

文章编号: 1000-0550(2007)05-0774-04

# 不同岩石中分散可溶有机质裂解成气特征

范明<sup>1,2</sup> 刘文汇<sup>2</sup> 郑伦举<sup>2</sup> 胡凯<sup>1</sup>

(1 南京大学地球科学系 南京 210009 2 中国石化股份有限公司无锡石油地质研究所 江苏无锡 214151)

**摘要** 通过模拟实验,对碎屑岩和碳酸盐岩中分散可溶有机质裂解生气的模式及产物特征进行了探讨。实验表明,分散于碎屑岩与碳酸盐岩中的可溶有机质在高温热裂解演化过程中,其产气率存在着明显的差别。对于碎屑岩而言,当分散可溶有机质丰度小于 0.3%时,裂解产气率与岩石中分散可溶有机质含量呈正相关关系,大于 0.3%时几乎不变,而碳酸盐岩中分散可溶有机质产气率与分散可溶有机质含量的关系不是很明显。赋存于两类不同岩石中的分散可溶有机质的裂解气的及干燥系数也存在着较大差异。结果表明上述地球化学特征均与岩石对类烃气体的选择性吸附有关。

**关键词** 分散可溶有机质 高一过成熟阶段 原油裂解 热模拟实验 碎屑岩 碳酸盐岩

**第一作者简介** 范明 男 1964 年出生 高级工程师 能源地质学 E-mail: fm@mail.wuxisuo.com

**中图分类号** P593 **文献标识码** A

## 1 引言

烃源岩的有机质是油气形成的物质基础,然而油气勘探的实践表明,在烃源岩热演化过程中,烃源岩生成的液态烃类中绝大部分未能到达圈闭形成油气藏,不同的油气盆地资源量计算中采用很低的聚集系数也可以证实这一点,而这部分可溶有机质最终则以分散状态分布于运移通道及非圈闭地质体内。分散可溶有机质就是指在正常烃源岩生烃后,在向油藏运移和聚集过程中,赋存于各类岩石中的没能最终运移进入油藏的那部分液态烃类,本质上就是以分散状态存在的原油或其衍生物。

近年来,随着接力生气模式的提出<sup>[1,2]</sup>,分散可溶有机质裂解成气作为一种主要的天然气成藏途径正日益受到重视,分散可溶有机质在晚期到达合适的生烃温度(高一过成熟阶段)区间后,就有可以成为有效的气源。但是对于分散可溶有机质气源岩的评价参数,目前还鲜见报导。

与常规烃源岩评价一样,在对分散可溶有机质气源进行评价时,也同样需要从模拟实验入手<sup>[3~10]</sup>,研究分散于不同岩性的不同类型的可溶有机质气产率,为该类型烃源岩的资源评价提供基础资料,本次实验探讨了赋存于不同类型中岩石中的分散可溶有机质裂解成气的烃气转化率及地球化学差异,为识别分散可溶有机质裂解气提供了依据。

## 2 实验方法

### 2.1 样品的选取

在模拟实验中,只有模拟不同丰度分散可溶有机质的产气率,才能对分散可溶有机质气源岩丰度的下限指标进行研究,实验用样品采用原油与纯净岩石进行均匀混合配比。原油样品选自塔河油田 TK111 井,其饱和烃色谱如图 1 所示,主峰为 C<sub>15</sub>,在族组成中饱和烃、芳烃、非烃和沥青质分别占 52.53%、31.95%、8.27%、7.25%。原油碳同位素为 -32.3‰,饱和烃、芳烃、非烃和沥青质的碳同位素分别为 -31.9‰、-31.8‰、-31.9‰、-32.4‰,表明其母源是以低等浮游生物为主,总体为一正常海相原油。但原油饱和烃色谱图的基线略有上隆,表明原油曾遭受过轻微的生物降解作用。碳酸盐岩样品采用塔北建化水泥厂剖面下奥陶统鹰山组的纯灰岩,碎屑岩采用塔北志留系砂岩(后经过高温处理,作为纯碎屑岩使用)。

### 2.2 样品制备

根据赵文智等<sup>[1]</sup>的研究,分散可溶有机质成为有效气源的丰度下限指标比正常沉积有机质的丰度下限要低 4~10 倍左右,而前人较早的研究结果显示,正常泥质烃源岩的生烃下限一般为 0.5%,碳酸盐岩烃源岩的丰度下限为 0.2%,近年的研究结果显示,泥质岩和碳酸盐岩在作为有效烃源岩的丰度下限没有显著的区别,有机质丰度下限应都为 0.5%。为

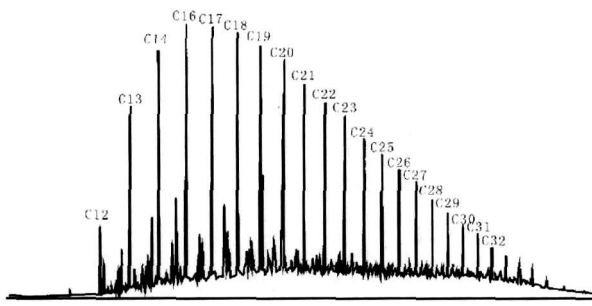


图 1 塔河油田 TK111 井原油饱和烃色谱图

Fig 1 The saturated hydrocarbon chromatography of oil from Well TK111 in Tahe oilfield

了更为全面的研究分散可溶有机质成气的特征及潜力,本次实验,人工配比样品的分散可溶有机质丰度最小值定为 0.02%。为了配制均匀的、低丰度的模拟样品,本次实验采用下列步骤:

将碳酸盐岩或碎屑岩分别碎至 100 目,将粉碎的样品用放入模拟实验炉,加热到 550℃ 后恒温 24 小时取出,再用氯仿进行抽提后形成不具生气能力的备用样品。该过程主要是除去样品中低于 550℃ 条件下可能产气的有机质。

称取一定量的原油加入二氯甲烷溶剂进行稀释,分别称取定量的碳酸盐岩或砂岩粉末进行充分混合,在通风框中将溶剂挥发完后,形成分散可溶有机质丰度大于 2% 的均匀母样。

用上述制备好的母样与第一步制备出的不含生气母质的介质样品再进一步进行配比,形成一系列不同分散可溶有机质丰度的样品。

### 2.3 实验过程

称取配制好的含有定量分散可溶有机质的样品 100 g 和 10 g 水放入高压釜中,密封后,充入 5~6 MPa 的氮气,试漏,放置不漏后,放出氮气并用真空泵抽空再充氮气,反复 3~5 次,以确保样品室内没有氧气的存在。本次模拟实验是要观测不同赋存状态的分散可溶有机质对产气率的影响,所有不同丰度的样品在两小时之内温度均直接升至 550℃,并恒温 24 小时,再降温至 200℃ 后取气。

## 3 实验结果与讨论

表 1 为本次模拟实验中丰度系列实验的结果,其中人工配制样的丰度为分散可溶有机质 (TK111 井原油) 与配比岩样总重量比,烃气转化率是模拟气态烃产物中烃气重量与模拟实验前该样所含可溶有机

质的绝对重量之比。干燥系数为甲烷与总烃气的重量之比  $C_1 / (C_1 +)$ 。

表 1 不同丰度的分散可溶有机质裂解气转化率 (550℃)

Table 1 The gas conversion rate of the dispersed soluble organic matter (550℃)

分散可溶有机质丰度 %	碳酸盐岩		碎屑岩	
	干燥系数 $C_1 / (C_1 +)$	烃气转化率 %	干燥系数 $C_1 / (C_1 +)$	烃气转化率 %
0.02	0.78	33.97	0.96	14.22
0.05	0.73	27.08	0.97	16.61
0.08	0.73	26.51	0.95	16.95
0.10	0.72	28.68	0.91	21.09
0.15	0.72	27.39	0.86	22.30
0.20	0.73	29.74	0.82	26.16
0.30	0.73	29.87	0.79	30.55
0.50	0.76	29.25	0.79	31.44

### 3.1 分散可溶有机质丰度与烃气转化率的关系

图 2 为碳酸盐岩与碎屑岩中分散可溶有机质裂解成气的气态烃转化率对比图。从图中看出,对于碳酸盐岩而言,分散可溶有机质的烃气转化率随丰总体略有增加的趋势,但变化不明显,变化范围为 26.51%~29.25% (第一点数据异常除外),也就是说碳酸盐岩中的分散可溶有机质在高一过成熟阶段的气态率转化率与分散可溶有机质丰度的相关性不强。

图 2 中,碎屑岩中的分散可溶有机质在成气过程的转化率随着丰度增加而明显增加,当含分散可溶有机质丰度为 0.02% 时,烃气产率仅为 14.22%,当丰度达到 0.3% 时,其气态烃转化率达到 30.55%。但当丰度达到 0.5% 时,其转化率仅为 31.44%,与丰度 0.3% 的点相比只增加了 0.89%。表明当丰度达到 0.3% 时,随着分散可溶有机质丰度的继续增大,气态烃转化率趋于相对稳定。

对于碎屑岩中的分散可溶有机质而言,当分散可溶有机质的丰度较低时 (丰度 < 0.3%), 由于裂解成气的总量较小,加之碎屑岩中或多或少有粘土矿物的存在,使其对气态烃的吸附量远大于碳酸盐岩,导致最终排出气态烃总量小于碳酸盐岩,数据上表现为碳酸盐岩中的分散可溶有机质气态烃转化率高于碎屑岩。但当分散可溶有机质的丰度 > 0.3% 时,碎屑岩中分散可溶有机质烃气转化率也趋于不变,表明吸附达到了饱和。

当分散可溶有机质的丰度 > 0.3% 时,碎屑岩中分散可溶有机质的气态类转化率明显高于碳酸盐岩。表明粘碎屑岩中存在一种催化机制,使得分散可溶有

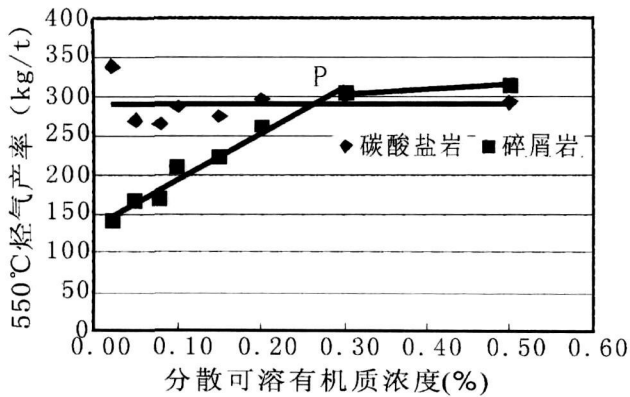


图 2 碳酸盐岩与碎屑岩中分散可溶有机质裂解气产率与丰度的关系

Fig 2 The relationship between gas productivity and abundance of soluble organic matter dispersed in carbonate and clastic rocks

机质在向气态烃转化时, 转化率升高, 烃气产率增加, 也正是这种催化机制的长期作用, 使得赋存于碎屑岩中的分散可溶有机质最终演化为沥青, 但在高演化的碳酸盐岩晶洞中却还能见到能流动油苗。

### 3.2 分散可溶有机质丰度与烃气干燥系数的关系

赋存于不同类型岩石中的分散可溶有机质裂解气的干燥系数差异主要反映两个方面的信息: 第一, 干燥系数高表明烃类由大分子向甲烷的裂解反应强烈, C—C键断裂较为充分; 反之亦然; 第二, 不同类型的岩石存在选择性吸附能力差异。

由图 3 中可以看出, 碳酸盐岩中分散可溶有机质裂解生成的气态烃的干燥系数普遍低于碎屑岩, 表明碎屑岩存在某种能加速 C—C键断裂的催化机制, 从而使得碎屑岩中的分散可溶有机质更容易转化成甲烷。

此外, 对沥青砂岩的岩石学特征研究表明<sup>[11, 12]</sup>, 沥青砂岩的杂基多为粘土矿物, 一般在 0.3% 左右, 最高可达 7%, 胶结物主要由碳酸盐, 粘土矿物(自生粘土矿物为主)和硅质组成, 胶结物总量为 10%~20%, 一般小于 15%, 自身粘土矿物主要为绿泥石和伊利石, 而塔北建化水泥厂剖面下奥陶统鹰山组的纯灰岩则几乎不含粘土矿物。由于碎屑岩中的粘土矿物的存在, 其对重烃的吸附能力要远大于甲烷, 当分散可溶有机质丰度较低时, 产出的总气态烃量较少, 重烃也很少, 重烃几乎全被粘土矿物所吸附, 表现为干燥系数较高, 随着分散可溶有机质丰度的不断增加, 裂解出的重烃量也不断增加, 但碎屑岩中粘土矿物对重烃的吸附量不会无限增加, 这样排出烃气中重

烃的相对含量不断增加, 导致干燥系数不断降低。当分散可溶有机质的丰度足够高, 被吸附的气态烃量与生成的气态烃量相比可以忽略不计时, 干燥系数达到最小, 两类岩石中较高丰度的分散可溶有机质裂解气的干燥系数趋于一致。

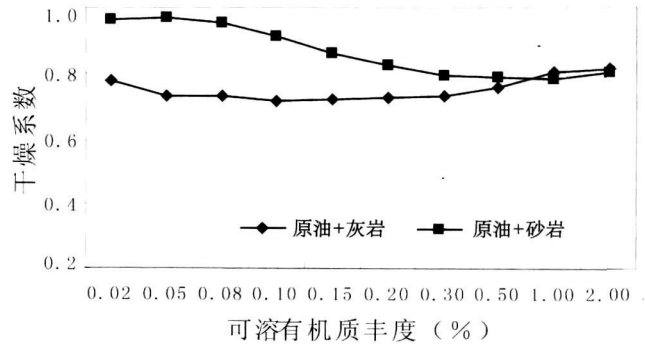


图 3 赋存于不同类型岩石中的分散可溶有机质裂解气的干燥系数

Fig 3 The dry coefficient (bulk ratio of methane to total hydrocarbon) of hydrocarbon gas cracked from dispersed and soluble organic matter in carbonate and clastic rocks

碳酸盐岩中分散可溶有机质裂解成气后, 各种丰度条件下的气态烃产物干燥系数基本一致, 随丰度由低变高在很小范围内 (0.72~0.78) 由高到低变化, 但始终为湿气, 表明碳酸盐岩对烃气具有较弱的吸附性, 对此类气体中的重烃吸附量很少, 而碎屑岩中分散可溶有机质裂解气的干燥系数变化范围为 0.79~0.96 当丰度 < 0.1% 时, 干燥系数均 > 0.9 为干气, 丰度较低时生成的重烃几乎全被碎屑岩吸附, 表明碎屑岩对重烃的吸附能力大于碳酸盐岩。

南方碳酸盐岩地区发现了以普光气田为代表的以干气为主的天然气藏, 表明这类气藏可能是赋存于碎屑岩中的分散可溶有机质后期裂解成气的结果, 这对南方碳酸盐岩地区气源及资源评价极为重要。

## 4 结论

(1) 在分散可溶有机质裂解成气过程中, 碎屑岩的催化作用明显强于碳酸盐岩。碳酸盐岩中分散可溶有机质的裂解气的转化率一般为 29% 左右, 而碎屑岩中分散可溶有机质的裂解气的转化率应大于 32%。

(2) 当岩石中分散可溶有机质的含量 < 0.3% 时, 碎屑岩中分散可溶有机质的气态烃转化率低于碳酸盐岩, 这是因为碎屑岩对气态烃的吸附能力特别是

对重烃的吸附能力大于碳酸盐岩。由于对重烃的优先吸附,使得碎屑岩中分散可溶有机质裂解气的干燥系数大于碳酸盐岩。

(3) 碎屑岩中分散可溶有机质的实际烃气转化率要远高于目前实测值,只是产出的气体被岩石所吸附,从而表现为目前所测得的转化率结果。

(4) 南方碳酸盐岩地区的天然气藏中烃气的干燥系数普遍很高,应与碎屑岩中分散可溶有机质裂解成气机理相关,可作进一步研究。

### 参考文献 (References)

- 1 赵文智,王兆云,张水昌,等. 油裂解生气是海相气源灶高效成气的重要途径. 科学通报, 2006 51(5): 589-595 [ Zhao Wenzhi Wang Zhaoyun Zhang Shuichang *et al* The hydrocarbon-generating mechanism of carbonate source rocks in China Chinese Science Bulletin 2006 51(5): 589-595]
- 2 赵文智,王兆云,张水昌,等. 有机质“接力成气”模式的提出及其在勘探中的意义. 石油勘探与开发, 2005 32(2): 1-7 [ Zhao Wenzhi Wang Zhaoyun Zhang Shuichang *et al* Successive generation of natural gas from organic materials and its significance in future exploration Petroleum Exploration and Development 2005 32(2): 1-7]
- 3 黄志龙,张四海,钟宁宁. 碳酸盐岩生气的热模拟实验. 地质科学, 2003 38(4): 455-459 [ Huang Zhilong Zhang Shihai Zhong Ningning Simulation experiment of gas generation in carbonate rocks Chinese Journal of Geology 2004 38(4): 455-459]
- 4 黄志龙,钟宁宁,张四海. 碳酸盐岩与泥质烃源岩生气规律对比研究. 地球化学, 2003 32(1): 29-34 [ Huang Zhilong Zhong Ningning Zhang Shihai Comparison researches on gas generating rule of carbonate rocks and argillaceous source rocks Geochemica 2003 32(1): 29-34]
- 5 耿新华,耿安松,熊永强. 我国下古生界碳酸盐岩烃源岩评价研究现状. 矿物岩石地球化学通报, 2004 23(4): 344-349 [ Gen Xinhua Gen Ansong Xiong Yongqiang Review on the evaluation of lower Paleozoic carbonate source rocks in China Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry 2004 23(4): 344-349]
- 6 刘成林,刘人和,罗霞,等. 天然气资源评价重点参数研究, 沉积学报, 2004 22(增刊): 79-83 [ Liu Chenglin Liu Renhe Luo Xia *et al* Study on key parameters of natural gas resource assessment Acta Sedimentologica Sinica 2004 22(Suppl): 79-83]
- 7 李剑,罗霞,刘人和,等. 中国天然气晚期成藏的地球化学特征. 沉积学报, 2004 22(增刊): 33-38 [ Li Jian Luo Xia Liu Renhe *et al* Characteristics of organic geochemistry of natural gas accumulated in late stage in China Acta Sedimentologica Sinica 2004 22(Suppl): 33-38]
- 8 秦建中,刘宝泉. 海相不同类型烃源岩生排烃模式研究. 石油实验地质, 2005 27(1): 74-80 [ Qin Jianzhong Liu Baoquan Models of hydrocarbon generation and expulsion from various marine source rocks Petroleum Geology and Experiment 2005 27(1): 74-80]
- 9 秦建中,等. 中国烃源岩. 北京: 科学出版社, 2005 [ Qin Jianzhong *et al* The Source Rock in China Beijing Science Press 2005]
- 10 王兆云,赵文智,王云鹏,等. 中国海相碳酸盐岩气源岩评价指标研究. 自然科学进展, 2004 14(11): 1236-1243 [ Wang Zhaoyun Zhao Wenzhi Wang Yunpeng *et al* The evaluating indicator research of marine source rock in China Progress in Natural Science 2004 14(11): 1236-1243]
- 11 刘洛夫,赵建章,张水昌,等. 塔里木盆地志留系沥青砂岩的形成期次及演化. 沉积学报, 2000 18(3): 475-479 [ Liu Luofu Zhao Jianzhang Zhang Shuichang *et al* Hydrocarbon filling ages and evolution of the Silurian asphalt sandstones in Tarim Basin Acta Sedimentologica Sinica 2000 18(3): 475-479]
- 12 陈强路,范明,尤东华. 塔里木盆地志留系沥青砂岩储集性非常规评价. 石油学报, 2006 27(1): 30-33 [ Chen Qianglu Fan Ming You Donghua Non traditional method for evaluating physical property of Silurian bitumen sandstone reservoirs in Tarim Basin Acta Petroli Sinica 2006 27(1): 30-33]

## Characteristics of Cracked Gas of Soluble Organic Matter Dispersed in Different Kinds of Rocks

FAN Ming<sup>1, 2</sup> LIU Wenhui<sup>2</sup> ZHENG Lunju<sup>2</sup> HU Kai<sup>1</sup>

(1 Department of Earth Science Nanjing University, Nanjing 210009

2 Wuxi Institute of Petroleum Geology Exploration & Production Research Institute, SINOPEC Wuxi Jiangsu 214151)

**Abstract** By the thermal simulating experiments the authors researched the gas generation model of soluble organic matter which is dispersed in carbonate and clastic rocks. It indicates that the pyrolytic gas productivity of soluble organic matter dispersed in clastic rocks is obviously different from that of which in carbonate rocks during the high-temperature cracking. In clastic rocks, the cracked gas productivity is increase with the abundance of soluble organic matter when the abundance below 0.3% and almost constant when up 0.3%. In carbonate rocks, the cracked gas productivity is almost constant all along. There is a remarkable different between the dry coefficients of the pyrolytic gas from these two kinds of rocks. This is result from the difference of the rocks' selective adsorption to the heavy hydrocarbon.

**Key words** soluble organic matter, cracked gas, crude oil pyrolysis, thermal simulate experiment, clastic rock, carbonate rock