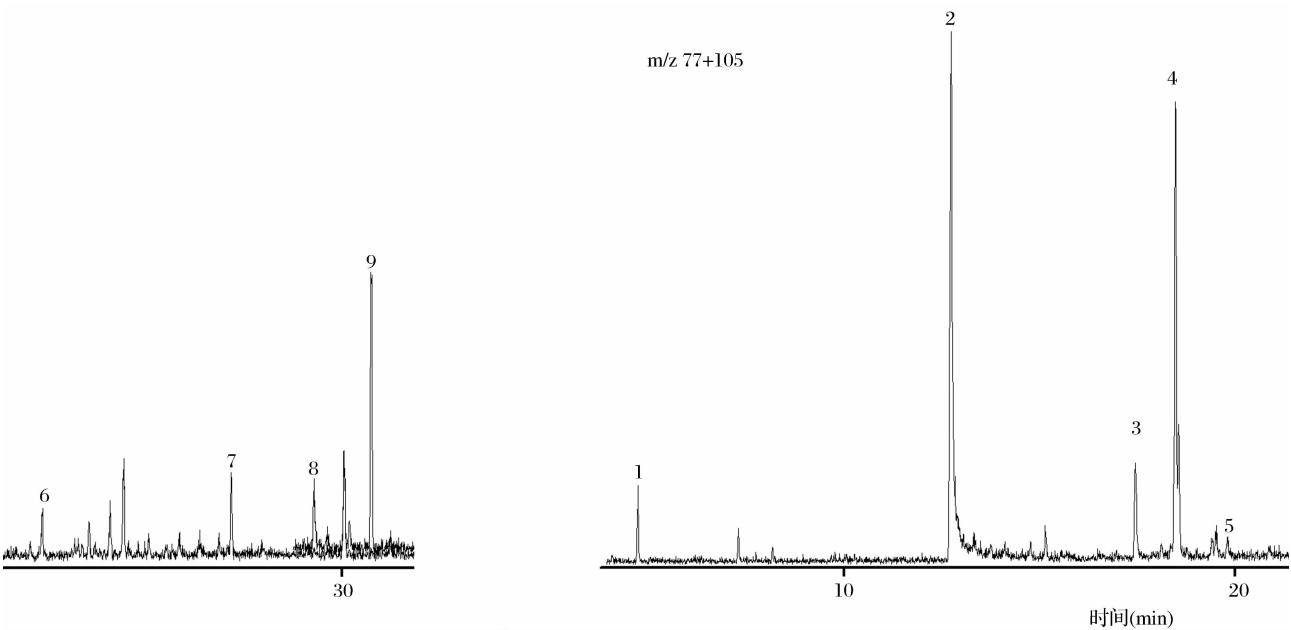


图4 柴达木盆地南4井样品酸解水萃取有机质中芳香酸(酐)、酮、胺、醛类化合物 m/z 77+105 质量色谱
(图中1~9代表的化合物见表1)

表1 南4井样品酸解液中芳香酸(酐)、
酮、胺、醛类化合物色质鉴定

序号	化合物	序号	化合物
1	苯甲醛	6	ISO-呋啉-1,3-二酮
2	苯甲酸	7	苯甲酸苯甲酯
3	邻苯二甲酸酐	8	N,N-二苯基-甲酰胺
4	ISO-苯并呋喃酮	9	N-联苯基-乙酰胺
5	甲基-邻苯二甲酸酐		

机碳含量普遍较低^[13-14]。据此,它们往往被划为差烃源岩,甚至非烃源岩。事实上,近年来在这些地层中陆续发现了一系列大型油气田^[15-17],因此,很有必要对它们进行重新评价,而这些流失有机酸的生烃贡献就不应该再被忽视,即对于大量含碳酸盐岩的烃源岩地层,有机碳分析流程中应增加冲洗液中有有机质再萃取这一环节。

4 结论

通过对烃源岩样品酸解液再萃取,获得部分流

的地层,这类损失也将会越多。在我国,咸化湖相泥岩和碳酸盐岩分布广泛,而大量研究表明它们的有

失的可溶有机质,并得到以下认识:

(1) 烃源岩酸解过程中损失的主要是短链脂肪酸、4-羟基—脂肪酸、芳香酸和芳香酸酐等有机酸(盐)类化合物。

(2) 烃源岩酸解过程中损失的有机酸(盐)类化合物约占有机碳含量的 10% 左右。

(3) 对于大量含碳酸盐岩的烃源岩地层,有机碳分析流程中应增加冲洗液中有机质再萃取这一环节。

参考文献:

- [1] Huizinga B J, Tannenbaum E, Kaplan I R, *et al.* The role of minerals in the thermal alteration of organic matter—III. Generation of bitumen in laboratory experiments[J]. *Organic Geochemistry*, 1987, 11: 591-604.
- [2] Mango F D. Transition metal catalysis in the generation of petroleum and natural gas[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56: 553-555.
- [3] Li Shuyuan, Guo Shaohui, Tan Xuefei. Characteristics and kinetics of catalytic degeradation of immature kerogen in the presence of mineral and salt [J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 29: 1431-1439.
- [4] Wattel-Koekkoek E J W, Van Genuchten P P L, Buurman P, *et al.* Amount and composition of clay-associated soil organic matter in a range of kaolinitic and smectitic soils[J]. *Geoderma*, 2001, 99: 27-49.
- [5] 张晓宝, 马立元, 孟自芳, 等. 柴达木盆地西部第三系盐湖相天然气碳同位素特征、成因与分布[J]. *中国科学: D 辑*, 2002, 32 (7): 598-608.
- [6] Camacho-Ibar V F, Aveytua-Alcazar L, Carriquiry J D. Fatty acid reactivities in sediment cores from the northern Gulf of California[J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34: 425-439.
- [7] 王琪, 史基安. 油藏储层内有机—无机相互作用信息提取与烃源岩精细对比技术研究进展[J]. *天然气地球科学*, 2005, 16 (5): 564-570.
- [8] 侯惠珍, 徐建民, 袁可能. 土壤有机矿质复合体研究—X. 有机矿质复合体转化的初步研究[J]. *土壤学报*, 1999, 36 (4): 470-476.
- [9] Wakeham S. Monocarboxylic dicarboxylic and hydroxy acids released by sequential treatments of suspended particles and sediments of the Black Sea[J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30: 1059-1074.
- [10] Zegouagh Y, Derenne S, Largeau C, *et al.* A geochemical investigation of carboxylic acids released via sequential treatments of two surficial sediments from the Changjiang delta and East China Sea[J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31: 375-388.
- [11] Garcette-Lepecq A, Largeau C, Bouloubassi I, *et al.* Lipids and their modes of occurrence in two surface sediments from the Danube delta and northwestern Black Sea; implications for sources and early diagenetic alteration I. Carboxylic acids [J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35: 959-980.
- [12] 李广之, 胡斌, 邓天龙, 等. 微量元素 V 和 Ni 的油气地质意义[J]. *天然气地球科学*, 2008, 19 (1): 13-17.
- [13] 郝石生, 高岗, 王飞宇, 等. 高过成熟海相烃源岩[M]. 北京: 石油工业出版社, 1996: 1-176.
- [14] 李晋超, 马永生, 张大江, 等. 中国海相油气勘探若干重大科学问题[J]. *石油勘探与开发*, 1998, 25 (5): 1-7.
- [15] 戴金星, 王庭斌, 宋岩, 等. 中国大中型天然气田形成条件与分布规律[M]. 北京: 地质出版社, 1997: 1-300.
- [16] 戴金星, 夏新宇, 卫延召. 中国天然气资源与前景分析——兼论“西气东输”的储量保证[J]. *石油与天然气地质*, 2001, 22 (1): 1-8.
- [17] 赵文智, 张光亚, 何海清, 等. 中国海相石油地质与叠合含油气盆地[M]. 北京: 地质出版社, 2002: 1-360.

Organic Matter Loss during the Acidolysis of Hydrocarbon Source Rock

LEI Tian-zhu¹, XIA Yan-qing¹, QIU Jun-li¹, JIN Ming², MENG Qian-xiang¹, FANG Lin-hao¹

(1. Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. Qufu Normal University, Qufu 273165, China)

Abstract: When acidolysis is used to analyze organic carbon in source rock, some organic matter will often be missed. Aiming at this problem, we used the regular process to obtain the acidolysis liquid and added NaCl to make it supersaturated, and then extracted and got soluble organic matter with about 10% organic carbon. The further research indicates that the main content is the compounds of organic acid (or salt), including short-chain fatty acids, 4-hydroxyl fatty acids, aromatic acids and aromatic anhydride. As the high-quality parent materials for gas generation, they can produce at least 40ml methane in per 100 gram of rock samples. Thus, for hydrocarbon source rock with considerable carbonates, the analyzing process of organic carbon should add the step of extracting organic carbon from acidolysis liquid.

Key words: Organic acid; Acidolysis; Missing organic matter; Organic carbon.