

文章编号: 1000-0747(2018)03-0445-10 DOI: 10.11698/PED.2018.03.09

腐泥型烃源岩生排烃模拟实验与全过程生烃演化模式

李剑^{1,2}, 马卫^{1,2}, 王义凤^{1,2}, 王东良^{1,2}, 谢增业^{1,2}, 李志生^{1,2}, 马成华^{1,2}

(1. 中国石油勘探开发研究院, 河北廊坊 065007; 2. 中国石油天然气集团公司天然气成藏与开发重点实验室, 河北廊坊 065007)

基金项目: 国家科技重大专项(2016ZX05007-003, 2011ZX05007-002); 中国石油天然气股份有限公司重大专项(2016B-0601, 2014B-0608)

摘要: 利用半开放体系生排烃模拟实验、封闭体系的黄金管生烃动力学模拟实验与开放体系的高温热解色谱质谱实验数据与实测数据, 在经典生烃模式基础上, 对烃源岩全过程生烃演化特征、排烃效率与滞留烃量、高过成熟阶段天然气来源及甲烷同系物裂解温度等问题开展了深入探讨。研究认为, 腐泥型烃源岩在主生油阶段(R_o 值为0.8%~1.3%)的排烃效率为30%~60%, 高成熟阶段(R_o 值为1.3%~2.0%)的排烃效率在60%~80%; 高成熟阶段干酪根降解气与原油裂解气对总生气量的贡献比大致为1:4, 干酪根降解气量占20%, 滞留液态烃裂解气量占13.5%, 源外原油裂解气(包含聚集型与分散性原油裂解气)量占66.5%。初步确定了天然气的裂解下限, 建立了烃源岩全过程生烃演化模式。图12表3参33

关键词: 腐泥型烃源岩; 生烃演化模式; 排烃效率; 生排烃模拟实验; 干酪根; 降解气; 裂解气

中图分类号: TE122.2

文献标识码: A

Modeling of the whole hydrocarbon-generating process of sapropelic source rock

LI Jian^{1,2}, MA Wei^{1,2}, WANG Yifeng^{1,2}, WANG Dongliang^{1,2}, XIE Zengye^{1,2}, LI Zhisheng^{1,2}, MA Chenghua^{1,2}

(1. Langfang Branch of PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Langfang 065007, China; 2. Key Laboratory of Gas Reservoir Formation and Development, CNPC, Langfang 065007, China)

Abstract: Based on experimental data from hydrocarbon generation with a half-open system, hydrocarbon generation kinetics modeling in gold tube of closed system, high temperature pyrolysis chromatography mass spectrometry experiment with open system and geological data, the characteristics of whole hydrocarbon-generating process, hydrocarbon expulsion efficiency and retained hydrocarbon quantity, origins of natural gas generated in high-over mature stage and cracking temperature of methane homologs were investigated in this study. The sapropelic source rock has a hydrocarbon expulsion efficiency of 30%–60% and 60%–80% in the major oil generation window (with R_o of 0.8%–1.3%) and high maturity stage (with R_o of 1.3%–2.0%) respectively; and the contribution ratio of kerogen degradation gas to oil cracking gas in total generated gas in high maturity stage is about 1:4. The degradation gas of kerogen accounts for 20%, the retained liquid hydrocarbon cracking gas accounts for 13.5%, and the amount of out-reservoir oil cracking gas (including aggregation type and dispersed oil cracking gas) accounts for 66.5%. The lower limit of gas cracking is determined preliminarily. Based on the new understandings, a model of the whole hydrocarbon-generating process of source rock is built.

Key words: sapropelic source rock; hydrocarbon-generating model; hydrocarbon expulsion efficiency; experiment of hydrocarbon generation; kerogen; degradation gas; cracking gas

引用: 李剑, 马卫, 王义凤, 等. 腐泥型烃源岩生排烃模拟实验与全过程生烃演化模式[J]. 石油勘探与开发, 2018, 45(3): 445-454.

LI Jian, MA Wei, WANG Yifeng, et al. Modeling of the whole hydrocarbon-generating process of sapropelic source rock[J]. Petroleum Exploration and Development, 2018, 45(3): 445-454.

1 问题提出

现代油气生成理论认为, 保存在沉积物中的有机质, 在不断深埋过程中, 在细菌、温度等因素的作用下, 经历未成熟、成熟和过成熟等阶段, 陆续转化为石油和天然气^[1]。油气生成理论对现代石油工业的发展

作用显著, 20世纪70年代, 蒂索等在油气生成理论的基础上建立了干酪根热降解生烃演化模式^[2], 有效指导了油气勘探和地质研究。然而随着中国油气勘探不断向深层与非常规领域发展, 凸显出来的许多现象和问题引发了业内对蒂索模式有待完善的讨论^[3-6]。笔者认为蒂索模式对烃源岩高过成熟阶段生烃的阐述有偏于

笼统，仅是指出高过成熟阶段天然气来源于干酪根降解气与原油裂解气，但没有再对原油裂解气进一步细分。事实上原油裂解气还可以细分为聚集在古油藏中的液态烃晚期裂解生成的天然气（聚集型液态烃裂解气）与分散于烃源岩内或源外运移通道中的液态烃晚期裂解生成的天然气（分散型液态烃裂解气），近年来分散液态烃的生气潜力引起了广泛关注^[7-9]。而且前人研究指出不同来源（干酪根、原油、分散液态烃）的天然气产率和地球化学特征具有明显区别^[9-11]，这种简单的二分法已无法满足海相多元生烃研究的需要，会对深层天然气来源的判识造成误差。因此，明确两者的成藏差异性对指导不同成因类型天然气勘探选区具有实际意义。其次，蒂索模式也没有明确生烃下限，没有阐述不同演化阶段排出烃量与滞留于烃源岩中的滞留烃量，然而对滞留烃含量的评价直接影响着页岩油气的勘探。此外，天然气裂解的影响因素、天然气保存的深度下限，这些决定天然气远景勘探方向与下限的问题同样值得研究与探索。

2005年，赵文智等根据气源岩在不同阶段的生气动力学、生气组分及生成的不同成因天然气，建立了沉积有机质的接力成气模式。指出沉积有机质接力气的过程包括生物气、未成熟过渡带气、干酪根降解气及液态烃裂解气，并揭示了分散液态烃的成藏地位^[6,12]。

为进一步完善有机质生烃理论，笔者在蒂索生烃模式和赵文智等有机质接力生气模式的基础上，利用半开放体系的生排烃模拟实验、封闭体系的黄金管生烃模拟实验与开放体系的高温热解色谱质谱实验，同时结合地质认识，针对有机质成熟—高成熟—过成熟阶段的热解生烃过程进行了详细研究，基于有机质接力生气模式中的未熟阶段生气模式，建立了新的烃源岩全过程生烃演化模式，实验研究思路如图1所示。

2 生排烃模拟实验方法与样品

为了建立全过程生烃模式，笔者采用了3种实验

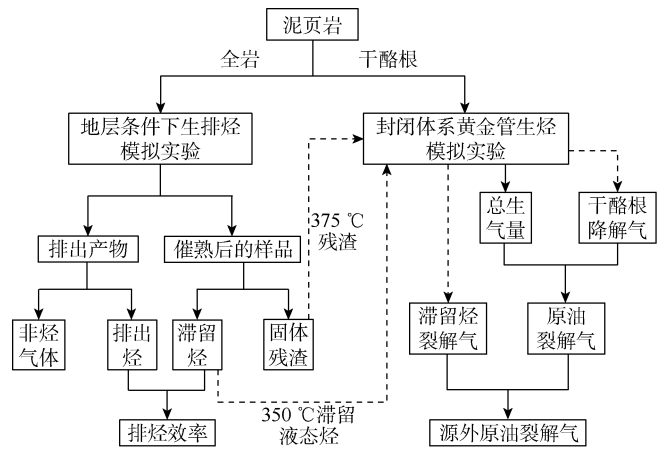


图1 实验研究流程

体系，第1种是地层条件下半开放体系的生排烃模拟实验^[7]，主要进行生排烃效率及滞留烃量研究^[13]；第2种是封闭体系的黄金管生烃模拟实验，主要进行干酪根初次降解气、原油裂解气定量及天然气裂解时机研究；第3种是开放体系的高温热解炉结合色谱与质谱检测的方法，用于研究甲烷裂解温度。

2.1 地层条件下半开放体系的实验方法

地层条件下半开放体系的生排烃模拟实验，与传统生烃模拟实验相比主要区别有4个方面：①增加了可调控的静岩压力和地层压力；②采用柱状样品进行模拟实验，保持了样品的原始结构；③在样品压制过程中同时加水，水附着于样品孔隙中；④“热生冷排”，使排烃温度与地层深度所对应的地层温度一致。

实验流程为：系统抽真空之后，将样品升温至所设温度点，恒温24h后，通过气液分离器分别收集模拟实验排出的油、气。滞留于烃源岩中的油由氯仿沥青“A”和经过校正的散失轻烃组成。

笔者选取的样品均为未进入热解生烃阶段的未熟—低熟烃源岩，从而可以通过模拟实验反映生烃的全过程。样品信息见表1。

2.2 温压共控的黄金管封闭体系的实验方法

鉴于温压共控的黄金管封闭体系生烃模拟实验方

表1 实验样品基础地球化学数据

井号	深度/m	地区	地层	岩性	TOC/%	S ₀ /(mg·g ⁻¹)	S ₁ /(mg·g ⁻¹)	S ₂ /(mg·g ⁻¹)	(S ₁ +S ₂)/(mg·g ⁻¹)	T _{max} /°C	I _H /(mg·g ⁻¹)	R _o /%	有机质类型
鱼24	1587.00	大庆	K ₂ q	深灰色泥岩	1.40	0.01	0.15	8.82	8.97	443	629.66	0.45	I
金88	1976.99	大庆	K ₂ q	深灰色泥岩	3.68	0.02	0.57	29.28	29.85	452	796.00	0.60	I
兴2	760.00	大庆	K ₂ q	深灰色泥岩	5.87	0.02	0.54	47.08	47.62	434	802.10	0.50	I
凤29-19	2450.10	大港	E ₂ s	灰黑色泥页岩	7.71	0.24	0.95	52.01	52.96	438	674.58	0.47	II ₁
盐14	1937.78	大港	E ₂ s	深灰色泥岩	4.72	0.12	0.96	31.58	32.54	424	669.16	0.45	II ₁
沈6	1963.00	大港	E ₂ s	浅灰色泥岩	2.27	0.03	0.57	14.14	14.71	423	622.95	0.52	II ₁

注：TOC—总有机碳含量；S₀—气态烃含量；S₁—游离烃含量；S₂—热解烃含量；T_{max}—最大热解温度；I_H—氢指数；R_o—有机质热成熟度；K₂q—上白垩统青山口组；E₂s—古近系沙河街组

法良好的封闭能力与耐高温能力,本文利用其作为定量评价各种来源天然气最大生成潜力的方法,这也是目前最有效的方法之一。具体实验流程为:按照实验需求把一定质量的样品在氩气保护下装入黄金管(40 mm×5 mm,壁厚为0.25 mm),然后置黄金管于高压釜内。把高压釜放置在同一炉腔内,并通过外界流体增压装置向高压釜施加压力,压力保持在30 MPa。之后先将样品以50 °C/h的速率快速升温至200 °C,然后按照实验需求以2 °C/h的升温速率进行升温。每隔24 °C设置一个温度点,在设置温度点取出高压釜,关闭控制该高压釜的压力开关并用冷水降温,直至达到常温为止,取出黄金管。用真空取样装置测量黄金管内的气体体积并收集气体,将取出的气体进行组分分析,计算生烃参数。所有黄金管生烃模拟实验样品均为同一块张家口下花园中元古界青白口系下马岭组低成熟腐泥型烃源岩,样品TOC值为5.6%, R_o 值为0.5%, T_{max} 值为425 °C, (S_1+S_2)值为31.037 mg/g,产油气潜量为21.458 7 mg/g,气产率指数为0.000 6,油产率指数为0.019 1。

将下马岭组烃源岩样品分成3块平行样,一块直接制备成干酪根进行黄金管封闭体系的全过程生气热模拟实验,旨在得出腐泥型烃源岩热成因气总的演化趋势及总量,这其中既包括干酪根降解气又包括原油裂解气。同时观察烷烃气的演化特征,检测天然气裂解时机。另一块通过375 °C恒温8 h生烃实验后,提取出其生成的原油,之后将实验固体残渣经氯仿沥青“A”抽提后制备成干酪根,然后用这部分干酪根进行黄金管封闭体系的生气热模拟实验,实验将得出干酪根降解气的演化趋势及生气量。第3块样品按照前文所述地质条件下生排烃模拟实验方法进行生排烃模拟实验,实验后提取滞留液态烃进行氯仿沥青“A”定量。然后利用黄金管模拟装置,将生油窗阶段的滞留液态烃(即350 °C模拟实验生成的氯仿沥青“A”, R_o 值约为1.0%)进行黄金管封闭体系生气热模拟实验,实验生成的烃类气体即为滞留液态烃的裂解气。

2.3 甲烷气的裂解温度检测方法

理论上,依据烃类生成自由能变化与温度函数关系(化学反应动力学)可知,甲烷裂解过程可以简化为一个化学反应方程式: $CH_4=C+2H_2$,可以看出,甲烷裂解的气体产物为氢气。在没有其他氢源的情况下,氢气的生成趋势可以反映出甲烷的裂解趋势。本文利用高温热解炉结合气相色谱-质谱联用检测的方法在线标定了升温过程中甲烷与氢气含量的变化趋势。具体

实验方法是,将甲烷气体注入高温裂解炉进行常压条件下恒温裂解实验,裂解产物用质谱在线检测氢气及甲烷含量。

2.4 等效 R_o 值的确定

本文所有黄金管热模拟实验均采用同一块低成熟的煤样,按照相同实验条件进行热模拟后剩余残样的实测 R_o 值,其与热模拟温度的对应关系如图2所示。

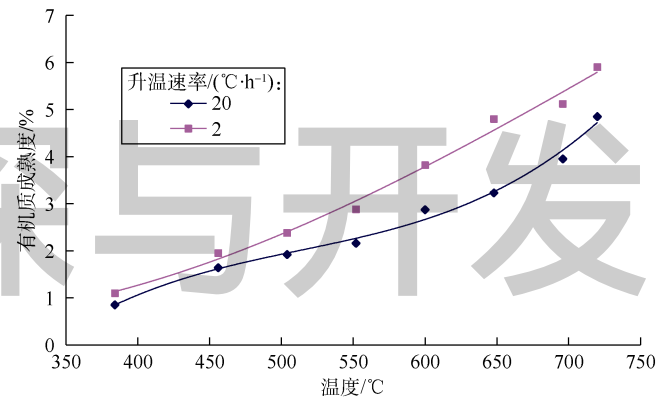


图2 黄金管生烃热模拟温度与等效 R_o 值拟合关系

3 实验结果与讨论

3.1 生油窗的生烃潜力

笔者利用上文所述的地层条件下生排烃模拟方法对本次研究的对象——下马岭组泥页岩进行了生排烃模拟实验,得到了滞留烃、原油及总烃的演化曲线(见图3)。由图3可见下马岭组页岩在生油高峰时 R_o 值为1.0%左右,产烃率高峰值为321 mg/g,占此时生烃量的89.2%;此时滞留烃产量也达到峰值,为212.9 mg/g,然而本阶段累计生气量只有39 mg/g,仅占生烃量的10.8%。直到高成熟阶段原油开始大量裂解,才使得天然气的含量大幅增加。

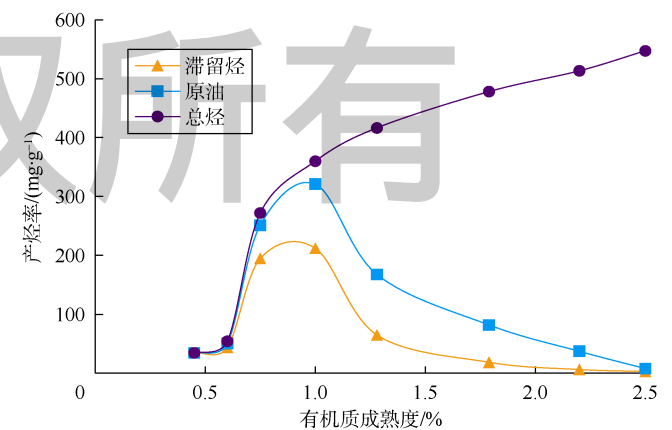


图3 地层条件下下马岭组泥页岩生排烃实验生烃曲线

3.2 烃源岩的排烃效率与滞留烃量

对于常规油气资源而言, 油气只有排出烃源岩才对资源产生贡献^[14]; 而对于页岩油气而言, 油气在烃源岩中滞留的多少决定了页岩勘探价值的大小。因此, 排烃效率与滞留烃量是一个需要深入探讨的问题。有机质类型、丰度决定了烃源岩的生烃潜力, 而有机质的成熟度反映了有机质的演化程度, 因此有机质类型、丰度及其成熟度反映了生烃母质的特征, 是烃源岩能否排烃的内因, 对排烃起决定作用。相同埋深条件下, 有机质类型越好, 烃源岩单位有机碳排烃量越大, 达到排烃高峰期越早, 排烃效率也越高^[15]。

前期研究中, 作者总结了前人对排烃效率研究的经验, 建立了一套地质条件下的排烃效率模拟方法(正演), 并优选了具有普遍应用基础的地质剖面法(反演), 正演与反演相结合, 得出了烃源岩不同热演化阶段的排烃效率。在前期的研究中, 选取松辽和渤海湾盆地优质腐泥型烃源岩进行了半封闭体系模拟实验, 求取排烃效率和滞留烃量的数据。运用地质剖面解剖的方法重点研究了生油高峰阶段和高成熟阶段的排烃效率和滞留烃含量, 选择渤海湾盆地歧口凹陷滨深 22 井、港深 78 井、港深 48 井 3 口单井腐泥型烃源岩进行地质参数解析, 计算了排烃效率(见表 2)。

表 2 歧口凹陷地质剖面解剖法计算的排烃效率

井号	深度/m	地层	岩性	TOC/%	R_o /%	排烃效率/%
滨深 22	3 925	E _{2s}	深灰色泥岩	2.81	0.84	31
滨深 22	4 205	E _{2s}	深灰色泥岩	2.20	0.96	45
港深 78	3 634	E _{2s}	深灰色泥岩	1.51	0.74	45
港深 78	3 740	E _{2s}	深灰色泥岩	2.18	0.78	40
港深 48	3 703	E _{2s}	深灰色泥岩	2.00	0.72	48
港深 48	3 615	E _{2s}	深灰色泥岩	1.91	0.71	36

地层条件下半开放体系实验模拟结果表明, 低熟(R_o 值小于 0.8%)阶段排烃效率低于 20%; 生油窗(R_o 值为 0.8%~1.3%)阶段排烃效率为 20%~50%; 高成熟(R_o 值为 1.3%~2.0%)阶段排烃效率达到 50%~80%。

地质剖面解剖结果表明, 在生油高峰阶段, 渤海湾盆地腐泥型烃源岩的排烃效率主要为 30%~60%。

对两类方法的结果进行综合评价后认为: I、II₁型烃源岩在低成熟阶段的排烃效率低于 30%; 在主生油阶段(R_o 值为 0.8%~1.3%)的排烃效率为 30%~60%; R_o 值为 1.3%~2.0%时, 排烃效率在 60%~80%。相同阶段 II₂ 和 III 型烃源岩排烃效率要低约 10%~20%。在以上数据基础上, 建立了腐泥型烃源岩的滞留烃定量演化模型(见图 4), 该模型中滞留烃包含了气态烃和液态烃。如模型中所示, 腐泥型有机质滞留烃

峰值可达到 200~275 mg/g, 有机质类型、有机质丰度不同, 取值存在一定差异, 有机质类型越好、丰度越高, 滞留烃取值也越大。详细的研究方法与研究结果作者已另文刊出^[13,16], 这里不再赘述, 仅将研究结论应用于本文所要建立的烃源岩全过程生烃演化模式中。需要特别指出的是, 在高成熟阶段末期(R_o 值为 2.0%), 仍有相当一部分气态烃滞留于烃源岩中, 成为了页岩气资源, 需要进一步定量评价滞留烃裂解气的含量, 从而为页岩气资源勘探潜力评价提供参考依据。

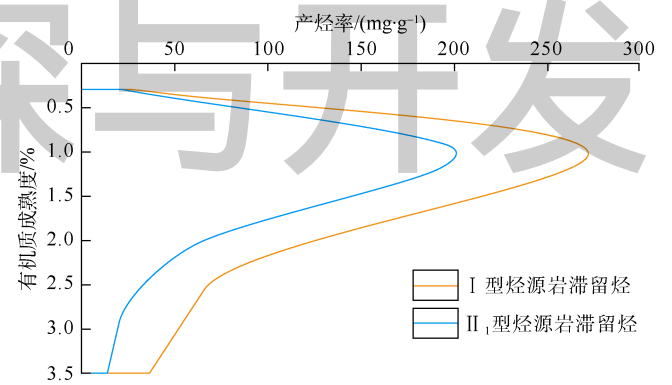


图 4 I—II₁型烃源岩全演化阶段滞留烃定量评价模型(据文献[16]修改)

3.3 高过成熟阶段天然气生成特征

随着生成的石油排出烃源岩并向储集层运移成藏, 原油按照赋存位置及赋存形态的不同, 可以分为源内滞留液态烃、源外分散液态烃及聚集成藏的聚集体液态烃(见图 5)。烃源岩中残余的干酪根及液态烃经漫长地质时期的高温(地温大于 150 °C)作用, 均可裂解生成天然气。因此, 理论上高过成熟阶段的天然气可以分为干酪根降解气、源内滞留液态烃裂解气、源外分散液态烃裂解气及聚集体原油(古油藏)裂解气 4 部分。不同来源的天然气其主生气期与生成量也

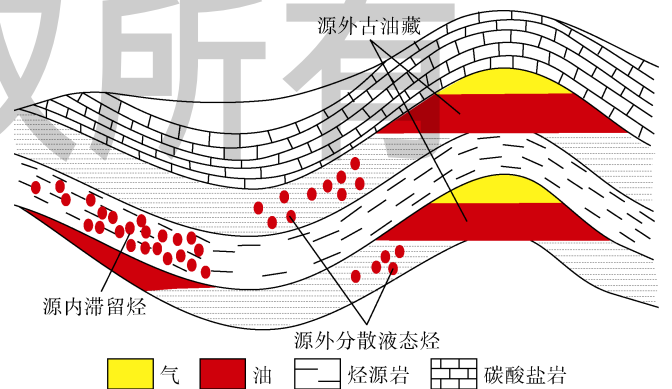


图 5 天然气来源示意图

存在一定差异。理清其中的差异，有助于为不同类型天然气的成藏贡献研究奠定理论基础。

通过以上封闭体系黄金管生烃模拟实验，笔者直接得出了下马岭组泥页岩的总生气量，以及提取出原油的残余干酪根生成的干酪根裂解气量，某一演化阶段总生气量减去该阶段的干酪根裂解气量，即可得到该阶段的原油裂解气量。利用黄金管模拟装置，将生排烃模拟实验 350 °C、恒温 24 h (R_o 值约 1.0%) 生成的滞留液态烃进行了黄金管封闭体系生气热模拟实验，得出了单位滞留液态烃二次裂解生气的模拟结果。单位滞留烃裂解气量乘以下马岭组页岩 R_o 值为 1.0% 时生成的滞留液态烃量即可得到下马岭组页岩滞留液态烃裂解气量。某一演化阶段的原油裂解气量减去该阶段的滞留烃裂解气量，即为该演化阶段的源外液态烃裂解气量。

本文对上述 350~650 °C 黄金管模拟实验 (即 R_o 值为 0.89%~4.59% 阶段) 得到的生气量进行了整合计算，得到了干酪根降解气、原油裂解气、滞留烃裂解气及源外原油裂解气的结果见图 6 及表 3。

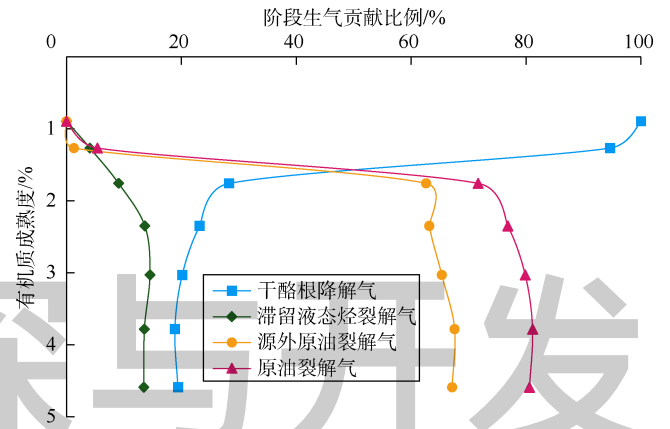


图 6 不同类型母质热演化过程中累计生气贡献比例

表 3 下马岭组泥页岩不同类型天然气所占比例统计表

热模拟温度/ °C	拟合 R_o 值/%	总生气量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	干酪根降解气/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	原油裂解气/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	排出液态烃裂解气/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	单位滞留液态烃裂解 气量/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
350	0.89	14.0	14.0	0	0	0
400	1.27	65.1	61.6	3.5	0.8	12.5
450	1.76	315.0	89.2	225.8	197.2	134.3
500	2.35	434.9	100.8	334.1	274.7	278.8
550	3.03	552.7	111.3	441.4	361.1	377.0
600	3.78	604.2	114.0	490.2	408.2	385.0
650	4.59	608.2	118.0	490.2	408.3	385.0

热模拟温度/ °C	滞留液态烃峰值/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	滞留烃裂解气/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	原油裂解气 比例/%	阶段生气贡献/%		
				干酪根	源外原油	滞留液态烃
350	212.9	0	0	100.0	0	0
400	212.9	2.7	5.4	94.6	1.3	4.1
450	212.9	28.6	71.7	28.3	62.6	9.1
500	212.9	59.3	76.8	23.2	63.2	13.6
550	212.9	80.3	79.9	20.1	65.3	14.5
600	212.9	82.0	81.1	18.9	67.6	13.6
650	212.9	82.0	80.6	19.4	67.1	13.5

注：1. 拟合 R_o 值由图 2 黄金管生烃热模拟温度与等效 R_o 值的拟合关系曲线得出；2. 排出液态烃裂解气量为原油裂解气量与滞留烃裂解气量之差；3. 某阶段生气母质 (干酪根、排出的原油、滞留液态烃) 的阶段生气贡献为该母质自开始热解生气至该演化阶段的累计生气量与该演化阶段烃源岩累计生气量的比值

3.3.1 干酪根降解气、原油裂解气的量与生气时机

Burnham 等基于生烃动力学，认为海相 I—II 型烃源岩仅有 20%~30% 的天然气直接来自干酪根降解^[17]。陈建平^等认为海相烃源岩干酪根生成天然气的成熟度下限 (或生气死亡线) 应该为 R_o 值为 3.0%^[18]。赵文智^等基于模拟实验，认为原油裂解气量是干酪根降解气的 3~4 倍，干酪根主生气期 R_o 值为 1.1%~1.8%^[6]。由此可见前人通过相关研究，均在一定程度上表明了热演化晚期干酪根降解生气潜力的枯竭与原油裂解气对天然气成藏的主要贡献。然而由于前人在研究干酪根降解气与原油裂解气过程中所用样品并非同一块样品，因此结论还缺乏说服力。为了进一步完善两种类型气体的贡献比例，笔者选择了同一块烃源岩样品的

干酪根和其生成的油来做黄金管模拟实验，这样避免了前人研究过程中由于样品的不同导致的误差，使结果更准确。

实验结果表明，腐泥型烃源岩生气量经折算后为 335 m^3/t ，干酪根的有机碳含量为 55.08%，因此该腐泥型烃源岩生气量折算成单位有机碳后约为 608.2 m^3/t 。而提取出原油的剩余干酪根最终的降解气量为 65 m^3/t ，即有机碳降解气量为 118 m^3/t 。由此可见，干酪根最终的降解气量与原油最终裂解气量的比例约为 1:4，各阶段的成气演化趋势如图 7 所示。

实验结果明确了腐泥型干酪根直接生气潜力及主成气期，由图 7 可知，进入生油窗后，腐泥型干酪根以生油为主，同时生成少量的伴生气，这一阶段累计

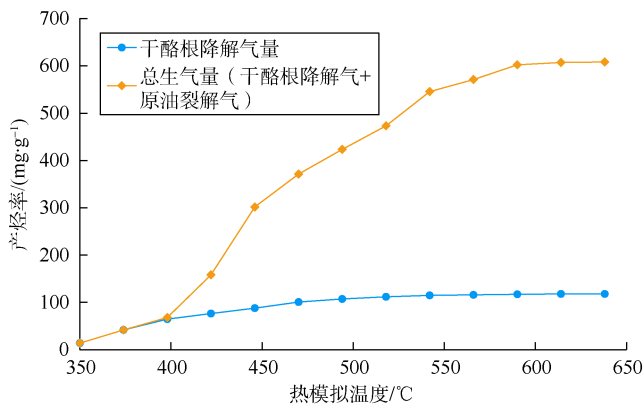


图7 腐泥型烃源岩干酪根与原油裂解生气模式图

伴生气量占干酪根降解气总量的 10%。干酪根大量降解生气发生在 R_o 值为 1.3%~2.5% 阶段,这一阶段产气量达到干酪根降解气总量的 85% 以上^[19], R_o 值大于 2.5% 以后生气量只占降解气总量的 5%。干酪根最终累计降解气量占烃源岩总生气量的 20%。在干酪根整个降解生气过程中,降解气对相应阶段烃源岩总生气量的贡献比例呈现出随演化程度增加而递减的趋势;进入高成熟阶段,随着原油开始大量裂解,干酪根降解气对天然气的累计贡献率逐渐降低。而原油裂解气的量进入高过成熟阶段后逐渐递增,对天然气的累计贡献率由 R_o 值为 1.3% 时的 71% 逐渐增加到 80%,即原油最终累计生气量占烃源岩总生气量的 80%。在不受矿物、水等催化作用的影响下,原油裂解的主生气期 R_o 值为 1.6%~3.0%,上限为 3.5%。这一认识进一步证实了干酪根的直接降解生气能力与原油二次裂解生气能力相差悬殊。

3.3.2 滞留液态烃裂解气

前人研究表明,大量的烃类在生油高峰期由于多种原因不能及时排出烃源岩而在烃源岩中滞留^[20-21]。由滞留烃定量演化模型(见图4)可以看出,在液态窗阶段,高达 40%~60% 的液态烃滞留于烃源岩中,这部分烃类在高过成熟阶段裂解生气,所提供的天然气资源潜力不容忽视。由本文提到的滞留烃定量模型可知,在生油窗内(350~400 °C),滞留液态烃总量也达到峰值(200~275 mg/g)(见图4)。因此,此阶段的滞留液态烃生气量代表了滞留液态烃的最大生气潜力。

利用黄金管模拟装置,将生排烃模拟实验 350 °C、恒温 24 h (R_o 值约为 1.0%) 生成的氯仿沥青“A”作为生油窗阶段的滞留液态烃进行了升温速率 2 °C/h 的黄金管封闭体系生气热模拟实验,并计算滞留液态烃的生气能力。滞留液态烃二次裂解生气的模拟结果如

图8所示。由此可知,滞留烃的生气较晚,400~550 °C(即 R_o 值为 1.3%~3.0%) 阶段为生气高峰期,对烃源岩的生气贡献随演化程度的增加而增加, R_o 值为 3.0% 时生气贡献比例达到极值,为 14.5%。1 g 滞留液态烃最终产气为 385 mg,而下马岭组泥页岩总的生气量为 608.2 mg/g;由图3可知, R_o 值为 1.0% 时下马岭组页岩滞留液态烃产率为 212.9 mg/g,乘以滞留液态烃产气率 38.5% 便得到滞留烃裂解气累计产气率为 82.0 mg/g,因此下马岭组泥页岩滞留液态烃的最终累计裂解气量占总生气量的 13.5%。可见滞留烃裂解气勘探价值不容忽视,尤其对页岩气具有较大价值。

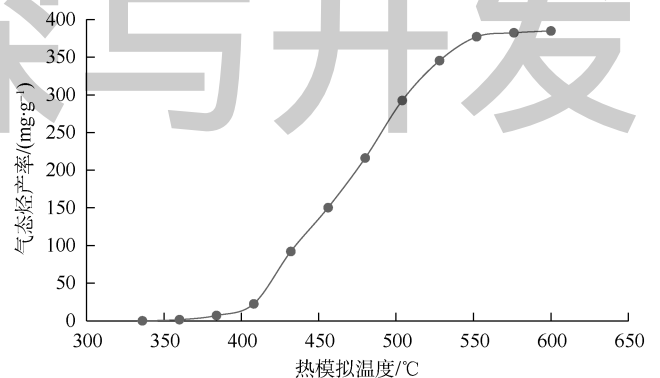


图8 滞留液态烃热模拟生气产率曲线

3.3.3 源外聚集型与分散型液态烃裂解气

按照前文所述,在烃源岩生烃潜力全部释放后,干酪根降解气、源内滞留液态烃累计裂解气分别占了总生气量的 20%、13.5%,那么可以推断,高过成熟阶段的天然气主要来源于源外分散液态烃裂解气及聚集型原油(古油藏)裂解气,占了总生气量的 66.5%。

由于所处温度压力环境、周围介质等不同,有机质、无机质的相互作用导致分散型与聚集型原油发生裂解的条件有差异。前人研究表明,碳酸盐岩、泥岩和砂岩等对原油裂解生气有催化作用^[22-26]。此外,压力、水等对原油裂解作用也具有较为复杂的影响,而且不同演化阶段作用效果也不同^[23-28]。

由于不同地区的地质条件、沉积环境不同,本文并不能把所有影响原油裂解的因素同时考虑到所建模式之中。因此,本文所建模式不对各类存在地区差异的影响因素作进一步的探讨,统一将滞留液态烃裂解、分散型原油与聚集型原油裂解的 R_o 值上限定为 3.5%。至于分散型与聚集型原油裂解气的比例,由于不同地区成藏条件不一,因此无法得出一致的比例分配结果,在模式中仅以虚线将两者区分开,以此表明高成熟阶段源外原油裂解气有分散型与聚集型两种赋存状态。

但在同一地区，分散型与聚集型原油裂解气的成因决定了两者往往形成于不同的构造部位，因此两者区分的意义在于揭示原油裂解气的亚成因类型，从而指导不同成因类型天然气勘探选区。实际应用中，还需要根据气体轻烃等指标来鉴别天然气是分散型还是聚集型成因，应用生烃动力学等方法可以求取两者的量。

3.4 天然气裂解时机

在漫长地质时期高温环境下，原油会裂解生成重烃气体含量较高的湿气，湿气又会进一步裂解形成分子结构更加稳定的中间产物，如氢气、烯烃^[29-30]，最后全部转化为氢气和碳。关于烷烃 C—H 键断裂形成烯烃的反应活化能，前人通过简化计算得出丁烷裂解需要的活化能为 418~430 kJ/mol，丙烷为 416~425 kJ/mol，乙烷为 423 kJ/mol，甲烷为 441 kJ/mol^[31-33]。由此可知，C—H 键断裂由易到难依次为正丁烷、正丙烷、异丁烷、异丙烷、乙烷、甲烷。前人研究亦表明烃类 C—C 键断裂所需的活化能较 C—H 键低约 70 kJ/mol^[32]。

关于重烃气体何时开始裂解、重烃气体何时完全裂解成甲烷以及甲烷初始裂解的成熟度下限等问题，国内外至今未有明确定论，而明确天然气初始裂解温度及裂解时机，对于业内界定天然气勘探下限具有现实意义。

3.4.1 重烃气体 (C₂H₆、C₃H₈、C₄H₁₀) 的裂解时机

重烃气体的裂解实验结果如图 9 所示。由图中曲线可以看出，丁烷最先开始裂解，开始裂解对应的 R₀ 值为 1.8%，裂解结束时 R₀ 值为 2.3%；其次是丙烷，开始裂解对应的 R₀ 值为 2.0%，裂解结束时 R₀ 值为 2.5%；乙烷由于具有更高的分子稳定性，晚于丁烷与丙烷发生裂解，开始裂解对应的 R₀ 值为 2.5%，裂解结束时 R₀ 值为 3.5%。

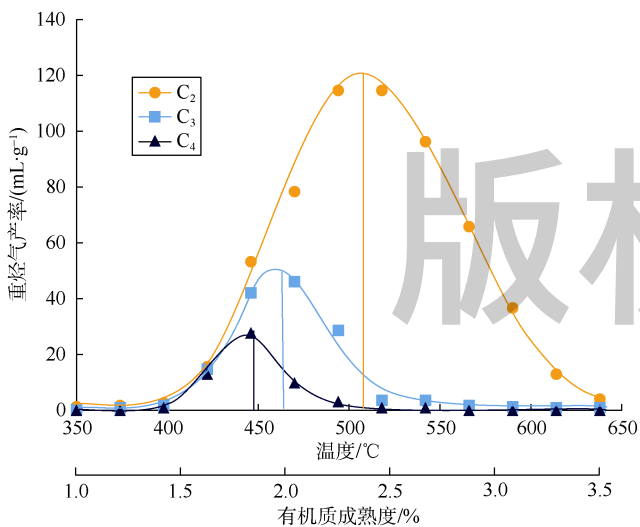


图 9 封闭体系下原油裂解气体产物 C₂—C₄ 产率随温度变化图

3.4.2 甲烷的裂解时机

通过实验，确定了常压下甲烷大量裂解的初始温度为 1 100 °C，而裂解的上限温度为 1 450~1 480 °C（见图 10）。根据多次相同实验条件的实验样品残样 R₀ 实测值拟合曲线（见图 11），推测 1 100 °C 转换成等效 R₀ 值约为 5.0%。

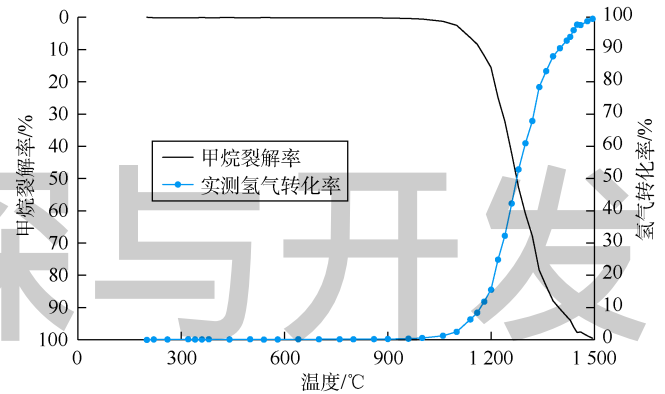


图 10 实验过程中甲烷裂解与氢气生成趋势

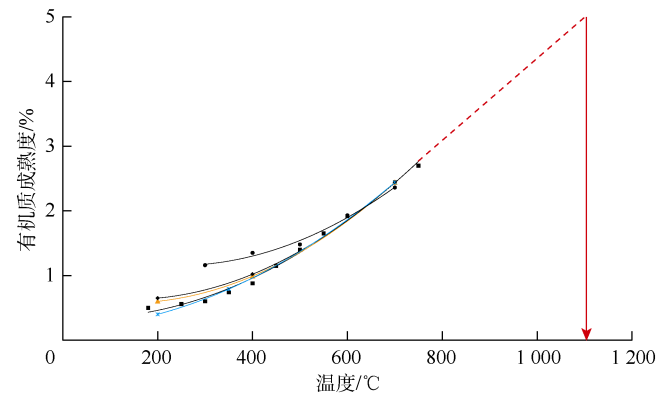


图 11 不同样品开放体系温度与 R₀ 的对应关系图
(不同符号代表不同样品)

这一结论表明，天然气在 R₀ 值小于 5% 的特高演化阶段仍然具有勘探前景。但是，由于受实验条件限制，笔者对甲烷裂解的研究结果只是在考虑温度这一单一影响因素下得出，并未考虑地层压力及黏土矿物、水等地层催化剂对甲烷裂解的影响，因此这一认识并不成熟，仍需开展后续研究来进一步验证这一认识。之所以提出甲烷裂解上限的观点，一方面可以为油气勘探的下限提供参考依据，另一方面是为引起广大地质工作者对勘探下限的关注。

4 腐泥型烃源岩全过程生烃演化模式及地质意义

烃源岩生烃的全过程先后经历了生物化学生气→

未熟—低熟→成熟→高成熟→过成熟共 5 个演化阶段，烃源岩产物先后经历了生物气→未熟油及过渡带气→原油及其伴生气→干酪根降解气→原油裂解气→丁烷裂解→丙烷裂解→乙烷裂解→甲烷裂解等 9 个亚段。笔者将全演化阶段不同赋存形式的油气直观地呈现在同一张图中，并对不同类型油气在演化过程中的含量进行

了阐述，即形成了烃源岩全过程生烃演化模式（见图 12）。本次建立的模式是在蒂索生烃演化模式及有机质接力生气模式的基础上进行的完善和精细化，模式中所示的实线代表笔者通过实测数据标定的油气演化趋势线，并且可以作为对应油气定量的依据。而模型中的虚线只反映对应油气的演化趋势，不能作为对应油气定量的依据。

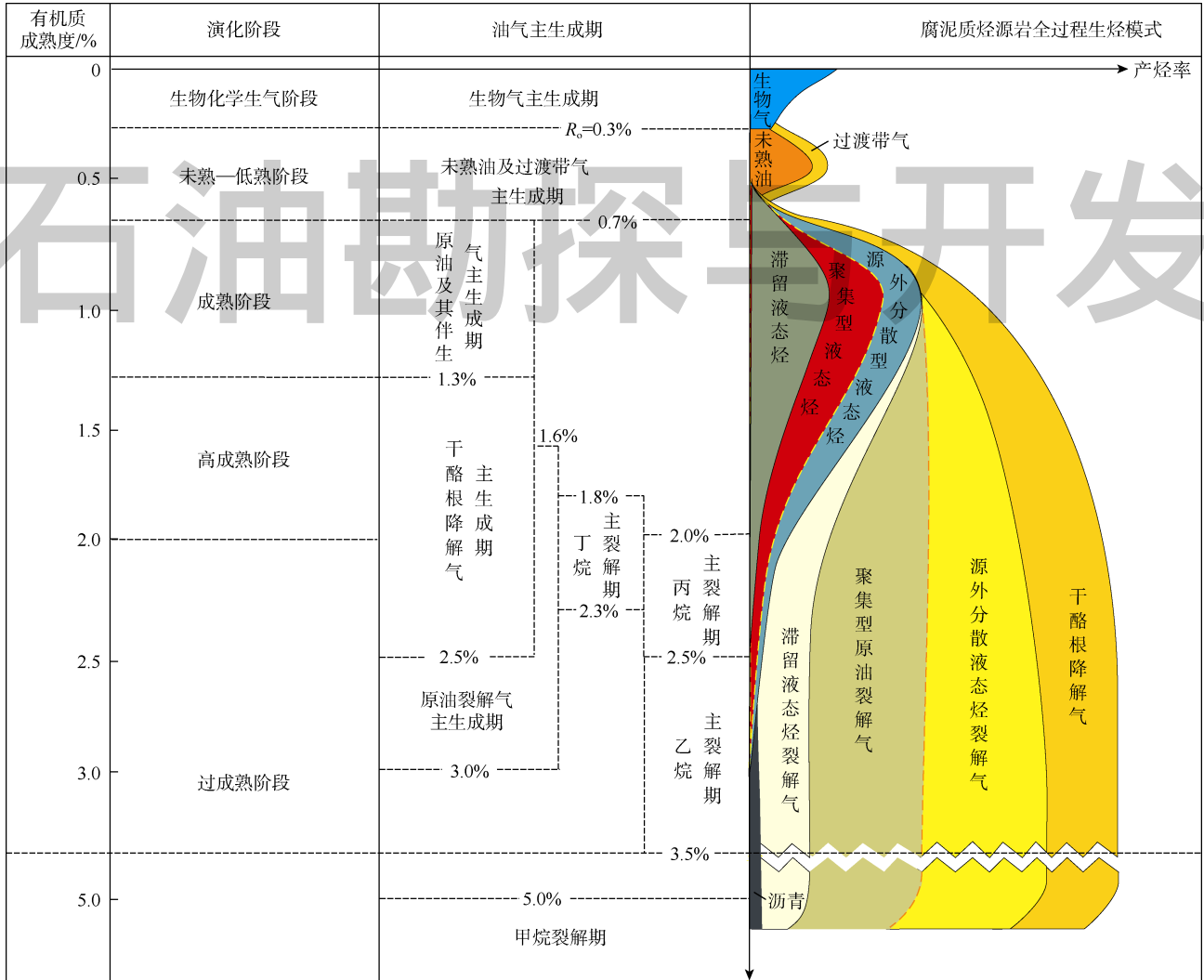


图 12 腐泥型烃源岩全过程生烃演化模式图

全过程生烃模式的意义主要体现在以下方面：①将生烃演化上限上延至 R_0 等于 5.0%。②将演化阶段划分进一步精细化：5 主段（生物化学生气、未熟—低熟、成熟、高成熟、过成熟阶段）9 亚段（生物气生成期、未熟油及过渡带气生成期、原油及其伴生气主生成熟期、干酪根降解气主生成熟期、原油裂解气主生成熟期、丁烷主裂解期、丙烷主裂解期、乙烷主裂解期、甲烷主裂解期）。其中生物化学生气阶段为生物气的主生成熟期；未熟—低熟阶段，天然气类型先后经历了生物气到低熟气过渡类型，成熟阶段为原油及其伴生气的主生成

期；高成熟—过成熟阶段为原油热裂解气主生成熟期；而 R_0 值大于 5.0% 后进入甲烷裂解阶段。③明确了不同演化阶段烃源岩的滞留烃量，结合总生烃量即可计算出不同演化阶段的排烃效率。④确定了干酪根初次降解气、原油裂解气的主生成熟期。⑤明确了不同演化阶段滞留液态烃裂解气、干酪根降解气和源外原油裂解气的相对比例。⑥对高过成熟阶段烃源岩的生烃演化规律进行了补充完善，确定了原油裂解的起始和终止温度。⑦确定了天然气重烃的裂解时机，初步探讨了常压条件下甲烷的起始裂解温度与裂解时机。

腐泥型烃源岩全过程生烃演化模式的提出，主要是为了解决深部海相地层及非常规油气勘探所遇到的关键问题，其地质意义主要体现在4个方面。

①模式不仅量化了烃源岩演化过程中油气的生成量，而且明确了不同演化阶段油气的排出量与滞留量。排出油气的定量研究为常规资源量计算提供了参数依据，滞留烃量的确定为页岩油气资源评价提供了参数取值的量版。

②模式明确了高演化阶段不同类型天然气的量及其相应比例，为不同类型天然气的成藏贡献研究奠定了理论基础。

③模式以实验研究为手段，确定了天然气的裂解时机，指出 R_0 值小于5.0%的深层仍有勘探潜力，并引起人们对勘探下限的关注。

④新建的模式发展完善了经典的油气生成模式，能够为深部海相地层及非常规油气勘探提供有效的理论和技术支持。

5 结论

利用多种方法综合确定烃源岩在生油高峰期的排烃效率为30%~60%，明确了液态烃中滞留烃、聚集型液态烃和源外分散型液态烃的相对比例；明确了高成熟阶段天然气的物质来源及相对贡献，其中，干酪根降解气量占20%，滞留液态烃裂解气量占13.5%，源外原油裂解气（包含聚集型与分散性原油裂解气）量占66.5%；基于实验手段研究了甲烷及其同系物裂解的起始温度与死亡线，认为重烃气体（ C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_4H_{10} ）开始裂解对应的 R_0 值为1.8%，裂解结束时 R_0 值为3.5%，甲烷初始裂解的 R_0 值为5%，在深层 R_0 值小于5%的特高演化阶段仍然具有勘探前景。综合以上研究及前人的认识，建立了腐泥型烃源岩全过程生烃演化模式，丰富了前人生烃模式的内涵，对深层及非常规天然气勘探具有指导意义。

参考文献：

- [1] 蒋有录. 石油天然气地质与勘探[M]. 北京: 石油工业出版社, 2006. JIANG Youlu. Petroleum geology and exploration[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2006.
- [2] TISSOT B P, WELTE D H. Petroleum formation and occurrence[M]. New York: Springer-Verlag, 1984.
- [3] 窦立荣. 蒂索的生烃模式在深层遇到挑战(I)[J]. 石油勘探与开发, 2000, 27(2): 44. DOU Lirong. Tissot's model of hydrocarbon generation challenges in deep(I)[J]. Petroleum Exploration and Development, 2000, 27(2): 44.
- [4] 赵文智, 胡素云, 刘伟, 等. 论叠合含油气盆地多勘探“黄金带”及其意义[J]. 石油勘探与开发, 2015, 42(1): 1-12.

- ZHAO Wenzhi, HU Suyun, LIU Wei, et al. The multi-staged "golden zones" of hydrocarbon exploration in superimposed petroliferous basins of onshore China and its significance[J]. Petroleum Exploration and Development, 2015, 42(1): 1-12.
- [5] 杜小弟, 兰恩济. 蒂索烃源岩演化理论需要深化[J]. 大庆石油地质与开发, 2001, 20(6): 8-10. DU Xiaodi, LAN Enji. The theory of Tissot hydrocarbon source rock evolution needs a further study[J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 2001, 20(6): 8-10.
- [6] 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. 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.
- [7] 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): 808-813. 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): 808-813.
- [8] 赵文智, 王兆云, 王东良, 等. 分散液态烃的成藏地位与意义[J]. 石油勘探与开发, 2015, 42(4): 401-411. ZHAO Wenzhi, WANG Zhaoyun, WANG Dongliang, et al. Contribution and significance of dispersed liquid hydrocarbons to reservoir formation[J]. Petroleum Exploration and Development, 2015, 42(4): 401-411.
- [9] 郑伦举, 秦建中, 张渠, 等. 中国海相不同类型原油与沥青生气潜力研究[J]. 地质学报, 2008, 82(3): 360-365. ZHENG Lunju, QIN Jianzhong, ZHANG Qu, et al. Gas-generation potentiality of various marine crude oil and bitumen in China[J]. Acta Geologica Sinica, 2008, 82(3): 360-365.
- [10] 刘文汇, 王杰, 腾格尔, 等. 南海相不同类型烃源生烃模拟气态烃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. LIU Wenhui, WANG Jie, TENGGER, et al. Stable carbon isotopes of gaseous alkanes as genetic indicators inferred from laboratory pyrolysis experiments of various marine hydrocarbon source materials from southern China[J]. SCIENCE CHINA Earth Sciences, 2012, 55(6): 966-974.
- [11] 王云鹏, 赵长毅, 王兆云, 等. 海相不同母质来源天然气的鉴别[J]. 中国科学: 地球科学, 2007, 37(增刊 II): 125-140. WANG Yunpeng, ZHAO Changyi, WANG Zhaoyun, et al. Genetic indicators of various marine hydrocarbon source materials[J]. SCIENCE CHINA Earth Sciences, 2007, 37(Supp. II): 125-140.
- [12] 赵文智, 王兆云, 王红军, 等. 再论有机质“接力成气”的内涵与意义[J]. 石油勘探与开发, 2011, 38(2): 129-134. ZHAO Wenzhi, WANG Zhaoyun, WANG Hongjun, et al. Further discussion on the connotation and significance of the natural gas relaying generation model from organic materials[J]. Petroleum Exploration and Development, 2011, 38(2): 129-134.
- [13] 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): 1742-1749. 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): 1742-1749.
- [14] 田善思. 排烃效率研究方法及其松辽盆地烃源岩排烃效率[D]. 大庆: 东北石油大学, 2013.
TIAN Shansi. The expulsion efficiency research methods and the Songliao Basin hydrocarbon source rock expulsion efficiency[D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2013.
- [15] 陈中红, 刘伟. 控制东营凹陷烃源岩排烃的几个关键因素[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2007, 22(6): 40-49.
CHEN Zhonghong, LIU Wei. Key factors of controlling the hydrocarbon expulsion of the source rock in Dongying sag[J]. Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science Edition), 2007, 22(6): 40-49.
- [16] 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.
LI Jian, WANG Yifeng, MA Wei, et al. Resource evaluation of occluded hydrocarbon and occluded hydrocarbon cracking gas in deep and ultra-deep source rocks[J]. Natural Gas Industry, 2015, 35(11): 9-15.
- [17] BURNHAM A K, SCHMIDT B J, BRAUN R L. A test of the parallel reaction model using kinetic measurements on hydrous pyrolysis residues[J]. Organic Geochemistry, 1995, 23(10): 931-939.
- [18] 陈建平, 赵文智, 王招明, 等. 海相干酪根天然气生成成熟度上限与生气潜力极限探讨: 以塔里木盆地研究为例[J]. 科学通报, 2007, 52(S1): 95-99.
CHEN Jianping, ZHAO Wenzhi, WANG Zhaoming, et al. The upper maturity limit and potential of gas generation: A case study on marine kerogen of Tarim Basin[J]. Chinese Science Bulletin, 2007, 52(S1): 95-99.
- [19] 谢增业, 李志生, 魏国齐, 等. 腐泥型干酪根热降解成气潜力及裂解气判识的实验研究[J]. 天然气地球科学, 2016, 27(6): 1057-1064.
XIE Zengye, LI Zhisheng, WEI Guoqi, et al. Experimental research on the potential of sapropelic kerogen cracking gas and discrimination of oil cracking gas[J]. Natural Gas Geoscience, 2016, 27(6): 1057-1064.
- [20] JARVIE D M. 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.
- [21] 李永新, 王红军, 王兆云. 影响烃源岩中分散液态烃滞留数量因素研究[J]. 石油实验地质, 2010, 32(6): 588-591.
LI Yongxin, WANG Hongjun, WANG Zhaoyun. Simulation of influential factors of dispersive resoluble organic materials resident in source rocks[J]. Petroleum Geology and Experiment, 2010, 32(6): 588-591.
- [22] 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.
- [23] 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.
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.
- [24] 赵文智, 王兆云, 张水昌. 不同地质环境下原油裂解生气条件[J]. 中国科学: 地球科学, 2007, 37(增刊 II): 63-68.
ZHAO Wenzhi, WANG Zhaoyun, ZHANG Shuichang. Crude oil cracking conditions under different geological conditions[J]. SCIENCE CHINA Earth Sciences, 2007, 37(Supp. II): 63-68.
- [25] 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的影响[J]. 石油学报, 2013, 34(S1): 41-50.
ZHANG Shuichang, HU Guoyi, MI Jingkui, 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(S1): 41-50.
- [26] 赵文智, 王兆云, 王红军, 等. 不同赋存状态油裂解条件及油裂解型气源灶的正演和反演研究[J]. 中国地质, 2006, 33(5): 59-61.
ZHAO Wenzhi, WANG Zhaoyun, WANG Hongjun, et al. Cracking conditions of oils existing in different modes of occurrence and forward and backward inference of gas source rock kitchen of oil cracking type[J]. Geology in China, 2006, 33(5): 59-61.
- [27] 陈中红, 张守春, 查明. 压力对原油裂解成气影响的对比模拟实验[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2012, 36(6): 19-25.
CHEN Zhonghong, ZHANG Shouchun, ZHA Ming. Comparative simulation experiments regarding influence of pressure on crude oil cracking into gas[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2012, 36(6): 19-25.
- [28] 帅燕华, 张水昌, 罗攀. 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. Experimental evidence for formation water promoting crude oil cracking to gas[J]. Chinese Science Bulletin, 2012, 57(30): 2857-2863.
- [29] 张元, 吴晋沪, 张东柯. 乙烷在煤焦及石英砂床层上的裂解实验[J]. 石油化工, 2008, 37(8): 770-775.
ZHANG Yuan, WU Jinhui, ZHANG Dongke. Cracking of ethane in coal char bed and quartz sand bed[J]. Petrochemical Technology, 2008, 37(8): 770-775.
- [30] 李华, 张兆斌. 热裂解链引发-终止反应的计算: C-H 键的断裂-形成[J]. 石油化工, 2006, 35(7): 643-648.
LI Hua, ZHANG Zhaobin. Calculation for chain initiation-termination reactions in thermal cracking cleavage-formation of C-H bond[J]. Petrochemical Technology, 2006, 35(7): 643-648.
- [31] 张红梅, 张晗伟, 顾萍萍, 等. 丙烷热裂解反应机理的分子模拟[J]. 石油学报(石油加工), 2012, 28(6): 146-150.
ZHANG Hongmei, ZHANG Hanwei, GU Pingping, et al. Molecular simulation of propane pyrolysis reaction[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2012, 28(6): 146-150.
- [32] 倪力军, 张立国, 倪进方, 等. 链烷烃热裂解过程结构动力学模型与模拟[J]. 化工学报, 1995, 46(5): 562-570.
NI Lijun, ZHANG Liguang, NI Jinfang, et al. Structural kinetic model of pyrolysis process of paraffins and its simulation[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 1995, 46(5): 562-570.
- [33] 郝玉兰, 张红梅, 张晗伟, 等. 丁烷热裂解反应机理的分子模拟[J]. 石油学报(石油化工), 2008, 37(8): 770-775.
HAO Yulan, ZHANG Hongmei, ZHANG Hanwei, et al. Molecular simulation pyrolysis mechanism of butane[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2008, 37(8): 770-775.

第一作者简介: 李剑(1966-), 男, 河北怀安人, 博士, 中国石油勘探开发研究院教授级高级工程师, 主要从事天然气地球化学、成藏及资源评价等方面研究。地址: 河北省廊坊市万庄44号信箱, 中国石油勘探开发研究院天然气地质研究所, 邮政编码: 065007。E-mail: lijian69@petrochina.com.cn

联系作者简介: 马卫(1984-), 男, 山东肥城人, 硕士, 中国石油勘探开发研究院工程师, 主要从事天然气地球化学、成藏及资源评价等方面研究。地址: 河北省廊坊市万庄44号信箱, 中国石油勘探开发研究院天然气地质研究所, 邮政编码: 065007。E-mail: mawei69@petrochina.com.cn

收稿日期: 2016-09-28 修回日期: 2018-04-27

(编辑 黄昌武)