

文章编号: 1000-0550(2000)02-0314-05

# 一种新的成烃机制——力化学作用及其实验证据

刘文汇<sup>1</sup> 徐永昌<sup>1</sup> 张守春<sup>2</sup> 廖永胜<sup>2</sup> 张林晔<sup>2</sup> 宋一涛<sup>2</sup>

1(中国科学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(胜利石油地质科学研究院 山东东营 257015)

**摘要** 传统油气地质学认为构造作用主要控制含油气盆地的沉积和油气的运移聚集,而烃类形成演化的能量主要是热能。近年来,越来越多的地质和地球化学资料显示,构造活动对有机质直接成烃的力化学作用在成烃过程中起着重要作用。为了证实构造作用产生的机械能对成烃的力化学作用,本文在系统分析高分子力化学作用、阐述力化学作用基本特点的基础上,应用新方法对不同类型低演化源岩有机质进行了力化学成烃模拟。结果表明,在低温剪切应力作用下,腐泥型有机质发生了明显的非烃向烃类的转化,模拟后样品总烃比例明显增加;而腐殖型有机质不仅发生了可溶有机质中非烃、沥青质向总烃的转化,也发生了大分子烃类向小分子烃类的转化,这表明机械能是有机质成烃演化的重要能量来源,力化学作用可能是有机质早期演化成烃的最主要机制之一。

**关键词** 成烃演化 力化学作用 模拟实验

**第一作者简介** 刘文汇 男 1957年出生 研究员 油气地质地球化学

中图分类号 P618.130.1 文献标识码 A

力化学(Mechanochemistry)是介于力学与化学之间研究物质在机械作用下的化学转化。从能量角度看,力学与化学的相互关系是机械能与化学能的相互转化。力化学的研究起源于材料学研究,主要研究金属冶炼过程中的力活化,材料受力后的溶解蚀变,最深入的是有机高分子聚合物在机械力作用下的化学现象和化学过程<sup>[1]</sup>。近年来,力化学作用引入到沉积有机质的力降解成烃研究之中<sup>[1~5]</sup>,并愈来愈引起重视。在沉积盆地中构造运动产生的机械能引起的有机质成烃化学作用早就引起了人们的重视<sup>[2~3]</sup>。但由于晚期干酪根热解成烃理论占主导地位而一度被忽视。有机质的转化、烃类的生成、油气的运移富集均是消耗巨大能量的物理-化学过程。因此,有机质的转化率也恰恰取决于能量的供给。而在有机质成烃演化的能量供给类型,除传统的热能外,构造动力产生的机械能是对烃类转化过程和生烃系统供给的又一主要能量。而构造机械能可以在较短的时限内,促使有机质迅速向烃类转化,提高有机质的转化率,从而缩短了有机质向烃类的转化时间,提高了所形成烃类的运移聚集率。机械能对成烃作用的影响从宏观上已证实。但通过模拟实验对这一作用过程进行更深层次的认识具有重要意义。Petzoukha等<sup>[4]</sup>采用三维试验釜对西西伯利亚卡拉黑湖现代湖泊沉积样进行了模拟,取得了非常有意义的成果。加尔肯等对顿河盆地彼德洛夫煤矿的烟

煤进行实验,结果查明,在各向非均匀压力条件下,由于切向应力的存在,煤的变形总是伴随着顺磁中心数量的激增,说明在煤的基团结构受到力化学作用时伴有脂肪基和芳香基的形成<sup>[2]</sup>。但到目前为止,还未有人对成岩阶段的烃源岩予以模拟。为了证实机械能对源岩中有机质演化的影响,我们对不同类型低演化烃源岩有机质分别进行了低温力化学成烃模拟,以便提供力化学成烃证据。这一成烃机制对油气的早期形成与聚集有着重要意义。在生物-热催化过渡带,有机质的成烃与热解作用带和生物化学作用带最显著的差异是该带强烈的机械能引起的力化学作用<sup>[6]</sup>。由于该带的温度未达到使有机质规模性热解成烃的程度,因此,其它能量的参与就显得异常重要。构造作用,包括成岩过程的差异压力等引起的机械能介入化学反应的力化学作用,是过渡带最为重要的使有机质降解成烃的作用之一。

## 1 机械能在成烃过程中的作用

从有机大分子分解成为小分子烃类的化学反应在一定能量参与下才能发生,因此,能量来源就成为成烃演化的关键因素。根据干酪根晚期成烃理论<sup>[7]</sup>,干酪根埋深达到一定温度门限才能大量成烃,在有机质演化过程中着重强调了热力作用,常以热演化程度(或热成熟度)来阐述烃类的形成演化。无可置疑热能是化

学反应最主要的能量类型之一,而且其对化学反应速率的影响呈指数增加<sup>[8]</sup>,在有机质深埋的晚期演化阶段,热能起着决定性作用。但是在沉积盆地中,作用于岩石(包括有机质)的能量形式不只是热能,就是干酪根晚期成烃说也将沉积浅层甲烷气的形成,归功于生物化学作用,而这一作用的能量来源并非热能,而是生物能。因此,在有机质成烃演化中,只考虑热能不够全面,其中机械能的参与在其演化过程中起不可低估的作用。机械能是地球演化、特别是地壳构造运动产生的一种重要能量。在传统的成烃理论中,系统研究构造动力学在微观方面对有机质演化的影响,仅考虑到沉积成岩演化过程中的静水压力,而静水压力对有机质演化不具积极作用,最多是改变生成物的化学构型和同位素分馏<sup>[9]</sup>。这里着重讨论构造作用导致的机械能在有机质成烃演化中的特征,这一能量形式引起的化学反应称为力化学(机械-化学)<sup>[1]</sup>。而力化学在有机高分子聚合物研究中较为深入。

高分子力化学首先用在化工中高分子聚合物在机械作用下的化学转化。高聚物在机械破碎过程中,受剪切作用而发生链断裂。总体上,机械能作用于有机聚合物主要发生的反应有(1)直接作用聚合物由于内应力分布不均或集中在个别链段,超过临界应力使化学键断裂或随机械能消耗活化能而降低了活化。(2)机械作用产生的电磁作用,超声波、发光和不同射线诱发聚合物降解。(3)力活化生成活性离子,同时产生力裂解生成自由基等,力降解结果是使聚合物分子量下降,形成大量自由基,并伴随着低分子物析出<sup>[1]</sup>。

在低温条件,机械作用对烃类形成起决定性作用,Амурскц<sup>[2]</sup>认为在构造活动区,构造作用的能量可与热能相比,并足以对有机质演化起积极作用。Соноуев<sup>[3]</sup>对各种构造力属性的物理-机械因素与生油气过程最可能联系作了系统总结,认为构造作用对有机质演化所起的力化学作用为(1)沉积源岩受非线性构造作用(剪切)时,含有机质及其转化产物的岩石物理性质周期性振动,使产物及时排出而加速化学反应向进行。(2)在构造应力场中,固相矿物晶格发生损伤,使反应体系中化学活性急剧提高(如催化作用),使有机质转化作用增强。(3)应力场引起的微观剪切作用直接使有机大分子发生裂解产生小分子烃类。

油气生成的力化学作用与传统的干酪根晚期成烃理论之间的异同是该理论考虑到了机械能是有机质成烃重要能量来源,认为构造动力是有机质转化的一个重要条件。与热能相比,构造作用能在相对短的时限内供给能量,使有机质向烃类转化,提高有机质转化率,缩短有机质向烃类转化时间,而这正是有机质成烃

富集成藏的关键。就烃源岩及赋存状态而言,大多数沉积盆地都具有产出大型油气田的可能,或者具有较高油气藏密度,但实际并非如此,究其原因,有机质转化成烃速率太低,转化过程太长,拟生油气不足以克服地层中普遍存在各种自然损耗而富集是主要原因之一。因此,在构造活动区存在的小而肥等油气藏从一个侧面印证了构造作用成烃的现实性。国内外许多油气田的分布亦似与此有关。

## 2 力化学成烃模拟

为进一步研究力学作用对成岩作用阶段源岩的成烃作用影响,我们对胜利石油管理局地质科学研究所的高压釜加温模拟装置进行了改进,以适应样品具有剪切力作用的压模试验。对两个样品(表 1)进行了试验,取得一些进展,在此予以讨论。

### 2.1 模拟实验装置及方法

模拟实验装置是改进后的高温高压釜加温装置,工作简图如图 1,主要是对装置压力釜中的压力承压模块进行了改造。原块为上下两块直径与釜腔内径一致的柱状体,这种模块在加压时整个样品受力基本一致,相当于静水压力作用。而改进后的模块为上部是一角度为 45 度的锥伏体,而下部是一个与上部吻合的凹锥体,这样,在样品加压过程中,可以形成一定的剪切力,装置的其它细节参见王新洲等<sup>[10]</sup>。

样品碎至 80~100 目,将 500 g 左右的样品在釜中分别在 30 °C, 100 MPa 和 80 °C, 100 MPa 条件下模拟 120 小时,然后将产物和固体抽提物进行分析。为作对比,对原样和不同条件下的模拟产物进行有机岩石学和有机化学分析。分析误差:有机碳(Corg)误差 < 0.03%, 氯仿沥青“A”误差 < 0.01%, 族组成分析误差 < 2.5%。

### 2.2 样品及结果

#### 2.2.1 样品

为模拟结果有可比性,分别选择母质类型不同的

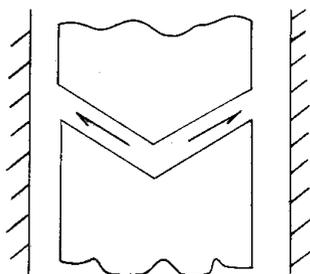


图 1 样品受力简图

Fig.1 Sketch of stress to sample

两个样品,在不同的温压条件下进行模拟。一个样品采自云南景谷盆地牛 7 井,另一个采自渤海湾盆地济阳拗陷八面河油田面 4-5-16 井,样品的基本地质资料见表 1。

## 2.2.2 分析结果

对原样及不同模拟阶段的样品进行了系统分析,获得岩石基本地球化学分析资料(表 2)和模拟产物可溶有机质的族组成分析资料(表 3)。

表 1 模拟样品基础地质资料

Table 1 Basic data of samples

样号	盆地	井号	层位	深度/m	岩性	有机碳/%	母质类型	$R_o$ 值/%
模 LZ1-1	景谷	牛 7 井	N	440	含煤泥岩	3.0	Ⅲ	0.3
模 LZ2-2	济阳	面 4-5-16	Es4	1349	泥岩	3.93	I	0.33

表 2 力化学模拟条件及样品分析

Table 2 Simulated condition for mechanochemistry and analysis

样号	样品井号	实验条件	C/%	氯仿“ A ”/%	$S_1$	$S_2$	$T_{max}/^{\circ}C$	“ A ”/ $C_{org}$	
								比值/%	变化率/%
模 LZ1-1	牛 7 井	原样	3.00	0.156	0.78	6.50	427	5.20	0
模 LZ1-2		30 $^{\circ}C$ 100MPa	2.84	0.143	0.61	5.16	424	5.04	-3.17
模 LZ1-3		80 $^{\circ}C$ 100MPa	3.12	0.168	0.69	6.54	427	5.37	+3.27
模 LZ2-1	面 4-5-16	原样	3.93	0.290	0.82	29.16	415	7.38	0
模 LZ2-2		30 $^{\circ}C$ 100MPa	4.05	0.252	0.88	28.49	415	6.22	-15.72
模 LZ2-3		80 $^{\circ}C$ 100MPa	3.97	0.187	0.87	28.41	413	4.72	-36.04

表 3 力化学模拟产物族组分及分析

Table 3 Contents and change of “ A ” in simulated products

样号	烷烃/%		芳烃/%		非烃/%		沥青/%		总烃/%	
	丰度	变化率/%	丰度	变化率/%	丰度	变化率/%	丰度	变化率/%	丰度	变化率/%
模 LZ1-1	31.19	0	22.42	0	35.54	0	4.90	0	53.61	0
模 LZ1-2	30.04	-3.69	22.59	+0.76	35.75	+0.59	6.36	+29.80	52.63	-1.83
模 LZ1-3	30.23	-3.08	24.88	+10.97	38.14	+7.32	5.81	+18.57	55.11	+2.80
模 LZ2-1	18.95	0	7.53	0	68.68	0	-	-	26.48	0
模 LZ2-2	19.64	+3.64	9.52	+26.43	62.50	-9.00	-	-	29.16	+10.12
模 LZ2-3	22.69	+19.74	9.64	+28.02	58.43	-14.92	-	-	32.33	+22.09

## 2.3 结果讨论

对比模拟前后样品各种有机地球化学指标可以初步看出以下特点:

### 2.3.1 不同有机质模拟前后可溶有机质的变化

由于  $S_1$ 、 $S_2$  分别表示了残留烃(也可以认为同一样品不同条件下模拟形成的烃)和热解烃(即剩余生烃潜力),而“ A ”/ $C_{org}$  比值的变化则反映氯仿沥青“ A ”中组分的变化。对腐殖型母质(牛 7 井)而言,30 $^{\circ}C$ 、100 MPa 条件下,  $S_1$  和  $S_2$  与原样相比均发生明显的降低(表 2),这主要与腐殖型有机质低演化阶段以形成气态物质为主有关<sup>[10]</sup>。由于模拟过程中转化量较少,而样量又很大,造成吸附作用很强,故未能收集到游离烃类。但在模拟过程中有少量气体析出,并在模拟后样品中能嗅到明显的沥青味,说明转化了一部分轻烃。而这部分轻烃即不能作为游离烃收集,由于模拟样的处理过程的自然丢失,也不能体现在沥青“ A ”中。同

时,与原样相比,“ A ”/ $C_{org}$  减少了 3.07%,也说明该条件下有部分可溶有机质向气体转化,只是未能收集到。

腐殖型母质在 80 $^{\circ}C$ 、100 MPa 条件下模拟过程中,  $S_1$  和  $S_2$  与原样相比变化不明显,特别是  $S_2$  还略有升高,暗示机械能作用下,可能有部分有机碳向潜力碳方向转化;“ A ”/ $C_{org}$  比值的略微上升似乎反映不溶有机质向可溶有机质的转化。另外,同样的机械力作用下,低温更有利于腐质型母质向气态烃的转化。

腐泥型母质(面 4-5-16)从原样到 30 $^{\circ}C$ 、100 MPa 和 80 $^{\circ}C$ 、100 MPa 的模拟过程中,氯仿“ A ”、 $S_2$  和“ A ”/ $C_{org}$  比值都具明显的下降趋势,特别是“ A ”/ $C_{org}$  的下降率达 36%以上,而  $S_1$  与原样比明显增大,充分说明腐泥型母质在该条件下以消耗可溶有机质形成游离烃( $S_1$ )、特别是气态烃为主。产物的这种变化在可溶有机质族组成中具明显的显示。

模拟前后样品  $T_{\max}$  在误差范围内无甚变化,说明模拟过程中温度的变化并非样品中成烃演化的制约因素,而正好显示出机械能重要的成烃力化学作用。

### 2.3.2 模拟产物的族组成变化

在模拟产物中,不仅可溶有机质的丰度在模拟前后样品中有变化,而且族组成也发生了明显的变化(表3),显示出机械能对有机质成烃的作用。但由于母质类型的不同,这种变化有一定的差异。

对腐殖型母质而言,30℃、100 MPa 条件下总烃略有降低,非烃和沥青质增高,特别是沥青质增高达29.8%,说明在该条件下,不溶有机质向可溶有机质中的沥青组分大规模转化。在总烃中,烷烃降低、芳烃增加,也许显示原岩中部分烷烃向气态烃的转化。80℃、100 MPa 条件下具有与30℃、100 MPa 条件下相似的转化特征,只是总烃比原岩略有增加,将其可归结与总烃中芳烃的增加,沥青质的增加幅度小于30℃、100 MPa 条件,但非烃的增加幅度较大。结合模拟产物中沥青“A”的变化,可以认为,腐质型有机质在低温、机械能作用下主要以成气为主。这一点有待于改进模拟装置,收集气态产物加以证实。

对于腐泥型母质而言,在低温机械能作用下表现为总烃的大规模增加,达22%,而非烃降低了14%。总烃中烷烃和芳烃的增加幅度都相当大,分别达19%和28%。在两个温阶中这种趋热都非常明显,只是低温时的幅度略低而已。结合模拟产物中“A”/C<sub>org</sub> 比值逐步降低而总烃升高的特征,可以认为,在机械能作用下,腐泥型有机质发生了明显的从非烃向烃类的转化。

## 3 结语

通过对机械能在成烃过程中作用的分析和对不同类型低演化烃源岩的低温力化学模拟实验的研究,初步得到以下认识:

(1)从模拟前后样品可溶有机质的变化及族组成的相对变化反映出机械能对成烃化学转化有明显的作

用,但不同母质在机械能作用下的转化强度有所差别。  
(2)从30℃、100 MPa 的实验结果与80℃、100 MPa 的实验结果对比,结合总沥青“A”变化可以看出,腐泥型母质明显发生非烃向烃类的转化,这种烃类分

子较大,仍然保留在样品中使总烃比例增加,但还未达到机械能使不溶有机质降解成可溶有机质;而腐殖型母质不仅发生了可溶有机质中非烃、沥青质向总烃的转化,也发生了大分子烃类向小分子烃类的转化。

(3)腐殖型母质在机械能作用下,能发生一定的不溶有机质向可溶有机质的转化,且以形成气态烃为主;而腐泥型母质在机械能作用下的低演化阶段可能以消耗可溶有机质生成游离烃为主,这可能是未熟—低熟油形成的最主要机制之一。

(4)根据力化学成烃模拟的结果和成烃力化学分析,可以推断,构造作用对油气形成演化的控制,不仅表现在运移聚集上,更主要的在其成烃化学反应的能量供给上。因此,构造作用作为有机质成烃演化的能量来源是不可低估的。这一新的成烃机制——成烃的力化学作用对生物—热催化过渡带气和未熟—低熟油等早期阶段有机质演化成烃起着非常重要的作用。

## 参 考 文 献

- 1 Барамбой М Н К. Механохимия высокомолекулярных соединений [M]. Москва Издательство Химия. 1978
- 2 Амурский Г И, Бочкарев А В, Соловьев Н Н. Тектонодинамическая модель нефтетазообразования [J]. Советская Геология, 1985, 7: 3~13
- 3 Соловьев Н Н, Амурский Г Н. Перспективы Газоносности Тектонодинамически активных поясов [J]. Геология Нефти и Язы, 1989. 1
- 4 Petoukha Yu, Selivanov O. Promotion of Petroleum formatin by Source rock deformation [C]. Org Geochem. Advance and application in the natural environment Manckerster university Press, 1991. 312~314
- 5 刘文汇,徐永昌,史继扬等著.生物—热催化过渡带气[M].北京:科学出版社,1998. 147~154
- 6 刘文汇,徐永昌,史继扬等.生物—热催化过渡带气形成机制和演化模式[J].中国科学(D辑),1996, 26(6): 511~517
- 7 Tissot B P, Welt D H, Petroleum Formation and Occurrence—A New Approach to oil and Gas Exploration [M], Springer—Verlag, Berlin, Heidelberg, New York. 1978
- 8 Hunt J M, Petroleum geochemistry and geology [M], M. H. Freeman and Company, San Francisco. 1979
- 9 Price L C, Wenger L M, The influence of pressure on petroleum generation and maturation as suggested by aqueous pyrolysis [J]. Org. Geochem. 1992, 19: 141~159
- 10 王新洲,宋一涛,王学军.石油成因与排油物理模拟—方法、机理及应用 [M]. 山东东营:石油大学出版社,1996. 3~12

## A New Kind of Mechanism for Hydrocarbon Generated ——Mechanochemical function and experimental prove

LIU Wen-hui<sup>1</sup> XU Yong-chang<sup>1</sup>  
ZHANG Shou-chun<sup>2</sup> LIAO Yong-sheng<sup>2</sup> ZHANG Lin-ye<sup>2</sup> SONG Yi-tao<sup>2</sup>

(State Key Laboratory of Gas Geochemistry, Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

✉ Research Institute of Exploration and Development, Shengli Petroleum Administration, Dongying, Shandong 257015)

### Abstract

It is considered that the structures control the sediment of gas – oil bearing basins and migration and accumulation and the heat is the main energy of forming hydrocarbons on the traditional oil – gas geology. Recently, more and more geological and geo – chemical datum show that structural activity is emphasized on mechanochemical function for organic matter directly generating hydrocarbon during forming hydrocarbon. Then, We simulated mechanochemical function generating hydrocarbon to different kinds of low mature organic source matters by a new method on systemically analyzing high – molecular mechanochemical function and giving basic mechanochemical characteristics in order to attest mechanical energy structural activity generating to mechanochemical function on forming hydrocarbon. And the result shows, under low temperature shear stress. The sapropelic matters apparently presented transformation from non – hydrocarbon to hydrocarbon and total hydrocarbon ratio of samples simulated is clearly added. The humic matters took on the transformation not only from non – hydrocarbon and bituman to total hydrocarbon in soluble organic matters but also from large molecule to small molecule. It shows that the energy for organic matters generating hydrocarbon largely derived from mechanical energy and the mechanochemical function is one of the mechanisms in organic matters early forming hydrocarbon.

**Key words** evolution of hydrocarbon generated mechanochemical function simulation