

文章编号:1672-9854(2008)-04-0044-05

利用生排烃动力学研究海相及煤系烃源岩的 残留烃及其裂解成气特征

王云鹏¹, 田 静^{1,2}, 卢家烂¹, 刘德汉¹

(1 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; 2 中国科学院研究生院)



王云鹏

摘 要 以煤与海相泥岩的块状样品为研究对象进行多升温速率下的排烃模拟实验,借助生烃动力学方法处理实验模拟结果,对煤与海相泥岩的残留烃特征进行了研究。结果表明:海相泥岩残留烃在 R_o 为 1.0% 时达到高峰,然后逐渐降低,而煤中残留烃在 R_o 为 1.0% 时达到高峰后便基本上保持稳定。煤吸附能力比海相泥岩的强,其残留烃量也比海相泥岩大。成熟作用对于煤及海相泥岩残留烃都有很大的影响。高过成熟阶段海相地层中烃类构成以油藏或输导层中原油裂解气为主,源岩中的残余液态烃也有一定的贡献,而煤在排烃结束以后煤中分散液态烃对裂解气的贡献更大些。煤中残留烃主要是前期形成的烃类由于排烃效率不高而聚集起来的,而海相残留烃基本上随着残余生烃潜力的降低而降低,这一方面说明海相残留烃受生烃作用的影响,另一方面也受排烃效率的影响。模拟样品中的残留烃及残余生烃潜力均可以与自然样品对比,表明了该方法的实用性。

关键词 海相; 泥岩; 煤; 烃源岩; 残留烃; 裂解气; 生烃动力学

中图分类号: TE125.6 **文献标识码**: A

王云鹏 1968年生,研究员,博士生导师。主要从事油气地球化学研究工作,曾获省部级二等奖三项,发表论文 60 篇。通讯地址: 510640 广东省广州市天河区科华街 511 号; 电话: (020) 85290197

海相与煤系源岩是我国的主要气源岩类型,前期研究表明,天然气可以来自于干酪根本身,也可以来自于液态烃的二次裂解^[1]。但液态烃的赋存环境却受排烃的影响,当排烃效率低时,液态烃主要赋存于源岩内部,而当排烃效率高时,液态烃主要分散分布于源岩以外的运移通道与古油藏中。这些分散的液态烃在热营力的进一步作用下也可以发生二次裂解成气,在排烃效率不高或聚集效率不高的情况下,分散液态烃可能是过成熟海相天然气形成的主要来源^[2-3]。因此分散及残留烃特征的研究及其再裂解生气的潜力及特征的分析对于高成熟阶段天然气的形成研究是非常重要的。

传统研究残留烃的方法主要有两类:一类是通过自然样品的分析,如利用Rock-Eval等热解手段

研究,主要涉及残留烃的总量及总体特征,或采用化学方法将源岩中的残留烃抽提出来进行分析,可以详细研究残留烃的化学特征^[4];另外一类是采用模拟实验的方法,通过对模拟样品的残渣进行热解或化学分析来研究残留烃^[5]。利用模拟实验研究生烃的技术如生烃动力学方法已经比较成熟,而排烃的模拟实验还面临许多问题^[6]。目前热压模拟实验是研究排烃的重要方法,排烃实验方法大多是半封闭体系下进行,以粉末状样品为研究对象,经过各个温度点热压模拟实验,通过抽提、称重和仪器分析,得到每个温度点的生烃量、排烃量及残余油量,并通过这种方法计算排烃率。这种实验可以得到相对准确的残留烃的量,但采用粉末样品,与自然界情况差别较大,一定程度

收稿日期:2008-05-02

本文为“第十一届全国有机地球化学学术会议”(2007.10.20—28)分会宣讲论文

本文受国家重点基础研究发展规划项目(编号:2007CB209501)、中国科学院知识创新项目(编号:KZCX2-YW-108)资助

上低估了残留烃的数量^[7]。因此,本文采用块状样品为研究对象,进行了全岩排烃实验,对排烃模拟实验的残余块样进行了常规的烃源岩评价分析,并将结果与自然样品进行类比。同时我们利用Rock-Eval进行煤及海相源岩初次生烃的动力学研究,利用金管封闭系统研究了煤及海相源岩的二次裂解生烃的动力学特征。

1 样品与实验

模拟实验的样品以成熟度低、有机质丰度高和有机质类型具有代表性为最好。本文以海相与煤系源岩的排烃为研究目标,选用了华北张家口下花园上元古界海相黑色泥岩及库车凹陷阳霞煤矿侏罗系煤为实验样品(表 1)。

表 1 张家口下花园上元古界海相黑色泥岩及库车阳霞煤基本参数

样 品	地 层	C(%)	H(%)	O(%)	H/C	O/C	R _o (%)	干酪根类型
华 北 海相泥岩	上元古界	2.95	0.65	3.57	2.64	0.91	0.65	Ⅱ ₁
库车阳霞 煤	侏罗系	TOC(%)	S ₁ (mg/g)	S ₂ (mg/g)	T _{max} (℃)	HI(mg/g)	0.51	Ⅲ
		79.79	6.75	174.87	434	219.16		

注: S₁ 残留烃; S₂ 热解烃; HI 氢指数。

本文采用的排烃高压釜实验装置如图 1。实验中先将样品切割成高为 15 mm、直径为 16 mm 的圆柱体。为更接近地质情况,采用纯石英砂加 10%的粘土压制成同样体积的圆柱体,将源岩放在中间,砂岩放在两边并预压为 80 MPa。实验温度为 250 ~ 460 ℃,并预设 8 个温度点,如同生烃动力学装置一样,实验采用多升温速率,以 2 ℃/h 和 12 ℃/h 的升温速率加热到预设的不同温度点,分别对各温度点的砂岩和源岩样品进行分析。

由于采用了多升温速率,我们可以采用生烃动力学的数据处理办法,将实验温度计算成为成熟度来表示,即采用等效镜质体反射率 R_o(%)来表示,而且通过动力学计算可以将实验结果推至地质条件下^[8]。

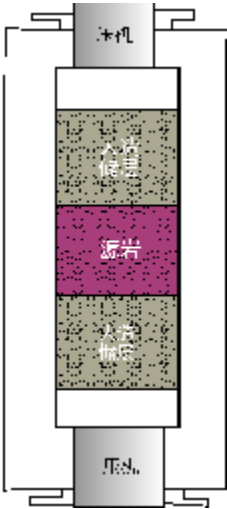


图 1 排烃模拟实验装置

2 结果讨论

2.1 残留烃的演化特征

从图 2 可以看到,不同升温速率条件下,煤及海相泥岩残留烃(S₁)具大致相同的变化趋势,均经历逐渐增大再减小的变化过程。具体来讲,海相泥岩残留烃在 R_o 为 1.0%时达到高峰,然后逐渐降低,而煤中残留烃在 R_o 为 1.0%时达到高峰后便基本保持稳定。由图 2 还可以看出,煤中残留烃的量要比海相泥岩大,且 R_o 大于 1.0%时残留烃量波动范围大,说明煤中的烃更不容易排出,其吸附能力比海相泥岩的强。升温速率对残留烃也有影响,升温速率快,排烃不充分,排出烃量相对比较少,所以残留的烃就比较多。

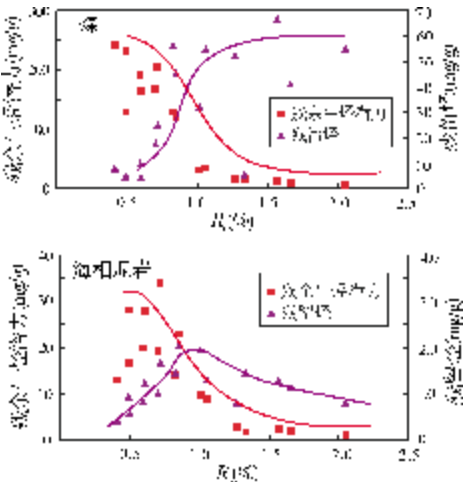


图 2 煤及海相泥岩在不同升温速率下的残留烃及残余生烃潜力—成熟度对比

表1中排烃残留岩块的 S_2 代表了源岩的残余生烃潜力。由图2可以看出:在低成熟阶段,海相源岩和煤的残余生烃潜力都比较大,但是随着成熟度的增加煤和海相泥岩都迅速降低,到了过成熟阶段就很小了。通过残留烃与残余生烃潜力的对比可以发现:在残留烃的高峰期($R_o=1.0\%$)时,煤的残余生烃潜力已经很小,而海相的残余生烃潜力还有约40%,其残余生烃潜力要到很高的成熟阶段($R_o=1.5\%$)时才能降至很低。由于 S_2 是在开放系统下分析的,主要代表源岩初次裂解形成的液态烃,因此可以说,成熟作用对于煤及海相泥岩生烃潜力都有很大的影响,而且煤在 $R_o=1.0\%$ 以后,初次裂解形成的液态烃的量就很小了,而海相泥岩要在 $R_o=1.5\%$ 以后,初次裂解形成的液态烃的量才会很小。因此,煤中残留烃主要是前期形成的烃类由于排烃效率不高而聚集进来的,而海相残留烃基本上随着残余生烃潜力的降低而降低。这一方面说明海相残留烃受生烃作用的影响,另一方面也受排烃效率的影响。另外,由于升温速率对残留生烃潜力也有很大的影响,因此升温速率对残留烃影响也就比较大。在慢速升温下,到达相同的成熟度时,其温度要比快速升温条件下低,所以残留烃也就比较多。相对而言,升温速率对煤残留烃的影响比较小,说明煤的残留烃可能更多地受排烃效率的影响。

2.2 与自然样品的比较

为了验证模拟实验的结果,有必要将模拟结果与自然样品进行对比。这里我们选择美国地调局的烃源岩数据库中2200个分布在全球的海相烃源岩

样品的分析结果进行对比^[9]。从图3可以看出,自然样品海相源岩中残留烃一般介于0~3.0 mg/g之间,而且在低成熟度范围含量较高,随着成熟度的增加逐渐降低。图中我们绘制出了自然样品中海相源岩残留烃分布的包络线,基本上可以反映海相残留烃的分布与演化特征,残留烃高峰主要分布在 $R_o=0.65\%$ 时,而在成熟阶段后,即 $R_o>1.0\%$ 以后,海相残留烃含量迅速降低到1.0 mg/g左右。值得注意的是,在高成熟阶段,即 $R_o>1.5\%$ 以后残留烃的含量变得相对稳定,并没有随着成熟度增高而变化,即使 R_o 在2.5%左右,海相残留烃还保持在0.5~1.0 mg/g之间。模拟样品的残留烃含量高峰分布范围稍微滞后,这主要与模拟样品的成熟度较高有关,但总体上模拟样品中残留烃的分布与自然样品基本一致。从残留烃的含量来看,模拟样品的残留烃含量也比较高,达到2.0 mg/g左右,在较高成熟阶段也可以达到0.5 mg/g左右。从以上对比可以看出,该模拟结果还是有比较高的合理性,与自然样品中残留烃的含量与分布都可以进行对比。

从图4可以看出,自然样品海相源岩中残余生烃潜力一般介于0~60.0 mg/g之间,而且和残留烃类似,在低成熟度范围含量较高,随着成熟度的增加逐渐降低。图中也画出了自然样品中海相源岩残余生烃潜力分布的包络线,以此反映海相残余生烃潜力的分布与演化特征。从中可以发现残余生烃潜力高峰主要分布在 $R_o=0.6\%$ 左右,而在成熟阶段大于“生油窗”,即 $R_o>1.0\%$ 以后,残余生烃潜力迅速降低。模拟样品的残余生烃潜力的分布范围与自然样品基本一致。模拟样品的残余生烃潜力最高可达到32 mg/g

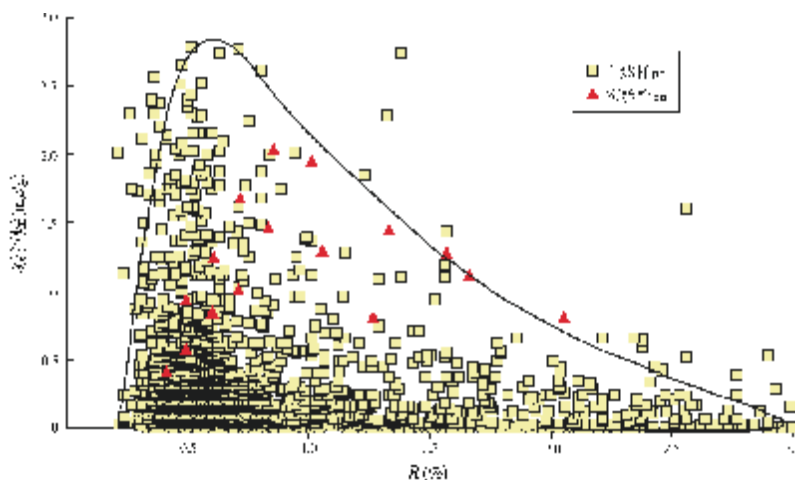


图3 海相模拟样品与自然样品中残留烃的对比

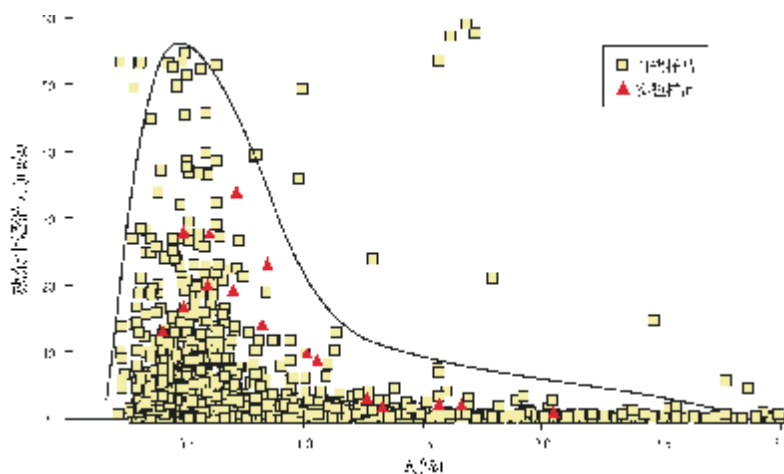


图4 海相模拟样品与自然样品中残余生烃潜力的对比

左右,而在较高成熟阶段就很低了。与残留烃对比可以看出,模拟样品中的残余生烃潜力与自然样品的可比性更高,这说明利用该方法可能较好地模拟自然样品中残留烃与残余生烃潜力。

2.3 残留烃裂解的时机

为了对比,在图5中列出了海相泥岩及煤初次生烃、残留烃及二次裂解生气转化率的对比,从中可以看出,海相泥岩生烃在 $R_o=1.1\%$ 时结束,海相残留烃在生烃结束前就达到高峰。由二次裂解生气曲线可以看出,到排烃结束的时候,生气速率才开始增大,此时的初次生烃转化率已达到80%以上,而二次裂解生气的转化率才达到15%。这说明海相泥岩是排烃以后才开始大量生气的,而此时的排烃率也已经很高,但残余在源岩中的分散液态烃也还可以达到30~40 mg/g左右,这说明液态烃二次裂解生气中基本上来源于已经排出烃源岩的液态烃。而此时的残余生气潜力(氢指数)已经很小,这说明残留干酪根的生烃潜力已经很小,因此,我们可以知道高过成熟阶段海相地层中烃类构成以油藏或输导层中原油裂解气为主,源岩中的残余液态烃也有一定的贡献。煤在 $R_o=1.23\%$ 时生烃结束,煤中残留烃在 $R_o=1.3\%$ 以后基本上保持稳定,而这时二次裂解生气的速率已经很大,初次生烃转化率已经达到了80%以上。这一方面说明了煤的生气时机比海相泥岩早,生气潜力也大,至液态烃生成以后,其生气能力已经达到40%。所以,煤在成熟度大于1.5%以后,气体既可以来源于干酪根生成的气,也可以来自于残留烃的二次裂解成气。在排烃结束以后还有大量的气体生

成,代表残留在煤中的分散液态烃还有相当的数量,说明煤中分散液态烃对裂解气的贡献更大些。

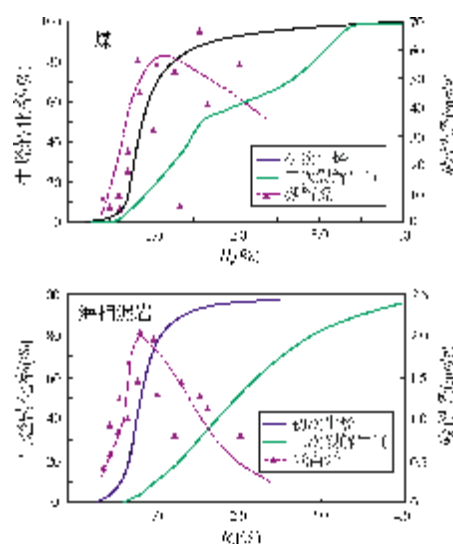


图5 海相泥岩及煤初次生烃、残留烃及二次裂解生气转化率的对比

本实验表明,以煤与海相泥岩的块状样品为研究对象进行多升温速率下的排烃模拟实验,可以对煤与海相泥岩的残留烃及其裂解进行比较,研究结果有实用意义。

3 结论

(1) 海相泥岩残留烃在 R_o 为1.0%时达到高峰,然后逐渐降低,而煤中残留烃在 R_o 为1.0%时达到高峰后便基本上保持稳定。煤中的烃不容易排出,其吸附能力比海相泥岩的强,因此煤中残留烃的量要比海相泥岩大。升温速率对残留烃也有影响,升温

速率快,排烃不充分,排出烃量相对比较少,所以残留的烃就比较多。成熟作用对于煤及海相泥岩生烃潜力都有很大的影响,煤在 $R_o=1.0\%$ 以后,初次裂解形成的液态烃的量就很小了,而海相泥岩要在 $R_o=1.5\%$ 以后,初次裂解形成的液态烃的量才会很小。

(2) 煤中残留烃主要是前期形成的烃类由于排烃效率不高而聚集进来的,而海相泥岩残留烃基本上随着残余生烃潜力的降低而降低。与自然样品的对比表明,模拟样品中的残留烃及残余生烃潜力均可以与自然样品对比,说明利用该方法可能较好地模拟自然样品中残留烃与残余生烃潜力。

(3) 高过成熟阶段海相地层中烃类构成以油藏或输导层中原油裂解气为主,源岩中的残余液态烃也有一定的贡献。煤的生气时机比海相泥岩早,生气潜力也大,至液态烃生成并排出源岩后,其生气能力已经达到 40%。煤在成熟度 R_o 大于 1.5% 以后气体有两个来源,一是初始的干酪根生成的气,二是生成的液态烃裂解成气,在排烃结束以后煤中分散液态烃对裂解气的贡献较大。

(4) 以煤与海相泥岩的块状样品为研究对象进行多升温速率下的排烃模拟实验,借助生烃动力学方法处理实验模拟结果,对煤与海相泥岩的残留烃的特征及研究具有重要意义。

参考文献

- [1] Behar F, Kressmann S, Rudkiewicz L, et al. Experimental simulation in a confined system and kinetic modeling of kerogen and oil cracking[J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 19(1-3): 173-189.
- [2] 赵文智,王红军,王兆云,等. 天然气地质基础研究中的几项新进展及其勘探意义[J]. *自然科学进展*, 2006, 16(4): 393-399.
- [3] Zhao Wenzhi, Wang Zhaoyun, Zhang Shuichang, et al. Oil cracking: an important way for highly efficient generation gas from marine source rock kitchen[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2005, 50(22): 2628-2635.
- [4] Henrik I Petersen. The petroleum generation potential and effective oil window of humic coals related to coal composition and age[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2006, 67(4): 221-248.
- [5] Esem E, Littke R, Krooss B M, et al. Experimental investigation of the compositional variation of petroleum during primary migration[J]. *Organic Geochemistry*, 2007, 38(8): 1373-1397.
- [6] 庞雄奇,陈章明,陈发景. 含油气盆地地史、热史、生留排烃史数值模拟研究与烃源岩定量评价[M]. 北京:地质出版社, 1993: 72-78.
- [7] Pan Xiongqi, Li Sumei, Jin Zhijun, et al. Quantitative assessment of hydrocarbon expulsion of petroleum systems in the Niuzhuang Sag, Bohai Bay Basin, China[J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 2004, 78(3): 615-625.
- [8] Sweeney J J, Burnham A K. Evaluating of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics [J]. *AAPG Bulletin*, 1990, 74 (10): 1559-1570.
- [9] Threlkeld C N. *Organic Geochemistry Data Base* [EB/OL]. (1989-01)[2007-06] <http://energy.cr.usgs.gov/prov/og/>.

编辑:金顺爱

Residual Hydrocarbon and Its Secondary Cracking Gas Characteristics of Marine and Coal Source Rocks by using Kinetic Simulation Methods of Hydrocarbon Generation and Expulsion

Wang Yunpeng, Tian Jing, Lu Jialan, Liu Dehan

Abstract: A series of multiheating-rated hydrocarbon expulsion simulation experiments were conducted to the source rock blocks and the characteristics of residual hydrocarbons were studied by using kinetic methods. The results indicate the content of residual hydrocarbon in marine mudstone reaches to the peak when R_o is around 1.0% and then decreases gradually; and the content of residual hydrocarbon in coal keeps steady after reaching its peak around $R_o=1.0\%$. The content of residual hydrocarbon in coal is greater than that in marine mudstone due to its high adsorption and low expulsion rates. Maturation has high influence on the residual hydrocarbon in both marine mudstone and coal. Gases generated from marine source rocks in high-over maturity stages are mainly from the secondary cracking of the oil expelled from or retained in the source rocks while the gases generated from dispersed residual hydrocarbons in coal account for majorities. The residual hydrocarbon in coal is mainly the accumulated hydrocarbon that is generated at the early stages while the residual hydrocarbon of marine mudstone decreases as the residual hydrocarbon generation potential. This study indicates that residual hydrocarbon content of marine mudstone is controlled by hydrocarbon generation and expulsion capabilities. The residual hydrocarbon and residual hydrocarbon generation potential of the simulated samples can compared with those of natural samples, which indicates the applicability of this method.

Key words: Marine source rock; Coal source rock; Residual hydrocarbon; The secondary cracking gas; Hydrocarbon generation and expulsion; Kinetics

Wang Yunpeng: male. Research Professor of organic geochemistry. Add: State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, CAS, P. O. 1131, Guangzhou, 510640 China