

半开放体系下温压对烃源岩 HTHP 模拟产物产率的影响

孙丽娜^{1,2}, 张中宁¹, 吴远东^{1,2}, 苏 龙¹, 夏燕青¹, 高占东^{1,2}, 郑有伟^{1,2}, 王自翔^{1,2}

(1. 甘肃省油气资源研究重点实验室(中国科学院地质与地球物理研究所兰州油气资源研究中心);
中国科学院油气资源研究重点实验室, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:为探究温度和压力对烃源岩高温高压热模拟产物产率的影响, 利用 WYNN-3 型高温高压 (HTHP) 模拟仪对辽河盆地桃 10 井Ⅲ型有机质的炭质泥岩进行了半开放体系的生烃、排烃热模拟实验。通过进行温控系列(T—t)和温压共控系列(P—T—t)2 种方式 350℃、400℃、450℃、500℃、520℃和 540℃ 6 个温度点的慢速升温热模拟实验。结果发现生烃模拟产物分别在 T—t 和 P—T—t 系列的 500℃和 450℃出现单位样品产率的低点。而分别在 2 个系列的 520℃和 500℃出现了模拟气态烃(39.452mg/g 和 27.697mg/g)和总烃产物产率(51.784mg/g 和 52.395mg/g)的最大值; 并且此温度阶段之后, 2 种模拟方式实验样品单位产率出现降低趋势。从 2 个系列排出油、气态烃、总油、总烃单位样品产率和生排烃演化模式的对比中可以发现, 压力对Ⅲ型有机质烃产物的生成起到一定的促进作用。同时, 实验结果展示的有机质演化过程与传统沉积质演化与油气生成模式有一定的重复性和相似性, 一方面展示了实验的可行性与重要性, 另一方面也表征了烃源岩在实际地质演化过程中可能出现的复杂的演变特征。为研究评价盆地或凹陷烃源岩的生烃潜力提供了一定的理论指导意义。

关键词:热模拟; 半开放体系; 温控; 温压共控; 生烃产率; 生烃演化

中图分类号: TE122.1⁺13

文献标志码: A

文章编号: 1672-1926(2015)01-0118-10

引用格式: Sun Lina, Zhang Zhongning, Wu Yuandong, *et al.* Effect of temperature and pressure on hydrocarbon yield of source rock HTHP simulation experiment in semi-open system[J]. Natural Gas Geoscience, 2015, 26(1): 118-127. [孙丽娜, 张中宁, 吴远东, 等. 半开放体系下温压对烃源岩 HTHP 模拟产物产率的影响[J]. 天然气地球科学, 2015, 26(1): 118-127.]

0 引言

沉积有机质向石油的演化过程符合化学动力学原理, 根据 Tissot 等^[1-3]提出沉积有机质演化与油气生成模式与 Connan^[4]、Waples^[5]提出的有机质热演化的时间—温度补偿原理, 可以在实验室中进行烃源岩的模拟实验^[6-12]。热模拟实验方法也已经被用作认识烃源岩生排烃过程、阶段和机理的重要手段之一^[13-14]。接近地质情况下的烃源岩生排烃模拟

为研究和评价盆地或凹陷烃源岩生烃潜力提供了一种直观的重要研究手段。

对于烃源岩热模拟实验, 国内外已有许多学者用不同的实验仪器(如开放体系的 Rock—Eval 热解仪、Py—Gc 热解气相色谱仪、Py—Gc—Ms 热解气相色谱质谱仪、热解失重仪, 封闭体系的石英管、黄金管以及自行研制的实验装置等), 在不同温度范围、时间、压力等条件下, 对各类烃源岩进行热模拟生烃实验^[15]。例如, Behar 等^[16], 在封闭体系下对

收稿日期: 2014-03-04; 修回日期: 2014-05-12.

基金项目: 国家科技重大专项项目“深层烃源岩凝析油的排出与残留特征及量化模拟研究”(编号: 2011ZX05008-002-23)资助。

作者简介: 孙丽娜(1989-), 女, 吉林长春人, 博士研究生, 主要从事石油与天然气地球化学研究. E-mail: slina1029@163.com.

通讯作者: 张中宁(1964-), 男, 上海人, 副研究员, 主要从事油气地球化学研究. E-mail: ldlab@ns.lzb.ac.cn.

干酪根和原油生烃动力学特征进行了模拟;Lafargue 等^[17-18]在低温条件下(150℃以下)进行了排烃模拟实验;廖玉宏^[19]利用广州地球化学研究所自行设计的高温高压干体系对煤系样品进行了生排烃模拟实验,这是一个半封闭无水的热解系统;秦建中等^[20]利用热压模拟仪进行了不同加温时间、加水量和样品颗粒大小的模拟实验,并发现这几个因素对模拟实验油气产率有明显影响;刘晓艳等^[21]利用内加高压实式生、排烃实验模拟装置对灰岩在 250~450℃温度下的热演化进行了模拟;郑伦举等^[22]利用地层孔隙热压模拟实验仪对 I 型干酪根黑色泥岩成烃过程进行研究等。同时,也有学者为了考虑除温度和时间以外的因素,进行相应的模拟实验研究的。例如,为了考查压力的影响,而针对地层压力^[19,21]和流体压力^[23-24]进行的模拟实验;还有按照样品的形态,保留样品的原始孔隙与结构^[17-18]和粉碎后^[25-26]进行实验的;也有针对含水与否进行对应的实验:无水的^[17-18]和加水的^[27-28]模拟实验。从前人的研究成果中可以发现,大家考虑的因素均比较单一,有的只考虑了时间和温度,有的仅注重压力的作用,有的只针对样品的形态,还有的就是考虑加水与不加水的条件测试实验。这些受控因素单一的完

全封闭或完全开放的生烃模拟实验体系,难以用于描述实际地质条件下有机质的生排烃过程,由此得出对有机质生排烃机理解释与理解也是片面的和不完整的。

而本文利用 WYNN-3 型高温高压模拟实验系统,是在保留原始样品孔隙度和结构的基础上,在有限的生烃空间中完全充满高压液态水(去离子水),同时考虑时间、温度、地层压力、静岩压力、地层流体压力以及围压的一套半开放体系^[22,29-30]的生排烃模拟实验。由于所设置的实验边界条件与地下生排烃演化条件较为接近,因此该实验可以较为真实地模拟地质体中沉积有机质的实际演化与油气生成过程。

1 实验样品与条件

1.1 实验样品

研究样品为取自辽河盆地东部凹陷桃 10 井的炭质泥岩。其层位为古近系渐新统,深度为 3 404.77~3 412.01m。样品有机质丰度较高,有机碳含量为 32.2%,氯仿沥青“A”含量为 0.795%,属于好的烃源岩类型。其中样品 H/C 值为 0.86, O/C 值为 0.08,属于Ⅲ型有机质。样品的基本地质和地球化学特征信息见表 1。

表 1 实验样品基本地质情况与地球化学特征
Table 1 Basic geology and geochemical characteristics of the experimental sample

井号	岩性	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	$S_1/(\text{mg/g})$	$S_2/(\text{mg/g})$	$S_3/(\text{mg/g})$	TOC/%	$I_{\text{H}}/(\text{mg/g})$	$I_{\text{O}}/(\text{mg/g})$	有机质类型
桃 10	炭质泥岩	437	6.28	57.84	4.4	32.2	179	13	Ⅲ型

1.2 实验条件

实验在中国科学院地质与地球物理研究所兰州油气资源研究中心高温高压模拟实验室进行。利用 WYMN-3 型高温高压模拟仪(仪器原理结构示意图 1)进行的实验。该套实验仪器属于可控生排烃体系,能够尽量保留样品的原始孔隙、在一个有限的生烃空间里(釜体内样品室)、并考虑与地质条件相近的地层流体压力、上覆静岩压力和围压下进行烃源岩的加温加压生烃、排烃模拟实验^[31]。它主要由高温高压反应系统、双向液压控制系统、自动排烃产物收集与流体补充系统、数据采集与自动控制系统以及外围辅助设备组成。实验中,为了保留原样的孔隙度和结构,并便于装入釜体内的样品室,样品在铁研钵内敲打成小块状(直径约为 5~15mm)。样品大小基本均一,形状各异。将实验样品装入样品室内,未填满的部分用仪器自身配套的垫块补齐,然后将样品室放入高压釜内,并将两侧的釜体配件一同装好,放入加热

炉内,检漏、抽真空,并在软件控制系统上设置好控温、控压的程序(图 1),软件与硬件系统同时运行加热系统,即可进行热模拟实验。

1.3 实验过程

考虑到压力对实验过程的影响,本文实验共进行了温控和温压联控 2 个系列的模拟实验过程,每个系列均有 350℃、400℃、450℃、500℃、520℃ 和 540℃ 6 个温度点。2 个系列共同点在于具有相同的温度、时间、地层压力、主压力,其不同之处仅在于温控系列 6 个温度点的釜内流体压力均为恒定的 5MPa,而温压联控系列则随着模拟温度和深度的不同设定了不同的釜内流体压力。

本文实验目的是模拟深层烃源岩生排烃的特征,因此,实验模拟温度对应的深度范围为 5 000~10 000m,鉴于模拟深度的不同,它所对应的主压力和地层压力也不同。依据辽河盆地实际持续的沉降史^[32](参考锦 100 井)(图 2),并借助前人通常模拟

实验进行的总时间,进行数学估算,设计出本文实验的流程。即每个温度点的实验过程由 3 个不同升温速率的变温阶段和一个恒温阶段组成。具体流程为:用 2h 快速从室温升温到 200℃,然后以 5℃/h 的升温速率从 200℃升到 300℃,再以 4℃/h 的升温速率从 300℃升到目标温度点,最终在目标温度点恒温 10h,即可对本文实验停止加热(模拟实验点在沉降史图上的对应位置见图 2;具体实验模拟温度、深度及压力大小等详细信息见表 2)。在温度降至

室温后,利用排水法(饱和盐水法)收集模拟实验产生的气体,并利用实验仪器上带有刻度的液体接收管对生成的气态烃进行定量。再将釜体降温至室温,取下釜体,用一定量的二氯甲烷清洗管道,取出冷阱中收集的液态烃,洗出样品表面残留的液态烃,两者之和定为排出油。对模拟后的源岩样品,进行抽提,即得到模拟样品的残留油。排出油与残留油之和即为总油。总油与气态烃之和即为样品模拟过程中的总烃量。

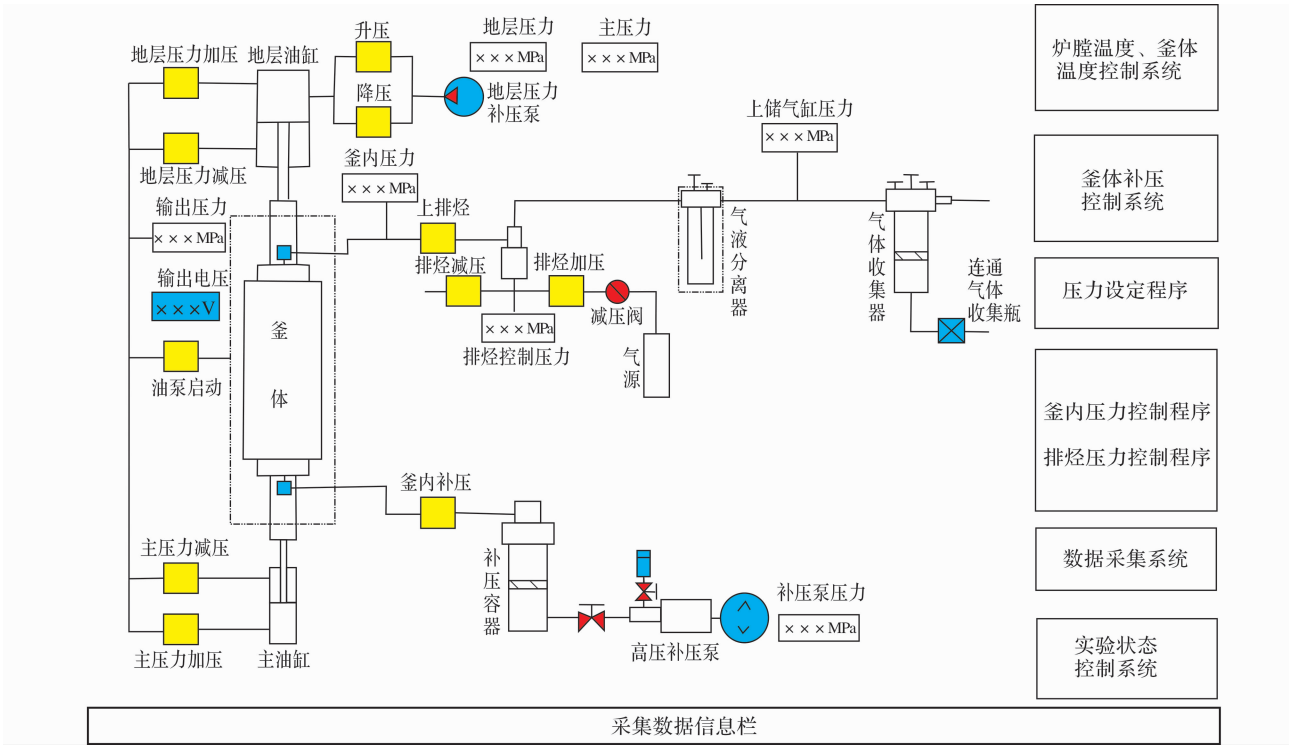


图 1 WYMN-3 型高温高压模拟仪控制及数据采集系统示意

Fig. 1 The control and data acquisition system of WYMN-3 type high temperature and high pressure analog instrument

2 实验结果与讨论

2.1 温度对排烃产物产率的影响

排出油与残留油产率随温度的变化见表 3 和图 3。从图 4(生烃模拟实验产率)中可看出,随着温度的升高,排出油单位样品产率总体为上升趋势,这符合半开放体系排烃的特点。但是,各个温度阶段也具有一定的生烃特征。

对于 T—t 系列实验,在 350~400℃ 这一温度阶段,400℃ 时的排烃率较 350℃ 点有大幅度提高,排出油、气态烃产率都有所增加。这可能是由于有机质(干酪根)经受温度的升高和加热时间的增长,逐渐达到了干酪根中不同化学键的分解能,使干酪根中的化学键发生断裂,连接在干酪根核上的支链

从核上断裂下来,这种热降解作用促成了相对分子质量不等的烃类生成的结果^[33]。

但是在 450~500℃ 这一区间,在排烃率仍旧较高的前提下,烃产率出现了下降的趋势,并在 500℃ 这一温度点,排出油、气态烃、总油及总烃产率均出现了低值。推测这种现象可能是由于此刻实验条件不适导致釜体内烃类没有及时排出而导致排烃产量速降的结果。同时,对比 P—T—t 系列还可以发现,烃类产率同样也存在低点,只是出现在 450℃ 时,但鉴于它们的排烃效率为正常的,因此仪器本身应该不存在问题或者可能存在一点不影响实验结果的小问题。所以,结合图 4 中的产率信息以及前人的研究成果推断这种负向变化现象还可能由以下 2 个原因导致的:①随着模拟温度的升高而引起可

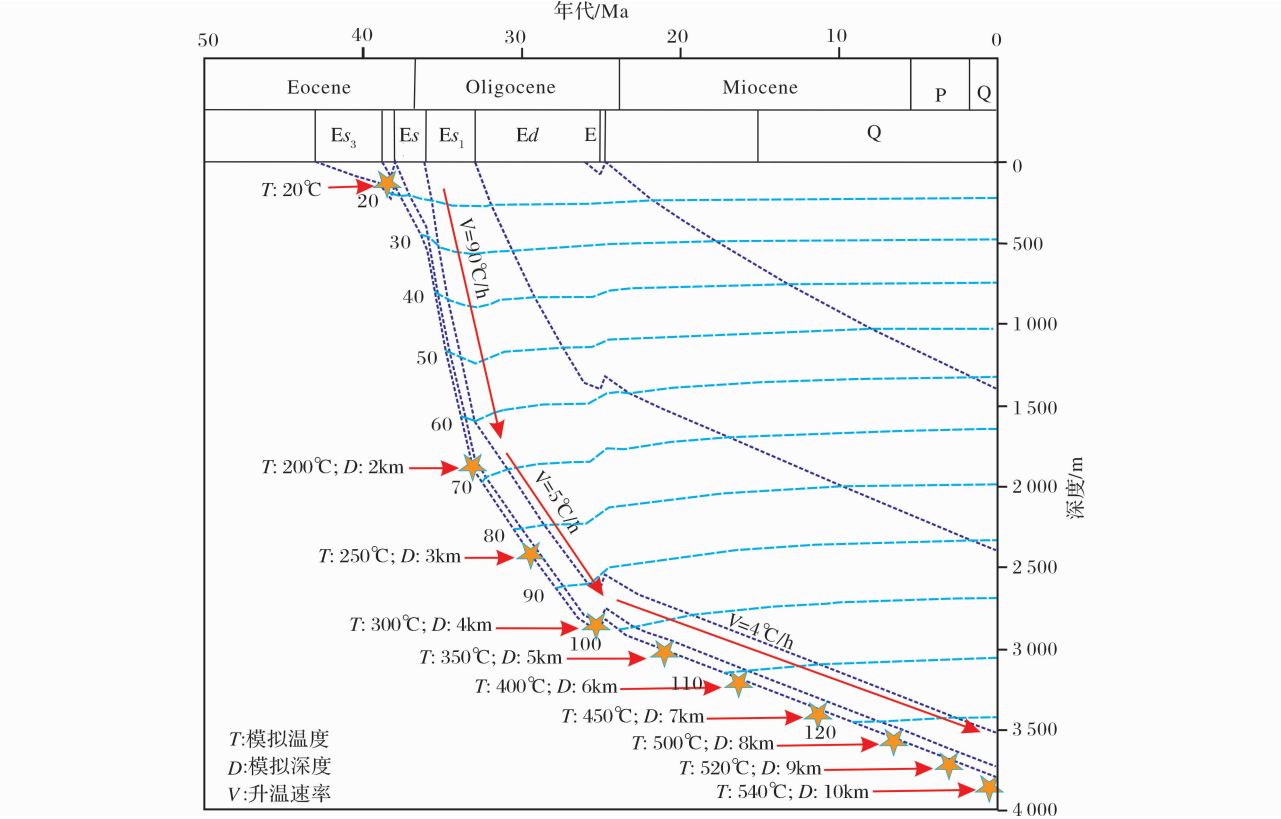


图 2 模拟温度点在沉降史图上的位置示意

Fig. 2 The corresponding location of experimental point on subsidence history chart

表 2 实验模拟设定条件信息

Table 2 Setting conditions of experimental simulation information

实验温度 点/℃	温度点 /℃	升温速率 /(℃/h)	变温时间 /h	恒温时间 /h	累积实验 时间/h	模拟深度 /m	主压力 /MPa	地层压力 /MPa	釜内流体压力/MPa(浮动范围)		
									基准值	最小值	最大值
	20										
	200	90	2			2 000	1. 92	3. 6	20	18	24
	250	5	10			3 000	2. 88	4. 24	30	27	36
	300	5	10			4 000	3. 84	4. 89	40	36	48
350	350	4	12. 5	10	44. 5	5 000	4. 8	5. 54	50	45	60
400	400	4	12. 5	10	57	6 000	5. 76	6. 19	60	54	72
450	450	4	12. 5	10	69. 5	7 000	6. 72	6. 84	70	63	84
500	500	4	12. 5	10	82	8 000	7. 68	7. 48	80	72	96
520	520	4	5	10	87	9 000	8. 64	8. 13	90	81	108
540	540	4	5	10	92	10 000	9. 6	8. 78	100	90	120

溶及整体有机质发生进一步缩聚的结果^[34]。即早期形成的不稳定的可溶有机质受温度升高的影响而发生缩聚作用,形成了不溶的前沥青烯产物及(或)与基质结构发生进一步的缩聚作用,或因基质结构的缩聚使得部分可溶成分被包裹于基质的大分子网格之中,由此造成可溶有机质特别是极性较强组分的产率在低演化阶段出现明显的负向变化的特性。这是一种退化反应,也就是由王春江^[35]提出的低温

热缩聚的作用机理;②根据 Tissot 等^[1-3]提出的早期石油生成模型可知,随着温度的升高,干酪根的演化过程为首先发生一次裂解产生杂原子化合物,然后这些杂原子化合物又发生二次裂解产生 C₁₄₊ 的液态烃和一部分不溶残渣。
再由 Behar 等^[16]实验研究可知,C₁₄₊ 的液态烃又会继续裂解为 C₆—C₁₃ 的液态轻烃和 C₂—C₅ 的气态轻烃 2 个部分,但是 C₆—C₁₃ 的液态轻烃部分

增加量较多,而 C₂—C₅ 的气态烃总量基本保持恒定。鉴于这部分液态轻烃在温度、时间、压力等外界条件未能满足其碳键断裂所需要的活化能时就已排入到了冷阱当中。因此,冷阱中收集到了少量的 C₁₄⁺ 的液态烃与大量的 C₆—C₁₃ 的液态轻烃。并且,由于实验装置和收集条件的限制,致使这部分液态轻烃大量挥发,只收集到高碳数的液态烃,而这部分恰好是本文实验过程中收集到的排出油部分,因此在 450℃ 的时候出现产率的低值。同时,从 T—t 和 P—T—t 2 个系列的对比中可以发现,由于压力的作用,致使排烃效率的低点(T—t 中是 500℃,而

P—T—t 中则为 450℃)提前,也就是说在此Ⅲ型有机质的生烃模拟实验中,压力对生排烃产率有促进作用。这个结论貌似与以往的学者得出的压力抑制排烃的结论有悖。但是,谈到压力抑制排烃的基本化学原因是在有限的封闭空间内,压力的增大抑制了体积膨胀的反应,而促进体积缩小的反应,即抑制大分子液态烃类向小分子的气态烃类的裂解。而本文研究是在半开放体系中进行的,即边生边排的幕式排烃过程,超过样品室的空间,压力的增大就会促使电磁阀的自动打开,排出烃产物,因此,这并不违背基本化学理论。

表 3 2 种模拟方式生烃模拟实验产率
Table 3 Hydrocarbon yield in two kinds of simulation methods

温度点/℃	模拟方式	样品编号	排出油/(mg/g)	残留油/(mg/g)	气态烃/(mg/g)	总油/(mg/g)	总烃/(mg/g)
350	温控系列 (T—t)	T1-350	2.306	7.029	0.202	9.335	9.537
400		T1-400	3.891	10.031	1.562	13.921	15.483
450		T1-450	7.605	0.499	11.813	8.103	19.916
500		T1-500	0.956	0.383	1.657	1.339	2.996
520		T1-520	12.073	0.263	39.452	12.336	51.788
540		T1-540	3.284	0.108	2.553	3.391	5.944
350	温压共控系列 (P—T—t)	T2-350	3.073	12.420	0.029	15.493	15.522
400		T2-400	4.191	7.313	5.119	11.504	16.623
450		T2-450	20.629	0.548	1.905	21.177	23.082
500		T2-500	24.148	0.212	27.697	24.360	52.057
520		T2-520	24.876	0.167	3.718	25.043	28.762
540		T2-540	6.307	0.066	0.967	6.372	7.339

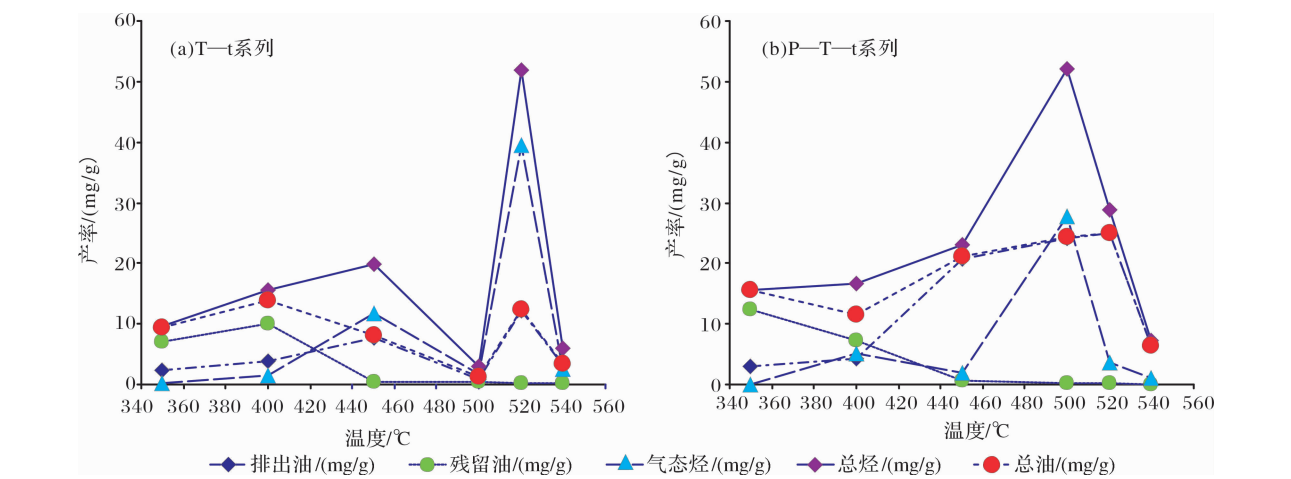


图 3 2 个系列生烃模拟实验单位样品产率
Fig. 3 Hydrocarbon yield in two kinds of simulation methods

由于排烃率的回升,模拟产物在 T—t 系列的 520℃ 和 P—T—t 系列的 500℃ 时出现总烃产率(分别为 51.784mg/g 和 52.395mg/g)和气态烃产率(分别为 39.452mg/g 和 27.697mg/g)的最高值。

同时,从这一现象也可以发现压力促进了烃产物的排出。由图 3 可知,气态烃产率的骤升并在此温度点出现最高值是总烃产率出现高峰值的主要“贡献者”。究其原因,这可能是由于在此温度段,没有热

缩聚作用,温度的升高促使 C_6-C_{13} 部分的液态轻烃裂解为 C_2-C_5 的气态烃,而 C_2-C_5 部分的气态烃又以 C_5 、 C_4 、 C_3 等的顺序依次裂解,最终均裂解为 CH_4 ,使其含量急剧增加。但是,随温度的升高,在 $T-t$ 的系列 520°C 和 $P-T-t$ 系列的 500°C 时总模拟产物在排烃率无明显降低的情况下(图 4)开始出现烃产率的降低,并且在 $P-T-t$ 系列的 $500\sim 540^\circ\text{C}$ 温阶仍呈现下降趋势。一方面, $P-T-t$ 系列产率降低温度点早于 $T-t$ 系列的现象,再次印证了压力的存在,促进烃类的生成;另一方面,2 种系列模拟实验结果差距的“较小性”证明了温度仍是有机质演化的主控因素。但是,为什么会在最高值之后,随温度的升高反而出现产物产率的下降呢?也就是说,在本文模拟实验中,排烃高峰过后,随着生烃母质的减少,导致阶段产量减少,也就是进入了过成熟阶段,烃类基本不再生成,最终出现产烃率降低的现象。

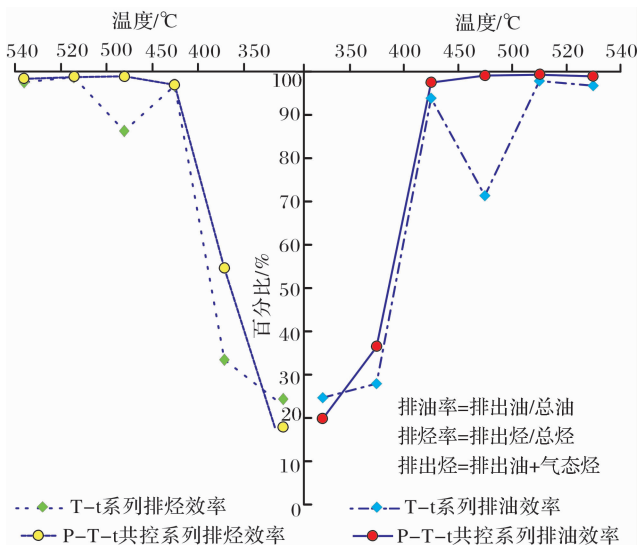


图 4 2 个系列生烃模拟排油率和排烃率

Fig. 4 The rate of hydrocarbon and oil expulsion

2.2 压力对排烃产物产率的影响

从图 5(a)中可以看出,压力对排出油产率有促进作用。随着压力的增大,排出油的产率均大于对应的 $T-t$ 系列的。并且,在 400°C 之前,加压与不加压排出油产率差距不大;但是在 $400\sim 520^\circ\text{C}$ 的温度段,压力对排出油产率的促进作用更加明显,平均差值约为 16.340mg/g ;最后,在本文实验的最高温度点 540°C 时,鉴于生烃已经进入过成熟阶段,2 个系列的产率也接近一致,差距再次减小。也可以从与排出油呈负相关关系的残留油产率变化情况去观察[图 5(b)]。残留油恰好是在 450°C 之前变化差距

较大, 450°C 之后产率差小。排出油与残留油两者的吻合变化曲线,总油产率变化如图 5(c)所示。可以发现,压力的存在明显提高了总油产率。

图 5(d)表征了 2 种系列气态烃产率的变化特征。从图中发现 $P-T-t$ 系列和 $T-t$ 系列气态烃产率特征变化看似较复杂。总体来讲,在 500°C 之前,压力对气态烃产率有促进作用。而在 500°C 之后,压力的增大反而抑制了气态烃的产生。从化学理论上讲,这是因为随着压力的增大,抑制了大分子液态烃类向小分子气态烃类的裂解,从而使得烃气的总产气量下降;从化学动力学角度看,Domin^[36]曾针对压力对反应速率的影响进行过讨论,其基本结论是对低温—高压型的反应,压力的增大将明显降低反应的速率。因此,此温阶的加压系列产气率下降。最后,从生烃模拟实验总烃产率去看压力对模拟产物的影响。从图 5(e)中可以总结出,压力对模拟产物的生成有促进作用。“异常温度点” 520°C ,温控系列比温压共控的总烃产率高。而结合上述的图 5(a)和图 5(d)可以发现,异常点的出现就是因为是在 520°C 的温度点处, $T-t$ 系列的气态烃产率达到最高峰,并且远远大于排出油产率。而且 $P-T-t$ 系列也存在这样的“异常温度点”,只是它出现在 500°C ,并且由于压力的作用,气态烃与排出油产率的大小差别并不如 520°C 时的 $T-t$ 系列的差异那样巨大。因此,这并不影响我们得出压力促进烃产物生成的结论。

在温度仍为有机质演化的主控因素的前提下,从某种程度上来讲,压力实质是生排烃演化的“催化剂”。压力对实验产物产率及烃源岩演化的影响表现在,压力对油气产率有明显的促进作用,加压实验比不加压的实验烃产物产率高。而压力对有机质热演化机制的作用,从图 6Ⅲ型有机质生烃模拟产物演化曲线中可以看出端倪。 T_1 相当于为常压下的生烃演化模式曲线,而 T_2 相当于“超压”下的生烃模式。对比这 2 条模拟产物演化曲线可发现,加压较常压模拟产物演化有“提前”现象,因此此处也表征了压力对有机质演化有一定的促进作用。

同时,从图 6 中还可以发现模拟温度在 500°C 之前的实验产物产率演化趋势与 Tissot 等^[1]提出的有机质演化模式基本吻合。一方面这总体上表明了本文模拟实验的正确性与可行性,但也存在一定的不足。毕竟本文模拟实验的对象仅为Ⅲ型有机质烃源岩样品,虽然在保留原始样品物性特征的前提下,已经是考虑了温度、时间、地层压力、静岩压力及

流体压力多因素的加水热模拟。但是却没有考虑对生烃演化有影响的围岩矿物组成、烃源岩中 有无黏土矿物、实际生烃温度范围等^[37-41] 客观存在的地质因素,这必定对实验结果有一定影响。另一方面也

发现半开放体系下排出油产率比例(排出油在总排 烃量中的比例)高于传统油气演化的模式,而气产率 比例(气态烃在总排烃量中的比例)却较传统模式 低,并出现了“下降继而衰竭”的趋势。总油产率比

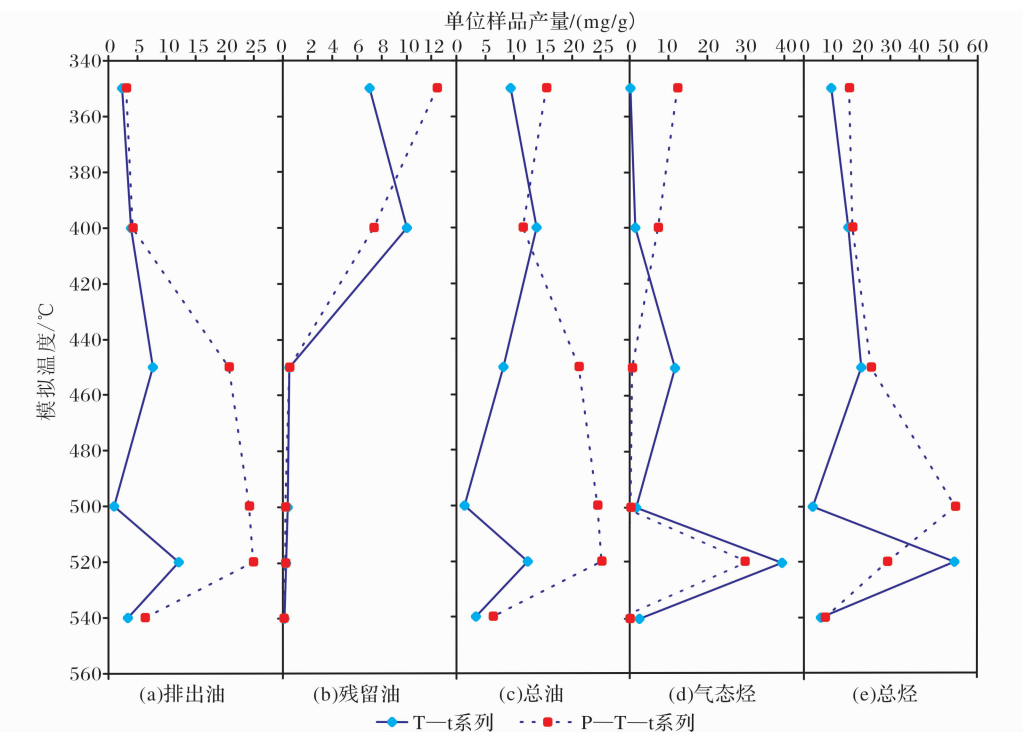


图 5 2 种模拟方式排出油、残留油、总油、气态烃和总烃单位样品产率
Fig. 5 The yield of expulsion oil,residual oil,total oil,gaseous hydrocarbon and total hydrocarbon

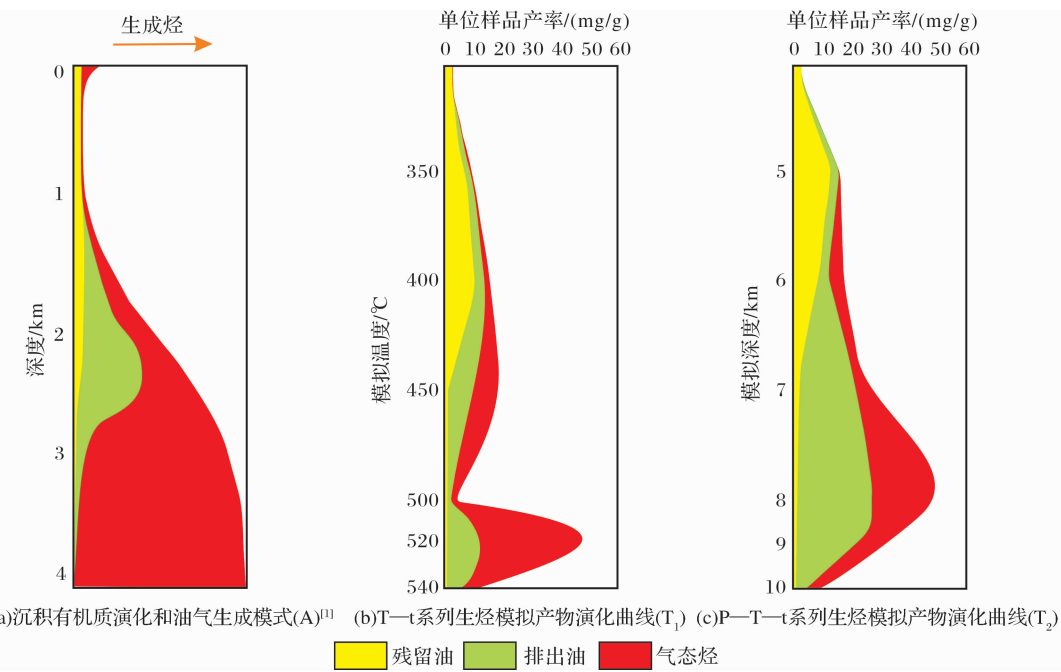


图 6 Ⅲ型有机质生烃模拟产物演化曲线与沉积有机质演化模式对比
Fig. 6 The comparison curve between Ⅲ type organic matter hydrocarbon analog products evolution and sedimentary organic matter evolution model

例较传统油气生成模式中的高,可能是源于实验体系本身为半开放系统,只要达到实验设置的排烃条件,油就会排出到冷阱中“保存”起来;而实验中气态烃比例比传统模式中低,可能是鉴于实验样品量及其总有机质含量都是一定的,最终都会出现枯竭的情况。而实际地质演化模式中,除了烃源岩本身具有一定的生烃潜能外,或许某些外界地质条件的改变可能会促发潜在的生烃能力或降低生烃潜力门限等,又或许油气的运移等促使了油气可能出现的产量的增加现象。

3 结论

根据Ⅲ型有机质烃源岩半开放生烃模拟实验体系下,P—T—t 和 T—t 2 个系列的实验结果,可以得出以下 5 点结论:

(1)随着生烃模拟演化阶段的升高,排出油、气态烃和总烃产率总体为上升的趋势,但内部也存在生烃低点与高点;

(2)温控系列的生烃低点出现在 500℃ 时,而由于温度和压力的协同作用致使温压共控系列生烃低点提前,并出现在了 450℃;这种生烃产率负向变化现象的出现可能是由于可溶及整体有机质发生进一步缩聚作用或液态轻烃裂解效率低导致的结果;

(3)在高温演化阶段 C_6+ 液态烃的裂解以及 $C_2—C_5$ 部分的气态烃以 C_5 、 C_4 、 C_3 、 C_2 的顺序依次裂解,最终均裂解为 CH_4 ,使其含量急剧增加,分别在 T—t 和 P—T—t 系列的 520℃ 和 500℃ 出现气态烃产率的最高值,即生气最高峰;

(4)温度为烃源岩演化的主控因素,而压力对Ⅲ型有机质烃源岩生排烃演化及产物产率具有一定的促进作用;

(5)模拟产物与传统沉积有机质及油气生成演化模式具有一定的耦合性,实验具有一定的正确性与可行性,可为实际地质演化提供一定的理论依据。

参考文献(References):

- [1] Tissot B P, Welte D H. Petroleum Formation and Occurrence: A New Approach to Oil and Gas Exploration[M]. New York: Springer-Verlag, 1978.
- [2] Tissot B P, Durand B, Espitalie J, *et al.* Influence of mature and diagenesis of organic matter in the formation of petroleum[J]. AAPG Bulletin, 1974, 58(3): 499-506.
- [3] Tissot B P, Welte D H. Petroleum Formation and Occurrence[M]. New York: Springer-Verlag, 1984.
- [4] Connan J. Time-temperature relation in oil genesis[J]. AAPG Bulletin, 1974, 58: 2516-2521.
- [5] Waples D. Time and temperature in petroleum formation: application of Lopatin's method to petroleum exploration[J]. AAPG Bulletin, 1980, 64(7): 916-926.
- [6] Hoering T C. Thermal relations of kerogen with added water, heavy water and pure organic substances[J]. Organic Geochemistry, 1984, (5): 267-278.
- [7] Lewan M D, Winters J C, Donal J H. Generation of oil-like pyrolyzate from organic-rich shales[J]. Science, 1979, 203: 879-899.
- [8] Liu Luofu, Mao Dongfeng, Tuo Jincai, *et al.* The present research on the hydrocarbon generation of source rock simulation experiment[J]. Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry, 1997, 16(1): 55-57. [刘洛夫, 毛东风, 妥进才, 等. 源岩生烃模拟实验的研究现状[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1997, 16(1): 55-57.]
- [9] Liu Dameng, Jin Kuili. Hydrocarbon-generating thermal simulation experimental study of sedimentary organic matter[J]. Geological Review, 1995, 41(6): 544-552. [刘大锰, 金奎励. 沉积有机质的成烃模拟实验研究[J]. 地质论评, 1995, 41(6): 544-552.]
- [10] Liu Lufu, Wang Weihua, Li Shuyuan. Investigation on secondary generation of hydrocarbons by thermal modeling of kerogen[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1995, 13(supplement): 147-150. [刘洛夫, 王伟华, 李术元. 干酪根二次生烃热模拟实验研究[J]. 沉积学报, 1995, 13(增刊): 147-150.]
- [11] Jiang Feng, Du Jianguo, Wang Wanchun, *et al.* The study on high-pressure-high-temperature aqueous pyrolysis I: Influence of temperature and pressure on maturation of organic matter[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1998, 16(4): 145-148. [姜峰, 杜建国, 王万春, 等. 高温超高压模拟实验研究—高温高压下烷烃产物的演化特征[J]. 沉积学报, 1998, 16(4): 145-148.]
- [12] Xia Yanqing, Luo Binjie, Wang Chunjiang. The geochemical significance of alkane parameters in the products from pyrolytic simulation experiments[J]. Acta Petroli Sinica, 1996, 17(2): 36-40. [夏燕青, 罗斌杰, 王春江. 热模拟实验产物中烷烃参数的地球化学意义[J]. 石油学报, 1996, 17(2): 36-40.]
- [13] Burnham A K, Braun R L. Development of a detailed model of petroleum formation, destruction and expulsion from lacustrine and marine source rocks[J]. Organic Geochemistry, 1990, 16(1): 27-39.
- [14] Lu Shuangfang, Wang Min, Wang Yuewen, *et al.* Comparison of simulation results from the closed and open experimental systems and its significance[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2006, 24(2): 282-288. [卢双舫, 王民, 王跃文, 等. 密闭体系与开放体系模拟实验结果的比较研究及其意义[J]. 沉积学报, 2006, 24(2): 282-288.]
- [15] Wang Min, Lu Shuangfang, Wang Dongliang, *et al.* Characteristics and kinetic of coal pyrolysates with different thermal simulation apparatuses[J]. Acta Petroli Sinica, 2011, 32(5): 807-814. [王民, 卢双舫, 王东良, 等. 不同热模拟实验煤热解

- 产物特征及动力学分析[J]. 石油学报, 2011, 32(5): 807-814.]
- [16] Behar F, Kressmann S, Rudkiewicz J L, *et al.* Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerosen and oil cracking[J]. Organic Geochemistry, 1992, 19(1-3): 173-189.
- [17] Lafargue E, Espitalie J, Jacobsen T, *et al.* Experimental simulation of hydrocarbon expulsion[J]. Organic Geochemistry, 1990, 16(1): 121-131.
- [18] Lafargue W, Espitalie J, Brooks T M, *et al.* Experimental simulation of primary migration[J]. Organic Geochemistry, 1994, 22(3): 575-586.
- [19] Liao Yuhong. The Study on the Mechanism of Generation; Expulsion of Terrestrial Source Rocks[D]. Guangzhou: Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Guangzhou institute of Geochemistry, 2006. [廖玉宏. 陆相烃源岩的生排烃机理研究[D]. 广州: 中国科学院研究生院, 广州地球化学研究所, 2006.]
- [20] Qin Jianzhong, Liu Jingwang, Liu Baoquan, *et al.* Hydrocarbon yield and geochemical parameters affected by heating time and added water amount in the simulation test[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2002, 24(2): 152-157. [秦建中, 刘井旺, 刘宝泉, 等. 加温时间、加水量对模拟实验油气产率及地化参数的影响[J]. 石油实验地质, 2002, 24(2): 152-157.]
- [21] Liu Xiaoyan, Lu Shuangfang, Fu Xiaotai, *et al.* Study on the relationship between cosoniferous-permian in southwestern Tarim Basin and paleogeographical features[J]. Journal of Xinjiang Petroleum Institute, 2000, 12(3): 1-8. [刘晓艳, 卢双舫, 付晓泰, 等. 实验模拟法确定塔里木盆地海相灰岩生排烃参数[J]. 新疆石油学院学报, 2000, 12(3): 1-8.]
- [22] Zheng Lunju, Qin Jianzhong, He Sheng, *et al.* Preliminary study of formation porosity thermocompression simulation experiment of hydrocarbon generation and expulsion[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2009, 31(3): 296-306. [郑伦举, 秦建中, 何生, 等. 地层孔隙热压生排烃模拟实验初步研究[J]. 石油实验地质, 2009, 31(3): 296-306.]
- [23] 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 & Gas geology, 2001, 22(1): 38-41. [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.]
- [24] Wang Zhaoyun, Cheng Keming, Zhang Baisheng, *et al.* The study on simulation experiments of hydrocarbon generation and expulsion of mud limestone[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1996, 14(1): 127-134. [王兆云, 程克明, 张柏生, 等. 泥灰岩的生、排烃模拟实验研究[J]. 沉积学报, 1996, 14(1): 127-134.]
- [25] Liu Xiaoyan, Dang Changtao, Wang Shuying, *et al.* Outcome characteristics in the process of gas-generation from source rock of simulation test by heating and compaction[J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 1993, 12(3): 18-21. [刘晓艳, 党长涛, 王淑瑛, 等. 源岩成气热压模拟实验产物特征[J]. 大庆石油地质与开发, 1993, 12(3): 18-21.]
- [26] Liu Xiaoyan, Dang Changtao, Wu Ruyi, *et al.* A Discussion on simulation conditions of source rock evolution[J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 1994, 13(4): 13-15. [刘晓艳, 党长涛, 伍如意. 生油岩演化实验模拟条件探讨[J]. 大庆石油地质与开发, 1994, 13(4): 13-15.]
- [27] Guo Jianying, Wang Dongliang, Yu Xuemin, *et al.* Hydrocarbon expulsion simulation of shale in Kongnan area in Huanghua Depression[J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2009, 31(2): 1-5. [国建英, 王东良, 于学敏, 等. 黄骅坳陷孔南地区油页岩的排烃模拟试验[J]. 石油天然气学报, 2009, 31(2): 1-5.]
- [28] Wang Zhenping, Wang Qinghai, Fu Xiaotai. Simulated calculation of oil expulsion phase in hydrocarbon expulsion simulated test by temperature and pressure[J]. Journal of Daqing Petroleum Institute, 1996, 20(3): 11-15. [王振平, 王青海, 付晓泰. 热压排烃模拟实验排油相态模拟计算[J]. 大庆石油学院学报, 1996, 20(3): 11-15.]
- [29] Li Zhiming, Zheng Lunju, Ma Zhongliang. Simulation of source rock for hydrocarbon generation and expulsion in finite space and its significance[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2011, 33(5): 447-459. [李志明, 郑伦举, 马中良, 等. 烃源岩有限空间油气生排烃模拟及意义[J]. 石油实验地质, 2011, 33(5): 447-459.]
- [30] Xiao Zhihua, Hu Guoyi, Li Zhisheng. Effect of pressure on hydrocarbon generation of source rock in close system[J]. Natural Gas Geoscience, 2007, 18(2): 284-288. [肖芝华, 胡国艺, 李志生. 封闭体系下压力变化对烃源岩产气率的影响[J]. 天然气地球科学, 2007, 18(2): 284-288.]
- [31] Guo Xiaowen, He Sheng, Zheng Lunju, *et al.* A quantitative model for the overpressure caused by oil generation and its influential factors[J]. Acta Petrolei Sinica, 2011, 32(4): 637-644. [郭小文, 何生, 郑伦举, 等. 生油增压定量模型及影响因素[J]. 石油学报, 2011, 32(4): 637-644.]
- [32] Guo Wei, Yu Wenyang, Liu Zhaojun, *et al.* The burial history of the southern Songliao Basin[J]. Journal of Jilin University: Earth Science Edition, 2009, 39(3): 353-360. [郭巍, 于文祥, 刘招君, 等. 松辽盆地南部埋藏史[J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 2009, 39(3): 353-360.]
- [33] Liu Guangdi, Luo Houfu. Petroleum Geology[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2009: 134-136. [柳广第, 罗厚福. 石油地质学[M]. 北京: 石油工业出版社, 2009: 134-136.]
- [34] Wang Chunjiang, Xia Yanqing, Luo Binjie. The thermal polycondensation of soluble organic matter in the immature coal[J]. Chinese Science Bulletin, 1997, 42(6): 631-633. [王春江, 夏燕青, 罗斌杰. 低成熟阶段煤可溶有机质的热缩聚作用[J]. 科学通报, 1997, 42(6): 631-633.]
- [35] Wang Chunjiang. Generation and evolution stages of coal-derived oil and some relative problems[J]. Geological Review, 1999, 45(4): 394-401. [王春江. 关于煤成油形成演化阶段及有关问题的讨论[J]. 地质论评, 1999, 45(4): 394-401.]
- [36] Domine F. High pressure pyrolysis of n-hexane, 2, 4-dimethylpentane and 1-phenylbutane. Is pressure an important geo-

chemical parameter[J]. *Organic Geochemistry*, 1991, 17(5): 619-34.

[37] Wang Zhichao, Mi Jingkui, Li Xianqing, *et al.* Current situation and problems of simulation experiment approach of hydrocarbon generation[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2009, 20(4): 592-597. [王治朝, 米敬奎, 李贤庆, 等. 生烃模拟实验方法现状与存在问题[J]. *天然气地球科学*, 2009, 20(4): 592-597.]

[38] Xiao Zhihua, Hu Guoyi, Li Zhisheng, *et al.* An analysis of characteristics of hydrocarbon generation of pyrolysis experiment from source rocks[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2008, 19(4): 544-547. [肖芝华, 胡国艺, 李志生, 等. 从烃源岩热模拟实验讨论其生烃特征[J]. *天然气地球科学*, 2008, 19(4): 544-547.]

[39] Wang Xiaofeng, Liu Wenhui, Xu Yongchang, *et al.* Pyrolytic simulation experiments on the role of water in natural gas generation[J]. *Progress in Nature Science*, 2006, 16(10): 1275-1281. [王晓锋, 刘文汇, 徐永昌, 等. 水在有机质形成气态烃演化中作用的热模拟实验研究[J]. *自然科学进展*, 2006, 16(10): 1275-1281.]

[40] Lu Hongxuan, Meng Zifang, Li Bin, *et al.* Effect of uranium substance on hydrocarbon generation from lignite by hydrous pyrolysis[J]. *Xinjiang Petroleum Geology*, 2007, 28(6): 718-720. [卢红选, 孟自芳, 李斌, 等. 含铀物质对褐煤有机质热模拟生烃的影响[J]. *新疆石油地质*, 2007, 28(6): 718-720.]

[41] Qiu Junli, Xia Yanqing, Lei Tianzhu. Correlation study of pyrolysis product between two different thermal simulation systems[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2011, 22(1): 144-148. [邱军利, 夏燕青, 雷天柱. 两种热模拟体系下热解产物的相关性研究[J]. *天然气地球科学*, 2011, 22(1): 144-148.]

Effect of Temperature and Pressure on Hydrocarbon Yield of Source Rock HTHP Simulation Experiment in Semi-open System

SUN Li-na^{1,2}, ZHANG Zhong-ning¹, WU Yuan-dong^{1,2}, SU Long¹, XIA Yan-qing¹,
GAO Zhan-dong^{1,2}, ZHENG You-wei^{1,2}, WANG Zi-xiang^{1,2}

(1. Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Gansu Province; Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences; Lanzhou 730000, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract:Simulation of source rock for hydrocarbon generation and expulsion in a semi-open system has been carried out on the Type Ⅲ carbonaceous mudstone from Tao 10 Well in the Liaohe Basin. The procedure of slow heating thermal simulation experiments was carried out by the way of temperature-time control(T-t) and pressure-temperature-time control(P-T-t), which all included six temperature points: 350℃, 400℃, 450℃, 500℃, 520℃ and 540℃ to explore how temperature and pressure affected the rate of pyrolytic products. The result showed that the lowest products appear at 500℃ and 450℃, respectively in T-t and P-T-t series. The maximum gaseous hydrocarbon products appeared at 520℃ (T-t, 39.452mg/g) and 500℃ (P-T-t, 27.697mg/g). At the same temperatures, the total hydrocarbon production rate also reaches the peak points, which respectively were 51.788 and 52.057mg/g. After this thermostage, the hydrocarbon yields all had the tendency of reduction. The comparison of expelled oil, residual oil, total oil and total hydrocarbon indicated that pressure promoted the generation of hydrocarbon of type Ⅲ kerogens. As the pyrolysis products evolution had the same evolution with traditional sedimentary organic matter, so a relatively accurate experiment has been done and it placed an important part in the understanding of actual geological process, which also provide theoretical guidance for the study of hydrocarbon potential of basins or hol-

Key words: Thermal simulation; Semi-open system; T-t series; P-T-t series; Hydrocarbon yield; Hydrocarbon evolution