

岩石圈深部温压条件下芳烃的演化特征

王传远^{①②④*} 杜建国^{②†} 段毅^① 谢鸿森^③ 陈国俊^① 王万春^①

① 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, 兰州 730000; ② 中国地震局地震预测研究所, 北京 100036;
③ 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002; ④ 中国科学院烟台海岸带可持续发展研究所, 烟台 264003)

摘要 在密闭体系中, 400~700°C 和 1~3 GPa 的条件下进行了褐煤加水的模拟实验, 分析了实验产物中芳烃的演化特征, 并讨论了高压高温对有机质的演化的影响. 实验结果表明, 高压抑制了液态烃的裂解, 压力升高有利于有机质降解产物的环化、聚合和芳构化; 温度升高, 芳烃的成熟度增加, 压力增加会抑制或延迟油气的生成和有机质成熟, 并且温度越低, 抑制作用越明显. 高压对有机质热演化的影响是非线性的. 该研究结果不仅加深了对俯冲带地幔有机质稳定性的认识, 而且对认识深层油气成藏及保存也有启示意义.

关键词 高温高压 褐煤 芳烃 成熟度 异构化 深层油气

全球发育 180 多个超压盆地, 超压不仅直接影响超高压盆地的油气资源评价, 而且与深层油气成藏及保存密切相关^[1]. 关于压力在有机质演化和生烃过程中的作用有三种不同的观点: (1) 压力对有机质热演化和生烃作用无明显影响; (2) 压力的增大促进有机质热演化和烃类的热裂解; (3) 压力的增大抑制有机质热演化和生烃作用^[2,3]. 在地幔和陨石中发现了烃类物质, 但是其来源和稳定性尚存在争议^[4,5]. 超临界态的地幔流体上升运移过程中萃取和富集有机质, 加上自身富集 H₂, 这对有机质生烃有显著的加氢作用; 同时, 地幔流体是地球内部能量向外传输的重要载体, 为有机质生烃提供热源及运移源动力^[6]. 芳烃化合物较为复杂而稳定, 因此可用来进行油源对比、估算生油岩和原油的成熟度、确定沉积环境以及生油的初次运移等^[7]. 芳烃显示的成熟度参数比饱和烃甾萜烷异构化率有更宽的化学动力学范围, 因而在有机质成熟度评价中显示出其特有的优越性, 但对其在超高压条件下的研究还处于探索阶段. 本文

研究了 400~700°C, 1~3 GPa 条件下(相当于地下 33~100 km 左右深度)模拟产物中芳烃的演化特征, 探讨了它们的形成、稳定性和演化机制.

1 样品和实验分析

样品为南宁盆地下第三系始新统褐煤, 有机碳含量为 26.32%; 镜质体反射率 R₀ 为 0.45%~0.48%; 其显微组分: 腐殖组 77%, 惰质组 1.6%, 黏土矿物 18%, 石英 2%, 其他 1.4%^[8].

高温高压实验是利用 YJ-3000 t 压力机及所配备紧装式四滑座六面顶超高压系统进的. 实验温度为 400~700°C, 压力为 1~3 GPa, 恒温时间 120 min, 详细的样品密封、组装方法和实验过程见文献^[8]. 有机物抽提、分离和测定是在中国科学院兰州地质研究所气体地球化学重点实验室完成的. 对模拟后的样品用氯仿进行索氏抽提 48 h, 再将抽提得到的可溶有机质部分经氧化铝/硅胶柱色层分离为饱和烃、芳烃、非烃和沥青质. 然后, 芳烃馏分用气相色谱(6890N)-质谱(5973N)联用仪(GC/MSD)进行分析鉴定^[8,9].

收稿日期: 2007-01-15; 接受日期: 2007-03-28

科学技术部重点国际合作项目(编号: 2005DFA20980)、国家自然科学基金重大项目(批准号: 12099045)和中国科学院兰州地质研究所知识创新基金项目(批准号: 2003-19-DJG)资助

* E-mail: wangchy6111@163.com, † jianguodu@hotmail.com

2 结果和讨论

2.1 氯仿沥青“A”及其族组分产率变化

实验产物中液态烃有机组分产率中, 非烃+沥青质>饱和烃>芳烃(表 1)。热模拟液态产物氯仿沥青“A”的产率为 11.5~22.6 mg/g TOC, 而且在 1 GPa条件下, 其峰值在 400℃出现, 而在 3 GPa条件下后移至 600℃; 而在常压下液态产物产率高峰出现在 350℃, 并且 600℃时已降至 0.3 mg/g TOC^[10]。另外, 除 700℃时饱和烃产率略有异常外, 饱和烃和芳烃产率随压力的升高呈增加趋势。这反映了高压抑制了具有强体积膨胀效应的液态烃裂解, 使高值后移。饱/芳值随温度的升高而总体呈下降趋势, 压力增加该值减小(表 1), 这表明压力升高有利于有机质降解产物的环化、聚合和芳构化。

2.2 芳烃生物标志化合物参数演化特征

原始褐煤样品的芳烃馏分的 GC/MS 总离子流图检出了萘、菲、芴、氧芴、硫芴、荧蒽、芘、苯并荧蒽、苯并芘和联苯等系列化合物。芘、蒽和苯并蒽等系列化合物的检出, 说明南宁盆地褐煤的原始母质是以陆源输入的高等植物为主。烷基萘、烷基菲异构体的分布特征受沉积环境和热力学等因素控制。本文着重对其优势组分菲、萘和芘等系列进行了分析。

2.2.1 萘系列化合物

萘系列是芳烃中最常见的化合物之一, 烷基萘化合物的分布与有机质类型和沉积环境有关。模拟实验产物中所检出的萘系列化合物包括萘、甲基萘、二甲基萘、三甲基萘和四甲基萘等。在超高压条件的抑制作用下, 甲基萘指数(methylnaphthalene Ration, MNR)在 400~600℃随温度升高而减小, 但在 700℃时发生逆转; 恒温条件下, MNR随压力升高而增大(图 1(a))。萘系列随温度的升高有明显的去甲基化作用, TeM-N/TM-N(四甲基萘/三甲基萘)值随温度升高总体呈减小趋势; 在恒温条件下, 压力由 1 GPa升高到 3 GPa, TeM-N/TM-N值在 400~500℃时减小; 而在 600~700℃时增加(图 1(b))。1,3,6-($\alpha\beta$)和 1,3,7-($\alpha\beta$)三甲基萘分别是 1,2,5-($\alpha\beta\alpha$)和 1,2,7-($\alpha\beta\alpha$)三甲基萘受热演化甲基重排的产物, 随成熟度增加, 这两项比值都减少^[11,12]。在 1~3 GPa高压条件下, 1,2,5-/1,3,6-TMN值为 0.70~3.10, 并随压力的升高总体呈减小趋势(图 1(c)), 这进一步说明压力抑制了烷基萘的甲基重排作用; 400℃的异常可能与低演化阶段煤样中大分子沥青质及干酪根边缘烃的断裂降解有关。

2.2.2 菲系列化合物

菲及烷基菲异构体是模拟实验产物中所检出的

表 1 实验产物中液态烃组分产率和芳烃参数随温度和压力条件的变化^{a)}

	温度/℃	原样	400		500		600		700		
			1	3	1	3	1	3	1	3	1 ^{c)}
氯仿 沥青 “A” ^{b)}	沥青“A”	19.0	22.6	18.5	14.8	22.0	16.1	24.0	18.5	11.5	18.8
	组分(mg/g TOC)										
	饱和烃	2.2	2.8	2.9	2.9	3.9	4.2	5.9	3.4	2.3	3.6
	芳烃	1.4	1.2	2.4	1.5	3.9	2.2	3.7	4.5	4.6	4.8
	饱/芳比	1.6	2.3	1.2	1.9	1.0	1.9	1.6	0.8	0.5	0.8
萘系列	MNR	1.8	1.5	3.4	1.0	2.5	0.8	1.1	1.0	1.4	1.1
	TeMN/TMN	0.4	20	13.7	7.3	2.6	0.9	1.8	1.3	1.4	1.3
	1,2,5-/1,3,6-TMN	0.4	0.7	1.6	2.6	1.4	2.5	1.3	3.1	0.7	2.9
菲系列	MPI-1	0.13	0.27	0.38	0.27	0.65	0.48	0.68	0.65	0.88	0.63
	MPI-2	1.64	1.54	1.02	1.85	1.73	1.54	1.76	1.37	1.95	1.34
	MPI-3	1.00	0.86	0.58	1.08	1.04	0.86	1.09	0.82	1.15	1.12
	MPR	1.50	1.38	1.13	1.60	1.18	1.06	1.29	0.96	1.30	1.00
	MP/P	0.34	0.44	1.27	0.42	1.41	1.08	1.53	2.14	2.25	2.06
	R _c /%	0.48	0.56	0.63	0.57	0.79	0.69	0.81	0.79	0.93	0.78
芘	PER/BFL	110	40.7	120	4.6	12.0	15.8	0.1	7.4	0.2	7.6
	PER/B(e)PY	110	58.1	100	3.8	19.4	25	0.3	25.8	0.2	24.9

a) MN(甲基萘), TMN(三甲基萘), TeMN(四甲基萘); P(菲), MP(甲基菲); PER(芘), BFL(苯并荧蒽), B(e)PY(苯并[e]芘), b) 族组分数据引自参考文献 [9], c) 样品(700℃, 1 GPa)的重复样。MNR= β -MN/ α -MN; MPI-1=1.5(3-MP+2-MP)/(P+9-MP+1-MP); R_c=0.6MPI₁+0.40; MPI-2=3(2-MP)/(P+9-MP+1-MP); MPI-3=(3-MP+2-MP)/(9-MP+1-MP); MPR=2-MP/1-MP

含量最为丰富的芳烃化合物之一。伴随着菲系列的检出,同时也检出了蒽系列化合物。蒽系列化合物是煤系地层碳质泥岩和煤成油中特有的生物标志化合物之一^[13]。在热演化过程中,菲系列甲基化、甲基重排及脱甲基化作用主要受热力学控制:一方面热力学不稳定的 α 位取代基向较稳定的 β 位迁移,另一方面取代基与苯环之间的C—C键发生断裂^[14]。

在煤岩成熟演化过程中,甲基取代芳烃/无取代芳烃比值随成熟度的升高均先增加后减小^[15];甲基菲指数(methylphenanthrene index, MPI-1)随热演化程度的增加而逐渐增大,当热演化程度达到高成熟阶段($R_o=1.5\%$ 左右)时, MPI-1 值会逐渐降低^[16]。这可能是在高演化阶段的脱甲基作用替代了低演化阶段甲基化反应和甲基重排反应造成的^[17]。与之不同,本次实验随温度和压力条件的升高, MP/P 皆呈增大趋势(表 1),这反映了压力的升高强烈抑制了甲基菲的脱甲基作用,反应是以菲的甲基化作用为主。甲基菲指数综合考虑了菲和甲基菲之间以及甲基菲异构体之间的转化:由于 α 位的 9-和 1-取代基不如 β 位的 3-和 2-取代基稳定,随热解温度升高,不可避免发生甲基重排作用,使 9-和 1-MP 丰度减少,而 3-和 2-MP 增加,这导致 MPI-1 持续增加;恒温条件下,随压力的升高 MPI-1 值也增大(图 2(a))。由 MPI-1 值计算出来的 R_o 值同样反映了相同的变化规律(表 1)。这说明温

度升高,有机质的成熟度增加;而压力的升高不但促进了甲基菲的甲基重排作用而且强烈抑制了脱甲基作用。另外,其他甲基菲参数(MPI-2, MPI-3)和甲基菲系数(methylphenanthrene ratio, MPR)随温度和压力的升高无明显变化规律(图 2(a)),反映了 MPI-1 值是一个较好的成熟度指标,但其他甲基菲指数的影响因素较多。

2.2.3 苯并荧蒽、苯并芘和芘

芘/苯并[e]芘和芘/苯并荧蒽比值是有机质演化程度的有效指标^[12,17]。在恒压条件下,500℃时芘/苯并[e]芘和芘/苯并荧蒽比值急剧减小,温度继续升高,其比值又呈缓慢减小趋势;压力由 1 GPa 增加到 3 GPa,在 400~500℃的恒温条件下,芘/苯并[e]芘和芘/苯并荧蒽比值增加,600~700℃的恒温条件下,这两个比值减小(图 2(b), (c))。芘是由生物先质物的演化而来,形成于有机质的未成熟阶段,因而在低成熟样品中含量高;而苯并芘和苯并荧蒽则是菲、蒽等芳烃通过进一步的环化和脱氢芳化而来的,形成于较高的演化阶段^[12]。因此,温度升高,芘/苯并[e]芘和芘/苯并荧蒽比值减小。这反映了温度升高,有机质的成熟度增加,压力增大抑制或延缓了菲、蒽等芳烃的脱氢芳化作用,并且温度越低,抑制作用越明显。姜峰等^[18,19]的高温高压模拟实验也证明压力抑制有机质

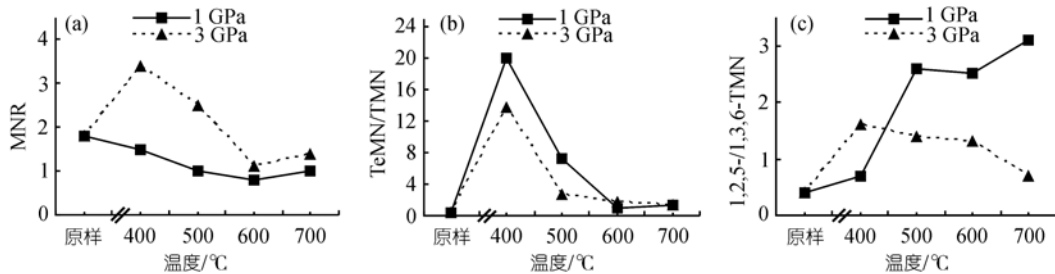


图 1 萘系列参数随温度和压力条件的变化

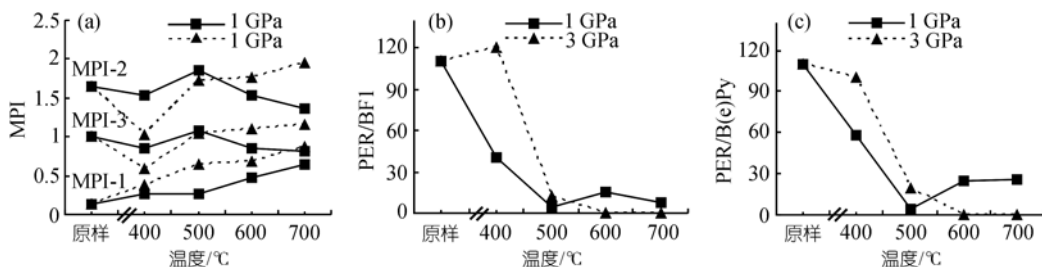


图 2 甲基菲指数、芘/苯并[e]芘和芘/苯并荧蒽比值随温度和压力条件的变化

向成熟演化。

不同热演化反应具有不同的活化能、产物浓度反应速率和膨胀效应, 高压对热解产物组成的影响及对反应机理的改变可能使热稳定性不同的有机组分的演化发生较大差异, 从而导致不同热演化反应和成熟度参数的差异抑制。在 700℃ 的高温条件下, 根据传统模式早已进入液态烃大量裂解阶段, 但在高温高压模拟实验产物中仍然含有较丰富的液态烃, 正构烷烃可达 nC_{35} 以上, 甚至热稳定性较低的类异戊二烯烷烃亦能大量存在; 高压条件下藿烷 C-22 及甾烷 C-20 位上异构化在 700℃ 都尚未达到平衡值 [9,19]。在有机质成熟过程中, 芳烃的变化是复杂的, 有烷烃、环烷烃的芳构化, 芳烃自身的裂解和缩合等。在低温低压条件下, 随着温度升高, 芳烃发生裂解和脱甲基反应; 在高温高压条件下, 烃类深度脱氢生成烯烃和二烯烃, 而烯烃进一步聚合及环化形成稠环芳烃。不同位置取代基的烷基萘、烷基菲的产物分布特征, 主要受热力学等控制: 随温度和压力的增加, 芳烃中 β -MN 丰度逐渐高于 α -MN; 3-MP 和 2-MP 由弱变强; 9-MP 和 1-MP 由强相对变弱。这是由于在聚核芳烃体系中, α 位比 β 位取代基异构体空间位阻更大, 从而热稳定性较小。故在有机质演化初期, α 位取代基的烷基产物丰度高于 β 位的, 但进入较稳定的成岩阶段, 则转变为 β 位异构体, 而高压亦可能促进了这种转化。

在密闭系统内, 温度和压力是相互影响和彼此制约的 2 个重要参数, 它们对有机质成熟以及烃类形成过程的影响机理异常复杂。温度的增加促使有机质向油气转化, 可使系统内压力剧增, 而高压环境的形成使烃分子相互碰撞的概率大为增加; 为克服压力作用而消耗热能, 从而使温度效应明显减弱, 结果使有机质成熟度与埋藏深度不对应, 相对产气率下降而使产油率增加。压力对生烃和裂解的影响表现在对体积膨胀反应的抑制; 压力对成熟过程的影响表现在抑制有机质结构的脱甲基、脱氢芳构化 [3,20]。水通过氢、氧交换反应参与了有机质的演化和烃类的生成。反应中超临界水(其临界点为 374℃, 22.1 MPa)具有较强的溶解性, 可降低化学键断裂所需的活化能, 降低反应所需温度, 从而加快了有机质热解反应的速度。

3 结语

随温度和压力的增加, 高温高压实验产物中饱和芳值减小, 而烷基菲相对菲丰度增高; 成熟度参数值 (MNR, MPI-1 等) 与温度成正比, 与压力成反比。这表明温度升高, 有机质成熟度增高; 压力增加会抑制或延迟油气的生成和有机质成熟, 并且温度越低, 抑制作用越明显。高压抑制了液态烃的裂解; 压力升高有利于有机质降解产物的环化、聚合和芳构化, 促进甲基重排作用。超高压对有机质热演化的影响是非线性的。实验结果表明高碳数液态烃在高达 3 GPa 和 700℃ 的条件下仍可以存在, 这意味着俯冲板块携带到地幔中的沉积有机质仍能存在。该研究结果为认识超压盆地的油气资源与深层油气成藏及保存提供了新的资料。

致谢 两位匿名评审专家对本文提出了宝贵的建设性意见, 样品测试中得到了中国科学院兰州地质研究所孟任祥研究员、丁万仁高级工程师的帮助, 特此致谢。

参 考 文 献

- 郝芳, 姜建群, 邹华耀, 等. 超压对有机质演化的差异抑制作用及层次. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2004, 34(5): 443—451
- Price L C, Wenger L M. The influence of pressure on petroleum generation and maturation as suggested by aqueous pyrolysis. *Org Geochem*, 1992, 19(1-3): 141—159 [DOI]
- Carr A D. A vitrinite reflectance kinetic model incorporation overpressure retardation. *Mar Pet Geol*, 1999, 16(4): 355—377 [DOI]
- Sugisaki R, Mimura M. Mantle hydrocarbons: abiotic or biotic? *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58(11): 2527—2542 [DOI]
- Sephton M A, Wright I P, Gilmour I, et al. High molecular weight organic matter in martian meteorites. *Planet Space Sci*, 2002, 50: 711—716 [DOI]
- 张铭杰, 王先斌, 胡沛青, 等. 地幔流体化学组成和成烃. 天然气地球科学, 2006, 17(1): 31—35
- 刘洛夫, 王伟华, 徐新德, 等. 塔里木盆地群 5 井原油芳烃地球化学研究. 沉积学报, 1996, 14(2): 47—55
- Du J G, Jin Z J, Xie H S, et al. Stable carbon isotope compositions of gaseous hydrocarbons produced from high pressure and high temperature pyrolysis of lignite. *Org Geochem*, 2003, 34(1): 97—104 [DOI]
- 王传远, 杜建国, 王万春, 等. 深部岩石圈温压条件下烃类存在的实验研究. 科学通报, 2006, 51(1): 75—79
- 夏燕青. 南宁盆地第三纪木质褐煤热模拟研究. 博士学位论文. 兰州: 中国科学院兰州地质研究所, 1993. 3—5

- 11 Strachan M G, Alexander R, Kagi R I. Trimethylnaphthalenes in crude oils and sediments: Effects of source and maturity. *Geochim Cosmochim Acta*, 1988, 52(5): 1255—1264[DOI]
- 12 朱杨明. 生油岩五环芳烃的热演化及成熟度参数. *地质地球化学*, 1998, 1: 75—80
- 13 Wilhelms A, Telnæs N, Steen A, et al. A quantitative study of aromatic hydrocarbons in a natural maturity shale sequence—the 3-methylphenanthrene/retene ratio, a pragmatic maturity parameter. *Org Geochem*, 1998, 29(1-3): 97—105[DOI]
- 14 Arouri K R, McKirdy D M. The behaviour of aromatic hydrocarbons in artificial mixtures of Permian and Jurassic end-member oils: application to in-reservoir mixing in the Eromanga Basin, Australia. *Org Geochem*, 2005, 36 (1): 105—115[DOI]
- 15 卢双舫, 赵锡巖, 王子文, 等. 煤成烃生成和运移的模拟实验——芳烃产物的特征及意义. *石油学报*, 1996, 17(1): 47—52
- 16 Radke M, Leythaeuser D, Teichmüller M. Relationship between rank and composition of aromatic hydrocarbons for coals of different origins. *Org Geochem*, 1984, 6: 423—430 [DOI]
- 17 周文, 吴庆余, 王睿勇, 等. 颗石藻热模拟产物中芳烃生物标志物分布. *科学通报*, 2000, 45(22): 2438—2445
- 18 姜峰, 杜建国, 王万春, 等. 高温高压模拟实验研究: I. 高压条件对有机质成熟作用的影响. *沉积学报*, 1998, 15(3): 153—160
- 19 姜峰, 杜建国, 王万春, 等. 高温高压模拟实验研究: II. 高温高压下烷烃产物的演化特征. *沉积学报*, 1998, 15(4): 145—148
- 20 Zou Y R, Peng P A. Overpressure retardation of organic-matter maturation: a kinetics model and its application. *Mar Pet Geol*, 2001, 18(6): 707—714[DOI]