

原油及源内残余沥青裂解成气差异及地质意义

陈双¹, 黄海平¹, 张博原¹, 谢增业²

(1. 中国地质大学(北京)能源学院, 北京 100083;

2. 中国石油勘探开发研究院廊坊分院, 河北 廊坊 065007)

摘要:为了研究不同类型原油和源内残余沥青在高演化阶段的甲烷产率,明确天然气成因类型,系统整理了不同类型原油及源岩的金管模拟实验结果,统计了甲烷产率随模拟温度的变化,发现原油性质对生气过程和生气量都有明显控制,重质油起始生气温度低于轻质油和正常油,在原油裂解成气初期,甲烷产率变化为重质油>正常原油>轻质油,重质油对天然气成藏贡献较大;在原油大量裂解过程中,轻质油的甲烷产率很快超过正常原油和重质油,最终成为天然气成藏的主力。重质油产气早是因为其富含非烃和沥青质,裂解活化能低,产气率低与H/C值(原子比)低有关,轻质油产气晚是因为其富含饱和烃,裂解活化能高,产气率高与H/C值(原子比)高有关。轻质油开始裂解对应成熟度约为Easy% $R_o = 1.5\%$ 。干酪根及源内分散沥青生气与原油裂解受相同的因素控制,H/C值高低控制了不同类型干酪根的生气量,在各成熟阶段上甲烷产率始终是I>II>III型有机质。源内分散沥青在化学组成上接近重质油,但比重质油更容易裂解,除活化能低外,还受到黏土矿物催化的影响,其起始裂解成熟度大体为Easy% $R_o = 1.0\%$ 。这种差异对热演化程度极高的四川盆地天然气成因类型确定和潜力评价有非常重要的地质意义。

关键词:原油裂解;分散沥青裂解;原油密度;产气率;四川盆地

中图分类号:TE122.1⁺13

文献标志码:A

文章编号:1672-1926(2017)09-1375-10

引用格式:Chen Shuang, Huang Haiping, Zhang Boyuan, *et al.* Difference in gas generation from thermal cracking of oil within reservoir and from residual bitumen within source rock and its geological significance [J]. Natural Gas Geoscience, 2017, 28(9): 1375-1384. [陈双, 黄海平, 张博原, 等. 原油及源内残余沥青裂解成气差异及地质意义[J]. 天然气地球科学, 2017, 28(9): 1375-1384.]

0 引言

有机质热裂解是天然气的最重要途径,运移进入油藏的原油及排烃过程中残留在源岩中的沥青在一定的温度条件下都会发生裂解,在形成天然气的同时形成了固体残渣,其本质是氢的重新分配。前人对原油及残余沥青裂解做过大量研究,但绝大部分研究仅关注两者产气过程的相似性,对其差异性的认识相对匮乏。源岩排烃过程中,富含饱和烃的轻质组分被排出源岩,运移到圈闭中聚集成油气藏,富含芳香烃、非烃和沥青质的重质组分残留在源岩

中形成源内分散沥青^[1]。尽管它们在一定温度条件下都能裂解生成天然气,但富含ONS的非烃和沥青质比饱和烃裂解生气早^[2],这是因为杂原子键比碳—碳键的键能低,容易裂开。同时,源岩中富含黏土矿物,黏土矿物对液态烃的裂解起一定的催化作用^[3-5],源内分散液态烃比油藏中原油的裂解温度低得多^[6]。

不同学者基于金管或高压釜的原油或源岩裂解模拟实验已经有很多,或用于研究原油与干酪根^[7,8]、原油和原油族组分^[9]与源岩^[10,11]裂解过程的气体组成、产率及甲烷碳同位素差异,或用于研究原油裂解

收稿日期:2017-03-04;修回日期:2017-07-07.

基金项目:国家科技重大专项(编号:2016ZX05007-003)资助.

作者简介:陈双(1992-),男,四川南充人,硕士研究生,主要从事油气地球化学研究.E-mail: fuchencs@163.com.

通信作者:黄海平(1962-)男,江苏无锡人,教授,博士生导师,主要从事非常规油气勘探及地质评价技术研究.E-mail: hhp58@163.com.

生气动力学特征^[12]等。不同学者的实验目的不相同,所用的实验条件及样品性质存在差异,且多用单一样品进行实验分析,很少讨论不同密度原油生气的差异性。本文在收集整理前人的原油、干酪根及源岩裂解模拟实验数据的基础上,选取其中实验条件相同的数据,对比了不同类型原油(轻质油、正常油、重质油和固体沥青)和源内分散沥青随温度变化的甲烷产率特征,结合理论分析探讨了生气起始温度及最终生气量差异的原因,这对判断高—过成熟区天然气成因类型及潜力评价具有重要意义。

1 模拟实验方法及样品选取

根据体系开放程度可将有机质生烃模拟实验方法分为开放体系、封闭体系和半封闭体系,3种方法各有优缺点^[13]。大多数学者采用封闭黄金管的高压釜体系,该体系可以克服水在高温条件下对生烃过程的影响^[10]。本文收集的裂解模拟实验均是在封闭黄金管的高压釜体系中进行的,体系中无水,升温速率 2℃/h,大多数实验是在 50MPa 的恒压条件下进行的,只有 Gai^[14] 的实验是在 25MPa 恒压下进行的。

按密度对原油进行分类统计,相对密度小于 0.87 的为轻质油或凝析油,相对密度在 0.87~0.934

之间为正常原油,相对密度大于 0.934 为重质原油。若原文没有提供密度数据,则按族组分进行分类,分类标准参考表 1^[1],重油的胶质和沥青质含量很高,平均为 53.5%,正常原油的饱和烃含量高,平均值为 57.2%,而轻质油的饱和烃含量会更高。

表 1 不同类型原油族组分^[1]

Table 1 Bulk compositions in different types of oil^[1]

| | 样品数 /个 | 族组成/% | | | |
|-----------|-----------|-------|------|------|------|
| | | 饱和烃 | 芳香烃 | 胶质 | 沥青质 |
| 正常原油 | 517 | 57.2 | 28.6 | | 14.2 |
| 生油岩中的分散沥青 | 1 057 | 29.2 | 19.7 | | 51.1 |
| 重油 | 46 | 16.1 | 30.4 | 22.9 | 30.6 |

所用原油裂解模拟实验样品的地球化学特征列于表 2,其中轻质油 3 个,其相对密度为 0.81~0.86g/cm³,饱和烃相对含量高,沥青质含量低;正常原油 4 个,密度在 0.88~0.93g/cm³ 之间,其饱和烃含量及饱芳比相对轻质油较低,马北 106 井原油密度虽仅为 0.77g/cm³,但文献中说明为正常油,且以其族组成看也应归于正常原油;重质油 3 个,其中 2 个为人工加热源岩得到的稠油,另一个为生物降解稠油;固体沥青 2 个,其中一个为原油族组分分离得到的沥青质,另一个为原油稠化形成的天然固体沥青。

表 2 原油模拟实验样品地球化学特征

Table 2 Geochemical characteristics of crude oils used in simulation experiments

| 原油类型 | 文献 | 样品来源 | 密度/ (g/cm ³) | 黏度 /(mPa·s) | 饱和烃 /% | 芳香烃 /% | 非烃 /% | 沥青质 /% |
|------------|-------------------------------|----------------|---|----------------|-----------|-----------|----------|-----------|
| 轻质油 | 田辉等 ^[7] | 轮南 14 井三叠系 | 0.84 | 4.18 | | | | |
| | 马安来等 ^[15] | T901 奥陶系 | 0.86 | 14.84 | 67.34 | 7.10 | 25.56 | 3.91 |
| | 李贤庆等 ^[16] | 牙哈 5 井新近纪 | 0.81 | 2.07 | | | 1.30 | 1.80 |
| 正常原油 | 付德亮等 ^[12] | 马北 106 井古近系 | 0.77 | 2.76 | 50.84 | 5.91 | 41.02 | 2.23 |
| | 田辉等 ^[17] | 塔中 62 井志留系 | 0.93 | | 49.20 | 36.18 | 14.63 | |
| | 马安来等 ^[15] | T915 井三叠系 | 0.91 | 79.86 | 48.99 | 32.68 | 18.33 | 6.15 |
| | 李贤庆等 ^[16] | 哈得 4-87 井石炭系 | 0.88 | 12.46 | | | 6.80 | 5.80 |
| 重质油 或沥青 | 郭利果等 ^[18] | 合成原油(稠油) | | | 70.00 | 10.00 | 20.00 | |
| | 马安来等 ^[15] | T740 奥陶系生物降解稠油 | 0.97 | 1 055.37 | 35.40 | 41.69 | 22.91 | 19.07 |
| | 王铜山等 ^[19] | 沥青质 | 塔里木盆地英买 2 井奥陶系海相原油族组分分离后得到的沥青质 | | | | | |
| | 王自翔等 ^[20] | 低成熟固体沥青 | TOC=58%,R ₀ =0.41%,T _{max} =401℃, S ₁ =2.42mg/g 样品,S ₂ =36.96mg/g 样品,I _H =637.06mg/g _{TOC} | | | | | |
| | Gai Haifeng 等 ^[14] | 合成原油 | | | 43.99 | 12.25 | 29.38 | 14.38 |

为了研究源内分散沥青和油藏中原油的裂解时间差异,本文对没有经过任何处理直接使用源岩进行裂解模拟实验的数据也进行了收集整理,之所以没有用干酪根的模拟实验结果,主要是考虑到源岩

中所含黏土矿物对烃类裂解的催化作用,经过氢氟酸和抽提处理得到的干酪根并不能代表源内分散液态烃的生气特征。

源岩裂解模拟实验样品的地球化学特征如

表 3,一共 7 个样品,包括海相页岩、湖相泥岩、炭质泥页岩及煤系泥岩,有机质类型 I 型、II 型和 III 型,大多数样品成熟度较低。朝 73-87 和达 11-1 为 25MPa 恒压实验,样品 T 为 24.1MPa 恒压,其余样品为 50MPa 恒压,升温速率均为 2℃/h。

2 样品产甲烷特征

2.1 不同类型原油产甲烷特征

图 1(a)—图 1(c)是轻质油、正常油和重质油在裂解模拟实验过程中甲烷质量产率随温度变化曲

线,数据来源及样品性质对应表 2,总体上看,随温度的增高,3 种类型原油的甲烷产率不断增加。若定义甲烷产率 10mg/g_油 时的温度为生气起始温度,则轻质油大约在 400~415℃ 开始产生甲烷,430℃ 后甲烷产率快速增加,3 个样品的甲烷产率变化基本一致,只是到 600℃ 时的最大产率不同。到 600℃ 时,轻质油最大甲烷产率为牙哈 5 井原油的 521mg/g_油,最小产率为轮南 14 井的 457mg/g_油。3 个原油样品由于样品性质差异,其产率有所不同。

正常原油大约在 395℃ 开始产生甲烷,420℃ 后

| 表 3 源岩模拟实验样品地球化学特征 | | | | | | | | | | | |
|---|----------------------|--------|-----------------|-------------------|-------|---------------------|------------------------|------------------------|--|------|------|
| Table 3 Geochemical characteristics of source rock samples used in simulation experiments | | | | | | | | | | | |
| 样品编号 | 文献来源 | 源岩类型 | 有机质类型 | R _O /% | TOC/% | T _{max} /℃ | S ₁ /(mg/g) | S ₂ /(mg/g) | I _H /(mg/g _{TOC}) | H/C | O/C |
| 朝 73-87 | 孙萌萌等 ^[10] | 湖相泥岩 | I | | 4.89 | 445 | 1.39 | 43.86 | 896.93 | | |
| 达 11-1 | | | I | | 3.99 | 442 | 1.55 | 33.08 | 829.07 | | |
| W | 王庆涛等 ^[21] | 海相页岩 | | 1.36 | 2.27 | | 0.57 | 2.6 | 115 | | |
| R | 陈媛 ^[22] | 海相黑色页岩 | II ₁ | 0.57 | 6.87 | | | | | | |
| CJS-3 | 董泽亮等 ^[23] | 煤系泥岩 | III | 0.52 | 1.5 | | | | | 0.82 | 0.11 |
| CJS-2 | | 煤岩 | | 0.52 | 75.69 | | | | | 0.65 | 0.13 |
| T | 汤庆艳等 ^[24] | 碳质泥页岩 | III | | 4.32 | 458 | 0.98 | 6.49 | 150 | | |

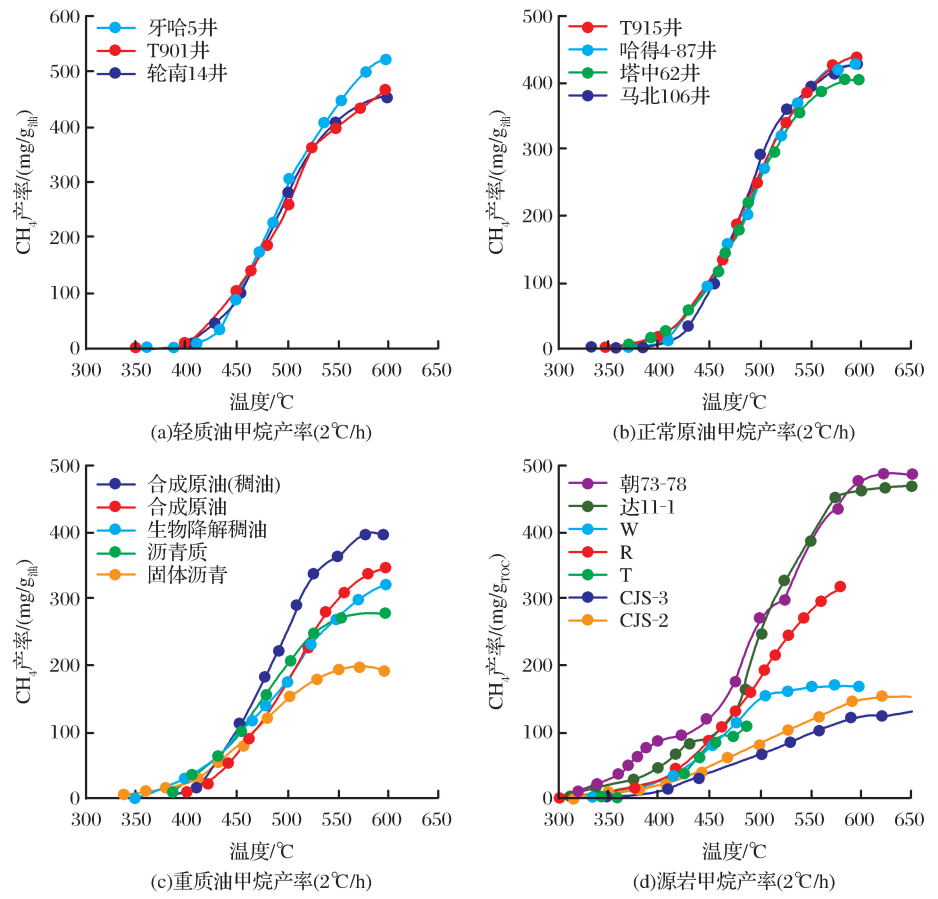


图 1 原油及源岩样品甲烷产率随温度变化

Fig.1 Plots of methane yields vs. heating temperatures from various crude oil and soure rock samples

甲烷产率快速增加,随温度增加 4 个原油样品的甲烷产率变化基本一致,到 600℃ 甲烷产率最大为 402.6~435.3mg/g_油,差异相对较小。

重质油在 370℃ 左右便开始裂解产生甲烷,由于重油样品的成因不同、性质差异大,各样品随温度变化的甲烷产率相差较大。合成稠油由于饱和烃含量高达 70%,故没有将此样品用于重油产甲烷特征讨论。生物降解稠油和合成原油的非烃和沥青质含量之和分别为 41.98% 和 43.76%,饱和烃含量分别为 35.4% 和 43.99%,虽然其非烃和沥青质含量比一般重质油低,饱和烃比一般重质油高,但也比较接近,能近似的表征重质油的生气特征。到 600℃ 时,重质油样品最大甲烷产率为 345mg/g_油。沥青质样品来源于原油分离沉淀产物,也能近似的表现重质油产甲烷特征。到 600℃ 时,低成熟固体沥青样品由于遭受了严重的生物降解和氧化,其甲烷产率最低,仅为 189mg/g_油,远低于轻质油和正常油。但从 3 种类型原油的起始生气温度看,重质油的起始生气温度低于正常原油和轻质油,而在后期原油大量裂解时,轻质油和正常原油的生气潜力大于重质油。

2.2 源岩产甲烷特征

源岩甲烷产率随温度变化如图 1(d),数据来源及样品性质对应表 3,随温度增加各样品甲烷产率不断增大,且由斜率可知甲烷产率增大速度 I 型>II 型>III 型。甲烷产率达到 10mg/g_{TOC} 时, I 型、II 型和 III 型有机质对应的温度分别为 320℃、360℃ 和 380℃,这说明起始生气时间 I 型有机质最早, II 型次之, III 型最晚。有机质类型越好甲烷产率相对越高,甲烷产率 I 型>II 型>III 型,这与林会喜等^[11]研究得到的结果一致。到 600℃ 时, I 型有机质产

率为 475mg/g_{TOC}, III 型有机质产率为 122mg/g_{TOC}, II 型有机质在 580℃ 时产率为 314mg/g_{TOC}。 I 型有机质主要由脂族链的脂类物质组成,聚芳香核和杂原子含量低, II 型有机质多芳香核、杂原子酮和羧酸基团,含有大量中等长度的脂族链化合物和脂环化合物, III 型有机质由大量聚芳香核和杂原子酮及羧酸基团组成,脂族链只占很小部分。 I 型、II 型有机质以生油为主, III 型有机质以生气为主,在封闭体系中,源岩生成的油未排出,在高过成熟阶段均裂解成气,甲烷产率始终是 I 型>II 型>III 型。

3 不同类型样品产气差异分析

为了便于比较,按不同类型原油的元素组成折算,原油的含碳量一般在 83%~87% 之间^[1],假设正常油的有机碳含量为 83% 左右,轻质油 H/C 值(原子比,下同)一般高于正常油,其含碳量一般应低于正常油,重质油 H/C 值一般低于正常油,其含碳量一般应高于正常油,故分别设轻质油的有机碳含量为 80%、重质油有机碳含量为 86%,将各类原油的甲烷产率单位由 mg/g_油 变为 mg/g_{TOC}。从图 1 中可以得到各样品 400℃ 和 500℃ 时的甲烷产率,通过上述转化结合各样品的密度就得到 400℃ 和 500℃ 时甲烷产率与密度关系图(图 2),在图 2 中,正常油中的马北 106 井样品裂解数据由于其密度与族组成与一般情况不符合而未列出,重质油样品只列出了有原油密度的 T740 井样品结果。源岩和部分重质油样品因没有密度数据,其对应产率列于表 4。用 Sweeney 等^[25]提供的方法得到温度与 Easy% R_o 关系如图 3^[12],由于本文模拟实验条件相同,故其 Easy% R_o 与温度对应关系相同,400℃ 和

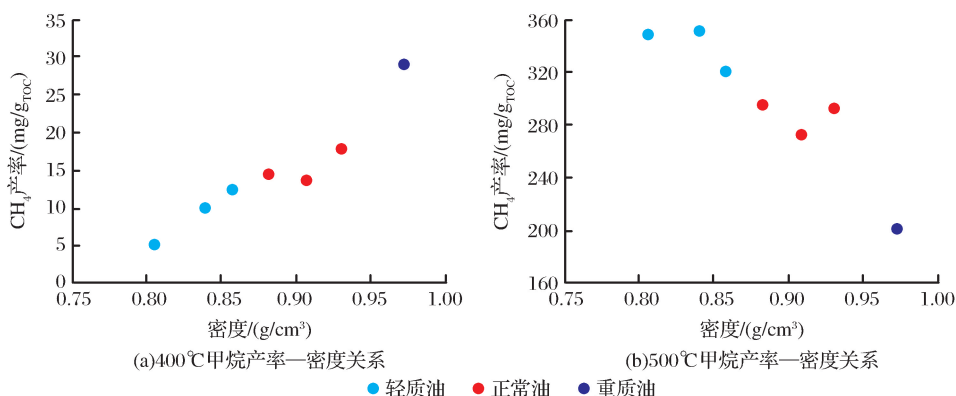


图 2 模拟温度 400℃ 和 500℃ 时甲烷产率—原油密度关系

Fig.2 Relationship between methane yield and oil density at simulation temperature of 400℃ and 500℃

表 4 重质油和源岩在模拟温度
为 400℃ 和 500℃ 时甲烷产率(mg/g_{TOC})
Table 4 Methane yields from heavy oils and source
rocks at simulation temperature of 400℃ and 500℃

| 重质油 | | | 源岩 | | |
|----------|-------|--------|---------|-------|--------|
| 样品 | 400℃ | 500℃ | 样品 | 400℃ | 500℃ |
| 合成原油 | 11.31 | 201.56 | 朝 73-87 | 84.24 | 267.5 |
| 沥青质 | 26.16 | 224.42 | 达 11-1 | 44.06 | 243.65 |
| 合成原油(稠油) | 10.12 | 279.07 | W | 19 | 148 |
| 低成熟固体沥青 | 25 | 170.93 | R | 26 | 181 |
| | | | T | 20 | |
| | | | CJS-3 | 13 | 66.4 |
| | | | CJS-2 | 18 | 76 |

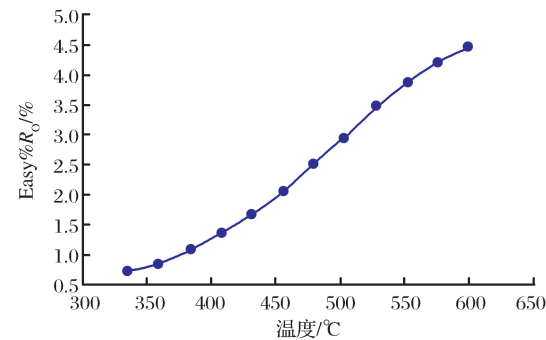


图 3 Easy% R_o —温度关系^[12]
Fig.3 Relationship between Easy% R_o
and simulation temperature^[12]

500℃ 对应的 Easy% R_o 分别为 1.27% 和 2.91%。

3.1 不同类型原油甲烷产率差异分析

如图 2 所示,400℃ 时,随着密度增大,由轻质油到正常油再到重质油,甲烷产率逐渐增大,说明在原油的初始生气阶段,以重质油生气为主。500℃ 时,随密度增大,由轻质油到正常油再到重质油,甲烷产率逐渐减小,原油裂解的最终甲烷产率为轻质油>正常原油>重质油。表明虽然在裂解初期重质油甲烷产率大于正常油及轻质油,但是在原油大量裂解时期,轻质油甲烷产率会很快超过重质油甲烷产率而成为天然气成藏的主力。

原油的热稳定性很大程度上受控于其族组成^[26],轻质油主要由饱和和烃等轻质组分组成,重质油含有少量的烃类,特别是链烷烃少,但含有较多的含硫芳烃化合物、胶质和沥青质,饱和烃含量通常小于 25%,平均值为 16%,正构+异构烷烃特别少,通常含量小于 5%,胶质加沥青质的含量范围为 25%~70%^[1]。饱和烃是碳氢元素组成的化学成分比较单一的化合物,在热解过程中饱和烃中高碳数

化合物通过 C—C 键的断裂最终形成低分子量的化合物。而非烃和沥青质除了碳氢元素以外,还富含氧、氮、硫元素,而 O—C、S—C、N—C 键的键能低于 C—C 的键能,因而非烃和沥青质等富含杂原子的组分可以在较低的温度下产生比较丰富的气态烃类^[27]。所以 400℃ 时由轻质油到重质油甲烷产率逐渐增大。非烃和沥青质都具有脂肪族侧链和多环芳香核或环烷芳香核形成的复杂结构,在热裂解过程中其主要靠脂肪族侧链的断裂和环状结构的缩聚作用产生烃类。大量的非烃和沥青质导致重质油的富氢程度不如轻质油,在原油大量裂解生气过程中,饱和和馏分是生气的优势成分^[28]。这就决定了其最终的产气率也不如轻质油,所以在 500℃ 时甲烷产率随密度增大而减小。

3.2 源岩与原油产气差异分析

前面已经分析,以甲烷产率 10mg/g_油 时的温度为生气起始温度,I 型、II 型和 III 型有机质代表的源岩对应的温度分别为 320℃、360℃ 和 380℃,重质油的起始生气温度在 370℃ 左右,与源岩相当,正常原油大约为 395℃,轻质油大约在 400~415℃ 开始生气,可见,正常原油和轻质油生气时间均比源岩晚。

400℃ 和 500℃ 时各源岩样品的产气率如表 4 所示。结合图 2 可以看出,400℃ 时源岩的甲烷产率大于轻质油和正常油,除 I 型有机质产率大于重质油外,其他类型有机质产率与重质油相当,这是因为源岩除了有残留沥青生气外还有干酪根生气,这说明在生气初期以 I 型有机质和重质油生气为主。500℃ 时,I 型和 II 型有机质产率低于轻质油与正常油,与重质油相当,III 型有机质由于生烃能力有限而产气率低于原油。干酪根裂解气大量生成在 R_o 值为 1.0%~1.8% 的阶段,主体在 R_o 值小于 1.6% 时已完成^[29]。由于模拟实验是在封闭体系进行的,生成的原油未经过地质色层效应等的分异,所以在 500℃ ($\text{Easy}\% R_o=2.91\%$) 时,此时干酪根生气较少,主要以封闭体系中未排出的液态烃裂解生气为主。结合表 1 中源岩沥青的族组成可知此时的原油密度较高,大体与重质油相近,故而此时 I 型和 II 型有机质的源岩产率与重质油相当。这说明在高演化阶段,主要以液态烃裂解生气为主,轻质油和正常原油生气能力大于源岩和重质油。

初次运移中,油气化学组分的变化受运移途中的吸附和解析现象所控制,黏土矿物对石油各组分的吸附性不同,极性小的组分(饱和烃)较少被吸附,优先运移进入储层,而极性大的组分(非烃和沥青质)更多

地被保留在烃源岩中。这就导致残留在源岩中的烃类以富含非烃和沥青质为特征,运移到圈闭中聚集成藏的原油,若未遭受次生变化,则以富含饱和烃为特征。所以源内残余沥青的族组成与重质油相当,油藏中的原油族组成特征则与轻质油或正常油相似,重质油的裂解时期就能代表源内残留分散沥青裂解时期。结合前文分析,所以源内分散沥青起始生气时间与重质油相当,也大约在 370℃,对应 Easy% R_o 值约为 1.0%,正常油和轻质油起始生气时间分别在 395℃和 415℃左右,对应 Easy% R_o 值分别为 1.2%和 1.5%,这表明源内残留沥青热稳定性低于油藏中聚集的原油。这与何坤等^[6]研究得到的源内残留沥青和油藏原油裂解的成熟度 1.1%和 1.6%相近。

为了研究沥青与原油裂解主生气期差异,整理了表 2 中轻质油和正常油样品裂解模拟实验结果的 C_{1-5} 气体随温度变化的质量产率,及 Tian 等^[9]和王铜山等^[19]对沥青质的模拟结果,以沥青质裂解达到最大质量产率时的温度来反映源内残余沥青达到最大产率时的温度。如图 4,从沥青质模拟结果可以看出,沥青质大约在 460℃时达到最大质量产率,正常油和轻质油大约在 470℃达到最大质量产率,其对应的 Easy% R_o 值分别为 2.1%和 2.3%。结合前面对起始温度的分析,源内残余沥青的主生气期可能在 Easy% R_o 1.0%~2.1%之间,正常油的主生气期大约在 Easy% R_o 1.2%~2.3%之间,而对于油藏中油质更轻的轻质油,其主生气期可能在 Easy% R_o 1.5%~2.3%之间。

4 地质意义

安岳气田位于四川盆地川中古隆起的高石梯—磨溪地区,主力储集层为震旦系灯影组和寒武系龙王庙组,储层中发育大量沥青^[30],沥青主要来自寒武系筇竹寺组泥质烃源岩^[31]。但天然气到底来自原油裂解还是源岩内分散沥青的裂解一直存在争议,大多数学者认为以原油裂解气为主^[32,33],但有一部分学者认为源内分散油裂解气可能也是重要的气源供给^[34],本文结合模拟实验结果对两者的相对重要性加以分析。

由于源岩中没有镜质体,沥青反射率(BR_o)通常用来进行成熟度评价,根据 BR_o 值计算镜质体反射率的回归方程很多,但由于转换方程中存在很多问题,故直接用 BR_o 解释成熟度^[35]。灯影组沥青反射率最高为 3.3%,龙王庙组沥青反射率最高为 2.86%(表 5),均到了过成熟阶段。腐泥型有机质在

1.3%< R_o <2.0%的高成熟阶段排烃效率为 60%~80%,在 R_o >2.0%的过成熟阶段的排烃效率达到 80%以上^[36]。有机质丰度越高、类型越好、成熟度越高,排烃效率越高^[37]。四川盆地寒武系烃源岩 TOC 平均值达 1.95%,成熟度 R_o 值为 1.84%~2.42%,有机质丰度高,有机质类型为腐泥型和腐殖腐泥型,处于高一过成熟阶段^[33],寒武系筇竹寺组烃源岩的排烃效率应该很高,可能超过 80%。若以排烃率为 80%计,则残留在源内的分散沥青为 20%,且以非烃和沥青质为主。我们以模拟实验中轻质油达到的最大产率为 521 mg/g_油 代表安岳气田寒武

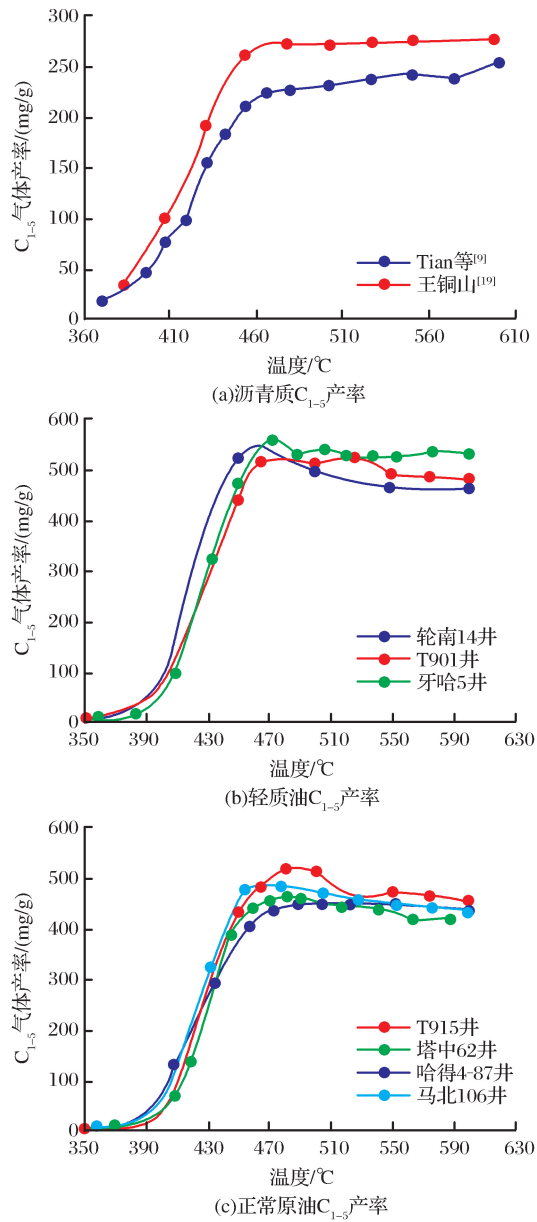


图 4 原油及沥青质样品 C_{1-5} 产率随温度变化

Fig.4 Plots of C_{1-5} yields vs.heating temperatures from various crude oil and asphaltines samples

表5 灯四段及龙王庙组沥青反射率

| Table 5 The bitumen reflectance of the Longwangmiao Formation and the 4 th member of the Dengying Formation | | | | |
|--|--------|----------|---------|---------------------|
| 层位 | 井号 | 深度/m | 沥青反射率/% | 来源 |
| 龙王庙组 | 磨溪 202 | 4 660.2 | 2.79 | 郝彬等 ^[38] |
| | 磨溪 22 | 4 942.1 | 2.59 | |
| | 磨溪 16 | 4 763.1 | 2.72 | |
| | 磨溪 32 | 4 668.4 | 2.61 | |
| | 磨溪 17 | 4 654.2 | 2.71 | |
| | 磨溪 20 | 4 606.9 | 2.78 | |
| | 磨溪 20 | 4 613.5 | 2.78 | |
| | 磨溪 26 | 4 918.6 | 2.86 | |
| 灯四段 | 磨溪 116 | 5 181.80 | 2.89 | 本文 |
| | 磨溪 116 | 5 172.38 | 2.98 | |
| | 磨溪 52 | 5 567.00 | 3.22 | |
| | 磨溪 102 | 5 179.58 | 3.3 | |
| | 磨溪 117 | 5 227.64 | 3.24 | |
| | 磨溪 108 | 5 301.59 | 3.06 | |
| | 磨溪 108 | 5 326.52 | 2.85 | |
| | 磨溪 109 | 5 109.96 | 3.01 | |
| | 磨溪 102 | 5 200.79 | 3.12 | |

系和震旦系油藏原油裂解达到的最大产率,以重质油样品中的沥青质样品裂解最大产率为 276mg/g_油代表寒武系烃源岩残留沥青裂解达到的最大产率,则残留沥青裂解气对气藏贡献大约为 $276 \times 0.2 / (276 \times 0.2 + 521 \times 0.8) = 12\%$,故而残留沥青裂解气对气藏贡献较低,油藏内原油裂解气对气藏贡献高,是主力气源。

高石梯—磨溪地区震旦系灯影组顶面及其相邻层系自震旦纪至今一直处于古隆起高部位、始终独立发育统一巨型圈闭构造,构造长期继承性稳定发展^[39]。由于原油以独立相存在对应的最大 Easy% R_o 值为 1.7%~1.75%,在 2.4% 左右完全裂解,大于 2.4% 为干气阶段^[40]。以 R_o 值 1.1% 和 1.5% 分别为源内残余沥青和油藏原油的裂解生气起始时间,根据图 5^[41] 的地层埋藏史及热史图,源内残留沥青在晚三叠世开始裂解成气,故晚三叠世源内沥青裂解生成的天然气具有运移成藏的条件。油藏中原油大约在中侏罗世开始裂解生气,从构造和热演化史也进一步说明原油裂解是安岳气田天然气的主要来源。

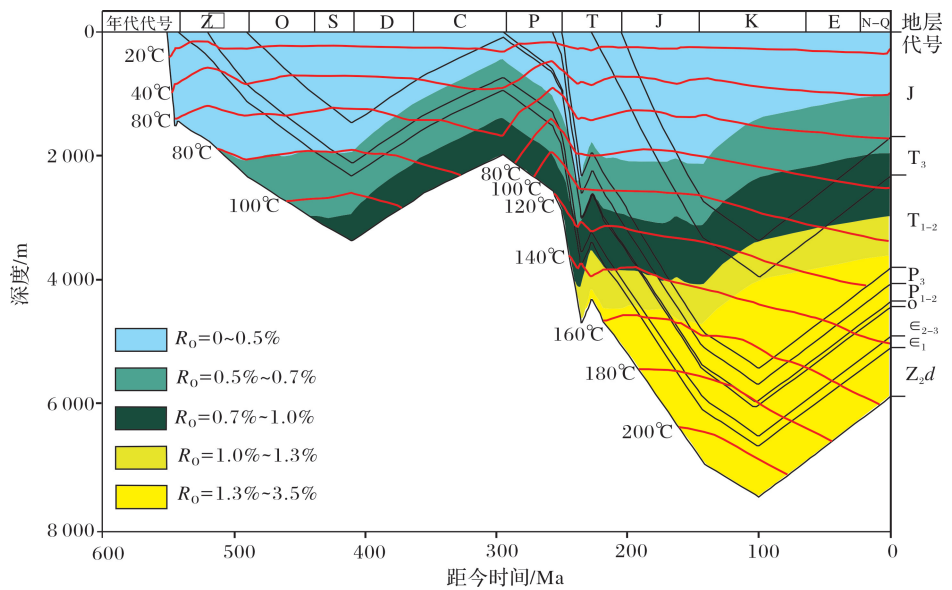


图5 四川盆地磨溪地区地层埋藏史与热演化史^[41]

Fig.5 The stratigraphic burial history and thermal evolution history in the Moxi area,Sichuan Basin^[41]

5 结论

轻质油、正常原油和重质原油随温度的增高,甲烷质量产率不断增加,起始生气时间越来越早,依次为 400~415℃、390℃和 370℃。源岩产气率则与母质类型有关,I 型有机质生气时间最早,甲烷产率最高,II 型有机质次之,III 型有机质生气时间最晚,甲

烷产率最低。在原油裂解初期,甲烷产率重质油最大,轻质油产率最小,随着成熟度增加,轻质油产率很快超过重质油和正常油。生气潜力轻质油>正常原油>重质油。

源内分散沥青起始生气时间与重质油相当,约为 370℃,对应 Easy% R_o 约为 1.0%。正常油和轻质油起始生气时间分别在 395℃和 415℃左右,对应

Easy% R_o 分别为 1.2% 和 1.5%。

四川盆地高石梯—磨溪地区寒武系筇竹寺组源内残留沥青在晚三叠世开始裂解成气,对应油藏中原油大约在中侏罗世开始裂解生气。源内残余沥青裂解气具有运移成藏的条件,但是筇竹寺组烃源岩排烃效率高,残留于源岩中的沥青极少,且以非烃和沥青质为主,源内分散沥青裂解气对气藏的贡献小,约为 12%,故安岳气田天然气藏以油藏中的原油裂解气为主。

参考文献(References)

- [1] Tissot B P, Welte D H. Petroleum Formation and Occurrence [M]. Springer Verlag, 1984: 330-381.
- [2] Hill R J, Tang Y, Kaplan I R. Insights into oil cracking based on laboratory experiments [J]. Organic Geochemistry, 2003, 34(12): 1651-1672.
- [3] Horsfield B, Schenk H J, Mills N, *et al.* Closed-system programmed-temperature pyrolysis for simulating the conversion of oil to gas in a deep petroleum reservoir [J]. Organic Geochemistry, 1992, 19(1-3): 191-204.
- [4] Wang Xiaotao, Wang Tongshan, Li Yongxin, *et al.* Experimental study on the effects of reservoir medium on oil cracking to gas [J]. Geochimica, 2015, 44(2): 178-188. [王晓涛, 王铜山, 李永新, 等. 储层介质环境对原油裂解生气影响的实验研究 [J]. 地球化学, 2015, 44(2): 178-188.]
- [5] He Kun, Zhang Shuichang, Mi Jingkui. Research on the kinetics and controlling factors for oil cracking [J]. Natural Gas Geoscience, 2011, 22(2): 211-218. [何坤, 张水昌, 米敬奎. 原油裂解的动力学及控制因素研究 [J]. 天然气地球科学, 2011, 22(2): 211-218.]
- [6] He Kun, Zhang Shuichang, Wang Xiaomei, *et al.* Effect of gas generation from in-situ cracking of residual bitumen in source on hydrocarbon generation from organic matter [J]. Acta Petrolei Sinica, 2013, 34(supplement 1): 57-64. [何坤, 张水昌, 王晓梅, 等. 源内残留沥青原位裂解生气对有机质生烃的影响 [J]. 石油学报, 2013, 34(增刊 1): 57-64.]
- [7] 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 gases [J]. Geochimica, 2007, 36(1): 71-77. [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.]
- [8] Liu Wenhui, Wang Jie, Tenger, *et al.* Stable carbon isotopes of gaseous alkanes as genetic indicators in ferred from laboratory pyrolysis experiments of various marine hydrocarbon source materials from southern China [J]. Science China: Earth Science, 2012, 55: 966-974. [刘文汇, 王杰, 腾格尔, 等. 南方海相不同类型烃源生烃模拟气态碳同位素变化规律及成因判识指标 [J]. 中国科学: 地球科学, 2012, 42(7): 973-982.]
- [9] Tian H, Xiao X, Wilkins R W T, *et al.* An experimental comparison of gas generation from three oil fractions: Implications for the chemical and stable carbon isotopic signatures of oil cracking gas [J]. Organic Geochemistry, 2012, 46(191): 96-112.
- [10] Sun Mengmeng, Mi Jingkui, Feng Zihui, *et al.* Comparison of the characteristics of hydrocarbons generated by type I of organic matter using two different experiment methods in gold tube system [J]. Natural Gas Geoscience, 2015, 26(6): 1156-1164. [孙萌萌, 米敬奎, 冯子辉, 等. 黄金管体系中 I 型有机质 2 种模拟方法生烃特征对比 [J]. 天然气地球科学, 2015, 26(6): 1156-1164.]
- [11] Lin Huixi, Wang Shengzhu, Li Yanli, Zhang Kuihua, Jin Qiang. Hydrocarbon generation simulation of different Carboniferous source rocks in the Junggar Basin [J]. Natural Gas Industry, 2014, 34(10): 27-32. [林会喜, 王圣柱, 李艳丽, 等. 准噶尔盆地石炭系不同类型烃源岩生烃模拟 [J]. 天然气工业, 2014, 34(10): 27-32.]
- [12] Fu Deliang, Zhou Shixin, Li Jing, *et al.* Kinetics of oil cracking and the meaning of its phase transition characteristics: Taking Well YSI in northern Qaidam Basin as an example [J]. Natural Gas Geoscience, 2016, 27(8): 1500-1508. [付德亮, 周世新, 李靖, 等. 原油裂解动力学及其相变特征和意义——以柴达木盆地北缘伊深 1 井为例 [J]. 天然气地球科学, 2016, 27(8): 1500-1508.]
- [13] Wang Zhichao, Mi Jingkui, Li Xianqiang, *et al.* Current situation and problems of simulation experiment approach of hydrocarbon generation [J]. Natural Gas Geoscience, 2009, 20(4): 592-597. [王治朝, 米敬奎, 李贤庆, 等. 生烃模拟实验方法现状与存在问题 [J]. 天然气地球科学, 2009, 20(4): 592-597.]
- [14] Gai Haifeng, Xiao Xianming, Cheng Peng, *et al.* Gas generation of shale organic matter with different contents of residual oil based on a pyrolysis experiment [J]. Organic Geochemistry, 2015, 78(57): 69-78.
- [15] Ma Anlai. Kinetics of oil-cracking of different types of marine oils from Tahe Oilfield, Tarim Basin, NW China [J]. Natural Gas Geoscience, 2015, 26(6): 1120-1128. [马安来. 塔河油田不同类型海相原油裂解动力学分析 [J]. 天然气地球科学, 2015, 26(6): 1120-1128.]
- [16] Li Xianqing, Yang Yunfeng, Feng Songbao, *et al.* Characteristics of hydrocarbon and gas generation process from pyrolyzed crude oils in Tarim Basin [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2012, 41(3): 397-405. [李贤庆, 仰云峰, 冯松宝, 等. 塔里木盆地原油裂解生烃特征与生气过程研究 [J]. 中国矿业大学学报, 2012, 41(3): 397-405.]
- [17] Tian Hui, Xiao Xianming, Yang Ligu, *et al.* Pyrolysis of oil at high temperatures: Gas potentials, chemical and carbon isotopic signatures [J]. Chinese Science Bulletin, 2009, 54(7): 1217-1224. [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(7): 1217-1224.]
- [18] Guo Ligu, Xiao Xianming, Tian Hui. Laboratory study of differences between oil-derived and kerogen maturation gases [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2011, 33(4): 428-436.

- [郭利果,肖贤明,田辉.原油裂解气与干酪根裂解气差异实验研究[J].石油实验地质,2011,33(4):428-436.]
- [19] 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. [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.]
- [20] Wang Zixiang, Wang Yongli, Wu Baoxiang, *et al.* Characteristics of gas generation and the application of hydrocarbon generation kinetics from low-maturity asphalt in Northwestern Sichuan Basin[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2016, 37(3): 339-347. [王自翔, 王永莉, 吴保祥, 等. 川西北低成熟沥青产气特征及生烃动力学应用[J]. 石油学报, 2016, 37(3): 339-347.]
- [21] Wang Qingtao, Lu Hong, Gao Lihui, *et al.* Geochemical characterization of thermogenic gas during the simulation experiments of the mature Salgan shale[J]. *Journal of China Coal Society*, 2013, 38(5): 754-759. [王庆涛, 卢鸿, 高黎惠, 等. 高成熟萨尔干页岩热模拟产气的地球化学特征[J]. 煤炭学报, 2013, 38(5): 754-759.]
- [22] Chen Yuan. Mechanisms and Evaluation of Shale Gas Generation from Organic-Rich Marine Shales[D]. Chinese Academy of Sciences: Guangzhou Institute of Geochemistry, 2015. [陈媛. 海相富有机质页岩的生气机理和生气能力评价[D]. 中国科学院: 广州地球化学研究所, 2015.]
- [23] Dong Zeliang, Li Xianqing, Yang Jie, *et al.* An experimental study on coal measures source rock gas generation thermal simulation[J]. *Coal Geology of China*, 2015, 27(6): 12-17, 34. [董泽亮, 李贤庆, 杨杰, 等. 煤系烃源岩生气热模拟实验研究[J]. 中国煤炭地质, 2015, 27(6): 12-17, 34.]
- [24] Tang Qingyan, Zhang Mingjie, Yu Ming, *et al.* Pyrolysis constraints on the generation mechanism of shale gas[J]. *Journal of China Coal Society*, 2013, 38(05): 742-747. [汤庆艳, 张铭杰, 余明, 等. 页岩气形成机制的生烃热模拟研究[J]. 煤炭学报, 2013, 38(05): 742-747.]
- [25] Sweeney J J, Burnham A K. Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics (1)[J]. *AAPG Bulletin*, 1990, 74(10): 1559-1570.
- [26] Zhang Shuichang, Hu Guoyi, Mi Jinghui, *et al.* Time-limit and yield of natural gas generation from different origins and their effects on forecast of deep oil and gas resources[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2013, 34(supplement 1): 41-50. [张水昌, 胡国艺, 米敬奎, 等. 三种成因天然气生成时限与生成量及其对深部油气资源预测, 影响[J]. 石油学报, 2013, 34(增刊 1): 41-50.]
- [27] Zhang Min, Huang Guanghui, Hu Guoyi, *et al.* Geochemical study of oil-cracking gas and Kerogen-cracking gas(I): Analysis of Simulation experiments and products[J]. *Science China: Series D*, 2008, (supplement 2): 1-8. [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 辑, 2008, (增刊 2): 1-8.]
- [28] Tang Xiaoqiang, Huang Guanghui, Zhang Min, *et al.* Composition characteristics of products in the process of cracking of crude oil and oil fractions[J]. *Journal of Chengdu University of Technology: Science & Technology Edition*, 2011, 38(1): 21-28. [唐小强, 黄光辉, 张敏, 等. 原油及其族组分裂解过程中产物组成变化特征[J]. 成都理工大学学报: 自然科学版, 2011, 38(1): 21-28.]
- [29] Zhao Wenzhi, Wang Zhaoyun, Zhang Shuichang, *et al.* Successive generation of natural gas from organic materials and its significance in future exploration[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2005, 32(2): 1-7. [赵文智, 王兆云, 张水昌, 等. 有机质“接力成气”模式的提出及其在勘探中的意义[J]. 石油勘探与开发, 2005, 32(2): 1-7.]
- [30] Wei Guoqi, Du Jinhu, Xu Chunchun, *et al.* Characteristics and accumulation modes of large gas reservoirs in Sinian-Cambrian of Gaoshiti-Moxi region, Sichuan Basin[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2015, 36(1): 1-12. [魏国齐, 杜金虎, 徐春春, 等. 四川盆地高石梯—磨溪地区震旦系—寒武系大型气藏特征与聚集模式[J]. 石油学报, 2015, 36(1): 1-12.]
- [31] Xu Guosheng, Xu Yanli, Yuan Haifeng, *et al.* Geochemical characteristics of source rocks and reservoir bitumen of sinian-lower palaeozoic in the middle-southwest of Sichuan Basin[J]. *Journal of oil and Gas Technology*, 2007, 29(4): 45-51. [徐国盛, 徐燕丽, 袁海峰, 等. 川中—川东南震旦系—下古生界烃源岩及储层沥青的地球化学特征[J]. 石油天然气学报, 2007, 29(4): 45-51.]
- [32] Luo Bing, Luo Wenjun, Wang Wenzhi, *et al.* Formation mechanism of the Sinian natural gas reservoir in the Leshan-Longnusi paleo-uplift, Sichuan Basin[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2015, 26(3): 444-455. [罗冰, 罗文军, 王文之, 等. 四川盆地乐山—龙女寺古隆起震旦系气藏形成机制[J]. 天然气地球科学, 2015, 26(3): 444-455.]
- [33] Wei Guoqi, Xie Zengye, Song Jiarong, *et al.* Features and origin of natural gas in the Sinian-Cambrian of central Sichuan paleo-uplift, Sichuan Basin, SW China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2015, 42(6): 702-711. [魏国齐, 谢增业, 宋家荣, 等. 四川盆地川中古隆起震旦系—寒武系天然气特征及成因[J]. 石油勘探与开发, 2015, 42(6): 702-711.]
- [34] Zou Caineng, Du Jinhu, Xu Chunchun, *et al.* Formation, distribution, resource potential and discovery of the Sinian-Cambrian giant gasfield, Sichuan Basin, SW China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2014, 41(3): 278-293. [邹才能, 杜金虎, 徐春春, 等. 四川盆地震旦系—寒武系特大型气田形成分布, 资源潜力及勘探发现[J]. 石油勘探与开发, 2014, 41(3): 278-293.]
- [35] Zhou Q, Xiao X, Pan L, *et al.* The relationship between micro-Raman spectral parameters and reflectance of solid bitumen[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2014, 121(1): 19-25.
- [36] Ma Wei, Li Jian, Wang Dongliang, *et al.* Hydrocarbon expulsion efficiency of source rocks and its influencing factors[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2016, 27(9): 1742-1751. [马卫, 李

- 剑,王东良,等.烃源岩排烃效率及其影响因素[J].天然气地球科学,2016,27(9):1742-1751.]
- [37] Li Jian, Wang Yifeng, Ma Wei, *et al.* Evaluation on occluded hydrocarbon in deep-ultra deep ancient source rocks and its cracked gas resources[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2015, 35(11):9-15.[李剑,王义凤,马卫,等.深层—超深层古老烃源岩滞留烃及其裂解气资源评价[J].天然气工业,2015,35(11):9-15.]
- [38] Hao Bin, Hu Suyun, Huang Shipeng, *et al.* Geochemical characteristics and its significance of reservoir bitumen of Longwangmiao Formation in Moxi area, Sichuan Basin[J]. *Geoscience*, 2016, 30(3):614-626.[郝彬,胡素云,黄土鹏,等.四川盆地磨溪地区龙王庙组储层沥青的地球化学特征及其意义[J].现代地质,2016,30(3):614-626.]
- [39] Wei Guoqi, Yang Wei, Du Jinhu, *et al.* Tectonic features of Gaoshiti-Moxi paleo-uplift and its controls on the formation of a giant gasfield, Sichuan Basin, SW China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2015, 42(3):257-265.[魏国齐,杨威,杜金虎,等.四川盆地高石梯—磨溪古隆起构造特征及对特大型气田形成的控制作用[J].石油勘探与开发,2015,42(3):257-265.]
- [40] Tian Hui, Wang Zhaoming, Xiao Zhongyao, *et al.* The kinetics simulation of oil cracking and its significance[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2006, 51(15):1821-1827.[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):1821-1827.]
- [41] Li Wei, Hu Guoyi, Zhou Jingao. Asphalt features and gas accumulation mechanism of Sinian reservoirs in the Tongwan Palaeo-uplift, Sichuan Basin[J]. *Natural Gas Industry*, 2015, 35(6):14-23.[李伟,胡国艺,周进高.四川盆地桐湾期古隆起震旦系储层沥青特征与天然气聚集机制[J].天然气工业,2015,35(6):14-23.]

Difference in gas generation from thermal cracking of oil within reservoir and from residual bitumen within source rock and its geological significance

Chen Shuang¹, Huang Hai-ping¹, Zhang Bo-yuan¹, Xie Zeng-ye²

(1.School of Energy Resources, China University of Geoscience, Beijing 100083, China;

2.Langfang Branch, PetroChina Research Institute of Exploration and Development, Langfang 065007, China)

Abstract: In order to study methane generation yields from different types of crude oil within reservoirs and from residual bitumen within source rocks during thermal cracking process and to determine natural gas genetic types, pyrolysis experimental results in closed gold tube system have been systematically evaluated in the present study. Correlation between methane yields and heating temperatures has been established. Physical properties of crude oil exert critical influence on gas generation temperature and potential. Initial temperatures of gas generation from heavy oil and bitumen are lower than these from light oil and normal oil. In the early stage of oil cracking, methane yield from heavy oil is higher than that from normal oil and light oil. In the main oil cracking stage, methane yield from light oil exceeds normal oil and heavy oil rapidly and becomes the major contributor to gas inventory. Such difference is caused by their chemical compositions. Heavy oil is rich in resins and asphaltenes which have low activation energies so that its cracking to gas is easy, while its low methane yield is controlled by low H/C ratio. Light oil is rich in saturated hydrocarbons which have high activation energies so that its cracking to gas is difficult and starts at Easy% $R_o = 1.5\%$, whereas its high methane yield is governed by high H/C ratio. The cracking of kerogen and residual bitumen within source rocks share some similarity as crude oils. Methane yield is controlled by H/C ratios with an order of I > II > III in all situations. The chemical compositions of residual bitumen are similar to heavy oil, which is prone to crack at relatively low temperature due to lower activation energy. Meanwhile, clay minerals in source rocks can take a rule as catalyst, which can further facilitate thermal cracking process. Simulation results suggest that thermal cracking of residual bitumen starts at Easy% $R_o = 1.0\%$. Such difference has significant impact on gas genetic type determination and resource potential evaluation in over matured petroleum systems like Sichuan Basin.

Key words: Oil cracking; Dispersed bitumen cracking; Oil density; Gas yield; Sichuan Basin