

文章编号: 0253-9985(2005)04-0393-09

天然气来源的多种途径及其意义

刘文汇^{1,2}, 张殿伟¹, 高波¹, 郑建京², 王晓锋²

(1. 中国石化石油勘探开发研究院, 北京 100083 2 中国科学院气体地球化学重点实验室, 兰州 730000)

摘要: 天然气和石油的形成相比具有多种地质来源性, 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。天然气成因类型的多样性主要体现在有机来源和无机来源、单一来源和复合来源以及单一来源有机质成气演化过程的多阶段性和连续性。而成气机制的多样性主要表现为在天然气形成的不同阶段, 由于气源岩母质和物理化学条件的差异, 不同的成气机制(如生物化学、脱羧、缩聚、热解、裂解、力化学, 以及催化和加氢等多种化学反应)发挥着不同的作用。在成气母质赋存状态的多样性中, 除生物可利用物质的水溶有机质, CO₂及早期形成的有机质外, 分散和聚集型不溶和可溶有机质均是成气母质的主要赋存状态。在叠合盆地中, 分散型可溶有机质沥青伴随盆地的再次沉降, 由于其具有更好的催化条件, 使石油裂解的活化能降低, 更利于干酪根裂解形成气态烃。

关键词: 成因类型; 成气机制; 成气母质; 可溶有机质

中图分类号: TE112.1 **文献标识码:** A

Multiple origins of natural gas and their significance

Liu W enhui^{1,2}, Zhang D ianwei¹, Gao Bo¹, Zheng Jianjing², Wang X iaofeng²

(Exploration & Production Research Institute, SINOPEC, Beijing)

(Key Laboratory of Gas Geochemistry, Lanzhou Institute of Geology, CAS, Lanzhou)

Abstract Natural gas has multiple origin compared with oil which can be expressed as multiple genetic types, multiple gas genetic models and multiple occurrences of gas-generating material. Multiple genetic types include organic origin and inorganic origin, single origin and multiple origins, as well as the multistage and continuous gas-generating and evolutionary processes from organic matter. Multiple gas genetic models, including mainly various gas-generating mechanisms (such as biochemistry, decarboxylation, polycondensation, pyrolysis, cracking, mechanical chemistry, catalysis and hydrogenation, as well as other chemical reactions) would play different roles in different stages of gas generation, due to the differences in source rock's kerogen and physico-chemical conditions. Multiple occurrences of gas-generating material include the dispersed and accumulative, dissoluble and insoluble organic matters, as well as the water-soluble organic matters that can be used by organisms, CO₂ and the previously formed organic matter. In superimposed basins, accompanying the resubsidence and re-sedimentation, the better catalytic condition of dispersed and dissoluble organic matter or asphaltene would lower the activation energy for cracking which would be favorable for cracking of kerogen into gaseous hydrocarbons.

Key words genetic type; genetic model; gas-generating material; dissoluble organic matter

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,逐步认识到天然气的多种来源^[1],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^[2-3]。俄罗斯维索茨基的《天然气地质学》

基金项目: 国家重点基础研究项目 (2001CB209102)

第一作者简介: 刘文汇,男,48岁,研究员(博士生导师),天然气地质学及油气地球化学

收稿日期: 2005-07-29

可以作为天然气地质学学科独立和成熟的标志^[4]。

天然气形成的多种来源是天然气区别于石油的一个重要特点。主要体现在天然气成因类型的多样性,成气机制的多样性和成气母质赋存状态的多样性。首先,天然气的成因类型多样,既有有机成因气,亦有无机成因气。在有机成因气中既有油型气、煤型气,又有生物气、热解气、裂解气等。天然气成因类型有十几种之多,而且在自然条件下天然气藏中的天然气常以复合形式存在,这无疑凸现了天然气来源的复杂性。其次气态烃形成机制与液态烃相比具有更多的成烃机制,在天然气生成过程中多种成气机制在不同的生气阶段同一成气过程发挥不同的作用,只是对成气的贡献不同而已。最后,天然气母质赋存状态类型的多样性也是有区别于石油的重要特点,特别是早期由不溶有机质(干酪根)形成的分散状的液态烃可以作为重要的气源。

1 成因类型的多样性

油气的成因理论是当今前沿科学的重大课题之一,而且是个一直有争论的问题。从 18 世纪 70 年代至今,对油气成因问题的认识,基本上可归纳为无机成因和有机成因两派。从 18 世纪至 19 世纪中叶,就形成了古典无机生成假说(如碳化说、宇宙说)与古典有机生成说(如动物说、植物说等)两大学派之间的激烈争论。在两种成因说争论中,无机成因说几度兴衰。长期的生产实践和科学研究证实:在油气中有相当大的部分,特别是石油是有机成因的,但这并不排除无机作用能够形成烃类,特别是天然气。

有机成因气是目前发现的绝大多数具有工业价值的烃类气藏的主要来源。因此,在对天然气

成因类型分类中,对这一类型进行了较深入的研究和详细的类型划分。考虑到分类原则的高度概括性,根据成气母质的特点,将有机成因气划分为两大亚类——油型气和煤型气。

天然气形成的多阶段性也是油、气形成的明显差别。迄今为止,干酪根后期降解成油的理论仍占统治地位,尽管现在发现的油田也可找到一些被称为未熟和低熟的石油的例子,但绝大多数仍然是有机质处于成熟阶段,即所谓的石油窗、液态窗阶段的产物。可是,对天然气而言,至少成岩作用早期形成的生物气(细菌气)及其工业气田,从理论到实践都是成立的。石油形成阶段的石油伴生气、有机质高成熟阶段的凝析气和有机质热演化过成熟阶段的高温裂解气也都既有理论依据,又有客观气田的存在。近年来,徐永昌等^[5]提出了在生物化学作用基本结束,热催化作用尚未达到液态烃大量形成的过渡阶段,或地层埋深大致为 1 000~2 500 m,乃至 3 000 m 的层段同样是天然气形成的一个阶段,称其为生物-热催化过渡带气,使有机质成气过程构成了完整的连续过渡的格局,天然气形成的多阶段性也已为地学界所普遍接受。但是,在过去的成气理论中较多强调的是早生气期的生物气和晚生气期的高温裂解气。石油形成阶段虽然也形成相当数量的烃类气体,但由于气溶于油,气随油迁移,此阶段气态烃形成、运移、聚集、分布的规律基本从属于石油。当然作为一个成气阶段,不存在异议。有人把这 3 个阶段,称为 3 个生气窗。生物-热催化过渡带气的提出就构成了自然沉积剖面上天然气各形成阶段相互衔接、连续过渡的格局。

在强调天然气形成过程的多阶、连续的同时(表 1),复合成因天然气是自然界天然气的主要存在形式。以上多种类型天然气在自然条件下复

表 1 天然气成因类型分类表

Table 1 Classification of genetic types of natural gas

无机成因气		幔源气、岩浆成因气、放射成因气、变质成因气、无机盐类分解气				
有机成因气	母质类型	成因类型	成 熟 度			
			未熟阶段	未熟-低熟阶段	成熟阶段	过熟阶段
	iv - ㊟ _A	油型气	油型生物气	油型过渡带气	油型热解气 原油伴生气、凝析气	油型热解气
	㊟ _B - ㊟ _D	煤型气	煤型生物气	煤型过渡带气	煤型热解气	煤型裂解气
复合成因气		异岩多源复合气、同岩多源复合气				

合出现形成异岩多源复合气和同岩多源复合气, 在自然条件下单一来源的天然气是相对的。

在对天然气进行上述分类的过程中 (表 1), 我们的观点是承认地球上无机来源甲烷存在的普遍性, 也承认这种甲烷在特定的条件下聚集成藏的潜能。对于无机来源和有机来源共同参与天然气的形成的观点, 我们承认无机成因说有一定的科学依据。但是, 和有机成因说相比它缺乏自然界的实例。天然气的有机来源理论, 无论是科学立论的严谨性, 还是自然实例的广泛性, 以及此种来源天然气的成藏规模、经济价值, 都是其他任何来源天然气无可比拟的。我们强调的是多源复合, 主要是指有机来源的天然气的复合性。这种复合可以是煤型气和油型气的复合, 也可以是同一时代源岩、不同成因的气体间的复合。如同时代源岩所形成的烃类气体和非烃气体的复合。我们强调的多源复合, 也包括有机质不同演化阶段

的气体在成藏过程中是以累积的规律或积分式聚集的复合。

2 成气机制的多样性

天然气成气机制和石油相比具有多样性, 由于天然气形成的多阶段性, 在天然气形成的不同阶段由于其母质和物理化学条件的差异, 不同的成气机制发挥着不同的作用。除无机来源的地球原始捕获的甲烷气体及高温高压有催化剂存在而发生的费托合成烃类的反应外, 在天然气生成过程中主要有以下几种成气机制发挥了作用: 生物化学作用、脱羧作用、缩聚作用、热解作用、裂解作用、力化学作用, 以及有机-无机相互作用中的催化和加氢作用。以上的种种成气机制在不同的生气阶段 (带) 所发挥的作用不尽相同, 在不同阶段以一种或两种作用为主, 而其他作用为辅的形式出现 (表 2)。

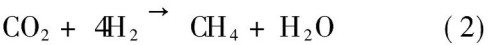
表 2 不同成气阶段天然气成气机制表
Table 2 Genetic models of natural gas in different evolutionary stages

成气机制	生物化学作用带	生物-热催化过渡带	热解作用带		干气带
			热催化作用带	热裂解作用带	
生物化学作用	1	6			
脱羧作用	2	2	4		
缩聚作用		3	3	4	3
有机无机 催化作用	3	1	2	3	2
相互作用 加氢作用			6	2	1
热解作用		5	1		
裂解作用			5	1	4
力化学作用		4			

注: 表中 1, 2, 3……等代表成气机制的主次顺序; 空格代表成气机制在此带不起作用

2.1 生物化学作用

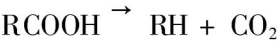
微生物形成甲烷的机理至今还未十分清楚, 不过它是一种包括各种辅助酶在内的独特的生物化学反应^[6-7]。生物甲烷主要由两种途径形成, 一是醋酸发酵作用 (式 1), 另一种为 CO₂还原作用 (式 2)。因此在此阶段生物化学作用是生物气形成的主要成气机制。



微生物学研究表明, 各种微生物都具有较强的专一性, 各类微生物只能选择性地消耗一定的基质。因此, 各类微生物只能在适合其生存的环境下大量繁殖, 而生物气的形成也受到各种条件的限制和环境的影响。

2.2 脱羧作用

在有机质沉积初期, 生物作用和水解作用使有机质形成脂肪酸、氨基酸等可溶有机质及干酪根前身物质。脂肪酸在一定条件下, 特别是催化剂条件下在较低的温度下可形成烃类, 羧基被认为是煤热演化过程中最早分解的含氧官能团之一。羧基分解的反应机理属于非自由基型, 它的分解按氢转移或离子反应进行



羧基的分解与 R (烷基) 的性质关系密切。因此脱羧作用也是生物气形成的重要方式, 这一反应在热解成烃作用阶段最为重要。

2.3 催化作用

普遍认为粘土矿物是最有效的一类催化剂,

其主要特点是对有机质具有较强的吸附能力,并形成粘土有机复合体。各种粘土矿物为有机质富集提供了有利的场所。矿物质的存在使干酪根热解生烃活化能发生了相应的变化。矿物催化剂提高干酪根热解反应速度的途径有:(1)降低热解反应的表观活化能;(2)提高热解反应的视频率因子。矿物质由于具有含水硅铝酸盐的化学成分、层状构造和微粒性,因而具有许多特殊的性质。其吸附能力、离子交换能力和酸中心强度的特征,决定了催化能力的大小和催化机理的不同。在实际沉积环境中,矿物除了对有机质转化有催化作用外,其吸附作用也不可忽略。矿物所具有的吸附性使它易与沉积有机质发生化学反应形成无机-有机复合体,有机-无机复合体中的成键作用主要由以下几种方式产生:氢键、离子偶极力、阴离子交换、有机分子与水化阳离子间的“水桥”成键。在有机质沉积过程中,矿物的吸附、凝聚作用对有机质的迅速沉积和保存有着重要的作用。无机-有机复合体的构成又为有机质的催化裂解和油气生成准备了至关重要的地球化学条件^[8]。另外,过渡金属的催化作用在高温加氢的有机-无机相互作用阶段起到了重要作用^[9,10]。

2.4 力化学作用

在生物-热催化过渡带阶段起重要作用的一种成气机制——力化学作用。力化学作用主要指高分子聚合有机质在机械力作用下的化学转化。我国过渡带气主要形成于中、新生代断陷盆地,构造活动频繁,力化学作用在成烃过程中必然起到重要的作用。在油气形成过程中,构造活动所产生的动力在沉积盆地成烃演化过程中起到重要作用,在烃类形成和聚集过程中,构造作用不仅提供额外能量,还能降低化学反应活化能。力化学作用促使有机质转化为烃类,被视为构造动力(应力)直接作用和其诱发的化学反应综合作用的结果^[11]。

2.5 缩聚作用

在沉积有机质中,缩聚作用主要指芳香结构的聚合,即从小分子变成大分子聚合体的作用。干酪根在热演化过程中会发生各种缩聚反应,例如:重合、加成、环化、芳构化、稠环化、缩合等。随着干酪根热演化程度的加深,脂族官能团以油气形式脱离了干酪根的大分子结构,由于脂氢的大量失去,一些脂环还可能因芳构化而使脂氢转化

为芳氢。成岩作用和深成作用前期,主要进行的是脂族结构与杂原子官能团的分解与脱落,芳构化与芳簇稠合反应则在深成作用后期,即在生油高峰之后,才处于反应的主要地位,干酪根中的芳构碳在热解过程中基本上均保留在固体残留有机质中,所以芳构碳对油气的生成贡献甚微,实际上能成为油气生成母质的,主要是干酪根中的脂族结构。

随着热演化程度的增加,干酪根中脂碳的结构也在不断变化,具有主要生油潜力的长链烷基含量减少,残留的脂碳多为甲基、乙基等侧链结构。演化程度较深的干酪根中残余的脂碳,以甲基等短侧链为主。它们主要是生成气态烃类,其中一部分则转化成为芳环结构而残留于干酪根中。关于缩聚作用形成天然气的机理, Galimov^[12]做了详细的研究,认为芳烃的缩合作用是甲烷形成的重要途径。干酪根脂碳芳构化的反应机理大致有 3 种,一是链烃结构开裂生成链烯与双烯,经过 Diels-Alder 反应,环化为环烯,环烯进一步脱氢为芳环结构;另一种是脂环脱氢成为芳环;再一种是芳环上短侧链的环化脱氢,干酪根在演化后期容易发生这类反应。

2.6 加氢作用

加氢作用应是有机-无机相互作用生成烃类气体化学过程的体现,由于有机质与烃类相比主要是贫氢,因此,外来氢的加入将促进干酪根等有机大分子化合物向小分子烃类转化。从化学观点来看,有机质的生烃过程实际上就是原始物质被破坏并氢化的过程。具有高演化阶段烃源岩的大型叠合盆地形成天然气的主要因素在于地层中 H^+ 的来源。加氢作用是形成天然气的主要过程。地壳中存在有机成因和无机成因两类氢,有机氢是有机质在演化过程中、特别是在生物作用下转化形成的,但由于其化学性质很活泼,多以化合物形式存在。地壳中的无机氢是加氢作用中氢的主要来源。水在高温条件下分解或在放射性元素作用下发生分解形成氢气;水与氧化亚铁在 300~500℃ 下催化反应也可生成氢;岩浆也是氢的主要来源。上述作用中生成的氢可通过构造运动和岩浆活动运移到沉积有机质层,成为有机质加氢反应形成烃类中氢的重要来源。沉积岩中 Fe^{2+} 对加氢有明显的促进作用,在烃源岩演化过程中,还原条件下 Fe^{2+} 的广泛存在为加氢作用的进行提供了

很好的催化剂。在低温阶段, 粘土矿物的催化作用则是水中氢进入烃类的重要途径。因此, 烃类的生成大多是有机与无机共同作用的结果。即碳来自有机质, 氢则部分来自同沉积水的分解、地球深部的补给和岩石化学反应等。有机与无机相互作用成烃的实质在于: 在有机质成烃的高演化阶段, 有机质中富碳而贫氢; 深部流体提供了成烃所需要的另一部分氢; 粘土矿物和过渡金属——镍、钴、铁、铜及某些金属氧化物的催化作用使无机氢与有机质结合形成烃类^[13]。

2.7 热解作用

热解作用是天然气形成过程中最重要的成气机制。有机质在演化过程中, 腐泥型有机质由于其碳链比较长而主要生油, 但也存在少量短碳链。这些短链烃与早期形成的长链烃类断链形成的短链烃一起形成石油伴生气。而腐殖型有机质倾向于直接生气, 因为其化学组成中, 干酪根、沥青质和非烃的连接各个环状单元旁侧的碳链都比较短。在热演化程度增高的过程中, 桥架碳链纷纷与环状单元脱离而直接生成烃类, 其中主要是气态烃。其次的原因是腐殖型有机质具有较多的含氧基团, 其中醚基起着氧桥的作用, 含氧基团易于在较低的演化阶段脱掉, 醚基氧桥的破裂可以导致它所连接的较短的碳链直接形成气态烃。

2.8 裂解作用

裂解作用主要在高温条件下, 有机质 C—C 键断裂而形成小分子结构烃类的作用。连接有机质的每个键含有一对电子, 因而在该键断裂时可能产生两种情况: 如果电子被两个碳平分, 每个碳保持一个电子, 即形成自由基; 如果两个电子裂开时转移到一个碳原子上, 则形成碳离子, 失去电子对的离子带正电荷, 叫正碳离子, 而得到电子对的离子带负电荷, 叫负碳离子。自由基和碳离子极为活泼, 能进一步反应形成低分子烃。在裂解反应中, 氢的补给是一个重要条件, 如果氢的补给充裕, 则能使反应较快的进行。其中氢的来源主要依靠不饱和环状单元的缩聚作用, 以及无机的加氢作用。

3 成气母质赋存状态的多样性

天然气母质赋存状态的多样性主要表现在诸如水溶有机质, CO₂, 早期形成的有机质、干酪根、

煤、油页岩、古油藏、沥青等几乎所有含有机质的岩类都可以生成天然气, 也就是说, 不同沉积环境的有机质, 甚至无机条件都可以生成天然气 (图 1)。

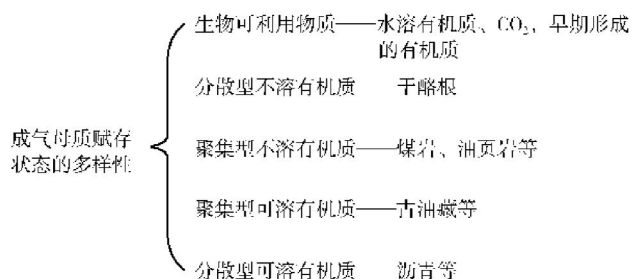


图 1 成气母质赋存状态示意图

Fig. 1 sketch of parent material occurrence of natural gas

3.1 生物可利用物质

甲烷菌不具有直接分解有机质的能力, 它要依赖于发酵菌和硫酸盐还原菌分解有机质而产生的 CO₂, H₂和乙酸等获得碳源和能源, 并进行生物化学作用而产生甲烷。因此, 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。CO₂和乙酸的特点是含氧量较高, 它们在厌氧环境下主要来自含氧量高的碳水化合物, 少部分来自蛋白质; 木质素这种结构较为紧密的高分子化合物不容易被细菌分解; 脂类化合物虽然其氢含量较高, 但并不是细菌可利用的理想物质。甲烷菌的营养来源主要是纤维素、半纤维素、糖、淀粉、果胶等碳水化合物。这些物质在草本植物中含量最丰富, 而草本植物含木质素又很少。这就决定了生物气的母质主要是偏腐殖型和草本腐殖型有机质。在微生物作用于有机质形成甲烷的过程中, 主要利用有机质中的脂类、蛋白质、纤维素、半纤维素、糖等可溶性有机物 (统称为细菌可降解物) 作为营养物质, 而木质素及高度缩合的腐殖酸、干酪根等则是细菌降解难以利用的物质。①型干酪根湖相泥岩是较为理想的生物气源岩; 有机质含量较低, 有机质组成以碳水化合物 iv 型干酪根为主的湖相及海相泥质沉积物属中-差的生物气源岩; ②型干酪根的沼泽相泥炭和碳质泥岩虽然有机质丰富, 但其有机组分中很难被微生物降解的木质素含量很高, 所以其单位有机质的产气率并不很高。同时, 又由于含有机质 10%

至 20% 的碳质泥岩和泥岩不但有机质的产气率并不很高, 而且其吸附量为有机质含量 3% 以下岩石吸附量的 10 倍以上, 因此泥炭和碳质泥岩所生成的生物气将大部分被岩石本身所吸附。

3.2 分散型不溶有机质

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。其形成、演化和成烃特征前人已做了大量的研究^[14-15]。干酪根系指一切不溶于普通有机溶剂的沉积岩中分散状分布的有机质, 特别是非储集沉积岩中的不溶有机质。它泛指一切成油型、成煤型的有机物质, 但不包括现代沉积物中的腐殖物质。也有学者认为干酪根可能主要是由经过选择性留存和部分变化后的稳定生物大分子组成的混合物。干酪根是地球上有机碳的最重要形式, 也是沉积岩有机质中分布最普遍的一类, 约占地质体总有机质的 95%。

干酪根按照其组成与性质可划分为两大类: 腐泥型和腐殖型。也可根据其 H/C 原子比和 O/C 原子比划分为 iv, ㊟, ㊟型干酪根。根据镜下观察, 干酪根的显微组分分为腐泥组 (无定形体、藻质体等), 壳质组 (孢粉体、树脂体、木栓体、角质体等), 镜质组 (结构镜质体、无结构镜质体), 惰质组 (丝质体、半丝质体)。干酪根实际上是干酪根的母源体 (植物体) 埋藏后, 受温度、时间、压力的影响, 物理、化学、生物的综合作用, 发生一系列变化后的残留物。因此干酪根的数量、组分、性质受母源体、埋藏环境、成岩作用阶段的控制。在埋藏环境中由母源体变为干酪根, 又不断的变化着, 在这一变化过程中, 不断的生成油与气。母源体是干酪根的物质基础, 它决定着干酪根的类型与丰度。干酪根的每一种组分都能产生烃, 但是其数量和产烃率是不同的, 也就是对油气生成的贡献大小是不一致的。镜质组的主要来源为植物的细胞壁, 以及植物木质纤维组织在泥炭沼泽生物化学阶段经生物化学凝胶化作用的产物和腐殖凝胶物等。其中, 木质素是镜质组的重要先质, 化学组成成为大分子芳香族生物高聚物^[16]。木质素是相对稳定的物质, 通常不易分解, 是含有酚-丙烯基醇的聚合物和共聚物, 只有在真菌作用下才会缓慢分解。在缺氧条件下, 真菌不能繁殖, 木质素就能保存下来。另外木栓体中也有木质素参与, 因为木栓质是软木脂、木质素与多糖的共聚物, 其中软木

脂含有大量脂族结构组分, 这些组分通过脂与醚键与木质素的芳香结构单元交联, 形成木栓质的聚合物。丝质组和半丝质组是植物木质纤维组织丝炭化作用的产物, 表现为高碳、低氢和高芳构化的特征^[17]。壳质组主要由孢子体、角质体、木栓质体和碎屑壳质体等构成, 以脂肪高分子类化合物为主体^[18]。木质素是干酪根诸多组分的主要成分或母质。因此认为天然气是由木质素形成是有根据的, 至少“煤型气”主要是以木质素作为母质而形成的。

3.3 聚集型不溶有机质

主要指有机质高度富集的沉积有机质—煤岩。主要以腐殖煤为主, 也包括腐泥煤和油页岩。煤和油页岩中有机质高度富集, 且两种物质本身就是重要的资源类型, 从生气的角度考虑也是重要的气源类型。煤能够生气已经从生产和实验中得到了验证^[19-24]。而油页岩是指干酪根含量高到足以分离出相当数量石油的岩石。油页岩大部分产于湖相、成煤沼泽及陆缘浅海环境。它可以是腐泥、腐殖或混合成因的。它和煤的主要区别是灰分超过 40%, 它和碳质页岩的主要区别是含油率大于 5%。油页岩也称油母页岩, 是可燃矿产之一。现在公认所有的可燃矿产包括煤、石油、天然气等都由有机物组成。油页岩有机物质可分为两类: 一类为油母, 是其主要成分, 其元素组成主要为 C, H, N, S, O 等; 另一类为沥青, 其含量一般在 1% 左右。一般认为油母是一种具有三维结构的大分子聚合物的混合物, 油母中的碳主要以脂族及环烷结构存在, 也有部分芳香族, 所以只要能把油页岩中油母提炼出来, 就可得到类似石油的原油。在自然埋藏条件下, 油页岩由于其有机质含量很高, 是一种重要的天然气源岩类型。作为有机质高度富集的沉积有机岩, 尽管在演化过程中大量产气, 但由于其在成气机制上, 缺乏粘土矿物催化和外来氢的加入以及初期运移等方面的客观条件, 使其转化率远低于分散不溶有机质。

3.4 聚集型可溶有机质

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重要来源。在原

油生成过程中,当演化阶段超过其生油高峰,原油的生成量开始降低,而原油裂解气开始不断增加。总体讲,进入生油高峰后,原油累计生成量不断减少,而天然气累计生成量不断增加。由此不难看出,在凝析油—湿气阶段既包括干酪根的裂解也存在原油的裂解,且主要构成凝析油、湿气的烃类组分。在干气阶段主要是已生成的烃类继续裂解,主要生成甲烷。古油藏随着埋深的增大,地层温度和演化程度持续增高,为原油裂解气的形成提供了必要的反应条件。原油裂解气的发生过程是一个加氢过程,必然伴随脱氢产物沥青的形成。因此,原油裂解气不仅存在于天然气的生成过程中,而且还存在于早期形成的古油藏的深埋热演化过程中,原油裂解气的概念既有狭义的又有广义的,广义的原油裂解气泛指在地质过程中原油(沥青A)发生热裂解生成的天然气,既包括干酪根降解成烃过程中生成的原油(沥青A)裂解成气,也包括了油藏中原油裂解生成的天然气;狭义的原油裂解气主要指油藏中原油裂解生成的天然气。塔里木盆地和田河气田的天然气,被认为是原油裂解气^[25]。

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^[26],而在自然界几乎不存在如此湿的天然气。另一方面,纯原油的裂解需要比干酪根高得多的温度,才能达到其裂解活化能^[27]。

3.5 分散型可溶有机质

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,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)通常有两种赋存形式:一种是与不溶有机质共存,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成为未熟—低熟油的主要来源^[28-29],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;另一种是在演化过程中,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成型可溶有机质形式存在,而大部分可溶有机质呈分散状赋存在岩石中,甚至通过各种构造作用在运移过程中而散失。李明诚^[30]通过对聚集成量进行模拟,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%,可见有90%以上的烃类在运移过程中已散失。油气的运移聚集和油气的运移散失是同时存在的两个作用,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,而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,或表现为出露地表的油苗、气苗和含沥青的岩石。而聚集的可溶有机质根据其聚集的规模,人为的划分为工业性油气藏和非工业性油气藏,而在实际地质情况下,大多数液态烃类是以分散的形式存在于岩石中,表现为储层中的油迹、油斑等。聚集成型可溶有机质油藏在地质过程中由于圈闭本身遭到破坏,部分油气甚至全部油气散失,或者由于生物降解或水洗作用使石油变质破坏,最终导致聚集成型可溶有机质转变为分散可溶有机质。如储层沥青和沥青砂岩(沥青砂岩根据其变质程度的不同又有重油砂和沥青砂之分)等。同时沥青也被认为是干酪根热解过程的中间产物和伴随产物,沥青形成开始于生油窗的初期,镜质体反射率在0.35%~0.6%。固体沥青经常分散在岩石中,且以无定形态存在,其形状取决于其存在的岩石孔隙的大小。所有这些形式的分散可溶有机质除沥青砂外,均不能作为有效资源加以利用,但这些在地质体中分布的分散可溶有机质在一定的条件下却可以作为天然气的气源。冯加良等^[31]通过新疆克拉玛依油区白垩系石油沥青的模拟实验,发现400℃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。这说明,条件合适时沥青完全可以再次生烃,成为有效气源。

分散可溶有机质作为气源,在叠合盆地具有其特殊的意义,在持续沉降盆地中,特别是中、新生代陆相沉积盆地,分散在岩石中以无定形态存在的固体沥青烃源岩经深埋,在高演化阶段,可演化形成天然气。前陆盆地是该种成气特征的典型代表。而古生代叠合盆地,由于经历了多次构造运动,特别是抬升后的再次沉降,未达到聚集成藏,或成藏后被改造破坏,残留的可溶有机质,随盆地的再次沉降,由于分散在矿物中的有机质具有更好的催化条件,而使石油进一步裂解的活化能降低,在低于油藏的地温条件下便可能裂解形成气态烃。

中国大陆在显生宙经历了古生代大陆板块与大洋板块分-合演化以及中、新生代盆-山耦合的发展,形成海相-海陆过渡相古生界与陆相中、新生界叠置的多旋回盆地(叠合盆地)。在漫长地质历史中,由于不同板块或同一板块不同阶段的构造背景不同,不同类型原型盆地在垂向上叠置,在平面上交叉或间列共生,因此,在同一叠合盆地的不同层系或不同负向单元内,不仅生烃与成藏的层系多,而且油气分布具有多样性^[32-33]。我国中西部部分叠合盆地早期形成的油气藏在抬升作用下遭受破坏,如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^[34-35]。因此对叠合盆地而言,早期形成的分散可溶有机质作为气源的研究有十分重要的地质意义。

4 结语

天然气和石油相比的多源性,主要体现在成因类型的多样性,成气机制的多样性和成气母质类型的多样性,其中又以成气母质赋存状态的多样性更具有重要的理论研究和实践意义,通过对成气母质赋存状态的深入研究,可以使我们能更清楚的了解天然气的资源开发前景。其中,对分散可溶有机质的重新认识,开拓了天然气成气母质的范畴,具有扩大勘探领域的作用,具有重要的研究价值。

参 考 文 献

- Schoell M. Multiple origins of methane in the earth [J]. *Chem Geol* 1988, 71: 1-10
- 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
Dai Jinxing, Pei Xigu, Qi Houfa. *Geology of natural gas in China (vol 1)* [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1992
- 徐永昌. 天然气成因理论及其应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1994
Xu Yongchang. *Origin theory and application of natural gas* [M]. Beijing: Science Press, 1994
- 维索茨基 • • . 天然气地质学 [M]. 戴金星, 吴少华译. 北京: 石油工业出版社, 1986 1-229
Висоцкий • • . *Geology of natural gas* [M]. Dai Jinxing, Wu Shaohua (translators). Beijing: Petroleum Industry Press, 1986 1-229
- 徐永昌, 沈平, 刘文汇, 等. 一种新型天然气成因类型——生物-热催化过渡带气 [J]. *中国科学 (D 辑)*, 1990, 20(9): 975-980
Xu Yongchang, Sheng Ping, Liu Wenhui et al. Natural gas of new genetic type—bio-thermo-catalysis transitional zone gas [J]. *Science in China (Series D)*, 1990, 20(9): 975-980
- Wolfe R S. Methanogens—a surprising microbial group [J]. *Antonie van Leeuwenhoek*, 1979, 45: 353-364
- Vogels G D, Keltjens J T, Hutten T J. Coenzyme of methanogenic bacteria [J]. *Zbl Bakt Hyg iv Abt Orig C*, 1982, 3: 277-288
- 李术元, 林世静, 郭绍辉, 等. 矿物质对干酪根热解生烃过程的影响 [J]. *石油大学学报 (自然科学版)*, 2002, 26(1): 69-74
Li Shuyuan, Lin Shijing, Guo Shaohui et al. Catalytic effects of minerals on hydrocarbon generation in kerogen degradation [J]. *Shiyou Daxue Xuebao*, 2002, 26(1): 69-74
- Frank D M, Joe H. The catalytic decomposition of petroleum into natural gas [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1997, 61(24): 5347-5350
- Frank D M. Methane concentrations in natural gas—the genetic implications [J]. *Organic Geochemistry*, 2001, 32: 1283-1287
- 刘文汇, 徐永昌, 史继扬, 等. 生物-热催化过渡带气形成机制及演化模式 [J]. *中国科学 (D 辑)*, 1996, 26(6): 511-518
Liu Wenhui, Xu Yongchang, Shi Jiyang et al. The forming mechanism and evolution pattern of bio-thermal catalysis transitional zone gas [J]. *Science in China (Series D)*, 1996, 26(6): 511-518
- Galimov E M. Sources and mechanisms of formation of gaseous hydrocarbons in sedimentary rock [J]. *Chemical Geology*, 1988, 71: 77-95
- Frank D, Joe H. The catalytic decomposition of petroleum into natural gas [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1997, 61(24): 5347-5350
- Hunt J M. *Petroleum geochemistry and geology* [M]. New York: W H Freeman and Company, 1979
- Tissot B P, Welte D H. *Petroleum formation and occurrence* [M]. New York: Springer Verlag, 1978
- Hatcher P G, Clifford D J. The organic geochemistry of coal—from plant materials to coal [J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 27: 251-274
- Teichmüller E W. The genesis of coal from the viewpoint of coal petrology [J]. *International Journal of Coal Geology*, 1989, 12: 1-87
- Tegelaar E W, Holman G. van de Vegt P, et al. Chemical characterization of the periderm tissue of some angiosperm species: recognition of an insoluble, non-hydrolyzable, aliphatic biacromolecules (suberan) [J]. *Organic Geochemistry*, 1995, 23: 239-250
- Berner U, Faber E. Empirical carbon isotope maturity relationships for gases from algal kerogens and terrigenous organic matter based on dry open-system pyrolysis [J]. *Organic Geochemistry*, 1996, 24(10/11): 947-955
- Cramer B, Krooss B M, Litke R. Modeling isotope fractionation during primary cracking of natural gas—a reaction kinetic approach

- [J]. Chemical Geology, 1998, 149: 235–250
- 21 Andresen B, Thordsen T. A comparison of pyrolysis products with models for natural gas generation [J]. Chemical Geology, 1995, 126: 261–280
 - 22 Behar F, Vandenbroucke M, Teemmann S C, et al. Experimental simulation of gas generation from coal and marine kerogen [J]. Chemical Geology, 1995, 126: 247–260
 - 23 Cramer B, Faber E, Gerling P, et al. Reaction kinetics of stable carbon isotopes in natural gas—insights from dry, open system pyrolysis experiments [J]. Energy & Fuel, 2001, 15: 517–532
 - 24 Whiticar M J. Stable isotope geochemistry of coal humic kerogens and related natural gases [J]. International Journal of Coal Geology, 1996, 32: 191–215
 - 25 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): 47–50
Zhao Mengjun, Zhang Shuichang, Liao Zhiqin. Meaning of gas generating by crude oil cracking in natural gas exploration [J]. Petroleum Exploration & Development, 2001, 28(4): 47–50
 - 26 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): 12–15
Wang Zhenping, Fu Xiaotai, Lu Shuangfang, et al. An analogue experiment of gas generation by crude oil cracking: characters of products and its significance [J]. Natural Gas Industry, 2001, 21(3): 12–15
 - 27 卢双舫, 付晓泰, 王振平, 等. 油成气的动力学模型及其标定 [J]. 天然气工业, 1996, 16(6): 6–9
Lu Shuangfang, Fu Xiaotai, Wang Zhenping, et al. Kinetic model of oil-formed gas and its calibration [J]. Natural Gas Industry, 1996, 16(6): 6–9
 - 28 夏燕青, 张更新. 未成熟油可能主要源自原生可溶有机质—iv. 饱和烃提供的直接证据 [J]. 石油实验地质, 2001, 23(4): 439–445
Xia Yanqing, Zhang Gengxin. Immature crude oils possibly mainly originating from primary soluble organic matter—iv. direct evidences from saturated hydrocarbons [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2001, 23(4): 439–445
 - 29 黄第藩. 成烃理论的发展——(I)未熟油及有机质成烃演化模式 [J]. 地球科学进展, 1996, 11(4): 329–335
Huang Difan. Advances in hydrocarbon generation theory—(I) immature oils and evolutionary model of hydrocarbon generated from organic matter [J]. Advance in Earth Sciences, 1996, 11(4): 329–335
 - 30 李明诚. 石油与天然气运移 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2004: 149–153
Li Mingcheng. The migration of oil and natural gas [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2004: 149–153
 - 31 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
Feng Jialiang, Wu Shiqing. Study on bitumen pyrolysis and regeneration hydrocarbon [J]. Geology of Oil and Natural Gas in South China, 1995, 1(2): 43–50
 - 32 王定一. 改造型含油气盆地类型及研究思路 [J]. 石油与天然气地质, 2000, 21(1): 19–24
Wang Dingyi. Research thinking and types of reformed petroliferous basins [J]. Oil & Gas Geology, 2000, 21(1): 19–24
 - 33 刘晓祥, 刘池阳, 赵重远, 等. 盆地后期改造阶段与应力场演化 [J]. 石油与天然气地质, 1999, 20(3): 199–203
Liu Xiaoxiang, Liu Chiayang, Zhao Zhongyuan, et al. Post-alteration stages and stress field evolution of basins [J]. Oil & Gas Geology, 1999, 20(3): 199–203
 - 34 张光亚. 塔里木古生代克拉通盆地形成演化与油气 [M]. 北京: 地质出版社, 2000: 103–109
Zhang Guangya. Formation and evolution of Tarim Paleozoic craton basin and oil and natural gas [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2000: 103–109
 - 35 张光亚, 宋建国. 塔里木克拉通盆地改造对油气聚集和保存的控制 [J]. 地质论评, 1998, 44(5): 511–521
Zhang Guangya, Song Jianguo. Control of basin reworking on hydrocarbon accumulation and preservation in the Tarim cratonic basin [J]. Geological Review, 1998, 44(5): 511–521

(编辑 李树森)

“全国第四届《油气层序地层学》大会”在乌鲁木齐召开

8月10日至13日,“全国第四届《油气层序地层学》大会”在新疆乌鲁木齐市召开。会议由中国石油学会石油地质专业委员会主办,中国石油新疆油田分公司承办。来自中石油、中石化、中海油、中科院、各院校及澳大利亚从事与层序地层学研究有关的沉积储层、石油地质、地球物理和测井等专业的勘探和开发工作者近百人参加了会议。会议就层序地层学研究的理论和方法、层序地层学研究的实用技术、层序地层学在油气勘探开发中的应用实例、油气勘探开发的沉积储层研究等主题展开了交流和研讨。会上,共收到论文106篇,有34位专家作了精彩的发言,9人荣获“青年优秀论文”奖。会议的宗旨是“学习、交流、讨论和展望”。

(李军供稿)