

doi:10.3799/dqkx.2017.088

# 中国典型海相富有机质页岩的生气机理

张莉<sup>1,2</sup>, 熊永强<sup>1</sup>, 陈媛<sup>1,2</sup>, 李芸<sup>1</sup>, 蒋文敏<sup>1,2</sup>, 雷锐<sup>1,2</sup>, 吴宗洋<sup>1,2</sup>

1.中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广东广州 510640

2.中国科学院大学, 北京 100049

**摘要:** 目前页岩生烃的评价体系主要停留在静态条件下, 忽略了成烃的动态过程, 不能正确评价页岩原始的生烃潜力. 采用生烃动力学模拟实验方法, 分别对一个相对低成熟的典型海相富有机质页岩及其干酪根样品开展封闭体系和半开放体系下的人工熟化, 并对熟化后的两个系列样品进行黄金管生气动力学模拟实验. 对裂解产物中气态烃化合物、轻烃类化合物以及碳同位素开展了定量分析, 结果表明, 甲烷生成过程被划分为 4 个阶段, 即生油 (小于 1.0% EasyR<sub>o</sub>)、凝析油生成 (1.0% ~ 1.5% EasyR<sub>o</sub>)、湿气生成 (1.5% ~ 2.2% EasyR<sub>o</sub>) 和干气生成阶段 (大于 2.2% EasyR<sub>o</sub>); 页岩中甲烷的最大产率主要来自干酪根的初次裂解 (占 22.7%)、可排沥青 (占 57.6%) 和残余沥青 (占 19.6%) 的二次裂解; 经过早期排烃作用的页岩样品仍有大量的可溶沥青, 在高一过成熟阶段其可以与干酪根、不可溶沥青相互作用, 成为晚期主要的页岩生气母质.

**关键词:** 富有机质页岩; 生烃动力学; 排烃作用; 干酪根; 沥青; 地球化学.

中图分类号: P59

文章编号: 1000-2383(2017)07-1092-15

收稿日期: 2017-03-13

## Mechanisms of Shale Gas Generation from Typically Organic-Rich Marine Shales

Zhang Li<sup>1,2</sup>, Xiong Yongqiang<sup>1</sup>, Chen Yuan<sup>1,2</sup>, Li Yun<sup>1</sup>, Jiang Wenmin<sup>1,2</sup>, Lei Rui<sup>1,2</sup>, Wu Zongyang<sup>1,2</sup>

1.State Key Laboratory of Organic Geochemistry of Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** The evaluation system of shale hydrocarbon generation is mainly addressed in the static condition at present, ignoring the dynamic process of hydrocarbon generation. Consequently, the original hydrocarbon generation potential of the shale cannot be properly evaluated. In this study, a typically marine shale sample with relatively low maturity and its kerogen were artificially matured by a half closed pyrolysis system and a closed pyrolysis system. Samples with different maturity levels obtained from the two systems were then pyrolyzed for gas generation in sealed gold tubes (i. e., pyrolysis experiment in sealed gold tubes). The quantitative analysis based on the products of C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub> gases, C<sub>6</sub>–C<sub>12</sub> light hydrocarbons and carbon isotopes of gases from the simulation experiments indicates that the generation process of methane in kerogen can be divided into four stages: oil-generation (<1.0% EasyR<sub>o</sub>), condensate-generation (1.0%–1.5% EasyR<sub>o</sub>), wet-gas-generation (1.5%–2.2% EasyR<sub>o</sub>) and dry-gas-stage (>2.2% EasyR<sub>o</sub>). Kerogen, expelled bitumen and residue bitumen contributes 22.7%, 57.6% and 19.6% of maximum yield of methane in shale, respectively. Abundant soluble bitumen still exists in the shale matrix after the hydrocarbon expulsion, which becomes the major source of shale gas by interacting with kerogen and insoluble bitumen at high maturity levels.

**Key words:** organic-rich shale; kinetics of hydrocarbon generation; hydrocarbon expulsion; kerogen; bitumen; geochemistry.

页岩气作为非常规油气资源, 其勘探开发始于美国(Curtis, 2002). 随后, 全球掀起了轰轰烈烈的“页岩气革命”, 多个国家开展了页岩气前期评价和

勘探开发试验. 我国在烃源岩特征和形成机理方面研究相对较多(丁修建等, 2016; 李松峰等, 2016), 近几年关于页岩气资源潜力评价和勘探开发上也取得

基金项目: 国家基础地质调查项目(No.12120114046801); 国家自然科学基金项目(No.41672126).

作者简介: 张莉(1990-), 女, 博士研究生, 主要从事有机与油气地球化学研究. ORCID: 0000-0002-7482-5289. E-mail: zhangliucas@gmail.com

\* 通讯作者: 熊永强, ORCID: 0000-0003-1483-4498. E-mail: xiongyq@gig.ac.cn

引用格式: 张莉, 熊永强, 陈媛, 等, 2017. 中国典型海相富有机质页岩的生气机理. 地球科学, 42(7): 1092–1106.

了重要进展(张金川等, 2003, 2004; 聂海宽等, 2009; Zou *et al.*, 2010; 董大忠等, 2010)。

影响页岩生气能力的地质因素很多, 但大多数因素并非独立变量, 其中起决定性作用的是总有机碳(TOC)含量、有机母质转化程度(镜质体反射率  $R_o$ )以及有机质母质类型(干酪根类型)。以上三个指标表现为互补关系, 只能够反映烃源岩生气能力基本有效信息(Basim *et al.*, 2004)。目前页岩生烃的评价体系主要停留在静态条件下, 如以总有机碳含量 TOC、热成熟度  $R_o$ 、干酪根类型等地球化学参数进行比较, 忽略了这些地球化学参数在复杂的地质环境中是不断演化的。以 TOC 为例, 页岩在地质演化过程中, 经过生排烃之后, 剩下的原地页岩 TOC 只能代表初始页岩总有机碳的一部分(Peters and Moldowan, 1994; Behar and Jarvie, 2013)。在对中国南方古生界高一过成熟页岩的研究中, 一些生排烃效率很高的烃源岩会表现出较低残余有机碳的特点(张水昌等, 2007), 原因是各类型干酪根具有不同的生排烃门限。因此, 有机碳含量是评价烃源岩有机质丰度最直接的指标, 但不是评价烃源岩原始生烃潜力的指标。

中国海相页岩沉积时代老(如寒武系、志留系和泥盆系富有机质页岩)、热演化程度高( $R_o$  值普遍大于 3.0%)、总有机碳含量相对较低, 如果采用常用的静态评价参数, 就忽略了页岩成烃的动态过程, 不能反映页岩的生烃潜力。要正确评价我国南方高一过成熟海相页岩原始生烃潜力, 就得对页岩的生排烃过程及其影响因素进行动态评价。

20 世纪 80 年代以后, 随着模拟实验装置不断改进、分析测试手段明显提高, 学者们开始考虑不同有机质类型、温度、时间、压力、催化剂和水介质等因素对生烃过程的影响, 并根据研究目的和实际地质条件采用不同的实验设备进行烃源岩评价(Unger and Pelet, 1987; Seewald *et al.*, 1989), 有机质成熟度判定(Sweeney and Burnham, 1990), 干酪根、沥青质及原油等的裂解生烃研究(Tang and Behar, 1995; 刘金钟和唐永春, 1998; Geng and Liao, 2002)。为了更深入了解页岩的生气机理, 特别是影响高一过成熟富有机质页岩生气的机理与因素, 本文主要对比了封闭体系与半开放体系下不同成熟度样品热模拟实验的结果, 对页岩的生排烃模式与机理进行了研究。

## 1 样品和方法

### 1.1 封闭热模拟实验体系

本研究所用样品来自张家口下花园地区上元古界下马岭组黑色页岩, 有机碳含量为 6.78%, 热演化程度( $R_o$ )为 0.57%,  $T_{max}$  为 434 °C。页岩样品先用碎样机粉碎, 被粉碎的样品, 一部分作为全岩样品直接用于模拟实验, 一部分用于该样品的干酪根制备。

干酪根制备主要分两个步骤, 即盐酸除去碳酸盐和氢氟酸除去硅酸盐: (1) 在粉碎样品中加入 1:1 HCl 溶液, 搅拌均匀后放入 80 °C 水浴锅中加热 4 h, 每 2 h 搅拌一次; (2) 使用纯水离心清洗样品 2~3 次至样品为中性; (3) 将 1:1 HCl 溶液和 HF 溶液按 1:3 比例加入样品中, 搅拌均匀后放入水浴锅中加热 4 h, 每 2 h 搅拌一次; (4) 重复(2)过程, 清洗样品, 重复(1)(2)过程, 进行盐酸处理; (5) 真空抽滤掉样品中的水分, 烘干后碾磨成粉末状备用。将制备得到的原岩干酪根( $R_o = 0.57\%$ ), 在不同温度下恒温加热 72 h, 获取 Easy $R_o$ 。分别为 0.8%、1.0% 和 1.3% 的系列样品, 然后与原始干酪根一起采用二氯甲烷/甲醇混合溶液进行索氏抽提 72 h, 得到不同成熟度的原岩/干酪根样品(表 1), 然后与原始干酪根一起采用二氯甲烷抽提 72 h, 最后将 4 个干酪根样品在黄金管体系中, 50 MPa 压力下以 20 °C/h 和 2 °C/h 两种升温速率进行模拟实验, 从 336 °C 到 600 °C, 间隔 24 °C 分别设 12 个温度点取出相应成熟度的模拟样品。每个样品包括 2 个升温系列共 24 个温度点。

热解气体成分和碳同位素分析过程如下: 将表面洗净的金管置于固定体积的真空系统中, 在封闭条件下用针扎破, 让热解气体产物从金管中释放出来, 该真空系统与 Agilent 公司生产的 7890A 型气相色谱仪是直接相连的, 利用该气相色谱仪的自动进样系统进行成分分析, 采用外标法进行定量, 同时抽取适量热解气体在同位素质谱仪上进行单体烃碳

表 1 封闭体系模拟样品的成熟度与 TOC 含量

Table 1 Maturity and TOC content of the whole rock and kerogen samples obtained from the closed pyrolysis system

样品代号	样品类型	成熟度(%)	TOC(%)
R	全岩(未抽提)	0.57	6.78
K0	干酪根(未抽提)	0.57	67.12
K1	干酪根(抽提过)	0.57	68.12
K2	干酪根(抽提过)	0.8	69.07
K3	干酪根(抽提过)	1.0	69.92
K4	干酪根(抽提过)	1.3	72.56

同位素分析.7890A 型气相色谱升温程序:起始温度 40 °C, 恒温 6 min, 再以 25 °C/min 的速率升至 180 °C, 恒温 4 min. 单体烃碳同位素分析使用的仪器为 VG 公司生产的 ISOCHROM 型气相色谱/碳同位素比值质谱仪, 分析中采用的是 Poraplot Q 型毛细管柱(30 m × 0.32 mm), 氦气作载气, 升温程序:起始温度 50 °C, 恒温 3 min, 再以 20 °C/min 的速率升至 180 °C, 恒温 8 min. 所有碳同位素分别重复测定两次以上, 分析误差小于 ±0.5%.

C<sub>6</sub>~C<sub>12</sub> 轻烃组成测定:将金管放入盛有液氮的保温杯中冷冻 30 min 后取出剪开, 将剪开的金管置入装有甲醇的 4 mL 细胞瓶中, 加入内标后放入冰箱. 取超声处理 15 min 后的样品放入装有 5 mL 水 and 一个小磁子的萃取瓶中, 用 1.5 μL 正十六烷悬滴顶空液相微萃取. 实验的每个步骤都有标样进行定量控制. 轻烃组分采用安捷伦 7890A 气相色谱仪测定, 色谱柱为 HP-PONA (50 m × 0.22 mm × 0.50 m), FID 检测器. 进样口与检测器温度均为 300 °C. 分流比 30 : 1. 升温程序:起始温度 35 °C, 恒温 5 min, 以 1.5 °C/min 的速率升温至 50 °C, 再以 8 °C/min 的速率升至 260 °C, 恒温 10 min.

## 1.2 半开放热模拟实验体系

将粉碎后的全岩样品直接用于半开放模拟实验, 实验采用了增压装置、加热装置、油水收集装置、气体收集装置等, 为中国科学院广州地球化学研究所自行设计的高温高压干体系(卢家烂等, 1991), 为密闭无水的热解系统. 如表 2 所示, 实验共设定 6 个温度点(300、343、370、415、442、467 °C), 整个系统抽真空后, 在 50 MPa 恒定压力条件下, 从室温程序升温至所设温度点, 根据温度—时间补偿原理, 分别恒温 66、72、64、72、72、72 h, 对应了页岩从低成熟到高一过成熟阶段(0.7%、1.0%、1.3%、2.0%、2.5%、3.0% EasyR<sub>o</sub>)的热演化过程. 实验结束后将收集的

表 2 半封闭体系人工熟化实验条件与样品基本参数

Table 2 Experimental condition of artificially matured samples and basic parameters of samples with different maturity level in a half closed pyrolysis system

样品代号	成熟度 (%)	温度 (°C)	压力 (MPa)	时间 (h)	残余固体 TOC (%)
S1	0.7	300	50	66	4.55
S2	1.0	343	50	72	5.07
S3	1.3	370	50	65	3.56
S4	2.0	415	50	72	3.42
S5	2.5	442	50	72	2.86
S6	3.0	467	50	72	2.99

各个实验点最终生成的气体进行组分和同位素测定, 然后将这些不同成熟度的 6 个页岩样品(S1, S2, S3, S4, S5 和 S6)再进行黄金管封闭体系下的生气模拟. 模拟实验方法和分析测定同封闭体系.

## 2 结果

### 2.1 封闭热模拟实验体系中页岩和相应干酪根的生气潜力

2.1.1 全岩与干酪根的气态烃产率和碳同位素组成特征 随热演化程度的增高, 甲烷产率呈现出持续增大的趋势, 如全岩样品(R, 0.57% EasyR<sub>o</sub>)产率由 0.6% EasyR<sub>o</sub> 时的 1.7 mL/g · TOC 增加到了 4.0% EasyR<sub>o</sub> 时的 410.4 mL/g · TOC. (1) 当 EasyR<sub>o</sub> < 1.5% 时, 甲烷的产率较低, 此时页岩的全岩样品(R)与干酪根样品(K0, K1)的甲烷产率十分相近, 如在 1.47% EasyR<sub>o</sub> 时, 页岩样品 R 与干酪根样品 K0 的甲烷产率分别为 56.8 mL/g · TOC 和 53.0 mL/g · TOC; 另外, 乙烷和丙烷也呈现相同的产率, 表明在热成熟度小于 1.5% EasyR<sub>o</sub> 时, 页岩全岩和干酪根样品具有相同的气态烃产率; 因此在讨论这个演化阶段的有机质生气潜力时, 既可以采用全岩样品也可以采用干酪根样品进行模拟实验, 来获取估算生气潜力的参数. (2) 当 EasyR<sub>o</sub> > 1.5% 时, 全岩样品和干酪根样品呈现不同的产气态烃能力, 且随热演化程度增加, 差异越来越显著. (3) 在热演化程度达到 3.5% EasyR<sub>o</sub> 时, 干酪根 K0 与 K1 的甲烷产率也发生了分异, 到 4.0% EasyR<sub>o</sub> 时, 未抽提的干酪根(K0)的甲烷产率为 369.3 mL/g · TOC, 比抽提过的干酪根(K1)高出 20.9 mL/g · TOC(图 3a). 整体而言, 全岩中有机质的甲烷产率比干酪根样品(K0, K1)高, 如在热模拟成熟度为 4.0% EasyR<sub>o</sub> 时, 样品 R 和干酪根 K0 的甲烷产率分别为 410.4 和 369.3 mL/g · TOC, 而抽提过的初始干酪根 K1 最低, 为 338.4 mL/g · TOC. 因此, 高一过成熟演化阶段, 产甲烷能力表现为 R > K0 > K1.

高一过成熟阶段乙烷与丙烷的产率也表现出 R > K0 > K1 的特点(图 1b, 1c). 乙烷与丙烷的产率变化规律不同于甲烷, 它们的产率随热成熟度的升高先增加, 在热成熟度约为 2.6% 和 2.2% EasyR<sub>o</sub> 时出现产率高, 然后再逐渐开始裂解. 页岩全岩样品中的乙烷和丙烷产率分别在 2.6% 和 2.2% EasyR<sub>o</sub> 达到最大值, 与干酪根 K1 相比, 达到最大产率的成熟度均推迟了 0.1% EasyR<sub>o</sub>.

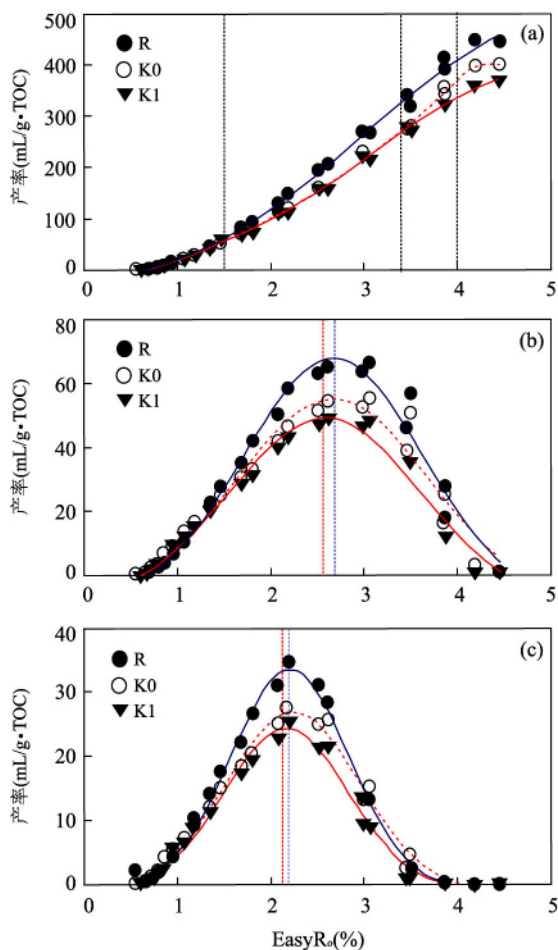


图 1 黄金管热模拟实验中全岩与干酪根的气态烃产率  
Fig.1 Yield curves of gaseous hydrocarbons from the organic-rich shale (whole rock) and kerogen by pyrolysis experiments in sealed gold tubes  
a. 甲烷; b. 乙烷; c. 丙烷

造成全岩有机质和不同干酪根产气能力差异的原因可能有几个方面:一是干酪根制备过程中可能造成一部分有机质的损失,这部分有机质在高一过成熟阶段具有较高的产气能力;另一个是可溶有机质的抽提,在高一过成熟阶段其同样对气态烃具有较大的贡献;另外,全岩样品中其他无机矿物的存在可能对干酪根的裂解生烃具有一定的影响,特别是 EasyRo > 1.5% 阶段.因此,全岩样品可能能够更好地反映高一过成熟阶段有机质的裂解生气潜力.

当成熟度较低时,全岩和干酪根所产生的气体中  $\delta^{13}\text{C}$  均较轻,且在模拟实验的早期生气阶段甲烷碳同位素组成存在倒转现象,即碳同位素组成出现先逐渐贫 $^{13}\text{C}$ 的趋势,然后随成熟度的增加,从 1.5% EasyRo 开始又变得逐渐富集 $^{13}\text{C}$ (图 2a).这种现象被认为是由于干酪根的非均质性所造成(帅燕华等, 2003).从分子水平上来看,这是由于成熟度低于

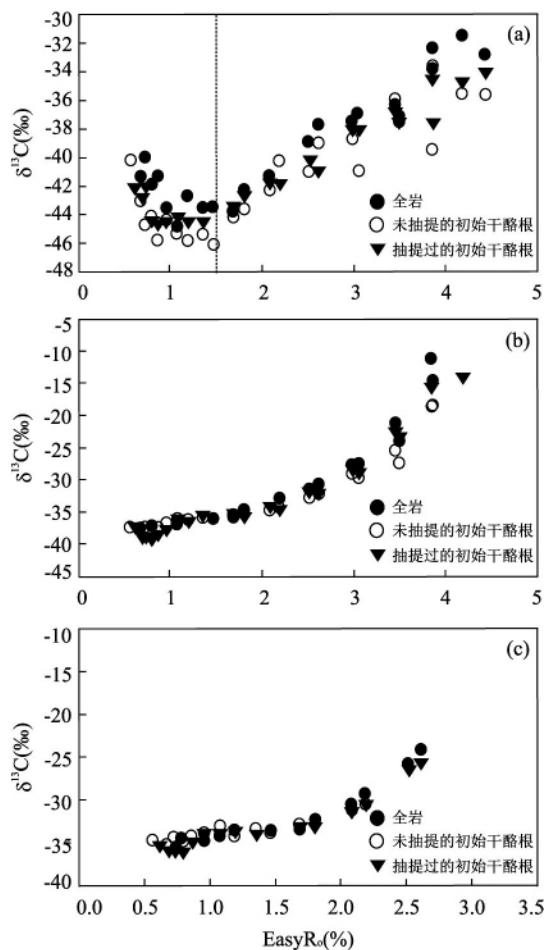


图 2 黄金管热模拟实验中气态烃的碳同位素组成  
Fig.2 Carbon isotope composition of gaseous hydrocarbons by pyrolysis experiments in sealed gold tubes  
a. 甲烷; b. 乙烷; c. 丙烷

1.5% EasyRo 时,原岩处于生油阶段,干酪根结构中的断裂主要发生在相对分子质量较高的化合物中,且主要发生在 C-O、C-S 这样的相对弱的化学键.这个阶段的碳同位素分馏主要是由分子间存在的同位素差异所引起的,烷烃的碳同位素组成主要继承了母质的特征,其随热演化程度变化的趋势并不显著.当 EasyRo > 1.5% 时,长链的正烷烃迅速裂解,气态烃随热演化程度的增加逐渐富集 $^{13}\text{C}$ (熊永强等, 2002).对于乙烷和丙烷而言(图 2b, 2c),成熟度越高,裂解程度越大,碳同位素分馏越严重, $^{13}\text{C}$  值随着成熟度增加而增大.

总之,全岩和干酪根热解产物中的甲烷、乙烷和丙烷碳同位素组成  $\delta^{13}\text{C}$  都具有非常相似的演化趋势,特别是乙烷和丙烷碳同位素组成非常接近.甲烷的碳同位素组成存在一定的差别,全岩样品热解出的甲烷相对富集 $^{13}\text{C}$ .

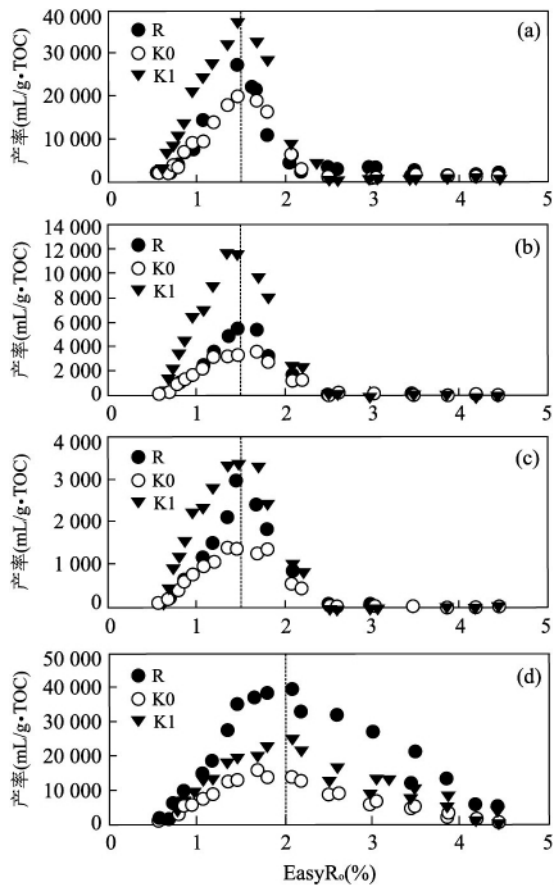


图 3 黄金管热模拟实验中全岩与干酪根的  $C_6 \sim C_{12}$  轻烃产率  
Fig.3 Yield curves of  $C_6 \sim C_{12}$  light hydrocarbons generated from the organic-rich shale and kerogen by pyrolysis experiments in sealed gold tubes  
a. 正构烷烃; b. 异构烷烃; c. 环烷烃; d. 芳烃

**2.1.2 全岩与干酪根的轻烃 ( $C_6 \sim C_{12}$ ) 特征** 页岩样品和不同干酪根样品热解生成的  $C_6 \sim C_{12}$  轻烃随成熟度变化的特征相似(图 3)。以正构烷烃类化合物为例,热模拟开始时,在低成熟时期,  $C_6 \sim C_{12}$  正构烷烃类化合物开始逐渐产生,随着成熟度的增加其开始富集,在成熟度约为 1.5% EasyRo 时,轻烃产率达最大值;随着成熟度进一步增加,轻烃产率逐渐降低,直到成熟度约为 2.1% EasyRo 时产率几乎为 0。这说明,在全岩样品和不同干酪根热解时伴随着  $C_6 \sim C_{12}$  轻烃的产生和裂解过程,在成熟度较低时(0.6%~1.5% EasyRo),轻烃的产生过程占主导作用,而成熟度大于 1.5% EasyRo 时,裂解作用开始变得更为显著。当成熟度为 2.1% EasyRo 左右时,热解产生的轻烃几乎全部裂解(图 3a)。

对比不同轻烃类化合物的产率曲线笔者发现,在热模拟过程中,正构烷烃、异构烷烃和环烷烃产率的变化趋势比较一致(图 3a~3c):在成熟度较低时

(0.6%~1.5% EasyRo),轻烃的产生过程占主导作用;而成熟度大于 1.5% EasyRo 时,裂解过程作用开始变得更为显著;当成熟度到达 2.1% EasyRo 左右时,热解产生的轻烃几乎全部裂解。与其他轻烃化合物产烃的起点类似,  $C_6 \sim C_{12}$  的主要芳香烃类化合物同样是在热模拟开始时就形成,但直到在成熟度为 2.0% EasyRo 时才达到生烃高峰,而且在成熟度大于 3.5% EasyRo 时仍有轻芳烃产生(图 3d),主要是苯、甲苯和乙苯等轻芳烃类化合物。由此笔者推测,大部分  $C_6 \sim C_{12}$  轻烃中的烷烃在热演化过程中可能裂解为分子结构更小的气态烃,而另一小部分则可能会演变成结构更稳定的轻芳烃。

笔者对比页岩与干酪根热解过程中的轻烃产率发现,干酪根(K1)具有相对较高的  $C_6 \sim C_{12}$  轻烃产率,主要表现在生成非芳烃类组分(正构烷烃类、异构烷烃类和环烷烃类)上;说明与可抽提部分的可溶有机质相比,干酪根组分在热成熟过程中具有较高的轻烃产率。此外,页岩样品具有最高的芳烃组分产率(图 3d),因此,笔者推测页岩内无机矿物对轻烃中芳烃结构的产生有催化促进作用。

## 2.2 半开放热模拟实验体系

**2.2.1 页岩生成的气态烃和残余生气特征** 图 4a 显示,随热演化程度的增高(即模拟温度的升高),气

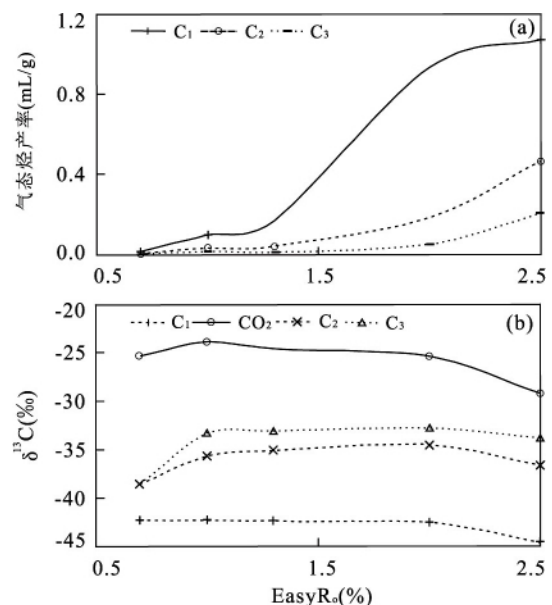
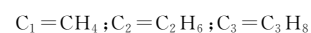


图 4 半开放体系下页岩熟化过程中气态烃产率(a)与碳同位素  $\delta^{13}C$  (b)

Fig.4 Yield (a) and carbon isotope curves (b) of gaseous hydrocarbons generated from artificially matured samples in a half closed pyrolysis system





态烃产率增加.以甲烷( $C_1$ )为例,表现为在小于 1.3% EasyR<sub>o</sub> 时其产率增加速率较缓,之后便呈现产率增速加快的趋势;而在热成熟度达到 2.0% 之后,甲烷累积的速率又稍变缓,表明甲烷生成的速率又降低;半开放体系下甲烷主要生成于 1.3%~2.0% EasyR<sub>o</sub> 的成熟阶段(图 4a).和甲烷类似,半开放条件下乙烷和丙烷的产率在 1.3% EasyR<sub>o</sub> 之前缓慢累积,到 EasyR<sub>o</sub> 大于 1.3% 之后呈现加速增大的趋势.因为不存在烃类的二次裂解,与封闭体系中产率先增后减的趋势不同,半开放体系条件下气态烃产率随热演化程度的增高而增加.

对照 Barnett 页岩残留沥青裂解的起始成熟度为 1.1% EasyR<sub>o</sub> (Hill *et al.*, 2007),笔者初步推断 1.3%~2.0% EasyR<sub>o</sub> 时,甲烷的产率快速增加可能来自于干酪根初次裂解与沥青中残留部分二次裂解的叠加贡献.在 EasyR<sub>o</sub> 为 2.0% 时,甲烷、乙烷和丙烷的产率分别是 13.7、2.8 和 0.7 mL/g,而在 EasyR<sub>o</sub> 为 2.5% 时产率分别增大到 16.2、6.8 和 3.0 mL/g (图 4a).和甲烷相比,乙烷和丙烷的产率呈现出成倍增加的趋势.在干燥系数减小的时候,乙烷和丙烷的产率成倍增加,表明 1.3%~2.0% EasyR<sub>o</sub> 范围内乙烷与丙烷产率快速增加可能来自于干酪根与沥青中不可排部分的叠加贡献.而在半开放体系的高成熟阶段,因为甲烷和  $H_2$  相互争夺氢原子,氢原子更多转化为  $H_2$  而不是甲烷 (Behar *et al.*, 1997),因此甲烷产率的富集趋势变缓.

图 4b 为气态烃组分甲烷、乙烷、丙烷和二氧化碳的  $\delta^{13}C$  值随热成熟度增大的变化情形.由于母质的继承性,早期阶段产生的气态烃的碳同位素值主要代表了页岩的源岩特征(熊永强等,2002).在热演化过程中,甲烷呈现随成熟度增加逐渐贫 $^{13}C$  的趋势,乙烷和丙烷碳同位素组成则呈现非常相似的演化趋势.以乙烷为例,气体在成熟度低于 1.0% 时  $\delta^{13}C$  逐渐增大,然后保持相对恒定;当成熟度大于 2.0% 时,随着热演化程度的增加, $\delta^{13}C$  呈现降低的趋势.这个趋势的出现,可能是由于高演化条件下残留沥青裂解生气对页岩气具有重要贡献,热演化程度增高伴随其生成的富含 $^{12}C$  的乙烷含量增大,从而导致页岩气中乙烷碳同位素组成出现同位素翻转现象 (Hill *et al.*, 2007; Jarvie *et al.*, 2007; Xia *et al.*, 2013).

为了认识页岩晚期生气的母源及其生气能力,笔者将半开放热压模拟实验得到的 6 个样品(表 2),分别进行封闭体系下的二次生气动力学模拟.随着热演化程度的增高(即模拟温度的升高),甲烷产

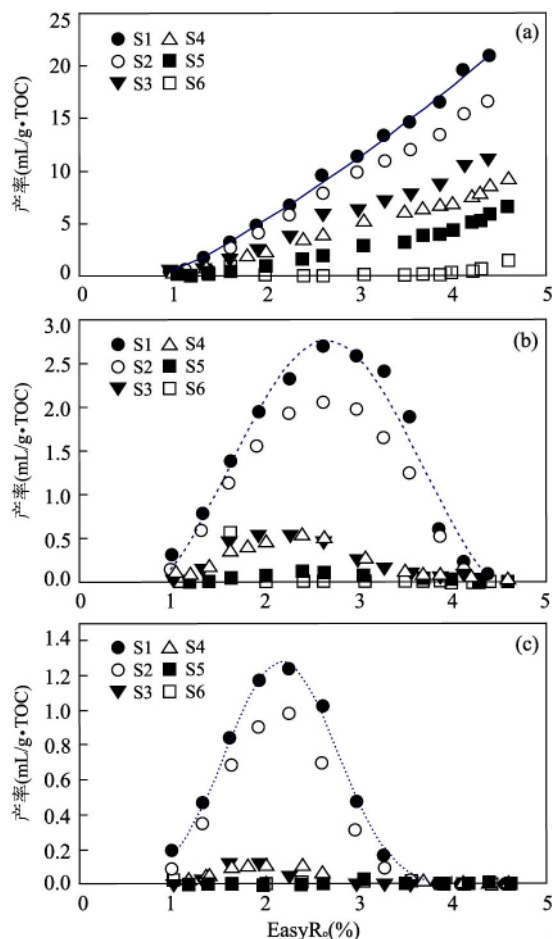


图 5 半开放体系下模拟实验样品在黄金管生烃模拟中的气态烃产率

Fig.5 Yield curves of gaseous hydrocarbons generated from artificially matured shale samples by pyrolysis experiments in sealed gold tubes

a. 甲烷; b. 乙烷; c. 丙烷

率逐渐增加(图 5a).页岩样品的成熟度越低,气态烃生成能力越强.以甲烷为例,在热模拟成熟度达到 4.0% EasyR<sub>o</sub> 时,处于生油高峰前的页岩样品 S1 (0.7% EasyR<sub>o</sub>),残余的产甲烷能力为 18.1 mL/g;相应地,处于生油窗高峰的页岩样品 S2 (1.0% EasyR<sub>o</sub>),残余的产甲烷能力为 14.4 mL/g;而生油窗末期的页岩 S3 (1.3% EasyR<sub>o</sub>),产甲烷潜力仍有 9.5 mL/g;成熟度为 2.0% EasyR<sub>o</sub> 的页岩样品 S4,产甲烷潜力为 6.8 mL/g;成熟度为 2.5% EasyR<sub>o</sub> 的页岩 S5,产甲烷潜力为 4.2 mL/g;成熟度为 3.0% EasyR<sub>o</sub> 的页岩 S6,产甲烷潜力仅为 0.2 mL/g,页岩几乎丧失产烃能力(图 5a).

图 5b 和 5c 分别表示页岩残余乙烷和丙烷的产率随热成熟度增加的变化趋势.乙烷与丙烷的产率变化规律与干酪根样品相似,它们的产率随热成熟

度的升高先增大,在热成熟度分别为 2.7%、2.2% EasyR<sub>o</sub> 时出现最大值,随后再逐渐降低.从气体组成来看,进入高演化阶段后,烃类气体中以甲烷含量最高为特征,C<sup>2+</sup> 气态烃重烃产率均较低.在页岩达到最高成熟度时,甲烷产率可占总气体产率的 90%以上.

陈正辅和翟晓先(1997)对生油岩进行高温模拟实验时发现,当 R<sub>o</sub> 值大于 3.5%时,岩石生气量开始大幅度减小,而当 R<sub>o</sub> 值超过 4.0%时样品呈黑色焦炭类状,生气过程终结.陈建平等(2007)通过对一系列高一过成熟演化阶段的烃源岩的生气潜力进行测定和高温模拟实验研究发现,R<sub>o</sub> 为 3.0%是 I 和 II 型干酪根的“生气死亡线”,而海相 II 型干酪根在 R<sub>o</sub> > 1.5%时实际生气量为 18.5~185.0 mL/g · TOC.

对比上述学者的研究成果,本文中的海相页岩样品 S5(1.3% EasyR<sub>o</sub>)的产甲烷潜力已经开始大幅下降(图 5a),样品 S6(3.0% EasyR<sub>o</sub>)在 4.0% EasyR<sub>o</sub>时的甲烷生成能力仅为 0.2 mL/g,是处于低成熟阶段的样品 S1(0.7% EasyR<sub>o</sub>)产气能力(18.1 mL/g)的 1.1%左右,表明页岩已经十分接近生气死亡线.而海相 II 型干酪根样品,在 R<sub>o</sub> > 1.5%时甲烷实际生气量可高达 9.4 mL/g(250 mL/g · TOC)以上,比陈建平等(2007)研究成果中的实际生气量高.

值得注意的是,样品 S3(1.3% EasyR<sub>o</sub>)和样品 S4(2.0% EasyR<sub>o</sub>)残余的产甲烷潜力差别主要出现在生气阶段,产乙烷和丙烷的能力则非常一致.热模拟成熟度达到 4.0% EasyR<sub>o</sub> 时,样品 S3 和 S4 的甲烷产率分别为 9.5、6.8 mL/g(图 5a).热演化程度达到约 2.6% EasyR<sub>o</sub> 时,乙烷产率接近最大值,样品 S3 的乙烷产率为 0.47 mL/g(图 5b);热演化程度达到约 2.0% EasyR<sub>o</sub> 时,丙烷产率接近高峰,样品 S3 和 S4 的丙烷产率分别为 0.12、0.11 mL/g(图 5c).样品 S3 与 S4 成熟度差异较大,其页岩气态烃产率差异较小,与页岩生气的母质来源有关.王兆云等(1997)推测在 2.0% EasyR<sub>o</sub> 页岩样品的热模拟过程中,气态烃来源是干酪根与不可排沥青(如包裹体中的有机质等)的叠加贡献.

**2.2.2 残余气体的碳同位素组成特征** 不同成熟度页岩进一步裂解的产物中,甲烷、乙烷碳同位素组成具有非常相似的演化趋势(图 6).首先,随着页岩成熟度的增加,其残余的气体呈现出逐渐富集 δ<sup>13</sup>C 的特点;另外,对于同一页岩样品表现出随着热演化程度的增加,所生成的残余气态烃的碳同位素值也

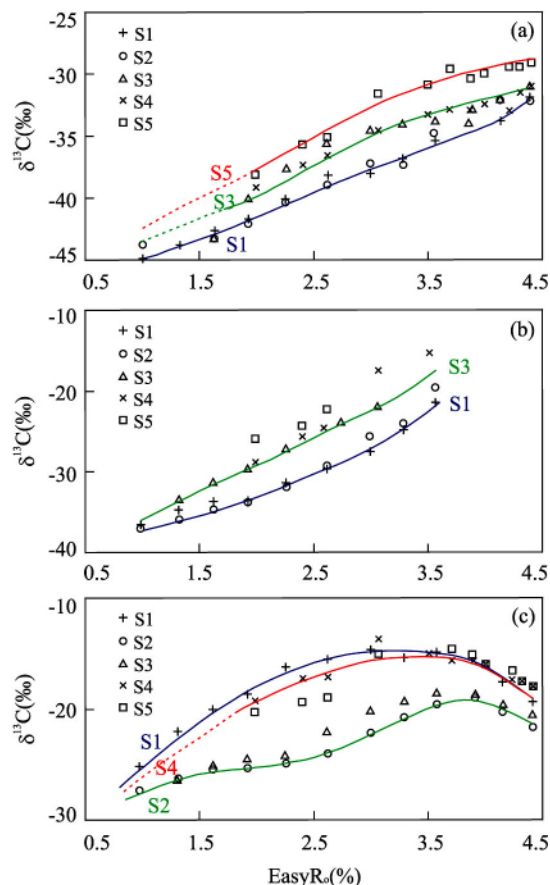


图 6 半开放体系下模拟实验样品在黄金管生烃模拟中的碳同位素变化特征

Fig.6 Carbon isotope curves of artificially matured shale samples by pyrolysis experiments in sealed gold tubes  
a. 甲烷; b. 乙烷; c. CO<sub>2</sub>

逐渐富集 δ<sup>13</sup>C. 气态烷烃的 δ<sup>13</sup>C 值具有正序排列的规律,即 δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub> < δ<sup>13</sup>C<sub>2</sub> < δ<sup>13</sup>C<sub>3</sub> < δ<sup>13</sup>C<sub>4</sub>. 模拟实验中,甲烷 δ<sup>13</sup>C 值为 -44.9‰ ~ -31.74‰,其碳同位素变化不再表现出封闭体系中先贫<sup>13</sup>C 再逐渐富集<sup>13</sup>C 的复杂过程,而是从甲烷生成早期开始就保持富集<sup>13</sup>C 的趋势,直到 EasyR<sub>o</sub> 大于 3.5%时<sup>13</sup>C 富集速率才逐渐放缓(图 6a).

由于样品在半开放热压模拟系统中经过了不同程度的热力学演化,上述现象表明,贫<sup>13</sup>C 的有机质在热演化程度不高的时候,已经被排出页岩体系.这样的烃源岩在黄金管热模拟体系热演化过程中,仅仅发生了碳同位素值的动力学分馏效应(熊永强等,2004;廖玉宏等,2007),因此碳同位素值和成熟度的相关性更加密切.源岩的碳同位素组成决定其产物气态烃碳同位素组成的演化规律,整体而言,碳同位素组成较轻的页岩相对于组成较重的页岩,前者所产生的甲烷碳同位素组成较轻.因此,不同成熟度页

岩样品的甲烷(乙烷)碳同位素组成曲线基本平行(图 6a, 6b).

不同页岩的  $\text{CO}_2$  的碳同位素进一步验证了其有机与无机两种生气母质来源的特点(图 6c). 当热模拟成熟度低于 3.5%  $\text{EasyR}_o$  时, 样品 S1 相对于 S2、S3 来说, 其热解产物中  $\text{CO}_2$  的碳同位素组成中  $^{13}\text{C}$  比例较高,  $\delta^{13}\text{C}$  差值超过 5‰. 这是因为在成熟度为 0.7% 的样品裂解产物中, 无机矿物的分解可能贡献了相当部分的  $\text{CO}_2$ ; 而当成熟度大于 1.0% 时, 随着样品的成熟度增加,  $\text{CO}_2$  的碳同位素组成中  $^{13}\text{C}$  比例逐渐降低, 而所生成的  $\text{CO}_2$  的碳同位素组成中  $^{13}\text{C}$  比例增加; 在高一过成熟阶段(成熟度大于 3.5%  $\text{EasyR}_o$ ), 随着成熟度的进一步增加, 样品所生成的  $\text{CO}_2$  的碳同位素组成中  $^{13}\text{C}$  的比例均逐渐减少.

### 3 讨论

#### 3.1 封闭体系下页岩气的生气机理与评价

**3.1.1 干酪根热成熟阶段的划分** 笔者基于封闭体系中干酪根  $\text{C}_1$ 、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$  气态烃和  $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$  轻烃的演化特征以及 Fang *et al.* (2012) 对原油裂解阶段的划分, 将干酪根热成熟过程划分为 4 个阶段(图 7): (1) 生油阶段, 主要是 0.6% ~ 1.0%  $\text{EasyR}_o$ . 根据 Fang *et al.* (2012) 的实验结果, 原油裂解开始于 1.0%  $\text{EasyR}_o$ , 因此笔者将干酪根热成熟度小于 1.0%  $\text{EasyR}_o$  的阶段划为生油阶段; (2) 凝析油生成阶段, 主要是 1.0% ~ 1.5%  $\text{EasyR}_o$ . 这个阶段表现为早期生成的油开始裂解, 轻烃组分大量生成,  $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$  轻烃产率在 1.5%  $\text{EasyR}_o$  时达到高峰, 之后其裂解速率超过生成速率(图 7c), 表明干酪根的演化开始进入到生气为主的阶段; 因此 1.0% ~ 1.5%  $\text{EasyR}_o$  被划为凝析油生成阶段; (3) 湿气生成阶段, 主要是 1.5% ~ 2.2%  $\text{EasyR}_o$ .  $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$  气态烃在成熟度约为 2.2%  $\text{EasyR}_o$  时达到产率高峰, 之后开始发生裂解(图 7b), 因此 1.5% ~ 2.2%  $\text{EasyR}_o$  被作为湿气生成主要阶段; (4) 干气生成阶段, 成熟度大于 2.2%  $\text{EasyR}_o$ .

**3.1.2 干酪根的生气能力** 4 个不同成熟阶段的干酪根样品生气模拟实验结果如图 8, 干酪根样品 K1、K2、K3 和 K4 分别代表了低成熟度(0.57%  $\text{EasyR}_o$ )、生油高峰期(0.8%  $\text{EasyR}_o$ )、生油窗晚期(1.0%  $\text{EasyR}_o$ ) 和处于生油窗结束生气早期阶段(1.3%  $\text{EasyR}_o$ ). 笔者对比干酪根样品气态烃产率

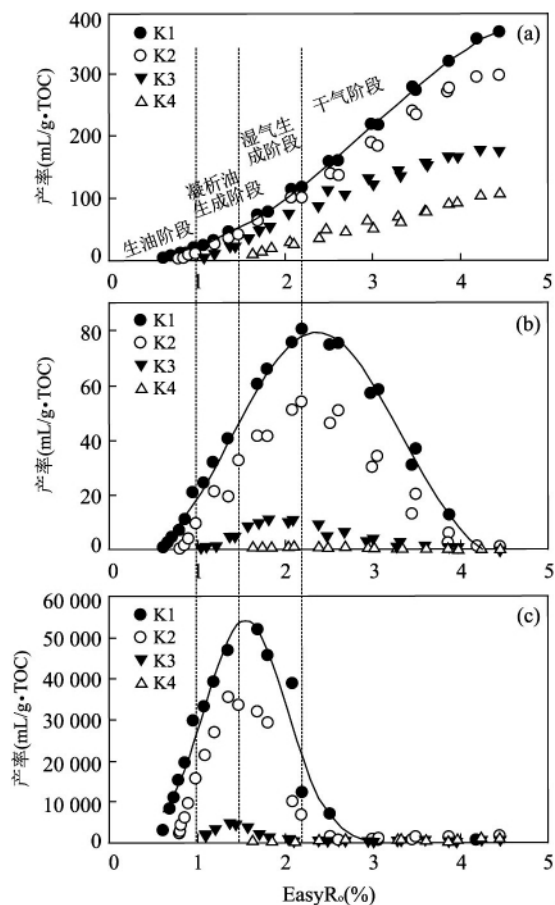


图 7 干酪根样品在热成熟过程中的气态烃产率  
Fig.7 Yield curves of gaseous hydrocarbons generated from artificially matured kerogen samples  
a. 甲烷; b. 乙烷; c. 丙烷

时发现, 随着干酪根的成熟度增高, 其产气能力逐渐降低; 以不同干酪根样品在 4.0%  $\text{EasyR}_o$  时的甲烷产率为例, K1、K2、K3、K4 的甲烷产率分别为 341.7、287.2、172.3、93.8  $\text{mL/g} \cdot \text{TOC}$ (图 8a). 另外, 在干酪根热演化程度达到 1.3%  $\text{EasyR}_o$  之前, 其甲烷产率增长较慢(图 8a). 以 K1 为例, 从 0.57%  $\text{EasyR}_o$  演化到 1.3%  $\text{EasyR}_o$ , 甲烷产率仅由 7.5  $\text{mL/g} \cdot \text{TOC}$  增加到 40.1  $\text{mL/g} \cdot \text{TOC}$ ; 此后, 随热演化程度的增高, 其甲烷产率持续增大至 4.0%  $\text{EasyR}_o$  时的 341.7  $\text{mL/g} \cdot \text{TOC}$ .

乙烷与丙烷的产生在较低成熟阶段已经开始, 在热成熟度分别约为 2.5%、2.1%  $\text{EasyR}_o$  时出现产率高峰, 然后逐渐开始裂解(图 8b, 8c). 这是由于在有机质裂解形成重烃气的过程中, 重烃气自身也会在高时裂解成碳原子数更少的甲烷气, 从而表现为先生成后裂解. 因此, 进入高演化阶段后, 烃类气体中以甲烷含量最高为特征,  $\text{C}_2^+$  气态烃产率均较低, 在热解最高温度时甲烷产率可占总气体产率的



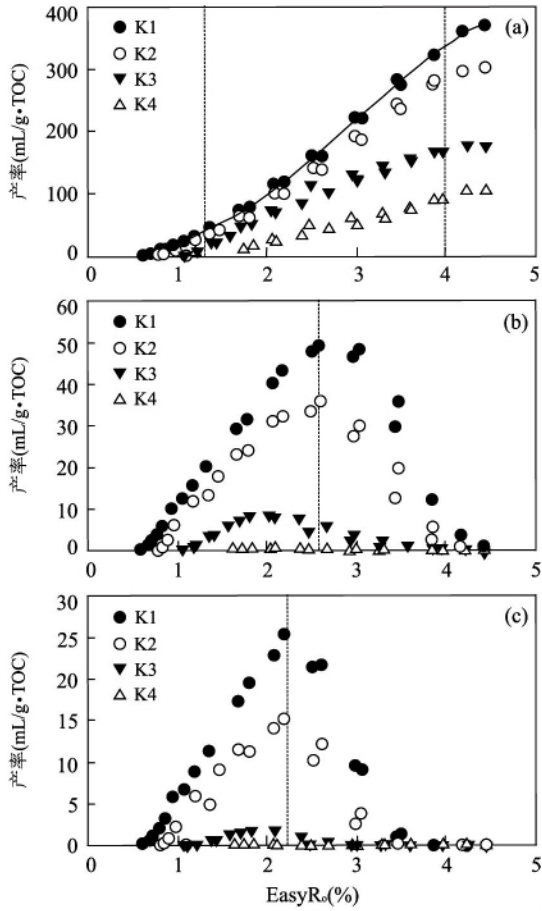


图 8 热模拟实验中不同成熟度干酪根气态烃产率

Fig. 8 Yield curves of gaseous hydrocarbons of kerogen samples with different maturity by pyrolysis experiments

a. 甲烷; b. 乙烷; c. 丙烷

60%以上.不同干酪根样品的乙烷和丙烷产率差别明显,以成熟度为 2.5% EasyR<sub>o</sub> 时为例, K1、K2、K3、K4 的最大乙烷产率分别为 49.5、39.0、6.9、0.8 mL/g · TOC.

熊永强等(2004)在测定 I 型干酪根在不同热演化阶段的残余率和残余部分的碳同位素组成时发现,随着热演化程度的增加,残余干酪根的 δ<sup>13</sup>C 呈现变重趋势,即使在热演化程度较高(R<sub>o</sub>>2.0%)时,其碳同位素仍然有接近 0.8‰的变化.因此,δ<sup>13</sup>C 可为气源岩生气母质的来源判识与评价提供同位素方面的依据.K4 代表了单一的干酪根母质在热成熟过程中的 δ<sup>13</sup>C 变化规律,K1 代表了沥青与干酪根裂解在热成熟过程中的叠加贡献(图 9).当干酪根样品成熟度小于 1.0% EasyR<sub>o</sub> 时,K1 与 K4 的 δ<sup>13</sup>C 变化规律非常接近,表明在这个阶段只有干酪根作为气态烃的母质进行热裂解;当干酪根热演化进入

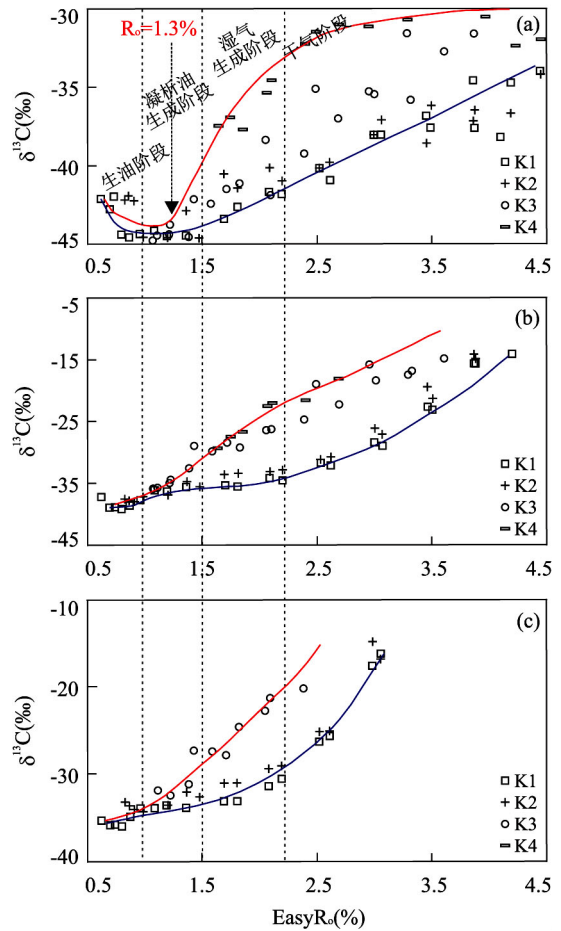


图 9 不同成熟度干酪根的碳同位素特征

Fig.9 Carbon isotope curves of kerogen samples with different maturity

a. 甲烷; b. 乙烷; c. 丙烷

凝析油生成阶段,K1 与 K4 开始表现出不同的碳同位素变化规律;当成熟度大于 1.3% EasyR<sub>o</sub> 时,沥青的叠加贡献开始出现.随着热成熟度增大,干酪根样品 δ<sup>13</sup>C 值差异逐渐变大,表现为与干酪根产沥青潜力线性相关,δ<sup>13</sup>C 值表现为 K4<K3<K2<K1.

3.1.3 干酪根的生气机理 天然气形成涉及到原油裂解和干酪根裂解两种来源(Berner and Faber, 1996).Dieckmann et al.(2006)根据封闭体系中液态烃生成趋势,采用数学计算方法获得原油裂解天然气数量,用总生气数量与之相减获得干酪根直接来源的天然气量.但是,此实验方法的原油裂解计算为数学近似方法,把抽提物按照原油的形式进行裂解计算,无形中会增加原油二次裂解天然气所占的比例而降低干酪根来源气的数量,从而低估了干酪根的产气贡献,特别在高一过成熟阶段.

本研究采用的 4 个不同成熟度干酪根样品在经过索氏抽提后进行热模拟实验,目的在于排除早期

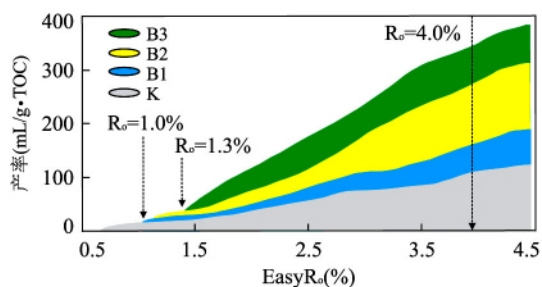


图 10 干酪根样品 K1 在热成熟过程中产生甲烷的来源  
Fig.10 Possible origins of methane during the maturation of original kerogen sample K1

干酪根裂解生成的沥青在热成熟过程中对气态烃产率的影响.由于沥青主要在  $1.0\%$  EasyRo 之后发生裂解,在此之前的甲烷产率被认为来自干酪根的初次裂解(图 8a).相对而言,由于干酪根样品 K4 已经到达生油窗结束、生气早期阶段,不再具备产生沥青的能力,其进一步裂解产生的甲烷主要来自干酪根的裂解.因此,干酪根在热成熟过程中对甲烷产率的贡献值 K,为 K1、K3 与 K4 叠加而成(图 10).

笔者使用差减法对高成熟度阶段的可溶有机质贡献进行计算.以干酪根 K1 与 K2 为例,两者在高成熟度阶段的甲烷产率差值,即为 K1 通过热演化作用到 K2 的过程中,样品中发生的干酪根裂解(K)与沥青(B)二次裂解的结果,以此类推.图 10 显示了干酪根中不同母质对甲烷产率的贡献.在成熟度小于  $1.0\%$  EasyRo 时,甲烷产率仅仅来自干酪根的初次裂解,在  $1.0\%$  EasyRo 时,干酪根甲烷产率为  $17.4 \text{ mL/g} \cdot \text{TOC}$ ;成熟度大于  $1.0\%$  EasyRo 后,沥青裂解开始产生贡献,沥青 B1 即为从  $0.57\%$  EasyRo (K1)热演化到  $0.8\%$  EasyRo (K2)过程中产生的可溶有机质,B2、B3 以此类推.因此,笔者把干酪根在生油窗中形成的可溶有机质分为三部分,代表了干酪根在不同成熟度产生的沥青,运用其对高一过成熟阶段甲烷产率的贡献进行母质贡献评价.

在成熟度为  $4.0\%$  EasyRo 时,干酪根中甲烷的产率由四部分组成: $15.7\%$  ( $55.8 \text{ mL/g} \cdot \text{TOC}$ )来自生油窗早期( $0.57\% \sim 0.8\%$  EasyRo)形成的沥青 B1 的二次裂解, $31.9\%$  ( $113.3 \text{ mL/g} \cdot \text{TOC}$ )来自生油高峰( $0.8\% \sim 1.0\%$  EasyRo)形成的沥青 B2 的二次裂解, $21.8\%$  ( $77.3 \text{ mL/g} \cdot \text{TOC}$ )来自生油窗晚期( $1.0\% \sim 1.3\%$  EasyRo)形成的沥青 B3 的二次裂解, $30.6\%$  ( $108.5 \text{ mL/g} \cdot \text{TOC}$ )由干酪根裂解(K)产生.因此,干酪根也是甲烷的主要母质.即使页岩在地质作用下,经历了早期热成熟过程中的排烃作

用,在进入到高一过成熟阶段后,干酪根基质仍然可以作为页岩的有效生气母质.

### 3.2 半开放体系下页岩气的生气机理与评价

半开放体系实验的目的是为了深入研究页岩在热成熟过程中不同程度的排烃作用对页岩残余生烃能力的影响.由于在热压模拟实验系统中的页岩存在不同程度的排烃作用,因而需要对不同成熟度页岩的产烃母质进行具体分析.如样品 S3,其成熟度在热压模拟实验系统已经达到  $1.3\%$  EasyRo,因此,S3 在黄金管—高压釜封闭体系中的气态烃生成能力即为  $1.3\%$  EasyRo 的干酪根与此阶段残余沥青(包括可溶与不可溶两部分)的叠加,以此类推页岩系列中其他成熟度样品的生烃能力.由于封闭体系中,页岩中气态烃生成能力均可以确定,沥青在黄金管体系中的生烃能力即为总的生烃能力与干酪根生烃能力的差值.

笔者使用差减法对每个成熟度阶段的沥青贡献进行计算.以页岩样品 S1 与 S2 为例,两者在高成熟度阶段的甲烷产率差值,即为 S1 通过热演化到 S2 的过程中,样品中发生的干酪根(K)初次裂解,残留沥青(RB, Residual Bitumen)二次裂解和在热压模拟系统中排出体系的沥青(EB, Expelled Bitumen)二次裂解的结果;不同成熟度页岩样品以此类推.图 11 显示了在黄金管—高压釜封闭体系中,页岩在热成熟过程中不同母质对甲烷产率的贡献.上述干酪根的生烃机理表明,在成熟度小于  $1.0\%$  EasyRo 时,甲烷产率仅仅来自干酪根的初次裂解,在  $1.0\%$  EasyRo 时,干酪根甲烷产率为  $17.4 \text{ mL/g} \cdot \text{TOC}$ ,即  $0.7 \text{ mL/g}$  页岩;成熟度大于  $1.0\%$  EasyRo 后,沥青的裂解也开始产生贡献,沥青 EB1 即为从  $0.7\%$  EasyRo (S1)热演化到  $1.0\%$  EasyRo (S2)过程中产

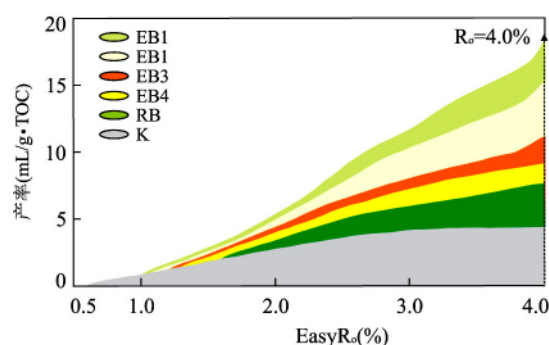


图 11 页岩样品 S1 在热成熟过程中产生甲烷的来源  
Fig.11 Possible origins of methane during the maturation of shale sample S1

生的可排沥青的生气贡献,EB2、EB3、EB4 以此类推.因此,成熟度为 0.7% EasyR<sub>o</sub> 的 S1 的甲烷产率可分成三部分,EB、RB 和 K,分别代表了页岩在不同热演化阶段产生的可排沥青、不可排的残留沥青、以及干酪根基质在演化过程中的生甲烷能力.笔者运用其在高一过成熟阶段甲烷产率特征,可以对生烃母质的贡献进行评价.

在热成熟度为 4.0% EasyR<sub>o</sub> 时,S1 的甲烷产率由三部分组成(图 11).首先,最大部分来自可排沥青 EB,其甲烷产率约为总产率的 57.6%,其中 16.3% (3.05 mL/g)来自生油高峰(0.7%~1.0% EasyR<sub>o</sub>)形成的可排沥青 EB1 的二次裂解,21.9% (4.09 mL/g)来自生油窗高峰后(1.0%~1.3% EasyR<sub>o</sub>)形成的可排沥青 EB2 的二次裂解,12.0% (2.24 mL/g)来自湿气阶段(1.3%~2.0% EasyR<sub>o</sub>)形成的可排沥青 B3 的二次裂解,仅 7.5% (1.40 mL/g)来自 2.0%~2.5% EasyR<sub>o</sub> 形成的可排沥青 EB4 的二次裂解.第二部分甲烷产率来自残留沥青 RB 的二次裂解,占比 19.6% (3.67 mL/g);由前文可知,成熟度大于 2.5% EasyR<sub>o</sub> 时,页岩中不可排沥青大量生烃,RB 的甲烷产率约为样品 S5 (2.5% EasyR<sub>o</sub>) 与 S6 (3.0% EasyR<sub>o</sub>) 的甲烷产率差值.第三部分,22.7% (4.25 mL/g) 的甲烷产率来自干酪根(K)的裂解.

综上,即使页岩在地质作用下,经历了早期热成熟过程中的排烃作用,页岩在进入到高过成熟阶段后,残留沥青 RB 和干酪根基质 K 仍然具有一定的甲烷生成能力.另外需要特别说明,由于实际的地质演化与模拟实验存在一定的差异,模拟实验条件下可排沥青的甲烷贡献量应高于实际地质条件.

### 3.3 页岩晚期生气机理

在成熟度小于 1.3% EasyR<sub>o</sub> 时,S1 与 K1 的甲烷生成能力非常接近;在成熟度大于 1.3% EasyR<sub>o</sub> 时,K1 呈现略低的甲烷产率,S1 与 R 的甲烷产率依然十分一致(图 12).说明在成熟度为 0.57%~0.70% EasyR<sub>o</sub> 的生油窗早期阶段,排烃作用不强,基本上不会明显影响页岩的后期生气潜力,因此 R 和半开放体系下制备的成熟度为 0.7% EasyR<sub>o</sub> 的 S1 有着相同的产甲烷潜力.抽提后的干酪根样品可能在制备过程中造成酸溶有机质(Pan *et al.*, 2000)和原岩中可抽提有机组分的损失,从而降低了干酪根组分的后期生气潜力.在高过成熟时期,这些缺失有机质的生气贡献可用差减法,即通过原岩与抽提后干酪根的产气曲线间的差值得到.在 4.0%

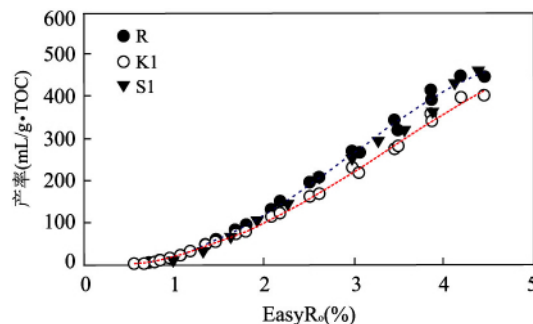


图 12 黄金管封闭体系中不同热模拟样品的甲烷产率对比  
Fig.12 Yield curves of methane generated from different samples in an anhydrous closed pyrolysis system

EasyR<sub>o</sub> 时,干酪根损失的这部分有机质的贡献量为原岩 R 甲烷产率(412.1 mL/g·TOC)与干酪根 K1 甲烷产率(360.1 mL/g·TOC)的差值(52 mL/g·TOC),约为原岩甲烷产率的 12%.这个结果表明,生油高峰前(<0.7% EasyR<sub>o</sub>)原岩中存在的可溶有机质对原岩生气的贡献主要发生在过成熟阶段(2.0%~3.0% EasyR<sub>o</sub>),最大贡献量约为 50 mL/g·TOC.

对比结果显示,干酪根样品 K2、K3、K4 在黄金管热模拟实验过程中普遍具有相对低的甲烷产率(图 13),与页岩样品 S1、S2、S3 的偏差主要在 1.3% EasyR<sub>o</sub> 时开始出现,且随着热演化程度的增加,甲烷产率的差值逐渐增大.以成熟度为 1.0% EasyR<sub>o</sub> 的样品 S2 与 K3 为例,在热模拟成熟度为 1.3% EasyR<sub>o</sub> 时,甲烷产率分别为 19.8、22.2 mL/g·TOC,产率差值不大;表明生油阶段的排烃作用并不影响 1.3% EasyR<sub>o</sub> 之前的油伴生气的产率,主要改变高一过成熟阶段裂解气的产率.K3 在成熟度大于 3.0% EasyR<sub>o</sub> 时甲烷产率开始放慢,表明干酪根中产气母质变少或产气能力降低,S2 仍保持较高的产甲烷能力,造成其甲烷产率差值进一步加大.在热演化程度达到 4.0% EasyR<sub>o</sub> 时,K3 甲烷产率为 168.2 mL/g·TOC,明显低于 S2 的甲烷产率 284.0 mL/g·TOC,差值约为 115.8 mL/g·TOC.

在黄金管体系热模拟过程中,S1 的甲烷产率最高,为 12.9~397.5 mL/g·TOC;K2 的甲烷产率为 1.0~281.1 mL/g·TOC,与 S1 的最高甲烷产率相差 116.4 mL/g·TOC;S2 的甲烷产率为 5.38~284.9 mL/g·TOC, K3 的最大甲烷产率为 169.3 mL/g·TOC,两者最高甲烷产率相差 115.6 mL/g·TOC;S3 的最大甲烷产率为 217.0 mL/g·TOC,与 K4 的最大甲烷产率



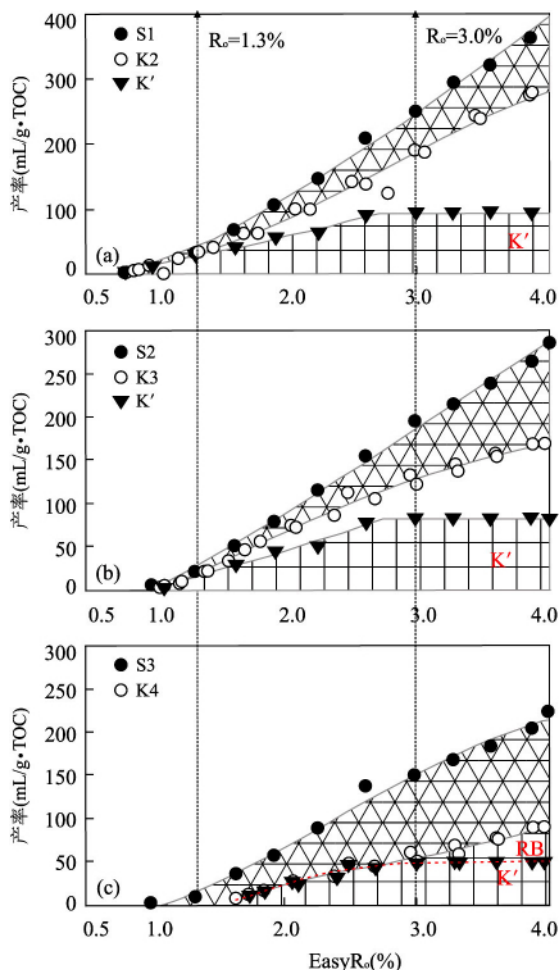


图 13 黄金管封闭体系中不同热模拟样品的甲烷产率曲线  
Fig.13 Yield curves of methane generated from samples by pyrolysis experiments in sealed gold tubes

图 a、b 中 K' 成熟度分别为 0.7% EasyR<sub>0</sub>、1.0% EasyR<sub>0</sub>。

92.4 mL/g · TOC 相差 124.6 mL/g · TOC。由此可见,对于相同成熟度样品的甲烷产率,热压模拟页岩样品显著高于封闭体系中干酪根样品;随着模拟样品成熟度的变化,样品在两类体系中的最大甲烷产率间的差值几乎保持不变,约为 120 mL/g · TOC。造成这一现象的原因,需要从甲烷的母质来源进行分析,主要为两个方面。第一,半开放体系中的页岩样品在热压模拟过程中经过了排烃作用,因此笔者对其在黄金管体系中的产烃总量(Q)有贡献的母质进行分类,包括干酪根初次裂解(Q1)、热演化过程中新产生沥青的二次裂解(Q2)、以及半封闭体系中残留沥青的二次裂解(Q3)。另一方面,封闭体系中的样品均经过了( $V_{\text{二氯甲烷}}:V_{\text{甲醇}}=93:7$ )抽提过程,自由态束缚态的油气组分都被萃取(Pan *et al.*, 2000),其在热模拟过程中的产烃贡献也就相应地被排除;相应地,热演化过程中的产烃总量(Q\*)包括

干酪根初次裂解的生烃量(Q1\*)以及热演化过程中新产生沥青的二次裂解(Q2\*)。另外,由于两种样品的热成熟实验条件不同,页岩样品处于半封闭体系时甲烷在生成的同时发生迁移,产气过程的化学反应持续进行,而当样品处于封闭体系时,所产生的甲烷达到一定量时则会使体系内化学反应达到平衡,可能会抑制反应的进一步进行。

沥青生烃活化能分布范围比干酪根小,但沥青生烃活化能高于干酪根,因此沥青的裂解气时间晚于干酪根(Dieckmann *et al.*, 1998),残留沥青主生气期也就晚于干酪根降解阶段。由于干酪根在 3.0% EasyR<sub>0</sub> 已经达到生气死亡线(图 12c),K4(1.3% EasyR<sub>0</sub>)在大于 3.0% EasyR<sub>0</sub> 之后的生气母质应该是干酪根样品中 RB 组分。因此,真正代表干酪根在热成熟过程中生气贡献的 K 为虚线以下的部分。

如图 13 所示,成熟度相同时,代表半开放体系的人工熟化样品 S1、S2 和 S3 的甲烷产率显著高于代表封闭体系的热成熟样品 K2、K3 和 K4,也就意味着  $Q > Q^*$ ,即  $Q_1 + Q_2 + Q_3 > Q_1^* + Q_2^*$ 。

两者的差值即为图中两条产率曲线之间的阴影部分。对于同一样品,干酪根初次裂解的生气贡献应该是相同的,即  $K' = Q_1 = Q_1^*$ 。假定页岩和干酪根具有相同的产沥青率,即  $Q_2 = Q_2^*$ ,那么造成  $Q^*$  在高演化条件下产气效率变低的原因在于 Q3,即不同演化阶段残留在页岩中的沥青组分可能在特定成熟阶段与干酪根发生聚合反应,形成相对稳定的结构,在过成熟阶段裂解生气,成为页岩的主要生气母质。K2、K3 和 K4 由于不具备这部分母质贡献,在高演化阶段甲烷产率增加较慢,曲线变平缓。另外,相同的差值表明 Q3 的贡献可能是一定的,与生烃阶段或效率无关。

因此,实验结果被应用到地质条件下时候,需要结合研究区的埋藏史、构造史和热史等,对富有机质页岩的生烃史进行恢复的同时,要考虑生油高峰时的排烃作用可能会减少可溶沥青组分对页岩晚期生气的贡献;但它们不会改变干酪根和残留沥青晚期的生气能力,这两部分仍有可能成为我国高一过成熟页岩的主要生气母质。

图 14 显示,干酪根样品 K2、K3、K4 在黄金管热模拟实验过程中普遍具有较低的乙烷产率,气态烃 C<sup>2+</sup> 产率均在 2.2% EasyR<sub>0</sub> 左右达到最大值。S1 的气态烃 C<sup>2+</sup> 产率最高,为 87.3 mL/g · TOC;K2 的最大气态烃 C<sup>2+</sup> 产率为 53.9 mL/g · TOC,与前者差值(33.4 mL/g · TOC)为 S1 最大产率的

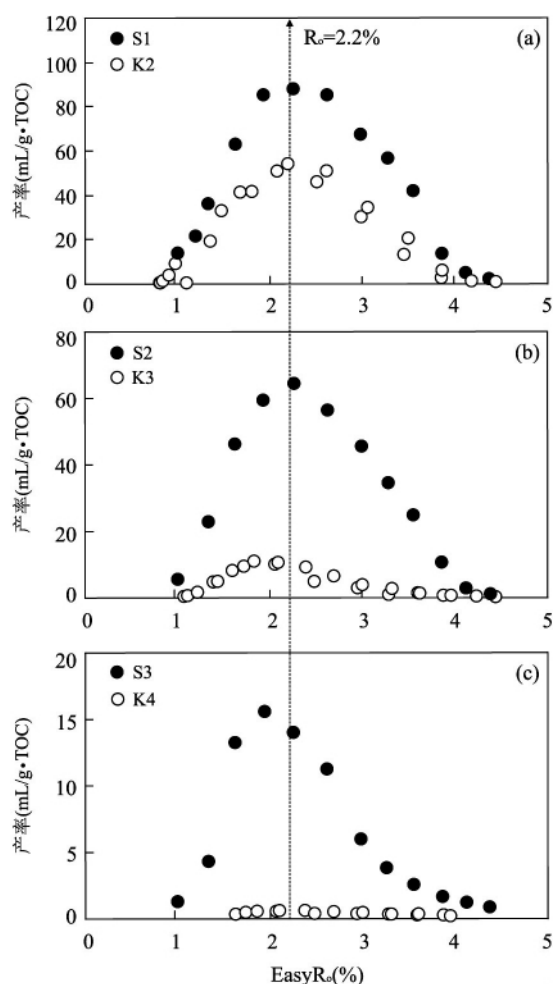


图 14 黄金管封闭体系中样品的气态重烃 ( $C_2 \sim C_5$ ) 产率曲线

Fig.14 Yield curves of gaseous hydrocarbons ( $C_2 \sim C_5$ ) generated from samples by pyrolysis experiments in sealed gold tubes

38.3%；S2、K3 的最大气态烃  $C_2^+$  产率为 64.2、11.5 mL/g · TOC，差值 (52.7 mL/g · TOC) 为 S2 最大产率的 82.1%；S3 的最大气态烃  $C_2^+$  产率为 15.0 mL/g · TOC，与 K4 的最大产率 (1.1 mL/g · TOC) 相差 92.7%。综上，随着模拟样品成熟度的增加，页岩样品 S 与干酪根样品 K 的气态重烃产率差距变大。笔者推测  $C_2 \sim C_5$  气态烃可能主要来自可溶有机质的二次裂解；抽提后干酪根样品由于缺少可溶有机质的贡献，在热成熟过程中生成沥青能力较低，二次裂解较少，因此其与半开放体系人工熟化的页岩相比，生成重烃的母质较少。

## 4 结论

(1) 在热模拟实验中，全岩样品可能更能反映有

机质的实际演化过程，但干酪根的实验结果有助于认识热演化过程中的生气机理。全岩和干酪根的对比实验表明，全岩样品的气态烃产率比干酪根高；全岩和干酪根裂解的  $C_6 \sim C_{12}$  轻烃产物中干酪根具有相对较高的非芳烃类，全岩具有较高的轻芳烃组分。

(2) 根据干酪根烃类演化过程笔者将甲烷的生成分为四个阶段，生油 (小于 1.0% Easy $R_o$ )、凝析油生成 (1.0% ~ 1.5% Easy $R_o$ )、湿气生成 (1.5% ~ 2.2% Easy $R_o$ ) 和干气生成阶段 (大于 2.2% Easy $R_o$ )。

(3) 经过早期排烃作用的页岩样品仍具有一定的产气能力，热成熟度  $R_o$  值为 3.0% 是干酪根初次裂解的生气死亡线，产气能力下降衰竭至初期产气能力的 1% 以下。页岩中甲烷的产率主要由干酪根、可排沥青与残余沥青裂解三部分形成。其中最大甲烷产率中 22.7% 来自干酪根的初次裂解，19.6% 来自残留沥青的二次裂解，57.6% 来自可排沥青的二次裂解；最大甲烷产率中的可排沥青的贡献按热演化阶段分为四个部分，16.3% 来自生油高峰 (0.7% ~ 1.0% Easy $R_o$ ) 形成的可排沥青，21.9% 来自生油窗后 (1.0% ~ 1.3% Easy $R_o$ ) 形成的沥青 EB2，12.0% 来自湿气阶段 (1.3% ~ 2.0% Easy $R_o$ ) 形成的沥青 EB3，7.5% 来自 2.0% ~ 2.5% Easy $R_o$  形成的沥青 EB4。

(4) 页岩在低成熟度阶段 (0.57% ~ 0.7% Easy $R_o$ ) 排烃作用不强烈，且对高一过成熟阶段页岩的产气能力没有明显影响。经历排烃作用后的页岩体系中仍有大量可溶沥青 (自由态和束缚态的油气组分)，在高一过成熟阶段可以通过与干酪根、不可溶沥青的相互作用，成为主要的页岩生气母质。

致谢：在研究过程中，衷心感谢刘金钟老师、卢家烂老师的帮助和指导；另外特别感谢评审过程中各位评审专家们和编辑的建议和指导！

## References

- Basim, F., Harold, W., Gary, A., 2004. Gas Potential of Selected Shale Formations in the Western Canadian Sedimentary Basin. *Canadian Resources*, 10(1): 21–25.
- Behar, F., Jarvie, D.M., 2013. Compositional Modeling of Gas Generation from Two Shale Gas Resource Systems: Barnett Shale (United States) and Posidonia Shale (Germany). *AAPG Memoir*, 103: 25–44.
- Behar, F., Vandenbroucke, M., Tang, Y., et al., 1997. Thermal Cracking of Kerogen in Open and Closed Systems: Determination of Kinetic Parameters and Stoichiometric Coefficients for Oil and Gas Generation. *Organic Geo-*



- chemistry*, 26(5-6): 321-339. doi: 10.1016/s0146-6380(97)00014-4
- Berner, U., Faber, E., 1996. Empirical Carbon Isotope/Maturity Relationships for Gases from Algal Kerogens and Terrigenous Organic Matter, Based on Dry, Open-System Pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 24(10-11): 947-955. doi: 10.1016/s0146-6380(96)00090-3
- Chen, J.P., Zhao, W.Z., Xiao, Z.M., et al., 2007. A Discussion on the Upper Limit of Maturity for Gas Generation by Marine Kerogens and the Utmost of Gas Generative Potential: Taking the Study on the Tarim Basin as an Example. *Chinese Science Bulletin*, 52(S1): 95-100 (in Chinese with English abstract).
- Chen, Z.F., Zhai X.X., 1997. Formation Mechanism of Conventional Crudes in Northern Tarim Basin. *Experimental Petroleum Geology*, 19(1): 52-58 (in Chinese with English abstract).
- Curtis, J.B., 2002. Fractured Shale-Gas Systems. *AAPG Bulletin*, 86(11): 1921-1938. doi: 10.1306/61eaddb-173e-11d7-8645000102c1865d
- Dieckmann, V., Ondrak, R., Cramer, B., et al., 2006. Deep Basin Gas: New Insights from Kinetic Modelling and Isotopic Fractionation in Deep-Formed Gas Precursors. *Marine and Petroleum Geology*, 23(2): 183-199. doi: 10.1016/j.marpetgeo.2005.08.002
- Dieckmann, V., Schenk, H.J., Horsfield, B., et al., 1998. Kinetics of Petroleum Generation and Cracking by Programmed-Temperature Closed-System Pyrolysis of Torarcian Shales. *Fuel*, 77(1-2): 23-31. doi: 10.1016/s0016-2361(97)00165-8
- Ding, X.J., Liu, G.D., Huang, Z.L., et al., 2016. Controlling Function of Organic Matter Supply and Preservation on Formation of Source Rocks. *Earth Science*, 41(5): 832-842 (in Chinese with English abstract).
- Dong, D.Z., Cheng, K.M., Wang, Y.M., et al., 2010. Forming Conditions and Characteristics of Shale Gas in the Lower Paleozoic of the Upper Yangtze Region, China. *Oil & Gas Geology*, 31(3): 288-299, 308 (in Chinese with English abstract).
- Fang, C.C., Xiong, Y.Q., Liang, Q.Y., et al., 2012. Variation in Abundance and Distribution of Diamondoids during Oil Cracking. *Organic Geochemistry*, 47: 1-8. doi: 10.1016/j.orggeochem.2012.03.003
- Geng, A.S., Liao, Z.W., 2002. Kinetic Studies of Asphaltene Pyrolyses and Their Geochemical Applications. *Applied Geochemistry*, 17(12): 1529-1541. doi: 10.1016/s0883-2927(02)00053-7
- Hill, R.J., Zhang, E., Katz, B.J., et al., 2007. Modeling of Gas Generation from the Barnett Shale, Fort Worth Basin, Texas. *AAPG Bulletin*, 91(4): 501-521. doi: 10.1306/12060606063
- Jarvie, D.M., Hill, R.J., Ruble, T.E., et al., 2007. Unconventional Shale-Gas Systems: The Mississippian Barnett Shale of North-Central Texas as One Model for Thermogenic Shale-Gas Assessment. *AAPG Bulletin*, 91(4): 475-499. doi: 10.1306/12190606068
- Li, S.F., Wang, S.L., Bi, J.X., et al., 2016. Characteristics of Xujiatahe Formation Source Rock and Process of Hydrocarbon-Generation Evolution in Puguang Area. *Earth Science*, 41(5): 843-852 (in Chinese with English abstract).
- Liao, Y.H., Geng, A.S., Liu, D.H., et al., 2007. Carbon Isotopic Fractionation Effect Caused by Maturity during the Generation of Coal-Pyrolysis Hydrocarbons. *Petroleum Geology and Experiment*, 29(6): 583-588 (in Chinese with English abstract).
- Liu, J.Z., Tang, Y.C., 1998. Kinetics of Early Methane Generation from Green River Shale. *Chinese Science Bulletin*, 43(11): 1187-1191 (in Chinese with English abstract).
- Lu, J.L., Fu, J.M., Zhang, H.Z., et al., 1991. Study on Simulation of Natural Gas Migration in Different Conditions. *Oil & Gas Geology*, 12(2): 153-160 (in Chinese with English abstract).
- Nie, H.K., Tang, X., Bian, R.K., 2009. Controlling Factors for Shale Gas Accumulation and Prediction of Potential Development Area in Shale Gas Reservoir of South China. *Acta Petrolei Sinica*, 30(4): 484-491 (in Chinese with English abstract).
- Pan, C.C., Fu, J.M., Sheng, G.Y., 2000. Sequential Extraction and Compositional Analysis of Oil-Bearing Fluid Inclusions in Reservoir Rocks from Kuche Depression, Tarim Basin. *Chinese Science Bulletin*, 45(1): 60-66. doi: 10.1007/bf02893786
- Peters, K.E., Moldowan, J.M., 1993. The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. Prentice Hall, Englewood Cliffs.
- Seewald, J.S., Seyfried, W.E., Thornton, E.C., 1990. Organic-Rich Sediment Alteration: An Experimental and Theoretical Study at Elevated Temperatures and Pressures. *Applied Geochemistry*, 5(1): 193-209. doi: 10.1016/0883-2927(90)90048-A
- Shuai, Y.H., Zou, Y.R., Peng, P.G., 2003. Kinetics Modeling of Stable Carbon Isotopes of Coal-Generated Methane and Its Significance for Gases Accumulation in the Kuqa Depression, Tarim Basin. *Geochimica*, 32(5): 469-475 (in Chinese with English abstract).
- Sweeney, J.J., Burnham, A.K., 1990. Evaluation of a Simple

- Model of Vitrinite Reflectance Based on Chemical Kinetics (1). *AAPG Bulletin*, 74(10): 1559–1570. doi: 10.1306/0c9b251f-1710-11d7-8645000102c1865d
- Tang, Y., Behar, F., 1995. Rate Constants of N-Alkanes Generation from Type II Kerogen in Open and Closed Pyrolysis Systems. *Energy & Fuels*, 9(3): 507–512. doi: 10.1021/ef00051a016
- Ungerer, P., Pelet, R., 1987. Extrapolation of the Kinetics of Oil and Gas Formation from Laboratory Experiments to Sedimentary Basins. *Nature*, 327(6117): 52–54. doi: 10.1038/327052a0
- Wang, Z. Y., Zhao, C. Y., Cheng, K. M., et al., 1997. Contributors and Potential of Hydrocarbon Generation of Source Rocks by Solid-State  $^{13}\text{C}$  NMR Spectroscopy. *Chinese Science Bulletin*, 42(5): 508–510 (in Chinese with English abstract).
- Xia, X. Y., Chen, J., Braun, R., et al., 2013. Isotopic Reversals with Respect to Maturity Trends Due to Mixing of Primary and Secondary Products in Source Rocks. *Chemical Geology*, 339: 205–212. doi: 10.1016/j.chemgeo.2012.07.025
- Xiong, Y. Q., Geng, A. S., Liu, J. Z., et al., 2002. Kinetic Simulating Experiment Combined with GC-RMS Analysis: Application to Identification of Effective Gas Source Rock. *Geochimica*, 31(1): 21–25 (in Chinese with English abstract).
- Xiong, Y. Q., Geng, A. S., Zhang, Z. H., et al., 2004. Formation Mechanism of Oil-Formed Gas and Hydrocarbon Generation Potential Restoration of Its Source Rocks. *Natural Gas Industry*, 24(2): 11–13 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, J. C., Jin, Z. Y., Yuan, M. S., 2004. Reservoiring Mechanism of Shale Gas and Its Distribution. *Natural Gas Industry*, 24(7): 15–18 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, J. C., Xue, H., Zhang, D. M., et al., 2003. Shale Gas and Its Accumulation Mechanism. *Geoscience*, 17(4): 466 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, S. C., Zhang, B. M., Bian, L. Z., et al., 2007. The Xiamaling Oil Shale Generated through Rhodophyta over 800 Ma Ago. *Science in China (Series D)*, 37(5): 636–643 (in Chinese with English abstract).
- Zou, C. N., Dong, D. Z., Wang, S. J., et al., 2010. Geological Characteristics and Resource Potential of Shale Gas in China. *Petroleum Exploration and Development*, 37(6): 641–653. doi: 10.1016/s1876-3804(11)60001-3
- ### 附中文参考文献
- 陈建平, 赵文智, 王招明, 等, 2007. 海相干酪根天然气生成成熟度上限与生气潜力极限探讨——以塔里木盆地研究为例. *科学通报*, 52(S1): 95–100.
- 陈正辅, 翟晓先, 1997. 塔里木盆地北部常规原油形成机制. *石油实验地质*, 19(1): 52–58.
- 丁修建, 柳广弟, 黄志龙, 等, 2016. 有机质供给和保存在烃源岩形成中的控制作用. *地球科学*, 41(5): 832–842.
- 董大忠, 程克明, 王玉满, 等, 2010. 中国上扬子区下古生界页岩气形成条件及特征. *石油与天然气地质*, 31(3): 288–299, 308.
- 李松峰, 王生朗, 毕建霞, 等, 2016. 普光地区须家河组烃源岩特征及成烃演化过程. *地球科学*, 41(5): 843–852.
- 廖玉宏, 耿安松, 刘德汉, 等, 2007. 煤生烃过程中成熟度引起的碳同位素分馏效应. *石油实验地质*, 29(6): 583–588.
- 刘金钟, 唐永春, 1998. 用干酪根生烃动力学方法预测甲烷生成量之一例. *科学通报*, 43(11): 1187–1191.
- 卢家烂, 傅家谟, 张惠之, 等, 1991. 不同条件下天然气运移影响的模拟实验研究. *石油与天然气地质*, 12(2): 153–160.
- 聂海宽, 唐玄, 边瑞康, 2009. 页岩气成藏控制因素及中国南方页岩气发育有利区预测. *石油学报*, 30(4): 484–491.
- 帅燕华, 邹艳荣, 彭平安, 2003. 塔里木盆地库车坳陷煤成气甲烷碳同位素动力学研究及其成藏意义. *地球化学*, 32(5): 469–475.
- 王兆云, 赵长毅, 程克明, 等, 1997. 应用固体 $^{13}\text{C}$ 核磁共振波谱研究源岩生烃贡献组分及评价源岩生烃潜力. *科学通报*, 42(5): 508–510.
- 熊永强, 耿安松, 刘金钟, 等, 2002. 生烃动力学模拟实验结合GC-RMS测定在有效气源岩判别中的应用. *地球化学*, 31(1): 21–25.
- 熊永强, 耿安松, 张海祖, 等, 2004. 油型气的形成机理及其源岩生烃潜力恢复. *天然气工业*, 24(2): 11–13.
- 张金川, 金之钧, 袁明生, 2004. 页岩气成藏机理和分布. *天然气工业*, 24(7): 15–18.
- 张金川, 薛会, 张德明, 等, 2003. 页岩气及其成藏机理. *现代地质*, 17(4): 466.
- 张水昌, 张宝民, 边立曾, 等, 2007. 8亿多年前由红藻堆积而成的下马岭组油页岩. *中国科学(D辑)*, 37(5): 636–643.