

论文

铀在Ⅲ型烃源岩生烃演化中作用的实验研究

毛光周^{①②}, 刘池洋^{②*}, 张东东^②, 邱欣卫^{②③}, 王建强^②, 刘宝泉^④, 刘静江^⑤,
曲少东^②, 邓煜^②, 王飞飞^②, 张参^②

① 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, 青岛 266590;

② 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;

③ 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640;

④ 中国石油华北油田分公司勘探开发研究院, 任丘 062552;

⑤ 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083

* 联系人, E-mail: lcy@nwu.edu.cn

收稿日期: 2013-08-13; 接受日期: 2013-12-20; 网络版发表日期: 2014-07-11

西北大学大陆动力学国家重点实验室科技部专项(编号: BJ081334)、国家自然科学基金项目(批准号: 41202083, 41330315, 90814005)、国家科技重大专项(编号: 2008ZX05023-001-002)和国家重点基础研究发展计划项目(编号: 2003CB214607)资助

摘要 有机-无机相互作用在矿产资源形成中存在普遍、意义重要, 有机油气煤和无机铀同盆共存、富集成藏(矿)的深层原因即为有机-无机相互作用. 本文在Ⅲ型低熟烃源岩中加入碳酸铀酰溶液的条件下进行生烃热模拟实验, 以探讨油气生成过程中无机铀所产生的影响. 生烃实验结果揭示, 铀的参与, 可使烃源岩中烃气产出率有所提高, 总气量增加, 产出的总烃量(重量或体积)增加; 并可降低烃源岩生烃门限温度, 在相对较低温阶段生成液态烃. 铀可使产物中饱和烃增多, 促使低分子量烃类产生, 从而使 CH₄ 的产出量提高, 生成的烃类的干气化程度增加. 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

生烃热模拟
铀
烃源岩
成熟度
有机-无机
相互作用

有机-无机相互作用在大自然中普遍存在, 在矿产资源形成中具有重要的作用和意义. 世界能源矿产的勘探实践和现状表明, 有机油、气、煤和无机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, 这其中蕴含着深刻的科学内涵(刘池洋等, 2005, 2006, 2007, 2009), 其中有机-无机相互作用是多种能源矿产共存成藏(矿)的深层原因. 笔者对国内外烃源岩中的铀含量做了较全面的统计, 并测定了鄂尔多斯盆地、酒东、酒西、周口、泌阳等拗陷中有

关烃源岩中的铀含量. 统计及测试结果表明, 有相当量的烃源岩中有铀的富集. 美国地质调查局公布的油页岩、麦加页岩和明矾页岩铀含量分别高达 48. 8, 130 和 206 ppm (Huyck, 1990; Leventhal, 1993), 俄克拉荷马州和爱荷华州宾夕法尼亚纪(C₂)黑色页岩中的铀含量最高分别达 101 和 212 ppm (Anna 等, 2004); 加拿大西部上贝萨河和 Muskwa(D-C₁)中铀含量最高值分别达 194 和 161 ppm (Ross 等, 2009). 中国鄂尔多斯盆地三叠纪延长组 (T_{3y}¹⁻³)泥质烃源岩的铀含量较高, 含量高者可达 41.6~83.2 ppm (张文正等, 2008; 毛光周, 2009). 因而, 探讨铀对烃源岩生烃演化的影

中文引用格式: 毛光周, 刘池洋, 张东东, 等. 2014. 铀在Ⅲ型烃源岩生烃演化中作用的实验研究. 中国科学: 地球科学, 44: 1740-1750
英文引用格式: Mao G Z, Liu C Y, Zhang D D, et al. 2014. Effects of uranium on hydrocarbon generation of hydrocarbon source rocks with type-III kerogen. Science China: Earth Sciences, 57: 1168-1179, doi: 10.1007/s11430-013-4723-1

响具有重要的科学理论意义和实际应用价值。

本文通过加铀和不加铀的烃源岩生烃模拟实验结果的对比研究, 探讨无机放射性元素铀在有机油气生成过程中的作用。实验中在富含Ⅲ型干酪根的低熟烃源岩中加入铀, 通过不同模拟温度下烃类产物的变化, 评价铀在烃源岩生烃演化过程中的作用。

1 铀对生烃演化影响的研究现状

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 3~6 四种价态, 6 价态最稳定。当铀形成 6 价态时, 在 $5f$, $6d$, $7s$ 和 $7p$ 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 等, 1960; 王德义, 1985; Taylor 等, 2003; Madhavaram 等, 2004)。

目前, 对烃源岩中铀元素存在所可能产生影响的研究, 主要有以下四个方面: (1) 烃源岩中铀元素的放射性生热, 会促进地层中有机质的成熟度, 加速烃源岩的热演化, 这在反映有机质热演化程度的镜质体反射率数值上会有相应的响应(Cassou 等, 1975; 梅水泉等, 1998; 王社教等, 1999); (2) 在烃源岩沉积形成过程中, 铀元素对成烃生物可能提供一定的能量, 维持其自身繁殖发育(Lin 等, 2006)甚或导致其勃发; (3) 关于铀元素存在对烃源岩生烃演化可能产生积极作用方面的实验研究(毛光周, 2009; 卢红选等, 2008; 毛光周等, 2012a, 2012b); (4) 与其他元素一起, 做为沉积、构造环境判别方面的微量元素参数。

以下着重讨论与本文联系密切的铀对生烃演化影响的模拟实验方面的研究现状。

1.1 模拟实验中铀的加入形式

目前, 在论证铀存在对生烃影响的模拟实验中, 铀的加入主要有如下形式:

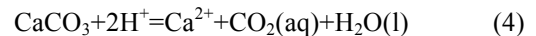
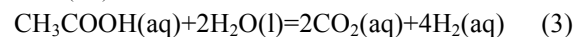
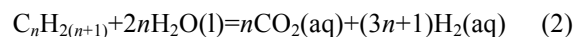
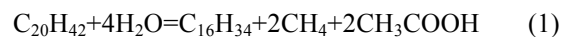
(1) 加入铀金属氧化物(UO_3)¹⁾。在地质环境中, 铀并非以纯的铀金属氧化物形式存在, 而是与其他离子或因素共同作用于油气形成演化全过程的。

(2) 反应堆辐射²⁾。自然界存在的铀是 ^{238}U , ^{235}U

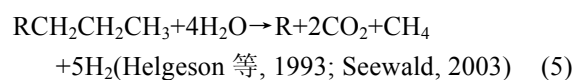
和 ^{234}U 三种放射性同位素的混合物, 核反应堆的放射源与自然界中存在的铀在其所含的同位素比例上有较大的差别。因此, 在核反应堆中的照射并不能完全代表自然界中 U 的自然辐射作用。何况在地质环境中, 铀对烃源岩生烃演化的影响并非全是放射性辐射作用, 而应是一个综合作用和效应。

(3) 加入铀矿石。铀矿石的成分复杂多样, 此实验所获得的只是一个受多因素影响的混合、综合结果, 难以确切反映铀元素在生烃过程中的具体作用(毛光周等, 2012a)。

(4) 加入铀溶液。此方法更接近地质条件和环境实际, 且减少了其他影响的因素。在地下地质环境中一般不缺水, 而且水在油气形成过程中具有重要的作用(Lewan, 1997; Schimmelmann 等, 1999, 2001; 刘文汇等, 2000; Seewald, 2003), 尤其是在有放射性铀存在的情况下更是如此。有水条件下, 有机质生烃演化过程为



其总反应为



1.2 模拟实验中铀溶液类型的选择

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常用硝酸铀酰(卢红选等, 2008), 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 (卢红选等, 2008), 进而影响实验的合理性。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。

1.3 模拟实验中铀的加入量

实验中所加铀的含量, 以前述对国内外烃源岩中铀含量的统计与测试为依据。同时适量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

1) 妥进才, 等. 2006. 国家重点基础研究发展计划(973)项目(编号: 2003CB214600)内部报告

2) 苗建宇, 等. 2006. 国家重点基础研究发展计划(973)项目(编号: 2003CB214600)内部报告

烃源岩生烃演化过程中的作用。

2 样品与方法

2.1 样品

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, $\rho_0=1.08 \text{ mg/L}$, 换算成铀浓度则为 1000 ppm.

为了模拟完整的生烃过程, 本次实验中所用岩石样品采自南阳盆地泌阳凹陷钻井岩心, 为核桃园组三段(Eh^3)灰色泥岩, 深度约为 320 m. 该样品有机质丰度 $\text{TOC}=1.26\%$, 所含干酪根类型为Ⅲ型, 自然 U 含量为 5.12 ppm, $R_0=0.632\%$, 为较低成熟度烃源岩. 研究区已发现源于同层位烃源岩的工业油气藏(何会强等, 2001; 赵全民等, 2002; 李水福等, 2010)³⁾.

样品有机碳含量较为丰富、氢指数高($I_H=242 \text{ mg/g}$), 成熟度低, 已生成的烃类很少, 因而适于进行模拟生烃实验.

2.2 样品处理

将岩石样品用去离子水清洗风干后碎至 80~100 目, 搅拌均匀, 再按有、无铀溶液的加入分为两组进行如下配比: (1) 岩石样:去离子水=10:1, 实验样品编号 N1; (2) 岩石样:纯铀溶液:去离子水=20:1:1, 相当于加入的铀含量为 50 ppm, 实验样品编号 N1U. 后者的确定以笔者此前对烃源岩中铀含量的测定(毛光周, 2009)及对前人相关数据的统计为依据. 为了便于实验产物的分析测定, 降低实验误差, 模拟实验中各温度点烃源岩样品用量不低于 100 g, 保证产物足够进行各项分析测试工作.

2.3 实验方法与过程

生烃模拟实验所用的反应器为一套新型的加温加压热模拟实验装置. 该套装置的主要参数为: 温度变化范围 0~600℃, 控温精度 $\leq 0.5\% \pm 1 \text{ d}$, 恒温时间 $\geq 100 \text{ h}$. 釜体耐压 50 MPa, 压力显示精度 $\pm 0.01 \text{ MPa}$. 实验中的载气为 99.9%的氮气, 压力为 5~14 MPa.

两组热模拟实验的温度点均为 200, 250, 300,

350, 400 和 450℃. 对烃源岩模拟实验而言, 此温度域总体涵盖了油气生成所经历的温度. 每个温度点所进行的实验均采用搅拌均匀的同类样品的新样品. 共使用了 12 件测试样品进行了 12 次单独的模拟实验. 每一个温度点气态烃和液态烃的量, 均是该温度点下模拟实验的生成量. 因此, 样品在每一个温度点均只经历了一个反应的全过程, 从而满足物质平衡的原则.

将处理好的样品放入清洗干净并试漏检查后的高压釜, 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(如 300℃). 反应结束, 高压釜温度降至室温后, 采用排饱和食盐水的方法收集热解气及凝析油. 气体收集装置预先抽真空, 用水准瓶校准液面. 打开高压釜的排气阀门, 热解气通过集气装置中的液氮冷阱集气管及水冷螺旋管, 进入气体计量管进行收集并定量. 液体接收管中的水和凝析油经二氯甲烷收集后分离、定量并做相应的测试. 整个管路中的液体都要用二氯甲烷充分冲洗收集. 打开高压釜盖, 倒出釜中的残样, 用二氯甲烷冲洗釜盖和釜体, 再将二氯甲烷进行蒸馏, 残余油转移至称量瓶中, 并定量. 模拟残样进行氯仿抽提并定量. 所得热解气、凝析油、氯仿沥青“A”(残余油), 进行相应的定量与分析测试. 烃产量结果见图 1, 族组分分析结果见图 2.

气分析的检测环境的温度为 27℃, 湿度为 50%. 所用检测仪器为 6890 plus 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. 其分析结果见图 3.

饱和烃色谱分析采用安捷伦 6890N 型气相色谱仪, 初温 70℃, 终温 320℃, 升温速率 8℃/min, 汽化室温度 310℃, 检测室温度 320℃, 色谱柱 HP-5, 30 m \times 0.25 μm , 分流比 100:1, FID 检测器. 其分析结果见图 4.

气质分析采用 TRACE2000/SSQ-7000 色谱-质谱联用仪, 依据 GB/T18606-2001(2001)及 SY 5397-91 (1991)标准检测. 其分析结果见图 5.

3 实验结果讨论

根据模拟实验中所得的分析测试结果(图 1~5),

3) 中国石化河南油田分公司石油勘探开发研究院. 2007. 泌阳凹陷核三段烃源条件及资源潜力评价

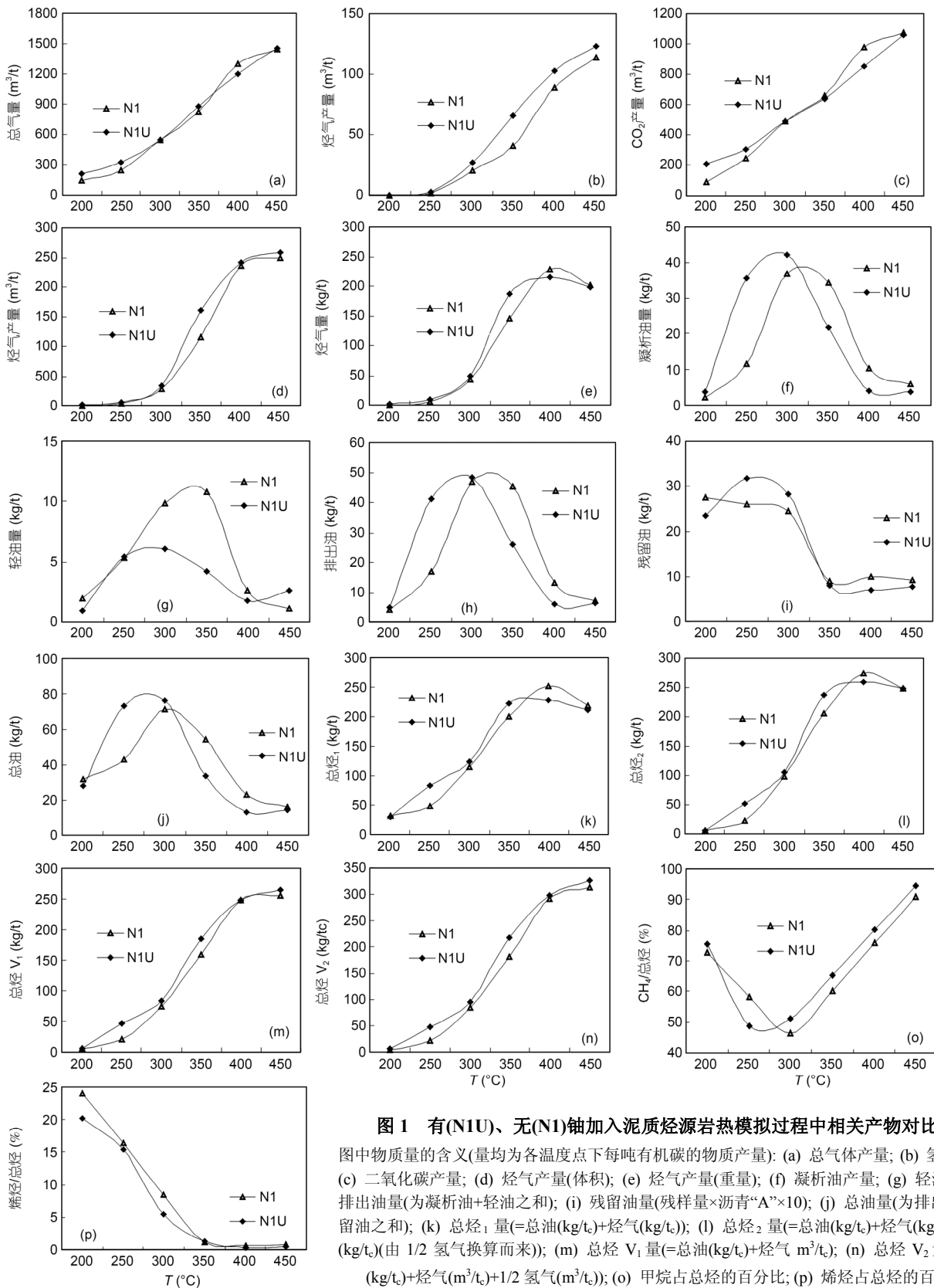


图 1 有(N1U)、无(N1)铀加入泥质烃源岩热模拟过程中相关产物对比图

图中物质质量的含义(量均为各温度点下每吨有机碳的物质产量): (a) 总气体产量; (b) 氢气产量; (c) 二氧化碳产量; (d) 烃气产量(体积); (e) 烃气产量(重量); (f) 凝析油产量; (g) 轻油量; (h) 排出油量(为凝析油+轻油之和); (i) 残留油量(残样量×沥青“A”×10); (j) 总油量(为排出油与残留油之和); (k) 总烃₁量(=总油(kg/tc)+烃气(kg/tc)); (l) 总烃₂量(=总油(kg/tc)+烃气(kg/tc)+烃气(kg/tc)(由 1/2 氢气换算而来)); (m) 总烃 V₁量(=总油(kg/tc)+烃气 m³/t); (n) 总烃 V₂量(=总油(kg/tc)+烃气(m³/t)+1/2 氢气(m³/t)); (o) 甲烷占总烃的百分比; (p) 烯烃占总烃的百分比

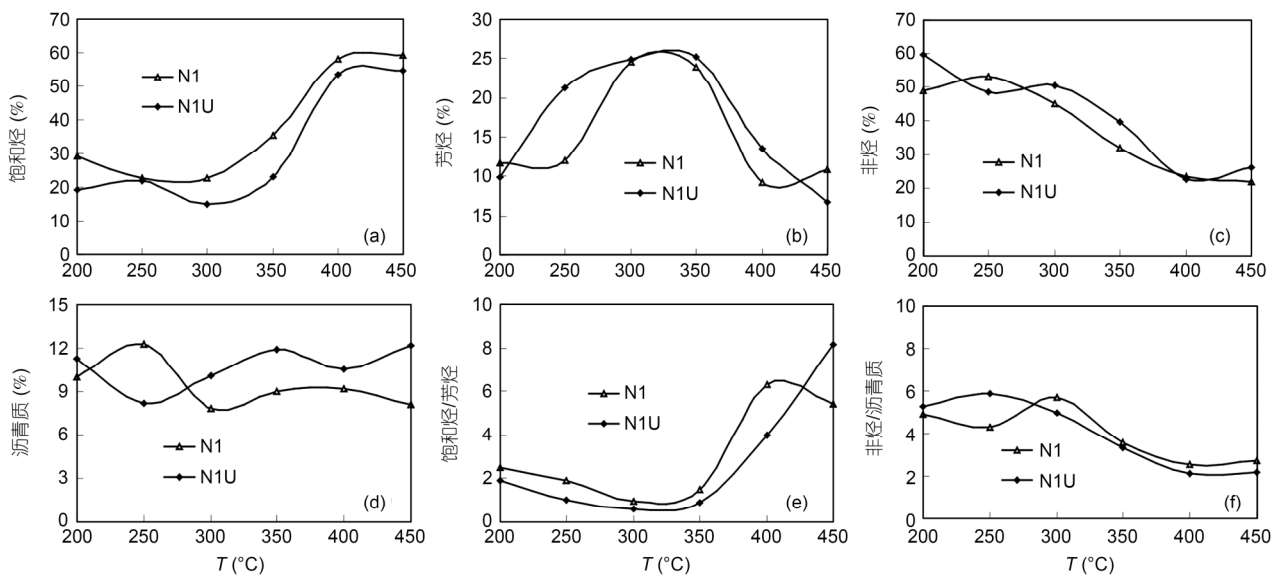


图2 有(N1U)、无(N1)铀加入烃源岩热模拟实验产物族组分对比图

对铀在烃源岩生烃演化中的可能作用进行剖析。

3.1 烃产量

从有、无铀元素加入的烃源岩生烃模拟实验结果(图1)的对比分析可以看出, 铀的加入对烃源岩生烃模拟实验的产物及相关参数有着比较明显的影响。

3.1.1 气态烃产量

铀的存在, 在一定程度上提高了烃源岩的气体产量(除400℃外)(图1(a)), 并促使烃源岩生成更多的H₂(图1(b)). 其所生H₂量的增加在250℃之后更为明显. 生烃过程中H₂的生成和量的增加, 与前述方程(1)~(4)所示的反应过程相吻合. 在铀元素存在的情况下, 在本实验的温度域CO₂产量近于呈线性增加; 与不加铀的实验相比, CO₂产量在低温增加, 而在高温有所降低(图1(c)). 两组样品之间CO₂这种无明显规律的变化, 可能与前述方程(3)中不同温度段CO₂的产率不同有一定的关系。

对生成的烃气通过体积(m³/t_c, 图1(d))或重量(kg/t_c, 图1(e))进行计量, 所表现的特征不同. 用体积计量进行对比(图1(d)), 加铀样品所生成的烃气多于不加铀的样品. 用重量进行计量对比(图1(e)), 在400℃之前, 与体积计量的结果相同, 但在高温阶段(400~450℃), 加铀样品比不加铀样品所产生的烃气有所减少, 但体积为高. 这说明铀的存在, 不仅会使

生成的烃气的量增加, 而且还可能会促进烃类的裂解, 使长链烃裂解为短链烃, 不饱和烃向饱和烃转化(图1(p)), 促使H进入烃的结构, 使所生成烃的干气化程度增加(图1(o)). 加铀样品较不加铀样品的产物中烯烃/总烃值, 在较低温度段要低, 在较高温段(350~450℃时)接近(图1(p)); 而甲烷/总烃值相对较高(除250℃外)(图1(o)). 即铀的存在可以促进烃类生成过程中外来氢源中H的加入, 使产物中的不饱和烃向饱和烃转化, 产物的干气化程度增加, 促进烃源岩的烃气产率。

3.1.2 液态烃产量

除个别温度点外, 加铀样品液态烃生成所需的温度均比不加铀样品的温度要低(图1(f)~(i)). 如凝析油、排出油和总油量的产出曲线均向低温方向发生了较明显的整体移动(图1(f), (h)). 且凝析油和总油量的高峰期产量明显增加(图1(f), (j)). 铀的存在, 虽降低了轻油的产量, 但却使轻油产出峰温降低了50℃(图1(g)); 也使低温阶段(低于350℃)残留油总体较多(图1(i)).

3.1.3 总烃产量

为了对所生成的总烃有一个较全面的了解, 本文分别对总烃₁、总烃₂、总烃V₁、总烃V₂(图1(k)~(n))进行对比分析. 除总烃₁和总烃₂的两个高温点外

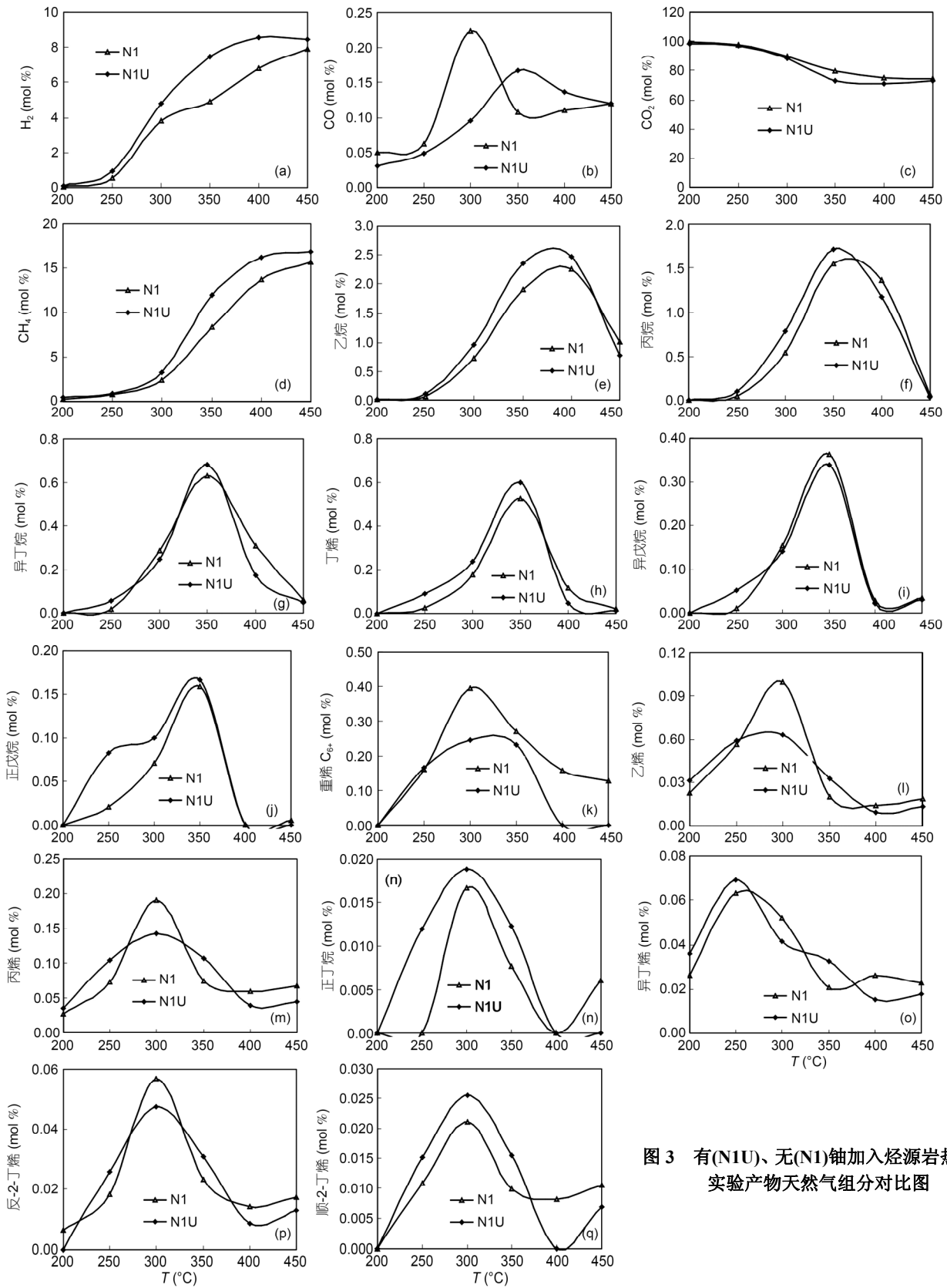


图3 有(N1U)、无(N1)铀加入烃源岩热模拟实验产物天然气组相对比图

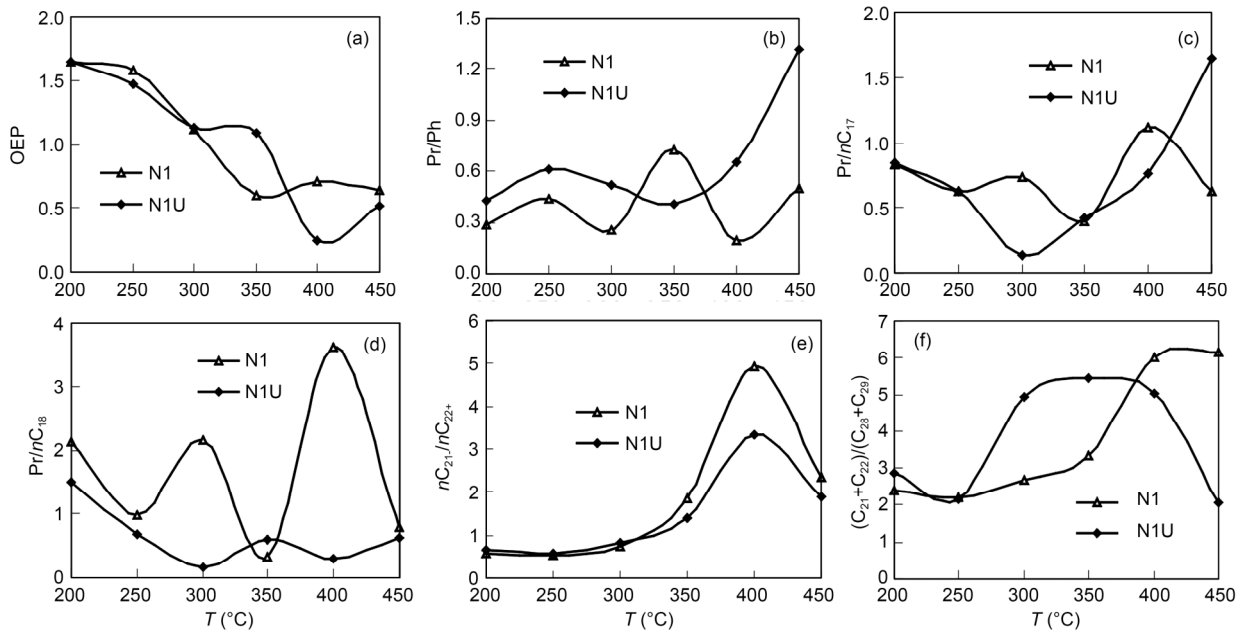


图4 有(N1U)、无(N1)铀加入烃源岩热模拟实验中不同温度点饱和和气相色谱特征参数对比图

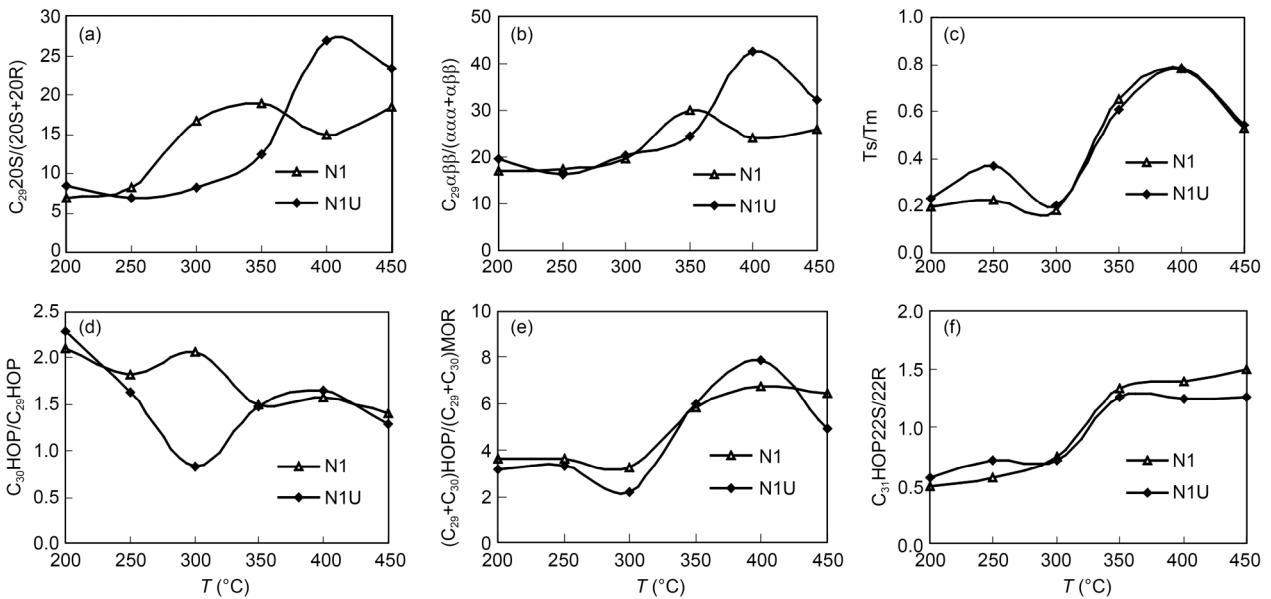


图5 有(N1U)、无(N1)铀加入烃源岩生烃模拟实验产物相关生物标志化合物参数对比图

(图1(j), (k)), 加铀样品的4条总生烃量曲线与不加铀样品相比, 均向低温方向发生了整体移动(图1(k)~(n)), 且在各温度点生烃量均有所增加, 加铀样品与不加铀样品总烃产出的高峰温度基本相同. 重量计的总烃产量在高温阶段有所降低而体积计的总烃产量增加的趋势放缓, 这主要是在高温阶段, 如方

程(1)~(4)所示的反应显著发生, 而铀的存在使相关反应加速进行, 促进烃类的裂解, 生成较多小分子量的烃类.

由上述可见, 铀的存在, 使烃源岩的总烃产量(物质的量或体积)有所增加, 同时降低了生烃的门限温度, 促使长链烃的裂解, 对低分子量的烃类的生成

具有促进作用。

3.2 天然气组分

铀的参与使烃源岩产物中天然气各类组分发生了程度不同的变化(图3): 使 H_2 产量明显增加(图3(a)); 在低温(200~<350°C)阶段, 生成的 CO 量降低(图3(b)), 而 CO_2 量变化不明显(图3(c)), 在高温阶段(>350°C), 所产出的 CO 量增加(图3(b)), CO_2 量有所减少(图3(c)), 加铀样品生成的 CO_2 量总体低于不加铀样品(图3(c)). 这种变化应与铀在不同温度条件下对 CO_2 、烃类以及中间产物 CO 之间的转化的影响有关。

铀的存在, 使烃源岩模拟产物中 CH_4 的产量在300°C始明显增加(图3(d)). 这应与铀在生烃过程中使不饱和烃向饱和烃转化、长链烃向短链烃转化, 从而使产物的干气化程度增加有关。

在低于400°C温度点(乙烷含400°C), 铀的存在增加了乙烷和丙烷的产出量, 而在高温阶段使其产出量降低(图3(e), (f)). 这可能与模拟实验过程中铀的存在在高温阶段促使乙烷及丙烷发生裂解, 向甲烷转化有关。

铀可以使烷烃较长的碳链断裂, 从而一方面使生成的烷烃的干气化程度增高, 使产出的 CH_4 量增加(图3(d)), 另一方面使这些断裂的碳链置换中心碳原子上的 H , 使烷烃的异构化程度增高(图3(g)与图3(h), 图3(i)与图3(j)), 同时使 H_2 的产出量也明显增加(图3(a)).

铀的存在显著降低了重烃 C_{6+} 的产出量(图3(k)), 说明在生烃过程中铀可使长碳链的重烃发生裂解, 向低分子量的烃类转化。

铀的参与改变了实验过程中烯烃的产量(图3(l)~(q)): (1) 在较低温条件下使烯烃的产量提高, 在高温阶段使其产量降低. 实验结果表现出在300~400°C为铀存在使生烃过程中各类烯烃产出量发生明显变化的转折温度点, 据此推测铀的存在可能使烯烃在300~400°C后大量转变成烷烃. (2) 异丁烯的产出量大于正丁烯的产出量, 尤其是含铀样品这种规律更加明显(图3(n), (o)), 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 H_2 的含量(图3(a)). (3) 铀的存在能够使生成的烯烃的分子排得更加紧密, 致使天然气产物中反-2-丁烯的含量高于顺-

2-丁烯(图3(p), (q)).

3.3 模拟实验产物族组分、色谱和色质特征

3.3.1 族组分特征

除个别温度点外, 含铀样品饱和烃含量低(图2(a)), 芳烃含量高(图2(b)), 饱/芳比低(图2(e)), 非烃与沥青质含量高(图2(c), (d), (f)). 因此, 相对而言, 加入铀的烃源岩样品的族组分表现出与低熟油更为相似的特征. 换言之, 铀的存在可使烃源岩在较低门限温度环境中即可较早生成(低熟)油气。

3.3.2 饱和烃气相色谱特征

加铀与不加铀烃源岩样品在不同模拟温度点产出的饱和烃气相色谱特征参数有较大的不同(图4). 除个别温度点外, 铀的存在, 可以降低饱和烃的 Pr/nC_{17} 值(图4(c)) and Ph/nC_{18} 值(图4(d)), 提高 Pr/Ph 值(图4(b)), 在400°C后明显增加饱和烃的奇偶优势(OEP), 使其远离1(图4(a)), 说明加铀样品较不加铀样实验产物成熟度较低. 铀的存在可使烃源岩产出的饱和烃的 nC_{21}/nC_{22} 量及 $C_{21}+C_{22}/C_{28}+C_{29}$ 量在低温阶段提高, 在高温阶段降低(图4(e), (f)). 这表明在低温阶段, 铀可以促进长链烃的裂解, 降低产物的分子量, 与前述碳链断裂的情况和认识一致。

比较两类样品的饱和烃气相色谱特征参数可知: (1) 铀的存在可使烃源岩的生烃门限温度降低(或成熟度增加), 在相对温度较低的环境中生成(低熟、未熟)油气; (2) 铀还能够促使实验中长链烃碳链的断裂, 使产物的分子量变小, 小分子量异构烷烃的含量增加, 从而增加产物中 CH_4 等小分子量烃类的产量, 使产物的干气化程度增加。

3.3.3 色质特征

在生烃模拟实验中, 铀的存在引起 C_{29} 甾烷20S/(20S+20R)值、 C_{29} 甾烷 $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ 、Ts/Tm值、 $(C_{30}HOP/C_{29}HOP)$ 值、 $(C_{29}+C_{30})HOP/(C_{29}+C_{30})MOR$ 值、 $(C_{31}HOP/22S/22R)$ 值等有机质生物标志化合物参数值的变化(图5). 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, 进而影响到低熟烃源岩的生烃过程及生烃特征。

实验模拟实验产物的族组分、色谱、色质特征表明, 铀可能是未熟-低熟油生成的有利条件之一。

3.4 铀在Ⅲ型低熟烃源岩生烃演化中的作用

从实验结果推测, 铀的存在可能促进烃类生成过程中外来氢源(如地质体中普遍存在的水(刘文汇等, 2000))中 H 的加入, 使不饱和烃向饱和烃转化(Lewan 等, 1979), 促进长链烃的断裂, 使高碳数的烃发生裂解, 促进低分子量烃类的产生, 从而使 CH₄ 的含量提高, 同时使烃源岩生成更多的 H₂, 使生成的烃类的干气化程度增加, 该过程可以用如下一系列反应过程加以解释: $(H_2O + (\alpha \cdot \gamma) \rightarrow H^+ + OH^-)$, $2OH^- \rightarrow HOOH$, $2HOOH \rightarrow 2H_2O + O_2$, $2H^+ \rightarrow H_2$, $CO_2 + H_2 \rightarrow C_nH_m + H_2O + Q$, $HCO_3^- + 4H_2 \rightarrow CH_4 + OH^- + 2H_2O$ (Horita 等, 1999; Sherwood 等, 2002; Lin 等, 2006).

从实验结果来看, 铀对烃源岩有机质热解成烃过程确实产生了一定的影响, 它促使烃源岩早期生成烃类, 并通过促进液态烃类(长链烃)的裂解增加了实验过程中气态产物的产率, 使产物的分子量降低, 干气化程度增加. 烯烃、烷烃在不同温度点产量的变化情况应该与其键能有关, 在 300 及 400℃后, 烯烃的双键率先断裂, 向饱和烃转化(徐光宪等, 1956), 因而造成此温度条件下烯烃含量的降低和烷烃含量增高, 并且烷烃的高峰温度与烯烃的高峰温度分别为 350 与 300℃, 烷烃的高峰温度高出烯烃的高峰温度约 50℃. 尔后烷烃的 C-C 键断裂, 使产物的干气化程度提高(刘文汇等, 2000), 同时烷烃的异构化程度也提高(图 3). 铀的存在还影响到烯烃双键及 C-C 键的断裂, 使这一过程加速进行, 从而影响到产物烯烃、烷烃以及不同分子量烃类的产率. 铀的存在还影响到实验产物的成熟度特征, 并表现于气相色谱及色谱谱图和特征参数.

本人此前所做的工作表明, 铀的存在可以促使 I 型及 II 型烃源岩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生成, 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(毛光周, 2009; 毛光周等, 2012a, 2012b). 铀可能是未熟-低熟油气生成可能的无机促进因素之一.

3.5 实验与地质实际之间相关性讨论

大自然的 actual 过程是多因素综合的复杂过程,

油气的形成、组成、演化是一个受多因素综合影响的、复杂的、长期的地质过程, 并且不同的因素及组合在不同的条件下的作用效果应该不同. 因而在这样复杂的系统级过程区分某一因素的作用十分困难. 因此, 通过实验来认识某一单因素可能起到的作用十分必要. 本文展示的实验结果表明铀对烃源岩的生烃演化确实能够起到某种程度的促进作用. 因此, 在实际的油气勘探实践中, 需要注意铀的存在.

地质环境中的多因素、低浓度、低温度、长时间累积效果与实验室的单因素、高浓度、高温度、短时间反应之间应该说肯定存在很大的差异. 而且生烃模拟实验有关的加铀形式有很多种, 但如前所述, 从地质实情分析, 似乎是碳酸铀酰更加合适. 铀对成烃的贡献也不应该是单纯的催化作用或者放射性为生物繁衍所提供的能量(Lin 等, 2006)、放射性生热等, 而有可能是不同的阶段、不同的条件下起不同的作用, 或者作用的效果不同. 但这些差异并不影响我们通过实验来讨论烃源岩中铀的存在对油气生成过程的作用中具有一定的积极作用.

烃源岩的生烃过程是在较低的温度和长时间条件下进行的, 但在模拟实验中无法完全模拟实际地质条件下的温度、时间条件, 因而本文实验中采用增加温度及铀含量的方法来弥补反应时间的不足.

从本文展示的实验结果来看, 随着实验温度的增加, 生成的烃类总量不断增加. 液态烃产量先增后减而气态烃的产量基本持续增加. 而铀的存在可以促进烃源岩液态烃的提前生成, 并在低温阶段使液态烃有较明显的提高, 并可以促进烃源岩气态烃的产量, 从而促进烃源岩总烃的产量.

该文生烃模拟实验的结果和认识意义重大, 给油气地质研究、资源评价和勘探将会带来诸多新的思考和启发.

未熟-低熟油是一种重要的非常规能源资源, 在陆相盆地中分布广泛, 对其成因、资源规模及重要性的认识也有较大的争议(毛光周等, 2012c). 本文的工作表明, 铀的存在可能在未熟-低熟油气生成过程中具有一定的积极作用. 因此, 在有铀等无机因素存在的情况下, 低熟烃源岩区的低熟油勘探就可能具有一定的潜力. 进而推论, 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, 这种少量烃类的提前生成和运移, 可能促使成岩早期阶段孔渗性能良好的储层较大范围变为亲油性(罗晓容等, 2010), 为后期大规

模生成的油气运移和成藏创造有利条件,使得即使是致密储层也有形成大规模商业油气藏(田)的可能。

油、气、煤、铀多能源矿产同盆共存成藏(矿)的深层原因为有机-无机相互作用(刘池洋等, 2013),有机质在无机铀的富集成矿中的重要作用已基本得到共识,无机铀在有机油、气形成演化中的作用的研究同样具有重要的意义。铀在烃源岩生烃演化过程中作用的研究将为多能源矿产共存成藏(矿)成因机理的研究提供实验素材及理论支持。同时,多矿种的综合勘探开发已经或即将成为一种潮流。

中国北方含油气盆地属油气煤铀富集的中东亚能源矿产成矿域的组成部分(刘池洋等, 2007)。国内外已有的地面调查和航磁等勘测已经揭示,中国北方盆地北邻的广阔地区,总体处于相对富铀的区域背景之中(刘池洋等, 2007)。我国陆相盆地的油气又主要分布在北方诸含油气盆地之中。这之间有无联系,有何成因联系?我国北方松辽、鄂尔多斯、准噶尔等油气资源丰富的盆地,据已有油气理论和常规资源评价方法所得的油气资源量,屡屡被油气勘探实践和发现所突破。是已有的油气评价理论和方法不完善,还是由于我国油气地质特征的特殊性而这些理论方法不完全适用?若属后者,在我国含油气盆地中对油气成生和资源规模有重要影响的个性因素又是什么?本文实验所揭示的铀元素参与可使烃源岩生烃量有所增加的结果,应是此重要因素之一。

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等单位和个人的大力支持与帮助,审稿专家对完善本文给予了宝贵意见和建议,在此一并致以诚挚的感谢。

参考文献

- 国家质量监督检验检疫总局. 2001. GB/T18606-2001. 气相色谱-质谱法测定沉积物和原油中生物标志物. 北京: 中国标准出版社
- 何会强, 李永林, 乔桂林, 等. 2001. 河南舞阳和襄城两凹陷未熟-低熟油形成模式及勘探前景. 现代地质, 15: 302-308
- 李水福, 胡守志, 何生, 等. 2010. 泌阳凹陷北部斜坡带生物降解油的油源对比. 石油学报, 31: 976-951
- 刘池洋, 毛光周, 邱欣卫, 等. 2013. 有机-无机能源矿产相互作用及其共存成藏(矿). 自然杂志, 35: 47-54
- 刘池洋, 邱欣卫, 吴柏林, 等. 2007. 中-东亚能源矿产成矿域基本特征及其形成的动力学环境. 中国科学 D 辑: 地球科学, 37: 1-15
- 刘池洋, 邱欣卫, 吴柏林, 等. 2009. 中-东亚能源矿产成矿域区划和盆地类型. 新疆石油地质, 30: 412-418
- 刘池洋, 谭成仟, 孙卫, 等. 2005. 多种能源矿产共存成藏(矿)机理与富集分布规律研究. 见: 刘池洋, 编. 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. 1-16
- 刘池洋, 赵红格, 谭成仟, 等. 2006. 多种能源矿产赋存与盆地成藏(矿)系统. 石油与天然气地质, 27: 131-142
- 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: 179-186
- 卢红选, 孟自芳, 李斌, 等. 2008. 含铀物质对泥岩有机质热模拟生烃产物的影响. 沉积学报, 26: 324-329
- 罗晓容, 张刘平, 杨华, 等. 2010. 鄂尔多斯盆地陇东地区长 8¹ 段低渗油藏成藏过程. 石油与天然气地质, 31: 770-778

可见,本文的工作和认识,对我国油气资源规模和远景评价这一重大问题有可能产生新的启发和思考。

4 结论和认识

通过对III型低熟烃源岩中加入铀元素的生烃热模拟实验,主要取得以下认识:

(1) 铀的参与,可使烃源岩中气态烃产出率有所提高,总气量增加。

(2) 铀可使生烃过程产物中饱和烃增多,分子量变小,从而使CH₄的产出量提高,生成的烃类的干气化程度增加。

(3) 铀的存在可降低烃源岩生烃门限温度,在相对较低温阶段生成液态烃,产出的总烃量(重量或体积)增加。这意味着铀的存在可能有利于在烃源岩演化的早期阶段生成未熟-低熟油气。这对探讨未熟-低熟油气的形成及其条件和环境提供了新的思路。

本论文所得实验结果对石油地质学的理论研究及勘探实践具有重要的启迪和参考价值,展示了与已有认识明显不同的现象。但由于本次实验样品数量有限,样品类型(盆地类型、时代、形成环境和干酪根类型等)较为单一;铀在烃源岩生烃演化过程中的作用机理、过程、化学反应以及铀的作用方式等细节问题还有待进一步探讨,所获认识尚需更多的实践和相关研究的检验、论证、补充和完善。

- 毛光周, 刘池洋, 刘宝泉, 等. 2012a. 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: 172–181
- 毛光周, 刘池洋, 张东东, 等. 2012b. 铀对(II型)低熟烃源岩生烃演化的影响. 地质学报, 86: 1833–1840
- 毛光周, 刘池洋, 高丽华. 2012c. 中国未熟–低熟油的基本特征及成因. 山东科技大学学报(自然科学版), 31: 76–85
- 毛光周. 2009. 铀对烃源岩生烃演化的影响. 博士学位论文. 西安: 西北大学. 1–257
- 梅水泉, 周续业, 李小朗, 等. 1998. 诸广-九嶷地区富铀矿的水成叠加作用初探. 铀矿地质, 14: 7–11
- 王德义. 1985. 铀(238)在催化中的应用及防护. 现代化工, (1): 59, 45
- 王社教, 胡圣标, 汪集. 1999. 塔里木盆地沉积层放射性生热的热效应及其意义. 石油勘探与开发, 26: 36–38
- 徐光宪, 赵琛. 1956. 碳氢化合物中化学键的键能和键热. 化学学报, 22: 426–440
- 张文正, 杨华, 杨奕华, 等. 2008. 鄂尔多斯盆地长7优质烃源岩的岩石学、元素地球化学特征及发育环境. 地球化学, 37: 59–64
- 赵全民, 杨道庆, 江继刚, 等. 2002. 舞阳、襄城盐湖盆地未熟油地球化学特征、判别标志及成因. 地质地球化学, 30: 49–53
- 中华人民共和国能源部. 1991. SY 5397-91. 生物标志物谱图. 北京: 石油工业出版社
- Anna M C, Timothy W L. 2004. Trace metal records of regional paleoenvironmental variability in Pennsylvanian (Upper Carboniferous) black shales. *Chem Geol*, 206: 319–345
- Cassou A M, Connan J, Correia M, et al. 1975. Etudes chimiques et observation microscopiques de la matière organique de quelques mineralisations uranifères. In: *Le Phénomène d'Oklo*. IAEA-SM-204, Vienna. 195–206
- Helgeson H C, Knox A M, Owens C E, et al. 1993. Petroleum, oil field waters, and authigenic mineral assemblages: Are they in meta stable equilibrium in hydrocarbon reservoirs? *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 3295–3339
- Horita J, Berndt M E. 1999. A biogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions. *Science*, 285: 1055–1057
- Huyck H L O. 1990. When is a metalliferous black shale not a black shale? In: Grauch R I, Huyck H L O, eds. *Metalliferous Black Shales and Related Ore Deposits*. Proceedings, 1989 United States Working Group Meeting, International Geological Correlation Program Project 254. U.S. Geological Survey Circular. 42–56
- Leventhal J S. 1993. Metals in black shales. In: Engel M H, Macko S A, eds. *Organic Geochemistry, Principles and Applications*. New York: Plenum Press. 581–592
- Lewan M D, Winters J C, McDonald J H. 1979. Generation of oil-like pyrolysates from organic-rich shales. *Science*, 203: 897–899
- Lewan M D. 1997. Experiments on the role of water in petroleum formation. *Geochim Cosmochim. Acta*, 61: 3691–3723
- Lin L H, Wang P L, Douglas R, et al. 2006. Long-term sustainability of a high-energy, low-diversity crustal biome. *Science*, 314: 479–482
- Madhavaram H, Idriss H. 2004. Acetaldehyde Reactions over the Uranium Oxide System. *J Catal*, 224: 358–369
- Pass G, Littlewood A B, Burwell R L J. 1960. Reactions between hydrocarbons and deuterium on chromium oxide Gel(II): Isotopic exchange of Alkanes. *J Am Chem Soc.*, 82: 6281–6283
- Ross D J K, Bustin R M. 2009. Investigating the use of sedimentary geochemical proxies for pale environment interpretation of thermally mature organic-rich strata: Examples from the Devonian-Mississippian shales, Western Canadian Sedimentary Basin. *Chem Geol*, 260: 1–19
- 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. *Org Geochem*, 32: 1009–1018
- Schimmelmann A, Lewan M D, Wintsch R P. 1999. D/H isotope ratios of kerogen, bitumen, oil, and water in hydrous pyrolysis of source rocks containing kerogen types I, II, IIS, III. *Geochim Cosmochim. Acta*, 63: 3751–3766
- Seewald J S. 2003. Organic-inorganic interaction in petroleum-producing sedimentary basins. *Nature*, 426: 327–333
- Sherwood B L, Westgate T D, 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: 171–178