doi:10.3799/dqkx.2015.075

# 影响海相烃源岩热解生烃过程的地质条件

郑伦举<sup>1,2</sup>,关德范<sup>1</sup>,郭小文<sup>3</sup>\*,马中良<sup>1,2</sup>

1.中国石化油气成藏重点实验室,江苏无锡 214151

2.中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所,江苏无锡 214151

3.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

**摘要:**热解生烃实验是研究油气生成机理与定量评价烃源岩生烃潜力的重要方法.烃源岩热解生烃模拟结果不仅与温度、压力和时间等因素有关,而且与地层孔隙水及压实成岩作用等地质因素密切相关.采用高压流体和高压釜(低压水蒸气)两种生烃热模拟方法对低成熟海相二叠统大隆组(P<sub>2</sub>d)黑色泥岩进行了热解生烃实验模拟.对比分析两组实验结果表明地层孔隙热解实验有利于液态油的生成,不利于液态油向气态烃的转化,并极大地提高了干酪根的生油气潜力,显示了高压液态水、流体压力和孔隙空间等地质因素对烃源岩中有机质热成熟生烃反应的重要影响.这种影响可能与高压液态水的近临界特性有关,近临界特性地层水的参与改变了干酪根热力生烃反应的物理化学行为.推断在实际地质温压(100~200℃,30~120 MPa)条件下,烃源岩孔隙中的地层水是一种相对低温高压液态水,具有水的近临界物理化学特性,因此高压流体生烃热模拟实验与实际地层情况更为接近,能更有效地评价烃源岩生烃潜力.

关键词: 生烃热模拟;高压液态水;流体压力;孔隙空间;生烃潜力;石油地质;烃类. 中图分类号: P618.13 文章编号: 1000-2383(2015)05-0909-09 收稿日期: 2014-10-10

# Key Geological Conditions Affecting Pyrolysis Experiments of Marine Source Rocks for Hydrocarbon Generation

Zheng Lunju<br/>1.2, Guan Defan<sup>1</sup>, Guo Xiaowen<sup>3 \*</sup>, Ma Zhongliang<br/>1.2

1. Key Laboratory of Petroleum Accumulation Mechanisms, SINOPEC, Wuxi 214151, China

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

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

Abstract: Hydrocarbon generation simulation experiment (pyrolysis) is important for studying petroleum generation mechanisms and quantitatively estimating hydrocarbon generation potential of source rocks. The simulation experiment results not only depend on the temperature, pressure and duration, but also on the pore fluid, source rock compaction. In this paper, marine black mudstone with low maturity from the Permian Dalong Formation ( $P_2d$ ) is used for hydrocarbon generation simulations with two types of high-pressure liquid water and low-pressure water steam. The results show that the high-pressure liquid water can increase the organic matter petroleum generation potential greatly, enhancing oil generation and retarding the transformation from oil to gas, suggesting important influence of geological factors such as high-pressure liquid water, fluid pressure and pore space on the hydrocarbon generation of the source rocks. The increase of the petroleum generation potential is due to the fact that the physicochemistry reaction of the kerogen is greatly enhanced at the pressure and low-temperature liquid water in the pore space of the source rocks is of the high-pressure and low-temperature liquid water in the subsurface temperature (100-200 °C) and pressure (30-120 MPa) conditions, which has the properties of near-critical water. Therefore, the hydrocarbon generation simulation experiment (pyrolysis) with high-pressure liquid water is more close

作者简介:郑伦举(1966-),男,高级工程师,博士,从事油气地球化学和石油地质实验研究.E-mail: zhenglj.syky@sinopec.com \* 通讯作者:郭小文,E-mail: cuggxw@163.com

引用格式:郑伦举,关德范,郭小文,等,2015.影响海相烃源岩热解生烃过程的地质条件.地球科学——中国地质大学学报,40(5):909-917.

基金项目:国家重点基础研究发展计划"973"项目(No.2005CB422102);国家自然科学基金项目(No.41302110);中国石化科技开发部项目 (No.P11060).

to the actual geological conditions than that of the low pressure water steam and could be used to estimate hydrocarbon generation potential of source rock more effectively.

Key words: pyrolysis simulation experiment; high-pressure liquid water; fluid pressure; pore space; hydrocarbon generation potential; petroleum geology; hydrocarbon.

## 0 引言

自干酪根热降解晚期生油学说提出以来,Tissot and Welte(1978)利用未熟和低熟烃源岩热解生 烃实验所得到产烃率曲线和动力学参数成为了评价 烃源岩生烃潜力的重要手段.烃源岩中有机质的生 烃反应发生在一个极其复杂的系统中.生烃演化的 实际地质条件包括:(1)有限孔隙空间中的液态地层 水和矿物介质;(2)演化在相对低温(100~200℃)、 高孔隙流体压力(30~120 MPa)、静岩压力(60~ 200 MPa)等因素直接或间接作用下进行.沉积有机 质的热成熟和生烃作用是烃源岩中有机质经过热演 化转变成油气的一种化学反应,这种化学反应除了 与干酪根的类型和有机质数量有关外,还与温度、上 覆地层压力、孔隙流体压力、流体介质性质和赋存状 态、孔隙空间大小等一系列反应边界条件有关.现有 的各种热解生烃实验主要是在含水、相对较低的流 体压力、较大的空间以及高温条件下进行的,这些实 验方法相当于把烃源岩放在一个很大的容器中进行 热降解化学反应,其主要强调的是热降解过程,而忽 视了生烃空间、孔隙流体压力、高压液态水等地质因 素对化学反应的影响.已有的热解生烃模拟实验有 的考虑了地层水在生烃过程中的作用(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), 有的甚至考虑了液态水对有机质生烃反应的影响 (陈晋阳等, 2006; Carr et al., 2009; 郑伦举等, 2009).但上述实验均没有综合考虑高压液态水和地 层压实条件下的有限空间对热解生烃反应的影响. 笔者分别采用自制的地层孔隙(formation pore space,简称 FPS)热解生烃模拟实验仪和密闭高压 釜(closed pyrolysis system,简称 CPS)热解生烃模 拟两种不同的实验仪器对二叠统大隆组(P2d)黑色 泥岩进行热解生烃模拟实验.FPS 热解生烃模拟仪 所进行的为高压液态水、地层压实条件下的有限空 间热解生烃模拟.CPS 所进行的热解生烃模拟条件 为:(1)水以水蒸汽状态参加反应;(2)孔隙流体压力 为蒸汽压;(3)反应空间远大于烃源岩孔隙空间.通 过模拟结果的对比,可知烃源岩孔隙空间中高压液

态水对沉积有机质成烃演化过程的影响,此研究将 对烃源岩生烃潜力评价和成烃机理方面的认识具有 重要意义.

### 1 样品与实验

实验样品取自四川磨刀崖一矿山梁剖面,为上 二叠统大隆组( $P_2d$ )的黑色泥岩.测得样品总有机碳 含量(*TOC*)为12.36%,氯仿沥青"A"为0.40%,镜 质体反射率( $R_o$ )为0.56%,属于低成熟阶段.岩石热 解测试结果显示残留烃( $S_1$ )为0.92 mg/g,热解烃 ( $S_2$ )为45.15 mg/g,氢指数(*HI*)为365 mg/g,岩石 热解峰温 $T_{max}$ 为433℃,反应烃源岩有机质类型为 Ⅱ<sub>1</sub>型.

热解实验所用的仪器是中国石化无锡石油地质 研究所自行研制的 FPS 热解生烃模拟实验仪和 CPS 热解生烃模拟实验仪.FPS 热解生烃模拟实验 仪的原理结构见图 1a,其主要由高压反应釜、液压 控制系统、箱式电加热炉、气液分离器、各种阀门等 部件组成.该仪器进行烃源岩热解生烃实验具有以 下特点:(1)压制或钻取直径为 3.5 cm,质量为 5~ 150g的圆柱体原样,尽量保留样品的原始孔隙结 构、组成和有机质赋存状态;(2)圆柱体原样被整体 密封在高压反应釜体中,通过油缸对岩心样品施加 最高可达 180 MPa 的静岩压力进行压实,其间通过 一根内径很小的管道与产物收集部分连通,因此密 闭热解生烃反应是在与实际岩石孔隙空间接近的反 应空间中进行的;(3)高压反应釜中样品的孔隙流体 通过高压泵与中间活塞容器连接,可以增压至最高 为150 MPa的流体压力.CPS 热解生烃模拟实验仪 的结构见图 1b,其主要由热解高温高压反应釜、管 式电加热炉、温度变送器、高温熔体压力传感器和气 液产物收集系统组成.高压反应釜容积为 500 mL, 其使用粉碎至 180~425 µm 的颗粒样品,只能承受 低于20 MPa 的流体压力,不能对样品施加静岩压 力进行压实,加入样品后,剩余空间大约为450 mL, 大于岩石的孔隙体积.

目前国内采用热解模拟生烃的方法主要有两 种,一种是采用对干燥的样品直接加热的方式,没有



图 1 两种热解生烃模拟实验仪的原理结构示意

Fig.1 The principle sketch of the two physical simulation apparatus for the hydrocarbon generation 图 1a;FPS 热解生烃模拟实验仪;1.液压控制系统;2.温度传感器;3.高压反应釜;4.油缸 A;5.油缸 B;6.箱式电热炉;7.四通阀;8.压力传感器; 9.高压气动阀;10.二位三通电磁阀;11.减压阀;12.气瓶;13.气液分离器;14.冷阱;15.真空表;16.电动阀;17.储气室;18.活塞容器;19.截止阀; 20.高压器;21.真空泵;22.压力表;23.三通阀.图 1b;CPS 热解生烃模拟实验仪;1.箱式电热炉;2.样品;3.传感器探头;4.高压反应釜;5.温度传 感器;6.压力传感器;7.四通阀;8.截止阀;9.真空泵;10.气液搜集器;11.杜瓦瓶冷阱;12.气体定量瓶;13.高低瓶;14.排水集气瓶;15.控制器

表1 两种不同模拟方式的实验边界条件

Table 1 Experiments boundary conditions for the two types of pyrolysis simulation experiments

模拟方式	模拟温度(℃)	恒温时间(h)	静岩压力(MPa)		流体压力(MPa)		加水量(mL)		生烃空间(mL)	
序号			FPS	CPS	FPS	CPS	FPS	CPS	FPS	CPS
1	250	48	43	0	19.8	5.9	21	10	21	450
2	275	48	47	0	22.7	_	21	_	21	_
3	300	48	58	0	27.4	8.6	21	10	21	450
4	325	48	66	0	30.6	11.8	20	10	21	450
5	350	48	71	0	34.5	13.4	19	10	21	450
6	370	48	75	0	37.9	17.1	17	10	21	450

考虑孔隙流体压力以及水对生烃的影响;另外一种是 采用加水生烃的方式,但此方法没有考虑孔隙流体压 力、生经空间以及水的相态对生经的影响.笔者采用 的两种热解模拟实验方法如下:(1)FPS 热解生烃模 拟实验.实验在封闭条件下进行,升温速率为 1℃/min,恒温 48 h,为了避免出现水的超临界状态, 热解温度选择在 250~370 ℃,孔隙流体由纯水及烃 源岩生成的产物组成.在 FPS 热解实验过程中,水充 满了整个圆柱体原样的孔隙空间,孔隙流体压力与烃 源岩在一定埋深处的地层压力接近,由于同时考虑了 与地质条件相近的上覆静岩压力对样品进行的压实 作用,因此热解生烃反应空间与孔隙空间接近,实验 中采用直接钻取或压制小岩心柱体样品,尽量保留了 样品的矿物组成结构和有机质赋存状态.(2)CPS 热 解生烃模拟实验.在500 mL 高压反应釜中装入100 g 岩石样品后,高压釜中还残留较大的反应空间,因此 CPS 实验过程中由水蒸气和生成的气体物质形成的 流体压力远小于实际地质条件下的地层压力,一般低 于 20 MPa.实验过程中升温速率和 FPS 实验相同,没 有施加上覆静岩压力对样品进行压实作用,与岩石中 有机质相接触的是低压水蒸汽,两种热解生烃实验方

法选择的实验条件见表 1.

### 2 结果与讨论

#### 2.1 两种热解实验条件下气体产率及其演化特征

两种热解生烃实验气体组分的色谱分析结果表 明热解气体主要由  $H_2$ 、 $N_2$ 、 $CO_2$ 等无机气体和从  $C_1$ 到  $C_5$ <sup>+</sup> 重烃气及少量的烯烃气体组成(表 2).在相同 热解温度下对比分析 CPS 与 FPS 两种实验的气体 组成可知,前者具有无机气体含量高,烃类气体含量 相对较低,不饱和乙烯、丙烯和丁烯含量高,重烃气 体含量低的特点.由  $C_1/(C_1-C_4)$ 确定的不同热解温 度条件下的气体干燥度变化较大,变化为 0.50~ 0.88,这表明烃源岩有机质在两种热解实验条件下 所经历的热解作用有较大的差异,这种差异可能与 水的相态有关.

表3给出了两种热解实验所得到的气体产率和 油产率,结果表明两种热解实验条件下所得到的气 体产率在热解温度相同时也存在明显的差异.热解 温度为250~370℃,*R*。在0.58%~1.36%时,CPS 热解实验所得到的H<sub>2</sub>产率是FPS热解实验所得的

#### 表 2 两种热解实验条件下气体组分数据

Table 2 Gas components for the two types of pyrolysis simulation experiments

	热解温度(℃)													
热解方式	250		275	300		325		350		370				
	FPS	CPS	FPS	FPS	CPS	FPS	CPS	FPS	CPS	FPS	CPS			
$H_2$	0.49	73.94	11.67	14.46	76.76	9.83	53.56	0.78	43.95	0.42	39.81			
$\rm CO_2$	3.89	14.79	32.47	30.65	11.22	34.34	27.33	23.05	26.99	22.65	26.55			
$\mathrm{CH}_4$	0.31	5.62	15.33	30.56	8.95	30.13	10.42	42.55	13.77	43.19	16.74			
$C_2  H_6$	0.03	0.50	2.10	14.21	0.62	14.33	4.46	21.33	7.13	20.16	7.65			
$C_2  H_4$	0.00	0.16	0.03	0.01	0.22	0.01	0.13	0.01	0.10	0.00	0.05			
$C_3 H_8$	0.01	0.14	0.98	4.14	0.18	4.85	1.68	7.83	3.42	8.45	4.34			
$C_3 H_6$	0.01	0.09	0.05	0.02	0.11	0.03	0.29	0.02	0.39	0.02	0.22			
$i\mathrm{C}_4\mathrm{H}_{10}$	0.00	0.01	0.13	0.36	0.01	0.57	0.19	0.91	0.49	1.08	0.69			
$n C_4 H_{10}$	0.00	0.03	0.27	0.68	0.03	1.50	0.51	1.86	1.14	2.19	1.67			
$C_4  H_8$	0.00	0.01	0.02	0.00	0.01	0.01	0.07	0.01	0.13	0.01	0.11			
$i \operatorname{C}_5 \operatorname{H}_{12}$	0.00	0.00	0.06	0.08	0.01	0.34	0.11	0.30	0.24	0.37	0.42			
$n C_5 H_{12}$	0.00	0.01	0.05	0.04	0.01	0.36	0.14	0.23	0.32	0.27	0.51			
$C_6$ +	0.00	0.03	0.06	0.01	0.04	0.30	0.25	0.05	0.65	0.06	0.55			
$C_1/(C_1-C_4)$	0.85	0.85	0.80	0.61	0.88	0.57	0.57	0.57	0.50	0.57	0.51			

#### 表 3 两种热解实验气体与沥青产率值

Table 3 Gas and bitumen generation rates in the two types of pyrolysis simulation experiments

热解温度(℃)	$R_{\circ}(\%)$		CO <sub>2</sub> 产率 (mL/g)		H2 产率 (mL/g)		烃气产率 (mg/g)		沥青/油产率 (mg/g)	
	FPS	CPS	FPS	CPS	FPS	CPS	FPS	CPS	FPS	CPS
250	0.58	0.61	1.25	1.89	0.28	12.38	0.18	1.15	68.06	13.53
275	0.62	_	1.16	—	0.42	_	0.63	_	102.79	_
300	0.75	0.78	0.90	2.26	0.42	15.44	1.53	1.69	207.06	65.18
325	0.84	0.96	3.04	18.36	0.87	35.98	5.24	14.24	361.39	215.65
350	1.02	1.15	9.14	32.89	0.31	53.57	33.19	43.72	376.56	161.37
370	1.21	1.36	10.92	56.54	0.20	84.79	41.21	91.13	358.44	95.36







H<sub>2</sub> 产率的几十至几百倍,前者最高可达 84.79 mL/ g,后者最高仅为 0.87 mL/g(图 2).在 CPS 实验气体 组成中,H<sub>2</sub> 摩尔百分含量也非常高,其含量为 39.81%~73.94%,造成这种高H<sub>2</sub>含量的一种可能 原因是由于没有高压液态水存在,部分有机质在水 蒸气介质中进行高温热解生烃反应时产生了较强的 "焦化作用". 直链烷烃中 C-C 的键能为 360~ 380 kJ/mol,C-H 的键能为 410~440 kJ/mol, 而 CH3-C6H5的键能为 426.8 kJ/mol,与直链烷烃中 C-H 的键能相当,这就意味着要断开芳环上的直链 烷烃基团,所需要的能量与打开直链烷烃中 C-H 的 能量相当.在实验室人工高温短时间内进行的烃源 岩有机质热解实验过程中,250~370℃的高温不仅 加快了有机质的热解生烃反应速率,由于 CPS 实验 所设置的反应条件与地下生烃反应条件相差甚远, 其同时也改变了有机质热解生烃反应的途径与方 向,这种改变可能比 FPS 实验表现得更加明显.也 就是说 CPS 实验条件下的高温更容易导致沉积有 机质中 C-H 键的断裂,生成了更多的"焦炭"和 H<sub>2</sub>, 增加了 H<sub>2</sub> 产率,降低了油产率(图 3).在 CPS 热解 生烃实验中,H₂产率与烃类气体的产率具有很好的 正相关关系,而在 FPS 热解实验中,H<sub>2</sub> 产率基本保 持不变,其与烃气产率没有关联性,这也反映了两种 热解方式中存在不同的热解生烃反应机理.



图 3 两种热解实验烃气产率与 R。关系曲线



表 3 和图 4 为两种热解实验所得到的 CO<sub>2</sub> 产 率与R。之间的关系.在相同热解温度下,CPS 热解 实验所得到的 CO<sub>2</sub> 产率也大于 FPS 热解实验,且 在 R。大约在 0.75%存在一个分界点,这可能与中 间过渡产物(大分子沥青)向油气转化有关.两种热 解实验 CO<sub>2</sub> 产率的不同也说明随着温度的增加干 酪根在水蒸汽与高压液态水这两种介质中向油气的 转化过程与速率存在较大差异,其本质上是由于 C-C、C-O和C=O键的形成与断裂方式不同造成 的.两种热解实验的 CO2 产率与烃气产率之间均存 在明显的正相关性(图 2 和图 4),这种相关关系为 水参与生烃反应提供了证据.在加水热解实验条件 下,干酪根及其所生成的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 子烃气转化过程中的必然产物,其中一种可能的反 应就是羰基加水生成羧酸,再脱水生成 CO<sub>2</sub>、烃气 和水.而 H<sub>2</sub> 并不是沉积有机质在地质条件下热解 生烃反应的必然产物,只是人工高温热解条件下由 于提高了反应温度改变了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.CPS 热解模拟实验还存在一个可能的副反应, 那就是高温水蒸汽与干酪根之间的反应,即水蒸气 与炽热的焦炭反应生成 CO、H2 与 CO2.CO2 碳同 位素结果表明模拟实验生成的 CO<sub>2</sub> 具有有机与无 机混合来源(高岗等,1995),而在 FPS 模拟实验中, 由于水处于高压液态(或超临界态),可极大地抑制 水蒸汽与干酪根之间的反应发生,因而导致 CPS 热 解实验的 CO<sub>2</sub> 产率要高于 FPS 热解实验.

表 3 和图 2 为两种热解实验条件下不同热解温度的烃气产率与成熟作用之间的关系.在 *R*。<0.9%时,也就是热解温度低于 325 ℃时,两种热解实验方



Fig.4 Relationship between the  $CO_2$  production and  $R_o$  for the two types of pyrolysis simulation experiments

式所得的烃气产率差异不大.随着热成熟作用的增 加,在沥青/油向烃气的转化阶段,CPS 热解实验所 得到的烃气产率都大于 FPS 热解实验的烃气产率, 这种差异可能是由于水的相态不同、有机质热解转 化的反应机理不同造成的.尽管笔者还不是很清楚 这种反应机理,但可以肯定的是水不仅自始至终参 与了干酪根向液态油和气体的转化,而且不同相态 的水在这种转化过程中所起到的作用和反应机理也 不同.王晓峰等(2006)在加水(水蒸汽)与不加水(干 热体系)对比热解实验中也证实了水参与了油向烃 气转化的化学反应,且增加了 CO2 和 H2 的产率, 同时在一定程度上增加了烃类的产率,特别是在高 演化阶段明显增加了甲烷的产率.但在本文提到的 两种热解生烃对比实验中,液态水的参与并没有使 气态烃、CO。以及 H。的产率增加,而是获得了较高 的沥青/油产率,抑制了液态烃向气态烃的转化(表 3).而在水蒸汽介质中,3种主要气态物质的产率均 较高,沥青/油的产率明显偏低,且H2产率的增加 与沥青/油产率的减少是密切相关的,其很可能是高 温导致 C-H 键断裂生成 H<sub>2</sub> 造成的结果, 而 C-H 键 的断裂对生油是一种损失,而且是在地下有机质热 解生烃反应中难以发生的化学反应.

### 2.2 两种热解实验条件下成熟作用与残余生烃潜 力特征

笔者对两种热解体系下热解模拟实验所得到的 固体残样进行了干酪根 R。测定和岩石热解分析 (表 4).图 5显示了两种热解实验方式热解温度与 R。之间的对应关系.两种热解实验条件下的 R。值 均随热解温度的升高而增加,然而在同一热解温度 时都是 CPS 热解实验的 R。值大于 FPS 热解实验 的 R。值.二者的 R。绝对差值在 0.02%~0.15%,形 两种执解实验固体残样尝石执解参数

± 4

				1	<b>X</b> • • • • •			×1+1-1	10 TOT 9 3	**				
	Tal	ble 4 R	ock pyrc	olysis dat	a for the	residues	s in the 1	two type	s of pyr	olysis sin	nulation	experime	ents	
温度(℃)	$R_{o}(\%)$		$S_1(mg/g)$		$S_2(mg/g)$		$T_{\max}$ (°C)		<i>PC</i> (%)		TOC(%)		HI(mg/g)	
	FPS	CPS	FPS	CPS	FPS	CPS	FPS	CPS	FPS	CPS	FPS	CPS	FPS	CPS
250	0.58	0.61	1.79	1.35	39.78	40.25	437	435	3.47	3.42	12.32	12.04	323	334
275	0.62	1.20	_	40.94	_	435	_	3.52	_	11.98	_	342	_	_
300	0.75	0.78	2.42	0.40	32.65	37.96	439	437	2.93	3.24	10.31	11.85	317	320
325	0.84	0.96	3.08	4.51	29.58	30.13	439	440	2.74	2.91	9.39	11.7	315	258
350	1.02	1.15	6.64	3.19	18.08	14.19	441	451	1.67	1.46	11.59	10.95	156	130
370	1.21	1.36	5.77	1.97	10.23	5.90	441	458	1.34	0.67	10.57	10.54	97	56





for the two types of pyrolysis simulation experiments

成这种差异的一种可能原因是:水蒸汽介质会导致 C-H键断裂,加快了干酪根的缩聚作用.而在 FPS 热解实验条件下,有限的生烃反应空间中的高压液 态水具有近临界水的物理化学特性,其可促进固态 干酪根向液态烃的演化,并导致较高的流体压力,抑 制了干酪根的缩聚作用,阻止了高温导致的 C-H 键 断裂,进而延迟了镜质体的热成熟作用(Lewan, 1997,1998).

表4是两种热解实验条件下热解生烃实验后残 留固体样品的 TOC 和岩石热解数据.随着热解温度 的升高,两种热解实验方法所得到的残留岩石热解 参数变化趋势是相似的,但数值大小不同.表征烃源 岩残留生烃潜力的参数 S<sub>2</sub>、HI 与有效碳含量(PC) 均随热解温度的升高而下降,但两种热解实验所得 到的残留生烃潜力却存在一定的差异,其主要表现 在主要生油阶段(R。为 0.75~1.20%),FPS 热解实 验已经生成的油不仅比 CPS 热解实验的要高(图 6 和表 3),而且残留的有效碳和生烃潜力也比 CPS 热 解实验的要高.这不仅与高压液态水提供的 H<sup>+</sup> 和 OH<sup>-</sup>离子参与了干酪根的热解生烃反应有关,更有 可能与高温水蒸汽介质导致干酪根发生了较强的



图 6 两种热解实验加热温度与固体残渣氢指数关系

Fig.6 Relationship between the pyrolysis temperature and Hydrogen index for the two types of pyrolysis simulation experiments

### "焦化作用"有关.

### 2.3 两种热解实验条件下热解油产率及其演化特征

两种热解实验条件下油产率与热成熟作用的关 系如表 3 和图 7 所示.随温度和热成熟作用的增加, 两种热解实验所得的油产率具有以下不同:(1)两者 产率值差异较大,FPS 热解实验的油产率是 CPS 热 解实验的 1.5~3.5 倍,总体上这种差距在生油窗内 随着烃源岩热演化程度的增加而增加.这种差异可 能暗示了:利用现今广泛使用的岩石热解法和 CPS 热解生烃法等热解实验方法得到的产烃率曲线所评 价的烃源岩生油潜力远低于在实际地质条件下烃源 岩的生油潜力.(2)尽管总体上烃源岩生油产率均显 现出先增加后降低的变化趋势,但变化速率略有不 同.这种油产率演变过程的差异表明在 FPS 热解实 验条件下高压液态水有利于液态烃的生成和保存, 抑制了液态烃向气态烃的转化.此研究结果说明采 用CPS热解实验方法评估石油资源量可能比实际 情况偏低很多.

#### 2.4 讨论

有关水对烃源岩中油气形成的影响,学者们已



图 7 两种热解实验沥青/油产率与镜质体反射率的关系

Fig. 7 Relationship between the bitumen/oil generation rate and  $R_{\circ}$  for the two types of pyrolysis simulation experiments

开展了大量的研究工作(Lewan,1997,1998;周世新 等,2006;陈晋阳等,2009),并逐渐认识到水能促进 沉积有机质的热解生烃作用,并为烃类及其演化产 物提供氢和氧;同时他们对水参与生烃反应的机制 和水作为增压介质对生烃过程的影响也进行了广泛 的研究和探讨.关于水对生烃与排烃的影响,Helgeson et al.(1993)认为可能与有机质的水解歧化反应 有关.Seewald(2003)认为水参与了生烃过程中的一 系列化学反应,比如烯烃与水反应生成烷基醇,烷基 醇再脱 H<sub>2</sub> 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.Carr et al. (2009)认为水压延迟了油与气的生成,且对生气的 延迟作用比生油更显著.笔者通过对比两种热解实 验结果认为,在地下油气生成过程中,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),来对烃源岩中沉积有机质的生烃反 应与热成熟作用产生影响.FPS 中的地层水实际上 是一种相对低温高压压缩的液态水,其具有较高的 密度、较大的离子积常数、较低的介电常数等近临界 水特性.增加流体压力能提高水的离子积常数、压力 和温度,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 时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受到无机矿物表 面的吸附作用,也可以离解成 H<sup>+</sup>和 OH<sup>-</sup>,进一步 增加水的离子积常数(王行信等,2006).

正是由于在实际地层温度和压力条件下,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.已 有研究表明干酪根中含有大量的羧基、羟基、脂基、 羰基以及含氮含硫基团,这说明在生油阶段具有近 临界特性的地层水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.(1)在低熟-未熟阶 段,一定温度范围内的高压液态地层水能电离出大 量的 H<sup>+</sup> 和 OH<sup>-</sup>,其首先与干酪根中的不饱和基团 生成高分子羧酸,这是一个能量缓慢积聚的过程.随 着干酪根被大量水解,不溶的有机质变成了"氯仿" 等可溶的有机质.在未熟一低熟烃源岩中,"氯仿"是 普遍存在的,如在 Green River 页岩的抽提物中约 占 20%.(2)在成熟生油阶段,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 中间过渡大分子有机物发生重排、脱水、脱羧、缩合 和异构化反应分解生成烃类物质——大分子的碳氢 化合物,同时释放出水、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S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<sup>+</sup> 直接参与了反应,从而 导致干酪根中的有机碳通过缩聚反应向小分子油气 的转化.(3)在高过成熟阶段,干酪根本身的生油能 力已经很低,但尚具有一定的生气能力,此时主要发 生相对较大分子的烃类物质在一系列无机矿物的催 化作用下进一步热裂解和缩聚成小分子烃气和烃类 物质"焦炭化"的反应.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 促使了烃类热裂解反应的进行.综上所述,在孔隙空 间中的高压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,但有关高压液态水参与有机 质生烃反应的详细机理,尚需更加直接的实验与地 质证据加以论证.

### 3 结论

两种热解实验结果表明,相对于水蒸气状态的 CPS 热解实验而言,在 PVT-t-L 共同控制条件下的 FPS 热解实验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,并极大地提高了干酪根的 生油气潜力,显示了高压液态水、流体压力、孔隙空 间等地质因素对烃源岩中有机质生烃反应与热成熟 作用的重要影响.这种影响可能与高温高压液态水 的近临界特性密切相关,近临界水具有较大的离子 积常数,可以提供更多的 H<sup>+</sup>和 OH<sup>-</sup>,加速有机质 自由基反应,有利于 C-C 键的形成与断裂.由此笔者 推断地下沉积有机质的生烃反应可能并不是单一的 "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.

研究者在实验室利用热解实验认识高压水系统 (如地质盆地)中的生烃作用和评价烃源岩的生油气 潜力时,必须充分考虑到温度、时间、静岩压力、流体 压力、孔隙空间、高压地层水、压实作用等实验条件 与地质边界条件对油气生成过程的影响.只有在考 虑了多种边界条件下所进行的热解实验获得的产烃 率曲线和生烃动力学参数才可能更加合理、有效地 用于评价烃源岩生油气潜力.

#### 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(1):17-26. doi:10.1144/135 4-079309-797
- 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. In Situ 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).
- 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).
- Gao, G., Gang, W. Z., Hao, S. S., 1995. An Approach to the Genesis of Carbon Dioxide from the Thermal Hydrolysis Modelling Experiment of Carbonate Source Rocks. *Experimental Petroleum Geology*, 17(3):210-213 (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 Ac*ta, 57(14): 3295 - 3339. doi: 10.1016/0016 - 7037(93) 90541-4
- 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).
- 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

- 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(6663):164-166.doi:10. 1038/34391
- 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).
- 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 (6964):327-333.doi:10.1038/nature02132
- Tissot, B. P., Welte, D. H., 1978. Petroleum Formation and Occurrence: A New Approach to Oil and Gas Exploration.Springer-Verlag, New York.
- Wang, X.F., Liu, W. H., Xu, Y.C., et al., 2006. The Thermal Simulation Experiment of Water in the Organic Matter in the Formation of Gaseous Hydrocarbon Evolution. *Progress in Natural Science*, 16(10): 1275-1281 (in Chinese).
- 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).
- 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).

### 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.地学 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.

- 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.
- 高岗,刚文哲,郝石生,1995.碳酸盐烃源岩加水热模拟实验 中二氧化碳成因探讨.石油地质实验,17(3):210-213.
- 姜峰,张友联,杜建国,1996.油气生产热模拟实验研究进展. 地球科学进展,11(5):453-459.
- 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.
- 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.

- 王晓峰,刘文汇,徐永昌,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.
- 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.

### 《地球科学——中国地质大学学报》

2015年6月 第40卷 第6期 要目预告

安徽庐江泥河铁矿床蚀变一矿化作用及元素迁移规律	使用纳米碳酸钙降低低孔低渗煤层气储层伤害	谷	穗等
内蒙古红岭铅锌矿床成矿流体地球化学特征及矿床成因	安徽庐江泥河铁矿床蚀变一矿化作用及元素迁移规律	江满	;容等
青海阿尼玛卿蛇绿混杂岩带西段哥日卓托杂岩体年代学、地球化学及 Hf 同位素	内蒙古红岭铅锌矿床成矿流体地球化学特征及矿床成因	李剑	锋等
淮北煤田现今地温场特征及大地热流分布	青海阿尼玛卿蛇绿混杂岩带西段哥日卓托杂岩体年代学、地球化学及 Hf 同位素	刘金	龙等
珠江口盆地惠州凹陷古近纪多幕裂陷旋回的沉积物源响应 ····························· 王 维 龙门山晚新生代地表剥蚀量的定量估算 ····································	淮北煤田现今地温场特征及大地热流分布	彭	涛等
龙门山晚新生代地表剥蚀量的定量估算 ····································	珠江口盆地惠州凹陷古近纪多幕裂陷旋回的沉积物源响应	王	维等
兴凯地块南部花岗岩年代学、地球化学及 Hf 同位素特征	龙门山晚新生代地表剥蚀量的定量估算	王	岩等
	兴凯地块南部花岗岩年代学、地球化学及 Hf 同位素特征	敬海	鑫等