

文章编号: 1001-6112(2011)04-0428-09

原油裂解气与干酪根裂解气差异实验研究

郭利果^{1,2}, 肖贤明³, 田辉³

(1. 南京大学 地球科学与工程学院 地球科学系, 南京 210093;

2. 中国石油化工股份有限公司 石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214151;

3. 中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640)

摘要: 对取自渤海湾盆地东营凹陷的一块湖相未成熟 I 型烃源岩, 应用分步裂解生烃、抽提与族组分分离、配分的实验方法, 获得了同一母质来源的合成油(S-油)和似干酪根(P-干酪根)样品。应用黄金管限定体系, 对 2 个样品进行生烃热模拟实验, 测定 2 类热解气体的成分与碳同位素值。研究结果表明, 2 类气体性质明显不同。与 P-干酪根相比, S-油裂解气具有以下特点: 在裂解早期阶段, C₂-C₅ 重烃含量高, 湿度大; C₁-C₃ 气体碳同位素轻, 两者差值最大可达 10‰(C₁), 14‰(C₂) 和 9‰(C₃); ($\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_3$) 值较大, 受成熟度影响大。在实验条件下获得的 ($\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_3$)— $\delta^{13}\text{C}_1$ 和 ($\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_3$)— $\ln(\text{C}_2/\text{C}_3)$ 图解能有效区分这 2 类裂解气。本研究结果为地质条件下原油裂解气与干酪根裂解气的判别提供了理论指南。

关键词: 原油裂解气; 干酪根裂解气; 碳同位素分馏; 热模拟实验

中图分类号: TE135

文献标识码: A

Laboratory studies of differences between oil-derived and kerogen maturation gases

Guo Ligu^{1,2}, Xiao Xianming³, Tian Hui³

(1. Department of Geosciences, Geosciences and Engineering Institute, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210093, China;

2. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214151, China; 3. State Key Laboratory of Organic

Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China)

Abstract: An immature type-I mudstone collected from the third section of the Tertiary Shahejie Formation (Es₃) in the Dongying Sag of the Bohai Bay Basin was studied with laboratory experiments. Products were extracted, fractionated into chemical groups, and re-mixed to obtain synthetic oil (s-oil) with a group composition similar to reservoir oil and a pseudo-kerogen (p-kerogen) composed of 83% kerogen and 17% residual soluble organic matter. The two samples were pyrolyzed in sealed gold tubes under constant pressure and non-isothermal heating conditions and the generated gases were analyzed. The two gases are quite different in their chemical and isotopic composition. Compared with the gas derived from p-kerogen, the s-oil-derived gas is rich in C₂-C₅ hydrocarbons during the early cracking stages and C₁-C₃ hydrocarbons are depleted in $\delta^{13}\text{C}$ throughout the cracking stages. The carbon isotopic ratio differences between the two gases can reach 10‰ ($\delta^{13}\text{C}_1$), 14‰ ($\delta^{13}\text{C}_2$), and 9‰ ($\delta^{13}\text{C}_3$). The $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_3$ value of the s-oil gas is much more sensitive to thermal stress than that of the p-kerogen gas and the plots of ($\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_3$) versus $\delta^{13}\text{C}_1$ and ($\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_3$) versus $\ln(\text{C}_2/\text{C}_3)$ are effective in identifying the two gas types. These results provide a guide to differentiate gases derived from oil cracking from those derived from kerogen maturation.

Key words: oil-derived gas; kerogen-derived gas; carbon isotopic fractionation; pyrolysis experiment

随着干酪根热解生烃理论研究的不断深入, 许多学者认识到重烃的二次裂解也是烃类气体生成的一种重要方式^[1-4], 致使地质条件下原油热稳定性评价和裂解气藏评价更具有现实的勘探意义^[5-14]。然而, 原油裂解气和干酪根裂解气的判

别这一重大科学问题仍然没有得到有效解决^[15]。目前对 2 类气体组分与同位素差异的研究主要基于油气藏天然气的测定数据^[16]及原油与干酪根热模拟实验^[1, 17-18]。虽然已经得到了一些初步认识, 但依然没有找到有效的地球化学参数或图解, 能有

收稿日期: 2010-12-09; 修订日期: 2011-06-13。

作者简介: 郭利果(1981-), 男, 博士后, 从事石油地质综合研究。E-mail: ligo2000@163.com。

基金项目: 国家杰出青年基金项目(40625011)和中国科学院知识创新项目(KZCX2-YW-114)资助。

效判识油气藏中的天然气是源自原油裂解还是干酪根裂解。例如,对塔里木盆地和田河气藏的来源就有2种截然相反的解释,即原油裂解来源说^[5,19-21]和干酪根裂解来源说^[22-24];四川盆地东部的一些气藏虽然普遍被认为是原油裂解来源^[25-27],但是缺乏直接的气体地球化学证据^[28];此外,渤海湾盆地某些气藏的成因也一直存在疑问^[29]。

目前研究存在的一个共同问题是,选择的样品并不能保证来源于同一生烃母岩,使得相关成分和同位素值变化范围较大。因此,要深刻认识2类裂解气的差异,关键是要排除由于母岩不同所造成的影响。

本次研究是在可控的实验条件下,将未成熟烃源岩干酪根经过一系列处理,成功分离出仅具有生气潜力的似干酪根样品和合成油样品。对这2个样品进行限定体系下的热模拟实验,系统描述2类裂解气体的热演化趋势,详细比较其气体组分与碳同位素分馏差异,提出2类裂解气的判识指标与图解,为地质条件下天然气的成因判识与评价提供最基本的参考。

1 样品与实验

1.1 样品制备

实验所用的暗色泥岩和原油样品分别采自渤海湾盆地东营凹陷L562和L983井第三系沙河街组沙三段。泥岩样品TOC为8.89%, I_H 为795 mg/g, T_{max} 为428℃, R_o 为0.35%,表明其为未成熟烃源岩,且富含I型干酪根。L983井原油为中等成熟度,饱和烃含量68.2%,芳烃9.6%,非烃22.2%。油源对比研究表明,该原油来源于沙三段烃源岩^[30]。

L562井泥岩样品被用来制备热裂解实验的油样与干酪根样,L983井原油被用来作为合成油族组分参考样品。详细实验步骤见图1,其要点如下:

(1)将泥岩样品粉碎至80~100目,用甲醇和二氯甲烷(7:93)抽提72h,得到抽提物A;抽提过的泥岩经HF+HCl处理后得到干酪根A;抽提物A被分为3种族组分,分别为饱和烃A、芳烃A及非烃A;

(2)将干酪根A与非烃A混合,混合物在封闭玻璃管中以305℃加热24h(成熟至 R_o 为0.81%),然后抽提72h得到抽提物B和干酪根B;抽提物B被分离为饱和烃B、芳烃B及非烃B;

(3)将干酪根B和非烃B混合,混合物在封闭玻璃管中以350℃真空灼烧48h(成熟至 R_o 约1.17%),重复过程(2),得到干酪根C、饱和烃C、芳烃C及

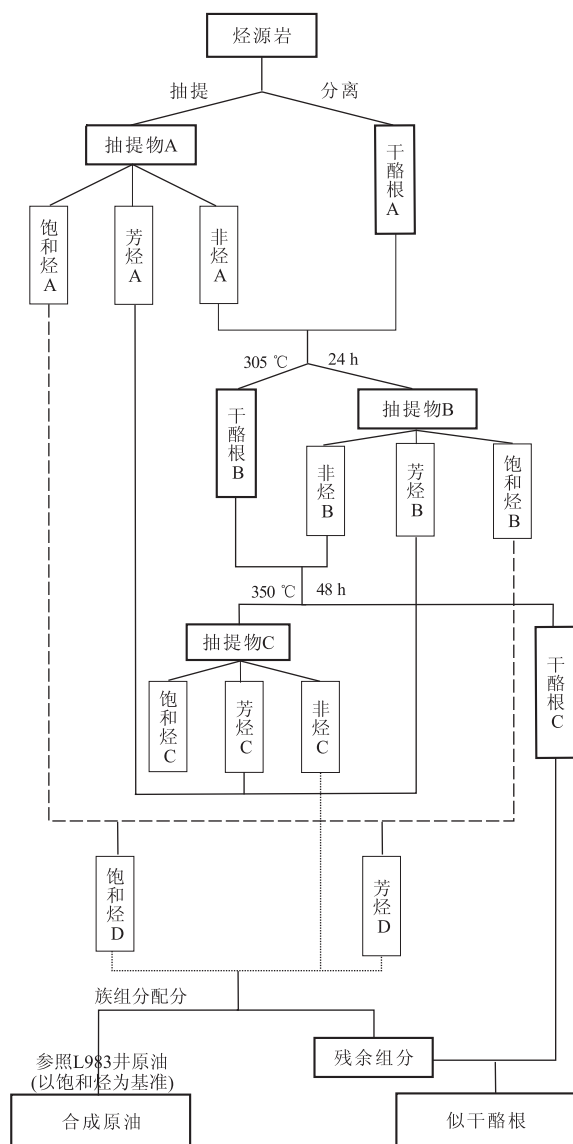


图1 合成油和似干酪根样品制备流程

Fig. 1 Sample preparation of synthetic oil (s-oil) and pseudo-kerosene (p-kerosene)

非烃C。其中,干酪根C在荧光显微镜下观测不到荧光显微组分,表明其不具有进一步生油的潜力;

(4)将饱和烃A,B,C和芳烃A,B,C分别混合得到饱和烃D和芳烃D;饱和烃D、芳烃D和非烃C被用来合成原油样品;

(5)以L983井原油的族组分为标准,将饱和烃D和部分芳烃D、部分非烃C按比例混合得到合成油样;将剩余的芳烃D、非烃C与干酪根C混合得到另外一个有机质样品。2个样品分别简称为S-油和P-干酪根,以区别于储层原油和标准方法下获得的不含可溶有机组分的干酪根。

表1给出了样品逐步生烃热模拟实验中的抽提物和族组分数据,也给出了S-油和P-干酪根的组分数据。S-油含有70%的饱和烃,10%的芳

表 1 样品制备过程中中间产物质量和组分数据

Table 1 Weight and composition data of intermediates during sample preparation

样品或抽提物	总质量/mg	组分/%			
		饱和烃	芳烃	非烃	干酪根
抽提物 A	226.8	46.7	12.2	41	0
抽提物 B	956.2	11.6	7	81.4	0
抽提物 C	880.9	37.2	17.1	45.6	0
合成原油	778.5	70	10	20	0
似干酪根	2 390.3	0	7.0	10.3	82.7
L983 井原油	41.4	68.1	9.6	22.2	0

烃,20%的非烃;在 P-干酪根中,除 82.7%的干酪根 C 之外,还含有 7.0%的芳烃和 10.3%的非烃;P-干酪根和 S-油的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为 -21.9‰ 和 -23.5‰ ,相差 1.5‰ 左右,与实际地质情况下生烃运移排烃造成的碳同位素分馏相当。

值得指出的是,样品制备过程中采用逐步生烃的方法,其目的是避免烃类的二次裂解,模拟地质条件下烃源岩中早期排烃过程,最终形成与正常成熟原油中类似的非烃组分。抽提物族组分再混合的目的是获得可以与储层原油相类比的合成油样。将剩余的芳烃与非烃加入干酪根 C 是为了获得与地质条件类似的成熟烃源岩生气有机质(包含标准干酪根和少量可溶有机质)。S-油与 P-干酪根严格来源于同一烃源岩,可排除由于母源不同造成的 2 类裂解气体成分与同位素方面的差别。

1.2 热解实验

S-油和 P-干酪根样品的热模拟实验是在恒压无水的封闭金管中进行的。实验细节已在相关文献中有详细论述^[31],在此仅作简单介绍:10~30 mg S-油样品或者 20~50 mg P-干酪根样品分别用玻璃注射器或者不锈钢勺置入金管;将装样后的金管用高纯度的氩气吹 20 min,以赶尽其中的空气,然后焊封并分别置入不锈钢高压釜;将不锈钢高压釜放入程序控制的加热炉中,在达到设定温度时取出,并浸入水中快速冷却。热解实验在 50 MPa 压力条件下进行,加热速率为 20 °C/h 和 2 °C/h ,取样温度范围在 $300\sim 600\text{ °C}$,整个过程中温度和压力偏差与设定值差别分别在 1 °C 和 1 MPa 之内。热解实验后的金管被放入与气相色谱相连接的 T 型装置中,刺破并放出气体。一些气体被抽出用来进行碳同位素分析,一些被直接放入气相色谱仪进行气体组分分析。

1.3 气体组分分析

气体组分分析在加装了 Walson ECE 模块的 Agilent 6890N 气相色谱仪上进行。所用色谱柱为 CP-Poraplot Q 型色谱柱($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$)。

分析采用分流喷管系统,用氦气作载气。升温程序为:GC 加热炉首先加热到 70 °C 并保留 6 min,然后以 15 °C/min 再加热至 180 °C ,保留 4~6 min。FID 和 TCD 监测器被分别用来监测有机气体和无机气体,加装内标用来定量气体的成分。

1.4 气体碳同位素分析

气体碳同位素分析采用连接了 Agilent 6890N 气相色谱仪的 GV Isoprime 质谱仪,所用色谱柱为 CP-Poraplot Q 型($30\text{ m}\times 0.32\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$)。升温程序为:GC 加热炉首先加热到 40 °C 并保留 5 min,然后以 20 °C/min 再加热至 180 °C ,保留 6~8 min。用氦气作为载气,标准 CO_2 气体($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -27.5\text{‰}$) 在气体放入之前和之后被注入,用以计算气体各组分的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,用已标定过 $\delta^{13}\text{C}$ 值的标准气体来检查测量精度。每个样品点至少测量 3 次, $\delta^{13}\text{C}$ 平均标准偏差限定在 0.3‰ 之内。

2 实验结果

2.1 烃类气体组分

S-油与 P-干酪根裂解气成分变化见图 2~5。具有以下特点:

(1)S-油裂解生成了更多的 $\text{C}_1\text{—C}_5$ 烃类气体(图 2)。以加热速率 20 °C/h 为例,S-油的 $\text{C}_1\text{—C}_5$ 最大体积产率和质量产率分别为 547 mL/g 和 450 mg/g (图 2a),而 P-干酪根(有机碳)仅仅为 220 mL/g 和 158 mg/g (图 2c)。

(2)S-油裂解生成了更多的 $\text{C}_2\text{—C}_5$ 重烃气体,最大体积产率达到 $180\sim 189\text{ mL/g}$ (图 2a,b),最大湿度可达 0.62 (图 3a);而 P-干酪根(有机碳) $\text{C}_2\text{—C}_5$ 最大产率仅仅在 $25\sim 26\text{ mL/g}$ (图 2c,d),最大湿度仅为 0.35 (图 3b)。随着热应力的进一步增加,在热解实验的最后阶段,2 类气体最终形成具相似组成的气体,即以甲烷为主的干气(甲烷含量大于 95%)。

(3)随着热应力的增加,S-油的 $\text{C}_1\text{—C}_5$ 气体质量产率的变化趋势与 P-干酪根截然不同(图 4)。S-油的最大质量产率出现在 $470\sim 480\text{ °C}$,之后随

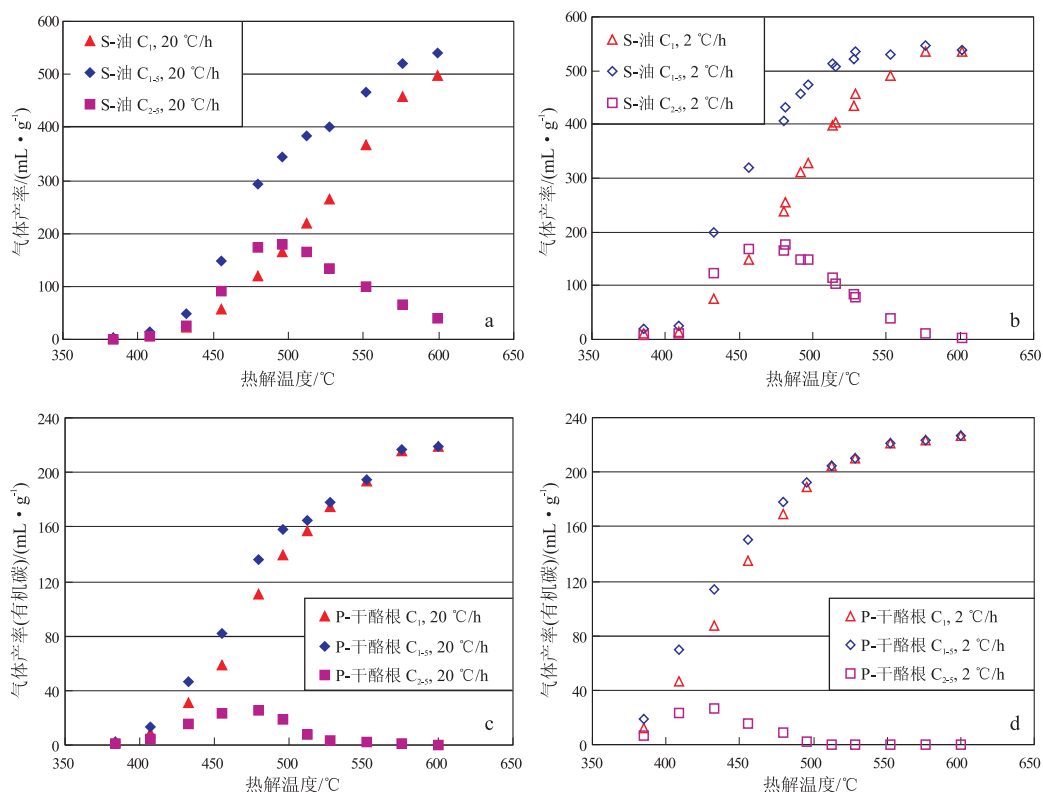


图 2 S—油和 P—干酪根裂解气体体积产率随热解温度的变化规律

Fig. 2 Changes in volume yields of gases generated from s-oil and p-kerogen cracking with increasing temperature

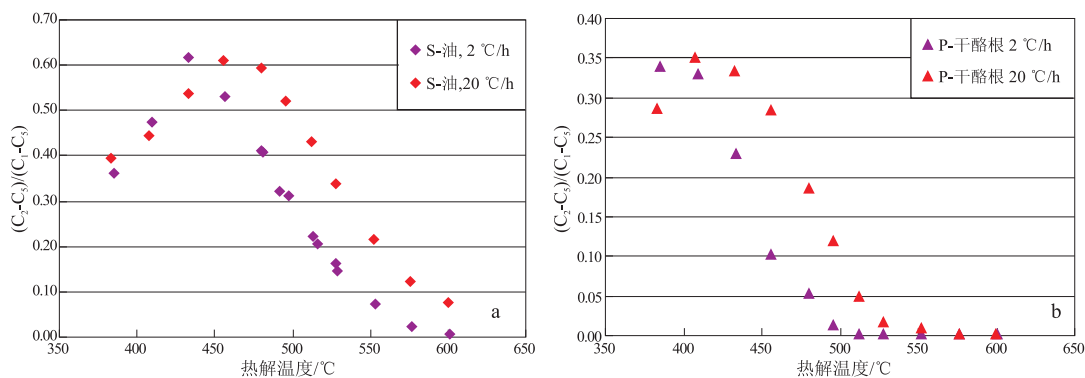


图 3 S—油和 P—干酪根裂解气体湿度随热解温度的变化规律

Fig. 3 Changes in wetness of gases generated from s-oil and p-kerogen cracking with increasing temperature

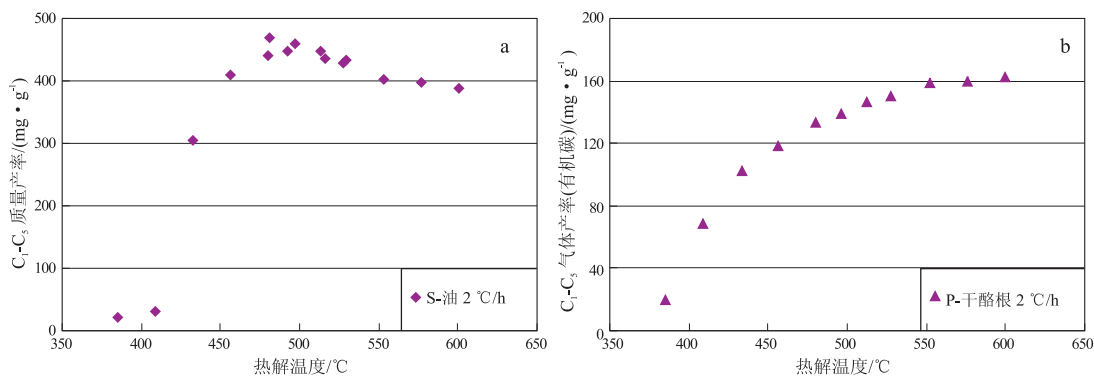


图 4 S—油和 P—干酪根裂解气体质量产率随热解温度的变化规律

Fig. 4 Changes in mass yields of gases generated from s-oil and p-kerogen cracking with increasing temperature

温度继续增高而逐步减小(图 4a),而 P-干酪根则表现出直到 600 °C 仍持续增高的特点(图 4b)。

(4)S-油发生大量裂解时温度相对较高,但是之后裂解速度明显比 P-干酪根要快(图 5)。如图 5b 所示,在 435 °C 之前,S-油的质量转化率小于 P-干酪根,之后质量转化率快速增加并在 497 °C 时达到 1.0,而此刻 P-干酪根质量转化率仅达到 0.86。

上述结果表明:与 P-干酪根裂解气相比,S-油在裂解初期形成的气体含有大量 C₂-C₅ 重烃气体;随热应力的增加,其质量产率表现为先快速增加然后缓慢减小,而 P-干酪根的质量产率直

到 600 °C 时仍表现为持续增加的特点。当热应力增加到重烃气体明显发生二次裂解之后,2 类裂解气的组成差异逐渐减小、并逐趋一致。

2.2 碳同位素

图 6 给出了热应力增加条件下 S-油和 P-干酪根裂解气体甲烷、乙烷、丙烷的碳同位素变化趋势,具有如下特点:

(1)随成熟度增加,S-油裂解生成乙烷和丙烷碳同位素表现为先减小、后迅速增加的规律,在 460 °C (20 °C/h)和 430 °C (2 °C/h)左右有一个反转,与 Hill 等^[6]的结果一致;甲烷碳同位素则表现为持续增加

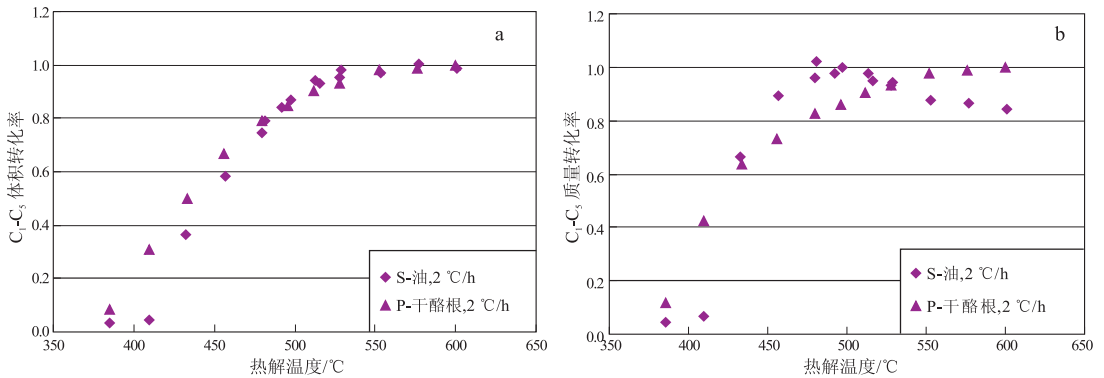


图 5 S-油和 P-干酪根裂解气体体积转化率(a)和质量转化率(b)随热解温度的变化规律

Fig. 5 Changes in volume(a) and mass(b) yield conversions of C₁-C₅ hydrocarbons generated from s-oil and p-kerogen cracking with increasing temperature

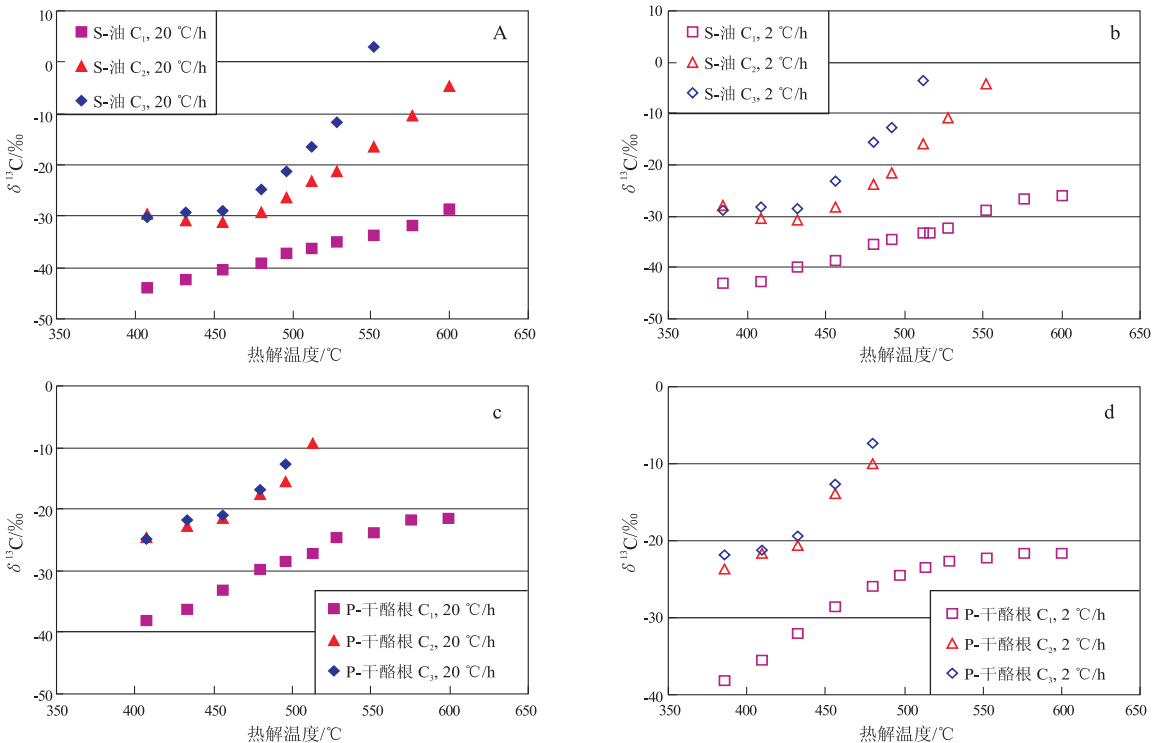


图 6 S-油和 P-干酪根裂解气体 δ¹³C₁, δ¹³C₂ and δ¹³C₃ 随热解温度的变化规律

Fig. 6 Evolution of δ¹³C₁, δ¹³C₂, δ¹³C₃ values in gases generated from s-oil and p-kerogen cracking with increasing temperature

的特点,在热解实验过程中未见反转。这可能与实验不包括干酪根早期阶段形成的气体有关,因为按照 Hill 等^[6]和承秋泉等^[32]所述,甲烷同位素反转趋势在 Easy R_o % 约 1.13%~1.50% 之间,比乙烷和丙烷略早。

(2)P-干酪根裂解气碳同位素变化趋势与 S-油类似,即随热应力增加,甲烷碳同位素持续增加;乙烷和丙烷碳同位素在裂解初期阶段平缓变化,之后迅速增加。

(3)2类气体的不同之处在于:相同条件下,S-油裂解气体碳同位素远远轻于 P-干酪根裂解气体,两者甲烷、乙烷、丙烷最大同位素差值分别可达 10‰,14‰,9‰;P-干酪根裂解气乙烷与丙烷碳同位素差值($\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3$)变化范围为 -0.24‰~-2.8‰,P-油为 -0.48‰~-19.0‰,比 P-干酪根大得多。

3 讨论

3.1 气体生成机理

S-油与 P-干酪根裂解气体在组分和同位素方面的差别显示它们具有不同的裂解机理。Behar 等^[2]曾提出 4 类反应来描述 II 型干酪根的裂解,包括:1)干酪根与重组分的解聚反应;2) C_6+ 饱和链的 C-C 键断裂反应;3)芳香结构的脱甲基反应;4) $C_2 - C_5$ 脂肪链的 C-C 键断裂反应。如前所述,S-油和 P-干酪根样品来源于同一烃源岩,因而它们事实上是干酪根热解实验中各有机组分互相组合形成的中间产物。因此,这 4 种反应可以用来解释实验中 2 类气体的生成机理。

S-油可以看作是不成熟干酪根经解聚反应成熟至 $R_o = 1.17\%$ 时可溶组分的主体部分,而 P-干酪根则可以看作是烃源岩经过充分排烃后的不溶干酪根与剩余可溶组分的混合物。S-油含有 70% 的饱和烃,因此,低温阶段 S-油裂解气主要来源于 C_6+ 饱和链的 C-C 键断裂反应。 $C_1 - C_5$ 质量产率的变化趋势显示,高温阶段甲烷的增量主要来自于 $C_2 - C_5$ 脂肪链的 C-C 键断裂反应。S-油同时也含有一些芳烃和非烃,并且 C_6+ 饱和链的 C-C 键断裂反应也会产生一些芳烃和不溶残余物^[2,33-35]。因此,芳烃脱甲基反应和高分子复杂化合物的解聚反应也对裂解的气体烃类有一定贡献。P-干酪根包含有 82.7% 的干酪根、7% 的芳烃和 10.3% 的非烃(表 1),因而在气体生成机理上与 S-油有所不同。P-干酪根裂解气主要来源于脱甲基反应,少量来源于非烃的解聚反应, $C_2 - C_5$ 脂肪链的

C-C 键断裂反应也有少量贡献。

S-油裂解的基本过程大致序列为:非烃的解聚反应, C_6+ 饱和链烃的 C-C 键断裂反应和芳烃的脱甲基反应, $C_2 - C_5$ 脂肪链烃的 C-C 键断裂反应。P-干酪根裂解的基本序列为:非烃的解聚反应,干酪根的脱甲基作用, $C_2 - C_5$ 脂肪链烃的 C-C 键断裂反应。这 2 种裂解过程均导致 2 类气体湿度开始增加,而后迅速下降(图 5)。

3.2 2类气体的判识

3.2.1 ($\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3$)— $\ln(C_2/C_3)$ 图解

Prinzhofer 等^[16]根据加利福尼亚、堪萨斯和安哥拉部分天然气样品的成分及碳同位素数据,提出 ($\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3$)— $\ln(C_2/C_3)$ 相关图以区分原油裂解气与干酪根裂解气,目前被广泛应用于判识塔里木与四川盆地某些气藏的天然气成因^[7,24-27,36]。图 7 是 S-油和 P-干酪根裂解气的 ($\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3$)— $\ln(C_2/C_3)$ 相关图。可见,本研究结果与 Prinzhofer 等^[16]的规律恰好相反,即随 $\ln(C_2/C_3)$ 迅速增加,S-油裂解气的 ($\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3$) 值迅速减小,而干酪根裂解气的 ($\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3$) 值则变化不大。笔者认为其原因可能是:其一,Prinzhofer 等^[16]的数据来源于不同的油气系统,导致不能较完整地反应 2 类裂解气的演化趋势;其二,气藏复杂的充注历史可导致天然气组分和同位素的明显变化。

Lorant 等^[1]根据开放与封闭系统下 II 型干酪根裂解气数据,提出了 ($\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3$)— (C_2/C_3) 变化趋势图解。本研究 S-油裂解气的演化趋势基本上平行于 Lorant 等^[1]给出的二次裂解曲线,P-干酪根裂解气体样品点则主要落入干酪根初次裂解和 NSO 裂解范围之内。

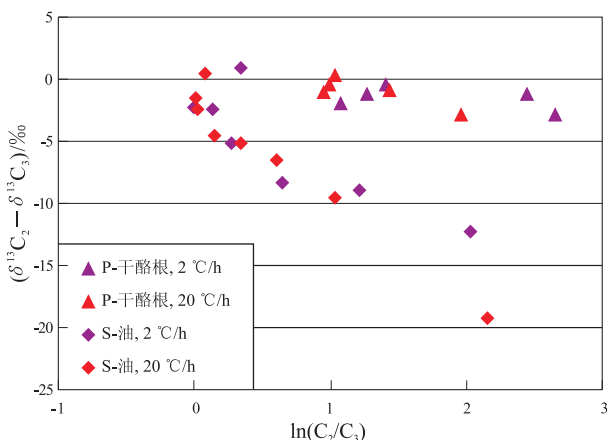


图 7 S-油和 P-干酪根裂解气 ($\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3$)— $\ln(C_2/C_3)$ 相关图

Fig. 7 Plots of ($\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3$) versus $\ln(C_2/C_3)$ for gases generated from s-oil and p-kerogen cracking

3.2.2 $(\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3) - \delta^{13}C_1$ 图解

田辉等^[17]利用塔里木盆地一个成熟干酪根和一个原油的裂解实验数据,提出可利用 $(\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3) - \delta^{13}C_1$ 图解来区别原油裂解气和干酪根裂解气。本研究中 S-油和 P-干酪根裂解气表现出相似的变化趋势(图 8),即随 $\delta^{13}C_1$ 增加,S-油裂解气 $(\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3)$ 值迅速增大,到裂解晚期可达 $-15\% \sim -20\%$;而 P-干酪根裂解气 $(\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3)$ 值变化范围仅为 $-0.24\% \sim -2.8\%$ 。

3.2.3 $(\delta^{13}C_1 - \delta^{13}C_2) - \ln(C_1/C_2)$ 图解

$(\delta^{13}C_1 - \delta^{13}C_2) - \ln(C_1/C_2)$ 图解也被用来确定气体来源^[16]。图 9 结果表明,2 类气体 $(\delta^{13}C_1 - \delta^{13}C_2) - \ln(C_1/C_2)$ 图解所演化趋势与其 $(\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3) - \ln(C_2/C_3)$ 图解类似,即随 $\ln(C_1/C_2)$ 增加,S-油裂解气的 $(\delta^{13}C_1 - \delta^{13}C_2)$ 值迅速增加;而 P-干酪根裂解气则增加幅度较缓。在裂解早期阶段,S-油和 P-干酪根的数据出现重叠,这可能与 2 类气体

中甲烷来源较为复杂, $\delta^{13}C$ 值变化较大密切相关。

在封闭系统热解实验中, $\ln(C_2/C_3)$, $\delta^{13}C_1$ 与 $\ln(C_1/C_2)$ 事实上均是热成熟度指示指标,其随热成熟度增加而逐渐增大。总体来说,这些图解表现出一个共同的信息,即相比于 P-干酪根裂解气,S-油裂解气 $(\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3)$ 和 $(\delta^{13}C_1 - \delta^{13}C_2)$ 对成熟度更为敏感。这点认识为 2 类气体的判别提供了理论基础。

3.3 判别方法

如前所述,S-油和 P-干酪根分别可与储层原油和经过充分排烃后仅具有生气潜力的烃源岩有机质相类比。因此,本研究结果可为原油裂解气和干酪根裂解气的判识提供理论指导(严格来说,地质条件下并没有一个纯的干酪根作为天然气的气源,所谓的干酪根裂解气是指那些经过生油窗之后仅具有生气潜力的烃源岩生成的天然气)。S-油裂解气与 P-干酪根裂解气的差别主要表现在 S-油裂解气的 $(\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3)$ 和 $(\delta^{13}C_1 - \delta^{13}C_2)$ 对成熟度更为敏感。由于天然气在运、聚成藏过程中气体成分变化一般要大于碳同位素方面的变化^[37-38],甲烷的来源比乙烷和丙烷复杂,因此,建议将 $(\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3) - \delta^{13}C_1$ 图解作为判识油裂解气和干酪根裂解气的第一选择,其次是 $(\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3) - \ln(C_2/C_3)$ 图解,而 $(\delta^{13}C_1 - \delta^{13}C_2) - \ln(C_1/C_2)$ 图解一般仅作为参考。需特别指出的是,在这些模式图解实际应用过程中,一系列数据表现出来的演化趋势往往比单一的数据更具有意义。此外,气体充注历史、气藏内天然气泄漏与二次成藏等可能影响气体化学组分和碳同位素分馏,均需要慎重考虑并予以仔细评估^[1,39-41]。

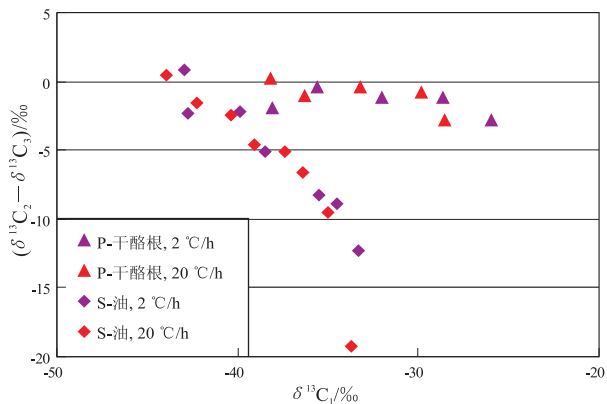


图 8 S-油和 P-干酪根裂解气 $(\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3) - \delta^{13}C_1$ 相关图

Fig. 8 Plots of $(\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3)$ versus $\delta^{13}C_1$ for gases generated from s-oil and p-kerogen cracking

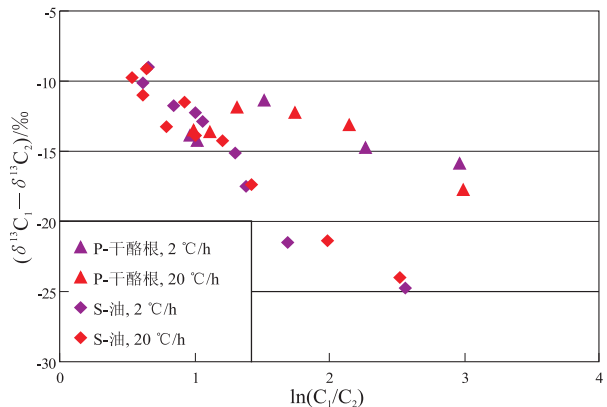


图 9 S-油和 P-干酪根裂解气 $(\delta^{13}C_1 - \delta^{13}C_2) - \ln(C_1/C_2)$ 相关图

Fig. 9 Plots of $\delta^{13}C_1 - \delta^{13}C_2$ versus $\ln(C_1/C_2)$ for gases generated from s-oil and p-kerogen cracking

4 结论

1)与 P-干酪根裂解气相比,S-油裂解气体以重烃含量高、气体湿度大(在重烃气体全部裂解为甲烷之前)、 $C_1 - C_3$ 碳同位素较轻为特点。

2)S-油裂解气主要来源于 C_{6+} 饱和链的C-C键断裂和 $C_2 - C_5$ 脂肪链的C-C键断裂,部分来源于芳香结构的脱甲基作用,少量来自于解聚作用;P-干酪根裂解气主要是脱甲基反应,少量来源于非烃的解聚反应与 $C_2 - C_5$ 脂肪链的C-C键断裂。

3)S-油裂解气 $(\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3)$ 值比 P-干酪根裂解气的对热成熟度更敏感。在实验条件下, $(\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3) - \delta^{13}C_1$ 图解和 $(\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3) - \ln(C_2/C_3)$ 图解可有效区分 S-油裂解气与 P-干

酪根裂解气。该类图解为地质条件下2类气体的判别提供了指导。

致谢:在实验分析中,得到了中国科学院广州地球化学研究所申家贵高级工程师、刘德汉研究员、靳永斌博士、甘华军博士、许安副研究员、刘金钟研究员、贾旺鲁副研究员、陈华山工程师的热情帮助,在此一并表示感谢!

参考文献:

- [1] Lorant F, Prinzhofer A, Behar F. Carbon isotopic and molecular constraints on the formation and the expulsion of thermogenic hydrocarbon gases[J]. *Chemical Geology*, 1998, 147:249-264.
- [2] Behar F, Kressman S, Rudkiewicz J L, et al. Experimental simulation in a confined system and kinetic modeling of kerogen and oil cracking[J]. *Advances in Organic Geochemistry*, 1992, 19:173-189.
- [3] Berner U, Faber E, Scheeder G, et al. Primary cracking of algal and land plant kerogens: Kinetic modeling of kerogen and oil cracking[J]. *Chemical Geology*, 1995, 126:233-245.
- [4] Horsfield B, Schenk H J, Mills N, et al. An 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] 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.
- [6] Hill R H, Tang Yongchun, Kaplan I R. Insights into oil cracking based on laboratory experiments[J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34(12):1651-1672.
- [7] 赵孟军,曾凡刚,秦胜飞,等. 塔里木发现和证实两种裂解气[J]. *天然气工业*, 2001, 21(1):35-39.
- [8] 郑伦举,王强,秦建中,等. 海相古油藏及可溶有机质再生烃气能力研究[J]. *石油实验地质*, 2008, 30(4):390-395.
- [9] Vandenbroucke M, Behar F, Rudkiewicz J L. Kinetic modeling or petroleum formation and cracking: Implications from the high pressure/high temperature Elgin Field (UK, North Sea)[J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30(9):1105-1125.
- [10] 赵孟军,张水昌,刘丰忠. 油藏演化的两个极端过程[J]. *石油勘探与开发*, 2003, 30(5):21-23.
- [11] Waples D W. The kinetics of in-reservoir oil destruction and gas formation: Constraints from experimental and empirical data, and from thermodynamics[J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(6):553-575.
- [12] Wang Yunpeng, Zhang Shuichang, Wang Feiyu, et al. Thermal cracking history by laboratory kinetic simulation of Paleozoic oil in eastern Tarim Basin, NW China, implications for the occurrence of residual oil reservoirs [J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(12):1803-1815.
- [13] Tian Hui, Xiao Xianming, Wilkins R W T, et al. Gas sources of the YN2 gas pool in the Tarim Basin: Evidence from gas generation and methane carbon isotope fractionation kinetics of source rocks and crude oils[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2007, 24:29-41.
- [14] Tian Hui, Xiao Xianming, Wilkins R W T, et al. New insights into the volume and pressure changes during the thermal cracking of oil to gas in reservoirs: Implications for the in-situ accumulation of gas cracked from oils[J]. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 2008, 92:181-200.
- [15] 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.
- [16] Prinzhofer A A, Huc A Y. Genetic and post-genetic molecular and isotopic fractionations in natural gases[J]. *Chemical Geology*, 1995, 126:281-290.
- [17] Tian Hui, Xiao Xianming, Ronald W T, et al. Genetic origins of marine gases in the Tazhong area of the Tarim basin, NW China: Implications from the pyrolysis of marine kerogens and crude oil[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2010, 82:17-26.
- [18] 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.
- [19] 王招明,王清华,王媛. 塔里木盆地和田河气田成藏条件及控制因素[J]. *海相油气地质*, 2000, 5(2):124-132.
- [20] 王招明,王清华,赵孟军,等. 塔里木盆地和田河气田天然气地球化学特征及成藏过程[J]. *中国科学(D辑:地球科学)*, 2007, 37(S II):69-72.
- [21] 赵孟军. 塔里木盆地和田河天然气的特殊来源及非烃组分的成因[J]. *地质论评*, 2002, 48(5):480-486.
- [22] Cai Chunfang, Worden R H, Wang Qinghua, et al. Chemical and isotopic evidence for secondary alteration of natural gases in the Hetianhe Field, Bachu uplift of the Tarim basin[J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 33(12):1415-1427.
- [23] 秦胜飞,贾承造,李梅. 和田河气田天然气东西部差异及原因[J]. *石油勘探与开发*, 2002, 29(5):16-18.
- [24] 秦胜飞,李梅,戴金星,等. 塔里木盆地和田河气田天然气裂解类型[J]. *石油与天然气地质*, 2005, 26(4):455-460.
- [25] 赵文智,汪泽成,王一刚. 四川盆地东北部飞仙关组高效气藏形成机理[J]. *地质论评*, 2006, 52(5):708-718.
- [26] 马永生. 四川盆地普光超大型气田的形成机制[J]. *石油学报*, 2007, 28(2):9-14.
- [27] 张水昌,朱光有,陈建平,等. 四川盆地川东北部飞仙关组高含硫化氢大型气田群气源探讨[J]. *科学通报*, 2007, 52(S I):86-94.
- [28] 谢增业,李剑,单秀琴,等. 川东北罗家寨飞仙关组气藏成藏过程及聚集效率[J]. *石油与天然气地质*, 2005, 26(6):765-769.
- [29] 文志刚,唐友军,宋换新,等. 渤海海域中部地区天然气组成与成因类型[J]. *石油勘探与开发*, 2005, 32(4):111-114.
- [30] 鹿洪友,肖贤明,刘中云,等. 东营凹陷北部原油有机地化特征与成因类型[J]. *沉积学报*, 2003, 21(4):707-712.
- [31] Tang Yongchun, Huang Yongsong, Ellis G S, et al. Kinetic model for thermally induced hydrogen and carbon isotope fractionation of individual n-alkanes in crude oil [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69:4505-4520.
- [32] 承秋泉,范明,黄继文,等. 塔里木盆地库车坳陷烃源岩热模拟实验中甲烷碳同位素的二阶分馏[J]. *石油实验地质*,

2009,31(1):101-104.

[33] Tsuzuki N, Takeda N, Suzuki M, et al. The kinetic modeling of oil cracking by hydrothermal pyrolysis experiments [J]. International Journal of Coal Geology, 1999, 30: 227-250.

[34] Darouich T A, Behar F, Largeau C. Thermal cracking of the light aromatic fraction of Safaniya crude oil-Experimental study and compositional modeling of molecular classes [J]. Organic Geochemistry, 2006, 37(9): 1130-1154.

[35] Darouich T A, Behar F, Largeau C. Pressure effect on the thermal cracking of the light aromatic fraction of Safaniya crude oil: Implications for deep prospects [J]. Organic Geochemistry, 2006, 37(9): 1155-1169.

[36] 尹长河, 王廷栋, 王顺玉, 等. 威远-资阳震旦系干酪根与油裂解气的鉴别 [J]. 沉积学报, 2001, 19(1): 156-160.

[37] Seewald J S. Aqueous geochemistry of low molecular weight hydrocarbons at elevated temperatures and pressures: Con-

straints from mineral buffered laboratory experiments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, 65(10): 1641-1664.

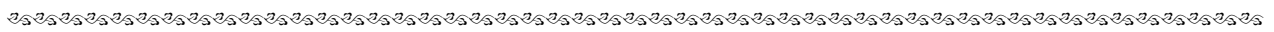
[38] Pan Changchun, Yu Linping, Liu Jinzhong, et al. Chemical and carbon isotopic fractionations of gaseous hydrocarbons during abiogenic oxidation [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2006, 246(1-2): 70-89.

[39] Rooney M A, Claypool G E, Chung H M. Modeling thermo-genic gas generation using carbon isotope ratios of natural gas hydrocarbons [J]. Chemical Geology, 1995, 126: 129-232.

[40] Tang Y, Perry J K, Jenden P D, et al. Mathematical modeling of stable carbon isotope ratios in natural gases [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64: 2673-2687.

[41] Xiao X M, Zeng Q H, Tian H, et al. Origin and accumulation model of the AK1 natural gas pool from the Tarim Basin, China [J]. Organic Geochemistry, 2005, 36(9): 1285-1298.

(编辑 韩 或)



(上接第 423 页)

致谢: 胜利油田地质科学研究院沈扬高级工程师、庄新明高级工程师提供了区域地质方面的资料, 在此深表感谢。

参考文献:

[1] 管树巍, 李本亮, 侯连华, 等. 准噶尔盆地西北缘下盘掩伏构造油气勘探新领域 [J]. 石油勘探与开发, 2008, 35(1): 17-22.

[2] 惠荣耀, 张继忠. 准噶尔盆地南缘煤成油的地球化学特征 [J]. 沉积学报, 1990, 8(1): 29-36.

[3] 由伟丰, 孟闲龙. 准噶尔盆地车排子地区排 2 井油源分析 [J]. 中国西部油气地质, 2006, 2(1): 56-59.

[4] 张枝焕, 李伟, 孟闲龙, 等. 准噶尔盆地车排子隆起西南部原油地球化学特征及油源分析 [J]. 现代地质, 2007, 21(1): 133-140.

[5] 阿布力米提, 唐勇, 李臣, 等. 准噶尔盆地南缘前陆盆地白垩系生油的新认识 [J]. 新疆石油地质, 2004, 25(4): 456-460.

[6] 郭春清, 沈忠民, 张林晔, 等. 准噶尔盆地南缘烃源岩生源特征及原油分类 [J]. 成都理工大学学报 (自然科学版), 2005, 32(3): 257-262.

[7] 王居峰, 邓宏文, 蔡希源. 准噶尔盆地中部侏罗系层序地层格架 [J]. 石油勘探与开发, 2005, 32(1): 23-26.

[8] 尹伟, 郑和荣. 准噶尔盆地中部油气成藏期次及勘探方向 [J]. 石油实验地质, 2009, 31(3): 216-220.

[9] 刘银河. 准噶尔盆地侏罗系沉积构造与油气分布 [J]. 石油勘探与开发, 1999, 26(5): 12-15.

[10] 王传刚, 王铁冠, 陈建平, 等. 对准噶尔盆地东部彩南油田侏罗系油藏原油族 (组) 群类型的认识 [J]. 石油实验地质, 2003, 25(2): 183-189.

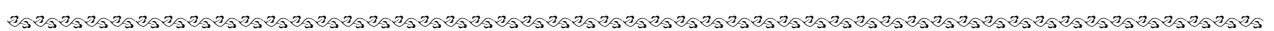
[11] 姜振学, 庞雄奇, 黄志龙. 叠合盆地油气运聚期次研究方法及应用 [J]. 石油勘探与开发, 2000, 27(4): 22-25.

[12] 李明诚. 对油气运聚研究中一些概念的再思考 [J]. 石油勘探与开发, 2002, 29(2): 13-16.

[13] 谭明友, 张云银, 宋传春, 等. 准噶尔盆地油气幕式成藏规律探讨 [J]. 石油勘探与开发, 2004, 31(1): 28-31.

[14] 李素梅, 刘洛夫, 王铁冠. 生物标志化合物和含氮化合物作为油气运移指标有效性的对比研究 [J]. 石油勘探与开发, 2000, 27(4): 95-98.

(编辑 徐文明)



(上接第 427 页)

[17] 罗霞, 胡国艺, 张福东, 等. 千米桥奥陶系潜山天然气气源对比 [J]. 石油勘探与开发, 2002, 29(4): 41-43.

[18] 夏新宇, 赵林, 戴金星, 等. 鄂尔多斯盆地中部气田奥陶系风化壳气藏天然气来源及混源计算 [J]. 沉积学报, 1998, 16(3): 75-78.

[19] 耿安松, 熊永强. 应用 GC-IRMS 技术测定气源岩热解产物中轻烃的碳同位素组成 [J]. 科学通报, 2000, 45(S1): 2695-2698.

[20] 段毅, 周世新. 塔里木盆地石炭系烃源岩热模拟实验地球化学研究 [J]. 沉积学报, 1999, 17(S1): 832-835.

(编辑 黄 娟)