

泥灰岩的生、排烃模拟实验研究^①

王兆云¹ 程克明¹ 张柏生² 范 璞²

¹ (石油天然气总公司北京研究院, 北京 100083)

² (中国科学院兰州地质研究所, 兰州 730000)

提 要 本文采用加水热模拟实验方法对东濮凹陷卫城地区下第三系低熟泥灰岩进行了生、排烃模拟实验研究,重点分析了液态产物(热解油、沥青 A、沥青 C)的特征及演化规律。热解油中轻质烃(C₆—C₁₄)占有重要的地位,其相对含量随演化程度的增高变化特征是从大到小然后再增大,轻质烃的准确定量为评价泥灰岩的生油量提供了重要参数;热解油、沥青 A、沥青 C 三者的产率及组成变化的对比研究反映了泥灰岩(碳酸盐岩)中不同赋存状态有机质对成烃的贡献以及排烃机制。

关键词 生、排烃模拟实验 生、排烃机制 热解油 轻质烃

第一作者简介 王兆云 女 28 岁 博士 有机地球化学

1 样品与实验

1.1 样品及实验条件

样品选自东濮凹陷卫城地区卫 20 井的一段岩心,层位 Es₃,属于低成熟(R₀=0.64%, T_{max}=431℃),有机碳 4.75%,碳酸盐含量 46.23%,S₁、S₂分别为 0.66mg/g 和 23.86mg/g,氢指数和氧指数分别为 502mg/g·C_{org}和 39mg/g·C_{org},干酪根的 H/C、O/C 原子比分别为 1.493 和 0.054,属于 I 型干酪根。

在设计实验方案和选择实验条件时,笔者遵循的原则是尽可能的与自然演化的实际情况相近,国内外众多的模拟实验研究^[1,2,3,4,5]结果表明低温长时间加水热模拟实验方法是目前最理想的模拟实验方案,因其模拟实验体系和实验结果与自然演化的最为接近,为此笔者采取了这种实验方案。模拟温度从 300℃开始,每上升 10℃为一温阶,最高温度 360℃(水的临界温度为 374℃),以确保实验体系为同一类型(有水介质的参与下进行实验)。模拟时间 3 天,目的是使我们的资料与国外的资料可进行横向对比。

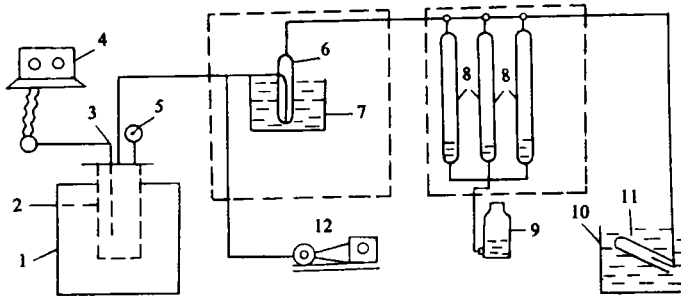
1.2 实验装置及实验过程

实验装置主要由三部分组成(图 1),高压釜及温控仪、液态产物的收集系统、气态产物的定量与收集系统。液态产物的收集技术是本实验的关键技术,因热解油的收集是在 290—300℃温度下完成的,此时仅水的饱和蒸气压就有 8.89MPa,虽然已有学者^②在无水热解实验中使用了这套冷凝装置收集热解油,但在加水热解实验中尚未见这方面的报道。由于本次

① 国家八五攻关 85-102-02-07 项目成果之一。

② 程克明等,1989,烃源岩成烃过程热压模拟实验研究(“七、五”国家重点科技攻关项目成果报告)。

实验较为成功,实现了过去的大多数加水实验往往无法计量的 C_8-C_{14} 轻质油的准确定量与收集,取得了 C_3-C_{14} 轻质油馏份,其产率及组成变化的研究不仅为油气生、排机制的探讨奠定了基础,而且为生油层定量评价提供了重要参数。



1. 管式加热炉 2. 温压釜 3. 热电偶 4. 自动控温仪 5. 压力表 6. 油、水冷凝管
7. 保温杯(内装无水乙醇和液氮混合液) 8. 双臂计量管 9. 饱和食盐水瓶 10. 玻璃缸 11. 取样瓶 12. 真空泵
图1 实验装置示意图

Fig. 1 Sketch of the simulation experiment instrument

实验过程主要分为以下4步:①样品用蒸馏水洗净后,在 50°C 下烘干,然后粉碎至 16—80 目,准确称取适量(30g,视有机碳含量高低)准备好的样品放入釜内,加入过量的蒸馏水(据气态方程 $PV=nRT$ 计算),盖密封后抽真空至负压,在设定温度下恒温 72 小时后切断电源,自然冷却至 $290-300^{\circ}\text{C}$,准备进行气、液产物的定量与收集工作;②热解油和水是通过冷凝管被冷却下来的,所以实验成败的关键是要绝对控制气体的流速和不断地向保温桶中加液氮且快速搅拌,以保证水蒸汽及 C_8 以上的液态烃全部冷凝下来,待气体放完后,取下冷凝管,自然融化后将其中混合物倒入分液漏斗,用乙醚萃取其中的热解油,经多次分离完全后,热解油的乙醚萃取液倒入称量好的称量瓶内,放入通风橱内待乙醚自然挥发干净后,再次称量,称量瓶的前后差值即为热解油的重量;取少量用乙醚溶解后做液相色谱分析;③气体部分用双臂计量管计其体积后,用排水取气法或气袋收集足量的气体做组分分析(HP5580A 型气相色谱仪)。④残渣自釜内取出后进行氯仿沥青 A 和沥青 C 的抽提和干酪根的制备工作。

2 实验结果与讨论

2.1 固态产物干酪根的演化特征

各温阶干酪根的镜质体反射率值分别为 0.64% (原样)、 0.83% (300°C)、 0.91% (320°C)、 1.02% (330°C)、 1.25% (350°C)和 1.76% (360°C)。干酪根的元素组成在范氏图上的演化轨迹如图 2 所示,符合 I 型干酪根的演化途径,反映模拟演化过程与自然演化过程的一致性。

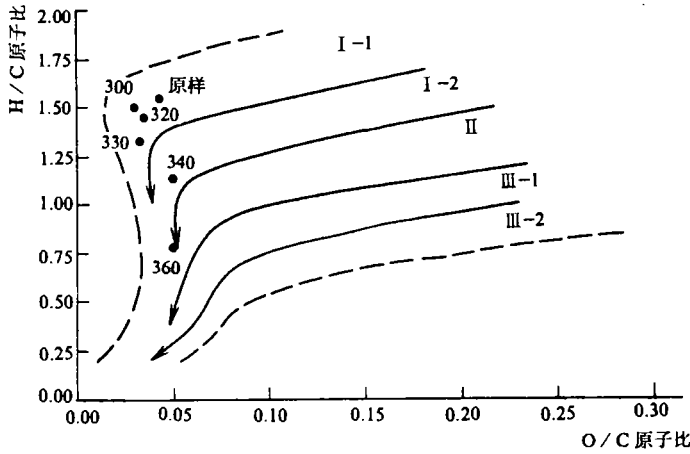


图 2 模拟实验样品在范氏图上的演化轨迹

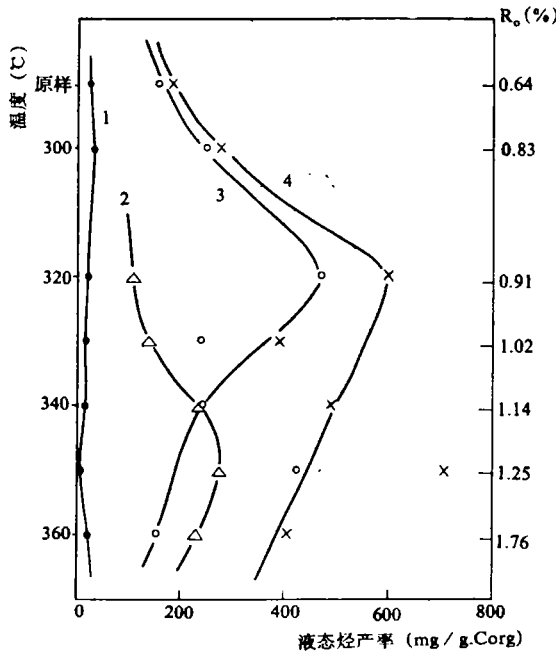
Fig. 2 Evolution route of simulated samples on Van Krevelen's model

2.2 气态产物特征及演化

烃类气体中甲烷产率呈现一直增大趋势;C₂—C₅ 重烃气体呈现先增大后减小的特征,这与高演化阶段烃类的进一步裂解有关;烯烃类气体的变化趋势亦是先增大后减小,烯烃的存在与反应时间短、反应不完全有关⁽¹⁾。氢气产率随着演化程度的增高而增大,这在高演化阶段尤为显著, Burnham 和 Braun⁽⁶⁾ 认为这与高演化阶段已生成的油进一步裂解和焦炭化作用有关;非烃气体中 CO₂ 占主导地位,其产率的变化特征是先增大后保持不变,笔者认为 CO₂ 主要来源于羧基等含氧官能团的热降解,且含氧官能团从干酪根上脱除形成 CO₂ 主要发生在演化阶段的早期;甲烷碳同位素的变化规律是从大到小再增大,气体组成及演化规律的研究已有另文发表⁽⁷⁾。

2.3 液态产物特征及演化

液态产物包括三部分:热解油、氯仿沥青 A 和氯仿沥青 C,产油率系指三者之和。各部分油的产率及总产油率曲线见图 3。下面分述各部分的组成及演化特征。



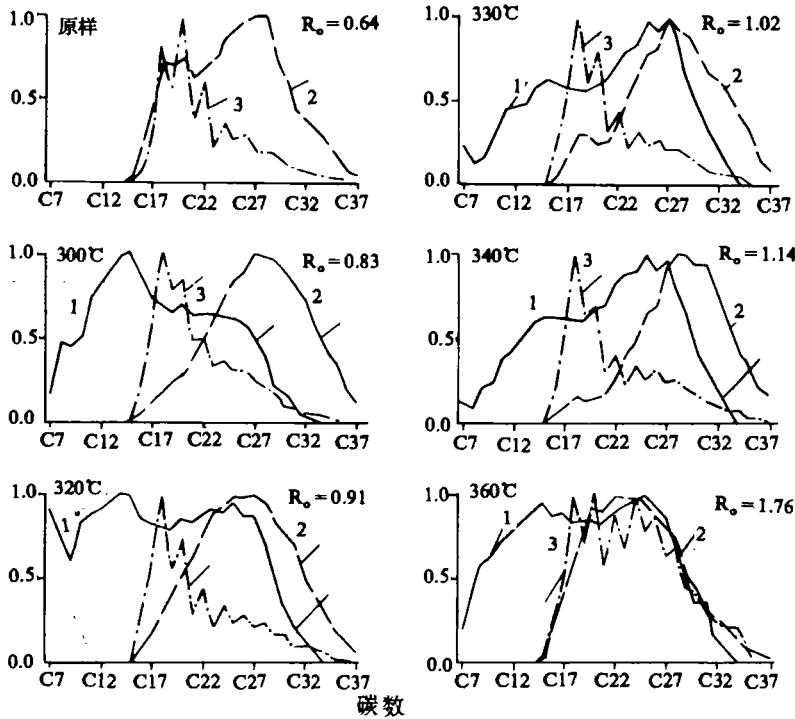
1. 沥青 C 2. 热解油 3. 沥青 A 4. 总产油率
图 3 各部分油的产率及总产油率曲线

Fig. 3 Yield of each fraction of oils and the total oil yielding curve

表 1 热解油的液相色谱特征

Table 1 Characteristics of liquid chromatography of pyrolysis oils

模拟温度 (°C)	OEP	$\frac{nC_6 - nC_{14}}{nC_{15}}$	Pr/Ph	Pr/nC ₁₇	Pr/nC ₁₈	$\frac{C_{21} + C_{22}}{C_{28} + C_{29}}$
300	1.02	0.47	1.07	0.42	0.38	1.56
320	1.01	0.51	1.43	0.21	0.15	1.39
330	1.06	0.23	1.46	0.35	0.24	0.92
340	1.07	0.21	1.47	0.33	0.23	1.07
350	1.06	0.36	1.55	0.15	0.10	1.35
360	1.02	0.38	1.50	0.11	0.08	1.45



1. 热解油 2. 沥青 A 3. 沥青 C

图 4 热解油、沥青 A、沥青 C 正构烷烃指纹图对比

Fig. 4 Finger-print chart of n-alkanes of the pyrolysis oil, bitumen A and bitumen C

2.3.1 热解油

热解油系指烃源岩热模拟过程中已生成的烃类克服岩石矿物颗粒表面的吸附而排出的油。340°C 以前, 氯仿沥青 A 的产率大于热解油的产率, 340°C 以后, 热解油的产率大于沥青 A 的产率, 这表明在演化早期阶段, 干酪根热降解生成的烃类大多被岩石、矿物颗粒表面吸附, 未能大量排出; 随着热作用的加剧, 演化程度的增高, 此时一方面已有大量的烃类生成,

另一方面由于烃类分子的活动性增强,克服岩石、矿物表面吸附的能力增大,因而热解油的产率显著提高。

每一温阶热解油的正构烷烃指纹图见图 4, OEP 值在 1.01—1.07 范围内变化(表 1), 姥鲛烷与植烷的比值随着演化程度的增高而增大, Pr/Ph 从 1.07 增至 1.50; Pr/nC₁₇、Pr/nC₁₈ 分别从 0.42、0.38 降至 0.11 和 0.08。以 nC₁₅ 为界, nC₅—nC₁₄ 与 nC₁₅ 的比值(即轻烃与重烃之比)随温度的变化特征(图 5)可分为三个阶段讨论:在生油早、中期阶段(I 区), 热解油中的轻质烃占的比例较高;热作用加强,分子的活动性亦增强,此时重烃亦大量脱离岩石、矿物表面的吸附而排出,因而使轻烃占的比例相对减少(II 区);当热演化程度更高时(III 区),一般在生油高峰以后,油开始大量裂解,重烃含量相对减少,此阶段表现为轻烃与重烃的比例又有所增加。(C₂₁+C₂₂)/(C₂₈+C₂₉) 比值的变化规律亦相似,轻质烃在整个演化过程中的含量变化反映了有机质热降解生烃、排烃及油的二次裂化过程。

2.3.2 氟仿沥青 A

沥青 A 族组成特征(表 2)表现为在生油早期阶段(生油高峰前),饱和烃与芳烃含量随成熟度的增高而增大;在生油晚期阶段,饱和烃含量减小,芳烃含量增加, Hunt⁽⁸⁾ 对此的解释是与饱和烃的歧化作用有关,所谓饱和烃的歧化作用即是饱和烃向贫氢的芳烃和富氢的小分子气态烃的转化作用。非烃含量的变化趋势是先增加后减小,晚期阶段的减少与非烃的热裂解作用有关。

表 2 沥青 A、沥青 C 族组成特征

Table 2 Component characteristics of bitumen A and bitumen C

样号	饱和烃(%)	芳烃(%)	非烃(%)	沥青质(%)	饱/芳	烃/非烃
A 原样	44.38	18.18	29.94	7.48	2.44	2.09
A300	23.11	35.29	36.13	5.46	0.66	1.62
A320	48.36	10.12	34.64	6.86	4.78	1.69
A330	38.98	25.68	27.08	8.25	1.52	2.39
A340	27.17	23.34	41.81	7.66	1.16	1.21
A350	34.40	18.80	40.36	6.42	1.83	1.32
A360	25.95	34.61	26.92	12.49	0.75	2.25
C 原样	28.00	36.00	18.00	18.00	0.78	3.56
C300	16.12	34.40	24.73	24.73	0.47	2.04
C320	24.46	32.97	18.08	24.46	0.74	3.18
C330	24.13	27.58	25.28	22.98	0.87	2.05
C340	17.44	33.72	22.09	26.74	0.52	2.32
C350	19.00	49.00	16.00	16.00	0.39	4.25
C360	30.37	29.11	30.37	10.12	1.04	1.96

饱和烃气相色谱特征(图 4)为:原样呈现双峰型,以高碳数正构烷烃分子占优势;300℃、330℃温阶样品的正构烷烃亦以高碳数分子占优势,但低碳数正构烷烃的相对含量比原样的还少(表 3),原因与此阶段以低分子量正构烷烃占优势的热解油的大量排出有关;

360℃温阶样品的正构烷烃指纹图呈现主峰前移现象且低碳数正构烷烃含量显著增加,表明有大量的长链分子裂解成了小分子烃。

2.3.3 氟仿沥青 C

沥青 C 也叫碳酸盐包裹体有机质(碳酸盐岩中的结合沥青),由于碳酸盐岩的成岩机理和过程有别于碎屑岩,因此在碳酸盐沉积物固结成岩的各个成岩阶段,尤其是重结晶作用阶段,碳酸盐的晶格质点有可能被有机质的质点代替在碳酸盐晶体缺陷或窝穴处充填有各种状态的有机质,后被结晶的碳酸盐岩完全包裹,由于这类有机质的微环境体系不同于分散有机质,所以称为包裹体有机质。在热演化过程中,包裹体有机质与分散有机质热解成烃和油的二次裂化过程相类似,亦发生着各种热裂解成烃作用,但由于包裹体有机质的周围环境特征,如压力、成分等不同于分散有机质,所以二者的成烃过程不是同步的,并且包裹体有机质的排烃过程与分散有机质的亦不同,前者主要是通过包裹体热增压爆裂或由于微裂隙使局部压力降低而促使包裹体有机质发生解析作用这两条途径完成的,因此包裹体有机质的组成特征、不同演化阶段对成烃的贡献以及排烃机制与分散有机质均不同,实验结果表明沥青 C 的族组成较沥青 A 更富含芳烃(表 2),饱/芳比值前者大多小于 1,后者由以大于 1 为主。

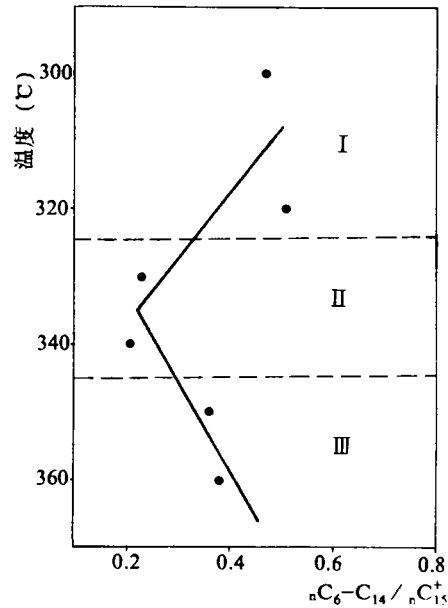


图 5 轻质烃的含量变化曲线

Fig. 5 Variation curve of the relative content of light oil (nC_6-nC_{14})

表 3 沥青 A、沥青 C 正构烷烃分布特征

Table 3 Distribution characteristics of n-alkanes of bitumen A and bitumen C

样号	CPI	OEP	C_{21}/C_{22}^+	$C_{(21+22)}/C_{(28+29)}$
A 原样	0.97	0.92	0.39	0.77
A300	1.02	1.00	0.12	0.45
A330	1.06	1.02	0.14	0.35
A360	1.01	0.98	0.46	1.48
C 原样	0.89	0.85	1.48	3.21
C300	1.03	0.95	1.43	2.71
C330	0.90	0.89	1.50	2.08
C360	0.86	0.81	0.56	1.29

沥青 C 以低碳数正构烷烃分子占优势,显示较强的偶碳优势(表 3),随着演化程度的增高(300—350℃),变化特征不明显,基本保持原貌;在高、过熟阶段(380℃),由于包裹体有机

质的大量裂解成烃,高碳数正构烷烃急剧增加, C_{21}/C_{22} 比值由 1.48(原样)降至 0.56(360℃),笔者对此的解释是:低熟-成熟阶段(360℃以前),包裹体中的可溶烃主要由成岩作用过程中已生成的烃类运移进去的,由于地质色层效应导致低碳数烃占优势;而高熟-过熟阶段($\geq 360^\circ\text{C}$),包裹体中的结合沥青开始大量降解成烃,因而高碳数烃大量增加。虽分析的样品属于泥灰岩,但碳酸盐的含量较高(46.23%),实验结果的这种现象很可能反映了碳酸盐源岩(泥灰岩)成烃过程,揭示了碳酸盐岩地区高温液态烃存在^[9]的真正原因。

3 结 论

采用低温长时间加水热模拟实验方法进行泥灰岩的生、排烃模拟实验研究,通过对热解油、沥青 A、沥青 C 三者的产率及组成变化的研究以及相互间的特征对比,可得出以下几点结论:1)热解油中轻质烃(C_5-C_{14})占有重要的地位,其含量随演化程度的增高变化特征是从大到小然后再增大,反映了有机质的生烃过程及热力作用对排烃的影响。热解油中轻质烃的准确定量为泥灰岩的生油量评价提供了重要参数;2)泥灰岩(碳酸盐岩)中不同赋存状态可溶有机质沥青 A、沥青 C 的组成特征不同,沥青 A 较沥青 C 富含饱和烃,前者的饱/芳比值以大于 1 为主,后者则以小于 1 为主;3)低熟-成熟阶段沥青 C 正构烷烃以低碳数为主,高、过熟阶段正构烷烃分布特征发生了显著变化,高碳数烃大量增加,这反映了此阶段包裹体有机质对成烃的贡献。在高演化阶段包裹体有机质的大量释放很可能是碳酸盐岩地区高温液态烃大量存在的根本原因,这些结果不仅揭示了碳酸盐岩的成烃机制和过程,而且提醒我们在今后的碳酸盐岩地区油、气勘探中即要注意高熟区域的天然气勘探,同时应注意包裹体有机质生成的石油的勘探。

收稿日期:1994-10-5

参 考 文 献

- [1] Saxby, J. D., et al., Petroleum Generation: Simulation Over Six Years of Hydrocarbon Formation from Torbanite and Brown Coal in a Subsiding Basin. *Org. Geochem.*, 1986, 12(9):69—81.
- [2] Monthieux, M., et al., Comparison between extracts from natural and artificial maturation series of Mahakam delta coals. *Org. Geochem.*, 1986, 10:29—311.
- [3] Lewan, M. D., et al., Generation of oil-like pyrolyzates from organic-rich shales. *Science*, 1979, 203:897—899.
- [4] Eglinton, T. I., et al., Release of aliphatic, aromatic and sulphur compounds from Kimmeridge Kerogen by hydrous pyrolysis: A Quantitative Study. *Ofgr. Geochem.*, 1988, 13:655—663.
- [5] Barth, T., et al., Generation of organic compounds by hydrous pyrolysis of Kimmeridge oil shale-bulk results and activation energy calculations. *Org., Geocem.*, 1989 14:69—76.
- [6] Burnham, A. K., Braun, R. I., Development of a detailed model of petroleum formation, destruction, and expulsion from lacustrine and marine source rocks. *Org. Geochem.*, 1990, 16:27—39.
- [7] 王兆云等,加水热模拟实验气态产物特征及演化规律研究,石油勘探开发,1995,22(3):36—40。
- [8] Hunt, J. M., *Petroleum Geochemistry and Geology*. Freeman, San Francisco, 1979.
- [9] Price, L., et al., Organic geochemistry of the 9.6 km Bertha Rogers No. 1 Well, Oklahoma, *Org. Geochem.*, 1981, 3:59—77.

The Study on Simulation Experiments of Hydrocarbon Generation and Expulsion of Mud Limestone

Wang Zhaoyun¹ Cheng Keming¹ Zhang Baisheng² and Fan Pu²

¹ (Research institute of Petroleum Exploration and Development, Beijing 100083)

² (Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract

Based on the hydrous pyrolysis simulation experiments of low-mature mud limestone, the characteristics of gas, liquid and solid products, especially the liquid products (including expelled oil, bitumen A and bitumen C) are discussed systematically in this paper. During thermal evolution, the vitrinite reflectance value of kerogen changes from 0.64% (original sample) to 1.76% (360°C/72) and the evolution route of kerogen elements on Van Krevelen's model is in line with the evolution path of type-1 kerogen. These reflect that the process of the artificial simulation evolution is similar to that of natural evolution.

The characteristics of gas products are that the yield of methane and hydrogen increases, while that of heavy hydrocarbon series (C_2-C_7) and alkene gases increases at first, then decreases later. The value of $\delta^{13}C$ of methane becomes lighter at the early stage and heavier at the late stage.

The light oil (C_2-C_{14}) plays an important role in the expelled oil. The relative contents of light oils are from the large to small then to large in the process of thermal evolution, reflecting the process of hydrocarbon generation and expulsion. The accurate measurement of light oils provides an important parameter for evaluating the quantity of oil generation.

The characteristics of geochemistry of bitumen C are different from those of bitumen A of the host rock, the former contains more aromatic hydrocarbons and the most of ratio values of saturated hydrocarbons and aromatic hydrocarbons are smaller than 1, but that of the latter are larger than 1. The results of component analyses and GC analyses on expelled oil, bitumen A and bitumen C as well as the correlation of their characteristics show that the different existing forms of organic matter have their special hydrocarbon expulsion ways and make different contribution to hydrocarbon generation during each evolution stage; the thermal degradation of a large amount of kerogen is in the leading role during mature stage, but in high mature stage, the hydrocarbon generation and expulsion (or release) of inclusion organic matter play an important role because the inclusion organic matter begins to be overall pyrolysed.

Key Words: hydrocarbon generation and expulsion simulation experiments pyrolysis oil light hydrocarbon