

铀对(II型)低熟烃源岩生烃演化的影响

毛光周^{1,2)}, 刘池洋¹⁾, 张东东¹⁾, 邱欣卫^{1,4)}, 王建强¹⁾, 刘宝泉³⁾,
刘静江⁵⁾, 曲少东¹⁾, 张参¹⁾, 邓煜¹⁾, 王飞飞¹⁾

- 1) 西北大学大陆动力学国家重点实验室, 西北大学含油气盆地研究所, 西安, 710069;
- 2) 山东省沉积成矿作用与沉积矿产重点实验室, 山东科技大学地质科学与工程学院, 山东青岛, 266590;
- 3) 中国石油华北油田分公司勘探开发研究院, 河北任丘, 062552;
- 4) 中国科学院广州地球化学研究所, 广州, 510640;
- 5) 中国石油勘探开发研究院, 北京, 100083

内容提要:在油、气、煤、铀多种能源矿产形成演化富集成藏(矿)过程中,有机-无机相互作用是普遍存在的,在有机的强大吸附作用及其所提供的还原环境为铀的富集成矿起促进作用的同时,铀也改变了烃源岩的生烃演化进程。本文在II型低熟烃源岩中加入碳酸铀酰溶液的条件下进行了生烃模拟实验,对比无铀-加铀样品生烃模拟实验产物的相关参数,以探讨油气生成过程中无机铀所起的作用。从实验结果可以看出,铀可以使产物中不饱和烃向饱和烃转化;促进长链烃的裂解,促进低分子量烃类的产生,从而使CH₄的含量提高,使生成的烃类的干气化程度增加。铀可以在低温阶段促进有机质的成熟度,降低烃源岩的生烃门限,使低熟烃源岩早期生成烃类;同时,在高温阶段阻止有机质过度成熟,利于所生成烃的保存。因而铀可能是未熟—低熟油气生成可能的无机促进因素之一。

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

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存在普遍,而且这四种重要能源矿产的含矿层位联系密切、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(刘池洋,2005),在成因上具有密切的关联。

1 油气生成过程中的有机-无机相互作用

1.1 烃类生成过程中的无机催化作用

催化反应可以降低反应活化能、提高反应速度、影响反应机理,进而改变生成物种类及生成物的量。大量的勘探实践与研究结果显示,地下化学环境对油气形成和组成有着非常重要的影响(Seewald, 2001, 2003)。无机化合物,如水和矿物及微量元素(过渡族元素、重金属元素以及放射性元素等)可以作为反应物或催化剂,参与有机质的演化过程(刘洛

夫等,2000;Seewald, 2003;王先彬等,2003;戴金星等,2005;潘长春等,2006;周世新等,2006)。

费-托合成反应 $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_m + \text{H}_2\text{O} + \text{Q}$ 及 $\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ 解释了非生物成因烃类的形成机制,此反应过程中地质催化作用是非常重要的(Horita et al., 1999; Sherwood et al., 2002)。

1.2 水在烃类生成中的作用

石油的形成是一个有机质加H去O、N等(Hunt, 1979)杂元素的过程,因此,氢含量被认为是有机质成烃潜力的关键,传统观点是部分有机质缩合,从而提供烃类生成所需的氢(Tissot et al., 1978),外源氢在有机质生烃中的作用同样为人们所关注(Lewan, 1997; Schimmelmann et al., 1999, 2001; Seewald, 2003)。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

注:本文为国家自然科学基金项目(编号41202083和90814005)、西北大学大陆动力学国家重点实验室科技部专项(编号BJ081334)、国家科技重大专项(编号2008ZX05023-001-002)、国家重点基础研究发展计划“973”项目(编号2003CB214600)共同资助的成果。

收稿日期:2012-03-26;改回日期:2012-09-16;责任编辑:周健。

作者简介:毛光周,男,1978年生。博士,主要从事矿地球化学与能源地质方面的教学与研究工作。Email:gzmiao_nju@yahoo.com.cn。

通讯作者:刘池洋,Email:lcy@nwu.edu.cn。

地形成(Seewald, 2003)。

水参与成烃演化过程的化学反应,在产物的氢同位素组成上亦具明显反映,对水中的氢参与沉积有机质成烃演化过程的认识(Price, 1994; Seewald, 1994, 2003; Lewan, 1997; Seewald et al., 1998; Schimmelmann et al., 1999, 2001; 刘文汇等, 2000)有助于修正传统的源岩中的有机氢是石油和天然气氢的唯一来源的观点(Tissot et al., 1984; Hunt, 1996; Baskin, 1997),完善油气形成理论(王晓峰等, 2006)。

在有机质高温演化阶段烃类中的氢主要来源于变质基岩和水的高温分解或在放射性元素及金属氧化物等的催化作用下发生放射性分解形成有反应能力的氢,并由氢对含碳物质产生氢化作用形成烃类(Соколов, 1948; Высоцкий, 1979; 刘文汇等, 2000)。

1.3 铀及含铀物质的地质催化作用

按照原子结构理论,铀核最外层的价电子为 $5f^3 6d^1 7s^2$,可形成 3、4、5、6 四种价态,6 价态最稳定。当铀形成 6 价态时,在 $5f$ 、 $6d$ 、 $7s$ 、 $7p$ 轨道上有 16 个空轨道。空轨道多、离子半径大、核电荷多以及具有多种价态的变化等因素,使铀具有独特良好的配位性能。它能与许多配位体形成配位化合物,因此具有良好的络合催化及氧化还原催化特性(Pass et al., 1960; 王德义, 1985; Taylor et al., 2003)。

放射性元素生热增加了地层中有机质成熟度,加速烃源岩的热演化,并可影响到镜质组反射率(徐永昌等, 1982; 梅水泉等, 1988)。

铀的放射性可以为生物提供一定的能量,维持其自身繁殖发育(Lin et al., 2006)。在这一过程中,产生出了 H, H 与地质体中的 C 结合,将可能成为油气的生成原因之一;同时,放射性使得这些微生物得以生存繁衍,也为油气的生成提供了物质基础。模拟实验表明,铀对 I 型低熟烃源岩的生烃演化具有重要的影响(毛光周等, 2012)。

1.4 相关实验中所加铀的形式

在现有的论证铀的作用的生烃模拟实验中,加入的铀主要有如下几种形式:加入铀金属;地质环境中的铀并非以纯的铀金属形式存在,应该是以化合物的形式存在,铀是与其他离子或因素共同作用于油气形成演化的全过程的,因而这种方法是不科学的;反应堆辐照:地质环境中对烃源岩生烃演化有影响的铀的作用不应该仅仅是放射性辐射作用,而更

应该是一个综合的效果;加入铀矿石:成分太复杂,对铀真正的作用会有稀释甚至掩盖;加入纯铀溶液:这一方法更近于实际的地质环境条件且减少了其他影响因素,地质环境中不缺水,而且水在油气形成过程中具有重要的作用,尤其是在有放射性铀的存在的情况下更是如此。

纯铀溶液的选择:因为硝酸铀酰溶液易于获得,因而目前已有的加纯铀溶液的模拟实验大多都采用硝酸铀酰,但实际地质环境中的铀主要是以碳酸铀酰的形式存在的,而且硝酸铀酰中的 NO_3^- 在 H^+ 存在条件下具有极强的氧化性,尤其是在高温下进行的模拟实验更是如此,这种强氧化性将使产物中的烃类大量转化为 CO_2 ,进而影响实验的合理性,这从前人的工作中看出(卢红选等, 2007)。因而本文所加的纯铀溶液选择碳酸铀酰溶液,以与地质事实尽量吻合,且提高了实验的准确性。

所加铀的量:实验中所加的铀含量应以对国内外烃源岩中铀含量的统计与测试为依据,同时遵循时间-浓度补偿原则,应适当增加模拟实验中的铀含量,以求既接近地质事实,又突出铀在烃源岩生烃演化过程中的作用。

2 样品与方法

2.1 样品来源

本文试图通过烃源岩的生烃模拟实验来评价无机放射性元素铀在有机油气生成过程中的作用。具体地是通过在 II 型低熟烃源岩中加入铀,测定不同的模拟温度下生烃量的变化,从而评价铀在 II 型烃源岩生烃演化过程中的影响。为了减少影响因素,突出铀的作用,本文所用的铀为碳酸铀酰纯铀溶液(UO_2CO_3),来自核工业北京地质研究院, $\rho_{\text{U}} = 1.08 \text{ mg/L}$,换算成铀浓度则为 1000×10^{-6} 。

为使模拟实验成为一个完整的系列,本文中使用的烃源岩为低熟烃源岩。同时考虑到样品的代表性及生产实践意义,所选烃源岩为生成过工业油气藏的烃源岩。本文中用低熟烃源岩 N12(层位为 Eh3IV)为灰色泥岩,采自泌阳凹陷井下岩芯,深度约为 1567.3 m。N12 的干酪根类型为 II_A 型(表 1)。

表 1 样品 N12 基本有机地球化学参数

Table 1 Organic geochemistry parameters of sample N12

样号	TOC (%)	R_o (%)	干酪根类型	S_1	S_2	$S_1 + S_2$	T_{max} (°C)	I_H (mg/g · c)	I_{HC}
				(mg/g)					
N12	1.61	0.703	II _A	0.20	5.54	5.74	432	344	13

2.2 样品基本地球化学参数

样品 N12 的基本地球化学参数见表 1, 样品有机碳含量、氢指数高, 成熟度不高, 因此, 用该样品进行模拟生烃实验, 可以比较好的反映油气生成的全过程。

2.3 样品用量

模拟实验中, 分了两组样品进行实验(有、无铀溶液的加入): ①只有烃源岩, 实验样品编号 N12; ②烃源岩: 纯铀溶液: 去离子水=20:1:1, 实验样品编号 N12U, 换算为所加的铀含量为 50×10^{-6} (来源于对烃源岩铀含量的测定与对全球烃源岩中铀含量的统计)。实验中烃源岩用量较大, 以利于产物的分析测定, 降低实验误差, 模拟实验中各温度点烃源岩样品用量如下: 200℃ 时 100 g, 250℃ 和 300℃ 时 90 g, 350℃ 和 400℃ 时 70 g, 450℃ 时 60 g。

2.4 实验方法

本文所用实验仪器的反应器为一套新型烃源岩的加温加压热模拟实验装置。该套仪器的性能指标主要有: 加热温度可以从室温至 600℃, 控温精度 $\leq 0.5\% \pm 1$ d。釜体耐压 50 MPa, 压力显示精度 ± 0.01 MPa。温控仪精度: ± 1 ℃。恒温时间 ≥ 100 h。实验中的载气为 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。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。通过实验中所得的这些分析测试数据, 对烃源岩进行评价。

气分析的检测环境的温度为 27℃, 湿度为 50%。所用检测仪器为 6890plus 四阀五柱型气相色谱仪, 采用的分析方法标准为: 天然气的组成分析气相色谱法 GB/T 13610-2003。

3 结果与讨论

对 N12, N12U 两组配比的样品分别在 200℃, 250℃, 300℃, 350℃, 400℃, 450℃ 这六个温度点下进行了生烃模拟实验。

3.1 烃产量

根据生烃模拟实验中样品 N12 及 N12U 所得的相关分析测试数据做对比分析(图 1), 来评价铀在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。

气态烃产量: 不高于 300℃ 条件下, 铀的存在降

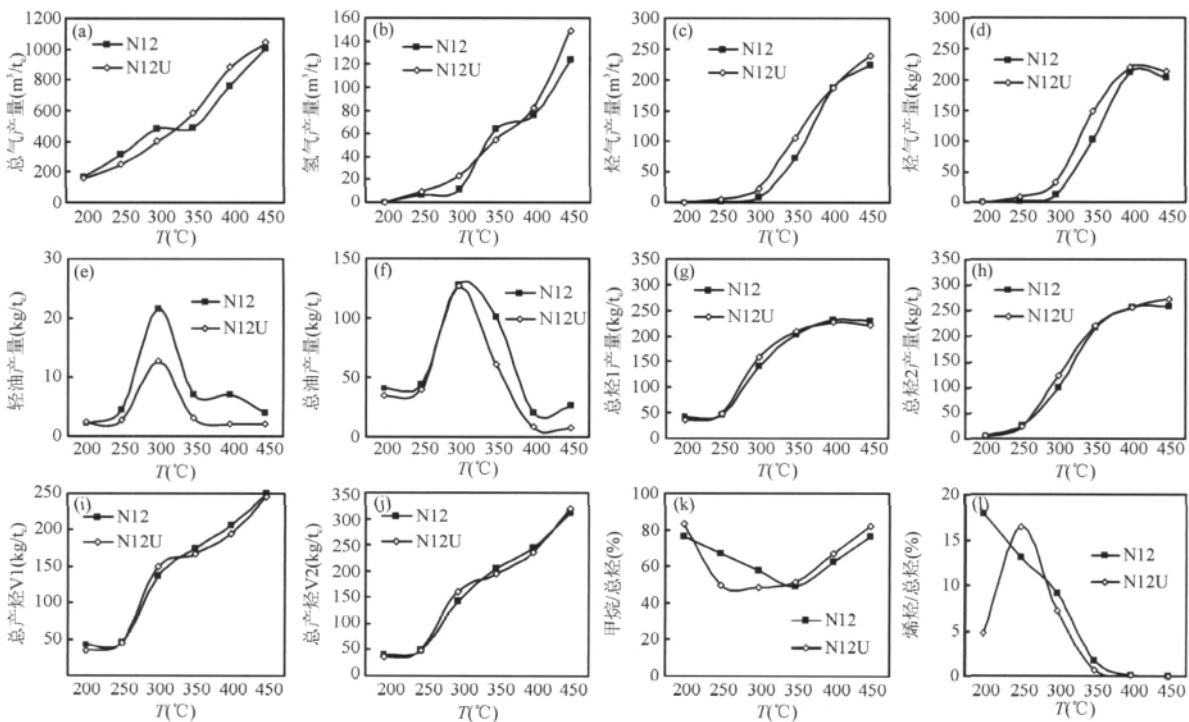


图 1 泥质烃源岩 N12 及加入纯铀溶液的泥质烃源岩 N12U 相关参数对比图

Fig. 1 Comparison of experiment results on the relevant parameters of sample N12 and N12U

低了模拟实验中总气体的产量,在不低于 350℃ 的条件下,铀的存在提高了总气体的产量(图 1a);铀的存在提高了实验中 H₂ 的产量(除 350℃ 外)(图 1b);除个别实验点外,铀的存在会增加烃气的生成(图 1c、d),同时还会促进烃类的裂解,使不饱和烃向饱和烃转化(除 250℃ 外)(图 1l),促使 H 进入烃的结构,使所生成烃的干气化程度增加(图 1k)。气态产物的变化应该是由如下一系列反应引起的: $H_2O + (\alpha \cdot \gamma) \rightarrow H^+ + OH^-$; $2OH^- \rightarrow HOOH$; $2HOOH \rightarrow 2H_2O + O_2$; $2H^- \rightarrow H_2$; $CO_2 + H_2 \rightarrow C_nH_m + H_2O + Q$; $HCO_3^- + 4H_2 \rightarrow CH_4 + OH^- + 2H_2O$ (Horita et al., 1999; Sherwood, et al., 2002; Lin et al., 2006)。

液态烃产量:除个别温度点外,实验中液态烃的产量有如下特征。N12U 的轻油产量低于 N12(图 1e),N12U 的总油量低于 N12(图 1f),二者的生油高峰温度均为 300℃。N12U 较 N12 液态烃产量的降低,应该是由于实验过程中铀对不同相态产物的作用不同及产物相态间的转化引起的。

铀的存在有使整个生烃过程向低温方向移动的趋势(图 1g、h、i、j),从而在曲线上表现出铀在不高

于 300℃ 的温度条件下可促进烃源岩生烃,而在不低于 350℃ 的温度条件下阻碍生烃的趋势。

以上有关 N12 及 N12U 生烃模拟实验中所获得的相关参数的对比分析发现,铀的存在可以促进烃类生成过程中外来氢源中 H 的加入,使不饱和烃向饱和烃转化,促进长链烃的裂解,从而使 CH₄ 的含量提高,产物的干气化程度增加。铀的存在整体上增加了气态烃的产量而降低了液态烃的产量,但整体对总烃的生成没有太明显的影响,从而表现出铀在不高 300℃ 的温度条件下有利于烃源岩生烃,在不低于 350℃ 的温度条件下有碍生烃的趋势。

3.2 天然气组分

对 N12 和 N12U 各温度点生成的天然气组分做图(图 2)比较,可以看出,铀的存在对天然气组分有较大的影响。

除 200℃ 和 400℃ 外,N12U 的 CO₂ 产量低于 N12(图 2c)。铀可以促进费-托合成反应 $CO_2 + H_2 \rightarrow C_nH_m + H_2O + Q$ 及 $HCO_3^- + 4H_2 \rightarrow CH_4 + OH^- + 2H_2O$ 的进行,造成 CH₄ 的升高(图 2d)、CO₂ 的降低(图 2c)及其他烃类含量的变化(图 2)。CH₄ 的增加来自于铀在烃源岩生烃过程中促使不饱和烃向饱

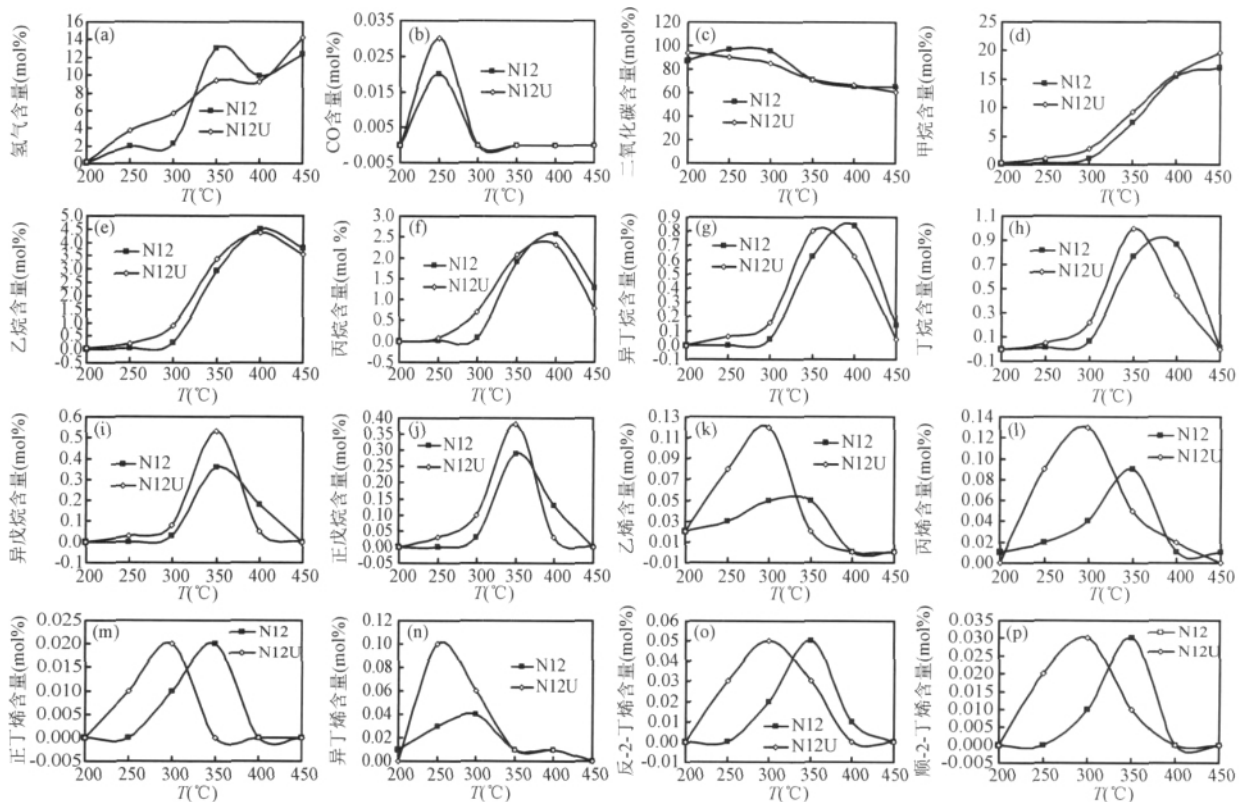


图 2 无铀烃源岩样品 N12 及加铀烃源岩样品 N12U 的模拟实验天然气组分对比

Fig. 2 Comparison of experiment results on the composition of natural gas of sample N12 and N12U

和烃转化、长链烃向短链烃转化,从而使产物的干气化程度增加造成的。

铀能在实验过程中不同温度点使乙烷、丙烷、异丁烷、丁烷、异戊烷、正戊烷的生成提前的趋势(图 2e~k),这与在实验过程中相应温度后铀的存在促使长链烷烃发生裂解,向甲烷转化有关。

铀能改变实验过程中烯烃的产量(图 2k~p):
 ①铀能在低于 300℃条件下使烯烃产量提高,而高于 350℃后使其产量降低。从而使其产出高峰温度降低了 50℃,变为 300℃,而未加铀的样品其产出高峰温度为 350℃(异丁烯的两个峰值温度分别为 250℃和 300℃),整体表现出铀的存在使烯烃的生成提前的趋势,说明铀的存在可以使烯烃在高于 300℃(异丁烯高于 250℃)时向饱和的烷烃转变。
 ②实验过程中的异丁烯的产量大于正丁烯的产量,尤其是含铀样品这种规律更加明显(图 2m、n),说明铀的存在能提高模拟实验中生成的烯烃的异构化程度,使得烯烃碳链中的甲基断裂,与中心碳原子结合,同时因 H 的释放而增加了模拟实验天然气产物中 H₂的含量(图 2a)。
 ③铀的存在在整体上能够使生成的烯烃的分子的晶格排得更加紧密,因而使模拟实验中天然气产物中的反-2-丁烯的含量高于顺-2-丁烯的含量(图 2o、p)。

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 300℃(有铀)及 350℃(无铀)后(铀的存在使这种转变降低了 50℃),烯烃的双键率先断裂,向饱和和转化,因而造成此温度条件下烯烃含量的降低,同时烷烃产量增高,并且烷烃的高峰温度较烯烃的高峰温度分别高 50℃。尔后烷烃的 C—C 键断裂,使产物的干气化

程度提高,同时烷烃的异构化程度也提高(图 2),而铀的存在使得这一过程加速进行。

3.3 模拟实验产物饱和烃气相色谱特征

N12、N12U 在不同模拟温度点(200~450℃)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 3。

除个别温度点外,铀可以提高模拟实验中饱和烃的 Pr/nC₁₇及 Ph/nC₁₈值(图 3d、e),使饱和烃的奇偶优势(OEP)较无铀样品相对远离 1(图 3b);N12U 较 N12 的饱和烃的 nC₂₁⁻/nC₂₂⁺值低(图 3f)、异构烷烃轻/重比(i轻/i重)低(图 3g)、C₂₁+C₂₂/C₂₈+C₂₉值低(低于 400℃)(图 3h);铀可以降低实验产物中饱和烃的 Pr/Ph 值(图 3c),并表现出 N12U 较 N12 的 Pr/Ph 随模拟温度的升高变化整体滞后的特征,N12U 中相应温度点饱和烃 Pr/Ph 较 N12 为低。

由 N12 及 N12U 的饱和烃气相色谱特征参数对比发现,铀的存在使模拟实验产物表现出更加与低熟油气相似的特征,铀可能是未熟—低熟油生成的有利条件之一。

3.4 模拟实验产物的色质特征

对 N12、N12U 的生烃模拟实验产物进行了色质分析及相关特征参数的比较(图 4)。由图 4 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进程,导致烃源岩成熟度的变化。

除个别温度点外,铀的存在可以改变实验产物的 C₂₉甾烷 20S/(20S+20R)值(图 4a),提高 C₂₉甾烷 αββ/(αββ+ααα)、Ts/Tm、(C₃₀HOP/C₂₉HOP)、

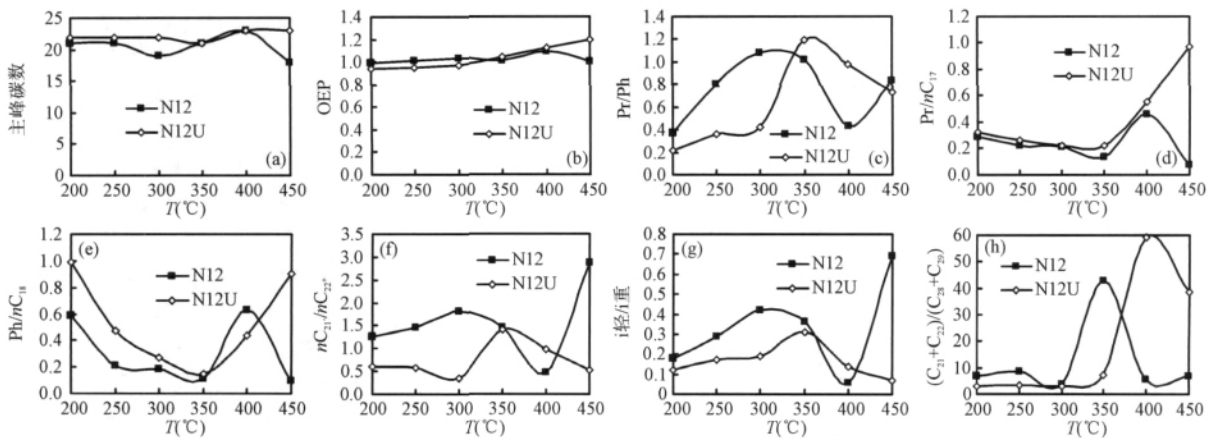


图 3 烃源岩样品 N12、N12U 模拟实验中不同温度点饱和烃气相色谱特征参数比较

Fig. 3 Comparison on the GC characteristic parameters of saturated hydrocarbons of sample N12 and N12U

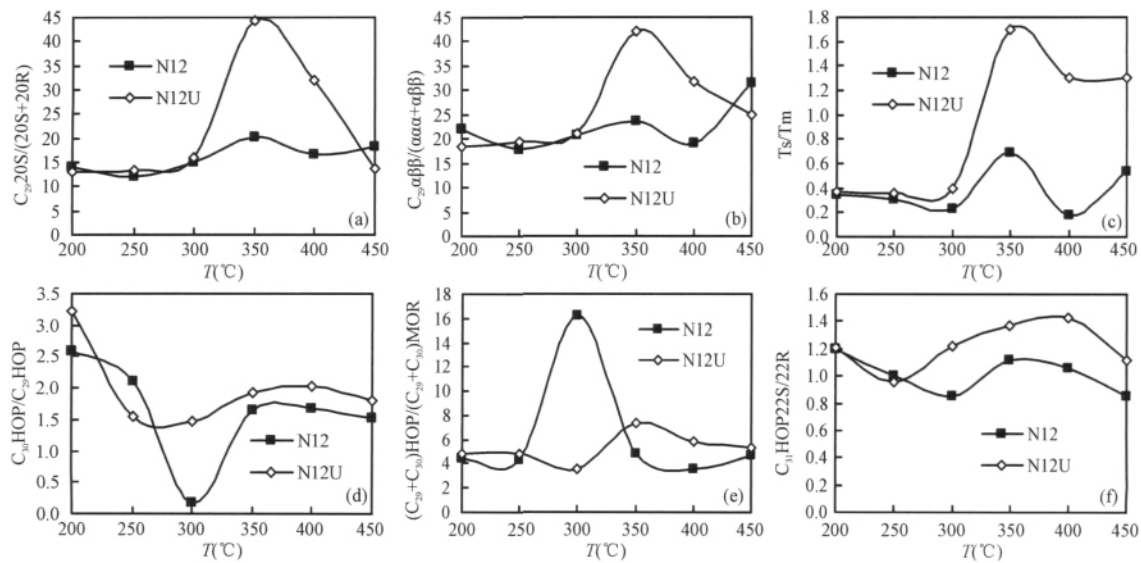


图4 烃源岩样品 N12、N12U 在生烃模拟实验过程中的相关生物标志化合物参数对比图

Fig. 4 Comparison of experiment results on the biomarkers of sample N12 and N12U

$(C_{29} + C_{30}) \text{HOP} / (C_{29} + C_{30}) \text{MOR}$ 及 $(C_{31} \text{HOP}22\text{S}/22\text{R})$ 值(图 4b~f)。说明铀可以提高有机质的成熟度,降低烃源岩的生烃门限,使低熟烃源岩早期生成烃类;同时,在高温阶段阻止有机质过度成熟,利于烃的生成及所生成烃的保存;铀可能是低熟油气生成的无机促进因素之一。

3.5 实验结果中参数变化的波动性探讨

从以上实验结果来看,有关参数变化具有一定的波动性,可能与以下因素有关:①从实验结果分析,铀的存在可能会降低 $C=C$ 与 $C-C$ 键的断裂温度,并且在不同温度点对各种化学键的断裂的影响程度不同;②各种参数在低温下波动性更明显,应该是因为低熟烃源岩在低温阶段产物中不稳定组分较多,变化复杂,从而造成波动性较大。

4 结论

就在有铀存在条件下进行的 II 型低熟烃源岩生烃模拟实验来看,有如下阶段性的认识:

铀的存在可以促使不饱和烃向饱和烃转化,促进长链烃的断裂,促进低分子量烃类的产生,从而使 CH_4 的含量提高,使生成的烃类的干气化程度增加。

铀可以提高有机质的成熟度,降低烃源岩的生烃门限,使低熟烃源岩早期生成烃类;同时,在高温阶段阻止有机质过度成熟,利于烃的生成及所生成烃的保存。铀可能是未熟—低熟油气生成可能的无机促进因素之一。

据此推论,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,审稿专家对文稿提出了宝贵的修改意见和建议,在此一并致以衷心的感谢!

参 考 文 献

- 戴金星,秦胜飞,陶士振,朱光有,米敬奎. 2005. 中国天然气工业发展趋势和天然气地质理论重要进展. 天然气地球科学, 16(2): 127~142.
- 刘池阳. 2005. 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.
- 刘洛夫,李术元. 2000. 烃源岩催化生烃机制研究进展. 地质论评, 46(5): 491~498.
- 刘文汇,王万春. 2000. 烃类的有机(生物)与无机(非生物)来源——油气成因理论思考之二. 矿物岩石地球化学通报, 19(3): 179~186.
- 卢红选,孟自芳,李斌,李相博,郑民. 2007. 含铀物质对褐煤有机质热模拟生烃的影响. 新疆石油地质, 28(6): 718~720.
- 毛光周,刘池阳,刘宝泉,张东东,邱欣卫,王建强. 2012. 铀对(I型)低熟烃源岩生烃演化的影响. 中国石油大学学报, 36(2): 172~181.
- 梅水泉,周续业,李小朗,钱华. 1998. 诸广—九疑地区富铀矿的水成叠加作用初探. 铀矿地质, 14(1): 7~11.
- 潘长春,耿安松,钟宁宁,刘金钟. 2006. 矿物和水对干酪根热解生烃

- 作用的影响——Ⅲ. 甾、藿烷(烯)的形成与热演化. 地质学报, 80(3): 446~453.
- 王德义. 1985. 铀(238)在催化中的应用及防护. 现代化工, (1): 59, 45.
- 王先彬, 妥进才, 李振西, 张铭杰, 闫宏, 周晓峰. 2003. 天然气成因理论探索——拓宽领域、寻找新资源. 天然气地球科学, 14(1): 30~34.
- 王晓峰, 刘文汇, 徐永昌, 郑建京, 张殿伟. 2006. 水在有机质形成气态烃演化中作用的热模拟实验研究. 自然科学进展, 16(10): 1275~1281.
- 徐永昌, 吴仁铭, 沈平, 等. 1982. 沉积岩中铀、钍、钾与区域地温状态的关系. 见: 石油地球科学学会论文集. 北京: 科学出版社.
- 周世新, 邹红亮, 解启来, 贾星亮. 2006. 沉积盆地油气形成过程中有机-无机相互作用. 天然气地球科学, 17(1): 42~47.
- Baskin D K. 1997. Atomic H/C ratio of kerogen as an estimate of thermal maturity and organic matter conversion. AAPG Bull., 81(9): 1437~1450.
- Horita J, Berndt M E. 1999. A biogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions. Science, 285: 1055~1057.
- Hunt J M. 1979. Petroleum Geochemistry and Geology. San Francisco: W H Freeman and Company.
- Hunt J M. 1996. Petroleum Geochemistry and Geology, 2nd edition. San Francisco: W H Freeman and Co.
- Lewan M D. 1997. Experiments on the role of water in petroleum formation. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61(17): 3691~3723.
- Lin Lihung, Wang Peiling, Douglas Rumble, et al. 2006. Long-term sustainability of a high-energy, low-diversity crustal biome. Science, 314: 479~482.
- Pass G, Littlewood A B, Burwell R L Jr. 1960. Reactions between hydrocarbons and deuterium on chromium oxide gel II. isotopic exchange of alkanes. J. Am. Chem. Soc., 82: 6281~6283.
- Price L C. 1994. Metamorphic free-for-all. Nature, 370: 253~254.
- Schimmelmann A, Lewan M D, Wintsch R P. 1999. D/H isotopes of kerogen, bitumen, oil, and water in hydrous pyrolysis of source rocks containing kerogen types I, II, II S, III. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63(22): 3751~3766.
- Schimmelmann A, Boudou J P, Lewan M D, et al. 2001. Experimental controls on D/H and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of kerogen, bitumen and oil during hydrous pyrolysis. Organic Geochemistry, 32(8): 1009~1018.
- Seewald J S. 1994. Evidence for metastable equilibrium between hydrocarbons under hydrothermal control. Nature, 370: 285~287.
- Seewald J S. 2001. Aqueous geochemistry of low molecular weight hydrocarbons at elevated temperatures and pressures: constraints from mineral buffered laboratory experiments. Geochim. Cosmochim. Acta, 65: 1641~1644.
- Seewald J S. 2003. Organic-inorganic interaction in petroleum-producing sedimentary basins. Nature, 426(20): 327~333.
- Seewald J S, Benitez-Nelson B C, Whelan J K. 1998. Laboratory and theoretical constraints on the generation and composition of natural gas. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62(9): 1599~1617.
- Sherwood L B, Westgate T D, Ward J A, et al. 2002. A biogenic formation of alkanes in the Earth's crust as a minor source for global hydrocarbon reservoirs. Nature, 416: 522~524.
- Taylor S H, Hutchings G J, Palacios M L, et al. 2003. The partial oxidation of propane to formaldehyde using uranium mixed oxide catalysts. Catal Today, 81(2): 171~178.
- Tissot B P, Welte D H. 1978. Petroleum Formation and Occurrence——A New Approach to Oil and Gas Exploration. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag.
- Tissot B P, Welte D H. 1984. Petroleum Formation and Occurrence. New York: Springer Verlag.
- Высоцкий И В. 1979. Геология природно газа. Москва, Недра.
- Соколов В А. 1948. Очерки генезиса нефти. М. Гостоптехиздат, 1~460.

Effects of Uranium (Type II) on Evolution of Hydrocarbon Generation of Source Rocks

MAO Guangzhou^{1,2)}, LIU Chiyang¹⁾, LIU Baoquan³⁾, ZHANG Dongdong¹⁾, QIU Xinwei^{1,4)},
WANG Jianqiang¹⁾, LIU Jingjiang⁵⁾, QU Shaodong¹⁾, ZHANG Can¹⁾, DENG Yu¹⁾, WANG Feifei¹⁾

1) *State Key Laboratory of Continental Dynamics, Institute of Petroliiferous Basin of Northwest University, Xi'an, 710069;*

2) *Shandong Provincial Key Laboratory of Depositional Mineralization & Sedimentary Minerals, College of Geological Sciences & Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong, 266590;*

3) *Exploration and Development Research Institute of Huabei Oilfield Company, PetroChina, Renqiu, Hebei, 062552;*

4) *Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640;*

5) *PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Beijing, 100083*

Abstract

Organic-inorganic interaction is ubiquitous in the process of formation, evolution, concentration and accumulation of multi-energy resources of oil, gas, coal and uranium. Uranium also alters the process of hydrocarbon generation and evolution of hydrocarbon source rocks while that organic matter accelerates concentration and mineralization of uranium by the strong adsorption and reduction environment from the organic matter. The study carried out simulation experiment of hydrocarbon generation by adding uranium (UO_2CO_3 solution) into hydrocarbon source rock containing kerogen type II, and compared the relevant parameters obtained from experiments, thus exploring the effect of inorganic uranium over the hydrocarbon generation. Experiment results show that uranium can facilitate the conversion of unsaturated hydrocarbons into saturated hydrocarbons, promote the breaking of long-chain hydrocarbons and generation of the low molecular weight hydrocarbons, resulting in increase of CH_4 content and improvement of dry gasification degree. Uranium can promote the maturity of organic matters and reduce the threshold values of hydrocarbon generation, thus speeding up the hydrocarbon generation from immature hydrocarbon source rocks at low temperature. Meanwhile, it can delay the over mature of organic matters, which is conducive to preservation of hydrocarbons under the condition of high temperature. Therefore, uranium is likely the inorganic factor which accelerates generation of immature hydrocarbon.

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