

# 高温超高压模拟实验研究<sup>①</sup>

## —— II. 高温高压下烷烃产物的演化特征

姜峰<sup>1</sup> 杜建国<sup>2</sup> 王万春<sup>1</sup> 曹正林<sup>3</sup>

1 (中科院兰州地质研究所气体地球化学国家重点实验室 兰州 730000)

2 (国家地震局分析预报中心 北京 100036)

3 (西北石油地质研究所 兰州 730020)

**摘要** 对不成熟泥炭样品进行了高压(0.1~2 GPa)、高温(200 °C~400 °C)模拟实验,并对实验后样品的烷烃产物进行了分析。结果显示,同一压力条件下,温度升高,烷烃参数表现出更成熟的特征;温度较低时(200 °C),压力升高,烷烃参数表现出不成熟。温度较高时(400 °C),除个别特殊点之外,压力增大,烷烃参数愈来愈不成熟,说明温压条件都是影响有机质成熟的重要因素,压力的存在会抑制有机质的成熟作用。用模拟实验手段来探讨压力的作用和影响,具有重要的理论及实际意义。

**关键词** 高温 高压 模拟实验 烷烃参数(OEP、 $\Sigma_n C_{21} / \Sigma_n C_{22}$ 、Pr/Ph) 压力影响 抑制作用

**第一作者简介** 姜峰 男 28岁 硕士 地球化学

### 1 前言

自然界有机质的演化总是在一定的压力条件下进行的,热模拟实验只有在一定的压力条件下所得的参数,才能比较客观地反映实际地质情况。压力因素也可能是影响模拟结果与实际地质条件偏差的重要因素。目前,国内外学者对压力在有机质演化过程中的作用存在争议<sup>[1~3]</sup>。笔者设计的本次模拟实验,施加了高的压力(0.1~2 GPa),其目的是拉开各样品间模拟压力的距离,便于比较压力的作用和影响。另外,高温高压尤其是高压的实验条件,使我们模拟深部有机质的演化过程成为可能。

烷烃是有机质热解的重要组分,也是自然界中油气的重要组成部分,烷烃特征是油气地球化学研究的重要内容。前人研究结果表明<sup>[4]</sup>,正构烷烃分布、主峰碳数、奇偶优势、Pr/Ph比值等地球化学参数不仅具有指相意义,而且在有机质热演化过程中呈规律性变化,是有机质演化成熟度的重要指标。烷烃产物演化的过程中,压力对其作用和影响目前研究较少,且存在异议<sup>[5~7]</sup>。我们对实验后的烷烃产物进行了色谱分析,探讨了温压条件、尤其是高压条件下,烷烃产物的演化特征。

### 2 实验装置和实验条件

实验是在中科院地球化学研究所地球深部物质实验室 YJ-3000 吨压力机的六面顶装置上进行的。样品密封于金属铜管中,传压介质为 450 °C 熔烧的叶腊石,中心有一直孔,称为高压腔体,其中置有加热金属箔片、绝缘氧化铝管,样品管置于中心。高压腔体的温度和压力标定在实验前进行,实验时将叶腊石整体放入六面顶装置上,选定所需的温度、压力条件进行模拟实验。

样品选用不成熟沉积有机质——泥炭,并加入适量的水。温度点有 200 °C、400 °C;压力点有 0.1 GPa、0.5 GPa、1 GPa、1.5 GPa、2 GPa。加热前先缓慢将样品加至所需压力,然后开始加热。加热由程序升温 and 恒温两部分组成,程序升温 3.5 h 到设定温度,再在此温度点恒温 2.5 h。

### 3 样品分析

对模拟后的样品进行索氏抽提及族组分分离,分离后的饱和烃产物采用岛津 GC-RIA 色谱仪分析。色谱条件为:石英毛细管柱,长 40 m,SE-54,程度升温:80 °C—6 °C/min—300 °C,载气为 He,

① 中国科学院院长基金特别资助项目。

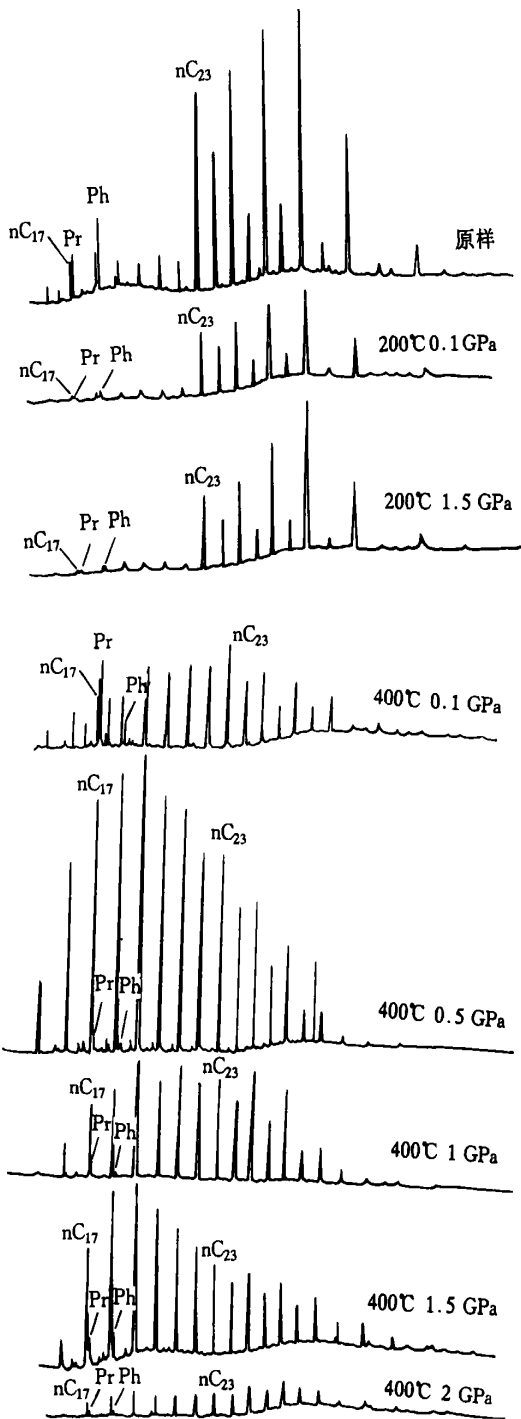


图1 模拟实验烷烃产物色谱图

Fig. 1 Chromatogram of alkane generated from organic matter

检测器: FID. 图1为饱和烃产物的色谱图。

## 4 实验结果

由图1的谱图计算后的烷烃参数列于表1中。

由图1及表1可以看出,原样  $\sum nC_{21}^- / \sum nC_{22}^+$  = 0.12, 表现为  $nC_{22}$  以后高碳数正构烷烃占优势, 正

构烷烃以  $C_{23}$ 、 $C_{25}$ 、 $C_{27}$ 、 $C_{29}$  为主, 具明显的奇偶优势, OEP 为 5.54, Pr/Ph = 0.62, 小于 1, 说明本次实验样品的母质来自于陆生高等植物为主, 典型的腐殖型有机质, 形成于还原环境, 样品的成熟度较低。

### 4.1 主峰碳数的变化

由表1看出, 原样及 200 °C 时样品烷烃产物的主峰碳数无变化, 为  $nC_{29}$ 。温度为 400 °C 时, 烷烃产物的主峰碳数前移, 也就是温度升高、主峰碳数前移。400 °C 的温度条件下, 主峰碳数随压力的变化而变化, 0.1 GPa 时为  $nC_{23}$ , 0.5、1、1.5 GPa 时为  $nC_{19}$ , 2 GPa 时又后移至  $nC_{25}$ , 也就是说, 随压力的增大, 主峰碳数先前移, 再后移。压力增大主峰碳数前移, 可能与此温压条件下水的状态有关<sup>①</sup>, 压力最大时 (2 GPa) 主峰碳数后移说明高压能够抑制重烃的裂解, 同时也可能有利于长链烷烃的合成。

### 4.2 奇偶优势

由图2可以看出, 温度由 200 °C 升至 400 °C, 不管压力是 0.1 GPa 还是 1.5 GPa, OEP 值变小, 说明温度升高, 奇偶优势不明显, 有机质演化变成熟。温度恒定为 200 °C 时, 压力是 0.1 GPa 升至 1.5 GPa, OEP 值明显变大 (由 4.49 变至 5.89)。温度为 400 °C, 压力增大, OEP 值变化较复杂。但 0.1 GPa、1.0 GPa、2.0 GPa 三个压力点相比, 压力增大, OEP 值亦变大 (1.15 到 1.18 到 1.24)。说明压力抑制了有机质的成熟作用。

### 4.3 轻重烃比 ( $\sum nC_{21}^- / \sum nC_{22}^+$ )

由图3看出, 温度由 200 °C 升至 400 °C, 不管压力是 0.1 GPa 还是 1.5 GPa, 轻重烃比 ( $\sum nC_{21}^- / \sum nC_{22}^+$ ) 均变大。说明温度升高, 有机质演化变成熟。温度恒为 200 °C 时, 压力由 0.1 GPa 增至 1.5 GPa,  $\sum nC_{21}^- / \sum nC_{22}^+$  值由 0.10 减小至 0.06, 压力升高, 轻重烃比变小。温度为 400 °C 时, 压力 0.5 GPa 时,  $\sum nC_{21}^- / \sum nC_{22}^+$  最大, 也就是说, 由轻重烃比这一参数反映出该温压点下有机质的成熟度最大, 其它参数 (OEP、主峰碳数) 也是如此。据本次实验的其它一些数据资料表明<sup>①</sup>, 此温压条件下样品中的水所处的温压条件较特殊, 与其它温压点相比, 最接近临界状态, 近临界态的水对饱和和烃的形成有十

① 姜峰, 沉积有机质的高温高压模拟研究: [硕士学位论文]. 兰州: 中国科学院兰州地质研究所, 1997

表 1 烷烃参数随温压条件的变化

Table 1 Parameters of alkane generated from organic matter

样号	温度 / °C	压力 / GPa	烷烃参数			
			主峰碳数	OEP	$\Sigma nC_{21}^- / \Sigma nC_{22}^+$	Pr/Ph
0	原样		$nC_{29}$	5.54	0.12	0.62
1	200	0.1	$nC_{29}$	4.49	0.10	0.63
4	200	1.5	$nC_{29}$	5.89	0.06	0.4
6	400	0.1	$nC_{23}$	1.15	0.92	3.81
7	400	0.5	$nC_{19}$	1.08	1.61	2.56
8	400	1.0	$nC_{19}$	1.18	0.82	2.43
9	400	1.5	$nC_{19}$	1.02	1.18	0.97
10	400	2.0	$nC_{25}$	1.24	0.52	0.77

$$OEP = \frac{C_{i-2} + 6C_i + C_{i+2}}{4(C_{i-1} + C_{i+1})}$$

i: 主峰碳数

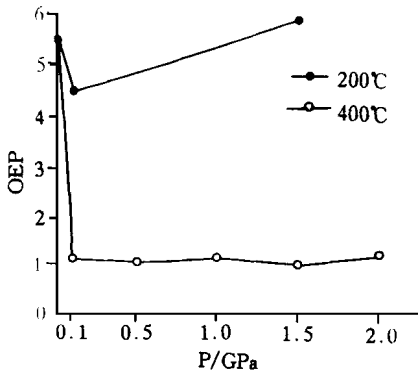


图 2 烷烃产物奇偶优势(OEP)随温压条件变化图

Fig. 2 Variation of OEP value with temperature and pressure

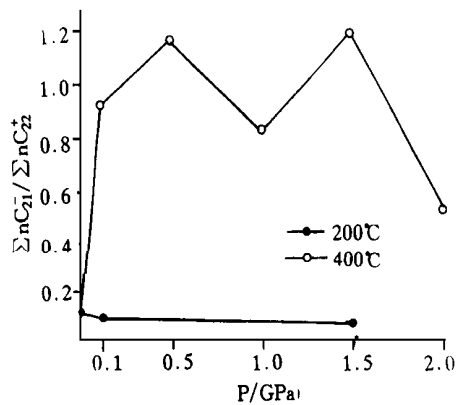


图 3 烷烃产物轻重烃比( $\Sigma nC_{21}^- / \Sigma nC_{22}^+$ )随温压条件变化图

Fig. 3 Variation of  $\Sigma nC_{21}^- / \Sigma nC_{22}^+$  value with temperature and pressure

分积极的影响。由图 3 可以看出, 400 °C 的温度条件下, 压力由 0.1 GPa 增至 1.0 GPa, 再增至 2.0 GPa,  $\Sigma nC_{21}^- / \Sigma nC_{22}^+$  值变小。压力增大, 轻重烃比变小, 说明压力对有机质的成熟有抑制作用。

#### 4.4 异构烷烃(Pr/Ph)

图 4 为姥植比(Pr/Ph)随温压条件的变化情况。可以看出, 温度由 200 °C 变为 400 °C, 不管是 0.1 GPa 还是 1.5 GPa, Pr/Ph 值都增大, 说明随 Pr/Ph 值热演化程度的加深而变大。但 Pr/Ph 值增大的幅度在两种压力下是不同的, 1.5 GPa 时的变化幅度(0.57)比 0.1 GPa(3.18)要小得多, 说明压力对 Pr/Ph 值的增大有明显的抑制作用。200 °C 的温度条件下, 压力由 0.1 GPa 升至 1.5 GPa, Pr/Ph 值由 0.63 降为 0.4, 也就是说压力增大, Pr/Ph 值减小; 400 °C 时结果相同, 压力由 0.1 GPa 升至 2.0 GPa,

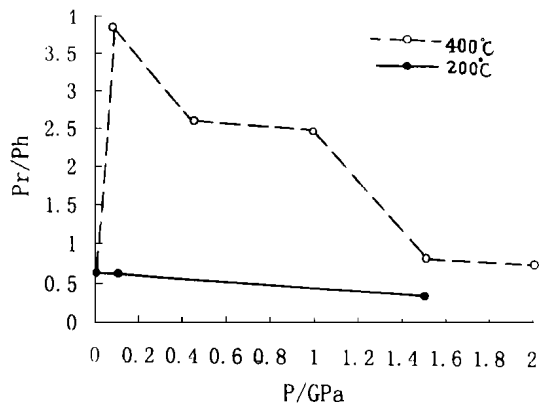


图 4 姥植比(Pr/Ph)随温压条件的变化图

Fig. 4 Variation of Pr/Ph ratio with temperature and pressure

Pr/Ph 值依次减小。也就是说, 姥植比(Pr/Ph)的演化不仅与温度条件有关, 压力条件对其也有决定性影响。压力作用与温度作用相反, 可推知压力的存在会抑制有机质的成熟作用。

## 5 结论及意义

实验结果表明, 温度升高, 烷烃参数表现出越来越成熟的特征, 说明温度与有机质的成熟度成正比。温度较低时(200 °C), 压力升高, 由烷烃参数表现出的成熟度变为不成熟, 温度较高时(400 °C), 除个别压力点(400 °C、0.5 GPa)除外, 压力增大, 烷烃参数愈来愈不成熟, 说明压力抑制了有机质的成熟作用。

世界上已有 180 个盆地确认存在超高压系统<sup>[8]</sup>。实际工作证明<sup>[9,10]</sup>, 超高压系统中有机质演化有“滞后”的特征, 即有机质成熟度比相应深度地层低, 而且超高压系统中类异戊二烯烃的演化也与实验结果一致, 超高压系统中有机质的 Pr/Ph 值比上覆正常压力低得多。因而, 实验结果及实际地质现象都说明, 压力是影响有机质演化的一个重要因素, 在研究和实际勘探过程中, 必须给予足够的重视。

油气在深部地层能否生成与保存一直是人们所关注的问题, 本次实验在一定程度上提供了依据, 开展深部油气的勘探有着良好的前景。

### 参 考 文 献

1 Sajó C S, Mcevoy J, Wolff G A, Horváth Z A. Influence of tem-

perature and pressure on maturation processes— I . preliminary report. *Org. Geochem.*, 1986, 10: 331~337.

2 Horvath Z A. Study on maturation process of huminitic organic matter by means of high-pressure experiments. *Acta Geol. Hung.* 1983, 26: 137~148.

3 Price L C, Wenger L M. The influence of pressure on petroleum generation and maturation as suggested by aqueous pyrolysis. *Org. Geochem.*, 1992, 19: 141~159.

4 陈荣书. 天然气地质学. 中国地质大学出版社, 1989.

5 Landais P L, Michels R, Elie M. Are time and temperature the only constraints to the simulation of organic matter maturation? *Org. Geochem.*, 1994, 22: 617~630.

6 Monthieux M, Landais B, Durand B. Comparison between extracts from natural and artificial maturation series of Mahakam delta coals. In: Leythaeuser D, Rullkötter J, eds. *Advances in Organic Geochemistry 1985*. *Org. Geochem.*, 1986, (1): 299~311.

7 Price L C, Clayton J L, Rumen L R. Organic geochemistry of the 9.6km Bertha Rogers No. 1 well, Oklahoma. *Org. Geochem.*, 1981, 3: 59~77.

8 Hunt J M. Generation and migration of petroleum from abnormally pressured fluid compartments. *AAPG Bull.* 1990, 74: 1~12.

9 Hao F, Sun Y, Li S, Zhang Q. Overpressure retardation of organic-matter maturation and petroleum generation: a case study from the Yinggehai and Qiongdongnan basins, South China Sea. *Am. Assoc. Petrol. Geologists*, 1995, 78: 551~562.

10 Hao Fang, Li Sitian, Sun Yongchuan, Zhang Qiming. Characteristics and origin of the gas and condensate in the Yinggehai Basin, offshore south China Sea: evidence for effects of over pressure on petroleum generation and migration. *Org. Geochem.*, 1996, 24 (3): 367~375.

## The Study on High-Pressure-High-Temperature Aqueous Pyrolysis

### II. Evolutionary characteristics of alkane generated from organic matter under high temperature and high pressure

Jiang Feng<sup>1</sup> Du Jianguo<sup>2</sup> Wang Wanchun<sup>1</sup> Cao Zhenglin<sup>3</sup>

<sup>1</sup> (Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

<sup>2</sup> (Seismological Analysis and Prediction Centre, State Seismologic Bureau, Beijing 100036)

<sup>3</sup> (Northwest Institute of Petroleum Geology, CNPC, Lanzhou 730020)

### Abstract

Immature organic matter (peat) were pyrolyzized at temperatures ranging from 200 °C to 400 °C under high pressure ranging from 0.1 to 2GPa in a closed system, and alkane generated from organic matter was an-