

doi:10.3799/dqkx.2011.009

近临界特性的地层水及其对烃源岩生排烃过程的影响

郑伦举^{1,2}, 何生^{1*}, 秦建中², 马中良²

1. 中国地质大学构造与油气资源教育部重点实验室, 湖北武汉 430074

2. 中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院, 无锡石油地质研究所, 江苏无锡 214151

摘要: 研究利用特制的地层孔隙热压模拟实验装置, 开展了模拟地层孔隙空间高压液态水热体系烃源岩生排烃模拟实验。模拟实验施加的流体压力为 38 ± 2 MPa, 温度为 $290 \sim 390$ °C。模拟实验结果显示了有关高压液态水及其与之相联系的流体压力和孔隙空间等因素对烃源岩生排烃影响作用的一些重要现象。实验发现高压液态水介质条件有利于液态油的生成和保存, 不利于液态油向气态烃的转化, 而且干酪根的生烃潜力和排油效率有一定的提高。这些新的实验现象可能主要与近临界特性的高压液态地层水的作用有关。进一步推断近临界特性的高压液态水参与干酪根向油气的转化反应, 增加了水对油气的溶解能力。在地下实际烃源岩生排烃的温压 ($100 \sim 200$ °C, $30 \sim 120$ MPa) 条件下, 岩石孔隙中的地层水是一种相对低温高压压缩液态水, 这种地层水可能具有近临界特性, 对烃源岩生排烃过程有重要影响。但目前对这种现象的机理和石油地质意义还知之较少。因此, 加强高压地层水近临界条件下烃源岩生排烃热压模拟实验研究, 对进一步深入理解地层条件下的近临界水介质、流体压力、孔隙空间因素对生排烃过程的影响, 深化烃源岩生排烃机理的探讨, 建立地质尺度上的烃源岩生排烃动力学模型, 都具有重要的理论和实际意义。

关键词: 热压模拟实验; 高压液态水; 流体压力; 烃源岩生排烃过程; 石油地质。

中图分类号: P618

文章编号: 1000-2383(2011)01-0083-10

收稿日期: 2010-05-31

Formation Water of Near-Critical Properties and Its Effects on the Processes of Hydrocarbon Generation and Expulsion

ZHENG Lun-ju^{1,2}, HE Sheng^{1*}, QIN Jian-zhong², MA Zhong-liang²

1. Key Laboratory of Tectonics and Petroleum Resources of Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Exploration and Development Research Institute, SINOPEC, Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, Wuxi 214151, China

Abstract: A special simulation experimental device using a high pressure liquid water system in the similar geological pore space with fluid pressures around 38 ± 2 MPa and temperatures ranging from 290 °C to 390 °C is used to simulate hydrocarbon generation and expulsion from source rocks in this study. The new experimental results show many important phenomena about the generation and expulsion influenced by high-pressure liquid water linking with fluid pressure and pore space. It is found that high-pressure liquid water medium condition facilitates the generation and preservation of liquid oil and improves the potential of hydrocarbon generation from kerogen and the efficiency of oil expulsion but it is not conducive to the conversion of liquid hydrocarbon to gaseous hydrocarbon. It is considered that these new experimental phenomena may be mainly related to the effects of high-pressure liquid water of near-critical properties. It is further inferred that the high-pressure liquid water of near-critical characteristics is involved in the conversion of kerogen to oil and gas reactions, to increase the solubility of the oil and gas in water. Under the appropriate geological conditions, hydrocarbon generation and expulsion from source rocks occur at temperatures ranging from 100 °C to 200 °C and pressures ranging from 30 MPa to 120 MPa in most cases, suggesting that actual formation pore water could be a compressed state liquid water with near-critical properties at a relatively low temperature and high-pressure environment. This high-pressure liquid water of near-critical characteristics may have important effect on the processes of petroleum generation and expulsion. However, the mechanism and geological significance for petroleum exploration of these

基金项目: 国家重点基础研究发展“973”计划项目 (No. 2005CB422102); 中国石油化工股份有限公司前瞻性基础理论研究课题 (No. P05038)。

作者简介: 郑伦举 (1966—), 男, 高级工程师, 博士研究生, 主要从事油气地球化学实验研究。E-mail: zhenglj@pepris.com。

*** 通讯作者:** 何生, E-mail: shenghe@cug.edu.cn

phenomena are still not clear. Further studies are necessary for such simulation experiments under high pressure liquid water condition for better understanding of the actual roles of the factors such as the near-critical water medium, fluid pressure and pore space. It is believed that this study may assist to establish the improving models of dynamics of hydrocarbon generation and expulsion in geological scale.

Key words: thermocompression simulation experiments; liquid water of high pressure; fluid pressure; processes of hydrocarbon generation and expulsion; petroleum geology.

有关地层水在生烃过程中的作用虽然早已引起一些学者的关注(Tissot and Welte, 1978; Lewan *et al.*, 1979; 姜峰等, 1996; 高岗, 2000; 刘文汇和王万春, 2000; 秦建中等, 2002), 也有学者认识到水在高温高压下以液态形式存在时对有机质的生烃演化过程具有重要影响(陈晋阳等, 2006; Carr *et al.*, 2009), 然而由于受实验装置的限制, 这些加水生排烃模拟实验大多数是在比样品孔隙空间大得多的密闭高压容器中进行的。水是以蒸汽、饱和蒸汽+液态水或超临界态存在的, 这与地质埋藏条件下岩石孔隙空间中的相对低温高压液态地层水的相态完全不同。本文通过对比分析现有各种热压生排烃模拟实验条件下油气水的相态、结合近临界水特性以及对地层孔隙空间高压液态水热体系生排烃模拟结果进行深入分析后认为: 在地下油气生排过程中, 地层压力主要是通过改变地层水的物理化学性质即地层水的近临界特性, 对生烃反应和排烃过程产生影响的。因此, 在进行生排烃热模拟实验中, 只有充分考虑烃源岩中的孔隙空间以及具有近临界特性的高压地层液态水介质条件, 才可能更逼近地下沉积有机质的成烃演化与烃源岩的初次运移过程, 才可能更好地理解温度、压力、孔隙空间、水介质、矿物基质和干酪根赋存状态等因素对烃源岩生排烃过程的影响, 进而深化对生排烃机理和模式的认识。

1 有机质生排烃模拟实验研究现状

生、排烃模拟实验对于理解、评价沉积有机质的生、排烃机理, 认识不同演化阶段的烃产率特征等石油地质理论问题发挥了巨大作用。就加压方式、生烃空间大小及样品组成形态、流体介质相态等实验条件的相互关系而言, 现有的热解实验装置归纳起来主要有如图 1 所示的 3 种模拟实验方式。

无限空间热解法(图 1a), 比如岩石热解仪(Rock-Eval)、热失重仪(TGA)等, 是烃源岩有机质在常压、无水、快速升温以及无限大的空间(开放状态)中进行的热解反应, 生成的气体产物通过载气驱

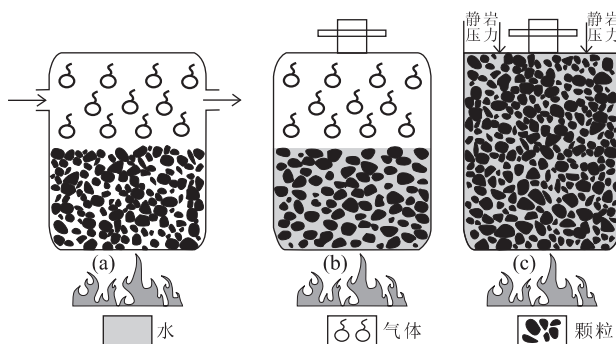


图 1 几种主要生排烃模拟方式的反应空间与介质、样品间关系示意

Fig. 1 Diagram of several main simulation devices of hydrocarbon generation and expulsion showing the relationships between reaction space and media, sample
a. 无限空间热解生烃; b. 密闭空间热解生烃; c. 地层孔隙空间热解生烃

扫进入检测器或再收集定量。由于其主要只考虑了热解温度对有机质成烃过程的影响, 其他实验条件与有机质地质演化条件相差甚远, 因此所获得的一系列地化参数(S_1 、 S_2 、 T_{max} 、HI 等)和化学动力学参数只是表征在这种实验反应条件下有机质的热解特征, 只适用于比较干酪根的相对生烃潜力大小, 难以用于描述实际地质条件下的有机质生烃与排烃过程, 由此得出的对有机质成烃机理的解释与理解也是不完整的和片面的。

密闭空间热解生烃法(图 1b), 比如玻璃管或金属高压釜、密闭黄金管—高压釜模拟实验装置、微型密封容器(MSSV)等, 是烃源岩中有机质在较低的流体压力(一般低于 20 MPa), 没有上覆静岩压力、含水蒸汽, 水蒸汽—液态水或超临界水以及相对较大的生烃空间(远大于岩石的孔隙空间)条件下进行的热解反应(刘宝泉等, 1990; 程克明等, 1996; 熊永强等, 2001)。由于生烃空间大, 只加入了有限的水, 流体压力是由水蒸汽或超临界水、气体产物或者加入的惰性气体共同作用形成的, 体系的温度、压力、流体物质及空间符合气体状态方程, 因此生烃过程实际上是处于一种介于加水与不加水热解之间的状态。黄金管—高压釜模拟尽管考虑了热解产物和水

蒸汽形成的较高流体压力(最高 50 MPa),但由于加入的水相对于生烃空间和样品量而言非常有限,其传压介质实质上还是气态物质,不是液态水,也没有考虑静岩压力,因此与实际地层中水的相态也有较大差距。

地层孔隙空间热解生烃法(图 1c)是烃源岩在保留其原始矿物组成结构和有机质的原始赋存状态(直接钻取小岩心柱体)、在有限的生烃空间(与孔隙空间接近)中完全充满高压液态水,同时考虑到与地质条件相近的静岩压力、地层流体压力和围压的条件下所进行的有机质加温加压热解反应(郑伦举等, 2009)。由于所设置的实验边界条件与地下生排烃演化条件相对接近,因而该实验能够较为真实地再现地质体中沉积有机质所经历的物理化学演变、油气生成与初次排烃过程。

由于模拟实验条件不同,烃源岩生、排烃过程有所不同,因此得出的结论可能存在较大差异。比如有关压力对生烃过程的影响,由于实验系统和加压方式不同,有人认为压力抑制生烃,有人认为促进生烃,有人认为影响不大(陈晓东和王先彬, 1999; 王兆明等, 2006)。究其原因,主要是施加压力方式与施压介质的不同造成的,是通过压缩液态水、水蒸汽还是通过其他惰性气体作为介质施加压力。尽管大多数研究者认为在生烃演化过程中无机矿物、地层水,甚至生烃的副产物也参与了这一过程(Evans and Felbeck, 1983a, 1983b; Lewan, 1998; 王振平等, 2001; 黄志龙等, 2003),但由于大多数研究矿物催化作用的热解模拟实验都是在无水或水蒸汽、低压和高温条件下进行的,其实验结果在多大程度上代表了地下烃源岩演化的实际情况还有待进一步求证。有关初次排烃方式、生烃空间(孔隙大小)等对烃源岩生排烃过程的影响尽管有人提及过(邹艳荣等, 2004; 关德范等, 2005; 郑伦举等, 2009),但在国内外尚未引起足够的重视,有待油气勘探实践和理论研究加以证实。

实际上烃源岩中有机质大量生排烃过程是在一个极其复杂的、现在人们可能还不完全了解的系统中发生的。从目前的认识水平来讲,大量生排烃演化的实际地质条件是:在有限的孔隙空间中、与液态地层水和矿物介质共同参与下、在相对低温(100~200 °C)、高孔隙流体压力(30~120 MPa)和静岩压力(60~200 MPa)等因素直接或间接作用下以及在地质时间尺度内有机质热压降解和裂解的过程。然而,现有的各种生烃热模拟实验主要是在含水蒸汽

或无水、低流体压力、无静岩压力、较大的生烃空间(远大于岩石孔隙空间,完全封闭或开放状态)、高温和短时间条件下进行的,这相当于把烃源岩放在一个很大的容器中进行热解化学反应,主要强调的只是温度的影响以及温度对时间的补偿作用,成烃演化过程中的实际介质条件和具有近临界特性地层水的作用在以前的模拟实验中还缺乏手段加以考虑,因此,在此基础上认识与理解有机质成烃机理和排烃过程无疑是片面的。

2 地层水的近临界特性

纯水的临界温度 $T_c=374.2\text{ }^{\circ}\text{C}$, 临界压力 $P_c=22.1\text{ MPa}$, 当体系的温度和压力超过临界点时称为超临界水(super-critical water, SCW); 当体系的温度在 150~370 °C, 压力在 0.4~22.1 MPa 时称为近临界水(near-critical water, NCW)。与常压水、水蒸汽和超临界水相比,近临界水具有许多独特的物理化学性质(徐有生等, 1995; 吕秀阳等, 2003; 王炫等, 2005; 胡宝群等, 2008), 归纳起来主要表现在以下 4 个方面: (1)良好的传质性与流动性。由于近临界水密度(574~801 kg/m³)介于超临界水与常压水之间,因此具有良好的传质性能(低粘度, 高扩散系数)和很好的流动性。(2)有机反应的酸碱催化性。近临界水的离子积常数 K_w 很大, 所电离出来的 H^+ 和 OH^- 浓度很高, 已接近弱酸或者弱碱, 这使得近临界水成为有机化学反应特别是低温异相反应的良好溶剂, 自身也具有酸催化与碱催化功能。比如: 当温度从 25 °C 升高到 250 °C 时, 其离子积常数增加 3 个数量级。在饱和蒸汽压下, NCW 的离子积常数在 275 °C 附近有一个极大值, 约为 10^{-11} mol/kg , 其值是常温常压水的 1 000 倍; 更为重要的是其离子积常数随压力的增加而增大, 如果数十个 MPa 的压力加在水上, 可以使其离子积常数增加好几个数量级。例如在 250 °C, 100 MPa 下, 水的离子积比常温常压下增大 2 000 多倍。(3)对有机物质的溶解性。NCW 的介电常数(13~28)远小于常温常压水(80), 因此对有机物具有非常好的溶解性能。Kuhlmann *et al.* (1994)认为近临界水和常压丙酮具有相似的溶解性, 极性有机物在其中是完全可溶的, 甚至一些烃类在其中也有很大的溶解度。例如: 庚烷在 350 °C 近临界水中的溶解度比 25 °C 常压水中的溶解度要高 5 个数量级, 甲苯在 308 °C 的近临界水中则是完全可溶的。由于 NCW 的介电常数随温度和压力是可以

连续改变的,因此在不同的温度和压力条件下能同时溶解不同极性的有机化合物和无机物。(4)NCW 可以作为溶剂、反应物、催化剂等参与多种有机反应(宋春财和胡浩权,2002;宋春财等,2004;陈晋阳等,2006;高飞和吕秀阳,2006;孙辉等,2007)。例如:Friedel-Craker 烷基化反应、酰基化反应;酸、脂、醚等水解反应;重排反应、水合反应、脱水反应、脱羧反应;Claisen-Schmidt 缩合反应和异构化反应。有些反应正是利用了 NCW 独特的物理化学特性,如 Friedel-Craker 烷基化、酰基化反应利用其催化和溶剂性能,水解反应同时利用其催化、反应物和溶剂性能。近临界水与超临界水和常态水相比更有利于自由基反应,有利于 C-C 键的形成与断裂,这些反应包括 C-C 键的形成、异构化、脱氢、水解以及氧化反应等,而这一系列的与 NCW 有关的有机反应可能都与沉积有机质向油气的转化过程有关。

油气形成与保存的地温一般认为在 60~250 °C,液态油大量生成的地温在 100~150 °C,埋深一般在 3 000~6 000 m,相应的正常孔隙压力约为 30~60 MPa,异常高孔隙压力可大于 30~120 MPa(何生等,2009)。由此看来,虽然主生油期的地下温度只是接近近临界水要求的温度(150~370 °C),但地下孔隙流体压力则远高于近临界水要求的压力(水蒸汽饱和压力在 0.4~22.1 MPa),因此地层孔隙中的地层水实际上是一种相对低温高压压缩液态水,也可能具有较高的密度、较大的离子积常数、较低的介电常数以及有利于生烃有机化学反应发生的等近临界水特性。因为增加流体压力也能提高水的离子积常数,压力与温度对于改变水的这些物理化学特性具有一定的互补性,也就是说在一定的温度范围内,温度不足可以通过增加压力使地层水具有近临界特性。此外,岩石孔隙空间中的地层水由于无机矿物表面对水的吸附作用,也可以离解成 H^+ 和 OH^- 进一步增加水的离子积常数值(王行信等,2006)。

3 有机质生排烃过程中近临界水的作用及研究意义

为了考察高温高压液态水介质对烃源岩有机质生排烃过程的影响,笔者利用同一个样品在相同的温度、压力、生烃空间条件下,用地层孔隙热压生烃模拟仪进行了高压液态水介质与高压氮气+水蒸汽介质的生排烃模拟实验。实验条件为流体压力

38 MPa,静岩压力为 80 MPa,模拟温度 290~390 °C 之间,升温速率为 1 °C/min,生烃空间为 9.5 mL,称样量为 20 g。高温高压水介质模拟在实验加温前确保生排烃模拟反应体系充满高压水,起始流体压力保持在 2~3 MPa,不同温度点施加相应的静岩压力以保证整个实验过程中水是以液态形式存在,具有近临界特性;高温高压氮气+水蒸汽介质在实验加温前加入 2 mL 水,液态水体积远小于样品孔隙空间,再用高压泵给高压釜充注 2 MPa 氮气。热压生烃模拟实验中形成的流体压力相对较小,因此,实验过程中加入的水主要以水蒸汽形式存在。样品选用准噶尔煤田黑岱沟矿 6 号煤层的长焰煤,有机碳含量为 66.36%, R_o 为 0.645%,属 III 型干酪根。表 1 是两种高压介质体系下的准噶尔煤田长焰煤模拟实验气液产物产率对比表。仪器设备与实验方法同文献(郑伦举等,2009)。

3.1 两种加压流体介质条件下气体产率及其演化特征

从表 1 中可知,长焰煤在两种流体介质中所得各气体产率在温度相同时存在明显的差异。模拟温度在 290~390 °C, R_o 在 0.75%~2.5%之间无论是 H_2 、 CO_2 还是烃类气体产率都是氮气+水蒸汽介质的产率大于液态水介质的产率。其中 H_2 产率在 390 °C 之前两者相差还不大,在 390 °C 时氮气介质的 H_2 产率已经是水介质的近 100 倍,结合总烃产率的明显下降,说明在此时由于没有液态水的“保护”,部分沉积有机质在干热体系热解过程中趋向于过早“焦化”,也就是说氮气+水蒸汽介质加热体系容易导致有机质的 C-H 键断裂,生成了更多的“焦炭”和 H_2 ,降低了油气产率。两者 CO_2 产率的明显不同也说明干酪根在氮气介质与压缩液态水介质中,干酪根随着温度的增加向油气的转化过程存在很大的差异,本质上是由于 C-C、C-O 键的形成与断裂方式不同造成的。由于两组实验都是在相同流体压力与静岩压力下进行的,这也说明流体压力对生烃过程的影响与介质的性质和相态密切相关。

从表 1 中还可知,长焰煤在两种加压介质中的烃气产率在同样温度下差异也很大。在整个演化阶段,氮气增压介质的烃气产率都大于压缩液态水介质的烃气产率,但是烃气产率的增加是以减低了总烃产率为代价的。这种差异可能是由于介质的不同,有机质转化的反应机理不同造成的。尽管还不是很清楚这种反应机理,但有一点是明确的,那就是水不仅自始至终参与和影响了干酪根向油和烃气的转

表 1 高温高压液态水与氮气+水蒸汽介质的气油产率对比

Table 1 The yields of gas and oil under high temperature/pressure water medium and nitrogen medium

流体介质	模拟温度 (℃)	R _o (%)	CO ₂ (m ³ /TOC)	H ₂ (m ³ /TOC)	烃气 (kg/TOC)	排出油 (kg/TOC)	残留油 (kg/TOC)	总油 (kg/TOC)	总烃 (kg/TOC)
高温高压液态水 ^a	290	0.78	3.06	0.31	0.90	3.01	14.90	17.91	18.81
	320	0.94	17.46	0.04	5.94	16.75	33.37	50.12	56.06
	340	1.13	20.27	0.04	10.33	32.47	30.39	62.86	78.19
	370	1.56	28.51	0.12	39.31	45.53	16.38	61.91	101.21
	390	1.94	39.94	0.17	58.78	44.60	1.56	46.16	104.94
高温高压氮气+水蒸汽	290	0.71	32.70	0.10	1.47	1.05	9.98	11.03	12.49
	320	0.84	29.99	0.20	18.56	5.91	22.41	28.32	46.88
	340	1.05	61.49	0.14	28.15	11.30	31.50	42.80	70.95
	370	1.42	75.66	0.17	64.10	15.48	16.71	22.18	86.29
	390	1.71	57.02	16.67	65.57	10.02	3.00	13.02	78.59

注:a. 地层流体压力 38 MPa;静岩压力 80 MPa;生烃空间为 9.5 mL.

化,而且水蒸汽和高压液态水在参与整个沉积有机质的加热加压转化过程,其所起到的作用与反应机理是不同的.王晓峰等(2006)在加水(水蒸汽)与不加水(干热体系)对比模拟实验中也证实水参与了成气的化学反应,增加了 CO₂ 和 H₂ 的产率,同时在一定程度上增加了烃类的产率,特别在高演化阶段明显增加了甲烷的产率.但在这里提到的两种加压介质的对比实验中,液态水介质并没有增加气态烃、CO₂ 以及氢气的产率,主要是影响了液态烃向气态烃的转化(表 1).相反在高压氮气+水蒸汽介质中 3 种主要气态物质的产率明显较大,这可能说明上述反应机制只是在水蒸汽介质中进行,但同时在高温条件下导致总烃产率明显下降,同时氢气产率明显增加,也就是说氢气的增加与总烃的下降是密切相关的,这与 C-H 键断裂生成氢气有关,而 C-H 键的断裂对生烃而言是一种损失.

在地层孔隙空间高压液态水介质中进行的生烃反应,氢气产率一般都非常低,随着温度的增加其产率与烃气产率的增加并没有很好的相关性,而 CO₂ 与烃气产率之间则具有明显的相关性,这说明在高温高压液态水条件下,干酪根和可溶有机质向烃气的转化过程中 CO₂ 与烃气一样都是大分子有机质向小分子烃转化过程中的必然产物.其中一种可能的反应就是羧基加水生成羧酸,再脱水生成 CO₂ 与烃,而氢气可能并不是沉积有机质在地质条件下生烃演化的必然产物,只是人工模拟条件下由于提高了反应温度导致改变有机质演化途径而生成的副产物,也有部分来源于水被高压釜体金属还原的产物.

3.2 两种加压流体介质条件下热解油产率与总烃产率及其演化特征

两种流体介质条件下总油(热解油)产率随温度

的变化如表 1 与图 1 所示.从中可知,在两种加压介质体系下随温度增加烃源岩有机质的热演化趋势是一致的,但相同演化程度对应的排出油、残留油和总油产率明显不同.在生油高峰之前高温液态水增压体系的残留油(沥青 A)产率比氮气介质略高,之后两者基本相同,但在整个生烃演化阶段,液态水介质的排出油与总油产率则远大于氮气介质的.液态水介质的排出油产率差不多是氮气介质的 3~4 倍,总油产率也相差 1.5~3.5 倍,而且这种差距随着演化程度的增高而增加.这至少可给出这样两点启示:(1)高温高压液态水介质条件有利于液态烃的生成和保存,不利于液态烃向气态烃的转化.在高成熟演化阶段(R_o 为 1.3%~2.0%),高温高压液态水介质条件下依然有较高的液态烃产率,说明这种高压条件不利于油向气的转化,但有利于油保存的特征在液态水介质中表现得更加明显,这一实验现象与实际地质条件的可比性值得进一步考察.在氮气介质中由于其初次排烃效率较低,大部分液态烃滞留在样品中,高温下容易进行二次热裂解,因此其气态烃产率高,而液态烃产率低.(2)高温高压液态水条件有利于初次排烃.这正是基于这种水的近临界特性之一,即对有机质的溶解性,由于相当一部分油气在这种条件下能溶解在近临界液态水中,因此大大提高了其排烃效率.而在氮气+水蒸汽介质中,液态烃不能通过溶解的方式排出,只能通过高温热扩散与高压压实方式排烃,其排烃效率自然较低.

对比分析这两种加压介质模拟实验所得到的排油效率认为高温高压液态水介质的排油过程可能要比氮气介质的更接近实际地质条件下的初次运移过程.推测实际地质条件下油气从烃源岩中排出主要是在具有近临界特性的地层水溶解了生成的油气,

以溶解状态也就是“均相水溶态”的方式在压差和压实作用下排出,在进入储集层和输导层后,随着温度压力的降低,地层水的近临界特性变差,部分油气从地层水中析出,从而形成油气水三相.

3.3 两种加压流体介质条件下固态产物的地化特征

对两种介质体系下地层孔隙空间模拟实验所得各个温度点的固体残样进行了干酪根镜质体反射率(R_o ,%)测定, R_o 随温度的变化见表 1. 两种流体介质条件下地层孔隙空间生烃模拟的 R_o 都是随温度升高而增加,然而在同一模拟温度(受热条件下)时都是在液态水介质中的 R_o 大于在氮气介质中的 R_o ,两者的镜质体反射率绝对差值在 0.07%~0.21%之间. 这说明干酪根在两种介质中的热演化过程是不同的,为什么两种介质体系下,同样模拟温度的镜质体反射率会有这样的差异?一种可能的解释是高温高压水热体系介质有利于镜质体的有序排列,促进了固体干酪根向液态有机质的演化,而与氮气+水蒸汽介质热模拟系统相比则推迟了油向气的转化.

表 2 是高温高压不同流体介质条件下各个温度点生烃模拟残留固体样品的热解参数对比数据. 从中可以看出两种加压流体介质体系模拟所得固体产物的热解参数无论是数值大小还是演变趋势均有较大差异. 两者的 HI 指数与 PC (有效碳)均随温度的升高而下降. 在生油阶段,水介质体系不仅生成的油比氮气介质生成的高(图 2),而且残留的有效碳与生烃潜力(HI 与 S_2)均比氮气介质的高,这可能是由于在高温高压液态水介质条件下,近临界水提供了大量 H^+ 和 OH^- 离子,将一些“死碳”(不具生油气潜力的有机碳)激活成具有生成油气潜力的“有效碳”,导致残留的有效碳(PC)的增高,也可能是由于高温高压氮气+水蒸汽体系导致了干酪根提前“焦化”,降低了干酪根的生烃潜力所致.

以上分析说明:流体压力对烃源岩有机质生烃演化过程的影响与施压介质的性质及相态密切相

关,不仅表现在对不同演化阶段生烃产率的影响,而且表现在对其产物组成与地化特征等各个方面. 与温度的作用方式不同,在整个生烃演化阶段和排烃过程中压力的作用更为复杂,而且还与水介质性质和生烃空间特征有关.

3.4 地层水近临界特性对生排烃过程的作用及其地质意义

有关水对烃源岩中油气形成的影响已开展了一些研究(Lewan, 1997; 周世新等, 2006; 陈晋阳等, 2009; 张荣华等, 2009),并逐渐认识到水能促进沉积有机质热解生烃,并为烃类及其氧化产物提供氢和氧,同时对水参与生烃反应的机制,水作为增压介质对生烃过程的影响进行了研究和探讨. 那么水是如何影响生烃与排烃的呢?有人认为这种影响可能与有机质的水解歧化反应有关(Helgeson *et al.*, 1993),还有研究者(Seewald, 2003)认为水参与生烃与烷烃脱去氢气生成烯烃,烯烃与水反应生成烷基醇,烷基醇再脱氢气生成酮,酮与水反应生成两个小分子的羧酸,羧酸再脱羧生成小分子烃与水等一系列化学反应有关. Carr *et al.* (2009)认为水压延迟了油与气的生成,生气延迟作用比生油更显著. 本研究通过对比分析不同的生、排烃模拟实验条件与两种增压介质的模拟实验结果以及对近临界水的特性进行深入分析后认为,在地下油气生排过程中,地层压力主要是通过改变地层水的物理化学性质即地层水具有的近临界特性,对烃源岩中沉积有机质的生烃演化与初次运移排烃过程产生影响.

正是由于在地质温压条件下地层水具有近临界特征,沉积有机质的成烃过程可能并不是单一的“热催化降解”过程,而是在多种影响因素共同作用下的“高压液态水热催化降解”过程. 这里强调的是高温高压液态水,并不是绝大多数生烃模拟实验中存在的高温低压水蒸汽或超临界水. 已有研究表明干酪根中含有大量的羧基、羟基、脂基和羰基以及含氮含

表 2 高温高压下流体介质对残余固体热解参数的影响

Table 2 The pyrolysis data of the residual kerogen influenced by two fluid mediums under high pressure and temperature conditions

模拟温度 (℃)	S_{2-a} (mg/g)	S_{2-b} (mg/g)	T_{max-a} (℃)	T_{max-b} (℃)	PC_{-a} (%)	PC_{-b} (%)	TOC_{-a} (%)	TOC_{-b} (%)	HI_{-a} (mg/g·c)	HI_{-b} (mg/g·c)
290	87.59	75.53	426	425	8.09	6.95	72.97	68.06	120	111
320	78.32	54.61	438	435	7.45	5.43	75.19	68.80	104	79
340	56.26	47.42	455	458	5.58	4.52	71.28	74.88	79	63
370	13.58	25.97	476	469	1.51	2.79	55.33	74.89	25	35
390	6.84	7.90	501	502	0.81	0.92	52.68	57.99	13	14

注:a. 表示高压液态水介质;b. 表示高压氮气+水蒸汽介质.

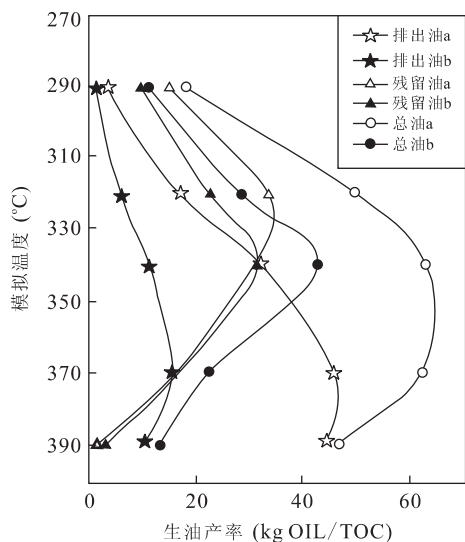


图 2 两种加压流体介质对排出油、残留油和总油产率的影响

Fig. 2 The yields of discharge oil, residual oil and total oil influenced by two pressurized fluid mediums
a. 表示高压液态水介质; b. 表示氮气+水蒸汽介质

硫基团,在地层温度与压力条件下,具有近临界特性的地层水在不同演化阶段与干酪根及其中间过渡产物发生了一系列复杂的有机化学反应。在低熟—未熟阶段,一定温度范围的高压液态地层水能电离出大量的 H^+ 和 OH^- ,首先与干酪根中的不饱和基团生成干酪根羧酸(醛、酮或酯等),沥青羧酸等过渡态含杂原子大分子有机物,干酪根被大量水解或酸化、酯化等(在低熟—未熟烃源岩中这种脂肪酸是普遍存在的,这是一个能量缓慢积聚的过程;在成熟阶段,随着温度与流体压力的进一步增加,地层水的近临界特性更加明显,各类大分子含氧含硫含氮等中间过渡有机物(如胶质与沥青质等)发生重排、脱水、脱羧、缩合和异构化反应分解生成烃类物质(饱和烃与芳香烃)、同时释放出水、 CO_2 、氮气和 H_2S 等,这是一个能量释放的过程,此时地层水实际上起到了酸碱催化的作用,也可能有部分 H^+ 直接参与加成反应,从而导致干酪根中的有机碳向小分子油气的转化。随着烃源岩的埋深增加,地层水的温度与压力也随之升高,成为一种良好的有机溶剂,能够很好地溶解非极性的有机化合物,因而特别有利于干酪根的热解生烃反应的发生;在高过成熟演化阶段,干酪根本身的生烃能力已经很低,主要是相对较大分子的烃类物质再进一步热裂解—缩聚成小分子的烃气(C_1 — C_5)和“焦炭”化过程,由于近临界水可以加速有机质自由基反应,有利于 C—C 键的形成与断裂,从

而促使烃类的热裂解反应进行。从以上分析不难看出,地层水是干酪根向油气转化的重要参与者,且在不同演化阶段水所起的作用及所发生的化学反应性质是不同的。

地层水除自始至终地参与了沉积有机质的成烃演化过程之外,在油气的初次运移排烃过程中也起到了至关重要的作用。具有近临界特性的地层水与很多有机物都可以互溶,即使在温度低于完全互溶温度的情况下,近临界地层水对油气也具有高的溶解度。这个特性对于油气的初次运移排烃具有特殊的地质意义。如果高压地层水具有近临界水特性,那么油气在地下烃源岩系统中就可能是以溶解或大部分溶解的状态存在于地层水中,也即油气与地层水是一种“均相”的混合物。流体包裹体的均一温度测定过程可从一个侧面说明在一定温度压力条件下,液态水是可以与油气互溶的,含烃矿物流体包裹体在其形成时,地层中的油气水实际上就是处于一种互溶均相状态,在矿物结晶过程中油气水被均一态(相)捕获形成含油气的流体包裹体。因此,在油气的排烃过程中油气以独立相态排出可能仍需要克服由于岩石孔隙毛细管力作用形成的排烃阻力,以烃—水均相互溶的方式排出油气即发生初次运移将会有效得多。当油气从相对具有较高压力与温度的深部烃源岩运移到相对较低压力与温度的储集层和输导层后,由于地层水溶解特性的改变,从而导致油气在水中的溶解度下降,使油、气、水相分离。

4 结论

烃源岩生排烃热压模拟实验研究说明,烃源岩生排烃过程的主要影响因素包括有机质性质、地层水介质、温度、压力以及矿物质等。然而,对地层水及其与之有关的流体压力、孔隙空间等影响因素在地质条件下所起实际作用仍缺乏深入研究。本次研究通过特有的地层孔隙热压生排烃模拟实验发现,在模拟地层孔隙空间高压液态水热体系条件下(流体压力为 38 ± 2 MPa,温度为 $290 \sim 390$ °C),高压液态水在成熟阶段可能参与了干酪根向油气的转化,提高了烃源岩的产烃率和排烃率,相对于非高压液态水热模拟系统在高成熟演化阶段(R_o : 1.3% ~ 2.0%)仍具有较高的液态烃产率,延缓了液态油向气态烃的转化,可能有利于油气以水溶均相的方式发生初次运移排烃。这些新的实验现象可能主要与近临界特性的高压液态地层水的作用有关。

水的近临界特性主要体现在:(1)地层水的密度变小表现为良好的传质性与流动性;(2)离子积常数 K_w 显著变大,可电离出浓度很高的 H^+ 和 OH^- 离子,表现为有机反应的酸碱催化性;(3)介电常数将变小,表现为对有机物质有很好的溶解性;(4)近临界水可以作为溶剂、反应物、催化剂等参与多种有机反应,有利于自由基反应和 C-C 键的形成与断裂。

由地层孔隙空间高压液态水热体系生排烃模拟实验结果推断,在地质条件下烃源岩生排烃的温度和压力介于 $100\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $30\sim 120\text{ MPa}$,这种处于相对低温和高压的液态地层水可能也具有特殊的物理化学性质即水的近临界特性,流体压力作为重要的因素可能是通过改变地层孔隙水的性质对有机质的生排烃过程产生作用,即具有近临界特性的高压液态地层水可能对生排烃过程有重要影响,如改变干酪根热力成烃反应的物理化学行为、加氢作用、拓展液态油的保存深度、增加地层水对油气的溶解能力等。

研究地层水的近临界特性对于认识在地质条件下烃源岩的生排烃机理,改进烃源岩生排烃动力学模型和油气资源评价方法,深入认识油气运聚成藏过程都具有重要的理论和实际意义。

References

Carr, A. D., Snape, C. E., Meredith, W., et al., 2009. The effect of water pressure on hydrocarbon generation reactions; some inferences from laboratory experiments. *Petroleum Geoscience*, 15: 17—26. doi: 10. 1144/1354—079309—797

Chen, J. Y., Liu, G. Y., Jin, L. J., 2009. Water in the earth's interior and abiotic formation of hydrocarbon. *Earth Science Frontiers*, 16(1): 33—40 (in Chinese with English abstract).

Chen, J. Y., Zhang, H., Zheng, H. F., et al., 2006. Insitu visualization of pyrolysis of organic matter in high-temperature and high-pressure water—taking kerogen and asphalt as an example. *Petroleum Geology & Experiment*, 28(1): 73—77 (in Chinese with English abstract).

Chen, X. D., Wang, X. B., 1999. Pressure effect on organic matter maturation and petroleum generation. *Advance in Earth Sciences*, 14(1): 31—36 (in Chinese with English abstract).

Cheng, K. M., Wang, Z. Y., Zhong, N. N., et al., 1996. Theory and practice of oil and gas's generation in carbonate rock. Petroleum Industry Press, Beijing, 139—175 (in

Chinese).

Evans, R. J., Felbeck, G. T., 1983a. High temperature simulation of petroleum formation—(I) the pyrolysis of Green River Shale. *Org. Geochem.*, 4: 135—144. doi: 10. 1016/0146—6380(83)90034—7

Evans, R. J., Felbeck, G. T., 1983b. High temperature simulation of petroleum formation—(II) effect of inorganic sedimentary constituents on hydrocarbon formation. *Org. Geochem.*, 4: 145—152. doi: 10. 1016/0146—6380(83)90034—7

Gao, F., Lü, X. Y., 2006. Kinetics of pinacol rearrangement in high temperature liquid water. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 57(1): 57—60 (in Chinese with English abstract).

Gao, G., 2000. Method of petroleum-generating simulation and its petroleum geological significance. *Natural Gas Geoscience*, 11(2): 25—29 (in Chinese with English abstract).

Guan, D. F., Wang, G. L., Zhang, J. G., et al., 2005. New idea about hydrocarbon generation and pool formation. *Petroleum Geology & Experiment*, 27(5): 425—432 (in Chinese with English abstract).

He, S., He, Z. L., Yang, Z., et al., 2009. Characteristics, well-log responses and mechanisms of overpressures within the Jurassic formation in the central part of Junggar basin. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 34(3): 457—470 (in Chinese with English abstract).

Helgeson, H. C., Knox, A. M., Owens, C. E., et al., 1993. Petroleum, oil field waters and authigenic mineral assemblages are they in metastable equilibrium in hydrocarbon reservoirs. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(14): 3295—3339. doi: 10. 1016/0016—7037(93)90541—4

Hu, B. Q., Lü, G. X., Wang, F. Z., et al., 2008. The critical singularities of water and its significance in the hydrothermal mineralization of uranium. *Uranium Geology*, 24(3): 129—136 (in Chinese with English abstract).

Huang, Z. L., Zhang, S. H., Zhong, N. N., 2003. Simulation experiment of gas generation in carbonate rocks. *Chinese Journal of Geology*, 38(4): 455—459 (in Chinese with English abstract).

Jiang, F., Zhang, Y. L., Du, J. G., 1996. Advance of pyrolysis experimentation on hydrocarbon genesis. *Advance in Earth Sciences*, 11(5): 453—459 (in Chinese with English abstract).

Kuhlmann, B., Amett, E. M., Siskin, M., 1994. Classical organic reactions in pure superheated water. *J. Org. Chem.*, 59(11): 3098—3101.

- Lewan, M. D. , 1997. Experiments on the role of water in petroleum formation, *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 61(17): 3691—3723. doi: 10. 1016/S0016—7037(97)00176—2
- Lewan, M. D. , 1998. Sulphur-radical control on petroleum formation rates, *Nature* , 391: 164—166.
- Lewan, M. D. , Winters, J. C. , McDonald, J. H. , 1979. Generation of oil-like pyrolyzates from organic-rich shales, *Science* , 203 (4383): 897—899. doi: 10. 1126/science. 203. 4383. 897
- Liu, B. Q. , Cai, B. , Fang, J. , 1990. A simulation about experiment of petroleum origin on kerogen from shales of the Lower Xiamaling Formation in the Upper Proterozoic, *Experimental Petroleum Geology* , 12 (2): 147—161 (in Chinese with English abstract).
- Liu, W. H. , Wang, W. C. , 2000. The organic (biogenic) and inorganic (non-biogenic) sources of hydrocarbons—thought on theory of oil and gas formation, *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry* , 19(3): 179—186 (in Chinese with English abstract).
- Lü, X. Y. , He, L. , Zheng, Z. S. , et al. , 2003. Green chemical processes in near critical water, *Chemical Industry and Engineering Progress* , 22 (4): 477—481 (in Chinese with English abstract).
- Qin, J. Z. , Liu, J. W. , Liu, B. Q. , et al. , 2002. Hydrocarbon yield and geochemical parameters affected by heating time and added water amount in the simulation test, *Petroleum Geology & Experiment* , 24(2): 152—157 (in Chinese with English abstract).
- Seewald, J. S. , 2003. Organic-inorganic interactions in petroleum producing sedimentary basins, *Nature* , 426 (20): 327—333. doi: 10. 1038/nature02132
- Song, C. C. , Hu, H. Q. , 2002. Thermochemical liquefaction of biomass in high pressure water, *Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition)* , 34(5): 59—62 (in Chinese with English abstract).
- Song, C. C. , Wang, G. , Hu, H. Q. , 2004. Progress in thermochemical liquefaction of biomass, *Acta Energiæ Solaris Sinica* , 25(2): 242—248 (in Chinese with English abstract).
- Sun, H. , Lü, X. Y. , Chen, L. , 2007. Comparison of hydrolysis kinetics of different vegetable oils in near-critical water, *Journal of Chemical Industry and Engineering* , 58 (4): 925—929 (in Chinese with English abstract).
- Tissot, B. P. , Welte, D. H. , 1978. Petroleum formation and occurrence—a new approach to oil and gas exploration, Springer-Verlag, Berlag, Berlin Heidelberg, New York.
- Wang, X. , Duan, P. G. , Dai, L. Y. , 2005. Application of supercritical/near-critical water in organic chemical reactions, *Chemical Bulletin* , 68(53): 1—6 (in Chinese with English abstract).
- Wang, X. F. , Liu, W. H. , Xu, S. C. , et al. , 2006. The thermal simulation experiment of water in the organic matter in the formation of gaseous hydrocarbon evolution, *Advance in Sciences* , 16(10): 1275—1281 (in Chinese with English abstract).
- Wang, X. X. , Wang, G. L. , Cai, J. G. , et al. , 2006. Organic-clay complex and hydrocarbon generation, Petroleum Industry Press, Beijing, 126—134 (in Chinese).
- Wang, Z. M. , Luo, X. R. , Chen, R. Y. , et al. , 2006. Effect and influences of pore pressures on organic matter's maturation, *Advances in Earth Science* , 21(1): 39—46 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Z. P. , Fu, X. T. , Lu, S. F. , et al. , 2001. An analogue experiment of gas generating by crude oil cracking, characters of products and its significance, *Natural Gas Industry* , 21 (3): 12—15 (in Chinese with English abstract).
- Xiong, Y. Q. , Geng, A. S. , Wang, Y. P. , et al. , 2001. The simulation of secondary hydrocarbon generation of kerogen dynamics, *Science in China (Ser. D)* , 31(4): 315—320 (in Chinese).
- Xu, Y. S. , Hou, W. , Zheng, H. F. , et al. , 1995. The particularity of supercritical water and the connotation of study on deep earth's materials, *Advance in Earth Sciences* , 10(5): 445—449 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, R. H. , Zhang, X. T. , Hu, S. M. , 2009. Critical fluids and mineral (rock) interactions in extreme conditions of the Earth interior, *Earth Science Frontiers* , 16(1): 53—67 (in Chinese with English abstract).
- Zheng, L. J. , Qin, J. Z. , He, S. , et al. , 2009. Preliminary study of formation porosity thermocompression simulation experiment of hydrocarbon generation and expulsion, *Petroleum Geology & Experiment* , 31(3): 296—302, 306 (in Chinese with English abstract).
- Zhou, S. X. , Zou, H. L. , Xie, Q. L. , et al. , 2006. Organic-inorganic interactions during the formation of oils in sedimentary basin, *Natural Gas Geoscience* , 17(1): 42—47 (in Chinese with English abstract).
- Zou, Y. R. , Shuai, Y. H. , Kong, F. , et al. , 2004. Experiments on petroleum generation—considerations and outlook, *Petroleum Geology & Experiment* , 26(4): 375—382 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

陈晋阳, 刘桂洋, 金鹿江, 2009. 地球内部水与无机成烃. 地质

- 前缘,16(1):33—40.
- 陈晋阳,张红,郑海飞,等,2006. 高温高压下水中有机质降解过程的原位观测—以干酪根和沥青质为例. 石油实验地质,28(1):73—77.
- 陈晓东,王先彬,1999. 压力对有机质成熟和油气生成的影响. 地球科学进展,14(1):31—36.
- 程克明,王兆云,钟宁宁,等,1996. 碳酸盐岩油气生成理论与实践. 北京:石油工业出版社,139—175.
- 高飞,吕秀阳,2006. 高温液态水中的频那醇重排反应动力学. 化工学报,57(1):57—60.
- 高岗,2000. 油气生成模拟方法及其石油地质意义. 天然气地球科学,11(2):25—29.
- 关德范,王国力,张金功,等,2005. 成烃成藏理论新思维. 石油实验地质,27(5):425—432.
- 何生,何治亮,杨智,等,2009. 准噶尔盆地腹部侏罗系超压特征和测井响应以及成因. 地球科学——中国地质大学学报,34(3):457—470.
- 胡宝群,吕古贤,王方正,等,2008. 水的临界奇异性及其对热液铀成矿作用的意义. 铀矿地质,24(3):129—136.
- 黄志龙,张四海,钟宁宁,2003. 碳酸盐岩生气的热模拟实验. 地质科学,38(4):455—459.
- 姜峰,张友联,杜建国,1996. 油气生成热模拟实验研究进展. 地球科学进展,11(5):453—459.
- 刘宝泉,蔡冰,方杰,1990. 上元古界下马岭组页岩干酪根的油气生成模拟实验. 石油实验地质,12(2):147—161.
- 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.
- 吕秀阳,何龙,郑赞胜,等,2003. 近临界水中的绿色化工过程. 化工进展,22(4):477—481.
- 秦建中,刘井旺,刘宝泉,等,2002. 加温时间、加水量对模拟实验油气产率及地化参数的影响. 石油实验地质,24(2):152—157.
- 宋春财,胡浩权,2002. 生物质秸秆在水中热化学液化研究. 四川大学学报(工程科学版),34(5):59—62.
- 宋春财,王刚,胡浩权,2004. 生物质热化学液化技术研究进展. 太阳能学报,25(2):242—248.
- 孙辉,吕秀阳,陈良,2007. 不同植物油脂在近临界水中水解反应动力学的比较. 化工学报,58(4):925—929.
- 王晓峰,刘文汇,徐水昌,等,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.
- 王行信,王国力,蔡进攻,等,2006. 有机粘土复合体与油气生成. 北京:石油工业出版社,126—134.
- 王炫,段培高,戴立益,2005. 超(近)临界水在有机化学反应中的应用. 化学通报,68(53):1—6.
- 王兆明,罗晓容,陈瑞银,等,2006. 有机质热演化过程中地层压力的作用与影响. 地球科学进展,21(1):39—46.
- 王振平,付晓泰,卢双舫,等,2001. 原油裂解成气模拟实验、产物特征及其意义. 天然气工业,21(3):12—15.
- 熊永强,耿安松,王云鹏,等,2001. 干酪根二次生烃动力学模拟实验研究. 中国科学(D辑),31(4):315—320.
- 徐有生,侯渭,郑海飞,等,1995. 超临界水的特性及其对地球深部物质研究的意义. 地球科学进展,10(5):445—449.
- 张荣华,张雪彤,胡书敏,2009. 临界区流体与矿物和岩石在地球内部极端条件下的反应. 地学前缘,16(1):53—67.
- 郑伦举,秦建中,何生,等,2009. 地层孔隙热压生排烃模拟实验初步研究. 石油实验地质,31(3):296—302,306.
- 周世新,邹红亮,解启来,等,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.
- 邹艳荣,帅燕华,孔枫,等,2004. 油气生成过程实验研究的思考与展望. 石油实验地质,26(4):375—382.