

文章编号: 1000-0747(2020)04-0723-07 DOI: 10.11698/PED.2020.04.08

# 煤系烃源岩高一过成熟阶段生气模拟实验及地质意义

高金亮, 倪云燕, 李伟, 袁懿琳

(中国石油勘探开发研究院, 北京 100083)

基金项目: 国家自然科学基金(41472120)

**摘要:** 通过高温高压条件下有机质热模拟生烃实验探究水对于腐殖型有机质高一过成熟阶段生气特征的影响。实验结果表明, 水对有机质热解生气特征的影响受有机质成熟度控制, 过成熟条件下水对腐殖型有机质热解生气具有显著的促进作用, 能够有效提高烃类气体产率。高一过成熟煤成气氢同位素组成主要受烃源岩成熟度控制, 但受水的影响显著。中国高一过成熟煤系烃源岩广布, 若地质条件下地层水能够参与有机质高一过成熟阶段的热解生烃反应, 将大大提高深层煤系烃源岩的生气能力, 从而提高深层煤成气资源潜力。图3表1参34

**关键词:** 煤系烃源岩; 高一过成熟; 煤成气; 热模拟实验

**中图分类号:** TE122.1 **文献标识码:** A

## Pyrolysis of coal measure source rocks at highly to over mature stage and its geological implications

GAO Jinliang, NI Yunyan, LI Wei, YUAN Yilin

(Research Institute of Petroleum Exploration &amp; Development, PetroChina, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The influence of water on gas generation from humic type organic matter at highly to over mature stage was investigated with thermal simulation experiments at high temperature and pressure. The result of the experiments indicates that the effect of water on gas generation was controlled by the thermal maturity of organic matter. Water could enhance gas generation and increase hydrocarbon gas yields significantly at over mature stage of humic type organic matter. Hydrogen isotopic compositions of coal-derived gases generated at highly to over mature stage were mainly controlled by thermal maturity of source rocks, but also affected by formation water. Highly and over mature coal measure source rocks are widely distributed in China. The hydrocarbon gas generation capacity of coal measure source rocks and resources potential of coal-derived gases in deep formations would be significantly enhanced assuming that formation water could be involved in the thermal cracking of highly to over mature organic matter in real geological settings.

**Key words:** coal measure source rocks; high-over maturation; coal-derived gas; thermal simulation experiment

引用: 高金亮, 倪云燕, 李伟, 等. 煤系烃源岩高一过成熟阶段生气模拟实验及地质意义[J]. 石油勘探与开发, 2020, 47(4): 723-729.

GAO Jinliang, NI Yunyan, LI Wei, et al. Pyrolysis of coal measure source rocks at highly to over mature stage and its geological implications[J]. Petroleum Exploration and Development, 2020, 47(4): 723-729.

## 0 引言

煤成气在中国天然气工业中占有重要地位, 截至2018年底, 煤成气占全国天然气累计探明储量的60.1%, 煤成大气田占全国天然气总产量的50.93%<sup>[1-2]</sup>。除中浅层中—低成熟度煤成气外, 中国深层高一过成熟煤成气资源丰富, 如塔里木盆地库车坳陷克拉2大气田、松辽盆地徐家围子断陷徐深气田及新近发现的鄂尔多斯盆地西南部庆阳大气田等<sup>[3]</sup>。然而, 目前中国对于高一过成熟煤成气成因理论的认识相对不足, 一定程度上制约了深层高一过成熟煤成气资源潜力评价

工作<sup>[4]</sup>。近年来, 有机—无机复合生烃理论在学术界引起广泛关注, 水、无机矿物等在有机质生、排烃过程中的作用日渐受到重视<sup>[5-14]</sup>。其中水由于含氢、能够作为有机质生烃的潜在氢源而备受关注<sup>[6, 14-19]</sup>。部分学者研究发现, 水能够参与有机质热解反应, 在有机质热解生烃过程中提供氢源, 并促进液态饱和烃的生成<sup>[16-18]</sup>。目前, 水对石油生成的促进作用已经受到学术界的广泛认可, 而关于水在天然气形成过程中作用的研究则较为薄弱<sup>[20-21]</sup>, 部分学者通过模拟实验发现, 水对于有机质中—高成熟度阶段烃类气体生成具有抑制作用<sup>[6, 16-18]</sup>; 王晓峰等<sup>[15, 20, 22]</sup>发现水对于腐殖型有

机质中—高成熟阶段烃类气体产率无显著影响。总体而言,前人实验结果显示,水对于有机质中—高成熟阶段的烃类气体生成未表现出类似于液态烃的促进作用。前人主要关注水对于有机质中—高成熟阶段生气特征的影响,对有机质过成熟阶段水对于天然气生成的意义鲜有涉及。高一过成熟煤系烃源岩受有机质类型及成熟度控制,表现为富碳贫氢特征,而深层的水中含氢;因此,地层水对于高一过成熟煤系烃源岩生烃意义尤为明显。明确水对高一过成熟煤系烃源岩生气特征的影响,对于认识深层高一过成熟煤成气成因、评价深层煤成气资源潜力具有重要意义。因此,本文通过高温、高压条件下热模拟生烃实验,探究水对于腐殖型有机质高一过成熟阶段生气过程及产物特征的影响,明确水对于深层高一过成熟煤成气形成与演化的意义。

## 1 样品及实验方法

### 1.1 实验样品

本文实验样品采自松辽盆地白垩统沙河子组,沙河子组煤系地层是松辽盆地深层天然气的主要烃源岩,样品镜质体反射率( $R_o$ )为0.62%,总有机碳含量(TOC)为63.6%,游离烃含量为0.92 mg/g,热解烃含量为120 mg/g,热解二氧化碳含量为3.6 mg/g,最大热解峰温为422 °C,氢指数为187 mg/g,氧指数为6 mg/g。

煤本身含有一定量的游离水和结晶水,为减少煤样自身水分对实验的影响,实验前将煤样碎至粒径0.12 mm以下,并置于100 °C烘箱中干燥2 h以去除煤样内游离水分。实验采用的水样为购自中国地质科学院的H-O同位素标准物质(编号:GBW(E)070016), $\delta^2\text{H}$ 值为-4.8‰。

### 1.2 热解实验方法

生烃模拟实验利用中国石油勘探开发研究院石油地质实验研究中心的黄金管热模拟生烃装置完成。实验分为有水和无水两组。将烃源岩样品分别在有水和无水条件下恒温恒压加热72 h,压力统一设定为40 MPa以模拟地层高压环境,加热温度依次设定为400,430,450,500,550 °C,以模拟岩层高成熟环境。加热完成后通过相同温度(相同成熟度)下有水和无水热解产物产率及特征的对比来探讨高一过成熟阶段水对腐殖型有机质生气特征的影响。

热解实验过程主要包括制管、装样、封管、检漏和加热。首先制作长50 mm、外径5.5 mm、壁厚0.5 mm统一规格的黄金管若干,将黄金管一端利用氩弧焊进

行焊封。然后将一定质量的烃源岩样品装入黄金管内,对于有水组实验,烃源岩加入后,再加入标准水。而后利用氩气将黄金管内的空气排出,并利用氩弧焊对黄金管开口一端进行焊封。之后将焊好的黄金管完全浸于80 °C热水中,观察封口处有无气泡冒出,若无气泡冒出,表明焊封效果良好。最后将装有样品的黄金管放入高压釜中进行加热,同一温度点的有水和无水两支黄金管装入同一个釜中,以保证热解条件一致性。利用高压水泵保持体系压力为40 MPa,高压釜中温度从室温开始以20 °C/h的升温速率升至设定温度点后恒温加热72 h,加热完成后利用循环冷水将釜内温度迅速降至室温,并将黄金管取出待测。

将黄金管置于固定体积的不锈钢圆筒中(见图1),圆筒封闭后利用真空泵抽至近真空状态,并记录体系压力 $p_1$ ( $p_1$ 小于 $1 \times 10^{-9}$  Pa),然后将黄金管刺破,气体释放使得体系中压力升至 $p_2$ ,利用(1)式计算热解生成的气体总量 $V^{[23]}$ :

$$V = (p_2 - p_1) \frac{V_0}{p_0} \quad (1)$$

式中  $V_0$ ——体系总体积,  $\text{cm}^3$ ;  $p_1, p_2$ ——体系压力, Pa;  $V$ ——热解生成的气体总量,  $\text{cm}^3$ ;  $p_0$ ——大气压, Pa。

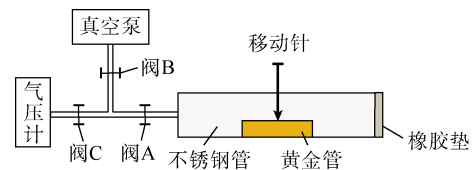


图1 生烃模拟实验气态产物收集装置示意图

确定热解生成的气体总量后,从封闭体系中抽取热解气体进行成分及碳、氢同位素组成的分析。成分分析在Agilent 7890N型气相色谱仪上进行,由外标法进行标定,Poraplot Q型色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25  $\mu\text{m}$ ),氦气作载气。分析误差小于1%。碳同位素组成分析采用Isochrom II型GC-IRMS同位素质谱仪, Poraplot Q型色谱柱,氦气作为载气,3次分析误差在0.3‰以内。氢同位素组成分析采用GC/TC/IRMS技术,质谱仪为MAT 253,气体组分利用HP-PLOT Q(30 m×0.32 mm×20  $\mu\text{m}$ )色谱柱进行分离,氦气作为载气,3次分析误差在3‰以内。

## 2 实验结果

### 2.1 气态产物产率特征

煤系烃源岩在有水和无水条件下的模拟生烃实验中,热解产物化学组成较为相似,以烃类气体和 $\text{CO}_2$

为主,含有少量 H<sub>2</sub>,低温段热解过程中有极少量的 H<sub>2</sub>S 产出(见表1)。烃类气体以甲烷为主,甲烷产率在有水和无水实验组均随着模拟实验温度的升高而不断升高(见图2a),指示随烃源岩成熟度的升高甲烷累计产率不断增加。在任意温度点,有水实验的甲烷产率均高于无水实验(见图2a)。当实验温度为400℃(R<sub>o</sub>值为1.75%)时两组实验中甲烷产率差异不明显。当实验温度达到430℃(R<sub>o</sub>值为2.27%)以上时,有水实验相较于无水实验甲烷产率显著提高。430℃(R<sub>o</sub>值为2.27%)加水后甲烷产率增长13.9%,550℃(R<sub>o</sub>值为4.34%)加水后甲烷产率增幅达24.9%,表明水对于腐殖型有机质过成熟阶段的热解生烃具有显著促进作用。乙烷产率在水条件下随着模拟实验温度的升高而不断降低(见图2b),而在有水条件下随着模拟实验温度的升高先升高后降低,在430℃产率达到最高值

(见图2b)。丙烷产率在有水、无水条件下均随着模拟实验温度的升高而不断降低(见图2c)。乙烷、丙烷产率随温度升高而降低的现象主要由于其在高温条件下发生裂解。与甲烷类似,任意温度条件下有水实验中乙烷、丙烷产率均略高于无水实验(见图2b、图2c),但受到重烃气裂解影响,高温段加水后的乙烷、丙烷产率增幅较低。各温度点有水实验中烃类气体总产率均高于无水实验(见图2d),且当温度高于430℃(R<sub>o</sub>值大于2.27%)时,水对烃类气体总产率的促进作用尤为明显,表明水对于腐殖型有机质过成熟阶段烃类气体生成具有显著的促进作用。

非烃产物以CO<sub>2</sub>为主,其次为H<sub>2</sub>。无水和有水实验中CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>产率均随着温度的升高而不断增加(见图2e、图2f)。相同实验温度下,有水实验CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>产率明显高于无水实验(见图2e、图2f),表明水对于

表1 生烃模拟实验气态产物产率及碳、氢同位素组成特征

实验 分组	温度 /℃	煤量/ mg	水量/ mg	R <sub>o</sub> /%	绝对产量/(mg·g <sup>-1</sup> )										C <sub>1</sub> 与C <sub>1-5</sub> 物 质的量之比				δ <sup>13</sup> C/‰				δ <sup>2</sup> H/‰	
					CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	C <sub>1-5</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>					
无水	400	120.9		1.75	57.91	18.61	5.68	1.63	0.28	0.03	0.03	0.03	0.03	26.23	0.83	-16.8	-30.2	-22.5	-20.5	-300.5	-208.2			
	430	104.5		2.27	64.68	29.11	4.99	0.56	0.06	0.12	0.06	0.02	34.83	0.91	-16.5	-28.4	-19.6	-13.7	-278.4	-140.2				
	450	79.0		2.66	69.01	37.22	3.67	0.12			0.07		41.01	0.95	-15.9	-27.0	-15.7	-6.2	-254.0	-124.4				
	500	60.0		3.64	74.53	58.81	0.46				0.13		59.27	1.00	-15.0	-24.1	-8.9	-14.5	-180.8	-148.0				
	550	49.8		4.34	91.04	71.77	0.21				0.27		71.98	1.00	-16.2	-22.4	-14.4	-16.6	-164.1	-148.0				
有水	400	122.4	25.3	1.75	72.09	19.23	6.83	2.73	0.57	0.07	0.06	0.06	29.42	0.80	-16.7	-30.2	-22.7	-20.9	-282.4	-204.3				
	430	102.4	20.0	2.27	86.30	33.17	7.69	1.49	0.16	0.02	0.09	0.09	42.52	0.88	-16.5	-28.1	-20.9	-16.5	-268.2	-131.3				
	450	79.1	16.7	2.66	92.03	43.01	6.42	0.50	0.02		0.15		49.95	0.92	-17.2	-27.0	-18.1	-9.3	-247.2	-105.4				
	500	62.1	12.7	3.64	97.83	67.10	1.31	0.01			0.25		68.43	0.99	-15.4	-23.8	-5.7	-12.6	-168.7	-111.0				
	550	51.2	10.0	4.34	126.70	89.61	0.38				0.51		89.99	1.00	-16.5	-22.1	-11.9	-13.2	-135.4	-123.0				

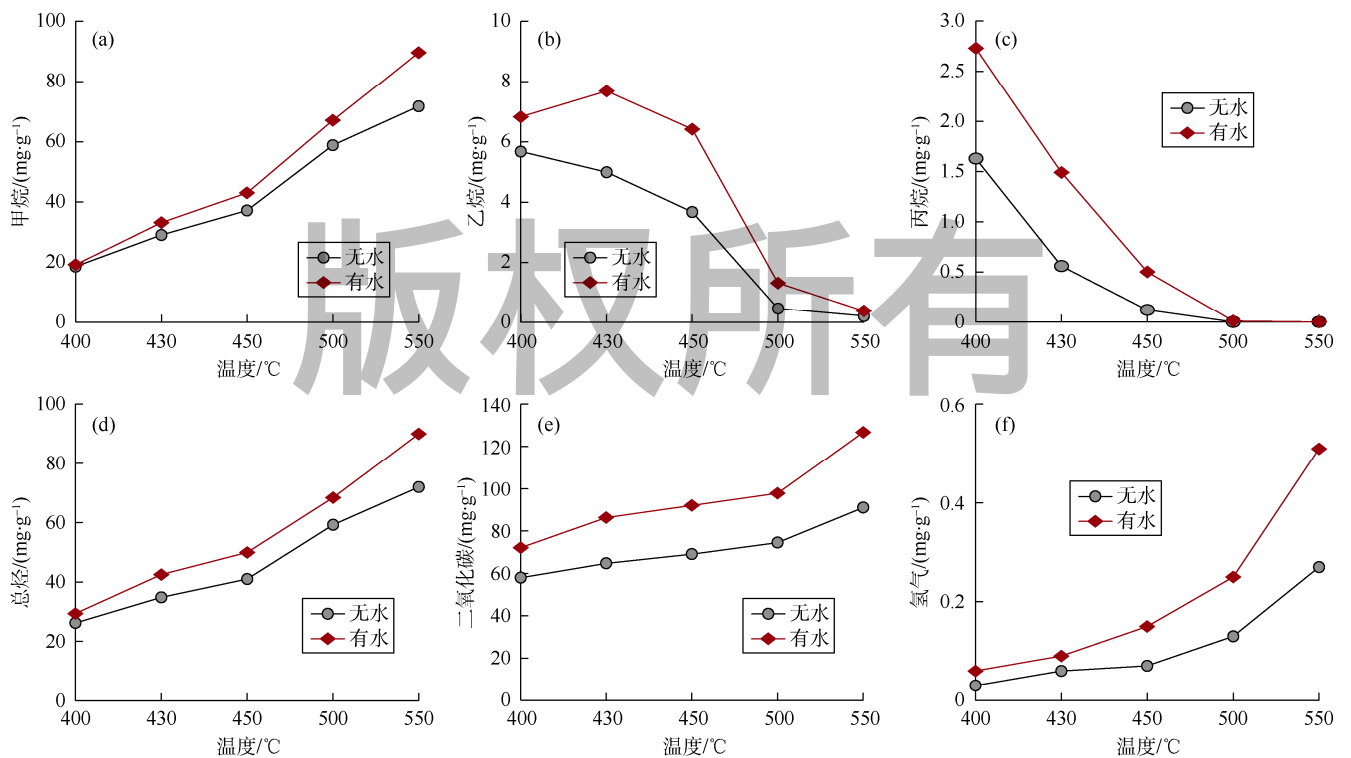


图2 有水与无水生烃模拟实验气态产物产率特征

腐殖型有机质高一过成熟阶段  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  的生成具有显著促进作用, 与前人认识一致<sup>[6, 15]</sup>。

## 2.2 气态产物碳、氢同位素组成特征

模拟实验中烃类产物的碳、氢同位素组成及  $\text{CO}_2$  碳同位素组成见表 2。甲烷碳同位素值在有水和无水实验中均随着模拟实验温度的升高而增大(见图 3a), 反映甲烷碳同位素组成随烃源岩成熟度升高而不断变重。同一实验温度下, 有水和无水实验甲烷碳同位素组成无显著差异(见图 3a), 表明水的加入未对甲烷碳同位素组成造成显著影响。有水、无水实验中乙烷、丙烷碳同位素值均在高温阶段发生了反转(见图 3b、图 3c), 并由此造成了 500 °C 和 550 °C 高温段烃类气体碳同位素组成部分倒转 ( $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2$ ,  $\delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$ ), 与深层高一过成熟煤成气特征一致<sup>[3]</sup>。在同一实验温度下, 有水和无水实验间乙烷、丙烷碳同位素组成差异无明显规律性(见图 3b、图 3c)。上述实验结果表明, 水对于腐殖型有机质高一过成熟阶段生成的烃类气体的碳同位素组成无显著影响。王晓峰等<sup>[15, 22]</sup>研究发现, 水对于腐殖型有机质中一高成熟阶段生成的烃类气体碳同位素组成同样无明显影响, 表明煤成气碳同位素

组成主要受有机质组成及成熟度控制, 不受水的影响。模拟实验中  $\text{CO}_2$  碳同位素随温度呈不规则变化, 同一温度下, 有水和无水实验  $\text{CO}_2$  碳同位素值差异较小且无明显规律性(见图 3d)。

模拟实验中, 甲烷氢同位素值在有水和无水实验中均随着实验温度的升高而增大(见图 3e), 反映甲烷氢同位素组成随烃源岩成熟度升高而不断变重。乙烷氢同位素值在有水和无水实验中均随实验温度的升高先增大后减小, 在 450 °C 乙烷氢同位素达到最大值(见图 3f), 表明有水和无水实验中均出现了乙烷的氢同位素组成反转。不同温度下, 有水实验中甲烷、乙烷氢同位素值均略高于无水实验(见图 3e、图 3f), 表明富  $^2\text{H}$  水的加入使腐殖型有机质高一过成熟阶段生成的烃类气体氢同位素组成变重。

值得注意的是, 有水、无水实验高温阶段均出现了重烃气碳、氢同位素组成反转现象, 并造成了烃类气体碳同位素组成部分倒转, 表明高一过成熟煤成气中碳同位素组成倒转与水的作用无关。研究表明, 造成高一过成熟煤成气同位素组成倒转的原因为高温条件下封存于干酪根内部直链有机质的裂解<sup>[24]</sup>。

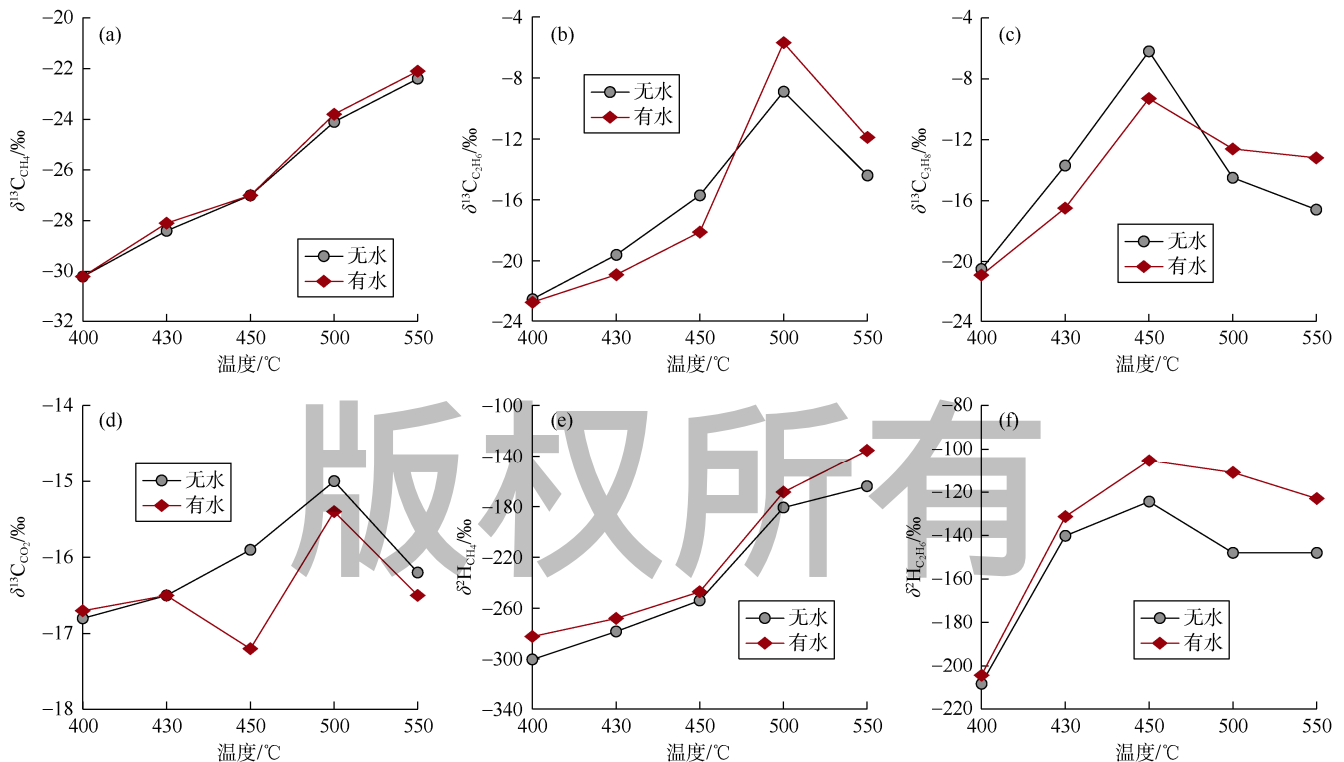


图 3 有水与无水生烃模拟实验气态产物碳、氢同位素组成

## 3 讨论

### 3.1 水对煤系烃源岩过成熟阶段生气的促进作用

部分学者对于烃源岩中一高成熟阶段生气特征的

研究表明<sup>[6, 16-18, 20]</sup>, 在烃源岩中一高成熟阶段, 水对于烃类气体的生成无明显影响或有轻微的抑制作用, 造成该抑制作用的原因可能为水中来源的 H 原子与大分子热解产物(液态烃)之上的自由基点结合, 抑制自

由基反应的进一步进行,从而抑制热解产物二次裂解形成气态烃的反应。而本文实验研究发现,在煤系烃源岩过成熟阶段,水对于气态烃的生成具有显著促进作用,表明水对腐殖型有机质生气特征的影响受有机质成熟度控制。模拟实验温度大于 430 °C 时水对气态烃生成的促进作用可能源于:①超临界水作用下有机质的催化裂解;②水为过成熟阶段极度贫氢的腐殖型有机质提供了外源氢,提高了有机质的生气能力。

本文实验所采用的温度和压力条件为 400~550 °C 及 40 MPa,已超过了水的超临界点 374 °C 和 22.05 MPa;因此,在有水实验中,水以超临界状态存在。Zhang 等<sup>[25]</sup>利用 ReaxFF 反应力场和密度泛函理论(DFT)对超临界水中煤的热解反应机理进行了分析,认为超临界水中可能存在由水分子构成的水簇,水簇的存在可能降低芳环中 C—C 键断裂所需的能量,从而促进煤热解过程中开环反应的进行,开环反应形成的链状烃可以在超临界水的作用下进一步裂解形成以 H<sub>2</sub> 和 CO 为主的低分子气态产物,同时生成部分气态烃,在这一过程中,超临界水作为催化剂和反应物参与了芳香结构的开环反应及后续链状烃的裂解反应,上述效应可能是加水实验中气态烃产率升高的原因之一。然而,超临界水的上述效应会使得热解气态产物以 H<sub>2</sub> 和 CO 为主,而本文实验中未检测到有 CO 生成, H<sub>2</sub> 产率也非常低,推断超临界水作用下的有机质催化裂解并非造成气态烃产率升高的主要原因。同时,400 °C (R<sub>o</sub> 值为 1.75%) 条件下水的加入未对烃类气体产率产生显著影响,进一步说明水在超临界态的特殊性质并非造成气态烃产率升高的主要原因。因此,可以断定大于 430 °C (R<sub>o</sub> 值大于 2.27%) 高温条件下有水实验中烃类气体产率的增加与水在超临界态下的特殊性质无关。

Seewald<sup>[8]</sup>指出,水的供氢作用可能能够大大提高有机质高演化阶段的生气能力,但上述论断一直未能得到模拟实验的有效证实,原因在于前人模拟实验中有有机质热演化程度偏低。本文实验结果显示,当煤系烃源岩进入过成熟阶段,水对气态烃生成的促进作用显著。这是由于干酪根演化至过成熟阶段时,有机质中氢含量成为限制其生烃能力的主要因素,此时外源氢的加入能够有效提高干酪根的生烃潜力。较低成熟度条件下,当有机质本身氢元素含量较高时,外源氢的作用可能较弱或被其他反应所掩盖,但当有机质演化至极度贫氢的过成熟阶段时,外源氢的加入则会对生烃反应产生显著的促进效应。实验结果显示,有水

实验中烃类气体氢同位素值普遍高于无水实验,表明有水实验烃类气体中的氢存在来源于富 <sup>2</sup>H 水 (δ<sup>2</sup>H 值为 -4.8‰) 的贡献。据此推断,水能够为有机质高一过成熟阶段的生烃过程提供外源氢,并有效提高腐殖型有机质过成熟阶段的烃类气体产率。

实验结果表明,除烃类气体外,水的加入对 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 生成也具有显著的促进作用。有机质热解过程中,CO<sub>2</sub> 主要来源于脱羧反应,水对 CO<sub>2</sub> 生成的促进作用在小于等于 370 °C 较低温度条件下的模拟实验中也有发现<sup>[9, 15-18]</sup>。部分学者研究发现,有水条件下有机质热解产生的 CO<sub>2</sub> 所含氧的总质量高于有机质热解过程中失去氧的总质量,表明水参与了有机质的热解反应并为 CO<sub>2</sub> 的生成提供了氧<sup>[17, 26-27]</sup>。水参与热解反应并促进 CO<sub>2</sub> 生成的可能方式主要包括以下几类:①水与有机质中羰基官能团的反应,Lewan 等<sup>[17]</sup>提出,水可能与醛基、脂基和酮基等羰基官能团反应生成羧基,羧基可通过脱羧反应生成 CO<sub>2</sub>;②水与溶解态烷烃的反应,Seewald<sup>[8]</sup>提出,水可能与溶解于水中的烃类发生一系列反应,使得烃类通过醇类、酮类等中间产物最终转化为羧酸,羧酸通过脱羧反应可生成 CO<sub>2</sub>。上述反应中,水中氧原子与有机质结合形成 CO<sub>2</sub>,剩余氢原子则从水中释放,这些释放的氢原子一方面可结合成为 H<sub>2</sub>,另一方面可以与烃基或大分子有机质之上的自由基相结合,参与有机质热解生烃反应,从而为有机质生烃提供外源氢,提高有机质生烃潜力。

通过模拟实验结果推断,水能够参与腐殖型有机质高一过成熟阶段的热解生烃反应并提供外源氢,对腐殖型有机质过成熟阶段热解生气产生显著的促进作用,从而有效提高煤系烃源岩在过成熟阶段的生气能力。

### 3.2 高一过成熟天然气氢同位素组成的控制因素

前人研究表明,天然气氢同位素组成主要受烃源岩沉积环境及成熟度的控制<sup>[28-30]</sup>,烃源岩沉积环境相同的条件下,天然气氢同位素组成则主要受成熟度控制,造成这种现象的原因是天然气形成过程中的氢同位素动力学分馏效应<sup>[29, 31]</sup>,全部连接 <sup>1</sup>H 原子的 C—C 键相比于连接有 <sup>2</sup>H 原子的 C—C 键更易断裂,且随着连接 <sup>2</sup>H 原子数的增加,C—C 键断裂所需能量逐渐增加,这使得有机质热解过程中含有 <sup>2</sup>H 原子数少的烃基更容易从有机质大分子中断裂释放。因此,随着热解反应的不断进行,生成的气态烃氢同位素组成逐渐变重,即气态烃氢同位素组成随着烃源岩成熟度的升高逐渐变重。前人关于水对有机质生气特征影响的研究中极少关注烃类气体产物氢同位素组成,王晓峰等<sup>[15, 20, 22]</sup>



研究发现,富<sup>2</sup>H水的加入使腐殖型有机质中一低成熟度阶段生成的烃类气体氢同位素组成变轻。而本文实验结果显示,富<sup>2</sup>H水加入使得腐殖型有机质高一过成熟阶段生成的烃类气体氢同位素组成变重,进一步表明水对于腐殖型有机质生气过程及产物特征的影响受有机质成熟度控制。然而,实验结果显示,水的作用并未掩盖由动力学分馏所造成的天然气氢同位素组成随成熟度的变化。因此,本文研究认为在沉积环境一定的条件下,高一过成熟煤成气氢同位素组成主要受烃源岩成熟度控制,但同时可能受到地层水的影响。地层水影响天然气氢同位素组成的方式可能有多种,如水来源的氢原子可以直接与有机质热解产生的烃基(甲基、亚甲基、乙基等)结合而进入烃类气体,或通过自由基反应或氢原子交换反应进入大分子有机质,再通过大分子有机质的裂解进入烃类气体<sup>[31-33]</sup>。

### 3.3 地质意义

深层高一过成熟煤系烃源岩在中国广泛分布,如鄂尔多斯盆地二叠统、渤海湾盆地石炭系—二叠系、塔里木盆地库车坳陷三叠系—侏罗系、松辽盆地白垩统等。鄂尔多斯盆地是中国产气量最高的盆地,石炭系—二叠系煤系烃源岩具有全盆地“广覆式”分布特征,在盆地南部埋深大、成熟度高,延安—吴起一带 $R_o$ 值最高达2.8%,处于过成熟阶段<sup>[1]</sup>。塔里木盆地库车坳陷是中国陆上4大产气区之一,三叠系和侏罗系煤系烃源岩是坳陷内主要生烃层系,处于高一过成熟阶段,拜城附近烃源岩 $R_o$ 值达2.2%以上<sup>[1]</sup>。松辽盆地白垩统煤系地层为断陷深层天然气藏的主要源岩,有机质处于过成熟阶段, $R_o$ 平均值在2.0%以上,最高可达3.6%<sup>[34]</sup>。渤海湾盆地及南华北盆地深层石炭系—二叠系煤系烃源岩 $R_o$ 值最高达5.0%<sup>[3]</sup>。

本文模拟实验结果显示,水能够为高一过成熟阶段煤系烃源岩的热解生气提供外源氢,并有效提高煤系烃源岩过成熟阶段的生气能力。水在烃源岩内普遍存在,多以束缚水形式存在于无机、有机孔隙内,虽然含量较低(普遍低于3%)<sup>[10-12]</sup>,但其含氢量相对于有机质热解生烃反应而言仍然十分可观;因此,地层水的供氢作用可能能够大幅提高深层高一过成熟煤系烃源岩的生烃潜力,对于深层煤成气资源评价具有重要意义。然而,由于实际地层条件与模拟实验在温度、压力及含水量等方面的显著差异,地质条件下水对于过成熟煤系烃源岩生烃量的具体贡献还有待进一步研究。

## 4 结论

模拟生烃实验结果显示,水能够参与腐殖型有机

质高一过成熟阶段热解生烃反应,为烃类生成提供外源氢,但水的供氢作用对于气态烃产率及同位素组成特征的影响受有机质成熟度控制。模拟实验中,水能够有效提高腐殖型有机质过成熟阶段的生气能力,对烃类气体产率促进量达13%以上。同时,富<sup>2</sup>H水的参与能够使高一过成熟煤系烃源岩所生成的气态烃氢同位素组成变重。尽管模拟实验条件下水对过成熟阶段煤系烃源岩生烃有着重要的促进作用,但受生烃条件差异的影响,实际地质条件下地层水对深层—超深层煤系烃源岩生烃的具体作用还有待进一步研究。但本文研究结果为深层—超深层煤成气资源潜力预测研究提供了新的思路。

### 参考文献:

- [1] 戴金星,倪云燕,廖凤蓉,等. 煤成气在产气大国中的重大作用[J]. 石油勘探与开发, 2019, 46(3): 417-432.  
DAI Jinxing, NI Yunyan, LIAO Fengrong, et al. The significance of coal-derived gas in major gas producing countries[J]. Petroleum Exploration and Development, 2019, 46(3): 417-432.
- [2] 戴金星,秦胜飞,胡国艺,等. 新中国天然气勘探开发70年来的重大进展[J]. 石油勘探与开发, 2019, 46(6): 1037-1046.  
DAI Jinxing, QIN Shengfei, HU Guoyi, et al. Major progress in the natural gas exploration and development in the past seven decades in China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2019, 46(6): 1037-1046.
- [3] 付金华,魏新善,罗顺社,等. 庆阳深层煤成气大气田发现与地质认识[J]. 石油勘探与开发, 2019, 46(6): 1047-1061.  
FU Jinhua, WEI Xinshan, LUO Shunshu, et al. Discovery and geological knowledge of large deep coal-formed Qingyang Gas Field, Ordos Basin, NW China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2019, 46(6): 1047-1061.
- [4] 李剑,余源琦,高阳,等. 中国陆上深层—超深层天然气勘探领域及潜力[J]. 中国石油勘探, 2019, 24(4): 403-417.  
LI Jian, SHE Yuanqi, GAO Yang, et al. Onshore deep and ultra-deep natural gas exploration fields and potentials in China[J]. China Petroleum Exploration, 2019, 24(4): 403-417.
- [5] GAO J L, LIU J Q, NI Y Y. Gas generation and its isotope composition during coal pyrolysis: The catalytic effect of nickel and magnetite[J]. Fuel, 2018, 222: 74-82.
- [6] SU K H, SHEN J C, CHANG Y J, et al. Generation of hydrocarbon gases and CO<sub>2</sub> from a humic coal: Experimental study on the effect of water, minerals and transition metals[J]. Organic Geochemistry, 2006, 37(4): 437-453.
- [7] LEWAN M D, KOTARBA M J, WIECLAW D, et al. Evaluating transition-metal catalysis in gas generation from the Permian Kupferschiefer by hydrous pyrolysis[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72(16): 4069-4093.
- [8] SEEWALD J S. Organic-inorganic interactions in petroleum producing sedimentary basins[J]. Nature, 2003, 426(6964): 327-333.
- [9] PAN C C, GENG A S, ZHONG N N, et al. Kerogen pyrolysis in the presence and absence of water and minerals. I. Gas components[J]. Energy & Fuels, 2008, 22(1): 416-427.
- [10] CHENG P, TIAN H, XIAO X M, et al. Water distribution in

- overmature organic-rich shales: Implications from water adsorption experiments[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(12): 13120-13132.
- [11] CHENG P, XIAO X M, TIAN H, et al. Water content and equilibrium saturation and their influencing factors of the lower Paleozoic overmature organic-rich shales in the Upper Yangtze Region of Southern China[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(11): 11452-11466.
- [12] CHENG P, XIAO X M, WANG X, et al. Evolution of water content in organic-rich shales with increasing maturity and its controlling factors: Implications from a pyrolysis experiment on a water-saturated shale core sample[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2019, 109: 291-303.
- [13] 刘金萍, 耿安松, 卢家烂, 等. 热成熟及水的作用对热解烃同位素组成的影响[J]. *石油实验地质*, 2007, 29(2): 199-202, 206. LIU Jinping, GENG Ansong, LU Jialan, et al. The influences of maturation and water in the isotopic composition of pyrolysis[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2007, 29(2): 199-202, 206.
- [14] 王永诗, 张守春, 朱日房. 烃源岩生烃耗水机制与油气成藏[J]. *石油勘探与开发*, 2013, 40(2): 242-249. WANG Yongshi, ZHANG Shouchun, ZHU Rifang. Water consumption in hydrocarbon generation and its significance to reservoir formation[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2013, 40(2): 242-249.
- [15] WANG X F, LIU W H, XU Y C, et al. Pyrolytic simulation experiments on the role of water in natural gas generation from coal[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2008, 75(2): 105-112.
- [16] LEWAN M D, ROY S. Role of water in hydrocarbon generation from Type-I kerogen in Mahogany oil shale of the Green River Formation[J]. *Organic Geochemistry*, 2011, 42(1): 31-41.
- [17] LEWAN M D. Experiments on the role of water in petroleum formation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(17): 3691-3723.
- [18] BEHAR F, LEWAN M D, LORANT F, et al. Comparison of artificial maturation of lignite in hydrous and nonhydrous conditions[J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34(4): 575-600.
- [19] 孙丽娜, 张明峰, 吴陈君, 等. 水对不同生烃模拟实验系统产物的影响[J]. *天然气地球科学*, 2015, 26(3): 524-532. SUN Lina, ZHANG Mingfeng, WU Chenjun, et al. The effect of water medium on the products of different pyrolysis system[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2015, 26(3): 524-532.
- [20] 王晓锋, 刘文汇, 徐永昌, 等. 水介质对气态烃形成演化过程氢同位素组成的影响[J]. *中国科学: 地球科学*, 2012, 42(1): 103-110. WANG Xiaofeng, LIU Wenhui, XU Yongchang, et al. Influences of water media on the hydrogen isotopic composition of natural gas/methane in the processes of gaseous hydrocarbon generation and evolution[J]. *SCIENCE CHINA Earth Science*, 2011, 54(9): 1318-1325.
- [21] 帅燕华, 张水昌, 罗攀, 等. 地层水促进原油裂解成气的模拟实验证据[J]. *科学通报*, 2012, 57(30): 2857-2863. SHUAI Yanhua, ZHANG Shuichang, LUO Pan, et al. Experimental evidence for formation water promoting crude oil cracking to gas[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2012, 57(30): 2857-2863.
- [22] 王晓锋, 刘文汇, 徐永昌, 等. 水在有机质形成气态烃演化中作用的热模拟实验研究[J]. *自然科学进展*, 2006(10): 1275-1281. WANG Xiaofeng, LIU Wenhui, XU Yongchang, et al. Role of water in hydrocarbon gas generation from organic matters: Evidence from pyrolysis experiments[J]. *Progress in Natural Science*, 2006(10): 1275-1281.
- [23] ZHANG S C, MI J K, HE K. Synthesis of hydrocarbon gases from four different carbon sources and hydrogen gas using a gold-tube system by Fischer-Tropsch method[J]. *Chemical Geology*, 2013, 349: 27-35.
- [24] NI Y Y, GAO J L, CHEN J P, et al. Gas generation and its isotope composition during coal pyrolysis: Potential mechanism of isotope rollover[J]. *Fuel*, 2018, 231: 387-395.
- [25] ZHANG J L, WENG X X, HAN Y, et al. The effect of supercritical water on coal pyrolysis and hydrogen production: A combined ReaxFF and DFT study[J]. *Fuel*, 2013, 108: 682-690.
- [26] STALKER L, FARRIMOND P, LARTER S R. Water as an oxygen source for the production of oxygenated compounds (including CO<sub>2</sub> precursors) during kerogen maturation[J]. *Organic Geochemistry*, 1994, 22(3): 477-486.
- [27] SEEWALD J S, BENITEZ-NELSON B C, WHELAN J K. Laboratory and theoretical constraints on the generation and composition of natural gas[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(9): 1599-1617.
- [28] SCHOELL M. The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44(5): 649-661.
- [29] NI Y Y, MA Q S, ELLIS G S, et al. Fundamental studies on kinetic isotope effect (KIE) of hydrogen isotope fractionation in natural gas systems[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(10): 2696-2707.
- [30] NI Y Y, LIAO F R, GAO J L, et al. Hydrogen isotopes of hydrocarbon gases from different organic facies of the Zhongbai gas field, Sichuan Basin, China[J]. *Journal of Petroleum Science Engineering*, 2019, 179: 776-786.
- [31] SCHIMMELMANN A, SESSIONS A L, MASTALERZ M. Hydrogen isotopic (D/H) composition of organic matter during diagenesis and thermal maturation[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2006, 34: 501-533.
- [32] SCHIMMELMANN A, LEWAN M D, WINTSCH R P. D/H isotope ratios of kerogen, bitumen, oil, and water in hydrous pyrolysis of source rocks containing kerogen types I, II, IIS, and III[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(22): 3751-3766.
- [33] REEVES E P, SEEWALD J S, SYLVA S P. Hydrogen isotope exchange between n-alkanes and water under hydrothermal conditions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 77: 582-599.
- [34] ZENG H S, LI J K, HUO Q L. A review of alkane gas geochemistry in the Xujiaweizi fault-depression, Songliao Basin[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2013, 43: 284-296.

第一作者简介: 高金亮(1989-), 男, 山东潍坊人, 博士, 工程师, 中国石油勘探开发研究院博士后, 主要从事油气地球化学方面研究。地址: 北京市海淀区学院路20号, 中国石油勘探开发研究院实验中心, 邮政编码: 100083。E-mail: gaojinliang@petrochina.com.cn

联系作者简介: 倪云燕(1977-), 女, 浙江乐清人, 博士, 中国石油勘探开发研究院高级工程师, 主要从事油气地球化学方面研究。地址: 北京市海淀区学院路20号, 中国石油勘探开发研究院实验中心, 邮政编码: 100083。E-mail: niyy@petrochina.com.cn

收稿日期: 2019-10-10 修回日期: 2020-03-10

(编辑 王晖)