

文章编号: 1001-6112(2007)01-0001-06

叠合盆地天然气的重要来源——分散可溶有机质

刘文汇^{1,2}, 张建勇^{2,3}, 范明⁴, 高波¹, 张殿伟^{1,2}, 郑伦举⁴

(1. 中国石油化工股份有限公司 石油勘探开发研究院, 北京 100083;

2. 中国科学院 兰州地质研究所, 兰州 730000; 3. 中国科学院 研究生院, 北京 100039;

4. 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)

摘要: 天然气形成具有多源性, 以天然气直接母源赋存状态分类为基础, 厘定了主要气源分散可溶有机质的概念。对分散可溶有机质赋存状态以及生成途径进行了分析, 初步确定了作为气源岩的生气丰度下限, 分析了生气潜力, 认为分散可溶有机质是高演化阶段的最主要气源, 具有广阔的勘探前景。分析了可溶有机质演化程度与气态烃转化率以及同位素的关系; 指出分散型可溶有机质裂解气轻烃中环烷烃含量高, 而聚集型可溶有机质裂解时链烷烃生成量较苯系物多, 且裂解过程中没有环烷烃产物出现, 这是因为无论是硅酸盐岩还是碳酸盐岩都对可溶有机质的成气演化起到了促进作用, 因此分散可溶有机质比聚集可溶有机质生气潜力更为有效。结合实际地质情况, 讨论了分散可溶有机质评价方法, 使分散可溶有机质评价更具有可操作性。

关键词: 轻烃; 同位素; 裂解气; 分散可溶有机质; 气源; 天然气; 叠合盆地

中图分类号: TE122.1

文献标识码: A

GAS GENERATION CHARACTER OF DISSIPATED SOLUBLE ORGANIC MATTER

Liu Wenhui^{1,2}, Zhang Jianyong^{2,3}, Fan Ming⁴, Gao Bo¹, Zhang Dianwei^{1,2}, Zheng Lunju⁴

(1. *Exploration & Production Research Institute, SINOPEC, Beijing 100083, China;*

2. *Lanzhou Institute of Geology, CAS, Lanzhou, Gansu 730000, China;* 3. *Graduate School, CAS,*

Beijing 100039, China; 4. *Wuxi Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214151, China*)

Abstract: The generation of natural gas has the character of owning various geological origins. In this paper, the defining process of dissipated soluble organic matter is summarized, the occurrence conditions and generation approaches are analyzed and the effective abundance lower limit is pointed out. It is believed that the dissipated soluble organic matter is the main gas source during the stage of high evolution degree and has broad exploration prospect. It was pointed out that the light hydrocarbon in cracked gas generated from dissipated soluble organic matter has much naphthenic hydrocarbon but it from accumulated soluble organic matter has no naphthenic hydrocarbon and has more paraffin hydrocarbon than benzene and naphthalene series. It was also attested that not only silicate rocks but also carbonate rocks have catalysis for the soluble organic matter generating gas, so the dissipated soluble organic matter is more potential than accumulated soluble organic matter to generate gas. Based on geology reality, the assessment method for dissipated soluble organic matter is indicated to make it operable to evaluate the potential of generating gas.

Key words: light hydrocarbon; isotope; cracked gas; dissipated soluble organic matter; gas source; natural gas; superimposed basin

与液态烃相比天然气的形成具有广泛的地质来源, 表现在成因类型的多样性、成气机制的多样性和成气母质赋存状态的多样性^[1]。天然气地质

地球化学从石油研究中分离出来形成独立的学科以后, 对烃类天然气气源的研究取得了重要的进展, 但还没有完全突破传统烃源理论的框架。除生

收稿日期: 2007-01-30。

作者简介: 刘文汇(1957—), 男(汉族), 研究员, 博士生导师, 973 项目首席科学家, 主要从事天然气地质学及油气地球化学研究。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(2001CB209102)。

物化学成气外,干酪根成熟阶段演化生油、高演化生气是大家的共识。随着研究的深入,原油裂解气逐渐引起高度重视,除干酪根裂解成气外,原油成为裂解成气的主要气源。原油裂解气的形成机理、动力学过程和地球化学特征得到了较为系统的研究^[2~7]。但不溶有机质演化过程中残留的和从烃源岩中运移出来且未形成聚集油气藏的可溶有机质——分散可溶有机质,在高演化阶段转化成为新气源的研究没有引起高度重视。本文专门对分散可溶有机质的概念进行了系统阐述,丰富了天然气形成的地质理论,为天然气的勘探开发、资源评价提供了新的思路。

分散可溶有机质作为气源具有广泛的地质意义,尤其对海相—海陆过渡相(古生界)与陆相(中、新生界)叠置的叠合盆地(多旋回盆地)中天然气的勘探与开发意义更为重大。我国中西部众多叠合盆地的叠合在抬升背景下发生,早期形成的油气藏在抬升作用下遭受破坏,塔里木盆地满加尔凹陷大面积的志留系沥青砂就是早期形成的古油藏被海西早期运动破坏的结果,因此,分散可溶有机质作为气源的研究具有十分重要的地质意义。

1 分散可溶有机质气源

1.1 分散可溶有机质气源概念的提出

长期以来,在油气地球化学研究中一直把天然气作为石油的伴生产物,较多的涉及他们之间的共性,甚至用研究石油的方法来研究天然气。但随着对天然气生成及运移机理研究的逐步深入,对天然气与石油的差异性有了进一步的认识,逐步认识到天然气具有多种来源性,进而建立了多源、多阶段、多运移相态的天然气形成、成藏理论。按照赋存状态可以将多种来源的生气母质分为 5 种类型:生物可利用物质、分散不溶有机质、聚集不溶有机质、聚集可溶有机质和分散可溶有机质^[1]。生物可以利用的物质主要包括水溶有机质、可溶有机质、CO₂,以及由于构造运动地下扩散、渗滤游离的分散有机物质和地壳运动抬升早期油气藏遭受破坏所形成的有机质;分散不溶有机质是传统油气形成的主力来源,主要指分散在沉积岩中的干酪根;聚集型不溶有机质主要指有机质高度富集的沉积有机质(煤、油页岩等)。在地质历史中,只要沉积有机质具有合适的成藏条件,就会发生油气的成藏过程。原始形成的烃类聚集成藏后,经历后期的改造过程,包括构造抬升后破坏而散失和油藏的继续深埋。后一种情况下,油藏中的液态烃在高温高压条

件下发生裂解,成为高演化天然气的一个来源。而烃源岩中未排出的可溶有机质、散失在运移通道上的可溶有机质以及油藏经过改造而分散的可溶有机质则称为分散可溶有机质。即,分散可溶有机质是指地质体中以分散形式存在的可溶有机质或者是分散状态的石油和沥青。

模拟实验表明在成熟阶段以生油为主的烃源岩,进入过成熟阶段后会产生一个新的生气高峰,这个新的生气高峰对应的 $R_o > 2.0\%$ (图 1a)^[8]。而干酪根在 $R_o > 2.0\%$ 以后的生气量只占总生气量的 10% 左右(图 1b)^[9]。因此,第二个生气高峰的天然气无疑是来自可溶有机质的裂解。在地质历史过程中,干酪根降解生成的油气只有一少部分聚集成藏,而大部分则分散在烃源岩、运移通道内,并且一部分聚集成藏的油气遭受破坏后也以分散状态存在,因此分散可溶有机质在沉积盆地中蕴藏量巨大,而在高演化阶段其相应生气潜力巨大。赵文智等^[9]“接力生气”的模式认为,因为干酪根热降解成气在先,液态烃和煤岩中可溶有机质热裂解成气在后,二者在成气时机和先后贡献方面构成接力过程;干酪根热降解形成的液态烃只有一部分可排出烃源岩,形成油藏,相当多的部分则呈分散状仍滞留在烃源岩内,在高一过成熟阶段会发生热裂解,使烃源岩仍具有良好的生气潜力。在这一观点中主要强调干酪根成气阶段仍残留在烃源岩中的可溶有机质,即源内分散可溶有机质。源内分散可溶有机质虽然在以往的烃源评价中没有明确的提出,但是利用有机碳和氯仿沥青“A”作为烃源岩评价标准时预测的生烃量中基本包括了这部分有机质的贡献,而本文所讨论的分散可溶有机质则是在以往的资源评价里被忽略的。

1.2 分散可溶有机质赋存状态及来源

可溶有机质的存在和烃类形成的连续性是密不可分的,分散可溶有机质(沥青“A”)通常有 2 种赋存形式:一种是与不溶有机质共存,从沉积初始到有机质演化的终结,均未离开不溶有机质(干酪根)的赋存地质体(烃源岩),包括原始沉积的可溶有机质和演化过程中形成但未脱离母体的可溶有机质。原始沉积的可溶有机质是未熟—低熟油的主要来源,而演化过程中形成但未脱离母体的可溶有机质则是传统干酪根裂解气的主要来源;另一种是随着演化程度的增加,由不溶有机质(含早期可溶有机质)形成的可溶有机质,经过排烃、运移等过程脱离源岩,部分聚集成藏以聚集型可溶有机质油藏形式存在,而大部分则分散在运移途中,甚至通

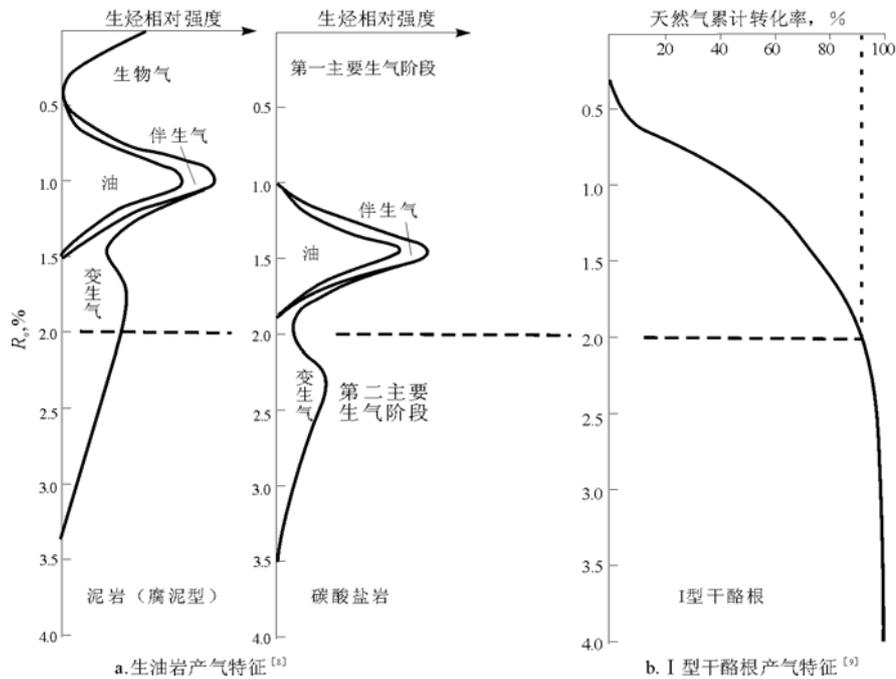


图 1 岩石生烃强度与干酪根产气率对比

Fig. 1 Comparison diagram of generating hydrocarbon intensity of rocks and generating gas ratio of kerogen

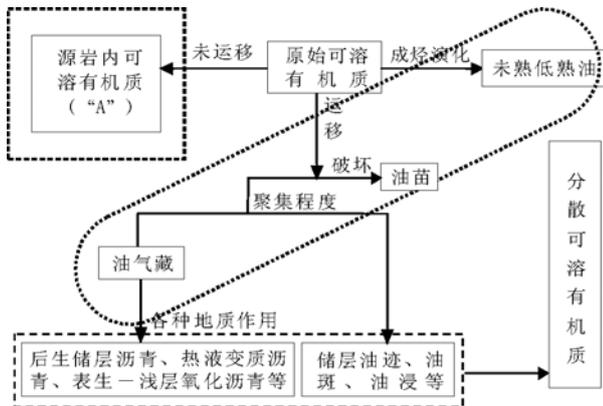


图 2 分散可溶有机质来源示意

Fig. 2 Schematic map of the origins of dissipated soluble organic matter

过各种过程散失(图 2)。李明诚^[10,11]通过对聚集量进行模拟,得到石油的生聚率一般为 5%~10%,而天然气的生聚率一般为 0.5%~1%,有 90%以上的烃类在运移过程中已分散、滞留或者散失。

油气的运移聚集和运移散失是同时存在的 2 个作用,散失的烃类一部分仍以分散可溶有机质的形式存在于运移通道和储层之中,另外一部分则由于断裂、剥蚀、生物降解等作用遭到破坏或散失到大气中。而聚集的可溶有机质根据其聚集的规模划分为工业性油气藏和非工业性油气藏,在实际地质情况下,大多数液态烃类仍是以非工业性、相对分散的形式存在,表现为储层中的油迹、油斑等。

聚集型可溶有机质也会在地质过程中由于圈闭本身遭到破坏,油气通过盖层部分甚至全部散失,或者生物降解或水洗作用使石油变质破坏,最终转变为分散可溶有机质,储层沥青和沥青砂岩等便是上述作用的产物(图 3)。所有这些形式的分散可溶有

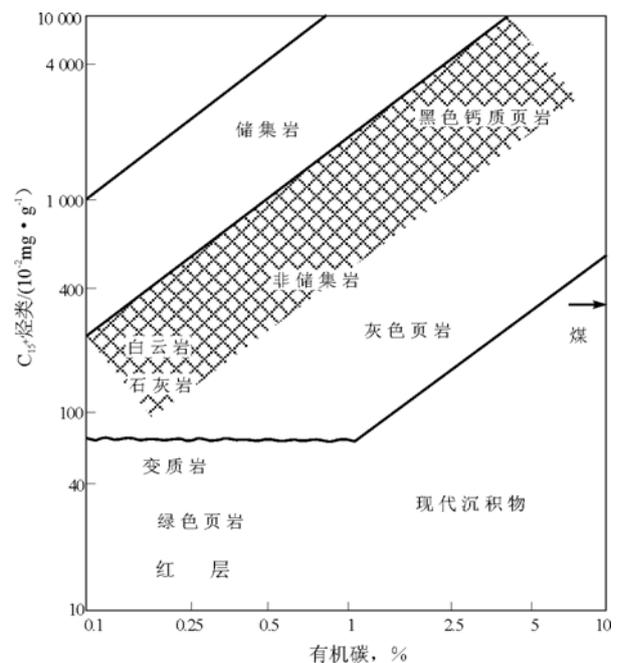


图 3 分散可溶有机质气源在沉积盆地的有机地球化学位置 该图为对数坐标,纵坐标表示每百克沉积物中 C₁₅₊ 烃类的含量。

Fig. 3 Geochemical location of dissipated soluble organic matter in sedimentary basins

机质除沥青砂外,均不能作为有效资源加以利用,但在一定的条件下却可以作为天然气的气源。冯加良等^[12]通过对新疆克拉玛依油区白垩系地层中石油沥青的模拟实验,发现 400 °C 时有近三分之一的沥青转化为轻质油,更高温时主要生成气,转化率可达沥青总量的近二分之一。说明条件合适时沥青完全可以再次生烃,成为有效气源。

2 气源丰度下限及生气潜力

2.1 分散可溶有机质气源丰度下限

按照干酪根生烃理论,岩石中不同母质类型的有机碳含量达到某一值时,其生烃总量能形成有效的油气聚集并形成工业气藏,这个值就是生烃下限值。梁狄刚、张水昌等^[13,14]认为评价海相地层或碳酸盐岩地层中的烃源岩,沿用泥岩有机质丰度的下限值(TOC 为 0.4%~0.5%)比较合适。对于典型的湖相泥质烃源岩而言,一般认为,TOC 为 0.4%和生烃潜量 $S_1 + S_2$ 为 0.5 mg/g 是等效的,此时岩石的生烃量大于或等于其吸附量。

对于分散可溶有机质作为气源岩而言,其丰度下限必须是其形成气量大于赋存岩石的吸附量,才能作为气源岩。王兰生等^[15]认为只要存在有机质并有适合其演化的条件或环境,泥岩和碳酸盐岩均可生烃。从这个意义上说,生烃无下限,关键是要看岩石的吸附性能,当岩体中生气量大于吸附量时,表明达到了排气下限,至于能否聚集成藏则取决于烃源岩的规模。

Barker 等^[16]根据石油裂解成气机制,从物质平衡角度假定原油转化物中甲烷占 90%,乙烷占 10%,以及含有 5%(质量比)氢的碳质残渣,即原油具有 53.69% 转化为烃类气体的能力。再考虑到原油中常含有少量的硫和氧,它们在成熟阶段将以硫化氢和水的形式产出而消耗掉部分氢,上述转化系数就是上限值。

选用经过 550 °C 高温处理的灰岩和砂岩,按一定比例定量加入可溶有机质进行人工配制分散可溶有机质气源样品,进行了 3 个系列的生气下限模拟实验:降解原油加灰岩介质、正常原油加灰岩介质以及正常原油加入砂岩介质。从不同分散可溶有机质丰度及不同岩性介质的生气模拟实验并经线性拟合确定,灰岩成气的可溶有机质气源丰度下限为 0.029%,砂岩的可溶有机质气源丰度下限为 0.020%。砂岩内的分散可溶有机质气源丰度下限低于灰岩内的分散可溶有机质气源丰度下限,也说明了砂岩比灰岩对分散可溶有机质生气具有更好

的催化作用。这一结果的详细情况将另文发表。

2.2 分散可溶有机质生气潜力

在干酪根生气的烃源岩评价中关于有机碳的丰度下限的研究,不同学者根据不同的地质背景提出了不同的有机碳下限值,基本介于 0.1%~0.5%之间^[17,18],但一般认为作为气源岩 TOC 应该在 0.4%以上。通过分散可溶有机质生烃下限分析,其丰度下限仅为 0.020%~0.029%,这一下限值与干酪根生气所需有机碳下限值相比是很低的,分散可溶有机质的丰度应为干酪根的 1/5~1/10,因此在地质体中不同形式赋存分散可溶有机质生气潜力巨大。

原油裂解模拟实验证明,仅以热能作为裂解条件形成的天然气组分中,重烃丰度异常高,而在自然界几乎不存在如此湿的天然气。另一方面,纯原油裂解需要比干酪根高得多的热能供给,才能达到其裂解活化能。图 4 为利用原油和不同岩性岩石配比代表的分散可溶有机质与原油裂解的模拟实验,从图中可以看出,在 350~550 °C 温度段,代表分散可溶有机质的原油+砂岩和原油+灰岩的烃类气体转化率均高于同温度点原油的烃类气体转化率,也表明在相同低温范围分散形式存在的可溶有机质具有更高的转化率。

在地质条件下,干酪根和聚集可溶有机质(原油)以及分散可溶有机质在不同地质演化阶段发挥着不同的作用。在演化初期干酪根无疑是生气的主体,随着热演化的加强,可溶有机质成为主要气源。由图 5 可见,在模拟温度大于 400 °C ($R_o \approx 2.0\%$) 时,随着模拟温度的升高,泥岩和泥页岩干酪根的生气量也呈上升趋势,但生气量远小于沥青砂岩、沥青灰岩和原油的生烃量。因此在较高演化阶段 ($R_o > 2\%$),烃类气体的产生主要源自岩石中的分

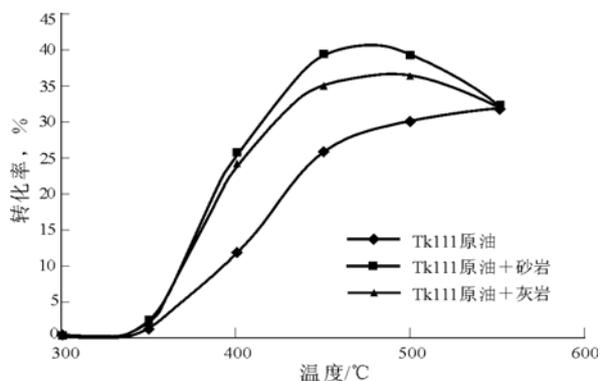


图 4 原油与分散可溶有机质烃类气体转化率对比
Fig. 4 Comparison diagram of the gas transformation ratios of petroleum and dissipated soluble organic matter

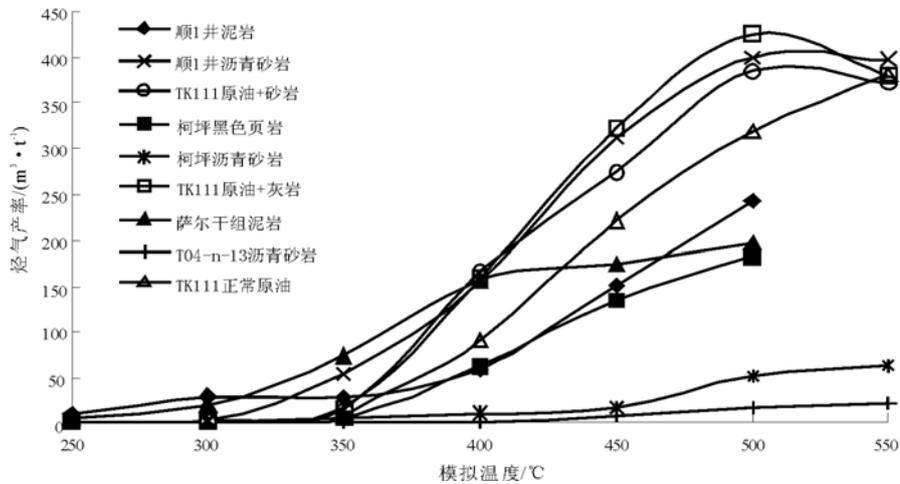


图 5 不同类型气源生气潜力对比

Fig. 5 Comparison diagram of the generating gas potential of different kinds of gas source

散可溶有机质和干酪根早期演化过程中生成烃类的裂解作用,并非来自岩石中干酪根本身的热降解作用。分散型可溶有机质(如沥青砂岩)具有比古油藏更加有利的成气条件,也就是说分散可溶有机质是高演化阶段的最主要气源。

3 分散可溶有机质裂解气特征

在较低演化阶段,可溶有机质裂解主要形成一定量的甲烷,其 $\delta^{13}\text{C}_1$ 随着演化程度增加而增加的程度较大,但 $\delta^{13}\text{C}_{2-4}$ 较为稳定;随着热演化程度进一步增加,开始形成大量的重烃气体,由于此时的生烃母质相对富集重碳同位素,导致甲烷和重烃气体碳同位素都逐渐增大;随着热演化程度继续加深,重烃气体开始裂解成甲烷,在甲烷碳同位素逐渐增大的同时,重烃碳同位素值大幅度变重。

分散可溶有机质裂解成气造成了烃类碳同位素在干酪根裂解成烃基础上的二次分馏,因此相同演化阶段,同类型分散可溶有机质裂解气的碳同位素值明显轻于干酪根直接裂解气的碳同位素值。这是高演化区存在碳同位素组成很轻的天然气的最主要原因。

Behar 等^[19]认为天然气中 C_2/C_3 比值在干酪根裂解和烃类裂解过程中有着截然不同的变化趋势,在干酪根裂解过程中, C_2/C_3 值基本不变,甚至减小,但在烃类裂解过程中 C_2/C_3 迅速增大;相比之下, C_1/C_2 值在干酪根裂解中迅速增大,而在烃类裂解中基本不变。Prinzhofer 等^[20]通过模拟实验验证了这一观点,并利用 $\ln(\text{C}_1/\text{C}_2)$ 和 $\ln(\text{C}_2/\text{C}_3)$ 的关系来判识天然气成因。通过对不同有机质丰度的可

溶有机质样品进行生烃模拟实验,发现原油和分散可溶有机质裂解气 $\ln(\text{C}_1/\text{C}_2)$ 和 $\ln(\text{C}_2/\text{C}_3)$ 的关系都与前人研究的原油烃类裂解气有相似的演化趋势(图 6)。证明 $\ln(\text{C}_1/\text{C}_2)$ 和 $\ln(\text{C}_2/\text{C}_3)$ 的关系图解可以用于干酪根裂解气和可溶有机质裂解气的成因判识上。

4 分散可溶有机质评价思路

对于干酪根生烃的烃源岩评价在于评价干酪根类型、演化程度以及烃源岩分布范围,干酪根类型以及烃源岩分布范围受盆地构造特征和沉积环境的控制,而演化程度与盆地演化过程有关。分散可溶有机质作为烃源岩评价,可以类比干酪根的评价。与干酪根成气相比,分散可溶有机质裂解成气需要更高能量供给,反映在地质体中就是需要更高的地温或更高的演化程度,因此分散可溶有机质是高演化阶段的主要气源。演化程度与沉积盆地成藏后期的热演化史有关,因此分析成藏以后沉积盆地的沉降或者抬升导致的地温变化是研究分散可溶有机质演化程度必不可少的。

干酪根的分布与沉积环境有关,而分散可溶有机质则不但与其母体干酪根分布有关,更重要的是与其在地质历史中有否烃类运移通道与储集空间有关。储集空间一方面与古沉积环境有关,另一方面与地质历史中是否有流体的汇聚区有关,这是干酪根气源评价与分散可溶有机质气源评价的最大不同。

综上所述,对分散可溶有机质气源岩的评价,应该以干酪根烃源岩评价为基础,分析成藏后的热演化史,从而判断分散可溶有机质是否达到成气阶

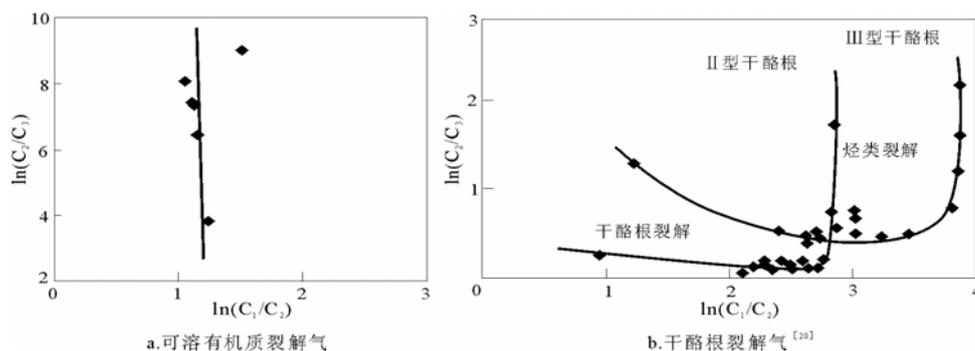


图 6 可溶有机质裂解气和干酪根裂解气 $\ln(C_1/C_2)$ 与 $\ln(C_2/C_3)$ 关系

Fig. 6 $\ln(C_1/C_2)$ vs. $\ln(C_2/C_3)$ of soluble organic matter pyrolyses and kerogen pyrolyses

段,然后寻找地质历史过程中分散可溶有机质相对富集的层段和区块,进而对分散可溶有机质成气资源量作总体预测。

5 结论

1)分散可溶有机质是指地质体中以分散形式存在的可溶有机质,其形成过程与干酪根相似,是叠合盆地的重要气源。通常有 2 种赋存形式:一种是与不溶有机质共存,演化过程中始终未离开不溶有机质赋存的地质体;另一种则在排烃、运移等过程中脱离源岩分散在运移途中。后者构成了天然气的主要气源。

2)根据实验地质学分析,可溶有机质的有效生气丰度下限为 0.02%~0.03%,在高演化阶段生气潜力都强于干酪根以及聚集型可溶有机质,是主力生气母质。

3)可溶有机质气态烃转化率随着其有机碳含量的增加而降低,在演化初期和演化后期所产生烃气的组分和同位素性质变化较大,并且 C_1/C_2 相对稳定而 C_2/C_3 变化幅度较大。该特征可以作为分散可溶有机质成气的判别指标。

4)与干酪根源岩的评价相似,分散可溶有机质的评价也涉及分布范围和演化程度。其空间分布范围可以依据地质分析和地球化学分析相结合的方法进行预测。

参考文献:

- 1 刘文汇,张殿伟,高波等. 天然气来源的多种途径及其意义[J]. 石油与天然气地质, 2005, 26(4): 393~401
- 2 王振平,付晓泰,卢双舫等. 原油裂解成气模拟实验产物特征及其意义[J]. 天然气工业, 2001, 21(3): 11~14
- 3 赵孟军,张水昌,廖志勤. 原油裂解气在天然气勘探中的意义[J]. 石油勘探与开发, 2001, 28(4): 47~49
- 4 张水昌,赵文智,王飞宇等. 塔里木盆地东部地区古生界原油裂

解气成藏历史分析:以英南 2 气藏为例[J]. 天然气地球科学, 2004, 15(5): 441~450

- 5 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别方法[J]. 石油实验地质, 2002, 24(4): 364~366
- 6 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
- 7 赵文智,王兆云,张水昌等. 油裂解生气是海相气源灶高效成气的重要途径[J]. 科学通报, 2006, 51(5): 588~595
- 8 王庭斌. 石油与天然气地质文集 第 8 集:“九五”油气研究进展之一[M]. 北京:地质出版社,1999
- 9 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
- 10 李明诚. 油气运移基础理论与油气勘探[J]. 地球科学——中国地质大学学报, 2004, 29(4): 379~383
- 11 李明诚. 石油与天然气运移[M]. 北京:石油工业出版社, 2004. 149~153
- 12 冯加良,吴士清. 沥青热解模拟及再生烃研究[J]. 南方油气地质, 1995, 1(2): 43~50
- 13 梁狄刚,张水昌,张宝民等. 从塔里木盆地看中国海相生油问题[J]. 地学前缘, 2000, 7(4): 534~547
- 14 张水昌,梁狄刚,张宝民等. 塔里木盆地海相油气的生成[M]. 北京:石油工业出版社, 2004. 1~433
- 15 王兰生,李子荣,谢姚祥等. 川西南地区二叠系碳酸盐岩生烃下限研究[J]. 天然气地球科学, 2003, 14(1): 39~46
- 16 Barker Colin. Calculated volume and pressure changes during the thermal cracking of oil to gas in reservoirs [J]. AAPG, 1990, 74(8): 1254~1261
- 17 秦建中,刘宝泉,国建英等. 关于碳酸盐烃源岩的评价标准[J]. 石油实验地质, 2004, 26(3): 281~286
- 18 罗宪婴,孟元林,陈岳龙等. 黄骀坳陷大港探区奥陶系烃源岩评价及有机质丰度下限探讨[J]. 中国海上油气, 2005, 17(5): 303~307
- 19 Behar F, Kressmann S, Rudkiewicz J L, et al. Experimental simulation in a confined system and kinetic modeling of kerogen and oil cracking [J]. Adv Org Geochem, 1991, 19: 173~189
- 20 Prinzhofer Alain A, Huc Alain Y. Genetic and post genetic molecular and isotopic fractionations in natural gases [J]. Chemical Geology, 1995, 126: 281~290