

国外天然气地球化学研究与应用新进展

张晓宝 徐永昌

(中国科学院兰州地质所 兰州 730000)

摘 要 综述了近几年天然气地球化学理论研究与实践应用方面的若干新进展,包括:①天然气作为地下动力成藏过程示踪剂的研究;②天然气同位素及其在勘探开发中的应用研究;③不同类型有机质成气的模拟实验研究;④油气之间同位素分馏的模拟实验;⑤非烃地球化学研究;⑥天然气同位素分馏理论研究;⑦深盆气研究和⑧天然气水合物研究等八个方面。

关键词 天然气 地球化学 新进展

1 天然气作为地下动力成藏过程示踪剂的研究

天然气无论作为沉积物中的痕量气体或聚集在油气藏中的气体都可以被检测到。在漫长的地史时期中,烃类气体由有机物质通过细菌作用和热成因转化而生成。天然气中的重烃气体(乙、丙、丁烷)或 C_2+ 烃类气体在从源岩到储层的运移过程中易于保存在岩石组构中,这就使气藏中的天然气富含甲烷。甲烷和重烃的同位素特征受成熟过程中依赖温度的动力学分馏和运移过程中气藏内的混合作用的控制(Schoell, 1996a, 1997)。

在天然气的形成过程中,气藏动态地并且反复地被充填,相应气体的同位素也不断改变,因此,天然气的同位素指纹是油气田充填史和驱动油气阶段性运移的动力学过程的灵敏示踪剂,动力成藏过程是世界范围内大小气田中广泛存在的现象。

墨西哥湾:墨西哥湾是天然气形成与运移的天然实验室。在细菌和热成因气的形成过程中,盐岩运移的动力学过程和沉积速率高的小盆地的形成都起了作用。细菌气和多期热成因气的充填和广泛混合引起了气藏和油气田范围内同位素指纹的变化。细菌气形成于小盆地内且沿盐底辟和活动生长断层向上运移。根据 C_2+ 同位素变化可确定热成因气充填的多阶段性。由于细菌气与热成因气以不同的比例混合,使同一油气田不同气藏同位素指纹发生了变化。

安哥拉:卡宾达“巨大”油田、气田和油环中含具有不同同位素指纹的热成因气,表明其来源于成熟到过成熟天然气多阶段性运移。该油气田的形成有几个运移期,因此,深部过成熟气的晚期充填驱替了原油。

巴布亚新内亚:巴布安褶皱带 Kutubu 地区天然气同位素指纹的变化与油田的构造分隔性有关。通过气体的同位素变化研究可以追索天然气的运移与再运移。

崖城气田:南中国海崖城气田从西向东气体成分和同位素指纹发生变化。气藏内垂向上稀有气体的成分也发生变化,表明有富 CO_2 气体晚期向构造内的充填。

意大利南部:安普利安盆地古新统气藏是热成因气和细菌气混合而成的,甲烷碳同位素和氮含量是气体混合物中热成因气的直接示踪剂。同一储集砂体内成分的变化反映了该气藏存在两次充填过程。

这些在世界范围内观察到的现象可帮助天然气地质学家评价油气运移。这些现象在水热体系中十分常见,即盆地以脉动式的动力学形式形成并排出液体,表现为成分变化和反映盆地深部过程的复杂混合物充填油气藏。有了对气藏充填过程的动力学特性的认识,天然气地质学家可能更满怀信心地把地球化学资料应用到气藏勘探中。

2 天然气同位素及其在勘探开发中的应用

新的同位素分析技术、人类对天然气形成与运移过程的深入理解及更好的解释技术为天然气同位素在勘探与开发中的广泛应用开拓了新的领域(Schoell, 1996b, 1997)。本文将综合叙述气体同位素地球化学的基本原理,并提供世界范围内的应用实例。

2.1 勘探方面

确定气体成因类型:同位素分析可以准确地确定天然气的成因类型(细菌、热成因、原油伴生气和深层干气)。控制天然气藏同位素组成的基本作用是成熟作用和混合作用,现代解释技术可以解析天然气的混合过程,评价油气分布区域和油气田的天然气成因类型。

成熟度评估:为了评价天然气气源的成熟度可将天然气中不同化合物指纹投入经验性的成因图解中。甲烷碳同位素仍然是成熟度评价的可靠指标。

油气关系预测:与油相关的天然气的同位素指纹和与煤相关的天然气不同,应用区域性资料可以区分和预测与油相关的天然气和煤相关的天然气。

CO₂ 风险评价:天然气中 CO₂ 的含量经常与天然气的其它特征有关,例如甲烷的同位素成分。这种关系可用于预测天然气中 CO₂ 的含量。

2.2 开发方面

天然气化学和同位素成分是其形成和运移史的函数。组分与同位素不同的两种或两种以上天然气的混合会引起天然气成分和同位素的变化。油气藏中原油的同位素特征变化通常较小,但它们对确定同一气藏的断块或虽然不含相连天然气成分同位素的变化,但相互叠置的气藏具有重要意义,这些气藏内的变化可用于解决油气田开发与生产过程中的许多问题。

气藏天然气指纹:通过对 C₁~C₄ 同位素分布形式的对比可以提供不同天然气之间的准确关系。

气藏鉴定:由于充填与混合史不同,大多数油田单一气藏气态化合物显示出明显的差异。许多气田的一个气藏与另一个气藏的天然气特征不同,因此,同位素分析是很有用的。

气藏分隔性和断块绘图:许多实例表明,当存在封闭断层时,天然气的同位素指纹会发生变化。这种变化可用于更好地确定断层或油藏的轮廓。

产量分配:假如不同产层天然气存在同位素差异,来源于多产层同位素分析可用于确定不同产层的贡献。

油气田的变化趋势:大气田通常由成分不同的天然气多期充填而成,从而导致了大气田同位素的侧向变化(例如:Troll, Yacheng 和 Hugton 油气田)。假如这种变化影响产量就具有特别重要的意义。天然气同位素分析允许科学家预测液态烃的生成量或天然气化合物的含

量,两者都影响产量。这些变化的系统绘图可以确定油气田的变化趋势和分隔性。应用这种信息可以调配用于油气田勘探的生产设备。

钻井过程中泥浆气的同位素分析:可以测量钻井过程收集到的泥浆测井单元内泥浆气的同位素成分。泥浆气同位素分析可提供测试前的信息。例如用采集于海上一口井的泥浆气曾成功地预测了大气藏内的凝析油。

3 不同类型有机质成气的模拟实验研究

Ulrich Berner 等(1995)研究了藻类和陆生植物干酪根裂解及甲、乙和丙烷同位素变化的动力学模式。在开放体系内进行了一个富含藻类的干酪根和褐煤的热解实验,其结果可模拟成熟度为 $R_o = 0.3\% \sim 5.4\%$ 范围内有机质的原生裂解(温度 $20 \sim 810\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温程序 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 氦气流 $21\text{ ml}/\text{min}$)。分析了所收集热解气的甲、乙和丙烷分子成分及碳同位素,结果表明随富含藻类干酪根成熟度的增加,轻烃碳同位素变重。然而,来源于褐煤甲烷的碳同位素值在成熟度增加过程中出现了有意义的逆转,表明了其同位素分布的非均质性。例如来自于库克油页岩的甲烷氢同位素在 -11% 到 -84% 之间,而褐煤甲烷氢同位素则从 -314% 增加到 -164% 。结合可用于描述有机物质和碳氢同位素分馏的瑞利分馏模式,这组实验数据可建立烃类生成的动力学模式。干酪根与气体单分子之间的分馏因子较高($\alpha_{\text{CH}_4\text{-Kub}} = 1.017$, $\alpha_{\text{C}_2\text{-Kub}} = 1.009$, $\alpha_{\text{C}_3\text{-Kub}} = 1.005$),而褐煤较低($\alpha_{\text{CH}_4\text{-Xy}_1} = 1.0042$, $\alpha_{\text{C}_2\text{-Xy}_1} = 1.001$)。库克油页岩氢同位素分馏因子较褐煤低($\alpha_{\text{CH}_4\text{-4-Kuk}} = 1.1$, $\alpha_{\text{CH}_4\text{-Xy}_1} = 1.2$)。将气体生成的同位素模式与干酪根热变化的动力学模式相结合,对比研究了计算结果和来自于 Dealware 和 Valverde 盆地天然样品的测量数据。

Behar 等(1995)进行了煤和海相干酪根天然气生成的实验模拟,其目的是为确定开放和封闭体系中 I 型和 II 型有机质的生烃潜力。由于不可能直接测量不同深度烃源岩天然气的生成,因而,进行了开放和封闭体系中煤和干酪根降解的实验模拟,分析了烃类及非烃类,如 CO 、 CO_2 和 H_2O 。在封闭体系中煤以生成甲烷为主,甲烷产率约为 $70 \sim 100\text{ mg}/\text{g} \cdot \text{ogc}$, 甲烷主要来源于煤的脱烷基化并形成于高温条件下,相应的镜煤反射率(R_o)为 1.3% 至 2.7% 。海相 II 型干酪根也可形成大量的甲烷($300\text{ mg}/\text{g} \cdot \text{ogc}$),主要形成于原油的二次裂解。开放体系中甲烷的生成量较封闭体系低。这说明对两种实验而言,裂解生气机制不同。

Biorg Andresen 等(1995)进行了热解实验产物与天然气生成模式的对比研究,用加水热解法研究了烃类气体和二氧化碳的生成与同位素成分。样品包括北海 Drecupne、Dunlin 和 Brent 组烃源岩、德国中新世褐煤、北北海中侏罗统 Ness 组煤和英国海岸上侏罗统 Kinneridge 粘土组海相烃源岩。他能把实验结果与反映成熟度的参数(镜煤反射率)和天然气生成的模式联系起来。加水热解法很好地模拟了自然系统中观察到的同位素成分,甲烷对分馏效应最为敏感。实验结果主要反映烃源岩类型的变化及初始同位素成分。源于煤和 II 型干酪根的天然气成分显示了它们对成熟度的不同的依赖关系。这种依赖关系与天然气生成模式吻合较好。

Ulrich Berner 等(1997)通过开放体系热解实验来模拟藻类干酪根和陆源有机质生成的天然气,获得了碳同位素与成熟度的经验关系。藻类干酪根和陆源植物热解实验(干开放体系)表明了天然热成因气实验模拟产物甲烷、乙烷和丙烷的碳同位素变化,这些同位素变化可通过动力学模式计算(Berner 等 1995)。通过在热解实验基础上建立的动力学模式也可以

计算镜质体反射率(R_o)和岩石热解 T_{\max} 等热成熟度参数。把统计曲线拟合程序应用到 Berner 等(1995)提出的瞬时动力学模式上也得到了甲烷、乙烷和丙烷同位素的成熟度模式。利用相应简单的经验公式把轻烃的碳同位素变化直接与源岩成熟度相联系,并可应用于由天然气瞬时聚集起来的气田。这种方法可灵活用于天然气碳同位素变化的计算。瞬时动力学模式可确定热成因气和细菌气的混合以及不同成熟度热成因气的混合。该模式在日本 Green Trff 盆地和澳大利亚库伯盆地中得到了应用。

4 油气之间同位素分馏的模拟实验

Frank D. Mango 等(1997)进行了原油催化分解为天然气的实验研究。他们确信在温度 $>15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时原油是不稳定的,将分解为轻烃。油气藏实例支持这样一种观点: $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上气油比和甲烷浓度趋于增加。但是,在没有催化作用帮助的条件下,湿气($\text{C}_2\sim\text{C}_4$)随地质时间转变为干气(甲烷 $>95\%$)。他们报道了原油催化分解为不同于天然气的气体。像盆地深部的天然气一样,该气体逐步富集甲烷,开始为 80% (湿气),最后甲烷成分可达 100% (干气)。该反应对沉积盆地中原油的稳定性确定具有重要意义(在实验过程中原油向天然气的转变为 100% , $175\text{ }^{\circ}\text{C}$)。深部原油的存在或不存在并不像以前想象的取决于岩类的稳定性,关键的因素是过渡金属催化剂的存在破坏了烃类的稳定性,促使它们向天然气的转化。

Carpentier 等(1996)进行了油气相之间轻烃分子及同位素分馏研究。油气相平稳可能是在原油中所观察到的成分非均质性的主要原因。他们的研究主要集中于 C_{14} 以下的烃类馏分,并分成两个部分。第一部分用中东原油与合成气的混合物,进行包括 PVT 实验、高精度气相色谱仪(HR-G-C)和 ^{13}C 气相色谱—燃烧—同位素比值质谱仪(HR-C-IR-MS)分析。分析表明在给定的 PT 条件下,存在芳烃优先进入油相,烷烃优先进入气相的现象。此外, ^{13}C GC-C-IRMS 分析表明两相之间存在同位素分馏,气相同位素相对偏轻。第二部分主要是从理论上考虑的,用状态计算方程式成功地模拟了上述实验。

5 非烃地球化学

5.1 氮

B. M. Krooss 等(1995)探讨了沉积有机质中氮气和甲烷的生成及天然气聚集的动力学意义。德国北部盆地 Rotliegend 和 Buntsandstein 气藏天然气中 N_2 含量接近 100% 。他们回顾了这一地区和世界其它地区 N_2 异常的各种成因解释(Primordial 成因、火山和岩浆成因、放射成因、大气成因、有机成因和沉积岩的无机成因),目的是研究沉积有机质,特别是煤作为地下分子氮来源的潜力。气藏规模和烃气潜力的对比研究表明石炭系煤系(认为是德国西北天然气的主要来源)很容易解释现今气藏中 N_2 的数量。为了研究不同煤阶和类型甲烷和分子氮生成的动力学,进行了热解实验。实验条件下氮的形成温度较甲烷高,支持了天然气中氮和甲烷“分馏生成”的概念。根据实验得到的各种动力学参数计算了地质热流条件下煤中甲烷和氮的生成量。含氮气量大于 50% 的天然气形成温度 $>300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。富含氮气的天然气仅形成于不再形成甲烷的天然气晚期阶段。因此,得出结论认为富含氮气天然气聚集仅占该区天然气总生成潜力的一小部分($<1\%$),大部分天然气已扩散到大气中,现今气藏中天然气的成分只反映最近生成的大部分气体的成分(地质时间尺度)。

J. P. Boudou 等(1995)进行了煤热解过程中分子氮形成的动力学模拟。研究表明天然气

藏中的分子氮可形成于煤和沉积有机质的其它形式。他们研究了煤化作用晚期阶段氮的损失和不同煤阶(Meta-anthracite)热解过程中生成的氮。研究工作肯定了煤化晚期阶段 N_2 含量减少,这种晚期的减少与热解释放气体总量中 N_2 含量的相对增加形成了对比, N_2 在 600 °C 以上出现两个宽的释放峰。假定去氮率可以用一个一级反应描述,活化能的具体分布可用 Semi-anthracite 煤(R_o 为 2.3%)的第一个氮峰处理数据计算。这些动力学参数被用于预测 Centre Broad Fourtee 盆地(南北海) N_2 的成因。该模式表明,石炭系 anthracites 每吨碳产 0.575 $m^3 N_2$ 。

5.2 二氧化碳

Schoell 等(1997)认为烃类氧化、脱羧基和 methanogenesis 生成 CO_2 是油气田中的局部现象,其生成量也及其有限。海相碳酸盐高温(>250 °C)分解及岩浆、火山活动是形成天然气中 CO_2 高浓度的主要原因。

6 天然气同位素分馏理论研究

天然气中甲烷碳同位素偏轻究竟是细菌作用的结果还是扩散效应引起的,目前尚有争议(Alain Prinzhofer 等,1997)。如何评价细菌甲烷的经济价值仍然是一个有待讨论的问题,这与人们的地球化学认识有关。早先人们把甲烷气藏中甲烷碳同位素偏轻看作是运移的结果。八十年代的几项工作表明:①细菌甲烷具有与浅层存在细菌活动的天然气同样偏轻的同位素;②运移不可能引起可测量到的同位素分馏,这为富 ^{12}C 甲烷的成因提供了可靠的证据。回顾后一认识的实验和物理证据,考虑到天然气运移实验的一系列新证据,认为甲烷碳同位素偏轻的两种解释是合理的(细菌生成作用和运移效应)。应用一个简单的图解(乙烷或甲烷与甲烷碳同位素的关系),并模拟上述两个过程(细菌和热解气的混合或热解气的扩散),可以解释天然气系列的成因,例如,意大利天然气可能为细菌和热成因气的简单混合,但其它地区天然气不同成因(Headspace 的天然气、德国煤成气、近代沉积物中的浅层气、墨西哥的深层成熟气)表现了同一个趋势,解释为运移的结果。

Alain A. Prinzhofer 等(1995)研究了天然气形成过程中与成因期后的分子和同位素分馏。应用通过严格的分离技术和已发表的数据可以讨论影响天然气的成因或成因期后分子和同位素分馏的相对重要性。利用 $\delta^{13}C_i - \delta^{13}C_j$ 和 $\delta^{13}C_i / \delta^{13}C_j$ 图可以区分来自于干酪根、原生裂解和原油二次裂解的天然气,利用甲、乙烷体系讨论了热解气和生物气的混合、成熟的热解气和扩散渗透残留气体。天然气分馏的原始顺序取决于成因,但是成因期后的二次效应(扩散、氧化等)也应存在,在进行地球化学模拟时应考虑这一因素。

7 深盆气研究

Leigh C. Price(1995)探讨了深盆气资源的成因、特征、控制因素及经济意义。人们认为干气藏(甲烷>95%)是由于原油的热裂解及 C_2+ 烃类气体裂解成甲烷形成的。但是由于 Anadark 盆地干气藏中的甲烷不具有 $C_{15}+HC$ 裂解的同位素指纹特征,因此,这一成因的甲烷是不可能的。相反,甲烷的同位素指纹表明它们与 $C_{15}+$ 一起形成。自然界和实验室资料也说明干气藏中的甲烷来源于 $C_{15}+$ 一起形成的湿气,经“原地排烃分馏”而成。

由于仅有少量的原油可裂解为干气,因此,也只有少量的深盆气藏可用干气藏的成因模式解释。但根据 Leigh C. Price 的模式(无效源岩油气的排出,含油气沉降中心封闭的流体体

系及与 C_{15+} 烃类一起生成的干气甲烷), 可望得到以前未认识到的大量非常规深盆气资源。

8 天然气水合物研究

Kerth A. Kvenvolden(1995)综述了天然气水合物甲烷的地球化学特征。地球上最大的天然气藏以水合物的形式存在。对世界范围天然气水合物甲烷样品碳氢同位素测量结果表明, 笼形结构中甲烷客体分子来源于沉积物中 CO_2 的微生物还原。通常, 在这些烃类气体中甲烷含量大于 99%, 碳同位素的变化范围为 $-57\text{‰} \sim -73\text{‰}$ 。在墨西哥湾和 Caspian 海, 气水合物中甲烷主要是热成因的, 烃类气体甲烷的含量为 21%~97%, 碳同位素值 $\delta^{13}C$ 在 $-29\text{‰} \sim -57\text{‰}$ 的范围内。有几个地方气水合物中存在热成因甲烷和细菌甲烷的混合物, 但以前者为主。阿拉斯加和俄罗斯大陆气水合物中甲烷含量 $>99\%$, 碳同位素变化范围为 $-41\text{‰} \sim -49\text{‰}$, 甲烷系生物成因和热成因甲烷的混合物, 其中热成因甲烷可能是主要的。

致谢 胜利油田地质勘探研究院廖永胜总工程师为本文提供了部分宝贵资料, 特此致谢!

参 考 文 献

- 1 Alain Prinzhofer, Eric Pernaton. Isotopically light methane in natural gas; bacterial inprint of diffusive fractionation? *Chemical Geology*, 1997, 142: 193~200.
- 2 Andresen B, Throndsen T, Raheim A, et al. Comparison of pyrolysis products with models for natural gas generation. *Chemical Geology*, 1995, 124: 261~280.
- 3 Berner U. and Raber E. Empirical carbon isotope/maturity relationships for gases from algal dergens and terigenous organic matter, based on dry, open system pysolysis. *Organic Geochemistry*, 1996, 24(10/11): 947~955.
- 4 Berner U, Faber E, Scheeder G, et al. Primary cracking of algal and landplant kerogens; kinetic models of isotope variations in methane, ethane and propane. *Chemical Geology*, 1995, 124: 223~246.
- 5 Behar F, Vandenbroucke M., Teermann S C, et al. Experimental simulation of gas generation from coals and a marine kerogen. *Chemical Geology*, 1995, 124: 247~460.
- 6 Boudou J P, Espitalie J. Molecular nitrogen from coal pyrolysis; Kinetic modelling. *Chemical Geology*, 124: 319~334.
- 7 Carpentier B, Ungerer P. Molecular and isotopic fractionation of light hydrocarbons between oil and gas phases. *Organic Geochemistry*, 1996, 24(12): 1115~1134.
- 8 Frank D Mango, Joe Hightower. The catalytic decomposition of petroleum into natural gas. *Geochimica et Cosmochimica*, 1997, 61(24): 5347~5350.
- 9 Keith A Kvervolden. A review of the geochemistry of methane in natural gas hydrate. *Organic Geochemistry*, 1995, 23(11/12): 997~1008.
- 10 Kerooss B M, Littke R, Muller B, et al. Generation of nitrogen and methane from sedimentary organic matter implications on the dynamics of natural gas accumulations. *Chemical Geology*, 1995, 124: 291~312.
- 11 Prinzhofer A A, Huc A Y. Genetic and postgenetic molecular and isotopic fractinations in natural gases. *Chemical Geology*, 1995, 124: 281~290.
- 12 Price I. C. Origins characteristics controls and economic viabilities of deepbasin gas resources. *Chemical Geology*, 1995, 124: 335~349.
- 13 Rooney M A., Claypool G E, Moses Chung H. Modeling thermogenic gas generation using carbonisotope ratios of natural gas hydrocarbons. *Chemical Geology*, 1995, 124: 219~232.
- 14 Shoell M. Natural Gas Exploration and Production, Application of Stable Isotope Techiques (Lecture Series China). 1997.
- 15 Schoell M. Natural gases and their use in exploration and production. *AAPG Bulletin*, 1996a, 80(11): 1830.
- 16 Schoell M. Natural gases as tracers of dynamic processes in the subsurface. *AAPG Bulletin*, 1996b, 80(11): 1829~1830.