

三水盆地气态烃的地球化学特征和成因

杜建国 徐永昌

(中国科学院兰州地质研究所)

本文根据三水盆地天然气的组分和碳、氢同位素特征,探讨了气态烃的成因。下第三系埤心组含500多米的生油岩,干酪根以Ⅱ型为主。富烃天然气含不等量的 N_2 、He、 CO_2 ,不含 H_2S ;干湿指数变化范围为2.1—196; iC_4/nC_4 值为0.42—0.87; $\delta^{13}C_1$ 和 δD_1 值分别为-61.0至-44.6‰和-237至-174‰, $\delta^{13}C_2$ 值在-33.4‰到-30.2‰之间。烃类气体属热解成因的油型气与次生生物成因气。

关键词 同位素 微生物 天然气 油田水 三水盆地

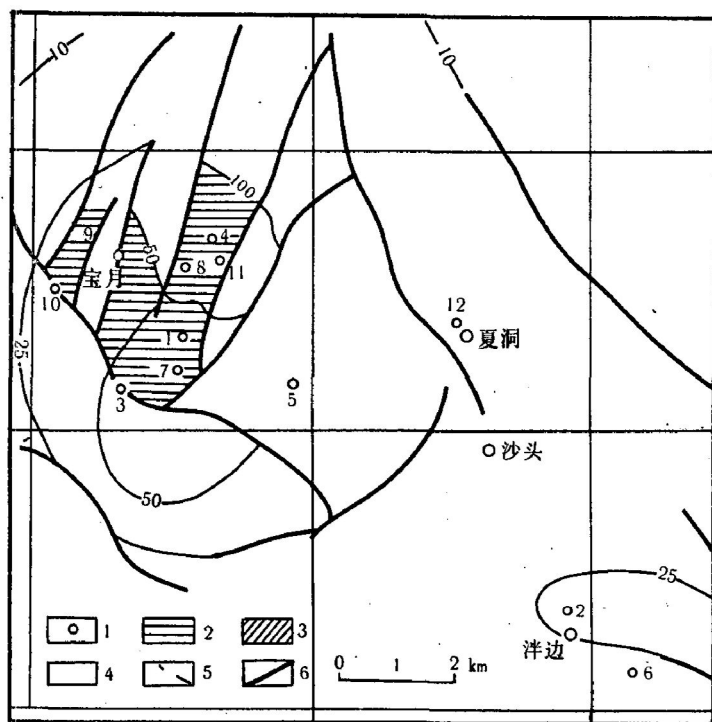


图1 油田水类型及采样点平面图

(据十二普1983年内部资料改编)

1—样点及编号, 2— Na_2SO_4 型水区, 3— $CaCl_2$ 型水区,
4— $NaHCO_3$ 型水区, 5—总矿化度等值线(g/l), 6—断层

一、地质概况

三水盆地位于珠江三角洲的西部,是中、新生代形成的断陷盆地。早白垩世开始发育,晚白垩世形成盆地雏形,早第三纪初期湖盆内水体鼎盛,渐新世末结束沉积。白垩系至第三系为湖泊、河流环境沉积的碎屑岩、火山碎屑岩,夹有火山岩和灰岩,厚度大于7600m,其中暗色泥岩厚度>500m。有机母质主要来自水生生物和陆源高等植物,以大陆环境生物为主。构造运动、火山活动对油气生成、分布等都有影响。盆地内区域性断裂发育,褶皱逊之。白垩纪至第三纪至少有三个火山喷发旋回。

断裂构造不仅控制了油气藏,而且形成了油田水屏障(图1)。

二、天然气地化特征

我们在三水盆地北部不同断块内采集了 11 个天然气样。采样点的平面位置见图 1。气样容器为玻璃瓶和高压钢瓶。气样是用排水取气和充气方法从油气井中采集的天然气。气态烃的碳、氢同位素样品制备和质谱测定方法见文献 [1]。碳、氢同位素组成的分析误差分别为 0.3‰ 和 3‰，标准为 PDB 和 SMOW。天然气的组分和同位素组成见表 1 和 2。

表 1 三水盆地天然气组分百分含量
(据十二普, 1983)

样号	层位	井段 (m)	C ₁	C ₂	C ₃	iC ₄	nC ₄	iC ₅	nC ₅	iC ₆	nC ₆	C ₈₊	CO ₂	N ₂	He	Ar	H ₂	O ₂
1	E _{1-2b} ³	1103.6—1106.6	65.63	6.85	2.53	0.32	0.60	0.10	0.17				12.54	10.97	0.259			
2	E _{1-2b} ³	1373.8—1376.4 1411.2—1413.4	69.13	6.49	3.99	0.77	1.42	0.43	0.45	0.11	0.14		5.95	11.04	0.085			
3	E _{1-2b} ³	1130.4—1132.3	72.99	6.93	2.32	0.29	0.37	0.06	8.08				1.45	15.26	0.245			
4	E _{1-2b} ³	1171.4—1178.8	58.90	16.67	11.38	2.12	4.35	1.16	1.59	0.42	0.42	—	0.79	2.18	0.014			
5	E _{1-2b} ³	1161.4—1163.8	12.29	1.27	0.46	0.05	0.10	0.02	0.03				83.99	1.79	0.11			
6	E _{1-2b} ²	1514—1524	74.86	10.01	5.58	0.77	1.84	0.53	0.84	0.31	0.34	—	0.55	4.21			0.06	
7	E _{1-2b} ³	1135—1140	57.34	14.83	7.11	0.95	1.20	—	—	—	—		15.61	2.96				1.03
8	E _{1-2b} ³	1055—1062	67.32	14.05	5.89	1.47	3.88	—	—				1.85	5.54				
9	E _{1-2b} ³	754—776	93.58	1.20	0.25	—	—						1.81	3.16				
10	E _{1-2b} ³	850—853	87.87	2.29	2.56	0.9	1.03		—				—	5.35				

表 2 三水盆地天然气的碳、氢同位素组成 (‰)

样号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
δ ¹³ C ₁	-45.5	-45.1	-46.1	-44.6	-47.6	-45.8	-46.4	-45.9	-59.5	-61.0	-45.9	-48.1
δ ¹³ C ₂	—	—	—	-30.2	—	-33.2	-31.8	-30.2	—	—	-31.2	-33.4
δDc ₁	-203	—	-230	-187	—	—	-237	-222	-174	-236	—	—

三水盆地天然气的相对组分含量变化很大。按气体组分可分为烃类气、高 CO₂ 气、高氮气、高氦气及其混合气。下面着重讨论烃类气。表 3 展示了研究区天然气的组分参数特征。该区天然气组分和碳、氢同位素组成有如下变化特征。

1. 天然气不含 H₂S，但是 He、CO₂、N₂ 的含量较高。除 9、10 号样的甲烷 (C₁) 含量较高外，别的石油伴生气 C₁ 含量均 < 75%，含重烃 (C₂₊) 较多。根据气体组分相对含量和气体比重可将该区烃类天然气分为：(1) 干气，干湿指数 C₁/C₂₊₃ 大于 18，比重小于 0.65；(2) 湿气，干湿指数小于 8，比重在 0.65 至 1.3 之间。

2. 干湿指数值变化范围为 2.10—200，多数小于 8。C₁/C₂₊ 值在 1.51 至 200 之间，多数小于 10 (据地质矿产部十二普 31 组分析数据计算)。干湿指数值大的天然气，主要见于宝月隆起构造带的宝 4、宝 5 断块和宝 3 断鼻，含油气构造的高部位，埋藏较浅。干湿指数值小于 8，C₁/C₂₊ < 10 的湿气埋藏较深。

3. 异丁烷与正丁烷之比 (iC₄/nC₄) 值在 0.42 到 0.87 之间。随有机质成熟度增高，异构

表 3 三水盆地天然气组分参数

位 置	样 号	C_1/C_{2+3}	C_1/C_{2+}	iC_4/nC_4	$\Sigma C_1/\text{非烃}$	$CO_2/\Sigma C_1$	N_2/CO_2	N_2/He
宝 月 隆 起	9	64.54	64.54	-	19.12	0.019	1.75	
	10	18.12	12.96	0.87	17.69			
	3	7.89	7.26	0.78	4.90	0.018	10.52	62.29
	7	2.61	2.38	0.79	4.10	0.194	0.19	
	1	7.00	6.20	0.53	3.21	0.165	0.88	42.36
	8	3.38	2.66	0.39	12.53	0.020	2.99	
	4	2.10	1.50	0.49	32.51	0.008	2.76	
沙 头 — 马 头 岭 隆 起	2	6.60	5.10	0.54	4.86	0.072	1.86	129.9
	6	4.80	3.70	0.42	19.73	0.006	7.65	
	5	7.10	6.37	0.50	0.17	5.91	0.021	16.27

组分要向正构组分转变,故 iC_4/nC_4 值能反映气体成熟度,对自生自储型天然气更为有效。三水盆地天然气的 iC_4/nC_4 值随气层埋藏深度增大,具有变小的趋势,而在水平方向上变化是不规律的。这意味着控制 iC_4/nC_4 值的主要因素是成熟度,而不是母质类型。

4. $\delta^{13}C_1$ 值分布在 -61.0 至 -44.6% 的范围内,干气甲烷较湿气甲烷明显地贫 ^{13}C 。 δD_1 值的变化范围为 -237 至 -174% 。湿气的氢同位素组成 ($\delta D_1 = -237$ 至 -187%) 与中原油田湖泊环境有机母质产生的甲烷之氢同位素组成 (-240 至 -200%)^{*} 颇为相似。

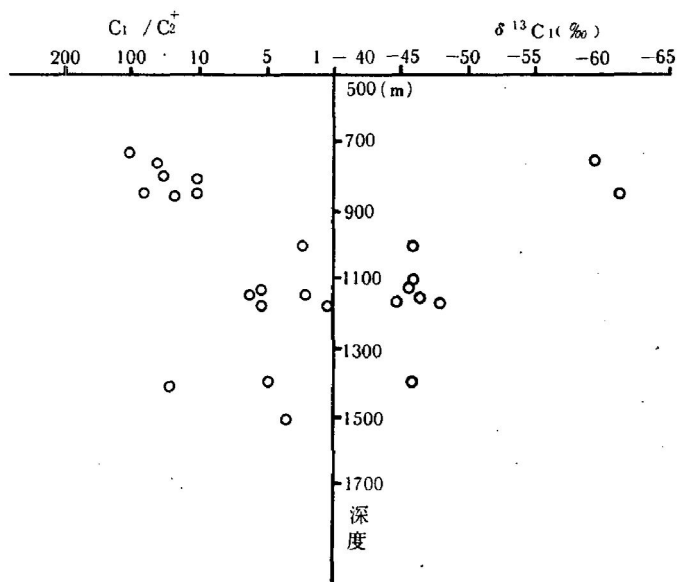


图 2 甲烷/重烃、甲烷碳同位素组成与深度的关系

天然气主要分布于凹陷区,干气见于含油气构造的高部位,高 CO_2 天然气见于大槐凸起区。这种天然气分布特征也与气体来源有关。其次,天然气的物质组成与储层埋藏深度有关(图 2)。

5. $\delta^{13}C_2$ 值变化范围小 (-34 至 -30%)。同一样品的 $\Delta^{13}C_{2-1}$ ($\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_1$) 的值为 $14.2-15.2\%$,比四川天然气的 $\Delta^{13}C_{2-1}$ 值 ($11.8-6.5\%$)^{**} 大。这反映了两个地区气体成熟度和母质类型的差异。

上述特征与地质背景有密切关系。首先,不同类型天然气分布与构造和沉积环境有关。古构造控制了沉积环境,沉积地球化学环境对有机质的类型和保存有直接的影响。大槐凸起缺失 K, E_{1-2b} 湖水水面多次升降,反复出现有利于碳酸盐沉积的环境,堆积了以粗碎屑岩和碎屑灰岩为主的建造。宝月凹陷则发育了富含有机质较细的碎屑建造。富烃天

* 徐永昌等, 1985, 煤成气地球化学。

** 张子枢, 1985, 研究气藏时空分布的新方法。

由于构造作用使同一油气层在不同断块内埋深相差达400 m, 所以天然气的组分和同位素组成与构造和气层埋深的关系密切。埋深大于1000 m的天然气与埋深浅于900 m的气体组分和碳同位素组成截然不同。再者, 天然气特征的空间变化与油田水化学性质的空间变化有关。碳同位素组成较轻的干气分布于矿化度低(25—50 g/L)的 NaHCO_3 型油田水区。碳同位素组成较重的湿气主要分布于高矿化度(50—100 g/L)的 Na_2SO_4 和 CaCl_2 型油田水区(图1)。此外, 火山活动、岩浆侵入直接影响油气的生成、聚集、改造等(唐忠驭, 1984)。

三、讨 论

统计结果表明宝4、宝5断块和宝3断鼻不同气层所有天然气的干湿指数(除水16井和宝21井发现的两层湿气外)都大于18, 最高为196, 多数在50至70之间。宝6、宝8、宝10断鼻, 刘边和洋边断鼻, 现有18个不同井/层的天然气分析数据表明它们属湿气(干湿指数小于8)。

干气有多种成因。浅层生物化学作用、深层热裂解(变质)作用和天然气的次生运移都能形成干气。天然气在次生运移过程中, 由于地质色谱柱效应, 甲烷优先运移形成干气藏。这类干气是以干湿指数大、 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值偏高(—45‰左右)为特征(王万春等, 1988)。有机母质在深层变质作用下生成的干气具有较重的碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}_1 = -30$ 至—20‰), 干湿指数大, 母质成熟度高($R_o > 1.9\%$)。三水盆地宝月地区干气的碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}_1$)偏负(表2)。这说明宝月地区的干气不是次生运移形成的, 也不是变质作用促成的。从同位素地球化学特征判断, 宝月地区的干气属生物化学成因气。

早期成岩阶段沉积有机质在微生物的作用下, 分解产生甲烷和微量重烃。这一过程一般发生在 SO_4^{2-} 还原带以下。在有储集条件的情况下, 这种生物气可以形成气藏。世界各地已发现许多生物成因气藏。这类天然气的 $\delta^{13}\text{C}_1 < -55\%$, $\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3) > 19$, 多数大于100, 其有机母质成熟度低($R_o < 1.0\%$), 生储层时代多数为K—Q(Schoell, 1980; 刘大任等, 1987)。加利福尼亚湾埋深约450 m的年轻沉积物中, 孔隙气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值和 δDc_1 值分别在—52至—74‰和—165至—190‰之间。这种孔隙气被认为是典型的生物气(Schoell, 1983)。柴达木盆地、长江三角洲第四系中生物气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值分别为—66.4至—65.0‰和—78.4至—68.3‰, $\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3)$ 值分别为145—1286和124。然而, 三水盆地的干气储层与石油、湿气的储层层位相同, 干气的产出类型既有气藏气, 也有气顶气和溶解气。宝月隆起 $\text{E}_{1-2}b$ 有机母质的 R_o 值大于1(如1和4号样点 $\text{E}_{1-2}b^3$ 和 $\text{E}_{1-2}b^2$ 的 R_o 值分别为1.19%和1.17%)。可见三水盆地的干气与浅层早期成岩阶段形成的生物气在地球化学特征上有明显差异。这意味着研究区的干气是另一种生物成气过程的产物。

研究区干气见于含油气构造的高部位, 储层($\text{E}_{1-2}b^{2-3}$)埋藏浅(图2), 相邻断块同层位湿气和原油储层埋深大于1000 m。地表出露的 $\text{E}_{1-2}b^2$ 油页岩中, 干酪根的 R_o 值为0.8%。这些表明干气分布区是生油期后被抬升的。抬升后油田水被大气降水改造, 矿化度变低, SO_4^{2-} 浓度降低, pH值变为7.5左右。地球化学环境的改变, 再次形成了适合于产生甲烷的微生物群体繁衍的场所。因此, 三水盆地的干气主要是有机质(包括烃)经次生生物作用改造产生的(杜建国等, 1989)。宝月地区干气的 δDc_1 值较高, 可能与该区沉积水介质含盐度高和甲烷形成过程中加氢有关。海洋环境中生物作用下 H_2 还原 CO_2 产生 CH_4 , 其同位素组成($\delta\text{Dc}_1 = -$

160至-225‰)比大陆环境生物发酵产生的甲烷氢同位素组成(-200至-400‰)重得多(Whiticar et al., 1986)。

三水盆地湿气多数与石油伴生,为气顶气或溶解气。该区湿气的同位素组成(表2)与油型气的一致。三水盆地湿气中重烃含量高(C_1/C_2+ 为1.5—7.3),甲烷的同位素组成($\delta^{13}C=-48$ 至 $-44‰$, $\delta D=-237$ 至 $-187‰$)与中原油田油型气的($\delta^{13}C_1=-45$ 至 $-39‰$, $\delta D_{C_1}=-240$ 至 $-200‰$)和四川盆地来自侏罗系的油型气同位素组成($\delta^{13}C_1=-43‰$, $\delta D_{C_1}=-195$ 至 $-190‰$)一致,而与中原油田煤型气的甲烷同位素组成($\delta^{13}C=-30.3$ 至 $-25.7‰$, $\delta D=-182$ 至 $-172‰$)截然不同。研究区湿气的 $\Delta^{13}C_{2-1}$ 值(14.6—15.2‰)与意大利原油伴生气的 $\Delta^{13}C_{2-1}$ 值(10—14‰)相近,明显地不同于西德煤型气的 $\Delta^{13}C_{2-1}$ 值(1—6‰, Schoell, 1984)。这表明三水盆地的湿气是有机母质热解产生的油型气。该区天然气的氢同位素组成偏正,与沉积环境有关,反映了沉积水体含盐度较高。

根据Stahl (1977)提出的 $\delta^{13}C_1-R_o$ 模式和James (1983)的理论成熟度图解,利用研究区的碳同位素组成和干酪根的 R_o 值(十二普,内部资料)计算对比,可知该区油型气来自 E_{1-2b} ,而不是来自下部 P_2-J 的含煤线岩系。原油和 E_{1-2b} 中生物标记化合物类似*,也是这一结论的佐证。从盆地内油气产状来看,可以认为该区气态烃主要是自生自储,个别为新生古(T_3)储。

四、结 论

1. 三水盆地内干气是由微生物改造原油、湿气和残留有机质而形成的次生生物气;湿气是油型气,为有机母质热演化的产物。

2. 三水盆地气态烃是有机成因的,来自下第三系埕心组。

兰州地质研究所孙明良、杨辉和十二普曾观运、英建榆、唐忠驭在野外帮助采集样品,兰州地质研究所文启彬、邵波完成质谱测定和碳、氢同位素制备工作,在此表示感谢!

参 考 文 献

- [1] 申歧祥等, 1986, 沉积学报, 第4卷, 第4期。
- [2] 唐忠驭, 1984, 石油与天然气地质, 第5卷, 第2期。
- [3] 王万春等, 1988, 中国科学院兰州地质研究所生物、气体地球化学开放研究实验室1987年年报, 甘肃省科学技术出版社。
- [4] Schoell, M., 1980, Geochim. Cosmochim. Acta, V. 44, P. 649—661.
- [5] 刘大任等, 1987, 载: 翟光明主编, 北京石油地质会议文集, 石油工业出版社。
- [6] Schoell, M., 1983, AAPG Bull., V. 67, P. 2225—2238.
- [7] 杜建国、徐永昌, 1989, 沉积学报, 第7卷, 第2期。
- [8] Whiticar, M. J. et al., 1986, Geochim. Cosmochim. Acta, V. 50, P. 693—709.
- [9] Schoell, M., 1984, Petro. Geochem., V. 1, P. 215—245.
- [10] ———— 1984, Org. Geochem., V. 6, P. 645—663.

* 王启军等, 1984, 三水盆地下第三系生油地质-地球化学特征。

[11] Stahl, W. J., 1977, Chem. Geol., V. 20, P. 121—149.

[12] James, A. T., 1983, AAPG Bull., V. 67, No. 7, P. 1176—1191.

GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS AND ORIGIN OF GASEOUS HYDROCARBON IN SANSHUI BASIN

Du Jianguo Xu Yongchang

(Lanzhou Institute of Geology, Academia Sinica)

Abstract

The origin of gaseous hydrocarbon is discussed on the basis of geochemical features of natural gas in Sanshui Basin, Guangdong Province. The Cretaceous-Eogene Systems in the basin have a thickness greater than 7600m. The Buxin Formation (E_{1-2b}) contains more than 500m thick source rocks in which kerogen is mainly types II and III. Vitrinite reflectivity (R_o) is between 1.2% and 1.9%. Eleven samples of natural gas have been analyzed for gas components and isotopic composition of carbon and hydrogen. The results show that geochemical characteristics of ignitable gases are: 1. hydrocarbon-rich natural gas contains N_2 , He, CO_2 , but not H_2S ; 2. the value of dry-wet indices ($C_1/(C_2+C_3)$) has the range of 2.1-196 which can be easily separated into two groups: >18 and <8 ; 3. iC_4/nC_4 ratios change between 0.42 and 0.87; 4. the value of $\delta^{13}C_1$ and $\delta^{13}C_2$ (PDB) ranges from -61‰ to -44‰ and -33‰ to -30‰ respectively; 5. δDC_1 value (SMOW) has the range of -237‰ to -174‰ which reflects the genetic process of methane and salinity of sedimentary water. Dry gas found in the highest part of structure is distributed in the area in which oil field water is of $NaHCO_3$ type with a lower intensity of mineralization (25-50 g/l). The carbon and hydrogen isotope composition ($\delta^{13}C = -60\text{‰}$ and $\delta D = -236\text{‰}$ — -174‰) of methane in dry gas are identical with those of biogenetical methane. Wet gas ($C_1/(C_2+C_3) < 8$) in company with crude oil is rich in ^{13}C ($\delta^{13}C_1 = -48\text{‰}$ — -44‰ , $\delta^{13}C_2 = -33\text{‰}$ — -30‰). The difference between $\delta^{13}C_2$ and $\delta^{13}C_1$ changes from 14.7‰ to 15.2‰. The isotopic compositions of wet gas conform to those of oil-type gas from Zhongyuan and Sichuan Oilfields. Wet gas is found in the area that has Na_2SO_4 type of oilfield water with a higher intensity of mineralization (50—100 g/l). All of the geochemical evidences confirm that dry gas in Sanshui Basin is generated by microbe altering organic matter (including oil and gas) after the period of oil generation, wet gas originated from E_{1-2b} source rocks.