

岩石中有机质高温高压模拟实验

杨天宇 王涵云
(四川石油地质勘探开发研究院)

作者研制了用水蒸气加压的高温高压热降解模拟实验装置。本文报道了腐泥型干酪根、褐煤、原油共3个样品的实验成果。

热模拟实验被广泛用于各类干酪根热演化过程的研究和煤气发生率的测定。但是到目前为止, 高压热模拟实验研究成果还极少。这主要是由于高压热模拟实验难度很大: 要使反应釜中的热演化产物完全处于高压状态, 密封阀门就必须处于同样的温度和压力下, 否则就会有产物“凝结”在通道中, 造成实验结果失真; 此外, 还要求能把各种产物取全取准。目前国内所作模拟实验还没有克服死角凝结的问题。压力一般为气态产物自身造成的压力, 最大只能达到20—30 bar。也有人将样品进行挤压, 然后按程序升温, 产物随产随排, 并不受压, 也不发生二次热解。

我们四川地区有机质演化程度较高, 埋藏较深, 进行封闭式无死角的高温高压模拟实验是十分必要的。我们设计和制成的高压釜及长针式水冷高温高压阀, 没有死角, 不发生“凝结”现象。这样就在国内首次解决了既能在高温高压下进行模拟而又能取全取准气、液、固各项资料这一难题。

一、实验和样品

1. 实验的可靠性

自然演化是在温度和压力的同时作用下进行的。考虑到四川各气田有的井深度较大, 压力较高, 我们选取了300至600℃的温度范围及50到600bar的压力范围作为实验条件。根据本实验室的条件选用了水介质增压法。此法的优点在于容易准确计量, 便于控制, 缺点是不能进行低于水的临界温度(为374.2℃)的高压实验, 因为在此温度以下, 无论加多少水, 都不能获得高于218.3 bar的压力(水的临界压力)。

为了提高实验的精度, 我们没有简单地采用理想气态方程计算加水量, 而是采用了真实气体的压缩因子图, 同时还考虑了热解气的自身压力, 编出了计算程序, 用微机计算每组实验的加水量。我们用压力表检验了400及600bar的压力, 误差均在±4%以内。

我们自行设计和制造了与高压釜配套的管式加热炉, 利用废继电器改制了防停水自动保护装置, 安装了两级温度自动控制及防断偶过热保护仪, 设计和修建了防爆墙, 保证了实验安全可靠地进行。

气体采用双臂量管精确计量，可准确到0.1ml。收集到的气体立即在专门改装的SC-6型气相色谱仪上分析，结果用自编的程序在微机上计算。

为全面检查实验的可信度，我们作了平行测定，抽检了合哨褐煤400℃50bar及400℃400bar的样品，数据见表1。

表1 合哨褐煤高温高压模拟实验平行数据

编 号	温 度 (℃)	压 力 (bar)	生 气 率 (m ³ /t)	热 解 气 组 成 (V/V%)											
				C ₁	C ₂	C ₃	i-C ₄	n-C ₄	i-C ₅	n-C ₅	C ₆ +	H ₂ S	CO ₂	N ₂	H ₂
A—1	400	50	163.91	40.72	9.96	2.69	0.09	0.01				4.98	33.20	0.22	8.11
A—2	400	50	162.91	41.74	9.69	2.54	0.10	0.01				4.65	31.29	0.15	9.89
B—1	400	400	189.47	27.69	8.87	5.61	1.23	2.00	1.64	1.49	1.36		40.48	0.37	9.29
B—2	400	400	188.75	27.35	8.92	5.72	1.30	1.90	1.55	1.40	1.40		40.86	0.30	9.30

实验结果，产气率相对平均偏差为0.19%至0.31%，其他气体组分亦较吻合。

2. 样品的选择

本实验主要目的是研究压力对热演化的影响，是原热模拟实验的深化和发展。为便于对比，采用了原热模拟实验作过的样品，包括腐泥型干酪根、褐煤和原油。

干酪根来源于松辽盆地长3井下白垩统黑色泥岩，R^o为0.40%，H/C为1.47；褐煤样采自四川盐源合哨煤矿第三系，R^o为0.56%，H/C为1.13，O/C为0.22；原油为四川八角场角7井轻质原油，比重为0.8090，含蜡量为26.47%。

3. 高压装置

高压釜采用强制密封式结构，为CYF12-111型，材料为Cr₁₈Ni₂₅Si₂不锈钢，设计压力为1200bar，使用温度≤650℃。由于口径较小，未采用自锁式密封而采用了强制式密封，利用大螺帽背紧，一次预紧到规定要求的密封压力。釜体上有小孔，供插入测温热电偶之用。

此装置的关键部分是长针水冷式高温高压阀，要求在650℃时能承压800bar以上，阀后部采用柔性石墨或聚四氟乙烯O型垫。

4. 实验流程

准确称取一定量样品装于高压釜内，然后根据所需压力的大小按计算结果加入相应的蒸馏水，密封高压釜，并装好高温高压长针水冷阀，用氮气检漏，确认无泄漏之后用真空泵从排气口将釜内空气抽出，充入氮气，如此反复抽空充气至少3次，在氮气压力与外界大气压达平衡时关闭阀门，置于自动控温管式电炉内，按预定温度加热100小时，由于水的汽化而达到加压的目的。

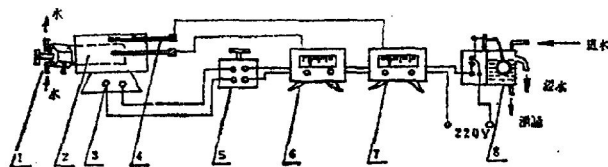


图1 加热炉自动控制保安系统连接方式

1—冷却水进出口，2—高压釜，3—电炉，4—热电偶，5—变压器，6,7—调节式温度控制器，8—停水断电保护器

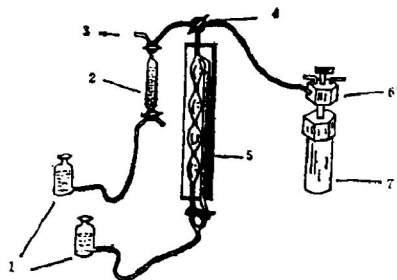


图2 气体收集装置

1—下口瓶，2—集气瓶，3—抽气口。
4—T型活塞，5—双臂量管，6—长针
式水冷阀，7—高压釜

反应完后，切断电源，让高压釜自然冷却。冷至室温之后取出高压釜，把排气口接于自制的收集装置上，用真空泵抽出管线内的空气，然后开启高压釜的釜阀，定量收集热解出的气体（图2）。收集完之后，立即用色谱仪分析气体产物的组分，并将烃类气体中的甲烷、乙烷及丙烷单组分分离出来，分别测定碳同位素值。取气之后将高压釜打开，用氯仿萃取液体产物，并收集固体残渣，分别测定碳同位素、镜煤反射率并作元素分析。

二、有机质在高温高压下的演化

（一）干酪根在高温高压下的热解过程及各种演化产物的特征

干酪根的热降解产物在量及组成上受到压力不同程度的影响。压力对固态及液态组分的影响较小，对气体的影响较大。

1. 压力对气体组分及产气量的影响

在恒温下，增大压力，平衡向分子数减少的方向移动；减小压力，平衡向分子数目增加的方向移动。这是有名的吕·查德里原理。对于大分子烃裂解为小分子气态烃，压力增大不利于裂解反应的进行，但是压力使干酪根固体易于分解，压力增大有利于分解反应的进行。由于这些原因，在同一温度下，加压会使产出的气态烃中重组分增加（表2）。以400℃时所产的丙烷为例，600 bar比低压时高出一倍，丁烷高得更多，并出现

表2 长3井干酪根高温高压模拟实验产气数据表

温度 (℃)	压力 (bar)	产气率 (m ³ /t)	热 解 气 组 成 (V/V, %)												
			C ₁	C ₂	C ₃	i-C ₄	n-C ₄	i-C ₅	n-C ₅	C ₆ ⁺	H ₂ S	CO ₂	N ₂	H ₂	
300	／	35.25	12.17	5.62	1.24	0.10	0.17					4.41	15.24		81.03
300	50	38.78	12.70	5.76	3.06	0.43	1.13	0.59	1.09	0.26	4.27	15.08			55.61
400	／	242.10	38.37	17.84	9.01	0.63	2.04					9.74	6.04	0.65	15.49
400	50	229.08	34.10	18.35	10.49	0.95	3.73	0.87	2.62	1.20		10.96	1.65		15.08
400	100	213.61	36.00	20.53	10.70	1.37	4.80	0.41	1.21	0.50		9.41	0.23		14.82
400	200	212.76	36.81	18.71	12.12	1.00	4.12	0.61	1.20	0.34	0.65	10.99			13.45
400	300	211.59	35.20	17.23	11.43	4.18	4.35	0.55	0.31	0.37		11.45	0.84		14.09
400	400	220.09	32.73	19.93	18.26	4.34	4.01	0.85	0.38	0.09		11.53			7.88
400	500	215.85	33.20	19.06	14.25	4.93	3.63	0.27	0.11	0.32	2.24	11.19	1.78		9.00
400	600	250.33	34.96	15.71	20.82	5.28	3.12	0.26	0.11	0.11	0.27	10.13	2.78		6.65
500	／	305.47	75.42	6.85								3.18	2.33	0.09	12.13
500	600	844.53	33.83	19.66	2.07	0.04	0.02						4.06		40.32
600	／	295.67	80.24									3.19	3.03		13.54
600	50	469.24	75.29	0.31								4.90	7.02		11.92
600	200	553.88	63.40	0.23									10.90	0.03	25.43
600	400	554.21	64.01	0.35									4.97		30.67
600	600	594.63	68.60	0.50	0.09	0.01	0.01						4.29		26.49

表中斜线表示热解气自身压力（未外加压力），下同。

了 C_3 以上的重组分。甲烷含量随压力的变化却不大，而氢气的产量随压力加大而明显减少（图3）。这是由于：氢气主要是裂解反应的产物（不是主要来自热分解），而裂解反应是受压力直接影响的；甲烷可由裂解产生，也可来自干酪根本身的热分解。

高压使氢气明显减少，这一事实与自然界天然气中含氢较少甚为吻合。二氧化碳的含量则随压力加大略有增加，这是因为，干酪根分解可产出二氧化碳，油裂解产出的二氧化碳则甚微，而压力能促进干酪根的热分解并抑制油的裂解。

压力对不同类型干酪根产气量的影响是不同的。腐泥型干酪根在热解的过程中产油较多，在油进一步裂解为气的阶段，压力抑制油的裂解，影响产气量。但压力又促使干酪根本身热分解。由于腐泥型干酪根同时受这两种因素的影响，产气量受压力的影响不大。

2. 压力对干酪根成熟度的影响

压力对干酪根成熟度的影响远不如温度的影响大（表3，4）。

表3 压力与长3井干酪根 H/C 的关系

压力 H/C (bar)	/	50	100	200	300	400	500	600
温度(℃)								
300	0.80	0.82						
400	0.49	0.49	0.48	0.48	0.48	0.49	0.48	0.49
600		0.25		0.23		0.22		0.22

表4 压力与长3井干酪根 R_o 的关系

压力 R_o (%) (bar)	/	50	100	200	300	400	500	600
温度(℃)								
300	1.30	1.30						
400	2.38	2.25	2.50	2.49	2.50	2.50	2.50	2.50
600	4.08	4.20		4.20		4.00		4.10

3. 压力对热解所产液体烃的影响

高温高压模拟实验所产生的液体烃的 $\delta^{13}C$ 值在相同温度下受压力影响较小（表5），这是因为以碳—碳键为主的有机物，断链和分馏的主要因素是温度。

表5 400℃时长3井干酪根在不同压力下所产液体烃 $\delta^{13}C$ 值

压力 (bar)	/	50	100	200	300	400	500	600
$\delta^{13}C$ (‰, PDB)	-28.022	-27.010	-27.558	-27.810	-27.792	-27.669	-28.240	-27.794

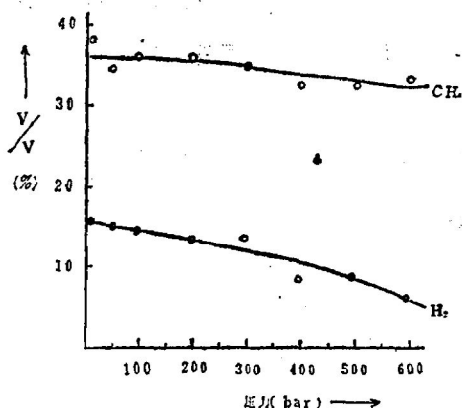


图3 400℃时压力对长3井干酪根热解产物甲烷、氢气的影响

同一温度下液体烃的产量随压力增高而增高,这是因为压力抑制油的裂解。长3井干酪根400℃时不同压力下液态烃产率见表6。

表6 不同压力下的液态烃产率

压力(bar)	/	50	100	200	300	400	500	600
液态烃产率(%)	3.60	3.61	3.75	4.12	5.26	6.80	7.05	8.43

4. 压力与热解产物碳同位素变化的关系

测定热解产物(包括气体、液态烃和固体残渣)的稳定碳同位素组成,对于了解生油母质与其演变产物的关系具有重要意义。测试结果见表7。

表7 长3井干酪根热解产物碳同位素分析数据表

温度 (℃)	压力 (bar)	残渣 $\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB)	液态烃 $\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB)	气态烃(‰, PDB)		
				$\delta^{13}\text{C}_1$	$\delta^{13}\text{C}_2$	$\delta^{13}\text{C}_3$
300	/	-26.86	-28.77			
300	50	-27.396	-29.219			
400	50	-27.817	-27.010	-38.058	-34.378	-31.354
400	100	-27.463	-27.556	-39.131	-35.574	-31.839
400	200	-27.406	-27.810	-38.348	-34.147	-32.327
400	300	-27.173	-27.792	-39.021	-33.099	-29.456
400	400	-27.003	-27.669	-39.319	-33.588	-29.415
400	500	-27.224	-28.240	-38.967	-32.517	-28.638
400	600	-27.132	-27.794	-37.904	-33.524	-29.183
450	600	-27.343	-26.311			
500	600	-27.534		-37.301	-32.224	
600	50	-27.253		-30.921		
600	200	-27.106		-30.217		
600	400	-26.971		-29.427		
600	600	-27.114				

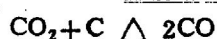
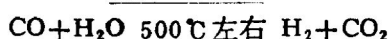
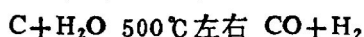
在非高压热模拟实验中,我们曾发现干酪根进入过成熟阶段后,由于原油演化加深,会产生原油比生油母质更富含 ^{13}C 的“逆转”现象。在高压的热模拟实验中,我们也同样发现这种现象。在加压条件下,由于热解反应受压力的抑制,达到过成熟阶段的温度比常规热模拟实验高一些。

不同类型干酪根热解残渣的碳同位素值的分布是不同的,但是同一类型干酪根的碳同位素值并不因为热演化加深而有明显的变化。以长3井干酪根为例,常规热模拟实验热演化残渣的碳同位素值分布于-26.56‰至-28.39‰之间,而高压热模拟实验(300℃至600℃)数据更为平稳,残渣 $\delta^{13}\text{C}$ 值在-26.971‰至-27.817‰之间。

5. 水介质对演化的影响

水的临界温度为374.20℃,临界压力为218.3大气压。在374.20℃以下,无论密封容器内加多少水,压力也不会超过临界压力。因此作300℃的实验时,不能获得超过该温度下水的饱和蒸气压的高压。如果温度超过临界温度,则无论加多大压力,也不能使水液化(即不存在液态水),在400℃时,利用这一特性,即可用控制加水量的办法来

达到预期的压力。在500℃之前,水介质的热解反应正常,未发现其他副反应,但是在500℃以上的温度,发生了“水煤气”反应。



由于生成了大量的氢气(表2),产气量大大增加,在500℃左右达到最大值(这是因为“水煤气”反应最适宜的温度在500℃左右)。当温度上升到600℃时,由于气体反应受吕·查德里原理控制,产气量反而下降。因此,500℃以上的产气量数据已不能使用。

(二) 褐煤在高压下的演化及演化产物的特征

1. 压力对气体组成及产气量的影响

褐煤在高温高压下热解,受压力影响最大的是气体组分。化学平衡受吕·查德里原理控制,褐煤热解产物以气为主,因而受压力的影响大于腐泥型干酪根。合嘴褐煤在400℃及热解气自身压力条件下的产气量为127.44m³/t,甲烷占54.20%,而400℃600bar时的产气量为197.86m³/t,甲烷占27.60%。其他产物(如重烃)的差异也很明显(表8)。

表8 合嘴褐煤高温高压模拟实验产气数据

热解 温度 (℃)	热解 压力 (bar)	生气率 (m ³ /t)	热 解 气 组 成 (V/V, %)										H ₂ S	CO ₂	N ₂	H ₂
			C ₁	C ₂	C ₃	i-C ₄	n-C ₄	i-C ₅	n-C ₅	C ₆ +						
300	/	55.12	17.41	10.16	1.92	0.18	0.23	0.016	0.021				0.67	59.08		10.31
300	50	58.68	15.54	5.24	1.54	0.29	0.44	0.282	0.451	0.175			4.57	63.69	0.06	7.61
400	/	127.44	54.20	8.42	2.46	0.08	0.03						2.40	25.06	0.51	6.91
400	50	163.91	40.72	9.96	2.69	0.09	0.01						4.99	33.20	0.22	8.11
400	200	177.55	37.98	9.05	3.96	0.42	1.42	0.59	2.04	2.86				33.10		8.57
400	400	189.47	27.69	8.87	5.61	1.23	2.00	1.64	1.49	1.36				40.48	0.37	9.29
400	600	197.86	27.60	7.67	4.86	0.78	2.12	1.22	2.06	2.12				41.82	0.11	9.62
600	/	283.58	84.25										1.76	2.21	0.11	11.66
600	50	290.16	56.53	0.20									1.38	25.20	0.07	14.68
600	200	632.50	45.97	0.92										34.59		17.87
600	400	634.78	45.28	0.81										34.25		19.66
600	600	648.06	45.91											34.66		19.43

与腐泥型干酪根不同,褐煤所产二氧化碳随压力增高不断增加。400℃时,在热解气本身的压力下,二氧化碳为25.06%,而在600bar压力下,二氧化碳达41.82%。这些二氧化碳不是来自液态烃的裂解,而是来自褐煤本身的热分解。气体反应受吕·查德里原理控制,压力增加,不利于裂解,但压力促使褐煤本身热分解,因而二氧化碳随压力加大而增高。在同一温度下,改变压力,重烃含量也随压力增高而增高(图7)。

500℃以上时,与前述腐泥型干酪根的实验一样,残碳与水发生“水煤气”反应,而使产气量畸形地增加。不能将此数据运用于地质上。

2. 压力对褐煤本身热演化的影响

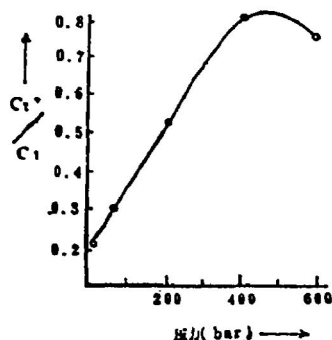


图4 合嘴褐煤400℃时热解气中 C_2^+/C_1 与压力的关系

压力对褐煤本身热演化程度的影响较小(表9)。影响演化程度的主要因素是温度。

3. 压力对热解产出液态烃的影响

与腐泥型干酪根一样,褐煤热解所产液态烃之量随压力加大而加大(表10)。这是因为压力抑制液体烃的裂解而有利于它的保存。

4. 压力对褐煤热解产物碳同位素的影响

褐煤热降解残渣的碳同位素值并不因热演化加深或压力变化有明显地改变(表11),而只与煤质相关。能产出较多液态烃的煤,其热解残渣的碳同位素值较轻。云南柯

表9 合嘴褐煤 R^o 及 H/C 与压力的关系

热解温度(℃)	热解压力(bar)	R^o (%)	H/C (原子比)
300	/	0.97	0.77
300	50	0.95	0.77
400	/	2.01	0.49
400	50	2.11	0.50
400	200	2.11	0.50
400	400	2.11	0.50
400	600	2.20	0.49
600	50	4.10	0.19
600	200	4.10	0.18
600	400	4.10	0.19
600	600	4.10	0.18

表10 400℃时褐煤热解液体烃产率与压力的关系

压力(bar)	50	100	200	400	600
液体烃产率(%)	0.60	0.62	0.78	0.80	1.10

表11 合嘴褐煤热解产物碳同位素分析结果

温度(℃)	压力(bar)	残渣 $\delta^{13}C$ (‰, PDB)	液态烃 $\delta^{13}C$ (‰, PDB)	气 体 烃 (‰, PDB)		
				$\delta^{13}C_1$	$\delta^{13}C_2$	$\delta^{13}C_3$
300	/	-27.901	-30.224	-34.894		
300	50	-27.915	-30.850	-34.076		
400	/	-27.411	-27.321	-34.907	-30.338	-23.757
400	50	-27.301	-27.288	-34.827	-29.982	-23.680
400	200	-27.292	-27.327	-32.121	-30.062	-29.272
400	400	-27.327	-27.321	-32.241	-31.235	-29.279
400	600	-27.400	-27.332	-32.942	-31.253	-29.521
600	50	-27.413		-27.801		
600	200	-26.981		-27.737		
600	400	-27.017		-27.790		
600	600	-26.859		-27.429		

渡褐煤各温阶液体烃含量均在0.76%以下,其残渣 $\delta^{13}\text{C}$ 平均为 -26.35% 。四川合纳褐煤液态烃含量远大于柯渡褐煤,其残渣 $\delta^{13}\text{C}$ 平均为 -27.281% 。原油的热解残渣,碳同位素更轻。压力的变化对液体烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 影响较小,这是因为引起同位素分馏的主要因素为温度,压力增大仅利于液态烃的保存,并不影响同位素的分馏。

气态烃的碳同位素变化主要受温度控制,但 $\delta^{13}\text{C}_3$ 的变化出现了反常情况,即同一温度下,压力增高,气体中的丙烷反而更富含 ^{12}C 。这与前述腐泥型干酪根的规律正好相反,后面讨论原油热解气时将对此问题进一步讨论。

(三) 原油在高温高压下的热演化及演化产物的特征

原油的热演化主要是烃类的裂解和芳烃的缩聚过程,演化主要受影响裂解的因素所控制。如图5所示,随压力增加, C_2^+/C_1 值亦增大。这说明重烃组分随压力增加而增加,压力增大不利于重烃的裂解。

在原来所作的原油热模拟实验中,热解气中含有各种烯烃。但是在高温高压模拟实验中,从未发现烯烃,这个结果符合自然情况。

角7井原油高温高压演化后的残渣 R^o 值受压力的影响较小(表12),液态产物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值受压力的影响也较小(表13)。这说明影响 R^o 的主要因素是温度,影响同位素分馏的主要因素也是温度。

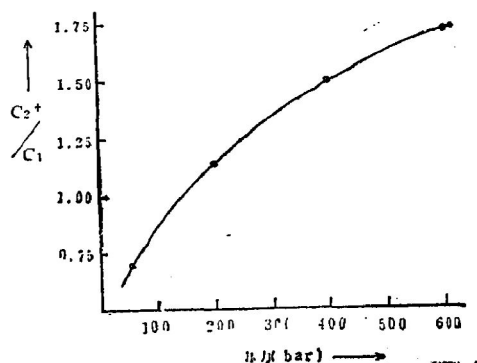


图5 角7井原油热解气400℃时
 C_2^+/C_1 与压力的关系

表12 角7井原油高温高压模拟实验数据表

热解 温度 (℃)	热解 压力 (bar)	产气率 (m^3/t)	R^o (%)	气 体 组 成 (V/V, %)										
				C_1	C_2	C_3	i- C_4	n- C_4	i- C_5	n- C_5	C_6^+	CO_2	N_2	H_2
350	50	54.48	2.87	14.25	34.39	28.91	1.24	6.00	1.12	3.82	0.48	5.86		5.29
400	50	279.89	2.90	55.28	21.95	15.28	1.30	1.04				0.46	0.08	4.60
400	200	278.03	2.93	41.03	20.90	15.36	2.98	2.77	3.10	1.69	0.36	4.52	0.11	7.17
400	400	276.20	2.89	34.02	21.86	17.31	4.38	4.10	2.89	1.54	0.34	4.66	0.19	8.70
400	600	278.04	2.94	31.11	26.01	17.27	3.50	3.53	1.62	1.07	0.15	5.74		10.00
600	50	524.44	4.12	87.89	0.83							0.96	0.01	10.09
600	200	757.58	4.12	68.22	1.27							12.73		17.78
600	400	886.19	4.10	60.41	0.97							25.75		12.87
600	600	868.53	4.18	60.83	0.91							25.53		12.74

表13 角7井原油高温高压演化液态烃 $\delta^{13}\text{C}$ 数据

演化温度(℃)	350	350	400	400	400	400	400
演化压力(bar)	/	50	/	50	200	400	600
$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}, \text{PDB})$	-29.037	-29.041	-28.189	-28.229	-28.301	-28.305	-28.310

在研究气体产物的 $\delta^{13}\text{C}$ 规律时发现了一个有趣的现象,即主要受液态烃裂解产气这

一因素控制的演化, $\delta^{13}\text{C}_3$ 值随压力增大而增大, 而主要以褐煤热解 (液态烃很少) 直接产气的演化, $\delta^{13}\text{C}_3$ 值随压力增加而减小 (表 14)。这是因为液态烃裂解是由大分子烃裂解为小分子烃, 在裂解反应中, $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$ 键的断裂几率大于 $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$, 故在气体产物中富含 ^{12}C , 但压力抑制裂解反应的进行, 故压力增大反而使气体产物富含 ^{13}C 。而直接从褐煤等固体物热解产出的气, 受压力影响较小, 故其热解气中富含 ^{12}C 。

表14 角7井原油和合喇褐煤热解气 $\delta^{13}\text{C}_3$ 数据

温度(℃)	压力(bar)	褐煤 $\delta^{13}\text{C}_3$ (‰)	原油 $\delta^{13}\text{C}_3$ (‰)
400	/	-23.755	-25.985
	50	-23.680	-25.925
	300	-29.272	-25.251
	400	-29.279	-24.153
	600	-29.521	-23.187

三、高温高压模拟实验的地质意义

要把实验成果运用于生产实践, 必须要找出实验温度与地层温度之间的关系。笔者认为模拟实验温度大约是地层温度的 2.6 倍。以此为依据, 我们结合四川的地质情况, 得出了井深、地温、静水柱压力、地层压力和模拟温度的近似对应关系 (表 15, 地表温度取 18℃, 地温梯度取 3℃/100 m, 岩石密度取 2.65g/cm³)。

表15 井深、地温、静水柱压力、地层压力、模拟温度对应表

井深 (m)	地温 (℃)	水柱压力 (bar)	地层压力 (bar)	模拟温度 (℃)
500	33	50	132.5	85.5
1000	48	100	265.0	124.8
1500	63	150	397.5	163.8
2000	78	200	530.0	202.8
2500	93	250	662.5	241.8
3000	108	300	795.0	280.8
3500	123	350	927.5	319.8
4000	138	400	1060.0	358.8
4500	153	450	1192.5	397.8
5000	168	500	1325.0	436.8
5500	183	550	1457.5	475.8
6000	198	600	1590.0	514.8
6500	213	650	1722.5	553.8
7000	228	700	1855.0	592.8
7500	243	750	1987.5	631.8
8000	258	800	2120.0	670.8

有机质的热降解十分复杂, 但是一般说来, 生油门限温度从 65℃ 开始, 而高于 177℃, 液烃就要裂解。对应 177℃ 的静水柱压力约为 520 bar, 相应的模拟温度为 450℃ 左右, 高于此温度就只产湿气了。

同一温度下, 压力增大, 不利裂解反应, 因而液态烃产率增加。在地温相同时, 埋深有利于油的保存。地温较低而埋藏深的地区, 有找油的可能性。

腐泥型干酪根和原油在模拟温度达500℃以前(约470℃)产气率受压力的影响不大(这相当于地温177℃以浅, 这一温度正好是液态烃大量裂解的温度)。原发表的热模拟实验生气量数据与高压热模拟实验数据接近。但是压力对产液态烃较少的褐煤热演化的影响则不可忽视, 压力直接影响煤气发生率。要精确估算某地区的煤成气资源, 应考虑采用高压热模拟实验的数据。500℃以上, 在有水介质的高压情况下, 发生了“水煤气”反应, 产气量大大增加, 但是此时只相当于地温190℃左右, 在此温度下是不会发生“水煤气”反应的。即使井深达到10km, 地温也只不过300多度, 仍不会发生“水煤气”反应。因而500℃以上的产气率无实际地质意义。除此, 高压热模拟实验产氢量大减少, 在原油高压热模拟实验时未发现烯烃, 这就更接近地层的实际情况。

四、结 语

1. 压力对 R^o 及 H/C 的影响较小, 影响成熟度的主要因素是温度。
2. 压力促使气体产物中的氢减少, 重烃含量增高, 气体产物的 C_2^+/C_1 比值和液态烃产量随压力加大而加大。高压热模拟实验解决了常规热模拟实验气体产物中氢含量较高与天然气中含氢较低的矛盾。由于压力抑制烃类的裂解, 同一地温条件下深埋有利于油的保存。
3. 原热模拟实验的气体产物与高温高压模拟实验相比较, 虽然氢含量和重烃含量有较大的变化, 但腐泥型干酪根和原油的总产气量比较接近。但是褐煤的产气率受压力的影响较大, 在研究煤成气时不可忽视。
4. 油裂解而成的气体的 $\delta^{13}C_3$ 与褐煤所生气体的 $\delta^{13}C_3$ 值, 随压力变化的规律不同。
5. 某一类型干酪根的碳同位素值并不因热演化加深或压力不同而有明显地变化。
6. 单纯热模拟实验在原油热解时气体产物中发现不少烯烃, 这在天然气中是不存在的, 有水介质的高温高压模拟实验的气体产物中未发现烯烃, 更符合实际情况。
7. 有水介质的高压热模拟实验, 500℃以上的产气率数据不能应用于地质上。

参 考 文 献

- [1] Rohrbach, B.G. et al., 1984, AAPG Bull., Vol.68, No.8.
- [2] 杨天宇、王涵云, 1984, 天然气工业, 第3期。
- [3] 王涵云、杨天宇, 1983, 石油学报, 第2期。
- [4] 杨天宇、王涵云, 1983, 石油勘探与开发, 第6期。
- [5] 王涵云、杨天宇, 1982, 天然气工业, 第3期。

SIMULATION OF HIGH TEMPERATURE-HIGH PRESSURE OF ROCK'S ORGANIC MATTER

Yang Tianyu Wang Hanyuan

(Sichuan Institute of Petroleum Exploration and Development)

Abstract

A simulation device of thermal degradation under high temperature-high pressure that is enforced by steam is developed by the authors. The test results of three samples (sapropelic kerogen, brown coal, crude oil) are describes in this article. It is proved that the pressure has little influence on R^0 , H/C and $\delta^{13}C$ -value of the samples' residual, but has much influence on the composition of thermal degradation products. When the temperature is more than $500^{\circ}C$, the data collected in the test may not be reliable due to the water-gas reaction.

我国火成岩油气藏勘探有重要进展

我国各沉积盆地中岩浆活动较多,尤以东部中、新生代盆地和西部古生代盆地的岩浆活动更为强烈,并且与油气藏的形成有比较密切的关系。迄今,已在克拉玛依、渤海、黄骅、济阳、辽河、冀中、二连等地区相继发现了数十个以火成岩为储层的油气藏,探明了多达数亿吨的地质储量,还在苏北、浙江、开鲁、阜新、酒泉、十万大山等地的火成岩中发现了油气显示或油流,从而开辟了一个重要的油气勘探新领域。为了总结交流经验,推动这一领域的油气勘探工作,中国石油学会石油地质委员会于10月23日至26日,在辽宁旅顺召开了全国火成岩油气藏勘探学术讨论会,有石油工业部、地质矿产部、中国科学院和高等院校等系统41个单位的71名代表出席。

会议共收到论文34篇,其中大会宣读21篇,内容主要有:①国外火成岩油气藏勘探、开发与研究综述,②我国各地区火成岩油气藏的地质特征、形成条件和分布规律,③火成岩储层研究及开发试验分析,④地震及测井资料对火成岩储层的识别。有关论文表明,我国火成岩油藏的成岩时代主要是太古代(下辽河)、石炭纪(克拉玛依)、中生代(黄骅、二连、渤中)和第三纪(冀中、济阳、黄骅等)。其岩石类型以中、基性岩为主,有安山岩、玄武岩、辉绿岩等,以花岗岩为次;它们或夹于生油层之中,或分布于生油层的侧方或下方。油藏类型有潜山油藏、构造油藏、断块油藏、岩性油藏、构造-岩性油藏,还有以火成岩作为盖层形成的构造油气藏、火山锥上披覆构造油藏、侵入体上拱构造油藏和侵入体遮挡油藏。储层类型主要为裂缝型和孔隙-裂缝型,其中经风化作用或构造作用改造的火成岩往往可以获得高产,如济阳凹陷的王庄、黄骅凹陷的风化店分别在花岗片麻岩和安山岩的风化带中打出了日产超千吨的高产井,克拉玛依一区在玄武岩的构造裂隙带中打出了千吨井。火成岩储集体常发育于断裂带附近和多组断裂复合处,其所以能形成油气藏,除了本身具有较好的孔渗条件之外,还与它分布于生油凹陷附近,和生油层有良好的时、空配置关系,以及有断层或不整合面作为油气运移通道有关。

在分组讨论和大会专家发言中,大家就火成岩储层特征及其形成条件、火成岩油气藏的形成与保存的石油地质条件、火成岩油气藏的勘探方法和勘探方向等问题,展开了热烈讨论。大家认为,我国火成岩油气藏的探明储量已经进入世界前列;在火成岩储层研究方面已达到相当的深度。考虑到张性盆地中的深大断裂是控制火成岩分布的主要因素,而张性盆地的最大扩张期既是水域最广和生油岩最发育时期,又常常是岩浆喷发期,因此,火成岩储层和生油岩在时、空上可以有比较理想的配合。所以,我国东部中新生代张性盆地、西部前中生代张性盆地,以及上述盆地的最大张裂期,可作为寻找火成岩油藏的方向;而潜山圈闭则是寻找中大型高产富集火成岩油气藏的主要目标。

会议最后通过投票,选出一部分优秀论文,将以论文集形式出版。

(党仁珊)