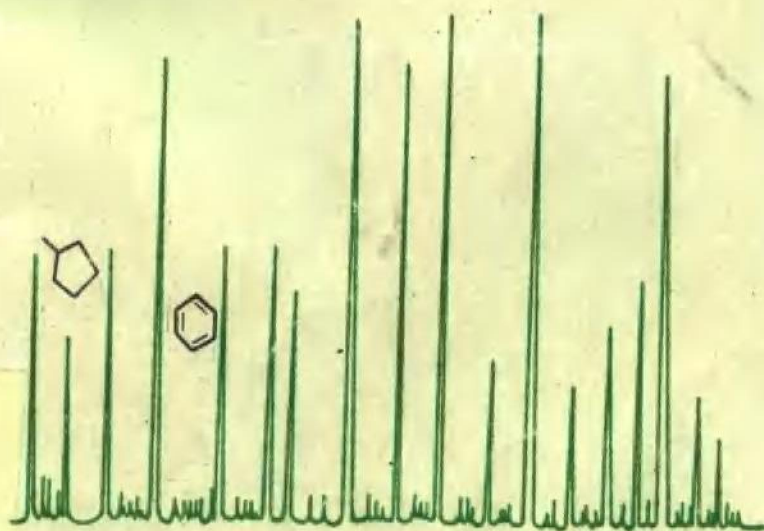


轻烃技术 在油气勘探 中的应用

林壬子 主编



中国地质大学出版社



轻烃技术在油气勘探中的应用

林壬子 主编

中国地质大学出版社

· (鄂) 新登字第 12 号 ·

内容简介

该书共包括两篇,第一篇为基础理论与工作方法,系统地阐述了有关地质体中轻烃生成的机制、轻烃的组成特征、轻烃的运移、聚集及其分布格局。较详细地介绍了罐装岩屑轻烃样品的野外工作及室内分析方法,根据研究成果,论述了轻烃的地球化学研究在油气勘探中的应用价值。第二篇为我国若干油气盆地勘探中轻烃应用研究的实例,它们具有不同的石油地质背景,并且应用轻烃技术探讨了各自不同的地球化学问题,为油气勘探提供了重要的信息,对于轻烃技术在国内的推广与应用有着重要的参考价值。

轻烃技术在油气勘探中的应用

林壬子 主编

出版发行 中国地质大学出版社(武汉市·喻家山·邮政编号 430074)

责任编辑 张晓红 责任校对 徐润英

印 刷 中国地质大学出版社印刷厂

开本 787×1092 1/16 印张 10.25 字数 256 千字

1992 年 11 月第 1 版 1992 年 11 月第 1 次印刷 印数 1-1000 册

ISBN 7-5625-0667-1/T·1 定价 10.50 元

前 言

轻烃技术是进行油气资源早期评价的一项快速、经济、有效的方法,70年代末期以来,它已经被西方的石油公司所广泛采用。

1983年春,江汉石油学院与南海西部石油公司研究院合作,首先在国内建立罐装岩屑轻烃分析方法,荣获了石油工业部的嘉奖。1985年石油工业部将它纳入“七五”期间油气勘探新技术的重点推广项目并责成江汉石油学院负责培训与推广。经过广大石油勘探人员5年的努力奋斗,目前这项技术已经在松辽、胜利、华北、辽河、陕甘宁、四川、吉林、塔里木等含油气盆地的油气勘探中初见成效。

为了进一步推广轻烃技术在油气勘探中的应用,也为了加深对油气生成与分布规律的研究,在石油与天然气总公司勘探部的大力支持下,我们决定编写出版这本书。全书包括两篇:第一篇为基础理论与工作方法,由林壬子、黎茂稳、朱丹、张敏编写,它比较系统地阐述了有关地质体中轻烃生成的机制、轻烃的组成特征、轻烃的运移、聚集及其分布格局。较详细地介绍了罐装岩屑轻烃样品的野外工作及室内分析方法,还结合笔者的研究成果,论述了轻烃的地球化学研究在油气勘探中的应用价值。第二篇为我国若干含油气盆地勘探中轻烃应用研究的实例选编,它们具备不同的石油地质背景,并且应用轻烃技术探讨了各自不同的地球化学问题,为油气勘探提供了宝贵的信息,这对于轻烃技术在国内的推广与应用显然具有重要的参考价值。

然而,由于轻烃技术及其应用仅在最近10年才得以迅速发展,许多演化机制与分布规律,人们尚在积极探索之中,某些地球化学参数亦具有多解性,加之编者的学识所限,因此,书中难免有疏漏遗误之处,敬望广大读者指正。

在编写本书过程中,承蒙中国科学院学部委员、著名的有机地球化学家傅家谟教授评阅与指导,并为本书撰写序言,王培荣教授也对本书的编写提出了宝贵的意见。本书的全部图件由郑光春同志清绘。王培荣、李可维、谭仍芬、陈克辉等曾为方法的建立和完善,或为本书的编辑出版做了有意义的工作。顺此一并致谢。

林壬子

江汉石油学院(邮编 434102)

1990年2月7日

序

轻烃地球化学是继干酪根地球化学和分子有机地球化学（即生物标志物研究）之后，石油有机地球化学的又一新兴的重要分支领域。70年代末、80年代初，由于毛细管色谱技术的引进，轻烃单体成分的测试技术获得迅速进展，尤其罐装岩屑轻烃分析技术方法的进展和成功地应用于油气单井评价，大大促进了轻烃地球化学基础理论和研究应用的迅速发展。轻烃地球化学无论在油气显示和产出的直接监测、油/气/源岩对比以及在油气成因演化和区域油气远景评价中均具有极其重要而广泛的应用前景和意义。

1983年以来，江汉石油学院、南海西部石油公司、北京石油勘探开发研究院、四川石油管理局研究院、胜利油田管理局研究院和西南石油学院等单位先后开展了轻烃地球化学分析与应用研究，包括罐装岩屑轻烃组分、单体轻烃组分和轻烃同位素组成的分析与研究工作。特别需要提出的是江汉石油学院和南海西部石油公司合作，早在80年代初就率先建立了罐装岩屑轻烃分析技术方法，并成功地应用于南海北部大陆架石油探井的岩屑轻烃录井与评价，从而，推动了轻烃地球化学在我国的迅速发展。

林壬子教授多年从事有机地球化学教学与研究，学术造诣较深，在江汉石油学院与同事们共同筹建了一个十分有特色而先进的有机地球化学实验室，广泛开展国内外合作研究并应用于油气勘探评价，取得了卓越的成绩，受到国内外同行的重视。本书是他们在多年研究工作基础上的系统总结，也是这方面的第一本专著。本书的出版发行无疑对推动轻烃地球化学这一学科领域的发展和在我国油气勘探中的实际应用等方面都将起到积极的促进作用。

傅家谟

1992年3月2日

目 录

第一篇 基础理论与工作方法

绪论	(3)
第一章 轻烃的生成与分布	(5)
第一节 轻烃成因概述	(5)
第二节 微生物作用对轻烃生成和分布的影响	(10)
第三节 有机质成熟作用对轻烃生成和分布的影响	(17)
第四节 有机质类型对轻烃生成和分布的影响	(32)
第五节 轻烃的运移和聚集	(39)
第二章 罐屑轻烃研究设计及野外工作方法	(52)
第一节 研究方案设计	(52)
第二节 野外工作方法	(53)
第三章 轻烃分析方法	(55)
第一节 轻烃分析方法概述	(55)
第二节 罐装岩屑顶部空间气体分析的理论基础	(57)
第三节 罐装岩屑顶部空间气体分析的取样装置及取样方法	(61)
第四节 气相色谱基础	(64)
第五节 罐装岩屑顶部空间气体分析的气相色谱实验条件	(69)
第四章 轻烃资料的数据处理	(74)
第一节 原始数据的初步整理	(74)
第二节 轻烃参数处理程序介绍	(79)
第三节 轻烃图件绘编	(87)
第五章 轻烃分析在油气勘探中的应用	(91)
第一节 原油中的轻烃化合物	(91)
第二节 油气层类型判别与质量评价	(93)
第三节 生油条件评价	(100)
第四节 油气对比与油气源研究	(106)
第五节 用轻烃分析资料研究原油的生物降解	(110)

第二篇 应用实例选编

罐装岩屑顶空轻烃绝对含量分析方法的初步研究	(117)
轻烃分析在陆家堡坳陷勘探中的应用	(126)
罐装岩屑轻烃分析在陕甘宁盆地天然气勘探中的应用	(135)
天然气成因类型及气源岩对比	(144)

第一篇

基础理论与工作方法

绪 论

20 世纪 70 年代以来,石油有机地球化学研究工作中形成了两股热流,那就是以 Tissot 和 Welte 为代表的干酪根学说和以 Eglinton 和 Seifert 为首的有关生物标志化合物的研究及应用^[1-9]。它们有力地推动了有关石油成因理论和石油有机地球化学应用研究的迅速发展。

几乎所有的地球化学家都会意识到:这两股热流的中心都倾向于成烃物质的重质端,无论是甾萜类化合物或者干酪根,都是重碳的烃类或是含有杂原子的多环化合物。然而,成烃物质的轻质端却因种种原因被一些人所忘却或者冷淡了,那就是天然气与原油的重要成分——轻烃。

实际上,地质体的轻烃含有极其重要和极其丰富的地球化学信息。Schaefer 等(1978)率先建立了用于分析岩石和原油中 C_2-C_8 轻烃单体成分的毛细管气相色谱技术^[10,11],找到了一把打开这扇冷门的金钥匙。接踵而来, Schaefer 等(1978, 1980, 1981)、Leythaeuser 等(1979, 1983)、Thompson (1979)、Hunt (1980) 和 Snowdon 等(1982)对轻烃的生成、运移及其分布规律进行了一系列较为深入的研究,提出了许多适用于油气勘探的轻烃地球化学指标^[12-17]。这些研究成果迅速被西方的石油公司竟先引用到油气勘探中。经过一番生产实践的考核之后,他们选择了有机碳、轻烃、油显示分析三个基本项目,建立每一口油气探井及生产井的地球化学录井剖面,以资评价生油层、监测油气显示,并且应用于油/气及油/岩源对比,为油气资源的早期评价提供了快速、经济、有效的新技术。

在轻烃应用研究中,最受青睐的是罐装岩屑顶部空间气体的轻烃分析。这项技术的要领是:在钻探过程中,系统地捞取从钻井泥浆槽返回的新鲜岩屑和泥浆,迅速贮存于密封罐内。数日后,从罐顶空间采集气体,注入高效毛细管气相色谱仪,对其中轻烃的单体成分逐一进行分离与鉴定。这种分析方法起源于罐头食品工业中的质量检查法,它所立足的机制是岩屑吸附烃的脱吸附作用。罐装岩屑顶部空间气体的轻烃分析方法与 40 年代以来油气勘探中沿袭采用的随钻气测相比较,具有灵敏度高、信息量大和外界干扰小等优越性。

1983 年春,江汉石油学院分析测试研究中心与南海西部石油公司研究院合作,组织了罐装岩屑轻烃分析与研究攻关小组,首先在国内建立罐装岩屑轻烃分析方法^①,完成了许多外国公司在我国南海北部大陆架石油探井的轻烃分析与研究任务。林壬子、黎茂稳(1985)对陆相沉积中轻烃分布格局及其地球化学意义开展了较系统的研究,促使这项技术的应用在我国迅速推广^[18]。傅家谟^[59](1987)、陈海树^[57](1987)、王涵云、杨天宇^[58](1987)等对于油型气和煤成气的成因特征、判别指标的研究作出了很大的贡献;程克明^[19](1987)研究了我国中生界陆相盆地原油及凝析油单体轻烃的组成特征,热演化规律以及运用轻烃单体指纹进行油/油或油/岩对比。王永祥^[21](1989)、王庭栋^[22](1989)等利用凝析油轻烃和天然气碳同位素特征判断气源以及凝析油的热演化程度;廖永胜(1990)等对于轻烃同位素在油气源对比中的应用进行较为深入的研究。张文正^[60](1991)、李执^[61](1991)等进行了烃源岩轻烃生成

① 李可维等, 1983, 罐装岩屑轻烃分析方法及其初步应用。内部资料

与演化的热压模拟实验研究和热解轻烃的组成及地球化学意义的探讨。从不同地区和不同地质时代的可燃有机岩、碎屑岩和碳酸岩三大未成熟烃源岩模拟实验中,获得了各个演化阶段(温阶)的轻烃产率参数、演化机制、地球化学特征,归纳和整理了轻烃组成随烃源岩沉积环境、有机质类型及热演化水平而变化的规律。这些研究,促使轻烃技术在我国油气勘探中的应用逐渐向纵深发展。

轻烃是天然气的最主要成分,也是原油的重要组成。它的生成、运移、聚集和破坏既相似于石油但又往往具有许多独特特征。因此,只有在较深刻地了解它的地质演化及分布规律的基础上,才能合理地应用轻烃地球化学指标去解决油气勘探中的某些地质-地球化学问题。在油气勘探中,轻烃指标首要的功能是用来监测油气显示、预测显示层段、产油亦或产气、估价其经济价值。轻烃指标还被广泛地应用于研究烃类的生成与演化,为评价探区的油气生成条件提供重要信息。轻烃还是油/气之间的桥梁成分,因此,轻烃指标是进行油/气关系对比及气/油/岩相关分析的天然标志,这种对比标志对于高成熟或过成熟地区的油气源显得尤为重要^[20,21,22,23]。此外,轻烃指标还可以用来研究轻质油气的生物降解问题。

然而,由于轻烃技术及其应用之研究伊始,许多地球化学指标的意义本身具有不成熟性和多解性。因此,在应用轻烃技术探讨石油地质问题时,必须充分应用其它地质-地球化学资料进行综合研究,切忌简单片面地引出结论。当前,国外许多学者在应用轻烃资料时,十分重视轻烃与油显示分析资料的相辅相成。并且善于充分结合探区地质资料,得出更为可靠与较为深刻的认识。

由于每一口探井的轻烃研究都将涉及到数以百计的样品以及成千上万的数据,因此资料整理工作需要耗费巨大的精力。显然,建立与掌握适用于轻烃资料处理的软件系统是亟需解决的。而且,有关数学地质研究方法在轻烃研究工作的广泛渗透,将使得轻烃研究更快地向纵深发展。

总之,有关油气勘探中轻烃技术的应用研究及发展方兴未艾。其中某些地球化学机制尚待深化,某些地球化学指标的石油地质意义需要人们在日益广泛的应用中进一步验证、修改、完善。因此,每一位从事轻烃应用研究的学者与勘探人员势必肩负着发展与深化轻烃理论的职责。在未来的油气勘探中,地球物理、地球化学、地质数学与石油地质学的紧密结合,必将为油气资源的早期评价及直接寻找油气藏开辟捷径。

第一章 轻烃的生成与分布

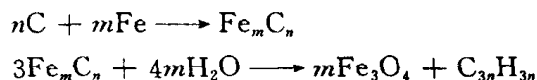
第一节 轻烃成因概述

著名的石油地质学家 Levorsen (1967) 在其名著《石油地质学》中写道：“石油的成因和石油怎样聚集成油藏这两个问题，已经使地质人员迷惑了很久，而且一直到现在还没有得到圆满的解决。……但在今后十年内，可望在这方面有所补充而对石油形成的整个历史有所了解。”^[24]

轻烃是石油和天然气的重要组成部分，对其成因问题同样经历了无机成因学说与有机成因学说的激烈争论。

关于烃类无机成因学说的流派和观点众多，但是较有代表性的两种假说是“碳化说”和“岩浆成因说”。

1878年，俄国学者门捷列夫提出了烃类生成的“碳化说”。他认为：地球上分布最广的两种元素碳和铁在地球形成时就有可能形成金属碳化物——碳化铁。后者在地壳深处可以保存，当它与沿着裂缝渗入到地壳深处的炽热的水相遇时，可能生成碳氢化合物：



该假说在当时赢得了许多地质学家的赞许。

1951—1973年间，苏联学者库德良采夫提出了有关烃类的“岩浆成因说”。他认为：地壳深处的岩浆中，有碳、氢、氮、氧、硫及其它灰分元素。在6000—12000℃时，碳和氢能形成甲炔基，在3000—4000℃时，可形成亚甲基，温度依次降低，可分别形成甲基化合物和甲烷。在温度降低的过程中，甲炔基等活性很强的基团将发生聚合作用，或与别的物质发生反应生成烃类；另外，一氧化碳与氢亦可直接生成烃类化合物。当地球深处的高温岩浆离开岩浆源侵入地壳以致喷出地表的过程中，岩浆温度逐渐降低，上述化学反应则可依次发生。在温度和压力适宜的地带，生成石油烃类，尔后析出，并进入近处孔隙性沉积岩层，在条件完备的情况下，聚集成油气藏。

单纯从化学反应的角度看，烃类的无机成因假说似乎无可非议。主张无机成因说的学者们也确实从模拟试验、岩浆岩包裹体分析、射电天文学及宇宙化学分析等结果搜集了许多具有一定说服力的科学论据。然而，烃类的无机成因学说并不能有效地指导油气藏的勘探与开发，因为近代石油勘探事业的迅猛发展业已表明：全球绝大部分石油与天然气藏的分布在时间上和空间上都与富含有机质的沉积盆地有着极为密切的关系。大量的生产实践演示了一个使人们普遍信服的学说——地质时期沉积物中的原始有机物质是自然界烃类生成的最主要来源。这就是烃类生成的有机成因学说。

主张烃类生成有机成因学说的主要科学依据是：

(1) 世界上90%以上的石油产于沉积岩区，其中大部分不存在明显的火成岩活动。反之，

凡与沉积岩无关的大片岩浆岩、变质岩区没有产出石油，而产出少量工业油流的岩浆岩、变质岩都与沉积岩毗邻；

(2) 石油馏份普遍具有旋光性。而具有旋光特征是自然界有生命物质的重要标志；

(3) Treibs (1934) 首先从石油中检测出卟啉化合物；其基本碳架结构仅见于自然界的叶绿素和血红素，因此可以作为石油有机成因的有力证据；

(4) 20 世纪 70 年代以来，许多石油有机地球化学家在石油中检测出多种系列的生物标志化合物，诸如甾烷、萜烷、类异戊二烯烷烃等，它们都保持了其生物先质的基本碳架结构，充分地证实了石油有机成因学说的可靠性。

有机生油理论有效地指导着全球油气勘探工作的蓬勃发展。

一、生烃的原始有机质

沉积岩中的有机质主要来自水生生物或河流带入的陆生生物遗体和分解物。就其组成而言，可分为五类：①类脂化合物、②蛋白质、③碳水化合物、④木质素、⑤烃类。一般来说，动物和低等植物，特别是藻类和细菌，以类脂化合物和蛋白质为主；而高等植物则以碳水化合物和木质素为主。除少数藻类和细菌含烃量较高外，其它各类生物的含烃量甚微。

(一) 类脂化合物

类脂化合物包括脂肪、高级脂肪酸蜡、醇类、甾族化合物以及萜烯类化合物。由于它们的化学性质较稳定，能在各种地质条件下保存下来；从元素组成和分子结构来看，它们比其它任何生物成分更近似石油烃类；再加上近代关于脂肪酸，异戊间二烯类化合物及碳的同位素等方面的研究，促使许多学者认为自然界的类脂化合物是生成烃类的主要原始物质。

所有活的动、植物都含有脂肪，它易水解生成甘油和脂肪酸：



因此，脂肪酸是一切生物的重要成分。主要存在于脂肪和蜡中的脂肪酸，碳原子数可以从 4 到 36，常具偶数碳原子。研究表明，轻烃中的正构烷烃可能由生物的脂肪酸衍变而来。

脂肪酸转化为正构烷烃必须经过脱羧基和加氢作用，即在还原条件下，脂肪酸发生脱羧基和加氢作用，可以生成液态碳氢化合物。饱和的脂肪酸通过加氢作用主要生成正构烷烃，不饱和的脂肪酸加氢后主要产物为正构烷烃和环烷烃。



此外，有机体中发现的许多萜烯类和甾族化合物都被认为是沉积物中烃类的直接来源，对轻烃的生成作出了积极的贡献。

(二) 蛋白质

蛋白质是由单体氨基酸组成的高度有序的聚合物，是有机体中含氮物质的主要组成部分；另外尚含有碳、氢、氧、硫、磷等元素，是动植物的基本成分之一。蛋白质可构成肌肉纤维、蚕丝和海绵等不同种类的物质，承担着各种生理作用及机械功能，是生命活动依赖的主要物质。蛋白质在生物的矿化作用过程中具有特殊的意义，例如，它们充当了地壳形成过程中的有机基质，因而与矿物相位密切关联。有水存在时，不溶性蛋白质由于酶的作用可以水解成水溶性的单体氨基酸。

(三) 碳水化合物

碳水化合物是个体糖与其聚合体的总称。它们包括单糖，双糖，三糖（低聚糖）和多糖，其通式为 $\text{C}_x(\text{H}_2\text{O})_y$ ，呈长链结构，主要具有六个和五个碳的长链。碳水化合物是动植物机体

中最丰富的成分之一。它们是能源，并且形成某些动物和植物的支承组织。纤维素和甲壳质都是在自然界中存在的最典型的多糖，多糖纤维素包含 2000—8000 个单糖单位。木材包括纤维素（40—60%）和木质素，高等植物含有最大量的纤维素，而某些藻类（海藻和硅藻）显然缺乏纤维素，但也有类似的藻朊酸、果胶（碳水化合物的衍生物）。

（四）木质素

木质素犹如一个立体的网状物位于植物支承组织的纤维素微胞之间。木质素基本上是一个高分子量聚酚，包括由酚-丙烷衍生物构成的单位。从进化的观点看，木质素最早是出现在苔藓中，显然，典型木质素的存在表示了物种发生的变异。在植物中，木质素由芳香醇，如松醇、芥子醇和香豆醇和缩合与脱水而合成。

（五）烃类

有些活的生物体中，如藻类和细菌可合成一些烃类，当它们死亡被埋藏后，烃类被保存起来，并可获得少量的烃类。

无论是水盆地中代谢的，或是由河流带入水盆地中的有机质，在到达水底和埋藏沉积之前，要经受一系列氧化、水解和微生物的分解作用，保存在沉积物中有机质的丰度、取决于有机质供给量与破坏量之间的平衡关系。供给量多，亦即大大超过破坏量，丰度就高；供给量少，或供给量和破坏量接近平衡，保存下来就少。此外，有机质的丰度还与水域和沉积域的环境以及沉积物堆积的速度有密切关系。

保存在沉积物中的各种原始有机质，在微生物和热力作用下，形成烃、可溶性沥青和干酪根。

干酪根（kerogen）是指沉积岩中不溶于有机溶剂的有机碎屑物质的聚合物。它是沉积岩中有机质的主体，占有有机质总量的 90—95% 以上。Tissot 等（1974）根据干酪根的元素组成，将干酪根划分为三种基本类型：I 型、II 型和 III 型（图 1-1）。I 型干酪根即腐泥型有机质；II 型干酪根即腐植型有机质；III 型干酪根主要指藻质干酪根经细菌改造，富含类脂化合物，含氢量极高的特殊类型干酪根。Harwood 在此基础上，提出 IV 类干酪根，即残余有机质。而我国通常把 I 型称作腐泥型，II 型为腐植型，III 型为混合型，在应用不同资料时，要特别注意区分其内涵。

一般而言，腐泥型干酪根主要来源于水生低等浮游生物的残体，富含烷族结构，是成油的有机质；而腐植型干酪根富含芳环结构，是成气的有机质。

二、轻烃生成阶段和模式

轻烃是石油和天然气的组成部分，其

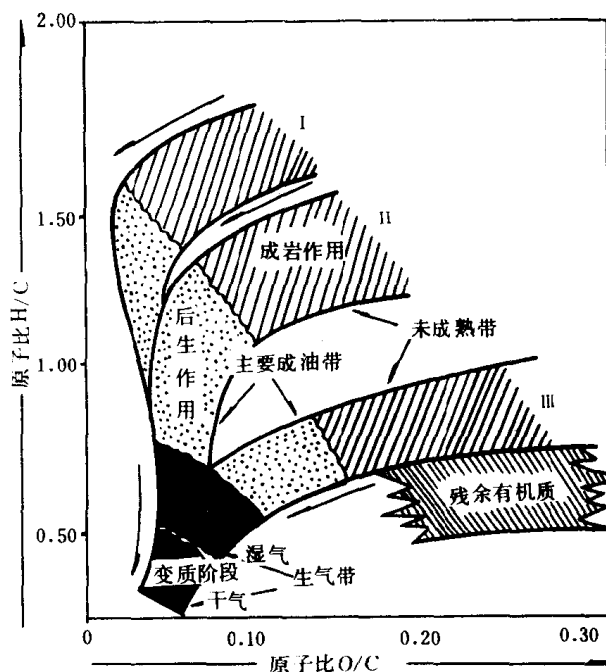


图 1-1 Van-Krevelan 图解

生成过程与油气成因关系密切。前人研究表明，油气生成具有明显的阶段性，如图 1-2 所示。轻烃生成并非烃类的简单聚集，而是以干酪根为生油母质发生地质-地球化学转化的结果。同时，干酪根类型不同，在各阶段生成轻烃量亦有差异，但总的变化规律是一致的。下面简要地讨论轻烃生成的阶段。

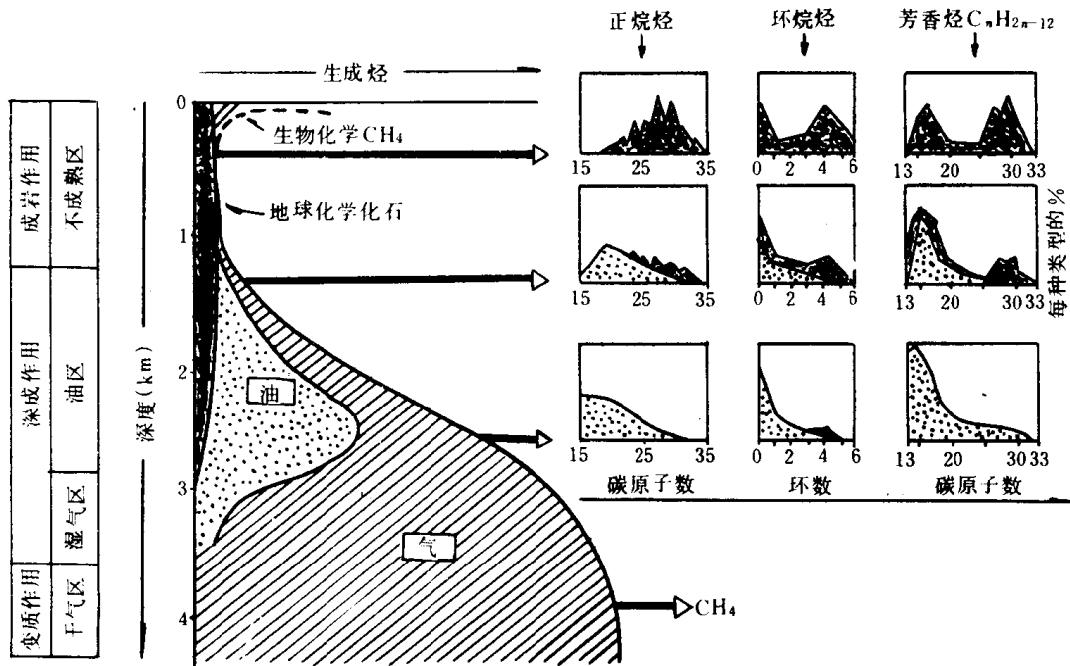


图 1-2 烃类形成的一般模式，烃类组分的演化见于三种烃类的变化
(深度仅仅示意，它根据中生代和古生代生油岩生油深度平均值得出)
(据 Tissot 等, 1978)

(一) 生物甲烷气阶段——成岩阶段

该阶段始于有机质在沉积物中被埋藏后，直到门限深度（即达到门限温度所需的深度）为止。其地温一般低于 60—70℃，镜煤反射率 $R_o \leq 0.5\%$ ，有机质成熟度低，尚未大量转化成烃。低温、低压和微生物作用是本阶段的主要特点。

有机质成烃演化作用的产物除继承性烃类外，形成的主要烃类是甲烷。这是有机质（特别是富含纤维素的有机质）被细菌厌氧发酵的产物，在有利的保存条件下可形成生物气藏。虽然在此阶段也形成了一定数量的乙烷—戊烷，但很少具勘探价值。据 Hunt 统计，本阶段大约形成 7% 的气态轻烃，9% 的液态烃和 4% 的沥青质^[16]。

(二) 深成阶段

从有机质演化进入门限温度开始，直至石油和湿气生成结束的整个过程，称深成阶段。由于温度增高（高于门限温度），有机质在热力作用下，其中不同官能团和链键按活化能大小，依次降解生成大量的烃类。

深成阶段按照成熟度和产物的差别，可进一步划分为两个带。

1. 生油主带

该阶段有机质成熟，镜煤反射率 $R_o = 0.5—1.2\%$ ，干酪根开始大量热降解形成烃类，这

是生油的重要阶段。

演化初期,生成的烃类以重烃为主,非烃组分丰富,为低熟原油;后期由于干酪根尤其是已形成的重质烃碳—碳键断裂,形成较多的轻烃,石油比重变轻,为高成熟原油。

2. 凝析油和湿气阶段

该阶段有机质的成熟度较高,镜煤反射率 $R_o=1.2-2.0\%$, 碳—碳键断裂频繁,干酪根和已形成的烃类在高温下继续发生热裂解,是生成高成熟度的凝析油和大量湿气的主要阶段,也是轻烃迅速增加的阶段。

轻烃主要产生在深成作用阶段。图 1-3 是沉积岩中烃类的分布,表明轻烃在不同成熟阶段的含量。 C_1-C_3 气态烃虽在各阶段皆可生成,但主要生成带是深成作用阶段, C_4-C_{14} 的烃类主要在深成阶段,其它阶段含量甚低。图 1-4 是轻烃及其它非烃气体的生成模式图。由图可见,大约 82% 的甲烷和几乎所有的 C_2^+ 轻烃气体形成于深成作用。乙烷,丙烷,丁烷形成于

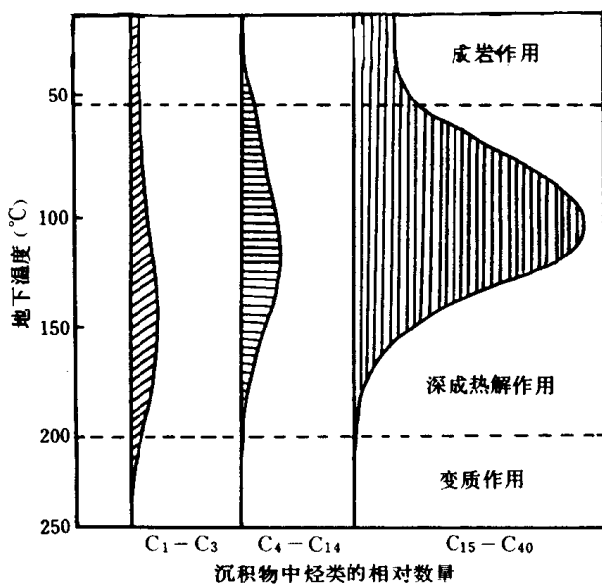


图 1-3 细粒的非储集岩中烃的相对量
在曲线下的面积是按碳量的比例
(据 Hunt, 1977a)

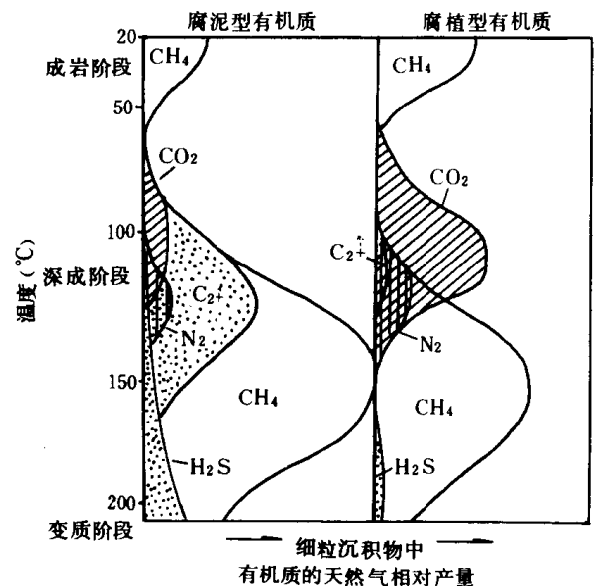


图 1-4 天然气随深度生成模式, C_2^+ 代表在气体阶段时比 CH_4 重的烃类, N_2 最初以 NH_3 形式产生
(据 Hunt, 1979)

70—150 °C 的温度范围,高峰期在 120 °C 左右,甲烷形成的温度范围更高。有机质生成轻烃的数量还与其母质类型有关,陆源高等有机质主要生成甲烷和微量重质轻烃;而水生有机质生成大多数的乙烷、丙烷和丁烷,其甲烷生成量也比陆源有机质高。在深成阶段,直接由两类有机质生成的轻烃数量大致相等,但是在腐泥型生油层中,早期形成的部分烃类也被转化成轻烃气体。因此,由腐泥型母质产生的轻烃总量是腐植型母质的 1.5—2.0 倍^[25]。

(三) 热裂解甲烷气阶段——有机质变质阶段

该阶段埋深大,地温高,有机质达到过成熟,镜煤反射率 $R_o>2-5\%$ 。由于有机质中能生成液态烃的部分,在深成阶段基本降解完毕,该阶段只能生成甲烷气。对于先前所生成的液态烃,在高温作用下,按照热力平衡条件,向热稳定性高的甲烷方向演化,生成大量甲烷。该阶段形成 11% 的气态轻烃,只保留了痕量的高分子烃类。

第二节 微生物作用对轻烃生成和分布的影响

所谓生物成因甲烷气,是指在还原环境中生物化学作用带内(或成岩作用早期),有机质因微生物群体的发酵和合成作用而形成的甲烷气,有时也包括(或混有)一部分早期低温降解作用形成的甲烷气。微生物活动在生物甲烷气的生成过程中起着至关重要的作用。

一、生物成因甲烷气的生成

(一)、甲烷的来源

在轻烃的生成过程中甲烷都存在。就其来源可归纳为以下三种产生方式:①甲烷细菌利用作用物如近地表沉积物中的二氧化碳和氢;②集合在沉积物中的有机质热降解作用;③煤和油的热降解。也有推测深部地幔成因的甲烷,但迄今未能证明这种来源可提供重要的天然气聚集。

在湖泊和海洋环境中甲烷的生成可能发生在地表附近到 300m 深的沉积物中。但热生成的甲烷主要形成在地温 100—200℃ 的范围内,它形成于油的生成带或其下伏层系。在深部沉积物中,当有机质的 H/C 比下降到 0.25 以下,甲烷就消失,由于缺少可以利用的氢,甲烷的生成作用显然停止了。

(二) 形成生物成因甲烷气的生物化学条件和沉积条件

根据现代海洋沉积物中微生物对有机质的矿化作用的研究表明,在有机质形成甲烷过程中,微生物的代谢作用包括呼吸作用和发酵作用。

呼吸代谢作用包括喜氧呼吸和厌氧呼吸。在喜氧呼吸的代谢作用中,游离氧很快被消耗,旋即进入厌氧环境。届时,硫酸盐的还原作用变成主要的呼吸作用。在硫酸盐的还原作用基本完成后,即硫酸盐被还原。进入缺硫酸盐的碳酸盐还原带时,在严格的厌氧环境中,微生物发酵和合成作用明显加强,生成甲烷的速率加快。因此,碳酸盐还原带为主要产甲烷的生化带。

有机质在微生物作用下产生大量氢,是进入厌氧环境的必需条件,氢使硫酸盐还原,形成 S^{2+} ,它与重金属作用形成金属硫化物(如霉状黄铁矿),或形成 H_2S 溶于水中。因此,在含硫酸盐的环境中,甲烷很难存在。因为,硫酸盐对甲烷菌有明显抑制作用,并使 H_2 优先还原 SO_4^{2-} ,导致介质贫氢, CO_2 不能被还原为甲烷。

在陆相环境中,由于淡水湖泊含盐度低,缺少硫酸盐类矿物,甲烷在靠近地表不深的地带即可形成。但由于埋藏太浅,大部分逸散或氧化,不易形成气藏。只有半咸水湖和咸水湖,特别是碱性咸水湖,可抑制甲烷菌过早大量繁殖,有利于有机质保存。埋藏至一定深度后,由于有机质的分解,使 pH 值降到 6.5—7.5 范围时,甲烷菌才能大量繁殖,这时形成的甲烷就比较容易保存,并能在一定条件下形成气藏。

在低温的极地,冻土地带,特别是低温的深水水域中,在沉积物之下深度不大的地带形成的甲烷气,可以与水结合形成固态的气体水合物。这是一种结晶化合物,在水结冰时,晶格膨胀,冰格架形成笼状物,可以包含气体分子。即水的分子可以形成两类晶胞结构,小的晶包结构中 46 个水分子,内可包含 8 个 CH_4 分子,其它气体,如 H_2S 、 CO_2 、 C_2H_6 也可进入晶格;大的晶格单元是 136 个水分子,可以包含 8 个丙烷或异丁烷分子。通过计算每立方米气水化合物饱和 CH_4 时,可含有 $172m^3$ 甲烷。苏联首先在西伯利亚发现了以气水合物形式存

在的大气藏。这种气体水合物不仅有利于浅层天然气的保存，而且可以成为深层气的极好盖层。

总之，富含有机质的浅海和海陆交替地带，寒冷气候下盐度较低，水深较大的极地海域，以及大陆干旱一半干旱的咸水湖泊，都是生物成因甲烷气形成的有利沉积环境，而缺氧和少硫酸盐是生物甲烷气大量生成的生物化学环境。

(三) 微生物合成甲烷的机理及影响甲烷产率的因素

1. 微生物合成甲烷的过程和机制

根据实验室和沼气发酵池的大量实验结果，有机质在厌氧消化过程中，微生物合成甲烷的过程如图 1-5 所示

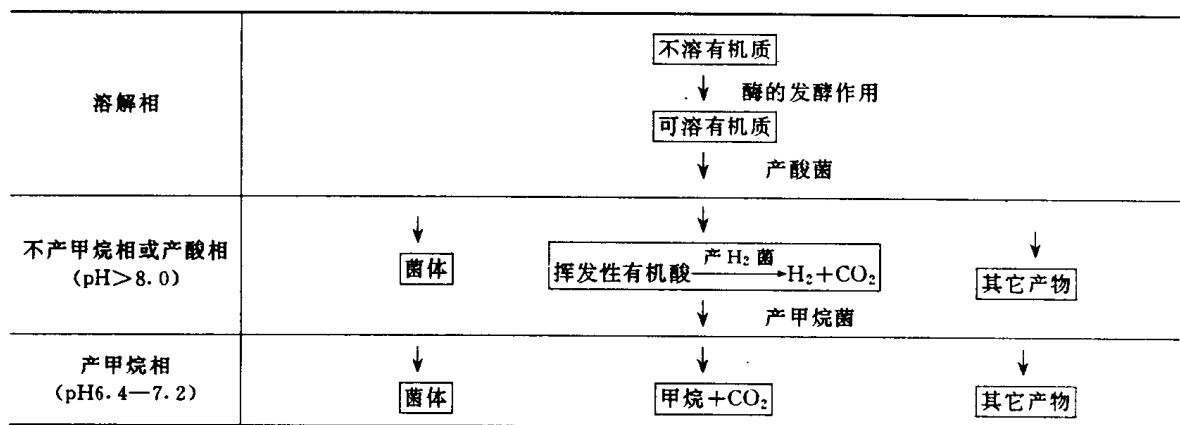
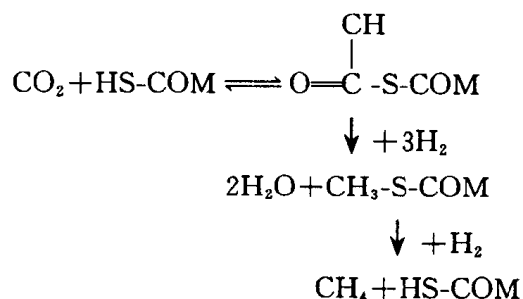


图 1-5 有机质厌氧消化过程中微生物合成甲烷的模式图

从图上可见，微生物合成甲烷包括一系列复杂的生物化学过程。这个过程的实质是通过微生物的作用，使复杂的不溶有机质在酶的作用下发酵，变为可溶的有机质，然后在产酸菌的作用下，变为挥发性有机酸；有机酸在产氢菌的作用下，形成 H₂ 和 CO₂，两者又在甲烷菌作用下，最后合成甲烷。把不溶有机质变为挥发性有机酸（包括其它杂原子可溶有机物），是形成甲烷的前提，而最后生成甲烷是由甲烷菌完成的。

到目前为止，已发现的甲烷菌有四个属 14 个种。但对甲烷菌如何使 CO₂ 还原为 CH₄ 的机制，在相当长的时间内并不完全了解。直到 70 年代，由于对甲烷菌所特有的辅酶 M 和 F₄₂₀ 因子色素的研究，才确定它们可活化 CO₂ 和 H₂，并使之成为甲基。它们是甲基的载体，并使甲基还原为甲烷。

辅酶 MCHSCH₂SO₃⁻，简记为 HS-COM 在形成甲烷过程中的反应如下：



2. 影响甲烷产率的因素

对于微生物合成甲烷过程中，影响甲烷产率的因素已作过大量实验，可以归纳如下：