

文章编号:1000-0550(2004)增刊-0106-04

页岩、煤、沥青和原油的生气实验研究

王云鹏 耿安松 刘德汉 熊永强 申家贵

(中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室 广州 510640)

摘要 选取了有代表性的页岩(海相页岩与油页岩)、煤、沥青与原油样品进行了真空封闭体系生气模拟实验,研究了不同生气母质的生气高峰阶段及其在不同热演化阶段的气产率及气体组成,综合探讨了不同生气母质的生气机制与生气规律及母质类型、热演化程度等对气产率及所生天然气组成的影响。为有效气源岩的判识提供了实验依据。

关键词 页岩 煤 沥青 原油 生气模拟实验

第一作者简介 王云鹏 男 1968年生 博士 研究员 有机地球化学

中图分类号 P593 **文献标识码** A

“九五”以来,我国天然气勘探有一个显著特点,碎屑岩天然气(含煤成气)所占的比重越来越大。天然气储量的增长主要体现在碎屑岩天然气的增长。在目前已发现的大中型气田中,绝大多数与碎屑岩(含煤系)地层有关^[1]。许多碳酸盐岩大中型气田如威远、五百梯、磨溪、卧龙河长庆及和田河气田的气源,目前认为均来自于碎屑岩和煤系^[2,3]。因此对碎屑岩有效气源岩的研究十分重要。但是碎屑岩有效气源岩具有以下特征:①类型繁多,包括泥岩(海相和湖相)、煤、原油、沥青都可以成为广义上的碎屑岩。②包含有多种生气母质,如各类型干酪根、原油和沥青,而各种类型气源岩及母质的生气机制和生气量也各不相同。③碎屑岩天然气的形成贯穿了从低熟一直到过成熟阶段等气源岩演化的各个阶段。因此对碎屑岩有效气源岩的研究又十分复杂。

对气源岩有效性的判识,一方面来自于勘探实践,另一方面来自于实验室的实验模拟,这是因为目前岩石中的有机质信息只是岩石生烃以后的残留有机质信息,而天然气也是在整个历史时期生烃产物的积累,对于具体的生烃过程只能靠推测来定。实验室模拟具体

生烃过程可以弥补这一缺陷,大量的研究表明,生烃实验室模拟对于源岩判别和生烃过程的认识具有独特的作用^[4~10]。近年来模拟实验的对象已转移到一些生气母质的显微组分^[11],所模拟的过程也扩展到生排烃与运移的整个过程^[12],并且采用了动力学的模拟方法^[14~16],为生排烃研究提供了更为详尽和准确的信息。为了充分认识碎屑岩源岩的生烃特征及其判识指标,我们选用页岩(海相页岩与油页岩)、煤、沥青与原油样品等多种类型生气母质进行了真空封闭体系热模拟实验。

1 实验样品选取

考虑到不同演化阶段碎屑岩源岩有机质类型,共选择了典型的油页岩、海相页岩、煤、沥青和原油等五个样品,样品特征见下表。

2 实验描述

利用真空玻璃管封闭体系进行生烃模拟,优点是简便易行,样品量可多可少,在样品较多时残留物较多,可以进行系统分析,产物量也较大,易于进行分析,

表1 真空模拟样品一览表

Table 1 Samples selected for vacuum simulation experiment

| 编号 | 样品类型 | 产地 | 时代 | 岩性 | 镜质体反射率/% | 相当干酪根类型 |
|----|------|-------|----------------|-------|----------|---------|
| 1 | 海相页岩 | 新疆撒尔干 | O ₁ | 灰黑色页岩 | 1.30 | ⅠA |
| 2 | 油页岩 | 乌鲁木齐 | P ₁ | 黑色油页岩 | 0.66 | Ⅰ型 |
| 3 | 煤 | 四川江油 | T | 煤 | 0.65 | Ⅱ型 |
| 4 | 沥青 | 乌尔河 | P ₁ | 沥青 | 0.68* | 相当Ⅰ型 |
| 5 | 原油 | 轮南 | T | 正常原油 | / | / |

注: * 为等效镜质体反射率,按刘德汉^[13](1994)公式 $VR_o = 0.668BR_o + 0.346$ 计算, BR_o 为沥青反射率。

在反映生烃过程上直观明了。

实验方法:称取一定量样品,置于玻璃管中,抽取真空后密封,分 300,350,400,440,480,520℃等不同温度点,用电炉升温至相应温度点并恒温 50 个小时,冷却后利用微量真空气体收集装置,测量气体体积并利用联机色谱进行气体组份分析定量,利用联机 GC-IRMS 进行气体碳同位素测定。

3 实验结果讨论

以各温度点和区间探讨了各类生烃母质的气产率,为了观察各类样品热演化程度与气产率的关系,用典型样品模拟的镜质体反射率代替温度进行了探讨。由于油页岩、煤、沥青和原油的初始反射率接近,采用了相同的替代反射率, R_o 分别为:0.67(300℃),0.96(350℃),1.55(400℃),1.85(440℃),2.28(480℃),

3.09(520℃)。海相页岩的初始反射率较高,进行了实测, R_o 分别为:1.32(300℃),1.56(350℃),1.77(400℃),2.35(440℃),2.60(480℃),3.29(520℃)。各类生气母质热模拟气体组成、含量及干燥系数见表 2。

3.1 不同类型生气母质气产率

各生气母质从 300~520℃整个过程累积气体产率,气态烃($C_1 \sim C_5$)产率,甲烷(C_1)产率,重烃($C_2 \sim C_5$)产率见表 2,可以看出:

(1) 原油裂解气的累积气态烃产率最大,为 1 014.45 ml/g, 沥青裂解气产率次之,为 514.55 ml/g, 油页岩产率为 286.06 ml/g, 煤的累积气体产率为 121.23 ml/g, 海相页岩产率最低,为 51.55 ml/g。甲烷(C_1)累积产率也呈同样的规律。从原油,沥青,油页岩,煤到海相页岩,甲烷产率依次为:811.52,442.26,248.97,119.48,51.10ml/g。重烃

表 2 几种生气母质热模拟气体的成份及含量

Table 2 Composition and content of simulated gases of different precursors

| 样品 | 温度 /℃ | 反射率 R_o /% | 总气体 ml/g | C_1 ml/g | C_2 ml/g | C_3 ml/g | $i+nC_4$ ml/g | $i+nC_5$ ml/g | C_2+C_5 ml/g | C_1+C_5 ml/g | 非烃 ml/g | 烃类 /% | 非烃 /% | 干燥系数 |
|------|-------|--------------|----------|------------|------------|------------|---------------|---------------|----------------|----------------|---------|-------|-------|------|
| 海相页岩 | 300 | 1.32 | 45.00 | 0.81 | 0.50 | 0.40 | 0.11 | 0.01 | 1.02 | 1.83 | 43.15 | 4.08 | 95.92 | 0.44 |
| | 350 | 1.56 | 25.24 | 4.46 | 1.26 | 0.45 | 0.06 | 0.01 | 1.78 | 6.25 | 18.98 | 24.79 | 75.21 | 0.71 |
| | 400 | 1.77 | 68.96 | 16.40 | 2.04 | 0.38 | 0.01 | 0 | 2.44 | 18.85 | 50.11 | 27.34 | 72.66 | 0.87 |
| | 440 | 2.02 | 100.14 | 23.58 | 1.28 | 0.07 | 0 | 0 | 1.36 | 24.94 | 75.20 | 24.91 | 75.09 | 0.95 |
| | 480 | 2.35 | 156.19 | 32.27 | 0.68 | 0 | 0 | 0 | 0.68 | 32.96 | 123.22 | 21.11 | 78.89 | 0.98 |
| | 520 | 3.19 | 320.07 | 51.10 | 0.44 | 0 | 0 | 0 | 0.44 | 51.55 | 268.52 | 16.10 | 83.90 | 0.99 |
| 煤 | 300 | 0.67 | 9.13 | 0.17 | 0.02 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.22 | 8.90 | 2.45 | 97.55 | 0.80 |
| | 350 | 0.96 | 28.38 | 3.21 | 0.74 | 0.30 | 0.09 | 0.04 | 1.18 | 4.39 | 23.99 | 15.47 | 84.53 | 0.73 |
| | 400 | 1.55 | 73.16 | 18.04 | 5.26 | 1.83 | 0.58 | 0.22 | 7.90 | 25.95 | 47.20 | 35.48 | 64.52 | 0.70 |
| | 440 | 1.85 | 124.20 | 44.59 | 7.02 | 1.85 | 0.41 | 0.03 | 9.33 | 53.93 | 70.27 | 43.42 | 56.58 | 0.83 |
| | 480 | 2.28 | 95.16 | 79.87 | 4.57 | 1.27 | 0.26 | 0 | 6.13 | 86.00 | 9.16 | 90.37 | 9.63 | 0.93 |
| | 520 | 3.09 | 261.18 | 119.48 | 1.74 | 0 | 0 | 0 | 1.74 | 121.23 | 139.95 | 46.41 | 53.59 | 0.99 |
| 油页岩 | 300 | 0.67 | 14.85 | 1.19 | 0.15 | 0.11 | 0.02 | 0.03 | 0.32 | 1.52 | 13.32 | 10.27 | 89.73 | 0.79 |
| | 350 | 0.96 | 74.62 | 6.14 | 0.36 | 1.65 | 1.04 | 0.57 | 3.63 | 9.77 | 64.84 | 13.10 | 86.90 | 0.63 |
| | 400 | 1.55 | 178.90 | 33.27 | 18.51 | 15.06 | 9.57 | 5.12 | 48.27 | 81.55 | 97.34 | 45.59 | 54.41 | 0.41 |
| | 440 | 1.85 | 258.33 | 79.59 | 42.38 | 33.36 | 3.37 | 3.41 | 82.53 | 162.12 | 96.20 | 62.76 | 37.24 | 0.49 |
| | 480 | 2.28 | 395.18 | 160.19 | 62.77 | 13.48 | 0.85 | 0.30 | 77.41 | 237.60 | 157.57 | 60.13 | 39.87 | 0.67 |
| | 520 | 3.09 | 490.78 | 248.97 | 36.92 | 0.15 | 0 | 0 | 37.08 | 286.06 | 204.72 | 58.29 | 41.71 | 0.87 |
| 沥青 | 300 | 0.67 | 7.68 | 0.51 | 0.06 | 0.05 | 0.02 | 0.01 | 0.15 | 0.67 | 7.00 | 8.82 | 91.18 | 0.76 |
| | 350 | 0.96 | 27.80 | 6.12 | 1.66 | 1.45 | 0.81 | 0.34 | 4.27 | 10.39 | 17.40 | 37.41 | 62.59 | 0.59 |
| | 400 | 1.55 | 168.99 | 60.11 | 23.69 | 21.34 | 12.53 | 2.96 | 129.06 | 273.90 | 43.60 | 86.27 | 13.73 | 0.53 |
| | 440 | 1.85 | 317.51 | 144.84 | 61.11 | 45.27 | 19.70 | 4.81 | 62.39 | 122.50 | 46.49 | 72.49 | 27.51 | 0.49 |
| | 480 | 2.28 | 513.82 | 318.78 | 91.74 | 29.77 | 4.55 | 0.38 | 126.46 | 445.25 | 68.57 | 86.65 | 13.35 | 0.72 |
| | 520 | 3.09 | 679.41 | 442.26 | 70.86 | 1.42 | 0 | 0 | 72.29 | 514.55 | 164.85 | 75.74 | 24.26 | 0.86 |
| 原油 | 300 | 0.67 | 0.68 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0 | 0.05 | 0.07 | 0.61 | 10.65 | 89.35 | 0.30 |
| | 350 | 0.96 | 14.63 | 0.50 | 0.35 | 0.32 | 0.16 | 0.07 | 0.92 | 1.42 | 13.20 | 9.75 | 90.25 | 0.35 |
| | 400 | 1.55 | 53.94 | 9.25 | 8.86 | 7.52 | 3.51 | 1.46 | 21.36 | 30.62 | 23.32 | 56.77 | 43.23 | 0.30 |
| | 440 | 1.85 | 406.85 | 151.04 | 94.42 | 69.66 | 24.37 | 4.47 | 192.94 | 343.98 | 62.86 | 84.55 | 15.45 | 0.44 |
| | 480 | 2.28 | 1023.37 | 596.88 | 247.80 | 86.93 | 11.33 | 2.17 | 348.25 | 945.14 | 78.23 | 92.36 | 7.64 | 0.63 |
| | 520 | 3.09 | 1276.00 | 811.52 | 200.30 | 1.63 | 0.62 | 0.32 | 202.93 | 1 014.45 | 261.55 | 79.50 | 20.50 | 0.80 |

($C_2 \sim C_5$)的累积产率原油为 202.93 ml/g,占原油总气态烃产率的 20%,沥青为 72.29 ml/g,占沥青总气态烃产率的 14%,油页岩为 37.08 ml/g,占油页岩总气态烃产率的 12.96%,煤为 1.75 ml/g,占煤总气态烃产率的 1.4%,而海相页岩的重烃产率更低。说明重烃产率也是原油>沥青>油页岩>煤>海相页岩。

(2) 累积气体产率从大到小依次为原油,沥青,油页岩,煤和海相页岩。烃类气体占总气体的比例以原油和沥青较高,而海相页岩所产气体中非烃气体的含量较高。

3.2 不同类型生气母质气产率

利用差减法按各类样品从常温至反射率(R_o %)分别为 0.6, 0.6~0.96, 0.96~1.55, 1.55~1.85, 1.85~2.28, 2.28~3.09 阶段热演化气态烃产率计算,总烃,甲烷与重烃的各阶段产率图见图 1 到图 3。

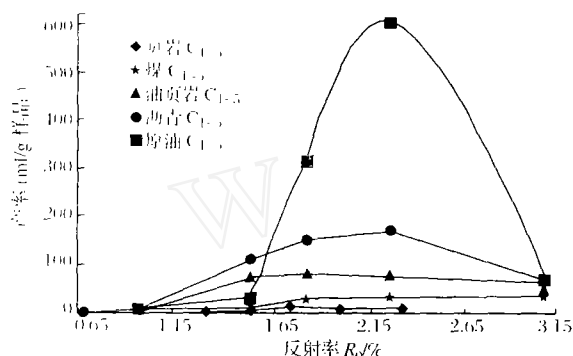


图 1 几种生气母质在各热演化阶段气态烃总产率比较
Fig. 1 Comparison of hydrocarbon gas yield of different precursors in different stages

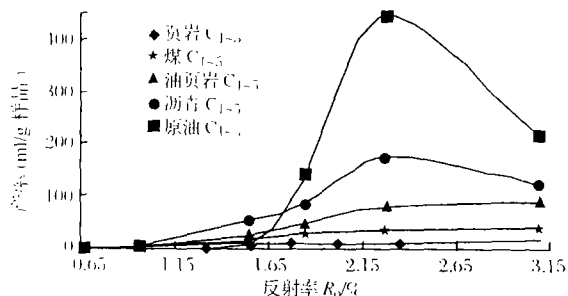


图 2 几种生气母质在各热演化阶段的甲烷产率比较
Fig. 2 Comparison of methane gas yield of different precursors in different stages

(1) 不同演化阶段,不同源岩的生气贡献不一样。以本次实验结果为例,在 350℃左右(即 R_o 相当于 0.96 时),气产率从大到小依次为沥青>油页岩>海相页岩>煤>原油,在 450℃以后(R_o 大于 1.85),气产率从大到小依次为:原油>沥青>油页岩>煤>海相页岩。从各阶段各类源岩相当于页岩产率贡献表(表 3)看: $R_o < 1.5$ 以前,各类源岩产气率以干酪根生气为主,有少量沥青裂解气。 $1.5 < R_o < 1.9$ 以前,沥青

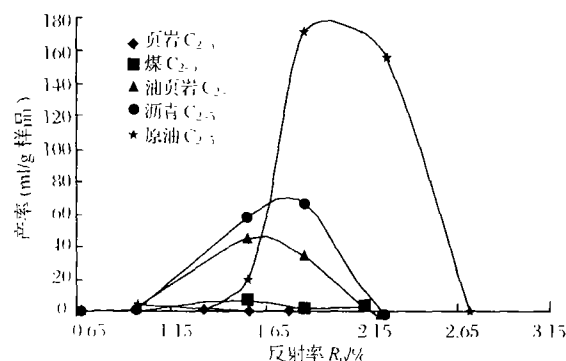


图 3 几种生气母质在各热演化阶段 $C_2 \sim C_5$ 气体产率比较
Fig. 3 Comparison of $C_2 \sim C_5$ gas yield of different precursors in different stages

大量生气,油裂解气比重增大, > 1.9 以后进入原油裂解气高峰。总体讲,页岩热解生气量是逐步增加的,而煤具较均稳的生气特征,在各阶段生气率大致相近,呈缓慢上升趋势。而沥青和油裂解气具有晚期大量生气特征。

表 3 各演化阶段各类生气母质相当于海相页岩产率贡献值
Table 3 Contribution normalized by marine shale of different precursors in different stages

| 温度/℃ | R_o /% | 海相页岩 | 煤 | 油页岩 | 沥青 | 原油 |
|------|----------|------|------|------|-------|-------|
| 300 | 0.67 | 1.00 | 0.12 | 0.83 | 0.37 | 0.04 |
| 350 | 0.96 | 1.00 | 0.70 | 1.56 | 1.66 | 0.23 |
| 400 | 1.55 | 1.00 | 1.38 | 4.33 | 6.50 | 1.62 |
| 440 | 1.85 | 1.00 | 2.16 | 6.50 | 10.98 | 13.79 |
| 480 | 2.28 | 1.00 | 2.61 | 7.21 | 13.51 | 28.67 |
| 520 | 3.09 | 1.00 | 2.35 | 5.55 | 9.98 | 19.68 |

(2) 各类源岩的生气阶段也各具特征。干酪根(页岩和油页岩)生气较早, $R_o > 2.28$ 后为生气高峰期。煤的生气阶段也很早,早期除生成液态烃外,也可以生气,生气高峰在 $R_o > 2.28$ 后,但 $C_2 \sim 5$ 与重烃气的产率高峰主要在 $R_o = 1\% \sim 1.85\%$ 阶段。沥青与原油的裂解气生气高峰期晚,但沥青的生气期早于原油,在 $R_o > 1.5\%$ 以后即开始大量生气,而原油要在 $R_o > 1.85\%$ 以后才开始大量生气,总气态烃产气高峰阶段在 $R_o = 1.85\% \sim 2.28\%$ 之间。

3.3 不同类型源岩在各阶段的气体组份特征

各类型源岩热解气体组成相差较大(表 1),原油裂解气最湿,干燥系数介于 0.29~0.79 之间,且由于生气期较晚,干燥系数随演化程度而增高。沥青裂解气也较湿,干燥系数介于 0.49~0.85 之间,煤和页岩干酪根生气较干,高一过成熟阶段干燥系数可达 $> 90\%$ 。从几种生气母抽热模拟气体干燥系数演化图(图 4)来看,沥青、油页岩、煤具有明显的液态烃生成阶段,所生

气体通常随着演化程度具有干—湿—干演化特点。

重烃中随着碳数的增加,其裂解温度逐渐降低(表1,图3),以油页岩为例,戊烷的裂解温度为400℃,丁烷的裂解温度为400℃,丙烷的裂解温度为440℃,而乙烷的裂解温度为480℃,而对油页岩而言,温度大于480℃($R_o > 2.28$)后,重烃全部开始裂解为甲烷。另外,即使对于同一种重烃化合物而言,原油和沥青裂解产物具有更高的裂解温度。

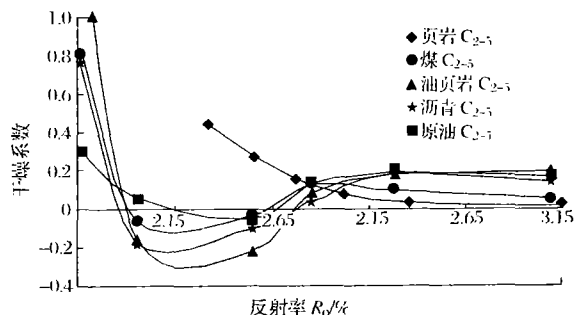


图4 几种生气母抽热模拟气体干燥系数演化

Fig. 4 Evolvement on dryness index of simulated gases of different precursors

4 结语

利用真空玻璃管封闭体系对油页岩、海相页岩、煤、沥青和原油五个样品进行生烃模拟,可以看出:

(1) 不同母质的累积产气率不一样,从大到小依次为:原油>沥青>油页岩>煤>海相页岩。页岩热解生气量是逐步增加的,而煤具较均稳的生气特征,在各阶段生气率大致相近,呈缓慢上升趋势。而沥青和油裂解气具有晚期大量生气特征。

(2) 不同母质热解气体组成相差较大,原油裂解气最湿干燥系数介于0.29~0.79之间,沥青裂解气也较湿,干燥系数介于0.49~0.85之间,煤和页岩干酪根生气较干,高一过成熟阶段干燥系数可达>90%,沥青、油页岩、煤具有明显的液态烃生成阶段,所生气体通常随着演化程度具有干—湿—干的演化特点。

(3) 源岩在地质体中的产烃过程则与实验室的情况有很大不同,源岩在地质演化历程中达到有机母质主活化能带时能大量生烃,但不像实验室的条件可把产物排出或提萃取出来,往往大量滞留在源岩中而发生热变质缩聚与裂解,使残余有机物具有新的活化能与新的产烃规律,大大增加了产烃阶段与复杂性。这对于实际评价原煤层和高成熟度的早古生界厚层黑色页岩的生气作用、生烃规律和勘探前景十分重要。原油和

沥青在进一步热演化中的生气量,虽然可包括在源岩干酪根有机质总生烃量之中,但原油和沥青都是次生的流体有机质,其再生烃的空间和时间都可能与源岩所处的地质条件有所不同,在评价油裂解气、沥青生气的资源量与勘探布署中应区别对待。

致谢 本工作为国家重点基础研究规划973项目(编号:2001CB209101)与国家“九五”重点科技攻关项目(编号:99-110-01-01),中国科学院知识创新方向性项目(KZCX2-110)及国家自然科学基金(编号:40171077)研究成果。实验中得到刘金钟研究员、张惠之研究员和向同寿高级工程师大力帮助,特此感谢。

参考文献(References)

- 1 宋岩,赵文智,夏新宇,等.论我国天然气勘探方向的转移.天然气工业,2000,20(2):3~7
- 2 戴金星,王廷栋,戴鸿鸣,等.中国碳酸盐岩大型气田的气源.海相油气地质,2000,5(1~2):12~13
- 3 吴震权,钱凯,魏国齐,等.21世纪初我国陆上天然气勘探领域与科技发展展望.天然气工业,2000,20(1):5~9
- 4 Powell T G. An assessment of the hydrocarbon source potential of the Canadian Arcticisland. Geological Survey of Canada Paper, 1978,78:12
- 5 Tissot B P. Recent advances in petroleum geochemistry applied to hydrocarbon exploration. AAPG Bull., 1984,68(5):545~563
- 6 傅家谟,盛国英,刘德汉.煤成烃地球化学.北京:石油工业出版社,1990.182~327
- 7 程克明.吐哈盆地油气生成.北京:石油工业出版社,1994.37~58
- 8 黄第藩,秦匡宗,王铁冠,等.煤成油的形成和成烃机理.北京:石油工业出版社,1995.265~267
- 9 高岗,油气生成模拟方法及其石油地质意义.天然气地球科学,2000,11(2):25~29
- 10 Soewald J S. Geochimica et Cosmochimica Acta. 1998,62(9):1599~1617
- 11 刘德汉,张惠之,戴金星,等.煤岩显微组分的成烃实验研究与评价.科学通报,2000,45(4):346~352
- 12 卢双舫,赵锡根,黄第藩,等.煤成烃的生成和运移的模拟实验研究.石油实验地质,1994,16(3):290~302
- 13 刘德汉,史继扬,郑旭明.高演化碳酸盐岩的地球化学特征及非常规评价方法的探讨.天然气工业,1994,14(增刊):62~67
- 14 熊永强,耿安松,王云鹏,等.干酪根二次生烃动力学模拟实验研究.中国科学(D辑),2001,31(4):315~320
- 15 刘金钟,唐永春.用于酪根生烃动力学实验预测甲烷生成量之一例.科学通报,1998,43(11):1187~1191
- 16 Behar F, Vandenbroucke M, Tang Y, et al. Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation. Organic Gechemistry, 1997, 26(5/6):321~339

(Continued to page 117)

- 4 刘宝泉. 海相烃源岩模拟实验、演化特征、生排烃模式及生烃机理 学出版社, 2000. 101~107
探讨. 见:赵政璋主编. 青藏高原海相烃源岩的油气生成. 北京:科

Comparison of Experimental Results between Two Simulation Methods

GUO Jian-ying SU Xue-feng WANG Dong-liang

LIU Bao-quan YU Guo-ying GUO Shu-zhi

(Organic Geochemistry Laboratory, Research Institute of Petroleum Exploration & Development Huabei Oilfield

Company, PetroChina, Renqiu Hebei 062552)

Abstract The authors carry out simulation experiment with separate heating and continuous heating, the former is equivalent to sealed system, and the other is equivalent to opened system. Comparing the oil and gas yielding in different systems, we discussed the relationship of natural hydrocarbon generation process and both of the heating mode. The experiment indicates that total gas yielding and gaseous hydrocarbon yielding in opened system is lower than that in sealed system; and oil quantity and total oil production yielding in opened system is higher than that in sealed system. The natural hydrocarbon process is the status between the opened system and sealed system.

Key words simulation methods, heating mode, simulation experiment, sealed system, open system

(Continued from page 109)

Gas Generation Experimental Research of Shales, Coal, Bitumen and Oil

WANG Yun-peng GENG An-song LIU De-han XIONG Yong-qiang SHEN Jia-gui

(State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

Abstract Gas generation simulated experiments of the standard samples of shale (marine and oil shale), coal, bitumen and oil are performed in the closed system. Gas yield, peak stage and molecular composition of the different precursors in different thermal maturation stages. The gas generation mechanism and regulations of different precursors and the influence of precursor types and the thermal maturation degree are researched. The results of this paper provide the experimental basis to the identification of the effective source rocks.

Key words shales, coal, bitumen, gas-generation simulated experiment