

深部岩石圈温压条件下烃类存在的实验研究

王传远 杜建国 王万春 谢鸿森 陈国俊 段毅 周晓成

(中国地震局地震预测研究所, 北京 100036; 中国科学院兰州地质研究所, 兰州 730000; 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002; 中国科学院研究生院, 北京 100049. E-mail: wangchy6111@163.com)

摘要 在密闭体系中压力高达 3 GPa, 温度高达 700 °C 的条件下进行了褐煤加水的模拟实验, 分析了实验产物中的烷烃生物标志化化合物的变化规律, 并讨论了高压高温对有机质演化的影响. 实验结果表明, 高压抑制了液态烃的生成, 使高峰期后移; 相同压力条件下, 温度升高有利于有机质的成熟演化; 压力增加会抑制或延迟油气的生成和有机质成熟. 高碳数烷烃在地幔高压条件下仍可以存在, 这不仅突破了“生油窗”的传统概念, 而且还加深了在异常高压高温区寻找油带富集区的认识.

关键词 高温高压 褐煤 烷烃 成熟度 异构化

全球发育 180 多个超压盆地, 超压在有机质热演化中的作用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^[1,2]. 关于压力在有机质演化和生烃过程中的作用存在三种不同的观点^[3,4]. 随着非常规油气勘探的开展, 特殊的温度和压力对有机质热演化和油气生成越来越引人关注. 可是, 人们对地球深部温压条件下沉积有机质演化和保存的了解甚少. 姜峰等报道了压力高达 2 GPa 的模拟实验结果, 发现压力的存在会抑制有机质的成熟作用^[5,6], 但是这种认识还需要进一步研究的支持. 深部高压环境抑制了有机质的热成熟和破坏作用, 有利于油气的保存. 板块俯冲可以把地壳中的物质带到地幔中, 使原来认为的油气勘探死亡线复杂化^[7]. 烷烃是有机质热解的重要组成部分, 也是自然界中油气的重要组成部分, 烷烃特征是油气地球化学研究的重要内容. 对其在地幔高压下演化特征的了解可为油气成因以及深层油气勘探提供启示. 本文研究了压力高达 3 GPa, 400~700 °C 的条件下烷烃的特征, 探讨了它们的形成、保存和演化.

1 实验和样品分析

样品为南宁盆地下第三系始新统褐煤, 有机碳含量为 26.32%; 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%.

高温高压实验是在中国科学院地球化学研究所地球深部物质实验室 YJ-3000t 压力机及所配备紧装式四滑座六面顶超高压系统上进行的. 将样品 (0.6195 g) 和水 (0.1 mL) 密封于铜管 (0.35 mL) 内. 传压介质为叶腊石, 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.

温度点为 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C; 压力点为 1 GPa, 3 GPa. 高压腔体的压力标定误差为 ± 0.01 GPa; 温度测量误差 ± 5 °C^[8]. 以 300 MPa/min 速率升压至所需目标, 然后开始加热. 加热由程序升温 and 恒温两部分组成, 程序升温速率为 60 °C/min, 达到设定温度保持恒温 120 min^[9].

GC-MS 分析是在中科院兰州地质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 (5:1) 色谱分离为饱和烃、芳烃、非烃和沥青质. 然后, 饱和烃馏分用美国安捷伦公司 (Agilent) 制造的色谱-质谱连用仪 (GC-MS) 进行分析鉴定. GC 为 HP6890, 色谱柱为 HP-5 (30 m \times 0.2 mm \times 0.25 μ m), 载气为 He, 柱箱起始温度 80 °C, 以 4 °C/min 升至 290 °C, 然后恒温 30 min; MS 为 5973N, 离子源温度为 250 °C, 电离电压为 70 eV.

2 实验结果和讨论

2.1 氯仿沥青“A”及其族组分产率变化

在不同的温度和压力条件下, 热模拟气体产物和液态产物的生成以及不溶有机质的消耗应该存在一个动态的平衡. 热模拟液态产物氯仿沥青“A”的重量为 1.87~3.91 mg, 产率为 11.5~22.6 mg/g TOC; 在 1 GPa 条件下, 其峰值在 400 °C 出现, 而在 3 GPa 条件下后移至 600 °C (图 1(a)), 说明高压抑制了液态烃的生成, 使高峰期后移. 另外, 此与前人在常压下对该样品的热模拟产物液态烃的产率相比较差异明显. 例如, 其液态产物产率高峰出现在 350 °C 左右, 并且 600 °C 时已降至 0.3 mg/g TOC^[5,10]. 这进一步说明了压力对液态烃生成的抑制作用. 液态烃有机组分产

率中, 非烃+沥青质 > 饱和烃 > 芳烃(表 1)。除 700 时饱和烃产率略有异常外, 温度升高, 饱和烃和芳烃产率随温度和压力的升高都呈上升趋势(图 1(b)), 反映了超高压条件不利于液态烃裂解成气态产物。在演化过程中, 非烃和沥青质随热模拟温度的升高有降低的趋势, 反映出它们在热演化过程中可以生成部分烃类。另外, 饱/芳值为 0.5~2.3, 随温度的升高而总体呈下降趋势; 压力增加, 饱/芳值减小(表 1), 说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 生物标志化合物参数演化特征

原始煤样的镜质体反射率 R_o 为 0.45~0.48%; 正构烷烃分布呈现双峰态, 碳数分布范围为 $nC_{12} \sim nC_{35}$, 前后主峰分别为 nC_{16} 和 nC_{27} , $\Sigma nC_{21}^- / \Sigma nC_{22}^+ = 0.54$, $OEP = 2.89$, $Pr/Ph = 1.39$, 并且检出以 C_{29} 占绝对优势 $C_{27} \sim C_{30}$ 甾族系列化合物(表 2), 说明南宁盆地褐煤的原始母质来源于陆生高等植物, 形成于较氧化环境, 成熟度低。

() 正、异构烷烃生物标志化合物的演化特征。

正构烷烃的分布特征、奇偶优势的变化、 Pr/Ph , Pr/nC_{17} 以及 Ph/nC_{18} 值等地球化学参数, 是有机质母源和热演化成熟度的重要指标^[6,11-13]。在恒压条件下,

当温度由 400 升高到 500 时, 模拟样品正构烷烃碳数分布出现后峰增强的趋势, $\Sigma nC_{21}^- / \Sigma nC_{22}^+$ 值减小, 该异常反映了在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并加入到样品的原始可溶有机质中^[13]。随着热模拟温度升高到 600, 即进入生烃高峰阶段(表 1), 热降解效逐渐加强, 前峰增强, $\Sigma nC_{21}^- / \Sigma nC_{22}^+$ 值增大(图 2(b)); 700 时正构烷烃由双峰形变为单峰形, 主峰碳前移(表 2), 是高温下有机质发生强烈地脱甲基、链断裂和开环作用的结果。在 400~600 温度区间内, 压力由 1 GPa 升高到 3 GPa, 碳数分布范围与主峰碳基本不变, 但后峰增强, $\Sigma nC_{21}^- / \Sigma nC_{22}^+$ 值减小(表 2)。在 1 GPa 压力条件时, 温度升高, 模拟样品的 OEP 值减小, 但受压力影响, 即使在 700 时 OEP 值(1.14)仍未达到均衡状态; 压力为 3 GPa 时(图 2(a)), 相应温度点的 OEP 值变大, 但随温度变化的规律类似。这反映了在恒压条件下, 温度升高, 有机质演化程度加深; 压力增加对有机质的成熟演化具有抑制作用, 而且温度越低, 抑制作用越明显。

值得注意的是在 700 时, 模拟样品变为以 $nC_{27} \sim nC_{31}$ 占绝对优势的单峰形状, 并且当压力增加时, $\Sigma nC_{21}^- / \Sigma nC_{22}^+$ 值增大, 主峰前移(表 2), 表明在高温

表 1 氯仿沥青“A”及其族组分产率随温度和压力条件的变化

压力/GPa	温度/°C	有机组分重量/mg				有机组分产率/mg · g ⁻¹ TOC				饱/芳比
		氯仿沥青“A”	饱和烃	芳烃	非烃+沥青质	沥青“A”	饱和烃	芳烃	非烃+沥青质	
原样		3.10	0.37	0.21	2.52	19.0	2.2	1.4	15.5	1.6
1	400	3.68	0.45	0.19	3.04	22.6	2.8	1.2	18.6	2.3
3	400	3.02	0.48	0.39	2.15	18.5	2.9	2.4	13.2	1.2
1	500	2.41	0.46	0.24	1.71	14.8	2.9	1.5	10.4	1.9
3	500	3.59	0.63	0.64	2.32	22.0	3.9	3.9	14.2	1.0
1	600	2.62	0.68	0.36	1.58	16.1	4.2	2.2	9.7	1.9
3	600	3.91	1.96	0.61	1.34	24.0	5.9	3.7	15.4	1.6
1	700	3.02	0.57	0.72	1.73	18.5	3.4	4.5	10.6	0.8
3	700	1.87	0.38	0.73	0.76	11.5	2.3	4.6	4.6	0.5
1*	700	3.06	0.59	0.71	1.75	18.8	3.6	4.8	10.6	0.8

*为重复样品实验数据, 下同

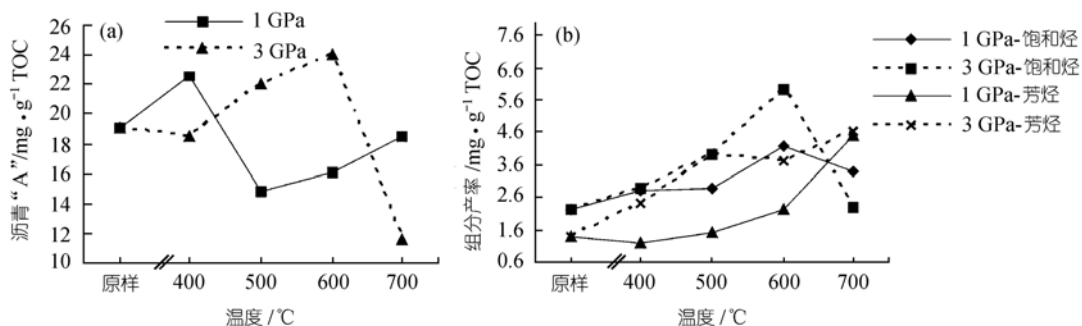


图 1 氯仿沥青“A”产率和族组分产率随温度压力条件的变化

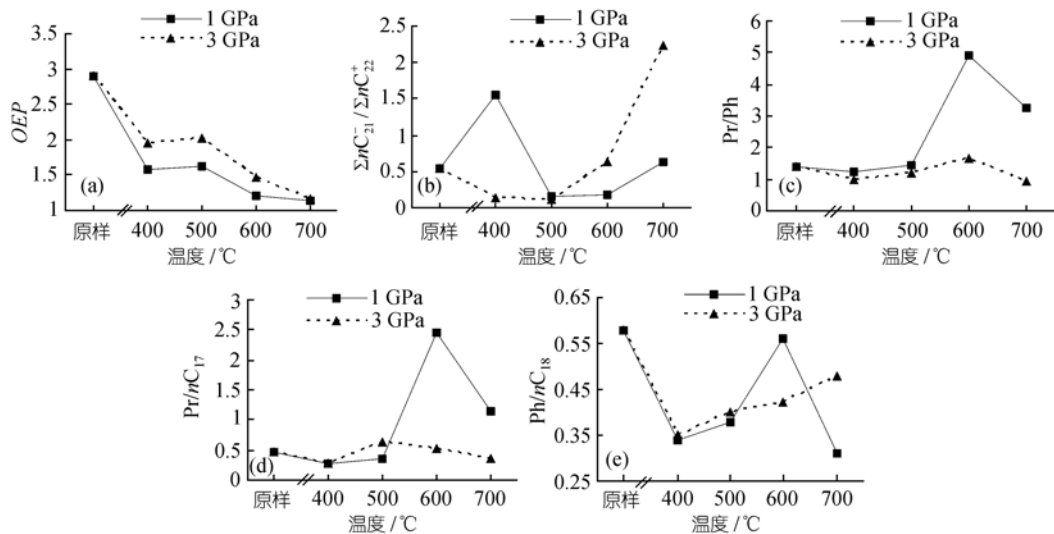


图 2 正、异构烷烃参数随温度压力条件的变化

表 2 烷烃参数随温度和压力条件的变化

压力/GPa	温度/	烷烃参数						
		碳数范围	主峰碳数	OEP ^{a)}	$\Sigma nC_{21}^- / \Sigma nC_{22}^+$	Pr/Ph	Pr/nC ₁₇	Ph/nC ₁₈
原样		12-35	16,27	2.89	0.54	1.39	0.47	0.58
1	400	12-35	17,29	1.57	1.56	1.23	0.26	0.34
3	400	12-35	17,29	1.95	0.14	1.00	0.28	0.35
1	500	12-35	17,29	1.63	0.15	1.44	0.36	0.38
3	500	12-35	18,29	2.03	0.11	1.17	0.63	0.40
1	600	12-35	16,29	1.20	0.19	4.90	2.45	0.56
3	600	12-35	16,29	1.46	0.62	1.68	0.52	0.42
1	700	12-35	27	1.14	0.64	3.26	1.14	0.31
3	700	12-35	17	1.17	2.22	0.92	0.35	0.48
1*	700	12-35	27	1.12	0.66	3.22	1.15	0.35

$$a) OEP = \frac{C_{25} + 6C_{27} + C_{29}}{4(C_{26} + C_{28})}$$

条件下，压力的升高促进了重烃裂解，这与饱和烃产率所反映的现象一致。

在恒压条件下升温，在 400~500 温度范围内，Pr/Ph 值缓慢增加，之后该比值急剧增大，700 时值又减小，其拐点恰好在饱和烃产率高峰处(图 2(c))。植烷与姥鲛烷相比其热稳定性稍差，故植烷降解速率比姥鲛烷快^[14,15]。因此，600 以前 Pr/Ph 值会随成熟度增加而升高，并且 1 GPa 条件下增加的幅度远大于 3 GPa 时的幅度；温度继续升高，由于结构烃大量释放使植烷浓度增加^[12]，700 时 Pr/Ph 值反而减小。Burnham 等认为在最早的后生作用期间姥鲛烷前驱物比植烷优先从干酪根释放出来，因此 Pr/Ph 值先增加后减小。正构烷烃和异戊二烯烷烃的热稳定性存在明显的差异，无环类异戊二烯烷烃的热稳定性低于相邻的正构烷烃^[2]。在 400~600 ， Pr/nC₁₇ 和

Ph/nC₁₈ 值随温度升高而增大，与正常演化趋势恰恰相反(图 2(d), (e))。这种相互矛盾的演化趋势揭示了超高压条件下热稳定性不同的有机组分的差异演化^[2,3,16]。姥鲛烷和植烷主要为生物成因，形成于成岩作用早期，随着有机质演化程度的加深，姥鲛烷和植烷逐渐被热解而导致 700 时的 Pr/nC₁₇, Ph/nC₁₈ 值降低。压力由 1 GPa 增加到 3 GPa，Pr/Ph 值减小(图 2(c))；在 400~500 的范围内，Pr/nC₁₇ 值增加，但在 600~700 ， Pr/nC₁₇ 值减小；除 600 外，Ph/nC₁₈ 值呈增大趋势(图 2(d), (e))。这反映了高压对正构烷烃和异戊二烯烷烃的热演化有抑制和延缓作用。

() 甾、萜类生物标志化合物的演化。甾萜化合物随热演化程度的加深，低稳定的构型向热力学较稳定的构型转化，故稳定构型与低稳定构型的比值随有机质热演化程度的增加而呈一定规律变化

[12,17,18]。在恒压条件下，温度升高，成熟度参数 $C_{31}\alpha\beta 22S/(22S+22R)$ 值和 $C_{29}\alpha\alpha\alpha 20S/(20S+20R)$ 值总体呈上升趋势(图 3(b), (c))，反映了温度升高，热成熟度效应增强，有机质演化程度加深。另外，恒压条件下升温， $C_{29}\text{-}5\alpha\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ 值和 $T_s/(T_s+T_m)$ 值总体呈下降趋势(图 3(a), (d))，前者倒转可能是因为是在超高压条件下， C_{29} 甾烷的 $\beta\beta$ 构型比 $\alpha\alpha$ 构型裂解速度更快的结果 [19]，后者可能是因为它受有机质类型及其沉积环境的影响超过了热作用 [12,17]。

压力对甾、萜烷生物标志化合物的演化影响较为复杂(图 3(a)~(d))。在较低温度(400~500 °C)，压力升高， $T_s/(T_s+T_m)$ 值降低；在较高温度(600~700 °C)，压力升高，该比值增大。这说明低温条件下，压力升高抑制了甾烷立体构型由生物构型向地质构型的转化；

高温条件下，压力促进其转化。除 600 °C 时略有异常外，在恒温条件下，压力升高， $C_{31}\alpha\beta 22S/(22S+22R)$ 值总体呈下降趋势， $C_{29}\text{-}5\alpha\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ 值总体呈上升趋势；700 °C 时 $C_{31}\alpha\beta 22S/(22S+22R)$ 值、 C_{29} 甾烷 $20S/(20S+20R)$ 和 $\alpha\beta/(\alpha+\beta)$ 比值分别为 0.46~0.50, 0.25~0.27 和 0.03~0.08(表3)，即高压条件下甾烷 C-22 及甾烷 C-20 位上异构化在 700 °C 都尚未达到平衡值。这说明压力升高抑制或延迟了有机质的成熟作用。

压力增大会抑制或延迟油气生成和有机质的成熟作用。有机质裂解为低分子的碳氢化合物是一个体积增加的过程，另外，在温度相同时，压力变大增大了有机质热解反应的活化能 [3,20]，因此，从反应的热力学来看，压力增加就不利于反应进行，压力对有机质热解产物组成存在影响。纯化合物高压热解实

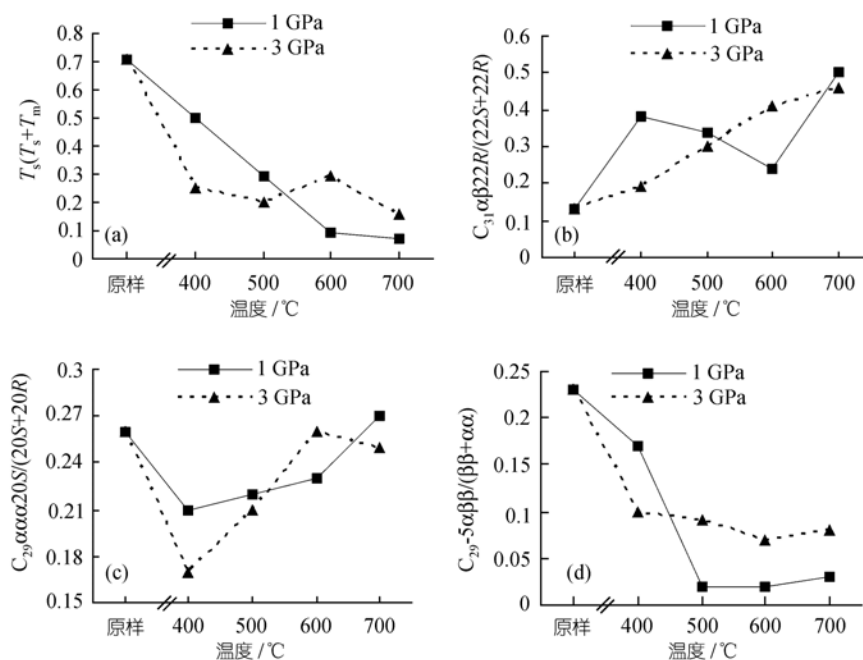


图 3 甾、萜烷参数随温度压力条件的变化

表 3 甾萜烷参数随温度和压力条件的变化

压力/GPa	温度/	萜烷参数		甾烷参数	
		$T_s/(T_s+T_m)$	$C_{31}\alpha\beta 22S/(22S+22R)$	$C_{29}\alpha\alpha\alpha 20S/(20S+20R)$	$C_{29}\text{-}5\alpha\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$
	原样	0.71	0.13	0.26	0.23
1	400	0.50	0.38	0.21	0.17
3	400	0.25	0.19	0.17	0.10
1	500	0.29	0.34	0.22	0.02
3	500	0.20	0.30	0.21	0.09
1	600	0.09	0.24	0.23	0.02
3	600	0.29	0.41	0.26	0.07
1	700	0.07	0.50	0.27	0.03
3	700	0.16	0.46	0.25	0.08
*1	700	0.07	0.52	0.26	0.04

实验发现压力对反应机理也存在影响: 低压下反应物先降解形成自由基, 再进一步反应; 而高压下反应物则是先通过 H 转移形成自由基再进一步反应^[21,22]。有机质裂解实验发现高压下长链烷烃稳定性提高^[23]; 高压促进干酪根生油而抑制油的裂解^[1,10]。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, 并使甾萜烷的异构化参数变化变得复杂。

3 结语

温度升高, 有机质成熟度增加; 压力增加会抑制或延迟油气的生成和有机质成熟。在 700 的高温条件下, 根据传统模式早已进入裂解甲烷阶段, 但模拟样品中仍然含有较丰富的液态烃, 正构烷烃碳数可达 C₃₅ 以上, 即使热稳定性较低的异戊二烯烷烃亦能在液态石油“死亡线”之下大量存在。压力对有机质热解的影响是非线性的, 从而导致不同热演化反应成熟参数(Pr/nC_{17} , Ph/nC_{18} , $T_s/(T_s+T_m)$ 值等)的差异抑制, 并且压力对有机质的成熟过程和对烃类生成或裂解过程的影响可能不完全同步。实验结果表明高碳数烷烃在高达 3 GPa 和 700 的条件下仍可以存在, 这不仅突破了“生油窗”的传统概念, 而且还加深了在异常高压高温区寻找油带富集区的认识。

致谢 样品测试得到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指导和帮助, 在此深表感谢。本工作受国家自然科学基金重大项目(批准号: 10299040)、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)和国际合作重大项目(GJHZ05)资助。

参 考 文 献

- 1 马启富. 超压盆地与油气分布, 北京: 地质出版社, 2000. 1~17
- 2 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, 2004, 34(5): 443~451
- 3 Price L C, Wenger L M. The influence of pressure on petroleum generation and maturation as suggested by aqueous pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 1992, 19(1-3):141~159[DOI]
- 4 Carr A D. A vitrinite reflectance kinetic model incorporating overpressure retardation. *Marine and Petroleum Geology*, 1999, 16: 355~377[DOI]
- 5 姜峰, 杜建国, 王万春, 等. 高温高压模拟实验研究: 高压条件对有机质成熟作用的影响. 沉积学报, 1998, 15(3): 153~160
- 6 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. 沉积学报, 1998, 16(4): 145~149
- 7 陈晋阳, 张红, 肖万生, 等. 有机质形成的影响因素-模拟实验的研究进展. 石油与天然气地质, 2004, 25(3): 247~253
- 8 谢鸿森. 地球深部物质科学导论, 北京: 科学出版社, 1997. 42~53
- 9 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. *Organic Geochemistry*, 2003, 34(1): 97~104[DOI]
- 10 杨天宇, 王涵云. 岩石中有机质高温高压模拟实验. 石油与天然气地质, 1987, 8(4): 380~389
- 11 Peters K E, Moldowan J M. 江乃煌, 张水昌, 林永汉等译. 生物标记化合物指南, 北京: 石油工业出版社, 1995. 105~107
- 12 Dzou L I P, Noble R A, Senftle J T. Maturation effects on absolute biomarker concentration in a suite of coals and associated vitrinite concentrates. *Organic Geochemistry*, 1995, 23(7): 681~697[DOI]
- 13 郑建京, 温德顺, 孟任祥, 等. 煤系烃源岩热模拟演化过程的地球化学参数特征-以准格尔盆地侏罗系煤系烃源岩为例. 石油与天然气地质, 2003, 14(2): 134~138
- 14 Tang Y C, Stauffer M. Formation of pristene, pristane and phytane: kinetic study by laboratory pyrolysis of Monterey source rock. *Organic Geochemistry*, 1995, 23(5): 451~460[DOI]
- 15 Martin P K, Irene C R, Marëtte M, et al. A thermal and chemical degradation approach to decipher pristene and phytane precursors in sedimentary organic matter. *Organic Geochemistry*, 1999, 30(9): 1089~1104[DOI]
- 16 Hao F, Li S T, Sun Y C, et al. Characteristics and origin of gas and condensate in the Yinggehai Basin, offshore South China Sea: Evidence for effects of overpressure on petroleum generation and migration. *Organic Geochemistry*, 1996, 24(3): 363~375[DOI]
- 17 Chakhamakhchev A, Suzuki N, Suzuki M, et al. Biomarker distributions in oils from the Akita Niigata Basins, Japan. *Chemical Geology*, 1996, 133(1): 1~14[DOI]
- 18 Hanson A D, Zhang S C, Moldowan J M, et al. Molecular organic geochemistry of the Tarim basin, Northwest China. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 2000, 84: 1109~1128
- 19 Domine F, Enguehard F. Kinetics of hexane pyrolysis at high temperature-3, Application to geochemical modeling. *Organic Geochemistry*, 1992, 18(1): 41~49[DOI]
- 20 Peters K E, Modowan J M, Sundararaman P. Effect of hydrous on biomarker thermal maturity parameters: Monterey phosphatic and siliceous members. *Organic Geochemistry*, 1990, 15(3): 249~265[DOI]
- 21 Enguehard F, Kressmann S, Domine F. Kinetics of dibutylether pyrolysis at high pressure: Experimental study. *Organic Geochemistry*, 1990, 16(1-3): 155~160[DOI]
- 22 Domine F. High pressure pyrolysis of n-hexane, 2, 4-dimethyl pentane and 1-phenylbutane. Is pressure an important geochemical parameter? *Organic Geochemistry*, 1991, 17: 619~634[DOI]
- 23 Sajgó Cs, McEvoy J, Wolff G A, et al. Influence of temperature and pressure on maturation process-, preliminary report. *Organic Geochemistry*, 1986, 10(1-3): 331~337[DOI]

(2005-06-24 收稿, 2005-08-19 接受)