

两种海相未成熟烃源岩 热解气特征比较研究

高 岗^{1,2}, 王延斌¹, 韩德馨¹, 蔡 毅³, 石 军⁴

(1. 中国矿业大学, 北京 100083; 2. 石油大学, 北京 102249; 3. 中国地质大学 能源系, 北京 100083;
4. 中国石油 新疆石油分公司 陆梁油田作业区, 新疆 克拉玛依 834000)

摘要: 文中通过加水热模拟实验, 对海相页岩和泥灰岩热解气特征进行了系统的对比、研究。两种岩石的沉积环境、矿物组成等方面都不同, 因而在天然气生成特征上存在差异。根据加水热模拟结果, 在有机质演化的成熟阶段, 泥灰岩的总气体产率要高于页岩, 并且随演化程度增加, 产率差异增大; 二者的总气态烃产率基本相近, 在较高温度下, 泥灰岩的气态烃产率开始明显高于页岩。两个样品的总气体组成中, 页岩的烃类含量高于泥灰岩, 泥灰岩干燥系数高于页岩, 但两个样品的气体干燥系数一般低于 0.55, 在高温下趋于一致; 页岩的正构烃相对含量高于泥灰岩。两个样品非烃气中的一氧化碳含量均很低, 页岩的二氧化碳含量明显高于泥灰岩, 氮气和氢气含量则低于泥灰岩, 其中氮气的生成主要发生于有机质成熟的早、中期阶段。

关键词: 泥灰岩; 页岩; 气态烃; 有机质; 天然气; 热解气; 加水热模拟

中图分类号: TE135

文献标识码: A

天然气的成因极为广泛^[1-3], 既有陆相成因, 也有海相成因, 还有无机成因。世界上不同的地区均发现了不同成因的天然气藏, 不同成因的天然气之间往往有比较大的差异; 即使同为海相或陆相成因的天然气, 其间也往往存在一定差别。究其原因有多种多样, 但最根本的还是在于天然气母质的不同。同为海相天然气, 有的氮气含量高, 有的氮气含量低; 有的二氧化碳含量高, 有的二氧化碳含量低^[4,5]。正确了解不同沉积环境的烃源岩或相近沉积环境、不同岩性的烃源岩的生气特征, 对于天然气成因的认识和运移方向、通道、成藏机理的研究均有重大意义, 同时也有助于判断不同岩性的烃源岩对天然气成藏的贡献大小, 从而利于天然气勘探目的层的选取。由于天然气相对于石油具易溶性、运移活跃性等特征, 难以直接从自然剖面的烃源岩进行天然气生成过程的系统研究, 有关烃源岩天然气生成特征的研究主要还是从实验室热模拟方面来进行。热模拟实验方法^[6-11]及所用样品多种多样^[12-15], 不同研究者对热模拟结果从多个方面都进行了探讨^[16-19], 已积累了大量的知识和经验, 为进一步深入工作奠定了扎实的基础。从目前的热模

拟实验方法来看, 密闭容器的加水热模拟被认为是最接近地下地质实际的一种方法^[7,20]; 同时, 对海相沉积条件下不同类型烃源岩生气特征的系统对比研究还较少。为此, 本文选择了海相页岩和海相泥灰岩, 通过密闭容器的加水热模拟实验来进行研究, 以探讨两种不同类型海相烃源岩的热解气特征。

1 样品与实验

所选海相页岩和海相泥灰岩样品分别采自爱沙尼亚奥陶系和约旦上白垩统。样品有机质丰度高, 有机碳含量分别为 47.4% 和 16.8%; 有机质成熟度很低, 均为未成熟阶段(表 1); 岩石氢指数(HI)和干酪根 H/C 原子比高, 岩石氧指数(OI)和干酪根 O/C 原子比低; 干酪根显微组成主要为腐泥组和矿物沥青基质; 页岩干酪根含硫量低, 泥灰岩干酪根含硫量则高得多, 显示了样品的有机质类型均为 iv 型。可见, 所选样品非常适合于进行模拟实验研究。

实验采用加水热模拟方法, 选取 300、320、330、340、350、360℃共 6 个温度。模拟时间为 72h。具体实验过程在有关文献中已经进行了详细阐述^[20],

收稿日期: 2001- 07- 26; 修订日期: 2003- 02- 10.

基金项目: 中国石油天然气总公司“九五”重点科技攻关项目(960007).

作者简介: 高 岗(1966-), 男(汉族), 副教授, 主要从事油气勘探与开发的科研与教学工作.

表 1 样品的有机地球化学特征数据表

Table 1 Organic geochemistry characteristics of samples

地化参数	R_o / %	T_{max} / °C	C_{orgI} / %	H/I / (mg/g)	O/I / (mg/g)	H/C 原子比	O/C 原子比	碳酸盐 / %
页岩	0.48	427	47.4	1 138	18	1.54	0.11	16.7
泥灰岩	0.22	417	16.8	996	44	1.479	0.056	50.7
地化参数	干酪根显微组成 / %						S / %	干酪根类型
	无定形	腐泥组	镜质组	壳质组	惰质组	矿物沥青基质		
页岩	—	89.2	—	—	—	10.8	3.77	iv
泥灰岩	—	35.3	4.7	2.8	3.1	54.1	14.08	iv

此处不再赘述。

2 实验结果与讨论

实验完毕后,对气体产物进行收集计量,确定每一温度点对应的气体产率。对各温度点收集的气体进行色谱分析,以确定其组成特征。

2.1 气体产率特征

样品的气体产率对模拟温度的变化情况见图 1。两个样品总气体和总烃气产率均随温度升高而增加。各温度点两个样品的总气体产率均有较大差别,泥灰岩总气体产率明显高于页岩,并且随演化程度提高,其产率差别越来越大。从各温度点总气态烃产率的变化来看,两个样品比较接近,基本同步演化;但在较高的模拟温度下,泥灰岩气态产物的产率增加。可见,两个样品总气体产率的差别主要是非烃气的差别,由于样品间在有机质组成、矿物组成等方面的差异,在热解过程中非烃气的生成量会有不同。上述结论主要适用于有机质的成熟阶段,因为在本次模拟条件下,有机质主要处于成熟阶段,还未进入高成熟阶段。当成熟度继续升高时,气体的产率特征将会发生变化,如气态烃产率差异可能会继

续增加,非烃气产率也会发生变化。

2.2 气态烃类组成特征

在不同样品的气态烃组成中,以饱和烃为主,甲烷、乙烷和丙烷是主要的组分,以甲烷含量为主,更高分子烃类的含量较低(表 2)。此外,还有少量烯烃气,这与高温短时、加成反应不完全的模拟条件等因素有关。气体中各烃类组分体积百分含量均随温度升高而增加,较高分子的烃类含量也表现出类似特征,说明了有机质演化程度还不是很高,还未达到较重分子烃的裂解阶段。相比较而言,不同温度点页岩的气态烃类含量基本都高于泥灰岩,显示了在成熟阶段页岩对于气态烃的生成似乎更有利。

从正、异构烃的相对组成(表 2)来看,正构烃含量占主导地位。页岩的正构烃相对含量高于泥灰岩:页岩的正丁烷/异丁烷为 3.25~ 7.53,正戊烷/异戊烷为 3.07~ 16.00;而泥灰岩的相应值分别为 1.6~ 3.33 和 1.25~ 2.5。上述结果可能与样品中含硫量不同有关。硫是一种化学活性非常活跃的元素,在有机质热降解生油气过程中,硫元素对异构烃的生成可能起到催化作用,所以硫含量高的烃源岩生成的油气中往往有较高含量的异构烷烃。模拟样品中泥灰岩干酪根中硫含量高达 14.08%,而页岩硫含量仅 3.77%,显示了泥灰岩相对高含量的异构烃与样品硫含量关系密切。一般海相地层含硫量普遍高于陆相地层,所以海相原油和天然气中的含硫化合物、异构烷烃及芳香烃含量一般要高于陆相地层,可见硫元素的存在对上述化合物的形成具有重要作用。地层中的硫元素可以黄铁矿、单质硫、硫化氢、硫酸盐及其它金属硫化物等形式存在,而单质硫和硫化氢等对于烃类化合物的转化具有直接作用^[21]。在含硫地层中由于各种化学形式硫的存在,可以产生一定量的单质硫,单质硫与有机化合物作用而发生芳构化、硫化作用,此过程也可产生硫化氢、二氧化碳等气体。可能发生如下的主要化学反应:

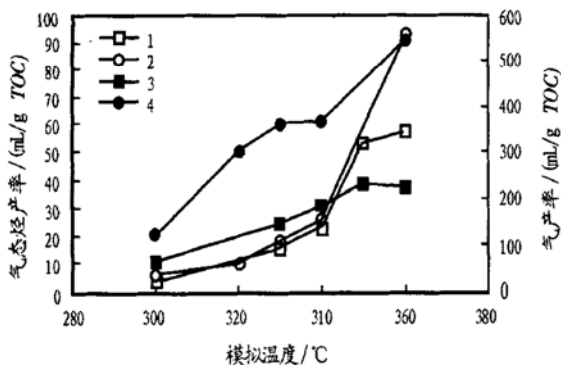


图 1 气体产率随温度演化图

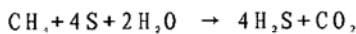
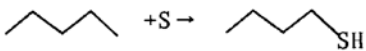
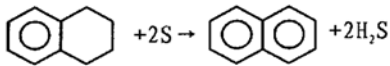
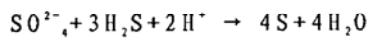
1. 气态烃产率(页岩); 2. 气态烃产率(泥灰岩);
3. 气产率(页岩); 4. 气产率(泥灰岩)

Fig. 1 Variation of gas yield with temperature

表 2 模拟气态烃组成与含量数据表

Table 2 Compostion and content of simulated gaseous hydrocarbon

样品	温度/℃	组分含量/%								nC ₄ /iC ₄	nC ₅ /iC ₅
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	nC ₄ H ₁₀	iC ₄ H ₁₀	nC ₅ H ₁₂	iC ₅ H ₁₂	总烃		
海相页岩	300	1.37	0.78	1.27	0.21	0.04	0.16	0.01	5.72	5.25	16.00
	330	3.61	2.16	1.72	0.44	0.08	0.22	0.03	10.57	5.50	7.33
	340	4.85	2.67	2.27	0.59	0.09	0.27	0.02	12.55	6.56	13.50
	350	9.06	5.25	3.57	1.13	0.15	0.44	0.05	22.72	7.53	8.80
	360	11.77	5.92	3.47	1.15	0.35	0.43	0.14	25.49	3.29	3.07
海相泥灰岩	300	1.92	0.48	0.80	0.08	0.05	0.04	0.02	4.94	1.60	2.00
	320	1.37	0.55	0.68	0.10	0.03	0.05	0.02	3.35	3.33	2.50
	330	1.82	0.63	1.06	0.11	0.12	0.05	0.04	5.17	0.92	1.25
	340	3.30	1.30	1.14	0.22	0.07	0.10	0.05	7.11	3.14	2.00
	360	6.98	3.17	2.21	0.49	0.27	0.17	0.13	16.93	1.81	1.31



两个样品气态烃干燥系数[$C_1/(C_1 - C_5)$]普遍不高(图 2), 主要在 0.55 以下, 说明有机质成熟度不是很高。总体上, 页岩干燥系数随温度升高而增加, 从初始阶段的 0.36 变化到 360℃时的 0.51, 显示与成熟度关系密切; 而泥灰岩气态烃干燥系数未表现出明显的变化规律, 显示波动特征, 但总体数值高于页岩(图 2), 可见其气态烃中甲烷含量相对要高于页岩。随演化程度升高, 两个样品的干燥系数差值将逐渐缩小, 到 360℃时基本达到相同数值。可见, 样品的干燥系数差别主要表现在成熟阶段, 当成熟度继续增加时, 情况将发生变化。

两个样品的气体组成中, 页岩总烃含量明显高于泥灰岩(表 2、图 3)。相对于非烃来说, 气态烃含量随模拟温度升高而增加更快, 页岩总烃含量从 300℃时的 5.72% 增加到 360℃时的 25.49%, 泥灰岩则相应地从 4.94% 增加到 16.93%。在烃气/非烃气演化图(图 3)中清楚地可见, 随模拟温度升高, 烃气相对于非烃气含量不断增加, 而且各温度点页岩烃气含量均高于泥灰岩, 页岩与泥灰岩的烃气/非烃气演化基本同步(表 2、图 3)。

2.3 气体非烃组成特征

模拟气中的非烃气有氢气(H₂)、二氧化碳(CO₂)、氮气(N₂)、一氧化碳(CO)和氧气(O₂)等。其中含量较高的气体主要是二氧化碳、氮气和氢气, 一氧化碳含量很低。

比较氢气的含量(表 3)可见, 各温度点页岩的氢气含量均低于泥灰岩。页岩氢气含量有随温度升高而降低的趋势, 从 300℃时的 7.53% 降到 360℃时的 6.64%; 而泥灰岩则表现为先降后增的特点, 300℃时为 21.51%, 330℃时最低为 10.21%, 到 360℃时增加到 22.68%。在自然界气藏的天然气组成中, 氢气

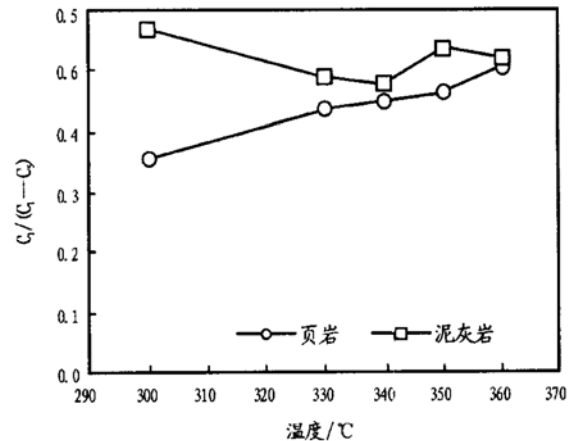


图 2 气态烃干燥系数演化图

Fig. 2 Variation of drying coefficient with temperature for gaseous hydrocarbon

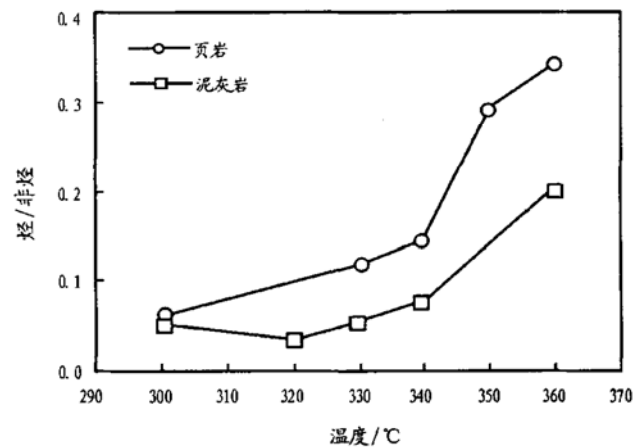


图 3 烃气/非烃气演化图

Fig. 3 Variation of gaseous hydrocarbon / nonhydrocarbon ratio with temperature

表 3 模拟气态非烃组成及含量数据表

Table 3 Composition and content of simulated gaseous nonhydrocarbon

海相页岩					海相泥灰岩						
温度/℃	时间/h	组分含量/%				温度/℃	时间/h	组分含量/%			
		H ₂	CO ₂	CO	N ₂			H ₂	CO ₂	CO	N ₂
300	72	7.53	80.66	0.06	4.75	300	72	21.51	35.78	0.05	31.22
330	72	6.96	67.80	0.08	14.34	320	72	10.21	31.67		45.44
340	72	6.74	69.44		9.01	330	72	15.62	56.92	0.12	20.54
350	72	6.38	68.96	0.10	1.44	340	72	21.44	53.60		16.62
360	72	6.64	49.85	0.09	15.49	360	72	22.68	58.38	0.15	1.35

含量一般很低;而模拟实验条件下一般都不可避免地会生成一定量的氢气。这可能与实验短时、高温条件下的不充分反应有关;也可能在自然条件下由于氢气分子小,运移作用活跃,气藏中不易保存,同时自然的有机质热解反应时间长,反应充分。综合作用的结果造成了实验条件下与自然界天然气组成上氢气含量的较大差别。

二氧化碳在模拟气和自然界天然气中都是主要成分。自然界有机成因的天然气藏中二氧化碳含量普遍较低;而模拟条件下,气态产物中二氧化碳含量丰富,是自然界的几倍到几十倍。这种差别主要由于二氧化碳是一种溶解能力非常强的酸性气体,自然界条件下天然气在从源岩向储集层的运移过程中始终以地层水作为载体,二氧化碳就很容易溶解到地层水中,等到达圈闭中聚集时,二氧化碳含量已经很低。实验条件下,体系内水量有限,而相对的二氧化碳生成量很高,没有多余的水溶解多余的二氧化碳,因而实验条件下气体中二氧化碳含量就很高。

从模拟结果看,页岩模拟气中各温度点二氧化碳含量普遍高于泥灰岩,并且二氧化碳含量随模拟温度升高而降低,300℃时为80.66%,到360℃时降到49.85%;泥灰岩二氧化碳含量随模拟温度的变化相反,300℃时为35.78%,到360℃时降到58.38%。从原始样品的碳酸盐含量来看,页岩碳酸盐含量比泥灰岩低得多(表1)。据此可以推测,早期的二氧化碳主要是有机质热降解生成的,随模拟温度升高,碳酸盐加水热解反应生成的二氧化碳逐渐增加。因为若早期碳酸盐就已分解生成二氧化碳的话,那么泥灰岩模拟气中的二氧化碳含量应高于页岩;而实际结果正好相反,并且页岩模拟气组成中二氧化碳含量要高得多。据研究,碳酸盐在没有水存在时到800℃时才开始分解产生二氧化碳,而在有水参与时在相对较低温度下就可分解产生二氧化碳。

模拟气中均有一定的氮气(表3),但泥灰岩

模拟气中氮气含量比页岩要高,并且其氮气含量随模拟温度升高而先增后降,从300℃时的31.22%增到320℃时的45.44%,后又降到360℃时的1.35%;页岩模拟气中氮气含量也大致有此变化趋势,但不如泥灰岩规律明显,其模拟气中氮气含量变化在1.44%~15.49%之间。上述不同模拟气中氮气含量的差异与其岩石的沉积环境、有机质组成、矿物组成等有关。

图4表示了二个样品模拟气中氮气产率与模拟温度的关系。可见,泥灰岩模拟的氮气产率明显高于页岩,但页岩和泥灰岩有一共同特点就是均有产率高峰存在,并且产率高峰主要位于成熟阶段或成熟阶段早期。泥灰岩的氮气产率高峰大约在320℃左右,产率达到135mL/g,之后降低。页岩的氮气产率总体很低,前期产率高峰大致在330℃附近,最高值仅为20.89mL/g。之后产率降低,但到360℃时又高达34.68mL/g,其原因有待进一步的模拟实验加以证实。从上述结果可见,海相页岩和泥灰岩甚至其它海相碳酸盐岩氮气的生成特征是有差别的。自然界中,海相成因天然气中一般有较高含量的氮气,但并不是全都表现为高氮特征,而是变化于一定的范围,有高氮天然气,也有低氮天然气。这些不同含氮量的天然气主要与母源有关。所以,在研

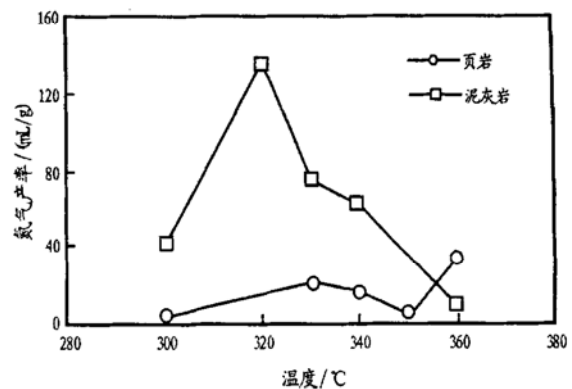


图 4 氮气产率演化图

Fig. 4 Variation of nitrogen gas yield with temperature

究海相成因天然气的氮气含量问题时应从母源特征如沉积环境、元素组成、有机质特征等方面加以认识。

从热模拟气体产物的总体组成特征来看,与自然界气藏中的天然气确实存在着一定的差异,主要表现在热模拟气中含有较多的非烃气,尤其二氧化碳、氮气、氢气含量与正常的有机成因天然气相比明显偏高,而烃气含量相对较低,尤其甲烷相对含量比自然界的天然气相比要低得多,重烃含量则相对要高得多。上述差异一方面与实验条件和自然条件的不同有关:自然条件下油气生成温度一般低于200℃,而实验室热模拟温度一般都在280℃以上,该温度以下,油气生成量很有限;同时,自然界有机质生成油气的时间长达几百万至上亿年,而实验室的热模拟时间一般都在72h以下,最多的模拟时间也不过6a^[22],可见实验室热模拟条件下不如自然条件下有机质生烃反应充分。另一方面与油气运移距离、分异作用也有密切关系:自然界的烃源岩生成油气后要经过较长距离的运移才能最终聚集到油气藏中,在天然气运移过程中,由于不同组分的吸附作用、溶解作用、扩散作用、运移速度等的不同,从而经过运移之后气藏中的天然气组分与烃源岩中气体的组分明显不同;而实验室热模拟条件下油气基本没有经过运移,水量也很有限,各种分异作用无法进行,气组成基本代表烃源岩内气体的组成,而并非气藏中天然气的组成,这就自然造成了热模拟气与自然的天然气的组成差异。这也就提示研究者在利用热模拟气组成时,不能机械地与自然界气藏的天然气直接进行对比,应考虑各种可能的影响因素。

3 结论

a) 在有机质成熟阶段,泥灰岩的总气体产率要高于页岩,并且差异随演化程度增加而增大;二者的总气态烃产率基本相近,但较高温度下,泥灰岩的气态烃产率开始明显高于页岩。

b) 页岩的烃类气体含量高于泥灰岩,而泥灰岩的干燥系数高于页岩,两者的干燥系数一般都低于0.55,在较高温度下趋于一致;页岩的正构烃相对含量高于泥灰岩。

c) 非烃气中的一氧化碳含量均很低,页岩的二氧化碳含量明显高于泥灰岩,氮气和氢气含量则低于泥灰岩;氮气主要在有机质成熟的早中期阶段形成。

d) 热模拟气与自然界天然气的差别与多种分异

作用有关,在进行对比时应充分考虑各种影响因素。

参考文献:

- [1] 徐永昌,沈平,刘文汇.天然气成因理论及应用[J].北京:科学出版社,1994.
- [2] 戴金星,斐锡古,戚厚发.中国天然气地质学[M].北京:石油工业出版社,1992.
- [3] 戴金星,王庭斌,宋岩,等.中国大中型天然气田形成条件与分布规律[M].北京:地质出版社,1997.
- [4] 包茨.天然气地质学[M].北京:科学出版社,1998.
- [5] 周兴熙.塔里木盆地天然气形成条件及分布规律[M].北京:石油工业出版社,1998.
- [6] Eisma E, Jurg J W. Fundamental aspects of the diagenesis of organic matter and the formation of hydrocarbon[A]. 7th World Petroleum Congress Proc[C]. London: Elsevier, 1967. 61-72.
- [7] Lewan M D, Winters J C, McDonald J H. Generation of oil-like pyrolyzates from organic rich shale[J]. Science, 1979, 203: 897-899.
- [8] 张文正,裴戈.热模拟中轻烃的收集及其石油地质意义[A].天然气地质所研究论文集[C].北京:石油工业出版社,1989. 118-125.
- [9] 李生杰.褐煤煤化作用的加压热模拟实验及其意义[J].石油实验地质,1988, 10(1): 72-76.
- [10] Allred V D. Kinetics of oil shale pyrolysis[J]. Chem Enging Proc, 1996, 62(8): 55-6.
- [11] 王新洲,宋一涛,王学军.石油成因与排油物理模拟[M].山东东营:石油大学出版社,1996.
- [12] 刘德汉,周中毅,贾蓉芬,等.碳酸盐岩生油岩中沥青变质程度和沥青热变质实验[J].地球化学,1982, 3: 237-243.
- [13] 杨天宇,王涵云.褐煤干酪根煤化作用成气的模拟实验及其地质意义[J].石油勘探与开发,1983, (6): 29-36.
- [14] 涂建琪,金奎励.煤成烃热模拟中的有机显微组分分离研究[J].石油实验地质,1997, 19(3): 289-295.
- [15] 周国清.粘土矿物的热模拟研究[J].石油实验地质,1995, 17(3): 286-288.
- [16] 张林晔,王新洲,唐三洪,等.烃源岩热模拟实验过程中轻烃组分变化特征[J].石油勘探与开发,1996, 23(3): 23-30.
- [17] 高岗,刚文哲,郝石生.碳酸盐烃源岩加水热模拟实验中二氧化碳成因探讨[J].石油实验地质,1995, 17(2): 210-214.
- [18] 夏燕青.南宁盆地第三系木质褐煤中甾类化合物热模拟实验研究[J].石油实验地质,1995, 17(3): 301-304.
- [19] 刘全有.煤岩及其显微组分热模拟成气特征[J].石油实验地质,2002, 24(2): 147-150.
- [20] 郝石生,高岗,王飞宇,等.高过成熟海相烃源岩[M].北京:石油工业出版社,1996.
- [21] Goncharov V S, Goncharov E S, Perepelichenko V F, et al. Possible reserves of hydrogen sulfide from connate fluids[J]. Petrol Geol. 1973. 3: 445-452.
- [22] Saxby J D, Bennet A Jr, Corcoran J F, et al. Petroleum generation: simulation over six years of hydrocarbon formation from Torbanite and Brown coal in a Subsiding Basin [J]. Org Geochem, 1986, 9: 69-81.

(下转第205页)