

裂解气成因特征及成藏模式探讨

李 君^{1,2}, 吴晓东¹, 王东良², 姜燕华³, 高 阳², 杨 慎², 莫午零²

(1. 中国石油大学(北京)石油工程学院, 北京 102249;

2. 中国石油勘探开发研究院廊坊分院, 河北 廊坊 065007;

3. 渤海钻探第二录井分公司, 河北 廊坊 065007)

摘要:中国现阶段干酪根高演化阶段裂解气和原油裂解气探明储量占总储量 26% 以上, 有必要系统研究该类天然气的形成、分布特征及下一步勘探方向。在大量源岩高演化生烃模拟和原油裂解模拟实验基础上, 结合国内外裂解气研究成果, 进一步分析了原油、海相—湖相泥岩及湖相煤系源岩裂解气的成因特征, 并提出了 5 种成藏模式。原油裂解一般认为地温大于 150℃ 以上时发生, 实验证实一些地区在高于 190℃ 才开始形成裂解气; 烃源岩裂解气主要是干酪根芳甲基和终端甲基断裂, 海相泥岩在 R_0 值接近 3% 时裂解生气潜力接近枯竭, 湖相煤系源岩在 R_0 值为 2.5%~5% 时仍有较大的生成甲烷潜力, 该阶段生气量占总生气量 20% 以上, 而湖相泥岩裂解潜力介于二者之间, 相对而言煤系源岩裂解气最具有潜力。裂解气主要具有古隆起原油裂解气、古风化—岩溶斜坡源岩裂解气、致密砂岩煤系源岩裂解气、特殊储集体裂解气、煤层—页岩源内裂解气 5 种成藏模式, 古老海盆古隆起和斜坡、海陆过渡相盆地致密砂岩、中生代湖相盆地特殊储集体是重要的勘探方向。

关键词:裂解气; 实验模拟; 成因特征; 成藏模式

中图分类号: TE122.3⁺1

文献标志码: A

文章编号: 1672-1926(2013)03-0520-09

引用格式: Lijun, Wu Xiaodong, Wang Dongliang, *et al.* The genetic feature and reservoir forming model of cracked gas in China[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2013, 24(3): 520-528. [李君, 吴晓东, 王东良, 等. 裂解气成因特征及成藏模式探讨[J]. *天然气地球科学*, 2013, 24(3): 520-528.]

0 引言

裂解气原指石油在高温条件下长链脂肪结构碳键断裂形成的天然气。近年来, 众多地质学者^[1-18]将残余有机质进入高一过成熟阶段环烷甲基断裂形成低分子气态烃纳入裂解气范畴, 并提出了相应的判识方法, 为裂解气勘探领域的扩展奠定了理论基础。按照现今裂解气范畴, 笔者统计了中国石油天然气股份有限公司 2009—2011 年新增的天然气探明地质储量, 裂解气探明地质储量分别占年度新增探明储量的 26.9%、26.1%、27.2%, 可见裂解气储量的地位已相当重要。但目前众多地质学家研究成果主要集中在裂解气的动力学机制及成因识别方

面, 对裂解气成藏特征的研究明显不足。在总结国内外裂解气研究成果基础上, 特别是结合原油、烃源岩裂解实验模拟新成果认识, 进一步分析了原油、海相—湖相腐泥型源岩及湖相腐殖型源岩裂解气的成因特征及成藏差异性, 并针对不同类型裂解气建立了 5 种成藏模式(即: 古隆起原油裂解气、古风化—岩溶斜坡源岩裂解气、致密砂岩煤系源岩裂解气、特殊储集体裂解气及煤层—页岩源内裂解气), 对下一步天然气勘探具有一定的借鉴意义。

1 裂解气成因特征及条件

裂解气既可来源于干酪根裂解, 也可来源于原油(包括胶质和沥青质)的裂解。其中干酪根裂解包

收稿日期: 2013-01-09; 修回日期: 2013-03-26.

基金项目: 国家科技重大专项“中国大型气田形成条件、富集规律及目标评价(二期)”(编号: 2011ZX05007)资助。

作者简介: 李君(1974-), 男, 吉林农安人, 高级工程师, 博士, 主要从事石油地质研究. E-mail: jlbjlijun@163.com.

括泥岩干酪根和煤的干酪根裂解。这些裂解源的成因及分子结构不同,裂解特征具有较大差异。

1.1 原油裂解

原油裂解气是指早期保存下来的原油随着埋深增加而在热应力持续增大作用下发生裂解生气作用,这是一个复杂的化学反应过程。由于烃类为原油的主要组分,其热稳定性很大程度上决定了原油裂解反应的热动力学特征,大多数学者主要研究地下烃类裂解特征为主,并对原油性质、压力、地层水、围岩矿物等裂解门限温度影响因素做了大量实验研究,取得了较多的成果认识。

一般来说,轻质油(API高)相对于重质油(API低)更难发生裂解。实验模拟显示,轻质油大量裂解生气的温度明显高于正常油或重质油,最大差值达50℃(图1)。

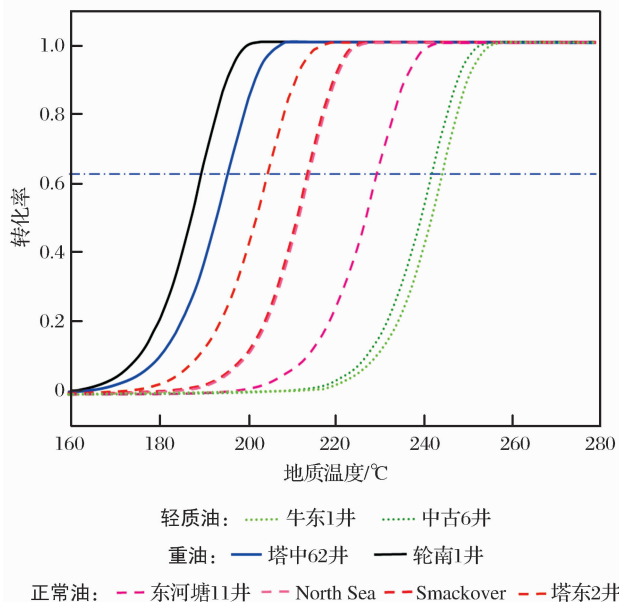


图1 不同比重原油裂解转化率对比

压力对烃类裂解的影响具有双重作用。国内外专家^[19-29]通过研究各种烷烃及环烷烃的裂解速率随压力的变化得出,在低于40MPa左右时,增大压力会引起裂解速率的增加,而压力大于40MPa左右时,表现为抑制效应(表1)。

地层水对烃类或有机分子的裂解反应具有一定的影响,但影响程度目前还在深入研究。目前的认识主要是地层水改变了原油热反应的途径,即由自由基链反应为主的纯裂解过程向碳正离子反应机制为主的歧化反应发生了过渡,这种反应途径的变化很可能会降低烃类或原油的稳定性(表1)。

黏土矿物表面存在大量具催化活性的酸位,包括能催化羧酸的脱羧基反应的Lewis(L)酸位及促进烃类裂解的Brønsted(B)酸位,可促进原油的裂解和烃类气体的生成,且能提高气体的干燥系数(表1)。在此基础上,开展了原油裂解门限温度和TSR热模拟实验研究,本文研究着重论述这2点成果认识。

(1)一些地区裂解门限温度达190℃以上。在通常情况下,温度越高及地温梯度越大,裂解速率及原油转化率越大,但由于地质条件、原油性质和实验差异的制约,原油开始裂解的温度差异较大。目前对裂解门限温度一直没有确切结论。Tissot等^[30-31]基于一系列盆地原油稳定性的分析,提出Douala盆地和Uinta盆地的原油大量裂解生气的温度分别为135℃(2500m)和150℃(5800m)。原油在温度超过150℃之后,便明显表现出不稳定的特点,高分子的烃类和其他杂环混合物逐渐转化为低分子混合物(凝析油和气态烃)和热解沥青。

本文选择塔里木盆地哈得11井原油开展了一系列恒温 and 升温的黄金管热模拟实验,结果表明,原油在地温190℃时开始大量裂解,230℃时裂解终止

表1 不同地质条件对原油发生裂解的影响因素

影响因素		实验结果	参考文献
压力/MPa	大于40	抑制裂解速度	Fabuss等 ^[19] ,1964
	小于40	促进裂解速度	
地层水	有水体系	一定促进作用(氧化还原或歧化反应,改变裂解的自由基链反应)	Siskin等 ^[20] ,1991; 帅燕华等 ^[21] ,2012;魏国齐等 ^[22] ,2012
	非氧化盐类液体	气体产率一定程度的增加	
黏土矿物、碳酸盐	黏土催化剂	催化性能	Greensfelder等 ^[23] ,1949;Johns等 ^[24] ,1972;Goldstein等 ^[25] ,1983;Espitalié等 ^[26] ,1984
	碳酸盐	抑制作用	
TSR(硫酸盐热化学还原反应)	MgSO ₄ 和CaSO ₄	强烈促进裂解,产气量是加水或者无水产量的2倍	Kiyosu Y ^[27] ,1989;Machel H G ^[28] ,1998;魏国齐等 ^[22] ,2012;张水昌等 ^[29] ,2012
	Na ₂ SO ₄ 和K ₂ SO ₄	变化不明显	

(图 2),这说明在一些特殊条件下,原油裂解需要的温度较高。

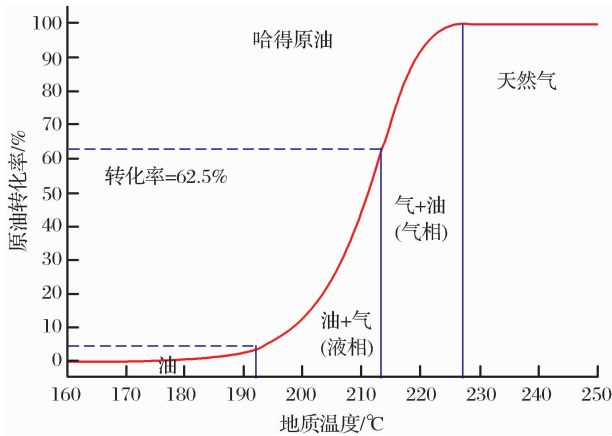


图 2 哈得 11 井原油转化率与地温的关系^[22]

(2)高含 $MgSO_4$ 和 $CaSO_4$ 储层内的原油裂解气产率相对较大。为揭示在热动力驱动下烃类与硫酸盐岩之间发生的化学反应机理,国内外学者^[32-36]开展了大量热模拟实验,简称 TSR(硫酸盐热化学还原反应)模拟实验。总体上认识到:在高温条件下烃类与硫酸盐存在氧化还原反应,硫酸盐作为反应中的氧化物,烃类将硫酸盐还原生成 H_2S 、 CO_2 等酸性气体。

近期进行了 nC_{16} 和一种低硫含量原油(LN58 井)的黄金管热模拟实验^[22,29]。结果表明, $MgSO_4$ 和 $CaSO_4$ 体系中发生了 TSR 反应,而无水、加水及 Na_2SO_4 和 K_2SO_4 体系均为非 TSR 体系。

TSR 体系中的气体产量明显要高于非 TSR 体系,这表明 TSR 作用的存在加速了烃类或原油裂解生气过程,降低了原油的稳定性。实际上,基于地质统计计算得到的 TSR 总反应活化能为 142kJ/mol ,这也远低于单纯的 C—C 键断裂(约为 251kJ/mol)和原油裂解(约为 250kJ/mol)所需要的能量^[37]。因此,TSR 作用会强烈促进原油的热解生气过程,甚至会使得产气量提高 2 倍之多(图 3)。

TSR 主要出现在碳酸盐岩储层中,因此,碳酸盐岩发育地区具备良好的形成原油裂解气条件,目前发现的大中型原油裂解气藏,主要发育在海相碳酸盐岩地层,如四川盆地石炭系气藏群、飞仙关组气藏群、威远气田和磨溪气田及塔里木盆地塔中地区等,美国 Mississippi、Alabama 和东墨西哥湾的 Florida 地区也有典型的原油裂解气分布。

综上所述,原油裂解成气过程中,与实际地质条件密切相关的黏土和硫酸盐是影响裂解门限温度的重要因素。在催化剂或潜在反应物起作用时,较低

温度即可以保证原油发生裂解,并且产气率较高。

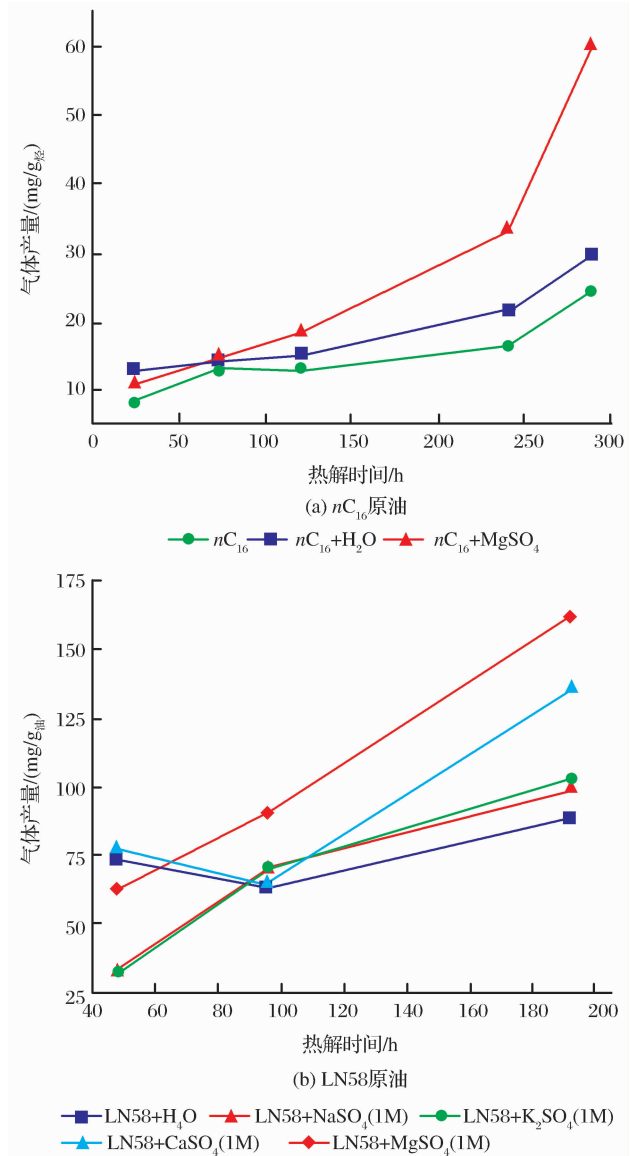


图 3 原油在不同恒温反应体系中气体产量曲线^[22,29]

1.2 烃源岩干酪根裂解

按照 Tissot 生烃理论,烃源岩演化分为生物化学生气、热催化生油气、热解生气和高温变质阶段生气 4 个阶段。本文讨论的烃源岩裂解气主要是指源岩进入高一过成熟演化阶段生成的干气,即第 4 阶段生成的天然气。在高一过成熟演化阶段残余有机经环烷甲基断裂形成低分子气态烃,主要是 C—C 键断裂,产物为甲烷和乙烷。由于煤和泥岩干酪根分子结构不同,裂解特征和裂解气量有较大差异。

1.2.1 煤系源岩裂解

煤和炭质泥岩干酪根中富含芳核结构,具有较高的键能,在低温条件下不易发生断裂,在高温阶段,芳烃化合物发生脱甲基反应,芳核上的直链烷基

能够发生 α 断裂,在芳核上留下甲基,进一步脱甲基形成甲烷,断下的直链烷基很快连接到另一芳核上,并重复以上反应,从而增加了气态烃的生成量(图4)。另外,煤中含有大量的烷基酚类化合物^[38-39],这些物质结构复杂,环化程度高,因此其活化能也高,只有在高温阶段才能发生裂解,产生甲烷。因此,煤系源岩的过成熟阶段还可以生成较大量的天然气,产气量应远远大于腐泥型烃源岩。

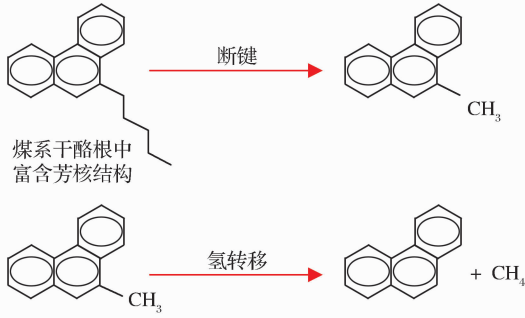


图4 煤系干酪根芳构物脱甲基反应机理示意

早期由于技术条件的限制,模拟温度最高为 600°C ,并且将 600°C 之前的生气量作为烃源岩生气潜力评价的定量依据。而对于 600°C 之后的生气潜力一直存在着争议。魏国齐等^[22]研发了新型实验装置可以实现长时间高温模拟,将煤系源岩模拟实验温度提高到了 900°C 。通过大量开放体系下全岩连续无损耗生气模拟实验结果证实,煤系源岩的生气量占总生气量的20%以上(表2),甚至更多,煤系泥岩天然气生成下限大幅度向下延伸,对深层勘探具有重要指导意义。

1.2.2 腐泥型烃源岩裂解

腐泥型烃源岩主要为湖相泥岩和海相泥页岩。由于干酪根类型越偏于煤系,骨架结构中芳烃化合物越丰富,在晚期剩余的生气物质就越多,湖相泥岩和海相泥页岩在晚期生气量远小于煤系源岩。为了定量评价其过成熟阶段的生气潜力,优选了歧口、松辽、华北等地区的腐泥型烃源岩进行了模拟实验。

从模拟实验结果来看,湖相泥岩和海相泥页岩在 600°C 之后仍具有较好的生气潜力,但类型较好的源岩远小于煤系源岩在同一阶段的生气量(表2)。歧口凹陷古近系湖相泥岩类型以II—III型为主,产气率较高,3个样品在 600°C 之后的产气量分别占总生气量的23.5%、30.3%和36.3%。而类型较好的干酪根——准噶尔盆地湖相泥岩、石炭系海陆过渡相泥岩、松辽盆地湖相泥岩和冀北青白口纪海相页岩在 600°C 之后产气量占总生气量的比例也比较小,基本小于10%,这主要是腐泥型烃源岩在

高过演化阶段生气物质含量较少的的原因。

表2 不同类型烃源岩在 600°C 以后模拟生气占总生气量比例

地区及层位	样号	岩性	类型	占总生气量比例/%
鄂尔多斯盆地山西组	1		III	28.44
鄂尔多斯盆地山西组	1	煤	III	24.57
准噶尔盆地山西组	1		III	27.87
鄂尔多斯盆地二叠系	1	炭质	III	25.38
准噶尔盆地石炭系	1	泥岩	III	34.39
歧口凹陷古近系	1	湖相泥岩	II ₁	23.5
	2		II ₂	30.3
	3	III	36.3	
松辽盆地白垩系	1		I	5.0
	2	湖相	II ₂	7.0
准噶尔盆地二叠系	1	泥岩	II ₁	8.4
	2		II ₁	7.6
准噶尔盆地石炭系	1	海陆过渡	II ₁	9.6
	2	相泥岩	II ₁	10.1
冀北青白口纪	1	海相页岩	I	8.0

2 裂解气成藏模式

不同类型裂解气形成的共性条件为较高地温和较长的演化时间,也就是形成于埋藏较深的地质环境。由于深层储层是成藏的关键因素,也是勘探开发的重要关注点,本文依据深层有利储层及裂解气成因及成藏特征,归纳为5种裂解气成藏模式。

2.1 古隆起原油裂解气成藏模式

古隆起原油裂解气成藏模式是指早期在古隆起区形成的油藏,在晚期原油发生裂解形成的天然气藏(图5)。在地质条件下,早期形成的油藏随着持续沉降埋深不断加大,地层温度及压力等条件达到裂解门限,原油裂解成天然气并保存在原圈闭内聚集成藏。后期也可能混入周缘地区烃源岩干酪根裂解气。形成该模式的关键是早期能够形成油藏,并具备长期持续沉降增温达到裂解门限及具备良好保存条件。四川盆地震旦系高石梯气藏为典型的古隆起原油裂解气成藏模式。四川盆地在中奥陶世—三叠纪时期,为寒武系—震旦系烃源岩大量生成液态烃时期,该时期古隆起圈闭捕获原油形成了油藏,并且由于埋深较大,上覆寒武系和奥陶系灰岩具有较好的封盖能力,油藏得到长期保存。至晚三叠世—侏罗世时期,埋深持续加大,地层温度接近 200°C ,原油达到裂解门限,造成油藏内的原油裂解

成天然气,现今发现的天然气同位素 $\text{Ln}(C_1/C_2)$ 值随着 $\text{Ln}(C_2/C_3)$ 值增大而快速变小,即原油裂解气特征。从中国地质情况和原油裂解条件来看,该类气藏一般形成于海相盆地古隆起区。

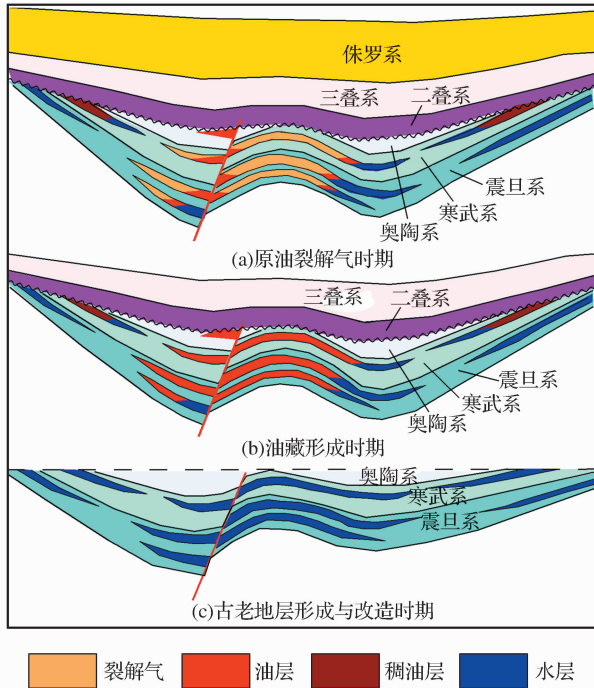


图5 古隆起裂解气成藏模式
(据高石梯成藏简化模式)

2.2 古风化—岩溶斜坡源岩裂解气成藏模式

古风化—岩溶斜坡源岩裂解气成藏模式是指风化岩溶斜坡在晚期捕获深凹区烃源岩裂解气形成的气藏(图6)。

一些地区古隆起削截剥蚀严重,而斜坡地带在风化淋滤作用下,溶蚀孔缝发育,往往具备有利的储集和输导等成藏条件。此类斜坡由于上倾方向剥蚀严重,在早期油气大量形成时期,因埋藏浅和封盖能力差等原因不能形成油藏,或者仅在局部地区形成零星小油气藏。之后随着持续沉降,随着上覆地层厚度不断加大及成岩作用的不断增强,形成有效的封盖条件;此时下倾方向深凹带的烃源岩已达到裂解门限,以生成大量裂解气为主,运聚到斜坡部位形成裂解气藏。塔里木盆地塔中奥陶系碳酸盐岩层间岩溶气藏为该类典型的成藏模式。塔中地区历经晚志留世—早泥盆世、白垩纪—古近纪及新近纪3个油气运聚期。第一期,塔中古隆起已经形成,大量汇聚油气,以石油为主;第二期为海西期,由于构造运动强烈,塔中地区主要处于油气调整破坏期;第三期为中生代—新近纪,塔里木盆地再次深埋,塔中天然气藏的源区——满加尔坳陷埋深加大,烃源岩进入

高过演化阶段,以形成高一过成熟天然气为主,塔中隆起主要捕获该类裂解气形成气藏^[8,11]。同时,塔中地区保存下来的早期油藏亦进入裂解门限,形成的裂解气混入气藏。该类气藏一般形成于大规模构造运动频繁、风化溶蚀储层发育及烃源岩裂解气丰富正向构造地区,中西部海相盆地是发育该模式

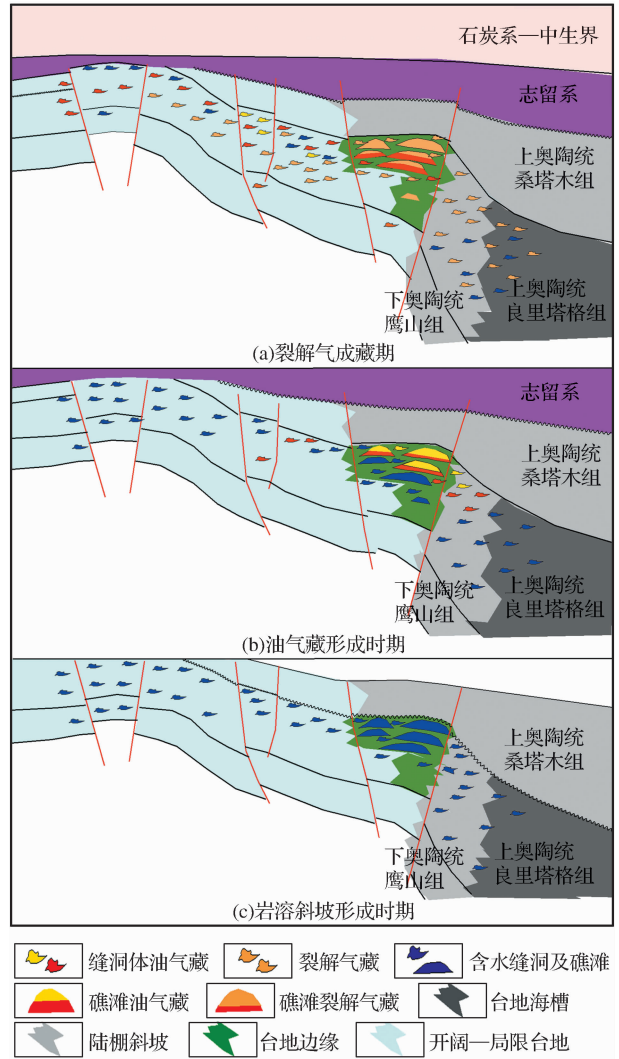


图6 古风化—岩溶斜坡裂解气成藏模式
(据塔里木盆地塔中碳酸盐岩气藏)

2.3 致密砂岩煤系源岩裂解气成藏模式

致密砂岩煤系源岩裂解气成藏模式是指裂解气形成后注入致密砂岩储层形成的气藏(图7)。

致密砂岩渗透率较低,如果与泥岩互层分布,天然气可以大量注入,如果高渗输导通道不发育,低渗层对天然气的大量流动亦具有较强的阻隔作用,在大量天然气不断供给条件下,能够保持聚集和散失动态平衡,可以保留下来大量的天然气,形成大面积的连续聚集气藏。该类气藏形成的一个重要条件是

储层致密,邻近源区。也就是说,成藏时期储层埋深较大,往往也是烃源岩埋深较大处于高过成熟演化阶段。

鄂尔多斯盆地上古生界为海陆过渡相沉积,煤系源岩和大型三角洲砂体发育,砂岩和烃源岩交叠分布,在近源充注条件下,形成大面积致密砂岩气藏。通过天然气成因类型分析表明,上古生界天然气为煤型气,甲烷碳同位素值主体区间为-30‰~-36‰,反映生气母质处于高过演化阶段,主要为干酪根裂解阶段产物。因此,鄂尔多斯盆地上古生界气藏为致密砂岩煤系源岩裂解气成藏的典型模式。

随着烃源岩进入高过演化阶段,储层先压实致密后期注入天然气,是该类模式的基本特点。塔里木盆地库车坳陷深层侏罗系、吐哈盆地台北凹陷下侏罗统等致密气藏,皆具有该类模式的特征。从中国的盆地特点来看,中西部克拉通盆地上古生界及前陆盆地中生界盆地煤系源岩发育、埋深大及源岩演化程度高,是发育该模式的有利地区。

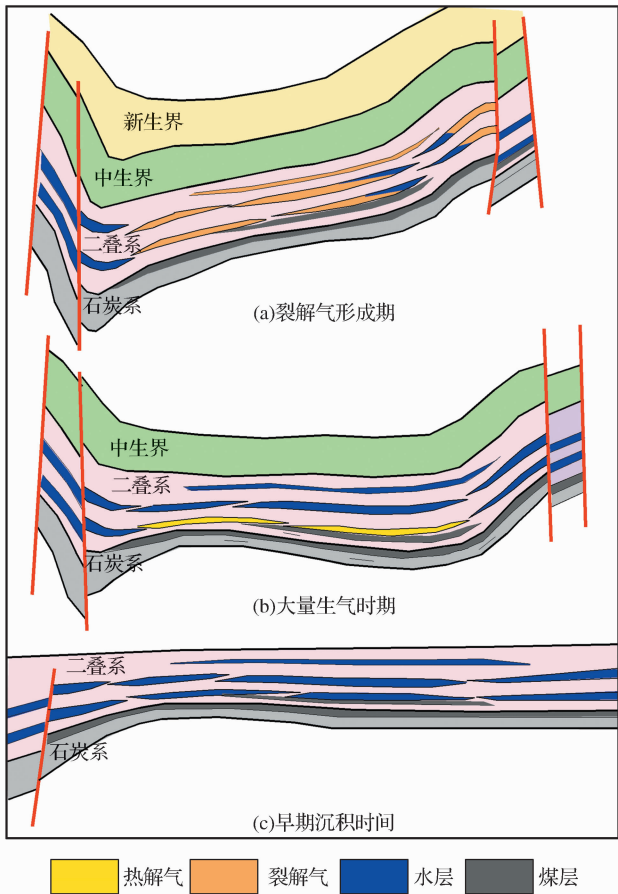


图7 致密砂岩煤系源岩裂解气成藏模式
(据鄂尔多斯盆地上古生界气藏)

2.4 特殊储集体成藏模式

特殊储集体成藏模式是指火山岩、古潜山、砂砾

岩等特殊储集体捕获裂解气形成的气藏(图8)。

在一些盆地内,裂解气运聚范围内储层不发育,并且往往由于构造活动强烈和断层发育等释放压力的地质因素存在,导致碎屑岩储层压实作用增强,甚至连致密砂岩气藏也不能形成。这时,大量抗压实能力较强的火山岩、砂砾岩及古潜山可以作为有效储集体,是裂解气成藏的关键。

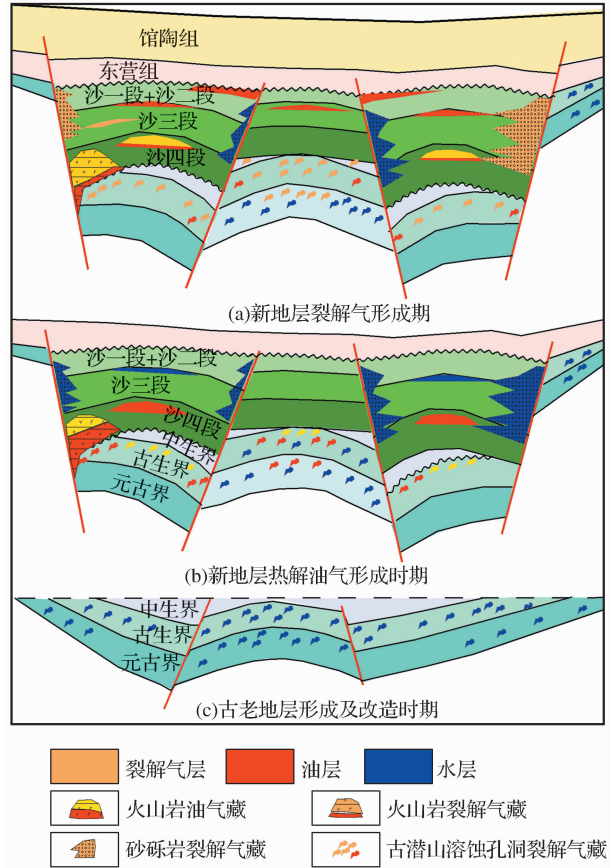


图8 特殊储集体成藏模式
(据渤海湾断陷盆地深层气藏推测模式)

该类储集体分布环境比较复杂,可能形成各种类型裂解气藏。东部断陷—坳陷盆地火山岩、扇体及古潜山发育区,是发育该模式的有利地区。例如渤海湾盆地东营凹陷、勃南坳陷深层扇体就发育该类气藏^[40-41]。非常典型气藏是近期在华北油田发现的牛东1井潜山气藏。牛东1井位于冀中坳陷霸县凹陷,在蓟县系雾迷山组5 641.5~6 027m井段裸眼段酸化压裂改造后,获日产油为642.91m³、天然气为56.255 8×10⁴m³,为凝析油—裂解气藏。天然气来自沙河街组深层Ⅱ₁型湖相烃源岩,主要为高过演化程度产物。该气藏是国内温度最高的特高产潜山油气藏,是渤海湾盆地乃至中国东部目前埋深最深的特高产潜山油气藏,进一步揭示了深层特

殊储集体裂解气藏的巨大勘探潜力。

2.5 煤层—页岩源内裂解气成藏模式

煤层—页岩源内裂解气成藏模式是指煤层—页岩裂解气在烃源岩层内部直接聚集形成的气藏(图9)。

烃源岩生成的气有很大一部分被吸附在烃源岩有机质颗粒表面或游离在微米级—纳米级裂缝和孔隙中,这就是现今众多地质学家关注的煤层气和页岩气。这2类天然气的成因类型包括生物气、热解气和裂解气。相较而言,裂解气具有形成时间晚、埋藏深度大、封盖层系多等有利的保存条件,是煤层—页岩气重要的成藏模式之一。例如,在四川威远地区发现的页岩气藏,甲烷含量在98%以上,天然气源区的龙马溪组黑色页岩 R_o 值介于2.4%~3.3%之间,筇竹寺组黑色页岩 R_o 值介于2.33%~4.12%之间,表明天然气主要为腐泥型烃源岩高过演化阶段产物。

该类气藏由于埋深大、储层超致密、勘探开发技术复杂和投资成本较高,目前还难以大规模勘探开发,但随着勘探开发技术的不断进步,将成为一种重要的天然气资源。

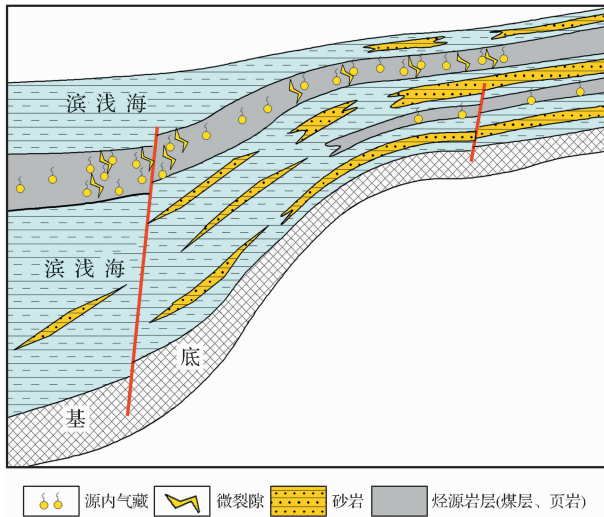


图9 煤层—页岩源内裂解气成藏模式

(据北北美大绿河盆地页岩气藏)

3 结论

(1)裂解气主要来源于原油和烃源岩裂解,不同类型裂解气地质条件不同。海相烃源岩在 R_o 值为3.0%时潜力接近枯竭,煤系源岩在 R_o 值为2%~5%时生气量占总生气量的20%以上,而湖相泥岩裂解潜力介于二者之间,总体上煤系盆地深层潜力巨大;原油裂解是烃源岩裂解的重要补充,在 $MgSO_4$ 和 $CaSO_4$ 丰富的碳酸盐岩体系内裂解气产率

相对较高。

(2)裂解气主要具有古隆起原油裂解气、古风化—岩溶斜坡烃源岩裂解气、致密砂岩煤系源岩裂解气、特殊储集体裂解气及煤层—页岩源内裂解气5种成藏模式。受目前勘探开发技术限制,前3种成藏模式为现实勘探开发领域。

(3)裂解气勘探有利领域为深层的古老盆地碳酸盐岩构造、中新世盆地埋深较大的煤系地层、中新世盆地埋深较大的特殊岩性体。

参考文献(References):

- [1] 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): 47-56. [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): 47-56.]
- [2] Zhao Mengjun, Zeng Fangang, Qin Shengfei, et al. Two pyrolytic gases found and proved in Talimu Basin[J]. Natural Gas Industry, 2001, 21(1): 35-38. [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): 35-38.]
- [3] Zhao Mengjun, Zhang Shuichang, Liu Fengzhong. Two possible fates for paleo-reservoir oils[J]. Petroleum Exploration and Development, 2003, 30(5): 21-230. [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): 21-230.]
- [4] Dai Jinxing, Pei Xigu, Qi Houfa. Natural Gas Geology in China: Volume 1 [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1992. [戴金星, 裴锡古, 戚厚发. 中国天然气地质学: 卷一 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1992.]
- [5] Xu Yongchang. Natural Gas Origin Theory and Application [M]. Beijing: Science Press, 1994. [徐永昌. 天然气成因理论及应用[M]. 北京: 科学出版社, 1994.]
- [6] Li Jian, Xie Zengye, Luo Xia, et al. Gas source identification of the major gas reservoirs in Talimu Basin[J]. Natural Gas Industry, 1999, 19(2): 38-43. [李剑, 谢增业, 罗霞, 等. 塔里木盆地主要天然气藏的气源判识[J]. 天然气工业, 1999, 19(2): 38-43.]
- [7] Guo Jianying, Zhong Ningning, Li Jian. Characteristics of carbon and hydrogen isotopes and genetic type of hydrocarbon gases in Qikou Sag[J]. Natural Gas Geoscience, 2011, 22(6): 1054-1061. [国建英, 钟宁宁, 李剑. 歧口凹陷烷烃气碳、氢同位素特征及成因类型[J]. 天然气地球科学, 2011, 22(6): 1054-1061.]
- [8] Chen Shijia, Fu Xiaowen, Lin Feng, et al. Genetic discrimination of marine sapropelic type gas in Tarim Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2001, 22(2): 100-101, 118. [陈世加, 付晓文, 林峰, 等. 塔里木盆地海相腐泥型天然气的成因判识[J]. 石油与天然气地质, 2001, 22(2): 100-101, 118.]
- [9] Chen Shijia, Fu Xiaowen, Ma Lining, et al. Genetic identifica-

- tion method of kerogen-cracked gases and oil-cracked gases [J]. *Experimental Petroleum Geology*, 2002, 24(4): 364-366, 371. [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[J]. *石油实验地质*, 2002, 24(4): 364-366, 371.]
- [10] Wang Yunpeng, Tian Jing. Review of oil cracked gas formation, identification and migration [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2007, 18(2): 235-244. [王云鹏, 田静. 原油裂解气的形成、鉴别与运移研究综述[J]. *天然气地球科学*, 2007, 18(2): 235-244.]
- [11] 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. [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.]
- [12] 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.]
- [13] Li Xianqing, Xiao Xianming, Tang Y. Kinetic study of carbon isotope in humic gas methane in Kuqa Depression [J]. *Oil & Gas Geology*, 2004, 25(1): 21-25. [李贤庆, 肖贤明, Tang Y. 库车坳陷煤成甲烷碳同位素动力学研究[J]. *石油与天然气地质*, 2004, 25(1): 21-25.]
- [14] 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. [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.]
- [15] Yin Changhe, Wang Tingdong, Wang Shunyu. Differences between kerogen and oil cracked gases in sinian reservoirs of Weiyuan and Ziyang area [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2001, 19(1): 156-160. [尹长河, 王廷栋, 王顺玉. 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.]
- [16] Xie Zengye, Li Jian, Shan Xiuqin, *et al.* Reservoiring process and accumulation efficiency of Feixianguan Formation gas pool in LuoJiazhai, northeastern Sichuan Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2005, 26(6): 765-769. [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.]
- [17] 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, 200. [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, 200.]
- [18] Wang Hongjun, Zhou Xingxi. Formation modes of typical marine origin gas pools in Tarim Basin [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2001, 22(1): 14-19. [王红军, 周兴熙. 塔里木盆地典型海相成因天然气藏成藏模式[J]. *石油学报*, 2001, 22(1): 14-19.]
- [19] Fabuss B M, Smith J O, Satterfield C N. Thermal cracking of pure saturated hydrocarbons [J]. *Advances in Petroleum Chemistry and Refining*, 1964, 9: 157-201.
- [20] Siskin M, Katritzky A R. Reactivity of organic compounds in hot water; Geochemical and technological implications [J]. *Science*, 1991, 254: 231-237.
- [21] Shuai Y H, Zhang S C, Luo P, *et al.* Experimental evidence for formation water promoting crude oil cracking to gas [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2012, 57(30): 2857-2863. [帅燕华, 张水昌, 罗攀, 等. 地层水促进原油裂解成气的模拟实验证据. *科学通报*, 2012, 57(30): 2857-2863.]
- [22] Wei Guoqi, Li Jian, Zhang Shuichang. New progress in the studies on basic geological theories of natural gas in China [J]. *Natural Gas Industry*, 2012, 32(3): 6-14. [魏国齐, 李剑, 张水昌. 中国天然气基础地质理论问题研究新进展[J]. *天然气工业*, 2012, 32(3): 6-14.]
- [23] Greensfelder B S, Voge H H, Good G M. Catalytic and thermal cracking of pure hydrocarbons [J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1949, 41: 2573-2584.
- [24] Johns W D, Shimoyama A. Clay minerals and petroleum-forming reactions during burial and diagenesis [J]. *AAPG Bulletin*, 1972, 56: 2160-2167.
- [25] Goldstein T P. Geocatalytic reactions in formation and maturation of petroleum [J]. *AAPG Bulletin*, 1983, 67: 152-159.
- [26] Espitalié J, Senga Makadi K, Trichet J. Role of the mineral matrix during kerogen pyrolysis [J]. *Organic Geochemistry*, 1984, 6: 365-382.
- [27] Kiyosu Y, Krouse H R. Carbon isotope effect during abiogenic oxidation of methane [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1989, 95: 302-306.
- [28] Machel H G. Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140 C: Discussion [J]. *AAPG Bulletin*, 1998, 82: 1870-1873.
- [29] Zhang Shuichang, Shuai Yanhua, He Kun, *et al.* Research on the initiation mechanism of thermochemical sulfate reduction (TSR) [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2012, 28(3): 739-746. [张水昌, 帅燕华, 何坤, 等. 硫酸盐热化学还原作用的启动机制研究[J]. *岩石学报*, 2012, 28(3): 739-746.]
- [30] Tissot B P, Welte D H. *Petroleum Formation and Occurrence* [M]. New York: Springer-Verlag, 1978.
- [31] Waples D W. The kinetics of in-reservoir oil destruction and gas formation; Constraints from experimental and empirical data, and from the rmodynamics [J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(6): 553-575.
- [32] Cai C F, Worden R H, Bottrell S H, *et al.* Thermochemical sulphate reduction and the generation of hydrogen sulphide and thiols (mercaptans) in Triassic carbonate reservoirs from the Sichuan Basin, China [J]. *Chemical Geology*, 2003, 202: 39-57.
- [33] Ma Xibin, Zhang Jianyong, Zhang Yan, *et al.* Generation

- mechanism of acid gas in northeast Sichuan[J]. *Fault-Block Oil & Gas Field*, 2008, 15(6):13-17. [马喜斌, 张建勇, 张燕, 等. 川东北高含硫天然气形成机理[J]. *断块油气田*, 2008, 15(6):13-17.]
- [34] Zhang Jianyong, Liu Wenhui, Tenger, *et al.* Material selection of tsr simulation experiment instruments[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2010, 32(4): 400-404. [张建勇, 刘文汇, 腾格尔, 等. 硫酸盐热还原作用模拟实验装置的材料选择[J]. *石油实验地质*, 2010, 32(4): 400-404.]
- [35] Zhang Jianyong, Liu Wenhui, Fan Ming, *et al.* Whether TSR products can meliorate reservoir property of carbonate rock or not: an evidence from experimental geology[J]. *Marine Origin Petroleum Geology*, 2008, 13(2): 57-61. [张建勇, 刘文汇, 范明, 等. TSR产物对碳酸盐岩储层是否具有改良作用: 实验地质学的依据[J]. *海相油气地质*, 2008, 13(2): 57-61.]
- [36] Fan Ming, Hu Kai, Jiang Xiaoqiong, *et al.* Effect of acid fluid on carbonate reservoir reconstruction[J]. *Geochimica*, 2009, 38(1): 20-26. [范明, 胡凯, 蒋小琼, 等. 酸性流体对碳酸盐岩储层的改造作用[J]. *地球化学*, 2009, 38(1): 20-26.]
- [37] Voge H H, Good G M. Thermal cracking of higher paraffins[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1949, 69: 593-597.
- [38] Dieckmann V, Keym M. A new approach to bridge the effect of organofacies variations on kinetic modelling and geological extrapolations[J]. *Organic Geochemistry*, 2006.
- [39] Mahlstedt N, Horsfield B, Dieckmann V. Second Order Reactions as a Prelude to Gas Generation at High Maturity[M]. *Organic Geochemistry*, 2008.
- [40] Yang Xiancheng, Sui Fenggui, Li Wentao, *et al.* The main controlling factors of deep cracked gas accumulation in Dongying Sag[J]. *Xinjiang Petroleum Geology*, 2001, 28(5): 563-565. [杨显成, 隋风贵, 李文涛, 等. 东营凹陷深层裂解气成藏主控因素[J]. *新疆石油地质*, 2001, 28(5): 563-565.]
- [41] Li linlin, Zha Ming Chen Zhongong. Cracked gas accumulation conditions in deep Bonan Sag[J]. *Special Oil and Gas Reservoirs*, 2009, 16(3): 38-43. [李琳琳, 查明, 陈中红. 渤南洼陷深层裂解气成藏条件分析[J]. *特种油气藏*, 2009, 16(3): 38-43.]

The Genetic Feature and Reservoir Forming Mode of Cracked Gas in China

LI Jun^{1,2}, WU Xiao-dong¹, WANG Dong-liang²,
JIANG Yan-hua³, GAO Yang², YANG Shen², MO Wu-ling²

(1. *College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China;*
2. *Langfang Branch, Research Institute of Petroleum Exploration & Development, CNPC, Langfang 065007, China;*
3. *Second Logging Branch of Bohai Drilling company, CNPC, Langfang 065007, China*)

Abstract: At present, the proven reserves of kerogen cracked and oil cracked gases at high thermal evolution stage have accounted for about 26% of the total reserves in China, so it is important to carry out systematic analysis of the formation and distribution characteristics of natural gas. Based on a number of pyrolytic experiments on kerogen and oil at high thermal stage, combined with the researches on cracked gas, this paper further analyzed the genetic characteristics of cracked gases from oil, marine-lacustrine mudstone and lacustrine coal measures, and proposed five gas accumulation modes. Crude oil cracking was generally thought to occur at temperature more than 150°C. Our experiment proves that it begins to form cracking gas at temperature more than 190°C in some areas. Gas generation potential of marine mudstone would exhaust when R_o approaches 3%. However, lacustrine coal measures still have great methane generation potential when R_o is near 2.5%-5%, and the gas amount generated at this stage accounts for more than 20% of the total generated gas. The cracking potential of lacustrine mudstone lies between the two formers, and the coal source rock has the greatest gas cracking potential. Cracking gas mainly has five accumulation modes, including ancient uplift crude oil cracked gas, ancient slope weathering karst cracking gas, dense sandstone coal source rock cracking gas, special reservoir cracking gas, and coal seam-shale source cracking gas. The ancient uplift and slope reservoir, the marine-terrestrial transitional basin dense sandstone reservoir and Meso-Cenozoic special reservoir are important potential exploration direction.

Key words: Cracking gas; Pyrolysis; Genetic feature; Accumulation mode