

# 高温超高压模拟实验研究\*

## I. 温压条件对有机质成熟作用的影响

姜 峰<sup>1</sup> 杜建国<sup>2</sup> 王万春<sup>1</sup> 曹正林<sup>3</sup>

1(中科院兰州地质研究所气体地球化学国家重点实验室 兰州 730000)

2(国家地震局分析预报中心 北京 100036) 3(西北石油地质研究所 兰州 730020)

**提 要** 对不成熟泥炭样品进行了高压 (0.1~ 2 GPa)、高温 (200℃~ 400℃) 模拟实验, 并对实验后样品的成熟度指标——镜质体反射率 ( $R_o$ ) 进行了测定。结果显示, 同一压力条件下, 温度与镜质体反射率呈正相关; 相同温度条件下, 样品  $R_o$  值与压力呈负相关, 说明压力同温度一样, 是影响有机质成熟作用的一个重要因素, 其存在会抑制有机质向高成熟演化。压力的这种作用有其内在的化学动力学机理。实验结果及实际地质现象都说明, 压力作用在有机质演化过程中不可忽视。用模拟实验手段探讨压力的作用和影响, 具有重要的理论及实际意义。

**关键词** 高温 高压 成熟作用 镜质体反射率 ( $R_o$ ) 抑制作用

**第一作者简介** 姜峰 男 28岁 硕士 地球化学

### 1 前言

自然界有机质的演化总是在一定的压力条件下进行的, 热模拟实验只有在一定的压力条件下所得的参数, 才能比较客观地反映实际地质情况。压力因素也可能是造成模拟结果与实际地质条件偏差的重要因素。目前, 国内外学者对压力在有机质演化过程中的作用存在争议<sup>[1-3]</sup>。笔者设计的本次模拟实验, 施加了高的压力 (0.1~ 2 GPa), 其目的是拉开各样品间模拟压力的距离, 便于比较压力的作用和影响; 另外, 高温高压尤其是高压的实验条件, 使我们模拟深部有机质的演化过程成为可能。镜质体反射率 ( $R_o$ ) 是最常用的成熟度指标, 我们对实验后产物进行了  $R_o$  值的测定, 用以探讨温压条件、尤其是压力条件对有机质成熟作用的影响。

### 2 实验装置和实验条件

实验是在中科院地球化学研究所地球深部物质实验室 YJ-3 000吨压力机的六面顶装置上进行的。样品密封于金属铜管中, 传压介质为 450℃ 熔烧的叶腊石, 中心有一直孔, 称为高压腔体, 其中置有加热金属箔片, 绝缘氧化铝管, 样品管置于中心。高压腔体的温度和压力标定在实验前进行, 实验时将叶腊石整体放入面顶装置上, 选定所需的温度、压力条件进行模拟实验。

样品选用不成熟沉积有机质——泥炭, 并加入适量的水。温度点有 200℃、400℃; 压力点有 0.1 GPa、0.5 GPa、1 GPa、1.5 GPa、2 GPa。加热前先将样品加至所需压力, 然后开始加热。加热由程序升温 and 恒温两部分组成, 程序升

温 3.5 h 到设定温度, 再在此温度点恒温 2.5 h

### 3 实验结果

不同温压点下, 泥炭样品产物的镜质体反射率测定结果见表 1

表 1 模拟实验产物的镜质体反射率

Table 1 Vitrinite reflection of samples pyrolyzized at high temperature and high pressure

样品编号	温度 /℃	压力 /GPa	$R_o$ %	样品编号	温度 /℃	压力 /GPa	$R_o$ %
No. 1	200	0.1	0.47	No. 6	400	0.1	0.86
No. 2	200	0.5	0.50	No. 7	400	0.5	1.04
No. 3	200	1	0.41	No. 8	400	1	0.75
No. 4	200	1.5	0.35	No. 9	400	1.5	0.72
No. 5	200	2	0.32	No. 10	400	2	0.67

热模拟实验产物的  $R_o$  值随温压条件的变化见图 1

#### 3.1 $R_o$ 值与温度的关系

从图 1 可以明显看出, 在不同的压力条件下, 镜质体反射率与实验温度条件有很好的正相关, 随着温度升高,  $R_o$  值变大。说明在有机质演化过程中, 温度是控制有机质成熟作用的重要因素, 温度升高, 成熟度变大。但同时也可以看出, 不同压力下, 400℃ 与 200℃ 两温度点  $R_o$  值的差别幅度不同, 也就是说,  $R_o$  值的变化与其所处的压力条件也有一定的

\* 中国科学院院长基金特别资助项目。

关系。

### 3.2 $R_o$ 值与压力的关系

从图 1 可以看出,除 0.5 GPa 外,温度条件为 200 °C 和 400 °C 时,泥炭样品的镜质体反射率在压力变大时,反而减小。温度为 200 °C 时,压力 0.1 GPa 时,  $R_o$  值为 0.47%, 当压力为 1 GPa 时,  $R_o$  值为 0.4%, 1.5 GPa 为 0.35%, 2 GPa 为 0.33%。温度为 400 °C 时,压力 0.1 GPa 时,  $R_o$  为 0.86%, 1 GPa 时,  $R_o$  值为 0.76%, 设置压力再变大,  $R_o$  值继续变小, 1.5 GPa 为 0.72%, 2 GPa 为 0.67%。很明显,压力与镜质体反射率呈负相关,说明在同一温度条件下,压力越大,  $R_o$  值越小,压力抑制了有机质向高成熟转化。  $R_o$  值随压力的升高变小的幅度不是太大。这可能与实验的时间较短(6小时)有关<sup>[4]</sup>,实验时间拉长,其变化幅度可能增大,但从本次实验结果,足以看出  $R_o$  值随压力变化的趋势。

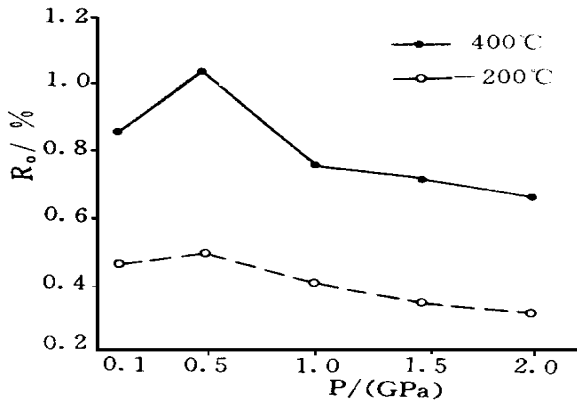


图 1 样品  $R_o$  值随温压条件的变化

Fig. 1 Variation of  $R_o$  value with temperature and pressure

另外,从图 1 还可以看出,0.1 GPa 的压力点下,400 °C 时的  $R_o$  值比 200 °C 时高出 0.39%,而 1 GPa 1.5 GPa 2 GPa 的压力条件下,高出幅度基本相同约为 0.35% 左右,也就是说,升高相同温度区间,压力较低时,有机质成熟度 ( $R_o$ ) 增加幅度越大,这也意味着压力升高会抑制有机质的演化。

0.5 GPa 的压力条件下,200 °C 与 400 °C 时的镜质体反射率与此温度下其它压力点相比,均为最高。一次加压到 0.1 GPa 与一次加压到 0.5 GPa 时,  $R_o$  值的差异可能是由于压实作用造成的。泥炭样品,加压至 0.5 GPa 与相同的样品加压至 0.1 GPa 相比,压力的升高增加了样品密度,减小了孔隙度,使镜质体的排列紧密有序,而非化学反应所致<sup>[5]</sup>。压力大于 0.5 GPa 时,这种效应会越来越小,原因是在 0.5 GPa 的压力条件下,样品基本被压实,压力再变大,样品的密度和孔隙度变化相对较小,因而同一温度条件下,孔隙流体压力随载荷压力的变大,也应越来越大,但增长幅度逐渐减小,这是造成本项部分实验结果的可能原因:400 °C 的温度点与 200 °C 相比,0.1 GPa 0.5 GPa 时的  $R_o$  增值幅度最大,而 1 GPa 1.5 GPa 2 GPa 则基本相同,较低。400 °C、0.5

GPa 的压力下  $R_o$  值比邻近的压力点 (0.1 GPa 1 GPa) 要高得多,压实作用仅是原因之一,这种异常还与这一温压点的特征性(最接近水的临界点)有关<sup>①</sup>。

## 4 结果讨论

### 4.1 温压作用的化学动力学效应

影响镜质体反射率的因素主要为有机质的类型及其经受的温压条件。实验所用样品是相同且均一的泥炭,所有的样品除设置的温度、压力条件差别外,其它实验条件均相同或相近。因而,温度设置相同时,设置压力变大时,样品的  $R_o$  值变小的实验结果决非母质不同所致,样品间不存在热导的差别,更无对流作用热传输的影响,因而,唯一可能造成实验结果的原因是各样品间压力的不同,也就是说,压力引起了同温度下  $R_o$  值的变化规律。

分子的结构和组成是影响有机质成熟作用的内在因素,因而必须加以考虑。实际的泥炭和褐煤分子多种多样,并没有确定的分子式或结构式,杨文宽在综合考虑了褐煤的前身化合物、元素组成、原子团类型、平均失重率以及腐殖煤 H/C 与 O/C 的变化规律等因素之后,提出一种相对具有典型意义的褐煤结构形式<sup>[6]</sup>。其分子式为  $C_{102}H_6O_{26}$ , 分子量为 1736, 碳环和杂环本身共有 78 个碳原子和 4 个氧原子,连接在碳环和杂环上的有 5 个 -COOH, 5 个 -OH, 3 个 -OCH<sub>3</sub>, 2 个 -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 2 个 -CH<sub>2</sub>OH, 2 个 -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 4 个 -CH<sub>3</sub> 和 37 个 -H。有机质热演化的过程伴随着原子团的脱落和残余有机质的结构再调整,根据原子团脱落的顺序腐殖型有机质的热降解过程可分为几个阶段:脱羟基羧基阶段、脱甲氧基阶段、脱 C<sub>3</sub> 烃基阶段、脱 C<sub>4</sub>~C<sub>2</sub> 烃基阶段、石墨化阶段;有机质结构的变化表现为芳香核的排列由无序向近似于有序和有序转变<sup>[7]</sup>。

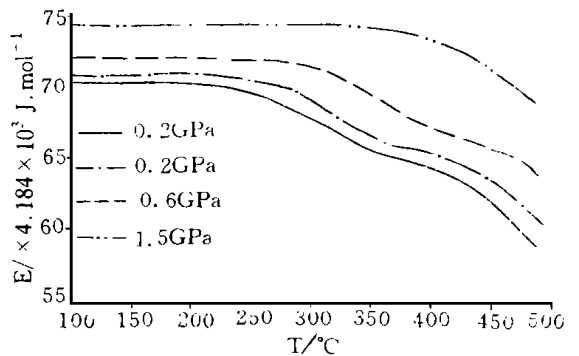


图 2 己烷热解的整体活化能随温度的变化

Fig. 2 Variation of the whole activity energy of n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> with temperature (Domine, 1992)

① 姜峰. 沉积有机质成烃的高温高压模拟. [硕士学位论文]. 兰州: 中国科学院兰州地质所, 1997

从有机质热解过程可以看出,有机母质的热演化可生成大量气体,包括有机母质的直接热降解和长链烷烃的裂解。为了探讨温压条件对有机质成熟作用的影响,Domine用正己烷( $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ )作为简化模型,来定性研究热解的动力学特征<sup>[8]</sup>。图 2 为正己烷热解的整体活化能随温度、压力的变化情况,可以看出,同一压力条件下,温度升高,活化能  $E$  变小;同一温度条件下,压力增大, $E$  变大。

有机质的热解成烃过程可以用一级反应速度和阿伦尼乌斯公式的结合来描述,尽管其模型有多种<sup>[9-11]</sup>,但其基本方程是相同的:

$$\frac{dx_i}{dt} = A \exp[-E/RT](X_o - X_i)$$

由上式可以看出,有机质成熟反应的速度不仅与温度  $T$  有关,而且与活化能  $E$  也呈指数变化。因而,相同的压力条件下,温度  $T$  升高,有机质成熟反应速度增大;从图 2 的结果可推导出,在我们的实验中,温度恒定时,压力升高, $E$  变大,因而有机质成熟反应速率随压力的增大而呈对数减小,即压力的升高抑制了有机质的成熟作用。表现在成熟度指标  $R_o$  上,尽管各样品的加热温度相同,但压力分别为 0.1 GPa、1 GPa、1.5 GPa、2 GPa 的情况下,样品的  $R_o$  值依次变小。

#### 4.2 模拟实验的实际意义

由此实验结果可外推实际地质条件的演化情况,自然界有机质的演化总是在一定的压力条件下进行的,可以推知:在实际的演化过程中,压力始终抑制着沉积有机质的热演化,是有机质成熟过程中非常重要的因素。实际地质情况也证明了这一点,Hao fang 等在研究莺歌海盆地超高压系统中发现<sup>[12]</sup>,相同深度,同一类型有机母质,超高压系统中有机质成熟度 ( $R_o$  值)比相邻正常压力地层要低得多,造成这一结果的唯一原因是压力效应。塔里木盆地古地温梯度偏低,尤其是塔北地区,塔北油气藏多产于 5 000~ 6 000 m 深度,  $K_1$  井下三叠统 4 100 m 泥岩仍处于未成熟阶段,  $L_1$  井 4 800 m 左右泥岩仅处于低成熟阶段,  $R_o$  为 0.6%<sup>[13]</sup>,而现地温为 113 °C,粘土矿物的热演化程度较高,相比之下,有机质的热演化程度偏低,说明上覆地层压力对深部油气的保存与演化具有不可忽视的作用,偏低的地温梯度和高的地层压力抑制并延缓了油气演化,使油气在 5 000 m 以下得以保存。

实验结果及实际地质现象都说明,压力是有机质成熟过程中不可忽视的一个重要因素,它的存在会抑制有机质的成

熟作用,由此也可以推论,油气藏在较深处仍可生成、保存,也就是说,目前提出的一些油气生成保存下限值,不能认为是油气的“死亡线”,因而,开展深部油气勘探有良好的前景。

#### 参 考 文 献

- 1 Sajó C S, Mcevoy J, Wolff G A, Horváth Z A. Influence of temperature and pressure on maturation processes-I. preliminary report. *Org. Geochem.*, 1986, 10: 331- 337
- 2 Horváth Z A. Study on maturation process of huminitic organic matter by means of high-pressure experiments. *Acta Geol. Hung.*, 1983, 26: 137- 148
- 3 Price L C, Wenger L M. The influence of pressure on petroleum generation and maturation as suggested by aqueous pyrolysis. *Org. Geochem.*, 1992, 19: 141- 159
- 4 Huang Wu-Liang. Experimental study of vitrinite maturation: effects of temperature, time, pressure, water and hydrogen index. *Org. Geochem.*, 24(2): 233- 241
- 5 Suggate R P. Low-Yank sequences and scales of organic metamorphism. *J. Petrol. Geol.*, 1982, (4): 393- 405
- 6 杨文宽. 腐殖的热降解机理和生烃率. *石油与天然气地质*, 1987, 8(1): 26- 37
- 7 关德师. 试论有机质反射率及其影响因素. *石油勘探与开发*, 1990, 4: 21- 29
- 8 Domine F, Enguehard F. Kinetics of hexane pyrolysis at very high pressures 3-application to geochemical modeling. *Organic Geochemistry*, 1992, 18: 41- 49
- 9 吴肇亮, 黄醒汉. 用生油岩生烃动力学模型计算生气量. *华东石油学院学报*, 1986, 10(3): 187- 192
- 10 Schaefer R G. Determination of gross kinetic parameters for petroleum formation from Jurassic source rocks of different maturity levels by means of laboratory experiments. *Org. Geochem.*, 1990, 16(1- 3): 115- 120
- 11 Mackenzie A, Quigley T M. Principles of geochemical prospect appraisal. *AAPG*, 1988, 72(4): 399- 415
- 12 Hao F, Sun Y, Li S, Hang Q. Overpressure retardation of organic-matter maturation and petroleum generation: a case study from the Yinggeli and Qiongdongnan basins. *South China Sea. Am. Assoc. Petrol. Geologists*, 1995, 78: 551- 562
- 13 范善发, 周中毅, 韩林木等. 压力以盆地深部有机质演化的影响. *第五届全国有机地球化学会议论文摘要汇编*, 1992: 256- 257

(Continued on page 160)

## The Deduction of Sedimentary Environments Using Grey Cluster Analysis

Deng Yinsheng<sup>1</sup> Zhang Hongsheng<sup>1</sup> Xu Jianguo<sup>1</sup> Ge Yun<sup>2</sup>

1( Jiaozuo Institute of Technology, Jiaozuo Henan 454000) 2( Jiaozuo University, Jiaozuo Henan 454000)

### Abstract

When sedimentary environment of corresponding rocks are determined by well logging data, there is often a puzzle about their environmental sense because all log-curves are not typical and full of geological information concerning sedimentary environments. The authors consider that the essence of the inadequate information is the basic meaning of the term "grey" in grey system theory, and propose that an analysis method of cluster of grey comprehensive relationship be applied to deduce sedimentary environments. This method is applied to discriminate S sandstone environment in Shanxi Group, situated the Liao City exploring district of Yanggu-Ciping coalfield in Shandong province, with a better result gotten. At the same time, grey comprehensive relationship degree regarded as cluster index has been discussed in this paper.

**Key words** grey comprehensive relationship degree cluster analysis logging curves sedimentary environments

(Continued from page 155)

## The Study on High-Pressure-High-Temperature Aqueous Pyrolysis

### I . Influence of temperature and pressure on maturation of organic matter

Jiang Feng<sup>1</sup> Du Jianguo<sup>2</sup> Wang Wanchun<sup>1</sup> Cao Zhenglin<sup>3</sup>

1(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 73000)

2(Seismological Analysis and prediction centre, State Seismologic Bureau, Beijing 100036)

3(Northwest Institute of Petroleum Geology, Lanzhou 730000)

### Abstract

Immature organic matter(peat) were pyrolyzized at temperatures ranging from 200°C to 400°C under high pressure ranging from 0. 1 to 2 GPa in a closed system. As the index of maturation, vitrinite reflectance ( $R_o$ ) of samples was measured. The results display that  $R_o$  value of samples tends to rise when temperature increases under constant pressure and the  $R_o$  value decreases when pressure increases under constant pressure. These results indicate that pressure is one of factors that influence the maturation of organic matter as important as temperature do, and the pressure can retard the thermal evolution of organic matter. The function of pressure has its interior kinetic principle. The role of pressure in organic maturation process of organic matter can't be ignored as suggested by results of experiment and fact of Geology. It has important theoretical and practical significance on studying the function and influence of pressure by means of pyrolysis.

**Key words** high temperature high pressure pyrolysis vitrinite reflectance retardation