

原油裂解成气研究进展

陈中红

(中国石油大学(华东)地球科学与技术学院, 山东 青岛 266580)

摘要:原油裂解气可以作为重要的天然气来源,将是未来重要的勘探方向之一。对原油裂解成气研究方法、产物特征、识别标志、原油裂解程度定量表征、原油裂解成气门限、主成气期、影响因素以及中国原油裂解气区的主要勘探及研究态势进行了总结和评述。认为原油裂解成气的门限和主成气期是原油裂解气形成中的关键科学问题,尤其是在超压条件下,原油裂解成气的主成气门限、化学动力学问题及原油裂解成气定量预测等研究需要加强;盐岩及其体系中的不同矿物对原油裂解成气的影响及机理尚不明确;中国东部湖相原油裂解气研究仍显薄弱,为加强湖相裂解气形成与分布规律的正确认识,丰富原油裂解气形成理论,缓解中国东部天然气资源短缺问题,针对中国东部陆相断陷湖盆应进一步开展原油裂解气的相关研究。

关键词:原油裂解气;原油裂解程度;主成气期;热模拟实验;裂解气区

中图分类号:TE122.1

文献标志码:A

文章编号:1672-3767(2012)03-0022-10

Research Progress of Oil Cracking into Gas

CHEN Zhonghong

(College of Geosciences and Technology, China University of Petroleum, Qindao, Shandong 266580, China)

Abstract: The oil-cracking gas can be an important source of natural gas and will be one of the important exploration directions in future. This paper summarized and discussed the current status of research and investigation in such areas as the study method for oil cracking into gas and the characteristics of products, the identification marks, the quantitative characterization showing the extent of oil cracking, the threshold for the oil cracking into gas, the main oil-cracking gas formation period, influencing factors and regions of oil cracking into gas in China. The paper suggests that the threshold for the oil cracking into gas and the main oil-cracking gas formation period are the key scientific problems in the formation of oil-cracking gas. Especially, in the condition of overpressure, the studies on the threshold and the chemical kinetic problem as well as the quantitative forecasting for the oil cracking into gas are need to be stressed; the effect and mechanism of the saline rocks and different minerals in the system on the oil cracking into gas are not clear; the investigation of the lake facies oil-cracking gas in eastern part of China is still weak. Many works should be furthered to reveal the law for the oil-cracking gas generated in lake-basin in eastern part of China, and this is helpful to relieve the shortage in the supply of natural gas.

Key words: oil-cracking gas; the extent of oil cracking; main gas formation period; thermal simulation experiment; region of oil cracking into gas

裂解气一般形成于埋藏较深的地层。早期的干酪根热降解生油气理论认为,随着温度的增高,沉积岩中的干酪根在不同成熟度阶段生成石油和天然气,该理论已有效指导了世界范围的油气勘探^[1-4]。随着油气地质理论不断发展及天然气勘探的不断深入,原油在高温状态下发生裂解形成的原油裂解气引起了更广泛

收稿日期:2011-10-17

基金项目:国家自然科学基金项目(40802026);山东省自然科学基金项目(ZR2011DM004);中央高校基本科研业务费专项资金项目

作者简介:陈中红(1976—),男,安徽怀宁人,副教授,博士,主要从事油气地质方面的研究. E-mail: hongczh@163.com

的关注。研究结果显示,在地下相对封闭的烃源岩体系中,生成的原油如未能及时排出,在高温条件下可能会发生裂解形成天然气^[5-8],并且裂解气不仅存在于烃源岩的高、过成熟演化阶段中,还存在于早期形成的古油藏的深埋热演化过程中^[9-14]。该认识突破了传统意义上强调的裂解气是由干酪根高温裂解形成的一维模式,一方面使油气形成过程变得更加复杂,另一方面增强了裂解气的勘探潜力,对于我国西部的深埋海相古油藏和东部地区热演化程度较高的富油湖盆而言,具有重要的勘探意义。本文对近期关于原油裂解成气的研究进展情况进行了总结和分析,以期对进一步开展此项研究提供思路 and 方向。

1 原油裂解成气研究方法

为了研究地下复杂的原油裂解成气过程,除了需要对研究盆地做细致的分析外,国内外许多学者都采用实验室热模拟这一有效手段,探索不同地质因素如温度、压力、矿物质、过渡金属等对裂解气形成过程的影响^[15-18]。

热模拟实验开始于 20 世纪 50 年代。在过去的几十年中,对不同类型、不同演化程度的干酪根进行了大量的热模拟实验研究,主要注重于评价干酪根的生烃机理、演化阶段以及产烃率等方向。90 年代以来,更加重视对油气生成过程的研究,以便能定量、动态地评价有机质在不同地质历史时期的演化、产烃量、成分变化等。热模拟实验仍然是目前研究天然气形成机理、成藏过程的重要手段,未来发展方向是以分子级生烃动力学模拟实验为基础,结合(色谱-同位素比值质谱)(GC-IRMS)测定,根据盆地气源岩埋藏史,对天然气组分和同位素进行定量预测。

按照热解系统的封闭性,目前的热模拟实验系统可分为开放系统、半封闭系统和封闭系统三类。由于地质条件下原油的裂解往往发生在一个相对封闭的古油藏中,并且封闭体系包含了温度、压力对生烃的影响。封闭体系的收集系统常常与分析系统连接在一起,其中热解产物一般经富集后进入分析系统以进行定性、定量分析,在此过程中热解产物很少损失,因此在原油裂解成气模拟实验过程中封闭系统被广泛采用^[19-24]。常见的封闭系统有真空玻璃管、高温高压水热体系实验装置、小体积密封模拟装置 MSSV(micro scale sealed vessel)体系和黄金管限定体系,其中 MSSV 和黄金管限定体系热解实验于 20 世纪 90 年代初兴起,目前仍然是封闭体系下天然气生成最常用的模拟实验手段。国内的黄金管限定体系实验设备及相应的产物收集、分析测试系统 20 世纪 90 年代末已建立^[24],近期在干酪根生烃动力学、碳同位素动力学、原油裂解气研究中得到了广泛的应用^[19-25]。

2 原油裂解气产物特征及判识标志

裂解成气热模拟实验技术的不断发展,使得人们对裂解气特征的认识更加深入。不同类型样品模拟实验的气态烃产率特征存在着明显差异,尤其是原油组分中各馏分由于化学结构上的不同,这种差异性更加明显。研究者们通过热模拟试验产物的分析,考察了对不同类型裂解气或不同类型生烃母质裂解产物地球化学特征的差异^[26-32]。这些差异主要表现于天然气组分和天然气(烷烃气体)碳同位素值上。

原油裂解形成的天然气在组成上有明显的特征, C_1/C_2 值保持稳定,而 C_2/C_3 值变化较大;相比之下,干酪根裂解气中的 C_2/C_3 值基本不变(甚至减小), C_1/C_2 值逐渐增大^[25-27],因此在 $\ln(C_2/C_3)$ 与 $\ln(C_1/C_2)$ 关系判识图上,烃类二次裂解产生的天然气 $\ln(C_2/C_3)$ 值的变化比 $\ln(C_1/C_2)$ 值更大,在图中近乎垂直(图 1)。该特征常作为判识原油裂解气的指标。

胡国艺等^[28]通过对干酪根和原油实验热模拟生成的轻烃以及典型干酪根和原油裂解气中轻烃组成对比研究认为,原油裂解气的甲基环己烷/正庚烷和(2-甲基己烷+3-甲基己烷)/正己烷这 2 项指标均较高,前者比值大于 1.0,后者比值大于 0.5,而干酪根裂解气则反之。最近研究结果表明,原油裂解气富含 C_2-C_5 重烃,其后期裂解是甲烷的重要来源;而干酪根裂解气中 C_2-C_5 的含量较低,其后期裂解对干酪根甲烷气的贡献较小^[20]。张敏等^[29]的模拟实验显示,当模拟温度大于 500 °C 以后,烃源岩和干酪根裂解气的 C_1/C_2 、 C_1/C_3 明显高于原油和氯仿沥青“A”的裂解气;在同样的模拟温度下,烃源岩和干酪根裂解气的干燥系数明显高于原油和氯仿沥青“A”裂解气;无论是原油还是干酪根,在其裂解生气过程中,随热力条件的增加, C_2/C_3 、

C_1/C_2 、 C_1/C_3 均会增加;当 C_2/C_3 和 C_2/iC_4 约为 2 与 10 时,对应的 R_o 值约 1.5%~1.6%。而 C_1/C_2 、 C_1/C_3 则明显受来源特征的影响。在 C_2/C_3 接近的条件下,原油裂解气的 C_1/C_2 、 C_1/C_3 值明显低于干酪根裂解气,且其干燥系数也相应较低^[30]。这些认识有助于进一步识别裂解气源和类型。

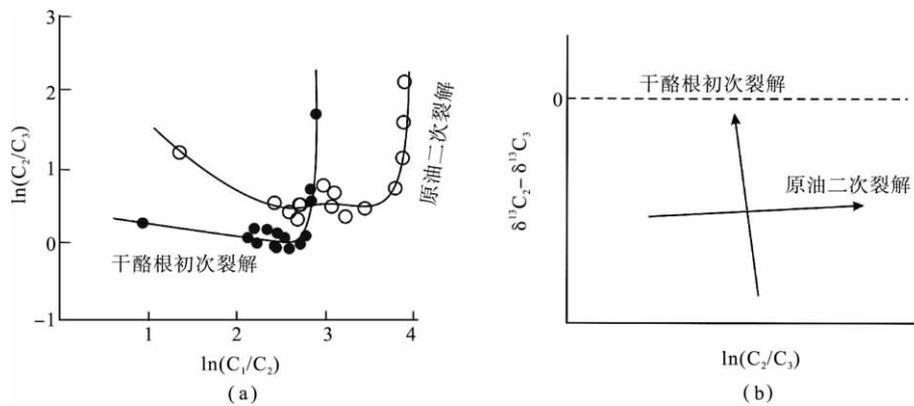


图 1 初次裂解气和原油二次裂解气在 $\ln(C_2/C_3)$ 与 $\ln(C_1/C_2)$ 关系判识图上的分布 (a) 及在 $\ln(C_2/C_3)$ 与 $\delta^{13}C_2-\delta^{13}C_3$ 交会图上的概念模型 (b) (据 Prinzhofer 和 Huc, 1995^[27])

Fig. 1 The distribution of gas from primary cracking and secondary cracking of oil on the plot of $\ln(C_2/C_3)$ and $\ln(C_1/C_2)$ (a) and their conceptual model in the plot of $\ln(C_2/C_3)$ and $\delta^{13}C_2-\delta^{13}C_3$ (b) (after Prinzhofer and Huc, 1995^[27])

在干酪根和原油裂解成气的过程中,其碳同位素具有不同的分馏效应,研究发现,油裂解形成的天然气的碳同位素较轻,且在相同演化阶段,原油裂解气的甲烷碳同位素轻于干酪根裂解气的同位素,因此常把 $(\delta^{13}C_i-\delta^{13}C_j)$ 与 $\ln(C_i/C_j)$ 的关系作为判识原油裂解气的重要参数(图 1(b))^[10,28,32]。

研究表明,两类裂解气甲烷碳同位素都有随着热解温度增高,碳同位素值先变轻再变重的特点,但原油裂解气甲烷碳同位素的最小值对应的温度较高;在相同热解温度下,干酪根裂解气甲烷碳同位素值要重于原油裂解气甲烷碳同位素值,这与后者经过多次碳同位素分馏有关^[32];原油残余物裂解气具有干燥系数大($>92\%$)、甲烷碳同位素重的特征(28.7‰~26.7‰),与封闭体系中连续热解气存在明显的区别,在一般地质条件下(2℃/Ma),主生气期内($E_{asy}R_o < 2.3\%$)的原油裂解气甲烷碳同位素远低于原油的初始碳同位素值^[20]。

3 原油裂解程度的定量表征

由于原油裂解是高温下的化学行为,很多常规成熟度参数已经失效,因此必须寻找在高温下能够有效反映有机质及原油成熟度的参数。很多研究成果显示,金刚烷系列和芳烃系列在此方面具有较大的应用潜力。虽然目前已经提出了一些金刚烷和芳烃成熟度指标来反映有机质及原油的高成熟度,但关于定量刻画原油裂解程度的指标和相关研究却很少。

比较经典的是 Dahl^[33] 根据模拟实验中 4-甲基和 3-甲基双金刚烷的浓度和其他生物标志物浓度的关系提出了原油裂解程度的量化研究图版(图 2(a))。按照 Dahl 提出的方法,原油裂解率可表示为:裂解率 = $(1-C_o/C_c) \times 100\%$, 其中, C_o 是未裂解原油样品中的甲基金刚烷的浓度(该浓度又称为金刚烷基线,通常为 4-甲基+3-甲基双金刚烷的浓度), C_c 是高成熟原油样品中对应金刚烷的浓度。Hill^[8] 根据原油裂解过程中族组成、 C_{15+} 、 C_6-C_{14} 、 C_2-C_5 以及甲烷等产率的变化特征,提出了在不同裂解程度下原油组成的变化特点(图 2(b))。韩金平等^[34] 也初步开展了定量表征原油裂解程度的模拟实验研究,其结果显示,原油转化率与 2-苯基萘系列化合物浓度具有较好的分布关系;随裂解温度的增加,菲系列化合物中 C_2 -菲、 C_3 -菲、 C_4 -菲的丰度明显降低;在原油裂解过程中甲基菲比值(3-甲基菲+2-甲基菲)/(9-甲基菲+1-甲基菲)随原油裂解程度的增加表现出相对增加的趋势;菲/甲基菲、菲/二甲基菲、菲/三甲基菲等比值与原油裂解程度之间存在较好的相关关系。

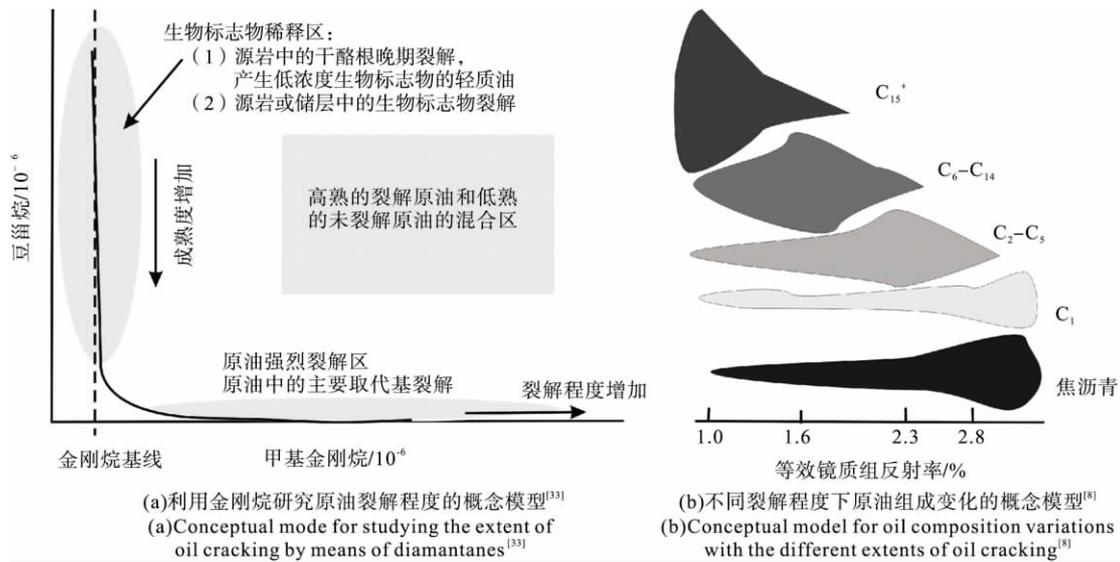


图 2 定量表征原油裂解程度的概念模型

Fig. 2 Conceptual models for quantitative characterization of oil cracking extents

4 原油裂解成气的门限、主成气期及影响因素

研究表明,与干酪根热裂解生成油气过程相似,原油裂解的本质是在一定的温度下发生裂解并生成气态烃和残渣(固体沥青)的过程,该过程可以用化学动力学方程进行描述^[9,15],生烃动力学模拟是其有效的研究手段^[8]。生烃动力学方法是联系盆地热史、天然气生成史和热解模拟实验之间的纽带,近年来发展迅速。利用实验方法推导出裂解气形成及成熟度的动力学参数,通过动力学计算软件将实验结果外推到地质条件中,可以预测所研究地层中天然气的生成量、生成速率及其对应的古地温和地质时代,并较准确地确定主生气门限^[6,21,22,35-38],从而可以对裂解气的资源量进行评价。

裂解气的主生气门限的重要性在于决定了有效裂解气源灶的分布,从而决定了裂解气的资源潜力。Horsfield^[4]对来自挪威北海盆地的中等密度的海相原油样品在封闭系统条件下进行了原油裂解实验模拟,认为对于加热速率在 $0.53 \sim 5.3 \text{ K} \cdot \text{Ma}^{-1}$ 条件下,原油裂解气的生成温度为 $160 \sim 190 \text{ }^\circ\text{C}$ 。Schenk^[6]对来源于湖相、冲积扇、海相碎屑岩及海相碳酸盐岩等原油样品在封闭系统中进行原油裂解模拟,认为在缺乏沥青及矿物基质影响的实验条件下,无论原油性质如何及加热速率的高低,原油裂解成气过程的最低门限值不会低于 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 。王云鹏等^[39]对国内外典型海相有机质(原油与干酪根)研究表明,Ⅰ型干酪根主生气期的 R_o 值为 $1.4\% \sim 2.4\%$,Ⅱ型干酪根主生气期的 R_o 值为 $1.5\% \sim 3.0\%$,原油裂解气主生气期的 R_o 值为 $1.6\% \sim 3.2\%$,并认为模拟系统的开放度对主生气期的动力学参数计算有一定影响。

赵文智等^[40]研究发现,从 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右($R_o = 1.6\%$)海相原油才开始大量裂解形成天然气,主生气期晚于干酪根的裂解,但生气数量是干酪根的 $2 \sim 4$ 倍,这种成因的天然气富含甲基环己烷,具有不同于干酪根晚期热降解气的特征。耿新华^[41]对源自海相碳酸盐岩的原油进行了动力学模拟实验,并运用动力学参数将模拟实验结果外推到地质条件下,结果表明:从 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,海相碳酸盐岩烃源岩生成的原油将开始热裂解并生成大量天然气,温度达到 $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,裂解生气基本结束,天然气就全部取代石油;甲烷的生成 $\text{Easy}\%R_o$ 为 $1.2\% \sim 2.9\%$, C_{2-5} 烃类气体的生成 $\text{Easy}\%R_o$ 为 $1.5\% \sim 2.5\%$ 。田辉等^[20]通过对塔里木盆地塔中 62 井志留系原油的连续热解与分步热解实验,认为该原油样品裂解的主生气期对应的 $\text{Easy}\%R_o$ 值为 $1.6\% \sim 2.3\%$ 。王铜山等^[42]应用高压封闭体系,对塔里木盆地海相原油中的沥青质组分进行了热裂解模拟实验,结果表明:沥青质裂解气在 $\text{Easy}\%R_o$ 值 0.8% 左右开始生成,在 $\text{Easy}\%R_o$ 值 2.65% 左右其转化率达到 1; $\text{Easy}\%R_o$ 值为 0.9 时沥青质裂解进入主生气期(转化率 0.1), $\text{Easy}\%R_o$ 值为 2.3% 时主生气期结束(转化率 0.9)。

实际情况可能要更复杂,有关原油与不同介质配样的生气动力学实验表明^[43],不同介质条件下甲烷的生成活化能分布差异较大,碳酸盐岩对油裂解条件影响最大,可大大降低其活化能,导致原油裂解热力学条件降低,体现在油裂解温度的降低;泥岩次之,砂岩影响最小;碳酸盐岩、泥岩和砂岩对油的催化裂解作用依次减弱,不同介质条件下主生气期对应的 R_0 值:纯原油 1.5%~3.8%;碳酸盐岩中的分散原油 1.2%~3.2%;泥岩中的分散原油 1.3%~3.4%;砂岩中的分散原油 1.4%~3.6%^[43]。矿物的催化对原油的稳定性及原油裂解气的生成起着非常关键的作用,蒙脱石对原油裂解具有催化效应^[44],尤其是诱导 TSR 发生的一些硫酸盐矿物,如 $MgSO_4$ 在原油裂解成气过程中扮演了十分重要的角色^[45]。

基于超压发育的普遍性,超压与油气生成关系也是众多学者广泛关注的课题之一,目前的认识也不统一。经典油气生成理论认为,温度和时间是有机质成熟和烃类生成的重要控制因素,与这一理论相呼应的看法是,压力对有机质成熟和油气生成无明显影响,或认为压力的作用可以忽略及对有机质的变质作用不会产生可以检测到的效应。少数学者认为高压可促使石油热裂解^[46]及促进油气的生成和演化^[47],或认为高压能促进干酪根分解生油,但抑制油的裂解^[48]。多数学者如 Domine^[49-50]、Jackson 等^[51]、Hill 等^[52]、王振平等^[53]、田春志等^[54] 研究显示,超压抑制原油裂解。赵文智等^[53] 研究认为,压力对原油裂解作用的影响较为复杂,在慢速升温条件下,压力对油裂解生气有抑制作用;而在快速升温条件下,压力对油裂解生气作用影响不显著;压力的大小在原油裂解的不同演化阶段作用效果也不同。因此,超压与油气生成关系复杂,不同环境、不同强度的超压可能会造成不同的生烃效应及原油裂解效应,具体盆地需具体分析。

5 中国原油裂解气区的主要勘探前景

原油二次裂解气作为特殊的重要的天然气来源^[9],已逐渐引起众多勘探家及研究人员的关注。从 21 世纪初开始,国内的研究者及勘探家们开始关注中国西部古生代海相原油二次裂解气的形成及勘探潜力,这是因为在多源、多期成藏盆地中,如塔里木盆地、准噶尔盆地、鄂尔多斯盆地、四川盆地以及我国的南方和华北广大古生界碳酸盐岩分布地区,原油裂解气的勘探及研究具有重要的现实意义。对于古油藏来说,原油裂解气是形成天然气藏的特殊气源,例如,塔里木盆地之所以富含天然气,其中一个重要因素是一部分古油藏中的原油由于深埋而继续热演化,不同程度地裂解形成天然气^[10]。相关研究已证实,塔里木盆地和田河气田天然气^[10]、柯克亚地区天然气^[55]及东部地区英南 2 井古生界气藏^[12]主要为原油二次裂解气。研究表明,在塔里木盆地满东地区、和田河地区和塔中地区,原油可以达到二次油气裂解程度,向塔北隆起的轮南方向原油裂解程度呈减弱趋势^[56]。初步估算认为,塔里木盆地台盆区原油裂解气资源约占其天然气总资源量的 40%~52%,具有丰富的资源前景;原油裂解气主要分布在塔东地区和麦盖提斜坡,其次为塔北和塔中地区^[57]。

近期在胜利油田山东探区古近系深层天然气勘探方面不断有新的发现。该凹陷古近系沙河街组发育了累及厚达千米的暗色泥岩,其中沙四上、沙三下及沙三中被认为是主力烃源岩层系,而根据近期古近系钻探的深井地球化学指标显示,沙四下及孔二段也具有良好的生烃条件。沙四段和孔二段由于埋藏较深,达到裂解气的生成条件,是东营凹陷古近系的主力气源岩。试油结果显示,东营凹陷丰深 1 沙四下亚段获得高产工业裂解气流,丰深 2、丰深 3 在沙四下亚段砂砾岩中亦见到良好的裂解气显示。而紧邻东营凹陷的沾化凹陷钻达古近系渐新统沙河街组四段、深度大于 4 000 m 的探井有 15 口,其中获得工业油气流的有 9 口。这些勘探成果,掀起了研究济阳拗陷深层天然气成因与成藏条件的热潮。

王秀红^[58]、胡晓庆等^[59]采用高压釜封闭体系对东营凹陷民丰地区烃源岩和原油样品分别进行了热模拟实验,结果表明,民丰洼陷沙四段凝析油和天然气的 $\ln(C_1/C_2)$ 比 $\ln(C_2/C_3)$ 变化大,且环烷烃、异构烷烃和芳烃含量较高,具有高成熟阶段源岩热解气的特征,研究认为民丰地区天然气主要为源岩热解成因。其他相关模拟实验显示,该区沙四段原油裂解气中甲烷含量和 C_2/C_3 值随模拟温度升高而明显增加,但 C_1/C_2 值变化较小;原油裂解气碳同位素在成熟阶段相对较轻,高-过成熟阶段不断变重,并且甲烷与乙烷、乙烷与丙烷的碳同位素差值具有逐渐增加的趋势^[60]。罗霞等^[61]依据 $\ln(C_1/C_2)$ 与 $\ln(C_2/C_3)$ 、甲基环己烷/环己烷与 2,3-二甲基戊烷/甲基环己烷、 $\delta^{13}C_1$ 与 $\delta^{13}C_2$ 的相关关系对东营凹陷和沾化凹陷深层裂解气成因进行了判

识,认为东营凹陷丰深1井天然气形成温度为 $120\sim 170\text{ }^{\circ}\text{C}$,原油裂解率小于 15% ;沾化凹陷义115井天然气形成温度最高,原油裂解率为 $60\%\sim 70\%$;济阳坳陷深层天然气大多为干酪根裂解气,也有少部分原油裂解气的混入。然而,也有不同观点,李延钧等^[62]根据天然气烃类气体组成、氮气含量、气体碳同位素、储层显微荧光薄片观察与测试结果以及热模拟实验结果综合分析,认为东营凹陷丰深1井区天然气属于原油裂解气,且储层孔隙大量分布热蚀变焦沥青;并认为该区深层沙四下砂砾岩体存在古近纪末期(E_{s1} 末)古油藏,并在新近纪明化镇组沉积期至今(Nm-Q)因热力作用发生裂解,形成现今的深层凝析气藏,在古油藏边缘,存在源岩干酪根裂解与原油裂解成因的混合气。虽然东营凹陷民丰洼陷深层裂解气的成因仍存在争议,但各种现象表明,该区古近系湖盆存在一定的裂解气勘探潜力。

6 研究趋势

近年来,对原油裂解气的研究取得了一些进展,根据目前的研究现状,认为以下问题还有待加强:

1)原油裂解成气的门限和主生气期是原油裂解气形成中的关键科学问题,也是针对原油裂解气进行勘探的核心问题,目前相关认识还不够清晰,并且已有的认识多是针对西部海相环境,对于湖相环境中原油裂解成气等问题研究甚少。

2)盐岩及其体系中的不同矿物对原油裂解成气的影响及机理的相关研究需要进一步加深。从中国原油裂解气形成的区域地质条件来看,中国西部古生代海相原油裂解气与碳酸盐体系有关,在中国东部如渤海湾盆地东营凹陷中的民丰洼陷和沾化凹陷中的渤南洼陷中,形成裂解气的沙四段发育了大套的盐岩、膏盐,这些盐类及其矿物对原油裂解气产生何种影响需要进一步研究。

3)超压在很多含油气盆地均广泛分布,对原油裂解成气过程必然会造成一定影响。对于超压条件下原油裂解成气的主生气门限及化学动力学问题的研究需要加强。

4)原油裂解成气定量预测研究方面目前非常薄弱,如何准确地预测高成熟原油到天然气的裂解率,不仅是重要的生烃动力学问题,也直接关系到裂解气的勘探。

5)在勘探实践和相关理论方面,中国西部古生代海相原油二次裂解气的形成研究及勘探已经趋近成熟,相对而言,中国东部在原油裂解气的研究和勘探方面仍显薄弱。中国东部地区以湖相烃源岩为主要勘探目标。湖相烃源岩作为中国油气资源的主要生烃物质基础,与它对天然气资源的贡献很不相称。主要原因是,中国多数湖盆埋藏相对较浅,没有进入高成熟成气门限。相对而言,渤海湾盆地古近系断陷湖盆中发育的湖相烃源岩埋藏较深,裂解气形成条件相对优越,目前已在渤海湾盆地发现千米桥气田、板桥气田、兴隆台气田、锦州20-2气田、民丰洼陷及渤南洼陷,其气源均来自于古近系湖相烃源岩。

中国东部地区正面临着后备资源储量不足及日益严峻的天然气资源短缺问题。许多富油凹陷,如东营凹陷具有形成裂解气资源的地质基础,如果在中深层发现裂解气气田,则可以缓解山东地区面临的天然气短缺的压力。针对中国东部陆相断陷湖盆开展进一步的原油裂解气的研究,从理论上能够加强对湖相裂解气形成与分布规律的正确认识,从实践上能够科学预测天然气资源,正确指导天然气的勘探,具有十分重要的理论和实践意义。

参考文献:

- [1]TISSOT B,WELTE D H. Petroleum formation and occurrence[M]. Berlin:Springer Verlag,1984.
- [2]BUMHAM A K. A simple kinetic model of petroleum formation and cracking[J]. Geochim Cosmochim Acta,1989,43:1979-1988.
- [3]BARKER C. Calculated volume and pressure changes during the cracking of oil and gas in reservoirs[J]. AAPG Bulletin, 1990,7(8):1254-1261.
- [4]HORSFIELD B,SCHENK H J,MILLS N,et al. Investigation of the in-reservoir conversion of oil to gas:Compositional and kinetic findings from closed-system programmed-temperature pyrolysis[J]. Organic Geochemistry,1992,19(1-3):191-204.
- [5]PEPPER A S,DODD T A. Simple kinetic models of petroleum formation. Part II:oil-gas cracking[J]. Marine and Petroleum Geology,1995,12:321-340.
- [6]SCHENK H J,DIPRIMIO R,HORSFIELD B. The conversion of oil into gas in petroleum reservoir. Part I:Comparative ki-

- netic investigation of gas generation from crude oil of lacustrine, marine and fluviodeltaic origin by programmed-temperature closed-system pyrolysis[J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 26: 467-481.
- [7] WAPLES G, DOUGLAS W. Kinetics of in-reservoir oil destruction and gas formation; Constraints from experimental and empirical data, and from thermodynamics[J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(6): 553-557.
- [8] HILL B, RONALD J, TANG Y C, et al. Insights into oil cracking based on laboratory experiments[J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34(12): 1651-1672.
- [9] 赵孟军, 卢双舫. 原油二次裂解气: 天然气重要的生成途径[J]. *地质论评*, 2000, 46(6): 645-650.
ZHAO Mengjun, LU Shuangfang. Natural gas from secondary cracking of crude oil: an important pattern of gas generation [J]. *Geological Review*, 2000, 46(6): 645-650.
- [10] 赵孟军, 张水昌, 廖志勤. 原油裂解气在天然气勘探中的意义[J]. *石油勘探与开发*, 2001, 28(4): 47-49.
ZHAO Mengjun, ZHANG Shuichang, LIAO Zhiqin. The cracking gas from crude oil and its significance in gas exploration [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2001, 28(4): 47-49.
- [11] 张水昌, 王招明, 王飞宇, 等. 塔里木盆地塔东 2 油藏形成历史: 原油稳定性与裂解作用实例研究[J]. *石油勘探与开发*, 2004, 31(6): 25-30.
ZHANG Shuichang, WANG Zhaoming, WANG Feiyu, et al. Oil accumulation history in Tadong 2 oil reservoir in Tarim basin, NW China: A case study of oil stability and cracking[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2004, 31(6): 25-30.
- [12] 张水昌, 赵文智, 王飞宇, 等. 塔里木盆地东部地区古生界原油裂解气成藏历史分析: 以英南 2 气藏为例[J]. *天然气地球科学*, 2004, 15(5): 441-451.
ZHANG Shuichang, ZHAO Wenzhi, WANG Feiyu, et al. Paleozoic oil cracking gas accumulation history from eastern part of the tarim basin: A case study of the YN2 gas reservoir[J]. *Natural Gas Geosciences*, 2004, 15(5): 441-451.
- [13] 宋岩, 徐永昌. 天然气成因类型及其鉴别[J]. *石油勘探与开发*, 2005, 32(4): 24-29.
SONG Yan, XU Yongchang. Origin and identification of natural gases[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2005, 32(4): 24-29.
- [14] 李贤庆, 肖贤明, 唐永春, 等. 应用碳同位素动力学方法探讨阿克 1 气藏天然气的来源[J]. *地球化学*, 2005, 34(5): 525-532.
LI Xianqing, XIAO Xianming, TANG Yongchun, et al. Origin of natural gas from Ake 1 gas pool using the method of carbon isotope kinetics[J]. *Geochimica*, 2005, 34(5): 525-532.
- [15] MANGO F D, ELROD L W. The carbon isotope composition of catalytic gas: A comparative analysis with natural gas[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(7/8): 1097-1106.
- [16] 李术元, 郭绍辉, 沈润梅. 沥青质催化降解特征及动力学研究[J]. *沉积学报*, 2001, 19(1): 136-140.
LI Shuyuan, GUO Shaohui, SHEN Yunmei. Study of characteristics and kinetics of catalytic degradation of asphaltene[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2001, 19(1): 136-140.
- [17] 李术元, 林世静, 郭绍辉, 等. 矿物质对干酪根热解生烃过程的影响[J]. *石油大学学报: 自然科学版*, 2002, 26(1): 69-74.
LI Shuyuan, LIN Shijing, GUO Shaohui, et al. Catalytic effects of minerals on hydrocarbon generation in kerogen degradation[J]. *Journal of the University of Petroleum, China: Edition of Natural Science*, 2002, 26(1): 69-74.
- [18] 李术元, 林世静, 郭绍辉, 等. 无机盐类对干酪根生烃过程的影响[J]. *地球化学*, 2002, 31(1): 15-19.
LI Shuyuan, LIN Shijing, GUO Shaohui, et al. Effects of inorganic salts on the hydrocarbon generation from kerogens[J]. *Geochimica*, 2002, 31(1): 15-19.
- [19] 田辉, 王招明, 肖中尧, 等. 原油裂解成气动力学模拟及其意义[J]. *科学通报*, 2006, 51(15): 1821-1830.
TIAN Hui, WANG Zhaoming, XIAO Zhongyao, et al. Kinetics simulation of oil cracking into gas and its significance[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2006, 51(15): 1821-1827.
- [20] 田辉, 肖贤明, 杨立国, 等. 原油高温裂解生气潜力与气体特征[J]. *科学通报*, 2009, 54(6): 781-786.
TIAN Hui, XIAO Xianming, YANG Liguang, et al. Pyrolysis of oil at high temperatures: Gas potentials, chemical and carbon isotopic signatures[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2009, 54(7): 1217-1224.
- [21] 刘金钟, 唐永春. 用干酪根生烃动力学方法预测甲烷生成量之一例[J]. *科学通报*, 1998, 43(11): 1187-1191.
LIU Jinzhong, TANG Yongchun. An case of using the kinetics of hydrocarbon generation from kerogen to predict the amount of methane generation[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1998, 43(11): 1187-1191.
- [22] 熊永强, 耿安松, 王云鹏, 等. 干酪根二次生烃动力学模拟实验研究[J]. *中国科学(D辑)*, 2001, 31(4): 315-320.

- XIONG Yongqiang, GENG Ansong, WANG Yunpeng, et al. Study in simulation of kinetics during Kerogen's secondary hydrocarbon generation process[J]. *Science in China(Series D)*, 2001, 31(4): 315-320.
- [23] 张海祖, 熊永强, 刘金钟, 等. 正十八烷的裂解动力学研究(I): 气态烃组分及其碳同位素演化特征[J]. *地质学报*, 2005, 79(4): 569-574.
- ZHANG Haizu, XIONG Yongqiang, LIU Jingzhong, et al. Pyrolysis kinetics of pure $C_{18}H_{38}$ (I): Gaseous hydrocarbon and carbon isotope evolution[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2005, 79(4): 569-574.
- [24] 刘金钟, 向同寿. 少量/微量烃类气体的收集、定量分析及碳同位素分析方法[J]. *石油实验地质*, 2003, 25(5): 492-497.
- LIU Jinzhong, XIANG Tongshou. Collection, quantitative analysis and carbon isotopic analysis methods of minor/trace hydrocarbon gases[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2003, 25(5): 492-497.
- [25] PRINZHOFER A A, HUC A Y. Genetic and post-genetic molecular and isotopic fractionations in natural gases[J]. *Chemical Geology*, 1995, 126(2): 281-290.
- [26] 陈世加, 付晓文, 马力宁, 等. 干酪根裂解气和原油裂解气的成因判识方法[J]. *石油实验地质*, 2002, 24(4): 364-371.
- CHEN Shijia, FU Xiaowen, MA Lining, et al. Genetic identification method of kerogen-cracked gases and oil-cracked gases[J]. *Experimental Petroleum Geology*, 2002, 24(4): 364-371.
- [27] 马立元, 张晓宝, 胡勇, 等. 天然气初次裂解与二次裂解作用判识[J]. *天然气工业*, 2003, 23(5): 8-11.
- MA Liyuan, ZHANG Xiaobao, HU Yong, et al. Discriminating between primary cracking gas and secondary cracking gas[J]. *Natural Gas Industry*, 2003, 23(5): 8-11.
- [28] 胡国艺, 肖中尧, 罗霞, 等. 两种裂解气中轻烃组成差异性及其应用[J]. *天然气工业*, 2005, 25(9): 23-25.
- HU Guoyi, XIAO Zhongyao, LUO Xia, et al. Light hydrocarbon composition difference between two kinds of cracked gases and its application[J]. *Natural Gas Industry*, 2005, 25(9): 23-25.
- [29] 张敏, 黄光辉, 胡国艺, 等. 原油裂解气和干酪根裂解气的地球化学研究(I): 模拟实验和产物分析[J]. *中国科学(D)*, 2008, 38(S): 1-8.
- ZHANG Min, HUANG Guanghui, HU Guoyi, et al. Geo-chemical research of kerogen-cracked gases and oil-cracked gases (I): simulation experiments and product analysis[J]. *Science in China(Series D)*, 2008, 38(S): 1-8.
- [30] 黄光辉, 张敏, 胡国艺, 等. 原油裂解气和干酪根裂解气的地球化学研究(I): 模拟实验和产物分析[J]. *中国科学(D)*, 2008, 38(S): 9-16.
- HUANG Guanghui, ZHANG Min, HU Guoyi, et al. Geo-chemical research of kerogen-cracked gases and oil-cracked gases (I): Simulation experiments and product analysis[J]. *Science in China(Series D)*, 2008, 38(S): 9-16.
- [31] 王红军, 周兴熙. 塔里木盆地典型海相成因天然气气藏成藏模式[J]. *石油学报*, 2001, 22(1): 14-18.
- WANG Hongjun, ZHOU Xingxi. Formation modes of typical marine origin gas pools in tarim basin[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2001, 22(1): 14-18.
- [32] 田辉, 肖贤明, 李贤庆, 等. 海相干酪根与原油裂解气甲烷生成及碳同位素分馏的差异研究[J]. *地球化学*, 2007, 36(1): 71-77.
- TIAN Hui, XIAO Xianming, LI Xianqing, et al. Comparison of gas generation and carbon isotope fractionation of methane from marine kerogen and crude oil cracking gas[J]. *Geochimica*, 2007, 36(1): 71-77.
- [33] DAHL J E, MOLDOWAN J M, PETERS K E, et al. Diamondoid hydrocarbons as indicators of natural oil cracking[J]. *Nature*, 1999, 399: 54-57.
- [34] 韩金平, 黄光辉, 张敏, 等. 定量表征原油裂解程度的模拟实验研究[J]. *地球化学*, 2010, 39(1): 82-89.
- HAN Jinping, HUANG Guanghui, ZHANG Min, et al. Study of simulated experiment on quantitatively characterizing crude oil cracking[J]. *Geochimica*, 2010, 39(1): 82-89.
- [35] BEHAR F, KRESSMANN S, RYDKIEWICZ L. Experimental simulation in a confined system and kinetic modeling of kerogen and oil cracking[J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 19(1/3): 173-189.
- [36] BEHAR F, VANDENBROUCKE M, TEERMANN S C, et al. Experimental simulation of gas generation from coals and a marine kerogen[J]. *Chemical Geology*, 1995, 126: 247-260.
- [37] BEHAR F, VANDENBROUCKE M. Experimental determination of the rate constants of the $n-C_{25}$ thermal cracking at 120, 400 and 800 bar: implications for high pressure/high temperature prospects[J]. *Energy & Fuel*, 1996, 10: 932-940.
- [38] BEHAR F, VANDENBROUCKE M, TANG Y, et al. Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: Determina-

- tion of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation[J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 26(5-6): 321-339.
- [39] 王云鹏, 赵长毅, 王兆云, 等. 利用生烃动力学方法确定海相有机质的主生气期及其初步应用[J]. *石油勘探与开发*, 2005, 32(4): 153-158.
WANG Yunpeng, ZHAO Changyi, WANG Zhaoyun, et al. Kinetic method for determining the main gas-generation period of marine organic matters and its application[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2005, 32(4): 153-158.
- [40] 赵文智, 王兆云, 张水昌, 等. 油裂解生气是海相气源灶高效成气的重要途径[J]. *科学通报*, 2006, 51(5): 589-595.
ZHAO Wenzhi, WANG Zhaoyun, ZHANG Shuichang, et al. Oil cracking gas is an important way for the gas generation from marine source rocks[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2006, 51(5): 589-595.
- [41] 耿新华, 耿安松. 源自海相碳酸盐岩烃源岩原油裂解成气的动力学研究[J]. *天然气地球科学*, 2008, 19(5): 695-700.
GENG Xinhua, GENG Ansong. Kinetic simulating experiment on secondary thermal cracking of the bitumen generated from marine carbonate rock[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2008, 19(5): 695-700.
- [42] 王铜山, 耿安松, 李霞, 等. 海相原油沥青质作为特殊气源的生气特征及其地质应用[J]. *沉积学报*, 2010, 28(4): 808-814.
WANG Tongshan, GENG Ansong, LI Xia, et al. Gas-generation mechanism of the pyrolysis of asphaltenes in marine crude oil and its geological application[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2010, 28(4): 808-814.
- [43] 赵文智, 王兆云, 张水昌, 等. 不同地质环境下原油裂解生气条件[J]. *中国科学(D)*: 2007, 37(S): 63-68.
ZHAO Wenzhi, WANG Zhaoyun, ZHANG Shuichang, et al. Conditions for oil cracking to gas in different geological environments[J]. *Science in China(Series D)*, 2007, 37(S): 63-68.
- [44] 姜兰兰, 潘长春, 刘金钟. 矿物对原油裂解影响的实验研究[J]. *地球化学*, 2009, 38(2): 165-173.
JIANG Lanlan, PAN Changchun, LIU Jinzhong. Experimental study on effects of minerals on oil cracking[J]. *Geochimica*, 2009, 38(2): 165-173.
- [45] 张水昌, 帅燕华, 朱光有. TSR 促进原油裂解成气: 模拟实验证据[J]. *中国科学(D)*: 2008, 38(3): 307-311.
ZHANG Shuichang, SHUAI Yanhua, ZHU Guangyou. Simulation Experiment Evidence; TSR accelerates process of crude oil's cracking into gases[J]. *Science in China(Series D)*: 2008, 38(3): 307-311.
- [46] BRAUN R L, BURNHAM A K. A mathematical model of oil generation, degradation and expulsion[J]. *Energy & Fuels*, 1990, 4: 132-146.
- [47] 胡忠良. 北部湾盆地渭西南凹陷超压体系与油气运移[J]. *地学前缘*, 2000, 7(3): 73-79.
HU Zhongliang. Overpressure system and migration of hydrocarbon in weixi'nan depression in beibu gulf basin[J]. *Earth Science Frontiers*, 2000, 7(3): 73-79.
- [48] 杨天宇, 王涵云. 岩石中高温高压模拟试验[J]. *石油与天然气地质*, 1987, 8(4): 380-389.
YANG Tianyu, WANG Hanyun. Rock meso-macrotherm and hi-pressure simulation experiments[J]. *Oil & Gas Geology*, 1987, 8(4): 380-389.
- [49] DOMINE F. High pressure pyrolysis of n-hexane, 2,4-dimethylpentane and 1-phenylbutane: Is pressure an important geochemical parameter[J]. *Organic Geochemistry*, 1991, 17(5): 619-634.
- [50] DOMINE F, ENGUEHARD F. Kinetics of hexane pyrolysis at very high pressure: Application to geochemical modeling [J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 18(1): 41-49.
- [51] JACKSON K J, BURHAM A K, BRAUN R L, et al. Temperature and pressure dependence of N-hexadecane cracking[J]. *Organic Geochemistry*, 1995, 23(10): 941-953.
- [52] HILL R J, TANG Y C, KAPLAN I R, et al. The influence of pressure on the thermal cracking of oil[J]. *Energy Fuels*, 1996, 10(4): 873-882.
- [53] 王振平, 付晓泰, 卢双舫, 等. 原油裂解成气模拟实验、产物特征及其意义[J]. *天然气工业*, 2001, 21(3): 12-15.
WANG Zhenping, FU Xiaotai, LU Shuangfang, et al. An analogue experiment of gas generating by crude oil cracking, characters of products and its significance[J]. *Nature Gas Industry*, 2001, 21(3): 12-15.
- [54] 田春志, 卢双舫, 李启明, 等. 塔里木盆地原油高压条件下裂解成气的化学动力学模型及其意义[J]. *沉积学报*, 2002, 20(3): 488-492.
TIAN Chunzhi, LU Shuangfang, LI Qiming, et al. The Chemical kinetic model of oil cracking to gas under high pressure in Tarim basin and its significance[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2002, 20(3): 488-492.

- [55]侯读杰,赵增迎,唐友军,等.柯克亚地区原油裂解气的地质、地球化学特征[J].天然气地球科学,2004,15(2):137-141.
HOU Dujie, ZHAO Zengying, TANG Youjun, et al. The geological and geochemical characteristics of oil cracked gas in Kekeya region, Tarim basin[J]. Natural Gas Geoscience, 2004, 15(2): 137-141.
- [56]刘全有,金之钧,王毅,等.塔里木盆地天然气成因类型与分布规律[J].石油学报,2009,30(1):46-49.
LIU Quanyou, JIN Zhijun, WANG Yi, et al. Genetic type and distribution of natural gas in tarim basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2009, 30(1): 46-49.
- [57]贺训云,王招明,贺晓苏,等.塔里木盆地原油裂解气资源估算[J].新疆石油地质,2008,29(2):182-186.
HE Xunyun, WANG Zhaoming, HE Xiaosu, et al. Estimation of oil cracked gas resources in Tarim basin[J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2008, 29(2): 182-186.
- [58]王秀红,金强,胡晓庆,等.东营凹陷民丰地区天然气生成机理与化学动力学研究[J].沉积学报,2008,26(3):525-530.
WANG Xiuhong, JIN Qiang, HU Xiaoqing, et al. Kinetics of gas from the pyrolysis of source rock and oil cracking and its application in the genesis of natural gases in Minfeng area of Dongying sag[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2008, 26(3): 525-530.
- [59]胡晓庆,金强,王秀红,等.济阳坳陷民丰地区天然气成因[J].石油与天然气地质,2009,30(1):85-89.
HU Xiaoqing, JIN Qiang, WANG Xiuhong, et al. Origin of natural gas in Mingfeng area, the Jiyang depression[J]. Oil and Gas Geology, 2009, 30(1): 85-89.
- [60]高生军,陈义才,李延钧,等.东营凹陷沙四段原油裂解热模拟实验及产物特征[J].天然气地球科学,2009,20(1):32-35.
GAO Shengjun, CHEN Yicai, LI Yanjun, et al. Pyrolysis on crude oil and characteristics of Sha4 member cracking gas, Dongying depression[J]. Natural Gas Geoscience, 2009, 20(1): 32-35.
- [61]罗霞,王延斌,李剑,等.济阳坳陷深层天然气成因判识[J].天然气工业,2008,28(9):13-16.
LUO Xia, WANG Tingbing, LI Jian, et al. Origin of gas in deep Jiyang depression[J]. Nature Gas Industry, 2008, 28(9): 13-16.
- [62]李延钧,宋国奇,李文涛,等.济阳坳陷东营凹陷北带丰深1井区深层沙四下古油藏与天然气成因[J].石油与天然气地质,2010,31(2):173-179.
LI Yanjun, SONG Guoqi, LI Wentao, et al. A fossil oil-reservoir and the gas origin in the lower Sha4 member of the well Fengshen-1 area, the north Dongying zone of the Jiyang depression[J]. Oil and Gas Geology, 2010, 31(2): 173-179.