

水对烃源岩生烃反应的物理—化学影响探讨

尹嘉^{1,2}, 魏琳^{1,2*}, 李朝阳^{1,2}, 康文君^{1,2}

1 中国地质大学(北京)能源学院, 北京, 100083

2 中国地质大学(北京)海相储层演化与油气富集机理教育部重点实验室, 北京 100083

* 通信作者, linwei@cugb.edu.cn

收稿日期: 2019-07-26

国家自然科学基金青年基金(41702133)资助

摘要 为了研究自然界中地层水对烃源岩成熟过程的物理—化学影响, 学者们开展不同条件下的热模拟实验, 通过观察分析烃类产物的产率、水介质和烃类产物的氢稳定同位素变化, 证明了水介质对烃类产物生成存在不同程度的影响。由于沉积盆地环境中烃源岩热演化是相对低温而漫长的过程(普遍低于 200 °C), 而实验室条件不能完全重现这一地质过程。因此, 本文通过总结与对比不同热模拟条件下结论的异同, 特别针对自然沉积盆地与室内实验的反应条件的异同性, 深入探讨室内实验数据结论的指示意义和局限性, 更加全面的认识水介质对烃源岩生烃反应的作用机理及影响程度。

关键词 烃源岩; 水介质; 生烃产物; 物理—化学作用; 同位素

Physical and chemical influence of water on hydrocarbon generation from source rocks

YIN Jia^{1,2}, WEI Lin^{1,2}, LI Chaoyang^{1,2}, KANG Wenjun^{1,2}

1 School of Energy Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China

2 Key Laboratory of Marine Reservoir Evolution and Hydrocarbon Enrichment Mechanisms Ministry of Education, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China

Abstract In order to study the physical and chemical influence of formation water on the maturation processes of hydrocarbon source rocks in nature, researchers have used hydrous pyrolysis experiments under different conditions, analyzing the yield of hydrocarbon products, aqueous medium and stable isotope changes of hydrocarbon products. They have proved that the aqueous medium had different degrees of influence on the formation of hydrocarbon products. This paper summarizes and compares the previous simulation experiments results. As the thermal evolution of hydrocarbon source rocks in a sedimentary basin environment is a relatively low temperature and long process (generally lower than 200 °C), laboratory conditions cannot completely reproduce this geological process. Therefore, this article emphasizes the causes behind the similarities and differences of conclusions drawn under different thermal simulation conditions, especially comparing results from natural sedimentary basins and laboratory experiments, and discusses the significance and limitations of conclusions drawn from laboratory experiment data, so as to better understand the influence of the aqueous medium on hydrocarbon generation in hydrocarbon source rocks.

Keywords source rocks; aqueous medium; hydrocarbon generation product; physical and chemical function; isotope

doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2019.03.023

引用格式: 尹嘉, 魏琳, 李朝阳, 康文君. 水对烃源岩生烃反应的物理—化学影响探讨. 石油科学通报, 2019, 03: 254-262

YIN Jia, WEI Lin, LI Chaoyang, KANG Wenjun. Physical and chemical influence of water on hydrocarbon generation from source rocks. Petroleum Science Bulletin, 2019, 03: 254-262. doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2019.03.023

1 引言

自然沉积盆地中, 烃源岩埋深—成熟—生烃的演化是一个缓慢升温的过程, 并受到多种外界环境因素的影响。近年来的研究表明, 成岩作用中, 地层水与烃源岩以物理—化学方式发生了复杂的相互作用, 参与烃源岩生烃过程中^[1-7]。前人观点认为, 一方面在地层水的参与下, 黏土矿物的催化能力有所提高, 降低了有机质热解生烃的活化能, 进而提高了油气生成过程中正构烷烃的产率; 而碱性的水环境也非常有利于有机质脱羧基作用, 以上两种因素的综合作用使有机质在埋藏浅、低温、低成熟阶段发生了生烃作用^[8-10]。另一方面地层水中的氢元素以化学作用的方式参与了烃源岩的热成熟过程, 与烃源岩中的不溶有机质干酪根中的某些杂原子上的氢迅速发生同位素交换, 成为了有机物中的氢^[1-3,5,11]。

氢是烃类化合物中除碳外含量最高的元素, 氢元素同位素值的变化和差异性对于生排烃过程具有特殊指示意义^[12]。前人研究认为, 低分子量碳氢化合物的氢同位素与烃源岩有机质的氢同位素值有相关性, 有机质中的氢原子对烃类产物中的氢有贡献作用^[5,13-14]。热成熟度对其值也有影响, 因为在分子形成过程中, 随着碳链长度的增加, 氢同位素值($\delta^2\text{H}$)的变化受动力学同位素分馏效应的影响^[13]。天然气中特定化合物的 $\delta^2\text{H}$ 值与化学分馏方程结合使用, 可以作为表征烃源岩成熟度的指标^[13,15-16]。因此, 在化石燃料研究领域, 氢稳定同位素是非常重要的—种分析方法。

为了深入研究热成熟过程中地层水与烃源岩的相互作用, 学者们基于热模拟实验做了大量的研究工作。尤其是近年来, 随着同位素手段的广泛应用, 地层水对生烃反应的影响可以通过反应物和产物的氢同位素值变化得以印证。早期的模拟实验是在高温条件下短时间加热, 依据温度与时间的互补原理进行的, 氢同位素测定结果显示地层水极大程度上参与了有机质生烃过程^[1,17]。然而, 随着学者们对地质过程认识的深入及测试技术手段的进步, 认为相较于自然沉积条件中烃源岩经历的相对低温、慢速的热演化过程, 高温模拟实验改变了水的物理化学性质, 使水的极性随温度升高大幅降低, 水分子的间距变大, 错误评价了地层水对烃源岩热演化生烃的贡献程度。因此, 由高温模拟实验的结果直接定性评价自然沉积盆地条件中水岩的相互作用是有问题的。为了更好的了解沉积盆地烃源岩热演化过程中的水岩相互作用, 需开展低温模拟

实验与高温模拟实验进行对比研究, 通过贴近自然沉积盆地的低温、长时间加热, 分析水介质对气态烃生成的参与程度。

本文立足于热模拟实验讨论热成熟过程中水岩相互作用, 对比有水、无水两种条件的国内外经典实验, 通过产物产量和组分特征的异同, 讨论水介质对生烃反应的影响机理。对比低温、高温及不同加热时间下的热模拟实验结果, 分析不同实验生成甲烷的氢稳定同位素 δ 值变化, 讨论水介质与有机物中的氢元素分馏的主控因素。通过以上分析, 深入探讨自然条件下水介质对烃源岩生烃反应的物理—化学作用机理和影响程度。

2 热模拟实验法研究有机质生烃演化中的水岩相互作用

热模拟实验是通过升温的方式来模拟有机质热演化生烃过程的一种实验方法^[11,18-19]。这种方法在研究有机质演化, 油气生成, 微观孔裂隙发育和水岩相互作用等过程中得到广泛应用, 为常规、非常规油气领域研究提供了大量理论基础和实验支持。

学者对于热模拟实验的分类有很多种, 目前被普遍接受的是按热模拟实验体系的封闭性划分, 可划分为封闭体系, 半封闭体系, 开放体系 3 类^[18-23]。不同的封闭体系根据其设计的特点适用于不同的研究领域。例如, 半封闭体系的特殊之处在于幕式增压排气的过程, 随着气体的不断生成, 压力逐渐增大, 只有压力达到临界值后气体排出通道才会打开, 这一特征与烃源岩的生排烃过程极为相似。因此相比较其他两种体系, 半封闭体系实验最能代表地质体实际的热演化过程^[18]。封闭体系由于使用物理性质稳定的金属材料如黄金作为反应容器, 可以高效的模拟地下高温高压的埋藏环境, 因此被广泛的使用在高温热模拟探究水岩相互作用的实验中。

目前国内进行的热模拟实验一般是在 330℃~500℃条件下加热 3~5 h 进行的。例如王晓峰^[24]等选用了鄂尔多斯盆地神山煤矿侏罗系褐煤, 样品的热演化程度 $R_o=0.33\%$, 有机碳含量为 63.2%。将样品粉碎至 200 目后, 不加水或加去离子水进行高温封闭体系热模拟实验。加热温度从 250℃开始, 以 50℃为一温阶共设计 7 个温阶, 最高温度达到 550℃, 在设定温度下恒温加热 72 h。对比收集到的气体发现, 当温度达到 350℃以上时, 水介质的存在明显增加了甲烷气体的产率(表 1, 图 1)。对比气体的 $\delta^2\text{H}$ 值发现, 在 500℃

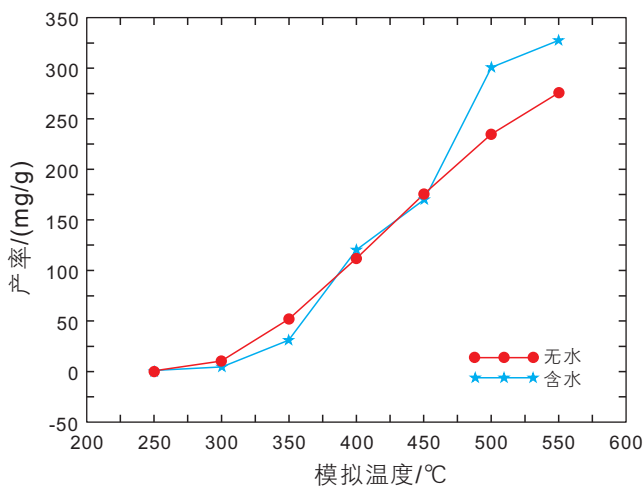
以前,加水实验中甲烷 $\delta^2\text{H}$ 值整体轻于无水实验约28‰~62‰,在500℃之后,实验结果相近(表1,图1),乙烷和丙烷在加水实验中氢同位素组成总体轻于无水实验。以上发现证明了水以化学反应的方式参与了烃源岩生烃演化。

而国外热模拟实验一般是在330℃~370℃条件下加热72h进行的,例如Lewan对含I型干酪根的红木页岩(始新世绿河组)进行了加水和不加水的封闭体系热解实验^[25]。实验在330℃和350℃下恒温加热72h,以确定水介质对干酪根分解产生富极性沥青及沥青分解产生油气等过程的影响。实验结果表明,水

表1 模拟实验甲烷产率与氢同位素数据表

Table 1 Methane yield and hydrogen isotope data of simulation experiment

系列	温阶/℃	产率/(mg·g ⁻¹)	甲烷 $\delta^2\text{H}$ 值/‰
无水系列	250	0.6	-356
	300	10.6	-276
	350	52.2	-256
	400	112.2	-220
	450	175.3	-140
	500	234.6	-106
	550	275.5	-72
加水系列	250	0.9	-384
	300	4.4	-338
	350	31.2	-295
	400	120.2	-254
	450	169.8	-204
	500	301.1	-90
	550	327.5	-74



介质对在350℃条件下沥青分裂产生油气过程的影响大于330℃干酪根分裂产生沥青过程的影响。由于水溶于沥青为烃类产物的生成提供了氢,促进了热裂解过程和不混溶油气的排出,使加水实验比不加水实验多产生了29%的碳氢化合物和35%的以上的重烃。用双目显微镜观察回收的岩屑表面层理结构发现,同不加水实验的样品相比,加水实验样品表面出现了许多平行层理面的膨胀裂缝(图2),然而已知加水实验中水液围压是无水实验中蒸汽围压的7~9倍,在高压状态下却反常出现了膨胀裂隙,这表明了水介质促进净容积增大的反应如裂解反应的程度大于使净容积减小的反应如交联反应。以上两个结论都证明了水介质的存在对烃源岩热成熟过程有着积极而深远的影响。然而,Jin发现在温度高于370℃的加水热解实验中,原油裂解得到的低分子量饱和烷烃的产率低于无水条件热解下裂解得到的烷烃产率,因此提出了水抑制了长链碳氢化合物的二次裂解生气的理论^[26]。尽管以上学者对水岩相互作用的机制仍存在不同看法,但这些模拟实验都为水岩作用提供了有价值的见解^[5-6,27]。总的来说,目前学术界普遍认为水参与了有机质热成熟过程,并为碳氢化合物的生成提供了氢源。

3 不同温度条件下水介质对气态烃形成的贡献程度

3.1 低温热模拟实验

为探讨低温环境下水岩相互作用,Wei采用了两种未成熟的烃源岩,即雅布赖页岩(II型干酪根,陆

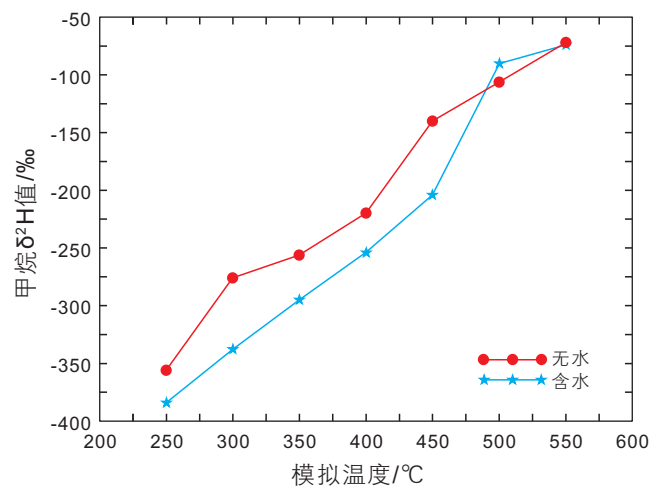


图1 无水及加水条件下实验甲烷产率和氢同位素变化图

Fig. 1 Methane yield and hydrogen isotope change in hydrous and anhydrous experiments

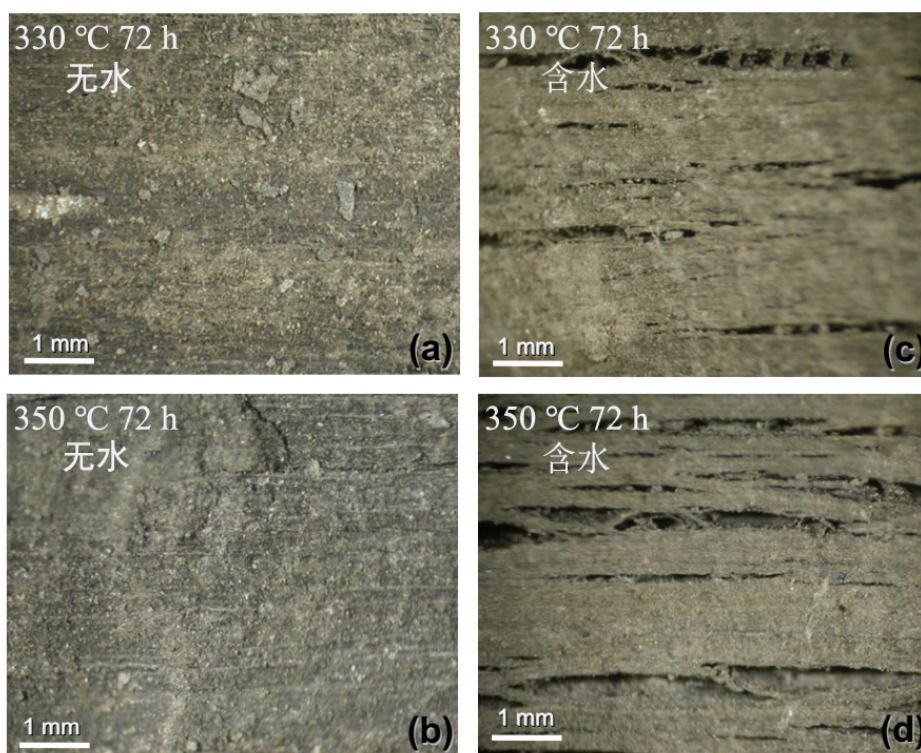


图2 双目显微镜下拍摄的岩屑表面平行层理面的膨胀裂缝

Fig. 2 Photomicrographs taken with a binocular microscope of rock-chip surface perpendicular to bedding fabric of recovered rock from anhydrous experiments

相页岩), 宝山煤岩(Ⅲ型干酪根, 煤)进行低温热模拟实验^[7]。实验中加入氢同位素不同的两种水(-137‰和+1246‰)进行对照实验, 将样品在 100 °C、140 °C 和 200 °C 条件下恒温加热反应时间为 1 个月, 收集产生的气体并对比甲烷的氢同位素值变化, 利用相对插值法计算水介质的影响程度。分别对比宝山煤岩和雅布赖页岩在不同实验温度下生成的甲烷的 $\delta^2\text{H}$ 值, 发现宝山煤岩在轻水环境下形成的甲烷的 $\delta^2\text{H}$ 值与重水环境下形成的甲烷的 $\delta^2\text{H}$ 值差异约为 140‰, 而雅布赖页岩在轻水环境下形成的甲烷的 $\delta^2\text{H}$ 值与重水环境下形成的甲烷的 $\delta^2\text{H}$ 值差异维持在 25‰。根据质量平衡计算, 宝山煤岩生成的甲烷中约 10%~11%的氢和雅布赖页岩产生的甲烷中约 1%~2%的氢来自于水介质。实验结果表明, 在低温长时间加热条件下, 由宝山煤岩和雅布赖页岩产生的甲烷的 $\delta^2\text{H}$ 值受到水介质 $\delta^2\text{H}$ 影响程度整体较低(表 2)。

3.2 中等过渡温度热模拟实验

王晓锋等^[28]在 250 °C~550 °C 条件下开展热模拟实验研究水岩相互作用。由于地温超过 400 °C 的沉积盆地是罕见的, 因此在本文中仅讨论 250 °C 和 300 °C

的实验模拟情况。模拟实验样品选用鄂尔多斯盆地神山煤矿侏罗系褐煤, 样品的镜质体反射率(R_o)为 0.33%, 有机碳含量为 63.2%。样品粉碎至 200 目, 在设定温度下恒温加热 72 h。为讨论水介质的影响, 分别开展加热和不加水实验, 在加水实验中加入两组氢同位素不同的水介质, 包括去离子水(-58‰)和标准海水(-4.8‰)两组。实验表明, 加去离子水实验产生的甲烷氢同位素组成最轻, 海水实验次之, 无水实验最重。加去离子水实验形成甲烷的 $\delta^2\text{H}$ 值与加海水实验产出的甲烷的 $\delta^2\text{H}$ 值的差异约为 18‰~30‰(表 3)。得出结论: 在 250 °C~300 °C 条件下, 水介质对甲烷的产生影响非常微弱。然而, 其他研究人员的实验结果表明, 水介质参与到了烃源岩的成熟演化过程中, 不同温度下水介质都会对甲烷的氢同位素组成产生一定影响。而本实验产生了与其他相似实验相矛盾的结论, 可能是使用的两种水介质本身的 $\delta^2\text{H}$ 值差距较小, 因此得到的产物不能准确的反映该温度下的水岩相互作用。

3.3 高温热模拟实验

Gao 开展高温热模拟实验研究水岩相互作用, 实

表2 在100℃, 140℃和200℃下加热释放出的甲烷的产量和氢稳定同位素比

Table 2 Yield and hydrogen stable isotope ratios of methane liberated at 100℃, 140℃, and 200℃

样品编号	温度/℃	甲烷产量 ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, TOC)	甲烷 $\delta^2\text{H}$ 值/‰	甲烷中来自于水提供的氢 所占的百分比/%
宝山煤岩-1	100	0.046	-320	10
宝山煤岩-2	100	0.042	-182	
宝山煤岩-3	140	0.102	-367	10.5
宝山煤岩-4	140	0.101	-222	
宝山煤岩-5	200	0.807	-285	11
宝山煤岩-6	200	0.809	-131	
雅布赖页岩-1	100	0.009	-203	1.8
雅布赖页岩-2	100	0.012	-228	
雅布赖页岩-3	140	0.021	-231	无法计算
雅布赖页岩-4	140	0.018	(样品丢失)	
雅布赖页岩-5	200	1.082	-230	2
雅布赖页岩-6	200	0.743	-201	

注: 1. 黄金管热模拟使用氢同位素特征不同的两种水($\delta^2\text{H}_{\text{水}}+1246\text{‰}$ 和 -137‰)。与 $\delta^2\text{H}_{\text{水}}=-137\text{‰}$ 的水介质相对应的 $\delta^2\text{H}_{\text{甲烷}}$ 值在第4列用斜体表示, 与 $\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}=+1246\text{‰}$ 的水介质相对应的 $\delta^2\text{H}_{\text{甲烷}}$ 值在第4列用正体表示。

2. 甲烷中由水贡献的氢所占的百分比呈现在表格最后一列。

3. $\delta^2\text{H}_{\text{甲烷}}$ 的精确度为 $\pm 10\text{‰}$ 。

表3 250℃, 300℃热模拟实验气态产物产率及氢同位素组成

Table 3 250℃, 300℃ thermal simulation experiment gas production and hydrogen isotope composition

系列	温阶/℃	产率/($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ TOC)	甲烷 $\delta^2\text{H}$ 值/‰
无水系列	250	0.65	-356
	300	10.65	-276
去离子水系列	250	0.93	-384
	300	4.38	-338
海水系列	250	0.76	-353
	300	2.42	-320

验在半封闭体系下进行, 对同一岩样重复加热, 采用逐步加热的方法获得不同阶段的产气量和氢同位素变化特征^[17]。实验所用的烃源岩来自于新奥尔巴尼克莱格溪组未熟页岩, 样品包括2~7 mm的碎屑和250 μm 的粉末, 以研究不同粒径水介质对气态烃形成的影响程度。实验加入两种 $\delta^2\text{H}$ 值不同的水介质(-137‰ 和 $+1201\text{‰}$)。在330℃条件下恒温加热72 h, 通过排水收集法将反应器中生成的气体收集以供分析。通过高温热解实验, 得到了生成的气体和液体的产量; 其中甲烷的产量和氢稳定同位素值的变化如表4所示。在热模拟实验中, 使用不同氢同位素的水, 产出的甲烷的氢同位素比值变化很大。根据质量平衡公式计算, 在页岩粉末的加热中, 水介质为生成甲烷提供了44%

的氢原子。在页岩碎屑的加热中, 水介质为生成甲烷提供了52%的氢原子。通过以上计算, 表明在高温热模拟实验下, 水介质极大程度上参与了有机质的热演化, 生成的甲烷中平均有48%的氢原子来自水介质。

此外, 在同样的加热条件下, $\delta^2\text{H}_{\text{水}}=+1201\text{‰}$ 的环境中, 粉末样品与碎屑样品的相比产生的低分子量饱和烃的 $\delta^2\text{H}$ 值更偏正。可能原因为粉末的孔渗通道非常小, 因此到达有机质反应部位的水的氢同位素变化不大。相比之下, 碎屑样品的高孔高渗特性促进了氢元素的交换分馏, 外界水中的氢在渗流过程中可以与黏土矿物中的氢或者有机质中的氢发生局部交换, 使到达有机质反应部位的水的氢同位素发生了较大变化。

表 4 样品在 330 °C 下加热下释放出的甲烷的氢稳定同位素值和由水提供的氢所占的百分比。

Table 4 The hydrogen stable isotope value of methane released by the sample heated at 330 °C and the percentage of hydrogen supplied by water

样品编号	温度 /°C	甲烷 $\delta^2\text{H}$ 值 /‰	甲烷中来自于水提供的氢所占的百分比 /%
新奥尔巴尼页岩碎屑	330	-252	52
		338	
新奥尔巴尼页岩粉末	330	-268	44
		434	

注: 1. 与 $\delta^2\text{H}_{\text{水}} = -137\text{‰}$ 的水介质相对应的甲烷氢同位素比值用斜体表示, 与 $\delta^2\text{H}_{\text{水}} = +1201\text{‰}$ 的水介质相对应的 $\delta^2\text{H}_{\text{甲烷}}$ 值用正体表示。

2. $\delta^2\text{H}_{\text{甲烷}}$ 的精确度为 $\pm 10\text{‰}$ 。

3.4 烃类产物的氢元素特征和水介质参与程度对比分析

一般情况下, 水中的氢元素可以与干酪根中的某些氢元素迅速发生可逆的同位素交换反应, 干酪根中可以发生这种同位素交换反应的氢主要是和杂原子相连, 如 N-H, S-H, O-H 等中的氢。干酪根中烷基上的氢原子可以保存其原始的氢同位素组成特征一直到 150 °C 以上。另一方面, 自然条件下, 烃类和水之间的氢同位素交换反应非常缓慢, 即使在 200 °C~240 °C 的温度下经过上亿年的时间, 其氢同位素也不会发生明显变化。因此, 石油、天然气的氢同位素组成特征仍然能够反映生烃母质氢同位素组成特征。

同时, 天然气形成时期古水介质对天然气氢同位素组成也存在一定的影响。根据前文的两组煤岩含不同氢同位素组成水介质的热解实验结果, 含去离子水 (-58‰) 的实验结果与含海水 (-4.8‰) 的实验结果差别相对较小, 远远小于自然界中淡水陆相有机质形成天然气与海相有机质形成天然气的氢同位素组成差值, 说明天然气形成时期古水介质的氢同位素组成特征对天然气氢同位素组成影响相对较小。例如, 海相沉积中的陆源有机质形成天然气的氢同位素组成特征仍然能够体现出陆源有机质的母质特征。

上述热模拟实验结果对比表明, 水介质参与烃源岩生烃作用是具有样品特异性的, 且受加热温度的影响。低温环境下水介质对气态烃的形成参与程度较低(图 3), 一方面受烃源岩自身孔隙性、渗透性等物性条件影响。例如, 煤岩中存在高渗透的孔隙和裂隙促进了水介质的活动性, 使水介质即使在低温下也能很好地进入有机物的反应部位参与烃源岩的热成熟过程, 因此在宝山煤岩热模拟实验中, 水介质对气态烃形成提供了 10% 的氢原子。而页岩由于自身低孔

低渗的特性限制了水介质的而活动性, 因此在雅布赖页岩热模拟实验中, 水介质对气态烃形成的提供极少量约为 2% 的氢原子。另一方面在长期低温的条件下, 水中氢原子转变成为自由基和有机离子的比例极低, 导致碳氢化合物与水介质之间的氢同位素交换进行的非常缓慢, 水岩相互作用较弱。由实验室结论外推自然环境中水岩相互作用; 当烃源岩地层温度处于 100 °C~200 °C 时, 在无机矿物催化作用下, 有机质为甲烷的生成提供了大量的氢原子。

高温下热解裂解产生的甲烷中水提供的氢占比较高(图 3), 这是由于在较高的温度下, 水更容易溶于沥青和石油, 并更快、更深地扩散到固体有机质中,

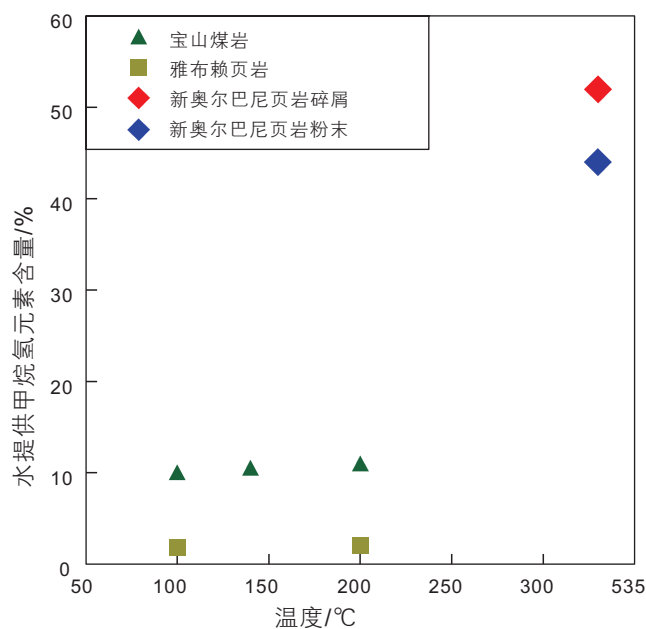


图 3 不同加热温度下, 甲烷中由水提供的氢元素占甲烷总氢含量的百分比

Fig. 3 The percentage of hydrogen elements supplied by water in methane in total gas eaters at different heating temperatures

促进了水中氢原子在疏水结构中的活动性^[29]。

另一个潜在影响水岩相互作用的因素是烃源岩干酪根类型；同 I、II 型富氢干酪根相比，III 型干酪根中氢的丰度低，因此在多芳基的有机环境下，III 型干酪根中裂解甲基所需要的氢很难从有机质中得以满足。而煤层中的水及可以直接将氢贡献给热成因甲烷，也可以通过交换作用从有机官能团中置换出甲基自由基。因而在 III 型干酪根富集的烃源岩当中，水介质对有机质热演化的贡献程度是不容忽视的。

在自然沉积盆地中，除了水介质，烃源岩的物化条件(氧化还原性，酸碱性和无机矿物，孔隙度和黏度)都对水岩相互作用过程产生了一定影响，因此在未来的水岩相互作用讨论中将以上因素加以考虑是极其重要的。

4 沉积盆地中的煤层气、页岩气和储层水的同位素关系

自然沉积盆地中，与热模拟实验不同，采集的气体中不可避免的是热成因气和生物气的混合，同时储层水也会和大气降水混合，受到碳酸盐岩降解影响等，影响原生储层水的实测值，因此采集的自然沉积盆地的样品其代表性也是受限的。但是，前人研究统一认为，生物气的氢原子来自于水中氢原子，因此，甲烷的氢同位素与储层水的氢同位素通常呈现正相关关系，烃源岩热演化过程中生成的甲烷和二氧化碳的同位素组成与基质有机质和地层水的碳、氢同位素组成相关，其实际值在很大程度上由微生物甲烷形成所涉及的代

谢途径决定^[30]。近年来，Golding 在关于储层水和烃源岩层的同位素关系研究中，证实了这一相关关系仅存在于生物成因气中，热成因气则没有此种相关关系^[31]，也证实了本文的结论。对于热成因煤层气(甲烷和湿气)和页岩气，气源、成熟度和化学动力学对气相组成和气相液相烃的比例有主要的控制作用^[32]。

5 结论

对比热模拟实验结果发现，温度和烃源岩类型是水介质参与烃源岩生烃反应的决定性因素。不同于高温热模拟实验中水介质极大程度参与了烃源岩的热成熟过程，在 100 °C ~200 °C 模拟条件下，甲烷中仅有 1%~10% 的氢原子来自水。低温热模拟实验结果定性揭示了沉积盆地中，地层水对低温热成因烃类气体生成的参与程度。在沉积盆地中，烃源岩在较低的温度下经历了长时间的演化达到成熟阶段，低温水介质的弱活动性使水岩相互作用受到一定限制。在低渗的致密页岩中只有有限的地层水与正在成熟的有机质接触，使得生成的正构烷烃受地层水的影响较小，表明地层水中氢原子对甲烷中氢的贡献是有限的，甲烷中的氢原子主要来源于有机质。与页岩相比，煤岩中水的氢原子对低温生成的甲烷的贡献较大，一方面原因是煤岩的双重孔隙结构促进了水介质的活动性，使其更易与烃源岩发生反应；另一方面可能与 III 型干酪根中氢的丰度相对于 I 型和 II 型干酪根较低有关，III 型干酪根从周围有机质获取的氢丰度受限，需要从水介质中获取一定量的氢合成烃类产物。

参考文献

- [1] LEWAN M D. Experiments on the role of water in petroleum formation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(17): 3691–3723.
- [2] 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.
- [3] 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(1): 501–533.
- [4] 张文龙, 秦建中, 田立. 晋县凹陷下第三系沙四段至孔一段甾烷高异构化程度及未熟油形成机理探讨[J]. *石油勘探与开发*, 2000, 27(5): 27–31. [ZHANG W L, QING J Z, TIAN L. High isomerization degree of gonane and the mechanism of immature oil in lower tertiary shasi member to kongyi member in Jinxian[J]. *Petroleum exploration and development*, 2000, 27(5): 27–31.]
- [5] 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 Y S, ZHANG S C, ZHU R F. Water consumption in hydrocarbon generation and its significance to reservoir formation[J]. *Petroleum exploration and development*, 2013, 40(2): 242–249.]
- [6] 郑伦举, 关德范, 郭小文, 等. 影响海相烃源岩热解生烃过程的地质条件[J]. *地球科学*, 2015, 40(5): 910–916. [ZHENG L J, GUAN D F, GUO X W, et al. Key geological conditions affecting pyrolysis experiments of marine source rocks for hydrocarbon generation[J]. *Earth Science*, 2015, 40(5): 910–916.]

- [7] WEI L, GAO Z Y, MASTALERZ M, et al. Influence of water hydrogen on the hydrogen stable isotope ratio of methane at low versus high temperatures of methanogenesis[J]. *Organic Geochemistry*, 2019, 128: 137–147.
- [8] SU K H, SHEN J C, CHANG Y J, et al. Generation of hydrocarbon gases and CO₂ from a humic coal: Experimental study on the effect of water, minerals and transition metals[J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(4): 437–453.
- [9] PAN C, GENG A, ZHONG N, et al. Kerogen pyrolysis in the presence and absence of water and minerals. 1. Gas components[J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22(1): 416–427.
- [10] PAN C, GENG A, ZHONG N, et al. Kerogen pyrolysis in the presence and absence of water and minerals: Amounts and compositions of bitumen and liquid hydrocarbons[J]. *Fuel*, 2009, 88(5): 909–919.
- [11] LEWAN M D. Laboratory simulation of petroleum formation: Hydrous pyrolysis[J]. *Organic Geochemistry*, 1993, 11: 419–442.
- [12] SCHIMMELMANN A, SESSIONS A L, BOREHAM C J, et al. D/H ratios in terrestrially-sourced petroleum systems[J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35(10): 1169–1195.
- [13] 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.
- [14] SCHOELL M. Multiple origins of methane in the Earth[J]. *Chemical Geology*, 1988, 71(1–3): 1–10.
- [15] 刘全有, 戴金星, 李剑, 等. 塔里木盆地天然气氢同位素地球化学与对热成熟度和沉积环境的指示意义[J]. *中国科学(地球科学)*, 2007, 37(12): 1599–1608. [LIU Q Y, DAI J X, LI J, et al. Hydrogen isotope geochemistry of natural gas in Tarim Basin and its indication for thermal maturity and sedimentary environment[J]. *Series D: Earth Science*, 2007, 37(12): 1599–1608.]
- [16] 肖芝华, 谢增业, 李志生, 等. 川中—川南地区须家河组天然气同位素组成特征[J]. *地球化学*, 2008, 37(3): 245–250. [XIAO Z H, XIE Z Y, LI Z S, et al. Isotopic characteristics of natural gas of XuJiaHe Formation in southern and middle of Sichuan Basin[J]. *Geochimica*, 2008, 37(3): 245–250.]
- [17] GAO L, SCHIMMELMANN A, TANG Y, et al. Isotope rollover in shale gas observed in laboratory pyrolysis experiments: Insight to the role of water in thermogenesis of mature gas[J]. *Organic Geochemistry*, 2014, 68: 95–106.
- [18] 米敬奎, 张水昌, 王晓梅. 不同类型生烃模拟实验方法对比与关键技术[J]. *石油实验地质*, 2009, 31(4): 409–414. [MI J K, ZHANG Y C, WANG X M. Comparison of different hydrocarbon generation simulation approaches and key technique[J]. *PETROLEUM GEOLOGY & EXPERIMENT*, 2009, 31(4): 409–414.]
- [19] 王民, 卢双舫, 王东良, 等. 不同热模拟实验煤热解产物特征及动力学分析[J]. *石油学报*, 2011, 32(5): 806–814. [WANG M, LU S F, WANG D L, et al. Characteristics and kinetic of coal pyrolysates with different thermal simulation apparatuses[J]. *ACTA PETROLEI SINICA*, 2011, 32(5): 806–814.]
- [20] BEHAR F, KRESSMANN S, RUDKIEWIEX L, et al. Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerogen and oil cracking[J]. *Organic Geochemistry*, 1991, 19(1–3): 173–189.
- [21] BERNER U, FABER E. Empirical carbon isotope/maturity relationships for gases from algal kerogens and terrigenous organic matter, based on dry, open-system pyrolysis[J]. *Organic Geochemistry*, 1996, 24(10–11): 947–955.
- [22] TAKAHASHI K U, SUZUKI N. Semi-open and closed system pyrolysis of Paleogene coal for evaluating the timing of hydrocarbon gas expulsion[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2017, 178: 100–109.
- [23] 汤庆艳, 张铭杰, 张同伟, 等. 生烃热模拟实验方法评述[J]. *西南石油大学学报: 自然科学版*, 2013, 35(1): 52–62. [TANG Q Y, ZHANG M J, ZHANG T W, et al. A Review on Pyrolysis Experimentation on Hydrocarbon Generation[J]. *Journal of Southwest Petroleum University(Science & Technology Edition)*, 2013, 35(1): 52–62.]
- [24] 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, 16(10): 1275–1281. [WANG X F, LIU W H, XU Y C, et al. The action of water in the evolution of gaseous hydrocarbons formed by organic matter from experimental study of thermal simulation[J]. *Progress In Natural Science*, 2006, 16(10): 1275–1281.]
- [25] 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.
- [26] JIN Y, XIAO X, TANG Y, et al. Influence of water on yields and isotopic fractionations of gas hydrocarbons generated from oil cracking[J]. *Geochemical Journal*, 2009, 43(4): 247–255.
- [27] LEWAN M D, KOTARBA M J, CURTIS J B, et al. Oil generation kinetics for organic facies with Type-II and-IIS kerogen in the Menilite shales of the Polish Carpathians[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(13): 3351–3368.
- [28] 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 X F, LIU W H, XU Y C, 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*, 2012, 42(1): 103–110.]
- [29] TODHEIDE K. Water at high temperatures and pressures[J]. *The Physics and Physical Chemistry of Water*, 1972, 1: 463–514.
- [30] WHITICAR M J, FABER E, SCHOELL M. Biogenic methane production in marine and freshwater environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation — isotope evidence[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50(5): 693–709.

- [31] GOLDING D S, BOREHAM J C, ESTERLE S J. Stable isotope geochemistry of coal bed and shale gas and related production waters: A review[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2013, 120: 24–40.
- [32] JARVIE D M, HILL R J, RUBLE T E, et al. Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment[J]. *AAPG Bulletin*, 2007, 91(4): 475–499.

(责任编辑 刘冬冬 编辑 付娟娟)