

文章编号:1000-0550(2004)04-0718-06

两种热模拟体系下有机质生气特征对比

胡国艺 李志生 罗霞 李剑 蒋助生 王春怡

(中国石油勘探开发研究院廊坊分院 河北廊坊 065007)

摘要 对海相 I₁型有机质在封闭体系和开放体系下开展了产气率热模拟实验,并对其在两种体系下的产气率和生气模式进行了对比研究。在开放体系下,样品产气率较低,I₁型有机质产气率为 84.2 m³/吨·TOC,但在封闭体系下实验热模拟产气率很高,I₁型有机质产气率可达 371.2 m³/吨·TOC;在开放体系下 I₁型有机质大量生气阶段 R₀ 为 1.0%~1.5%之间,在封闭体系下 I₁型有机质大量生气阶段在 R₀ 在 1.5%~2.5%之间。在不同实验体系下有机质产气率和生气模式的差异主要与有机质的生气机理有关,在开放体系下有机质主要为干酪根裂解气,而在封闭体系下有机质生成的天然气为原油和干酪根裂解的混合气。

关键词 热模拟 开放体系 封闭体系 裂解 生气模式

第一作者简介 胡国艺 1968 年出生 高级工程师 油气地质学、地球化学

中图分类号 P593 **文献标识码** A

1 前言

由于采样过程中气体散发或在地质条件下天然气运移因素的影响,精确地刻划气体生成模式是非常困难的。目前,唯一较好的方法是在实验室内进行人工热模拟。

开放或封闭体系下热模拟实验目前在国内外开展得较多^[1~6],但对同一样品进行开放和封闭体系下热模拟产气率和生气模式的对比研究国内外报道均较少,F. Behar 等^[7,8]对各种类型干酪根和煤分别进行两种体系下热模拟产气率和组成对比研究,但对生气模式讨论得较少。

由于有机质在不同体系下生气机理有很大的差异,单纯进行开放或封闭体系下热模拟实验研究有机质产气率和生气模式是不够的,本次着重对同一样品分别进行不同温度下的开放和封闭实验热模拟,通过对比研究讨论不同体系下有机质生气机理,建立干酪根裂解气和原油裂解气的生气模式,为进一步进行盆地生气量的计算提供理论依据。

2 实验、样品条件

2.1 实验条件

2.1.1 开放体系下的热模拟实验条件

本次主要应用热解色谱法进行开放体系下热模

拟实验,应用澳大利亚 SGE 公司生产的高温热解器,SGE 热解器(其热解装置可在 900℃ 以下各温度点长时间恒温工作)通过接口与 HP5890A 气相色谱仪相连,美国惠普公司 HP5890A 型气相色谱仪及微机数据系统组装一套热模拟分析仪(PY-CC)。岩石样品人工粉碎,过筛,取 20 目(0.9 mm)~60 目(0.28 mm)的颗粒,用三氯甲烷进行索氏抽提 72 小时,去除岩石中残余的可溶有机质,岩样烘干,装入 SGE 高温热解器的不锈钢样品管中,进样量 3g 左右,样品在氦气流中加热到设定温度,烃类组份在氦气吹扫下进入液氮冷阱中,达到预定时间后,热解器温度迅速降至室温。撤去冷阱,烃类进入填充柱中进行 C₁~C₅ 气态烃组分的定量分析,计算机采集和处理分析数据,测定产气率。

本次热模拟设定 350、450、500、550、600、650、750、850 8 个温度点。

2.1.2 封闭体系下的热模拟实验条件

封闭体系热模拟主要有玻璃管、黄金管和高压釜等,本次封闭体系热模拟实验是在华北石油勘探开发研究院实验室^[5]完成的,使用设备为 CJF-0.25L 型反应釜,样品粉碎 80 目,进样量 6~8 g,加水 9~12 ml。

本次热模拟设定 250、300、325、350、

370、475 6个温度点。

2.2 原始样品条件

共对4个取自海相地层的成熟灰岩、泥灰岩和页岩样品进行热模拟实验,原始样品的有机质类型₁、₂和₃型(表1),₁型有机质样品取自威廉斯顿盆地G-32-08-16W2井上奥陶统,岩性为灰岩,有机质成熟度 R_o (%)为0.61%,TOC为0.4%;₂型样品为

威廉顿盆地2-3-22-15W2井上奥陶统灰质泥岩,成熟度 R_o (%)为0.61%,TOC为31.8%;₂型样品取自鄂尔多斯盆地西缘平凉露头剖面 O_2p 页岩,成熟度 R_o (%)为0.67%,TOC为0.37%;₃型样品是玛4#石炭系灰岩,成熟度 R_o (%)为0.83%,TOC为0.92%;各样品有机质的详细地球化学性质见表1。

表1 模拟实验样品的基本地球化学参数

Table 1 The basic geochemical characteristics of the simulated samples

| 样品 | 盆地 | 层位 | R_o / % | TOC / % | S_1 / (mg/g) | S_2 / (mg/g) | T_{max} / | I_H / (mg/g c) | 降解率 / % | 有机质 类型 |
|--------|------|--------|--------------|---------|----------------|----------------|-------------|------------------|------------|-----------|
| 灰岩 | 威廉斯顿 | O_3 | 0.61 | 0.4 | 0.18 | 3.1 | 440 | 775 | 68 | |
| 灰质泥岩 | 威廉斯顿 | O_3 | 0.61 | 31.8 | 2.99 | 119.8 | 434 | 377 | 32 | 1 |
| 平凉黑色页岩 | 鄂尔多斯 | O_2p | 0.67 | 0.37 | 0.15 | 0.82 | 439 | 222 | 22 | 2 |
| 玛4泥灰岩 | 塔里木 | C | 0.83 | 0.92 | 0.44 | 0.25 | 431 | 27 | 6.23 | |

注:为取自威廉斯顿盆地G-32-08-16W2井上奥陶统样品

3 结果与讨论

3.1 不同实验体系下热模拟产气率变化特征

3.1.1 开放体系下热模拟结果

由于开放体系下烃源岩生气热模拟是种随生随排的实验过程,因此,测得的气体主要是直接由岩石中的有机质(或干酪根)直接热裂解生成(一次反应)的烃类气体,可近似认为不包括油裂解气(二次反应)部分,气体总量中也不包含非烃气体。实验模拟温度最高可达800~900℃,能降解生烃的有机质已基本裂解成气。

4个样品的总产气率实验数据如表2所示。总产气率的表达方法主要有两种,一种是单位岩石产气量,这既与岩石生气潜力有关又与有机质类型有关系。另一种表达方式是单位原始有机碳的产气量,主要与有机质类型有关。

从表2中可以看出,各样品单位岩石产气率变化

范围很大,最低为0.3m³/吨·岩石,最高的可达26.8m³/吨·岩石,单位岩石产气率的变化主要与有机质丰度有关,随有机质丰度的增加,产气率增加,如有机碳为31.8%的样品,单位岩石产气率为26.8m³/吨·岩石,远远高于有机碳低的样品产气率。单位岩石产气率除与有机质丰度有关外还与有机质类型密切相关,在两个有机碳含量非常接近的样品中,有机质类型为₁型的烃源岩产气率高于₂型烃源岩,玛4井泥灰岩有机碳虽然较高,但因其有机质为₃型,其单位岩石产气率比₂型烃源岩还要低。因此单位岩石产气率主要反映烃源岩的有机质丰度,同时还与有机质类型有关系。

各样品单位有机碳产气率主要分布在33.4~269.6m³/吨·TOC之间,产气量的大小主要与有机质类型有关,₁型有机质的样品单位有机碳产气率最高,为269.6m³/吨·TOC,₃型有机质样品单位有机碳产气量最低,为33.4m³/吨·TOC。因此根据单位

表2 烃源岩开放体系下热模拟产气率数据表

Table 2 The gas generating amount of the simulated samples in the open system

| 样品 | 层位 | R_o / % | TOC / % | 类型 | 单位岩石产气率 / (m ³ /吨·岩石) | 单位有机碳产气率 / (m ³ /吨·TOC) | 产油率 / (kg/吨·TOC) |
|--------|--------|--------------|------------|----|-------------------------------------|---------------------------------------|---------------------|
| 灰岩 | O_3 | 0.61 | 0.4 | | 1.3 | 269.6 | 482.6 |
| 灰质泥岩 | O_3 | 0.61 | 31.8 | 1 | 26.8 | 84.2 | 未计量 |
| 平凉黑色页岩 | O_2p | 0.67 | 0.37 | 2 | 0.5 | 130.8 | 80.8 |
| 玛4泥灰岩 | C | 0.83 | 0.92 | | 0.3 | 33.4 | 19 |

注:见表1注

有机碳产气率可以判识有机类型。

从单位有机碳产油量模拟数据来看, I型有机质产油率最高,可达 482.6m³/吨有机碳; II型次之,平凉黑色页岩总产油率为 80.8kg/吨有机碳; III型有机质最差,为 19kg/吨·TOC。

3.1.2 封闭体系下热模拟结果

由于样品等问题,只对有机质类型为 I型的泥灰岩样品在封闭体系下进行了产气率热模拟,烃类气体的总产气率可达 371.2 m³/吨·TOC,该样品在开放体系下的总产气率为 84.2 m³/吨·TOC,两种体系下的总产气率对比,封闭体系下的产气率为开放体系下的产气率 4.4 倍,由此可见,封闭体系下的产气率远远高于开放体系,这种差异可能是在不同实验体系下有机质生气机理的差异所致,在封闭体系下存在可溶

有机质二次裂解的过程。

3.2 不同实验体系下有机质生气模式

通过在两种实验体系下对烃源岩样品进行不同温度下热模拟实验产气率和残样 R_o (%) 值测定,可以建立不同热模拟体系下有机质在不同演化阶段的生气模式。

3.2.1 开放体系下有机质生气模式

4 个代表不同有机质类型的样品在开放体系下不同演化阶段的有机质生气量和生气模式如表 3 所示,可以看出在不同演化阶段开放体系有机质生气具有如下特点:

(1) 生气高峰基本上在 $R_o = 1.0 \sim 1.5$ (%) ,玛 4 井生气高峰稍微滞后,在 $R_o = 1.5$ % 左右。

有机质在不同演化阶段生气量是有很大差别,将

表 3 各样品不同演化阶段生气量百分比

Table 3 The amount percent of the gas generated in different thermal evolution stage

| 样 品 | 干酪根 类型 | 总产气率/(m ³ / 吨·原始 TOC) | 不同演化阶段生气百分比/ % | | |
|----------|-----------|-------------------------------------|----------------|------------------------|---------------|
| | | | $R_o < 1.0$ % | $1.0 \% < R_o < 2.0$ % | $R_o > 2.0$ % |
| 灰岩 | | 269.6 | 26 | 62.5 | 11.5 |
| 灰质泥岩 | 1 | 76.3 | 33.5 | 60.4 | 5.1 |
| 平凉黑色页岩 | 2 | 145.4 | 17.0 | 70.0 | 13.0 |
| 玛 4 井泥灰岩 | | 29.3 | 13.3 | 67.7 | 19 |

注: 见表 1 注

近 60% ~ 70% 的气体是在 $R_o = 1.0$ % ~ 2.0 % 演化阶段生成,在 $R_o < 1.0$ % 和 $R_o > 2.0$ % 的演化阶段生气量都较低,但随着有机质类型不同,阶段生气百分比也有差别, I型有机质在 $R_o < 1.0$ % 生气量可能高于 $R_o > 2.0$ % 演化阶段,而 II型有机质生气可能有些滞后,在 $R_o > 2.0$ % 演化阶段生气量高于 $R_o < 1.0$ % 的演化阶段,这些说明有机质虽然在不同阶段都有气体生成,但主要集中在某一演化阶段。

(2) 有机质在生烃过程的任何演化阶段 I型有机质生气量明显高于 II型有机质

从表 3 可以看出, I型有机质总产气率为 269.6 m³/吨·原始 TOC, II型有机质总产气率为 29.3m³/吨·原始 TOC, I型有机质总产气率为 II型有机质的 9.2 倍,产气率远远高于 II型有机质。

3.2.2 封闭体系下有机质生气模式

封闭体系下 I有机质生气模式如图 1 所示,从图中可以看出,在 R_o (%) 小于 1.5 % 时,有机质主要以生油为主,生油高峰一般在 1.0 % 左右,而在这个演化阶段,产气率相对比较少, $R_o = 1.07$ % 时产气率

为 49.1 % ,在 $R_o = 1.5$ % 时累计产气率也只有 111.7 m³/吨·TOC,但在 $R_o > 1.5$ % 时,产气率迅速增高,而产油率快速降低,在 $R_o = 2.5$ % 时,产气率可达 371.2 m³/吨·TOC,而产油率降低到最低,为 118.2kg/吨·TOC,从封闭体系下的生气模式来看,天然气大量生成阶段应该集中在 $R_o = 1.5$ % ~ 2.5 % 之间。

3.3 有机质生气机理及应用探讨

3.3.1 有机质生气机理探讨

在有机质生气机理研究时,前人大多是通过封闭体系下产气率热模拟实验来进行,但是封闭和开放体系反映的是有机质不同生气机理过程,因此通过对有机质进行多种体系下的热模拟实验,对有机质生气机理将会获得更深入的认识。

在开放体系下,有机质生成的烃类(气态烃和液态烃)一般是通过氦气流的不间断吹扫收集定量,是随生随排的实验过程,因此,可以近似认为在开放体系下的模拟实验测定的气体实际上是直接从有机质(或干酪根)上初次裂解的气态产物;可用下列两个主要的反应或来表达:

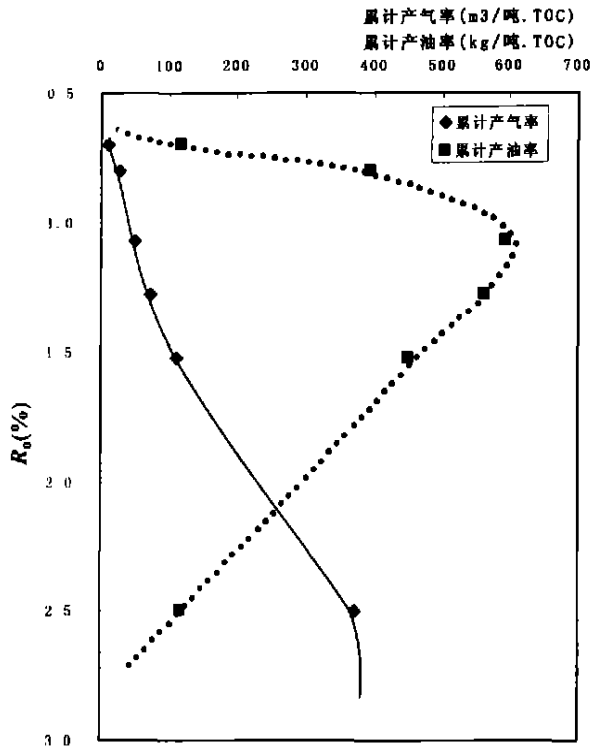


图 1 封闭体系下 I_1 型有机质生气模式图

Fig. 1 The gas generating model of type 1 organic matter in the close system

原始干酪根 气态烃 ($\text{C}_1 \sim \text{C}_5$) + C_6+ 产物 + 残余干酪根

残余干酪根 气态烃 ($\text{C}_1 \sim \text{C}_5$) + 死干酪根

从上式可以看出,在开放体系中气态烃主要是通过干酪根初次裂解生成的,也就是通常所指的干酪根裂解气。因此,通过开放体系下热模拟生气过程可以研究干酪根裂解气生成机理。

但是,在封闭体系中气态烃生成除上述两个过程之外,还包括以下一个重要的生气机理,即原油二次裂解生气过程:

C_6+ 产物 气态烃 ($\text{C}_1 \sim \text{C}_5$)

因此,在封闭体系下热模拟生气过程实际上反映的是干酪根初次裂解气和生成的原油二次裂解气的综合生气过程。

从以上分析可知,有机质生气机理主要包括干酪根裂解气和油裂解气两个过程,任何单一体系下的生气热模拟实验对研究有机质生气本质的认识都是比较欠缺的。

对 I_1 型泥灰岩进行了开放和封闭体系下的热模拟实验,通过对比发现干酪根裂解气(开放体系)产气

率相对比较低,在 $R_o = 2.5\%$ 时,开放体系下的累积产气率(主要为干酪根裂解气)将近为 $84.2 \text{ m}^3/\text{吨} \cdot \text{TOC}$,有机质总产气率(封闭体系下)为 $371.2 \text{ m}^3/\text{吨} \cdot \text{TOC}$,干酪根裂解气在总产气率中占 21% ,而原油裂解气产气率(封闭体系与开放体系下产率之差)占总产气率的 79% ,以原油裂解气为主。从不同实验体系下的产气率对比结果来看,处于高一过成熟阶段的海相烃源岩(以 I_1 型和 I_2 型有机质为主),盆地的天然气来源可能主要以原油裂解气为主,干酪根裂解气处于次要地位。

但在不同演化阶段,干酪根裂解气和油裂解气的生成是有差别的,图 2 为干酪根裂解气和油裂解气的生成对比图,从中可以看出有机质在早期演化阶段主要以干酪根裂解气为主,在 R_o 为 $1.0 \sim 1.5\%$ 是有机质中的干酪根裂解气大量生成阶段,在此之后,虽然残余干酪根可以继续生气,但生气量是逐渐减少的。油(液态烃)裂解气的生成也是贯穿于有机质演化的整个过程在 R_o 小于 1.5% 时油裂解气的产率相对较低,而在 R_o 在 $1.5\% \sim 2.5\%$ 之间,原油大量裂解生成天然气,为裂解气的生成高峰期。

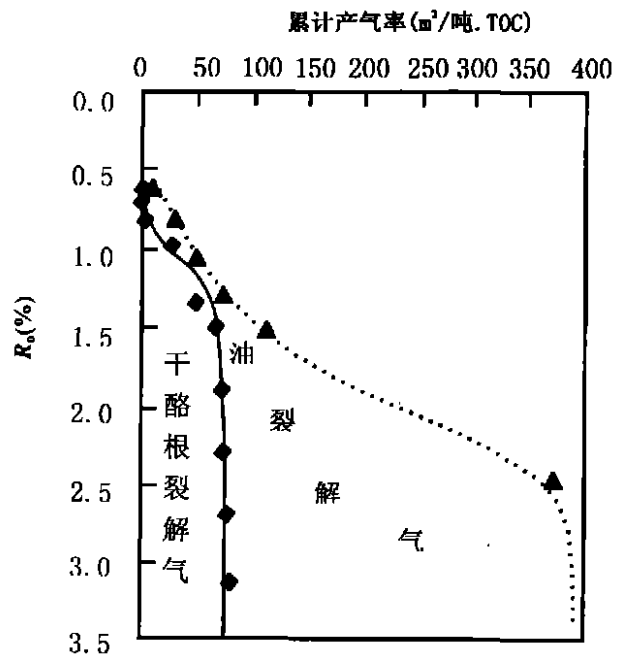


图 2 有机质中干酪根和原油裂解气的生成模式

Fig. 2 The gas-generating model of the primary cracking of kerogen and the secondary cracking of oil

通过对比分析可知,在整个有机质演化过程中存在两个高峰,第一个高峰在 $R_o = 1.0\% \sim$

1.5%之间,为有机质中干酪根裂解气生成高峰,第二个生气高峰在 $R_o = 1.5\% \sim 2.5\%$ 之间,为油裂解气的生气高峰,如果两种过程生气叠合在一起,有机质从 $R_o = 1.0\%$ 就开始进入生气高峰,一直持续到 $R_o = 2.5\%$ 。

3.3.2 开放和封闭体系下的产气率数据应用探讨

在成因法天然气资源量计算中生气量是个重要的参数,而在生气量计算中产气率的大小是个至关重要的影响参数,目前,根据统计对于碳酸盐岩来说,产气率数据变化比较大,分布在 $280 \sim 800 \text{ m}^3/\text{吨}$ TOC 之间,在生气量计算中产气率的数据选择对资源量的计算影响较大,而且,在计算时目前大部分学者都采用在封闭体系下热模拟实验测出的产气率数据结果,计算出的生气量也只能说是盆地或坳陷的最大生气量。但在实际地质条件下,没有绝对的开放体系和封闭体系,因此从理论角度来看,采用开放体系或封闭体系下测得的产气率都是不合理的。

在生气量计算时,应参考开放和封闭体系下测定的产气率结果,开放体系下测得的产气率数据偏低,用该数据计算的生气量可作为盆地或坳陷的最小生气量,封闭体系下测得的产气率数据偏高,用该数据计算的生气量可作为盆地或坳陷的最大生气量,因此从科学的角度来说,为油气勘探家提供最小和最大生气量供勘探决策减少风险分析是非常有益的。当然,在已知完全开放和封闭体系下的产气率数据情况下,可以刻划不同封闭—开放程度的产气率数据,在具体盆地或坳陷生气量计算时根据该盆地或坳陷的封闭—开放程度选择合适的产气率数据,计算得到的生气量可信程度相对比较高。

从以上分析可知,开放和封闭体系下产气率数据是正确认识盆地或坳陷生气量的基础,是非常有价值的参数。

4 结论

(1) 有机质在开放和封闭体系下热模拟生气反映了不同的生气机理,测得的产气率差别较大,封闭体系下的产气率大于开放体系下的产气率,以 I_1 型有机质类型为例在开放体系下的产气率为 $84.2 \text{ m}^3/\text{吨}$ TOC,占总产气率的 21%,在封闭体系下产气率为

$371.2 \text{ m}^3/\text{吨}$ TOC,占总产气率的 79%。在高—过成熟海相烃源岩盆地中天然气来源可能主要以原油裂解气为主。

(2) 在不同演化阶段,干酪根裂解气和油裂解气的生成是有差别的,在 R_o (%) 为 $1.0 \sim 1.5$ 之间是有机质中干酪根裂解气大量生成阶段,为天然气生成的第一高峰期,在 R_o (%) 在 $1.5 \sim 2.5$ 之间,为原油裂解气的大量生成阶段,为天然气第二个生成高峰期。

(3) 开放体系或封闭体系下测得的烃源岩产气率在盆地或坳陷生气量计算中具有重要的应用,综合应用两种体系下产气率数据可以较客观地评价盆地或坳陷生气量。

参考文献(References)

- Solomon P R, Hamblen D G. Analytical pyrolysis of coal using Ft-Ir. In: Voorhees K J, ed. Analytical Pyrolysis: Techniques and Applications. London: Butterworths, 1984. 121 ~ 158
- Tang, *et al.* Multiple cold trap pyrolysis gas chromatography: a new technique for modeling hydrocarbon generation. *Organic Geochemistry*, 1994, 22: 863-872
- 程克明. 烃源岩产烃潜力的热压模拟实验及其在油气勘探中的应用. *石油勘探与开发*, 1991, 18(5): 1 ~ 11 [Cheng Keming. The gas generating simulation experiment and its application in oil and gas exploration. *Petroleum Exploration and Development*, 1991, 18(5): 1 ~ 11]
- 郝石生, 高岗, 王飞宇, 等. 高过成熟海相烃源岩. 北京: 石油工业出版社, 1996 [Hao Shisheng, Gao Gang, Wang Feiyu, *et al.* High and post mature source rock in marine environment. Beijing: Petroleum Industry Press, 1996]
- 刘宝泉, 秦建中, 于国营, 等. 碳酸盐岩和泥岩的排烃下限值研究. 有机地球化学研究新进展. 北京: 石油工业出版社, 2002 [Liu Baquan, Qing Jianzhong, Yu Guoying, *et al.* Expulsion window value of hydrocarbon in carbonate rock and mud rock, The advance study of organic geochemistry in China. Beijing: Petroleum Industry Press, 2002]
- 马素萍, 贺建桥, 汤渭, 等. 高压釜对加水模拟实验中氢产物的影响. *沉积学报*, 2003, 14(4): 713 ~ 716 [Ma Suping, Huo Jianqiao, Tang Wei, *et al.* The influence of high-pressure autoclave on hydrogen product during hydrous simulation experiment. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2003, 14(4): 713 ~ 716]
- Behar F, Vandenbroucke M. Experimental simulation of gas generation from coals and a marine kerogen. *Chemical Geology*, 1995, 126: 247 ~ 260
- Behar F, Vandenbroucke M. Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation. *Organic Geochemistry*, 1997, 26(5/6): 321 ~ 339

The Comparison of Gas Generation Potential and Model between Two Different Thermal Simulation Systems

HU Guo-yi LI Zhi-sheng LUO Xia LI Jian JIANG Zhu-sheng WANG Chun-yi
(Langfang Branch of Petroleum Exploration and Development Research Institute, PetroChina, Langfang, Hebei 065007)

Abstract The gas potential and generation model of type I_1 , I_2 and I_3 organic matter in the open system have been studied. The thermal simulations with type I_1 organic matter in the open and closed pyrolysis systems have been carried out and gas generation potential and model have been compared in the two kinds of systems. In the open system the gas potential from type I_1 is the highest and its potential is about $269.6 \text{ l/g} \cdot C_{\text{org}}$. The gas potential from type I_3 is the lowest and its potential is only $26.3 \text{ l/g} \cdot C_{\text{org}}$. The gas potential from type I_1 in the closed system is more than that in the open system. In the closed system the gas potential is up to $371.2 \text{ l/g} \cdot C_{\text{org}}$, which is about 4.4 times higher than that in the open system. This means that the cracking mechanisms are not different in these two kinds of pyrolysis systems. In the open system, the gas is mainly generated from kerogen by primary cracking, but in the closed system it is generated from kerogen and liquid hydrocarbon by primary and secondary cracking. The gas generation model from type I_1 is different in this two kinds of cracking process. The main evolution stage of gas generation by primary cracking (from kerogen) is from $R_o(\%) = 1.0$ to 1.5 and that by secondary cracking (from liquid hydrocarbon) is from $R_o(\%) = 1.5$ to 2.5 .

Key words simulation, open system, closed system, cracking, gas generating model