

文章编号: 1000-0550(2012)06-1172-08

烃源岩过成熟阶段生气潜力的实验室模拟

王东良^{1,2} 张英^{1,2} 卢双舫³ 国建英^{1,2} 李志生^{1,2}
莫午零^{1,2} 王民³ 王义凤^{1,2}

(1. 中国石油勘探开发研究院廊坊分院 河北廊坊 065007;

2. 中国石油天然气集团公司天然气成藏与开发重点实验室 河北廊坊 065007; 3. 东北石油大学 黑龙江大庆 163318)

摘要 源岩生气潜力的定量评价主要以实验室模拟为手段,由于技术条件的限制,模拟温度一般最高到600℃,认为生气能力已经耗尽,600℃之前的生气量就可作为源岩生气潜力评价的定量依据。而对于600℃之后的生气潜力到底有没有?有多少?一直存在着争议。为了定量评价源岩过成熟阶段的生气潜力,我们通过技术开发将实验温度提高到了1000℃,通过大量的实验结果发现,源岩在600~800℃之间仍然可以生成大量的天然气,煤系源岩的生气量占总生气量的20%~30%甚至更多,而湖相和海相源岩在这一阶段的生气量相对少一些,约占总生气量的10%,这与其干酪根的骨架结构不同密切相关。天然气生成下限的向下延伸,进一步扩大了过成熟阶段天然气的资源基础,对指导深层勘探有重要意义。

关键词 烃源岩 过成熟 生气潜力 模拟实验

第一作者简介 王东良 男 1962年出生 高级工程师 油气地球化学

中图分类号 P599 **文献标识码** A

0 前言

产气率是天然气资源评价的关键参数,这一参数主要是采用实验室模拟生气实验取得的。然而,由于技术条件的限制,以往的模拟温度一般最高到600℃,通过常规模拟实验得到的有机质转化率曲线图(图1)^[1~3],认为源岩在550~600℃时生气能力已经耗尽。但从模拟过程中煤干酪根H/C原子比的演

化趋势看(图2),到600℃时,煤的生气过程并没有结束,还应该有一定的生气潜力。到底这个阶段之后源岩还有没有生气潜力,如果有还能有多大?陈建平通过地质样品与镜质体反射率的对应关系推测认为煤在过成熟阶段约有35%的氢没有转化为烃气^[4],也有学者推测还能有一定的生气潜力。为了更好地

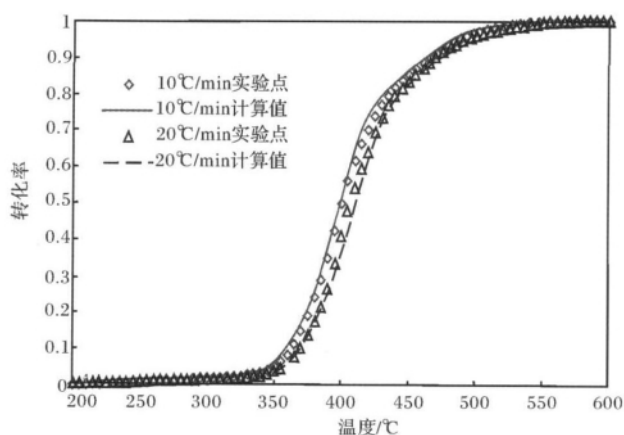


图1 煤模拟产气率曲线

Fig. 1 The thermal simulation gas production rate curve

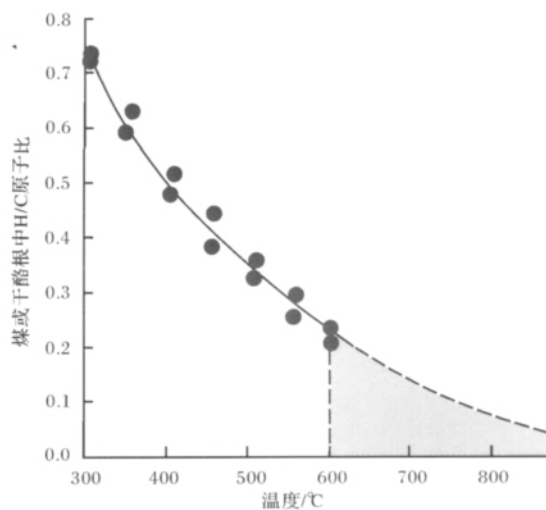


图2 煤干酪根H/C原子比随模拟温度变化趋势

Fig. 2 The coal kerogen H/C atomic ratio variety trend with the thermal simulation temperature

收稿日期: 2011-07-10; 收修改稿日期: 2012-02-10

解决这一问题,给源岩过成熟阶段生气潜力一个定量评价,本文围绕这个问题开展了系列实验研究工作。

1 样品与实验方法

样品的选取是实验的关键,既要考虑代表性,也要考虑样品的成熟度和丰度等因素,最好是井下岩芯样品,可以排除风化等因素的影响,如果没有可以用露头样品替代,但最好是风化面下面的新鲜样品。选取的样品一定是未成熟或者低成熟,否则不能反映生烃演化的全过程。如果是在没有成熟度低的样品,产烃率一定要恢复。有机质丰度尽量高一些,可以减小人为误差。我们在充分考虑上述因素的前提下,选取了不同地区和不同沉积环境的煤系源岩、海相和湖相源岩样品。在大量样品分析的基础上,我们筛选出了适合模拟的实验样品,为实验研究奠定了基础。筛选出的样品在地域上自东向西基本覆盖;在时代上包含新生代、中生代、古生代和元古代,相对齐全;在层位上包括古近系、白垩系、侏罗系、三叠系、二叠系、石炭系和青白口纪的下马岭组,比较系统;在岩性上包括煤、碳质泥岩、煤系泥岩、湖相泥岩、海陆过渡相泥岩和海相泥页岩,比较全面。实验样品的基础地球化学参数如表1所示。

在实验方法的选择上核心问题是模拟的最高温度。为了将实验温度提高到800~1000℃,我们通过技术创新,设计加工了新型实验炉可以实现最高

900℃下的长时间模拟,使用的方法是开放体系下全岩连续无损耗生气模拟实验技术。迅速升温至设定温度,加热半个小时,在线色谱仪检测。同时,为了验证实验结果的可靠性,并且把实验温度进一步提高,我们引入了开放体系下热失重-质谱生气模拟实验技术,最高温度达到了1000℃。升温速率为10℃/min;样品在惰性气体(氩气,流量为45 mL/min)保护下,以10℃/min的升温速率从30℃加热到1000℃,样品质量为10 mg左右,手工研磨。热重分析仪为法国SETARAM公司生产的TGA92型,采用瑞士Balzers仪器公司生产的Omni Star TM200小型在线质谱仪,为了保证质谱检测的精度,样品分析前30℃时恒温2 h,同时进行2 h的吹扫过程,直到所有分析产物的基线平稳后,再以设定的升温速率进行恒速升温热解。

2 结果与讨论

2.1 煤系源岩

煤和碳质泥岩是煤系地层主要气源岩。我们选用准噶尔盆地侏罗系的煤和石炭系的碳质泥岩,鄂尔多斯盆地二叠系的露头煤和碳质泥岩样品进行模拟。

实验从300℃开始,温度间隔100℃一个点,一直加热到800℃,结果发现,600℃之前是源岩生气的主体阶段,这可能也就是把岩石热解仪最高实验温度设定在600℃的主要原因;实验温度600℃到800℃时,

表1 实验样品基础化学参数

Table 1 Geochemical indices of samples

井号	井深/m	岩性描述	层位	R_o	$S_1 + S_2$	T_{max}	IH	TOC
				/%	/(mg/g)	/°C	/(mg/g·c)	/%
哈尔乌素煤矿	/	煤	P _{1s}	0.46	146.59	415	256	56.1
哈尔乌素煤矿	/	煤	P _{1t}	0.55	204.58	415	280	71.4
精河盆地	木扎特剖面	煤	J _{2x}	0.38	143.08	425	257.5	54.65
宝通煤矿	/	碳质泥岩	C	0.81	5.87	423	53	9.75
滴12	1126.0	碳质泥岩	C	/	21.65	472	83	21.8
松辽盆地南部营城煤矿	/	煤	沙河子组	0.5		427	217	73.39
港2033	3660.62~3660.96	深灰色泥岩	Es ₃	0.5	1.2	437	126	0.71
白10-3	3354.20~3354.30	深灰色泥岩	Es ₁ 中	0.5	2.92	436	240	1.16
港94	3518.19	深灰色泥岩	Es ₁ 中	0.6	16.57	445	492	2.84
港深74-1	3425.75~3426.10	深灰色泥岩	Es ₁ 下	0.52	6.8	438	368	1.78
彩7	1577.77	深灰的泥岩	P _{2p}	0.24	49.1	425	654	7.23
北22	2946.0	深灰色泥岩	C	0.8	9.14	401	429	1.91
下马岭组页岩	/	黑色页岩	/	0.5	19.58	439	320	5.98
榆深1井	/	暗色泥岩	/	0.42	7.93	440	224	3.36
鱼17井	/	灰黑色泥岩	/	/	28.59	443	689	3.92

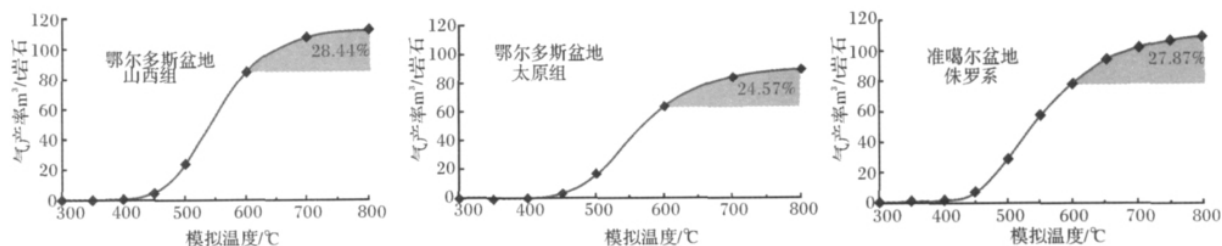


图3 鄂尔多斯和准噶尔盆地煤模拟产气率曲线

Fig. 3 The thermal simulation gas production rate curve of coal from Ordos Basin and Junggar Basin

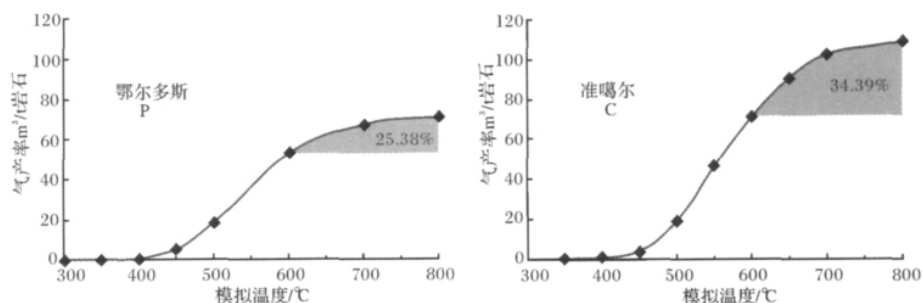


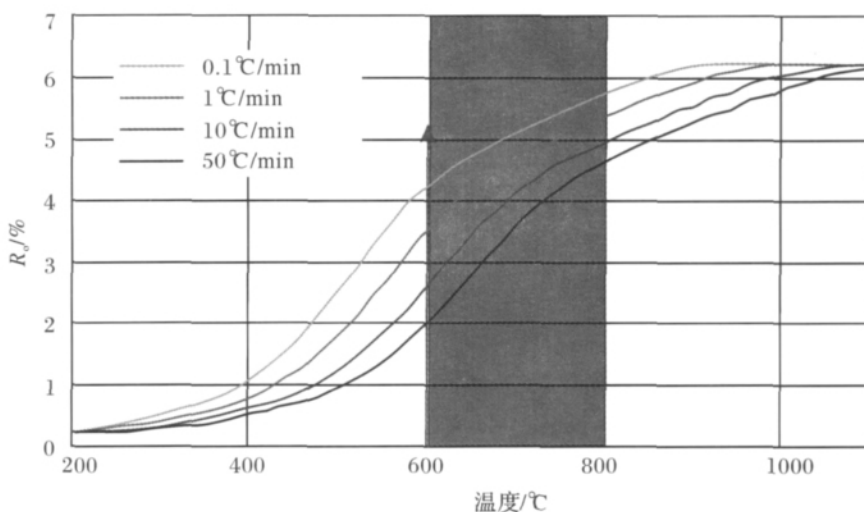
图4 鄂尔多斯和准噶尔盆地碳质泥岩模拟产气率曲线

Fig. 4 The thermal simulation gas production rate curve of carbonaceous mudstone of Ordos Basin and Junggar Basin

两个盆地的煤和碳质泥岩在此温度区间均可以生成较大数量的天然气,这是以前没有发现或不被人们注意的。具体而言,鄂尔多斯盆地和准噶尔盆地的煤这一阶段分别多生成了28.44%、24.57%和27.87%的天然气(图3),两个盆地的碳质泥岩分别多生成了25.38%和34.39%的天然气(图4),煤和碳质泥岩这一阶段的生气量占总生气量的比例在20%~35%范围内。从模拟温度对应的镜质体反射率看(图5)相当于地下源岩在 $R_o = 2.5\% \sim 5.0\%$ 的范围内仍然可

以再生成20%以上的天然气。这一发现,进一步提升了高演化地区煤系地层天然气的资源潜力,也为深层勘探提供了资源基础。

为了进一步验证上述现象,我们与中国科学院太原煤化所合作,开展了源岩热失重-质谱热模拟生气实验,取得了与上述情况非常近似的结果。煤和碳质泥岩在600~800℃之间同样可以生成大量的天然气,约占总生气量的20%,很好地佐证了上述结果。同时,为了检验煤生气的转化程度,我们将实验温度

图5 热模拟温度与 R_o 关系图Fig. 5 Relationship between simulation temperature and R_o

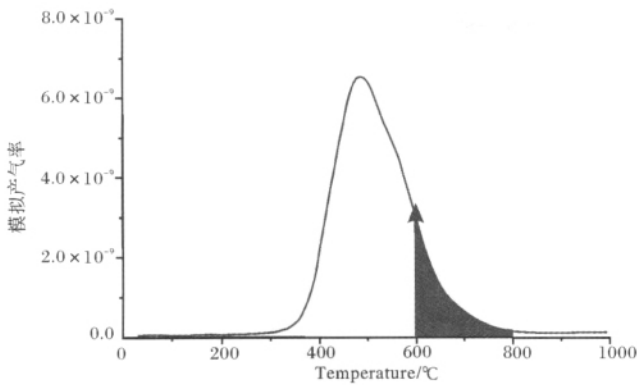


图 6 煤热失重—质谱模拟产气率与温度关系图

Fig. 6 Relationship between thermogravimetric-mass-spectrometric simulation gas production rate and temperature

进一步提高到了 1 000 °C ,相当于将 R_o 提高到了约 6% (图 5) ,800 ~ 1 000 °C 之间的生气量不再增加 (图 6) ,说明 800 °C 之前的转化率已经完全反映了煤的生气能力。从石油地质应用的角度看 ,几乎没有能够达到这样的演化程度的沉积盆地;从化学角度看 ,这样的成熟度下 ,煤已经开始发生石墨化变质。因此 ,煤系源岩的全天候生气应该是有下限的 ,而不是无止境的。

煤和碳质泥岩在过成熟阶段仍然能够再生成 20% 以上的天然气 ,与它们的干酪根特殊骨架结构有关 (图 7) ,对于煤系源岩而言 ,其干酪根中富含芳核结构 ,具有较高的键能 ,在低温条件下不易发生断裂 ,在高温阶段 ,芳构物发生脱甲基反应 ,芳核上的直链烷基能够发生 α 断裂 ,在芳核上留下甲基 ,进一步脱

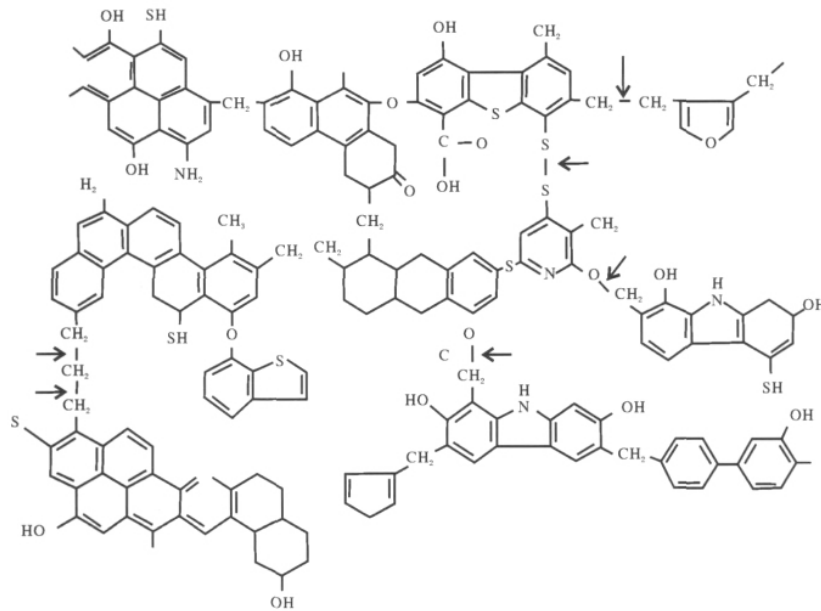


图 7 煤的化学结构模型(Dieckmann 2006)

Fig. 7 The chemical structure model of coal (Dieckmann 2006)

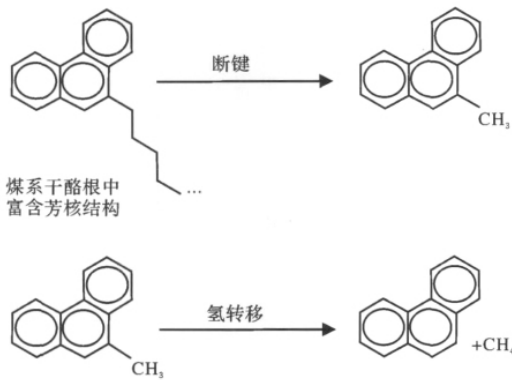


图 8 煤系干酪根芳构物脱甲基反应机理示意图

Fig. 8 Schematic diagram of coal-related kerogen aromatization compounds demethylation reaction mechanism

甲基形成甲烷 ,断下的直链烷基很快连接到另一芳核上 (图 8) ,并重复以上反应 ,从而增加了气态烃的生成量。其次 ,煤中含有大量的烷基酚类化合物^[5 6] ,这也是煤中木质素和纤维素的主要成分 ,这些物质结构复杂 ,环化程度高 ,因此其活化能也高 (图 7) ,只有在高温阶段才能发生裂解 ,产生甲烷。另外在高过成熟阶段 ,不同粘土矿物对干酪根生烃的催化作用也不容忽视。

煤系源岩的过成熟阶段还可以生成较大量的天然气 ,约占总生气量的 20% 以上 ,但不同地区的煤和碳质泥岩这一阶段生气量略有差别 ,主要缘于其煤质的不同。这样一来 ,煤系源岩的生气下限得到了很大

延伸,由原来的 $R_o = 2.5\% \pm$ 延伸到了 $5.0\% \pm$ (图9),生气死亡线延长了一倍。

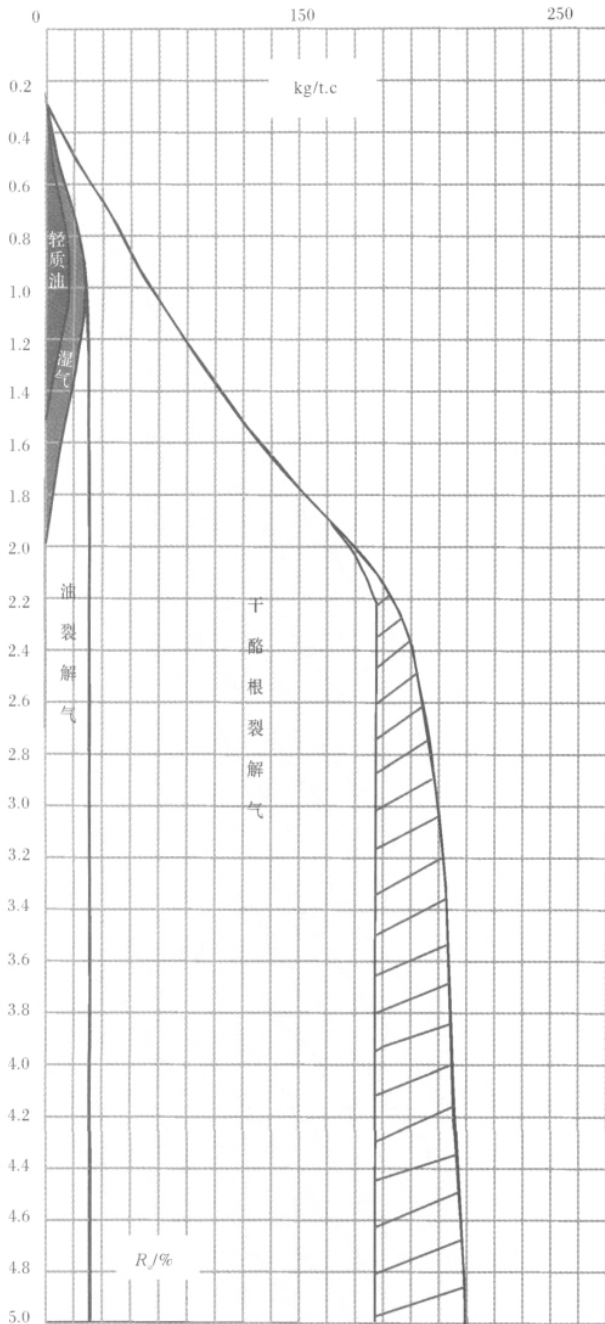


图9 煤和碳质泥岩热成因油气生成模式

Fig.9 Thermogenetic oil-gas generation model of coal and carbonaceous mudstone

由于煤系源岩生气下限的延伸,使我国库车坳陷、淮南地区、四川盆地、鄂尔多斯盆地上古生界、松辽盆地深层等高演化含煤地区的煤系总生气量增加了493万亿立方米,勘探潜力得到了大幅度提升。

2.2 湖相和海相源岩

湖相和海相的沉积环境和有机质母源输入截然不同,其干酪根的结构也不同,生气下限自然就不同了。为了定量评价其过成熟阶段的生气潜力,我们选择了渤海湾盆地歧口凹陷古近系泥岩、准噶尔盆地二叠系泥岩和松辽盆地白垩系泥岩作为湖相源岩的代表,准噶尔盆地石炭系海陆过渡相泥岩和冀北元古代青白口纪下马岭组泥页岩作为海相源岩的代表。

从歧口凹陷古近系湖相泥岩全岩连续无损耗模拟实验产气率来看(图10),在600~900℃之间产气率与煤系源岩没有特别明显的区别,港94、港深74-1、白10-3和港2033井600℃之后的产气量分别占总生气量的23.48%、23.68%、36.25%和30.30%,所占比例与煤相类似,但具有随干酪根类型变差产气率逐渐增加的趋势。准噶尔盆地二叠系湖相泥岩和石炭系海陆过渡相泥岩在600~800℃之间产气率相对于歧口凹陷湖相泥岩明显降低,分别占到总生气量的8.4%和10.1%(图11)。

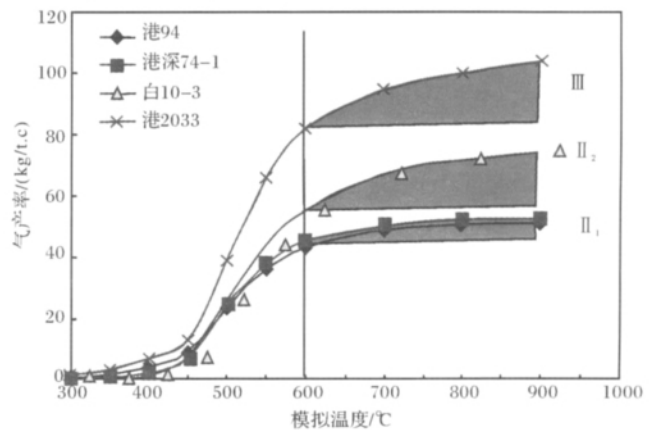


图10 歧口凹陷古近系不同类型湖相泥岩模拟产气率曲线

Fig.10 Simulation gas-generating rate curve of various type lake facies mudstone in Palaeogene of Qikou Depression

从湖相泥岩和海相页岩的热失重—质谱热模拟生气实验结果看,松辽盆地白垩系2个泥岩样品600~800℃的残余生气量II₂型有机质的约占总生气量的7%,II₁型有机质的约占总生气量的5%(图12),也有随有机质类型变差残余生气量减少的趋势。冀北元古代青白口纪下马岭组页岩在600~800℃之间的残余生气量约占总生气量的8%(图13)。除歧口凹陷泥岩的产气率偏大外,其它样品的两种实验结果比较吻合。与煤系源岩相比,高温过成熟阶段湖相和海相泥岩的产气率明显偏小,一般不足煤和碳质泥岩的1/3。主要根源取决于干酪根的骨架结构,类型越

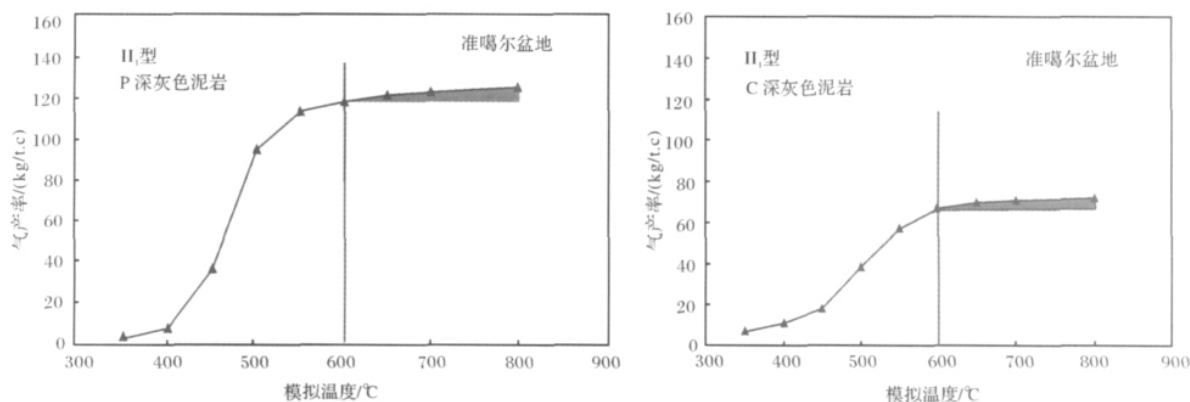


图 11 准噶尔盆地湖相和海陆过渡相泥岩模拟产气率曲线

Fig. 11 Simulation gas-generating rate curve of lake and transitional facies mudstone of Junggar Basin

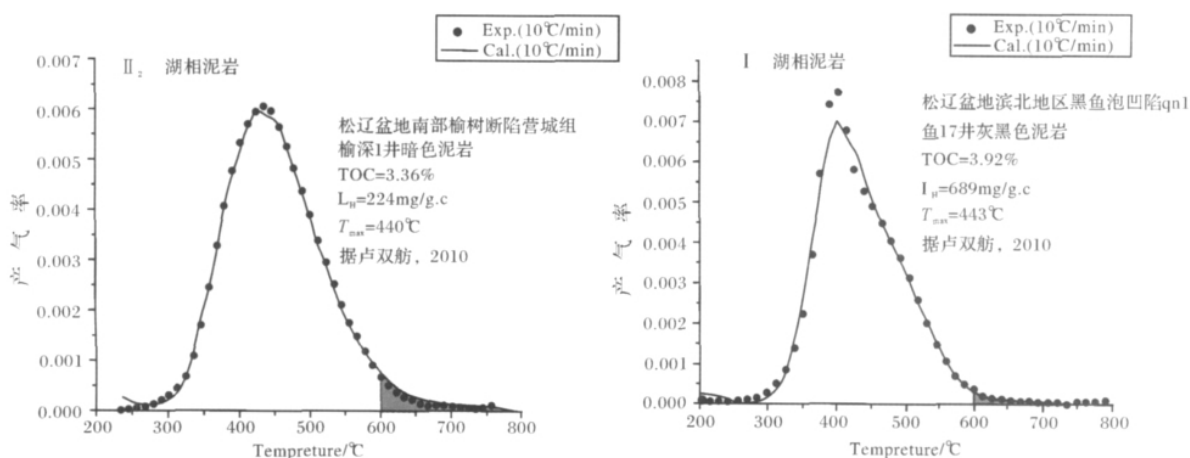


图 12 松辽盆地湖相泥岩热失重—质谱热模拟产气率曲线

Fig. 12 Thermogravimetric-mass-spectrometric simulation gas production rate curve of the lake facies mudstone in Songliao Basin

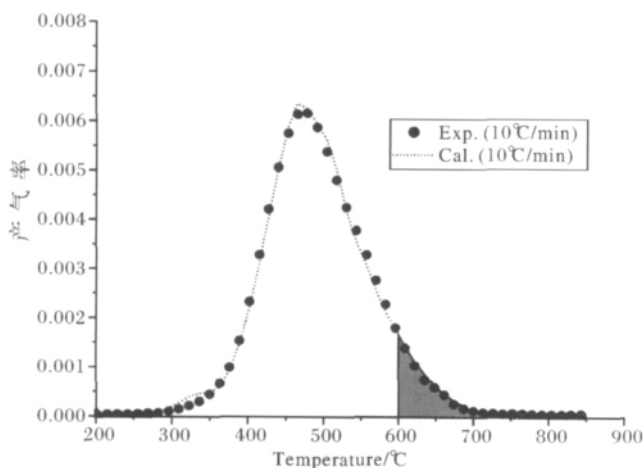


图 13 下马岭组页岩热失重—质谱热模拟产气率曲线

Fig. 13 Thermogravimetric-mass-spectrometric simulation gas production rate curve of Xiamaling Formation shale

差的干酪根,含晚期生气的物质就越多,晚期裂解的成分也就越多。同时发现 800°C 之后生气过程基本结束。

Behar 等^[7]对三种类型的干酪根在不同演化阶段的元素组成进行了深入研究,并提出了相应的结构模型,其中未成熟阶段干酪根的结构为: I 型干酪根包含大量的脂肪链,脂环和芳环数量并不多,脂链碳占 74%,脂环碳占 12%,芳碳占 14%; II 型干酪根同样包含大量的脂肪链,脂环和芳环的数量多于 I 型干酪根,脂链碳占 51%,脂环碳占 19%,芳碳占 30%; III 型干酪根中脂肪链明显减少,脂环数量变化不大,而芳环的数量大量增加,脂链碳占 38%,脂环碳占 13%,芳碳占 49%。干酪根和煤中烃类热稳定性的一般规律是: 缩合芳碳 > 芳香烃 > 环烷烃 > 烯烃 > 烷

烃;芳环上侧链越长,侧链越不稳定;芳环数越多,侧链越不稳定;缩合多环芳碳的环数越多其热稳定性越大^[8]。在干酪根生烃过程中,母质类型好的有机质,由于长链基团数量较快脱落,伴随着干酪根中H含量的快速降低,而母质类型差的烃源岩H的含量降低速度就相应比较慢。由于Ⅲ型干酪芳环的数量增大,其断裂需要较高的活化能,尤其是芳环上的氢需要更高的能量,因此在生烃过程中H含量的降低很缓慢,甚至可以延续到很高的成熟阶段。

3 结论

(1) 煤和碳质泥岩的 $R_o = 2.5\%$ 之后的过成熟阶段仍然具有较大的生气潜力,生气量可以占到总生气量的20%以上,生气下限延伸到了 $R_o = 5.0\%$ 。

(2) 高温过成熟阶段湖相和海相泥岩的产气率一般不足煤和碳质泥岩的三分之一。

(3) 800℃之后,绝大多数有机质生烃过程基本结束,残余生气量可以忽略,因此,今后模拟生烃时,实验温度达到800℃就足以反映源岩的生气潜力了。

参考文献(References)

- 1 国建英,苏雪峰,王东良,等. 两种模拟方法(或加温方式)实验结果对比[J]. 沉积学报,2004,22(增刊):110-117 [Guo Jianying, Su Xuefeng, Wang Dongliang, et al. Comparison of experimental results between two simulation methods[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2004, 22(Suppl.): 110-117]
- 2 王东良,张君峰,刘宝泉,等. 青藏高原海相烃源岩生排烃模式[J]. 石油勘探与开发,2001,28(4):14-16 [Wang Dongliang, Zhang Junfeng, Liu Baoquan, et al. Hydrocarbon generating and expulsion models of the marine source rocks in the Tibet Plateau[J]. Petroleum Exploration and Development, 2001, 28(4): 14-16]
- 3 王东良,刘宝泉,国建英,等. 塔里木盆地煤系烃源岩生排烃模拟实验[J]. 石油与天然气地质,2001,22(1):38-41 [Wang Dongliang, Liu Baoquan, Guo Jianying, et al. Simulation test of hydrocarbon generation and expulsion for source rocks of coal measures in Tarim Basin[J]. Oil and Gas Geology, 2001, 22(1): 38-41]
- 4 陈建平,赵文智,王招明,等. 海相干酪根天然气生成成熟度上限与生气潜力极限探讨——以塔里木盆地研究为例. 科学通报,2007,52(增刊):95-100 [Chen Jianping, Zhao Wenzhi, Wang Zhaoming, et al. The discuss about mature upper limit and gas-generating potential limit of marine kerogen: Taking Tarim Basin as an example[J]. Chinese Science Bulletin, 2007, 52(Suppl.): 95-100]
- 5 Behar F, Vandenbroucke M, Teermann S C, et al. Experimental simulation of gas generation from coals and a marine kerogen[C]// Processes of Natural Gas Formation. Netherlands: Elsevier, Amsterdam, 1995, 126(3/4): 247-260
- 6 Dieckmann V, Ondrak R, Cramer B, et al. Deep basin gas: New insights from kinetic modeling and isotopic fractionation in deep-formed gas precursors[J]. Marine and Petroleum Geology, 2006, 23: 183-199
- 7 Behar F, Kressmann S, Rudkiewicz J L, et al. Experimental simulation in confined system and kinetic modeling of kerogen and oil cracking[J]. Organic Geochemistry, 1991, 19: 173-189
- 8 谢克昌. 煤结构与反应性[M]. 北京: 科学出版社,2002 [Xie Kechang. Coal Structure and Its Reactivity [M]. Beijing: Science Press, 2002]

The Simulation Experiment on Gas-generating Potential of Over Mature Source Rocks

WANG Dong-liang^{1 2} ZHANG Ying^{1 2} LU Shuang-fang³ GUO Jian-ying^{1 2}
LI Zhi-sheng^{1 2} MO Wu-ling^{1 2} WANG Min³ WANG Yi-feng^{1 2}

(1. Research Institute of Petroleum Exploration and Development-Langfang, Langfang, Hebei 065007;

2. The Key Laboratory of Gas Reservoir Formation and Development, CNPC, Langfang, Hebei 065007;

3. Northeast Petroleum University, Daqing, Heilongjiang 163318)

Abstract: As for the gas-generating potential at the over-mature stage, the authors used the Rock-Eval rock pyrologger and TG-MS high-temperature pyrogenating simulated experiment device to carry out a series of experiment and research. By using the coal and carbonaceous mudstone of Jurassic in Junggar Basin and outcrop coal sample of the Permian system and Carboniferous carbonaceous mudstone in Ordos Basin, we carried out the gas-generating simulation experiment and the temperature is from 300℃ to 800℃. According to the result, all the rocks have generated a lot of gas when the temperature is lower than 600℃ (that is $R_o < 2.0\% \sim 2.5\%$). When increasing the experiment temperature from 600℃ to 800℃, which means to raise R_o from 2.0% ~ 2.5% to 5.0%, we found that both the coal and

the carbonaceous mudstone in the two Basin can generate a great amount of natural gas between 600 ~ 800°C. The gas generated from the carboniferous carbonaceous mudstone accounts for 25.38% , 34.39%. The gas generated from the two type source rocks at the over-mature stage accounts for 20% ~ 35% of the total generated gas volume.

In an attempt to verify the above phenomenon , we have cooperated with Taiyuan Institute of Coal Chemistry Chinese Academy of Sciences to carry out the source rock thermogravimetric-mass-spectrometric thermal simulated experiment and have got very similar result. According to the result of thermogravimetric-mass-spectrometric experiment on the shale of sea facies and the mud stone of lake facies , the two samples of Songliao Basin , the organic matter of II₂ residue gas-generating when the temperature is between 600 ~ 800°C accounts for 7% of the total generated gas volume or so and the organic matters of II₁ organic matter accounts for 5%. However , the gas-generating volume is much smaller than the coal-related source rock. There is a tendency in which the type of organic matter is worsening and the residue gas volume is reducing at high temperature , which is similar to that experiment result on the above-mentioned pyrogenating gas generation rate. When the temperature is between 800 ~ 1000°C , the gas-generating potential disappears , which is consistent with the experiment result of coal-related source rock.

Therefore , a large amount of natural gas can be generated at the over-mature stage($R_o \geq 2.5$) for coal and carbonaceous mudstone , and the volume can account for 20% , or even more. The low limit of R_o extend to 5.0% . The generated gas volume stops increasing when the temperature is larger than 800°C , so the simulation temperature 800°C will be enough for the gas-generation reflection.

Key words: source rock; over-mature; gas-generating potential; simulation experiment