

应用有机质降解程度法评价生物气源岩

罗霞¹, 王雪², 李剑¹, 方伟², 张英¹, 冯子辉², 伍大茂³, 刘伟²

(1. 中国石油勘探开发研究院廊坊分院, 河北 廊坊 065007;

2. 大庆油田有限责任公司勘探开发研究院, 黑龙江 大庆 163712;

3. 中国地质大学(北京), 北京 100083)

摘要:研究表明,对厌氧阶段有机质降解程度的研究可以用于评价生物气源岩。通过对松辽盆地北部浅层20块生物气源岩样品常规有机地球化学及镜下观察得出,有机质降解程度与有机质成熟度无相关关系,但与有机质类型相关性极大,I类生物气源岩有机质降解程度高达80%以上,III类生物气源岩有机质降解程度低,一般低于60%。通过原始藻类有机质在产甲烷菌作用后细菌降解程度、生物气产率(用于计算有机质生物气转化率)实验表明,有机质细菌降解程度与有机质生物气转化率为正相关关系,当有机质降解程度达到80%时,有机质生物气转化率可达40%~50%左右;当有机质细菌降解程度小于10%时,有机质转化率仅为7%。通过有机质降解程度与有机质转化率的关系,可以确定现今未熟生物气源岩原始有机碳的含量。这对评价生物气源岩有重要的意义。

关键词:生物气源岩;有机质;降解程度;生物气转化率

中图分类号:TE122.1⁺13

文献标识码:A

文章编号:1672-1926(2009)06-0945-06

0 引言

生物气是指在还原环境的生物化学作用带内(或成岩作用早期),沉积岩(物)中有机质经微生物群体的发酵(或合成)作用而形成的以甲烷为主的气体。生物作用不同于热作用,它首先是有机物被细菌和其他微生物分解成产甲烷菌可利用的底物,然后在产甲烷菌的作用下通过乙酸或CO₂还原形成甲烷。细菌作用在生物气生成的过程中起重要作用,因此常规成熟烃源岩评价方法在评价生物气源岩中存在着很多问题,如在柴达木盆地有机碳平均含量只有0.2%~0.3%左右的气源岩形成了千亿方生物大气田^[1-2]。如何客观地评价生物气源岩,很多学者提出了诸如岩石中可溶有机质^[3]、生物气源岩特殊的有机地球化学特征^[4-5]、地层水中有机酸的分布特征^[6-7]、沉积环境中抑制甲烷菌活动的因素^[8]及应用间接的方法评价^[9]等多种评价指标或方法。本文通过实验提出了一种生物气源岩评价的新

方法,并探讨了有机质降解程度与有机质生物气转化率的关系,为恢复原始有机碳提供了一种参考方法。

1 有机质降解程度法评价生物气源岩理论依据与测定方法

1.1 有机质降解程度法评价生物气源岩理论依据

有机质降解程度是指原始植物质料经过物理化学和生物化学降解的程度,它是指有机质的消耗程度。有机质沉积后,经历好氧阶段和厌氧阶段的细菌作用^[10],这2类细菌作用产物不同,前者主要形成CO₂或(CH₂O)_n有机化合物,后者开始经过硫酸盐菌的还原作用形成H₂S等后再经过产甲烷菌作用形成CH₄,只有在厌氧阶段细菌对有机质作用才能产生甲烷,在这一阶段有机质受细菌降解程度越高,相应地生物气源岩质量越好。“有机质降解程度”这一指标能否作为生物气源岩评价的关键条件有2个。

收稿日期:2009-05-18;修回日期:2009-09-09.

基金项目:国家重大专项“中国大型气田形成条件、富集规律与勘探目标评价”(编号:2008ZX05007)下属“松辽盆地大型天然气田富集规律、目标评价与勘探配套技术”课题(编号:2008ZX05007-006)资助。

第一作者 E-mail:luoxia69@petrochina.com.cn.

第1个条件也是最重要的条件是能否区分好氧阶段和厌氧阶段的细菌作用。通过镜下观察发现,好氧阶段的细菌作用是使被降解的有机质变成了炭黑,但炭黑成熟度很高,并不代表有机质热成熟度高,以及菌核体呈环状中空的特征。在塔里木盆地,则随处可见该类菌核体(图1a);松辽盆地这种菌核体较为少见,只在个别井有所发现(图1b)。厌氧阶段的细菌作用由藻类残体经过细菌降解后形成的腐泥基质体及矿物沥青基质。换言之,藻类体降解的愈彻底,原始结构保存的愈差,细菌轻度降解的岩石,其中的藻类体结构清晰,碎屑镜质体(Vd)和碎屑丝质体(Id)均匀分布于矿物沥青基质中(MB)(图1c);降解程度较高的结果则是藻类体结构不清晰,不显结构,腐泥基质体(Mu)、小孢子体(Sp)、碎屑壳质体(Ed)可见局部等稀疏分布于矿物沥青质(MB)中;彻底降解的岩石局部可见富集的腐泥基质体(Mu)条带,碎屑镜质体(Vd)、碎屑丝质体(Id)及藻屑体易见,平行层面排列(图1d)。

第2个条件是硫酸盐含量尽量低。虽然,硫酸盐的细菌代谢物主要为 H_2S 、 HCO_3^- 、 CO_2 等,而 H_2S 与含铁碎屑物的反应生成铁硫化物消耗掉后, CO_2 能最终被产甲烷菌利用。但大量硫酸盐存在会消耗大量有机质。一般而言,半咸水和海洋环境中,细菌和硫酸盐还原作用降解的有机质可达50%以上^[11];而在淡水环境中,由于硫酸盐含量低,硫酸盐还原作用受到限制,通过文献^[12]提供的数据初步估计咸水环境中硫酸盐还原作用为淡水环境的2~12倍。

1.2 有机质降解程度测定方法

有机质降解程度的测定可通过显微镜观察实现,采用无结构的(含隐结构的)组分之和与总有机组分之比值予以表征,即定义被降解的部分所占总数的百分数为有机质的降解程度。

高等植物残体降解程度易于求取,其结构组分可以直接鉴别,无结构组分主要为无结构镜质体,由高等植物木质部分分解而来,基质镜质体(或富氢镜质体)中也混入有细菌残体,但含量甚少,各种有机组分都可以在普通反射光或透射光显微镜下进行定量统计。低等植物(藻类等)残体降解程度的求取则困难得多,主要原因是其降解产物在烃源岩中很少形成由纯有机质组成的腐泥基质体,而是与粘土矿物及灰质、硅质等矿物质成任意比例混合(电子显微镜下也难区分),因此很难准确定量。采用的研究方法以有机岩石学手段为主,辅之以有机地球化学手

段,具体包括原岩反射光研究、干酪根透射光研究、原岩反射荧光研究,以及有机碳和热解分析。实践表明,以高等植物为主的(Ⅲ型)有机质在反射光(油浸)条件下研究最为有效,以低等植物为主的(Ⅰ型和Ⅱ₁型)有机质在反射荧光条件下研究最为有效;干酪根中鉴定藻类及孢粉种属(可能)最为有效。在矿物沥青基质低演化阶段根据其荧光强度并参考有机碳分析资料,依据差减原理可以对其中的腐泥组分(无定形体)粗略定量(结构组分可以精确定量),于是可以计算出腐泥型有机质的降解程度。采用多种手段相结合,分别求取腐泥型与腐殖型2大类有机组分的降解程度,混合型有机质分别求取2类有机质相关数据后再进行含量加权计算求取整个样品的总降解率。壳质类组分含量微小,未进行专门研究。单个藻体的降解程度是渐变的,统计时分为“结构的”(基本上未降解)、“半结构的”(部分降解)和无结构的(完全降解)3种统计对象。这里有一个假设,即推定所有无结构的腐泥组分全部或绝大部分都是由藻类经微生物降解后形成的,这一推论是可信的。有机质降解程度以降解率(%)表示,计算公式如下:

有机质降解率(%)

$$= \frac{\text{无结构组分} + 0.5 \times \text{半结构组分}}{\text{总有机组分}} \times 100\%$$

2 松辽盆地生物气源岩有机质降解程度研究

2.1 样品基本特征

近年来,松辽盆地在众多地区发现了生物成因的天然气^[13],生物气源岩的质量与性质对松辽盆地生物气资源及勘探前景有重要作用。本次工作选择研究区不同层位烃源层有代表性的20块样品进行探索性实验(样品基本参数见表1),为研究盆地未熟至低熟气源岩有机质降解程度提供了有利的条件。这些样品的有机质类型从Ⅰ型至Ⅲ型均有,有机质丰度变化范围为0.3%~9.5%左右,演化程度均低, R_o 值介于0.55%~0.81%之间。细菌对这些岩石样品有较大的改造作用,但是热作用才刚开始,可以忽略热作用对岩石改造作用的影响。

2.2 有机质降解程度与有机质丰度、类型、成熟度关系讨论

松辽盆地生物气源岩均经历了不同程度的生物降解,有机质降解率列于表1中。图2所示的是典型的有机质被厌氧细菌降解的照片(暗背景条件照

相)。东 9 井(图 2a),藻类体被彻底降解,偶尔可见细小残片(Ad),其原始种属无从鉴别;降解生成的矿物沥青基质(MB)广泛分布,块状及微构造,降解率为 89.1%。杜 2-6 井(图 2b),藻类体已严重降解,仅剩下少量藻屑体(Ad),部分保存残余结构,降解后形成的矿物沥青基质(MB),成微层状平行层

面分布,降解率为 80.2%。富 53 井(图 2c),藻类体(A1)形体较大,原始粒面结构保存较好,基本上未经降解(粒面阿普第藻?);基底矿物沥青基质(MB)甚少。讷 3 井(图 2d),藻类体(A1)多具压扁形状,可能为粒面拟沟裸藻,外缘粒状结构明显,内部呈多孔状结构,降解微弱。

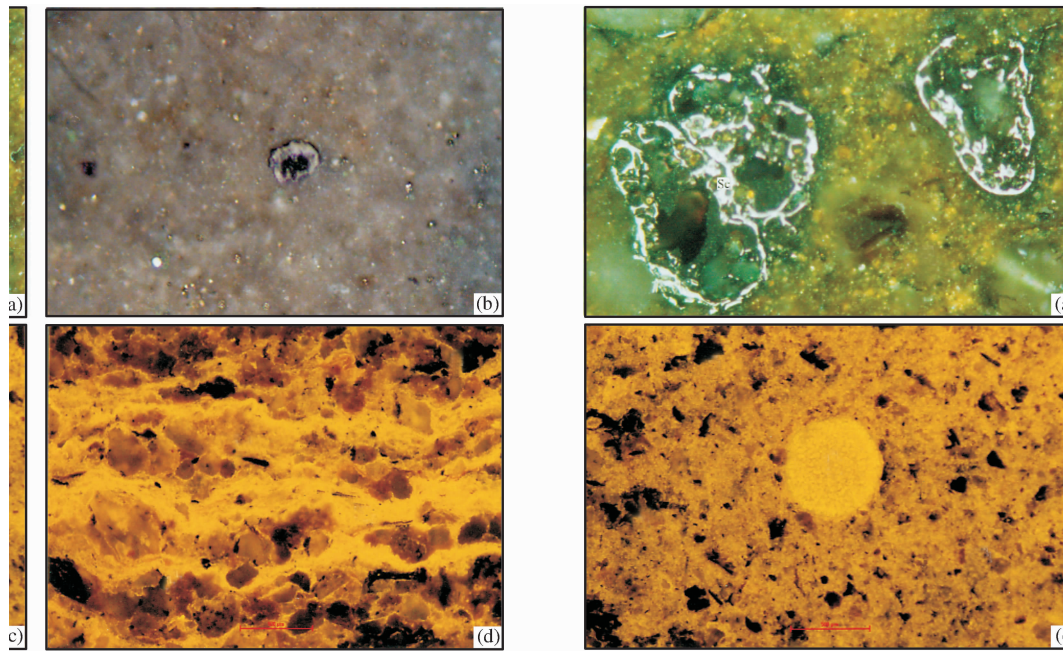


图 1 好氧细菌和厌氧细菌降解有机质的镜下区别

(a)塔里木盆地岩石经好氧细菌作用后的菌核体;(b)松辽盆地徐 11 井岩石偶见菌核体;
(c)岩石经厌氧细菌轻微降解;(d)岩石经厌氧细菌彻底降解

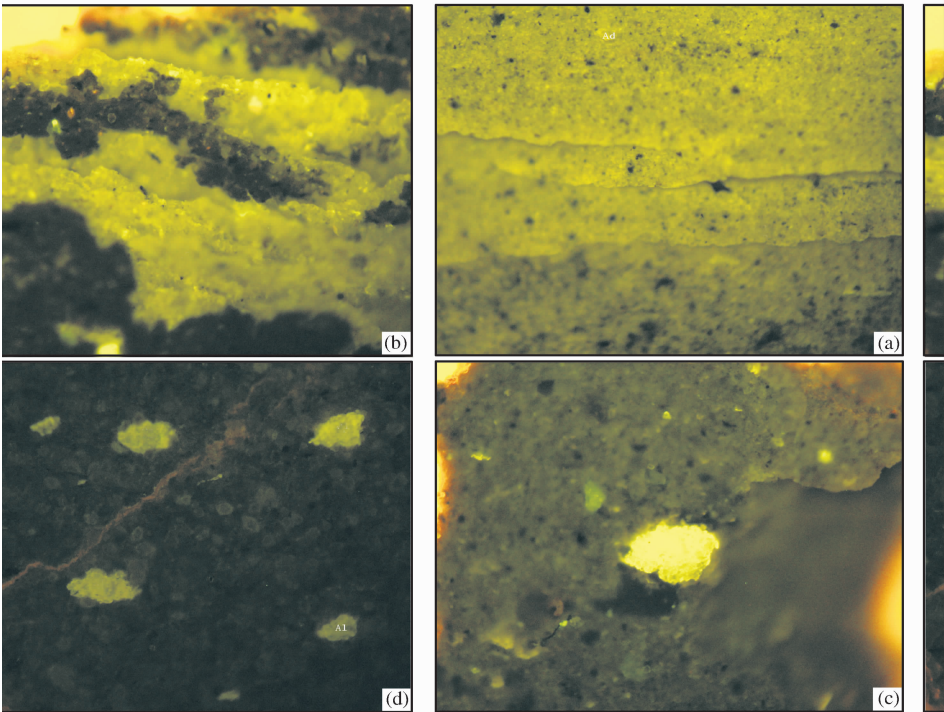


图 2 松辽盆地北部典型井厌氧细菌降解镜下照片

表 1 松辽盆地生物气源岩基本参数及有机质降解率

井号	层位	岩性	TOC (%)	S ₁ +S ₂ (mg/g岩石)	R _O (%)	类型	总有机 质(%)	腐泥组分(%)					腐殖组分(%)					有机质 降解率 (%)
								含量	结构的	半结 构的	无结 构的	降解率	含量	结构的	半结 构的	无结 构的	降解率	
D2-6	K ₂ s	暗灰色 泥岩	2.33	13.35	0.58	Ⅱ ₁	3.2	2.7	6.3	16.4	77.3	85.5	0.5	36.4	24.2	39.4	51.5	80.2
D1-4	K ₁ n ₄	暗灰色 薄层泥岩	4.22	23.6	0.58	Ⅱ ₂	5.8	4.6	9.1	21.5	69.4	80.2	1.2	33.9	18.6	47.5	56.8	75.4
D1-4	K ₁ n ₃	暗灰色页岩	3.76	24.88	0.60	Ⅱ ₂	4.5	3.8	3.6	13.4	82.8	89.5	0.7	14.1	23.9	62.0	74.0	87.1
D16	K ₁ n ₂	暗灰色 薄层状页岩	4.83	32.45	0.55	Ⅱ ₁	6.1	5.1	6.0	9.5	84.6	89.4	1.0	19.7	27.6	52.6	80.2	87.9
D401	K ₁ n ₁	暗灰色纹 层状油页岩	7.35	50.93	0.62	I	9.5	7.9	3.8	10.8	85.4	90.8	1.6	28.4	21.6	50.0	60.8	85.7
Y12	K ₁ y ₂₊₃	暗灰色泥岩	4.59	27.39	0.62	Ⅱ ₁	6.3	4.9	8.6	14.7	76.7	84.1	1.4	22.4	25.9	51.7	64.7	79.8
X11	K ₁ y ₁	灰色含 灰质泥岩	0.71	1.61	0.81	Ⅲ ₁	1.0	0.3	4.8	20.2	75.0	85.1	0.7	13.1	17.8	69.1	78.0	80.1
D14	K ₁ qn ₂₊₃	深灰色 薄层页岩	1.12	4.78	0.54	Ⅱ ₁	1.5	1.2	13.6	17.0	69.3	77.8	0.3	18.7	25.3	56.0	68.7	76.0
D9	K ₁ qn ₁	深灰色 薄层泥岩	4.62	30.38	0.63	I	5.9	5.1	4.3	8.9	86.8	91.3	0.8	15.2	19.6	65.2	75.0	89.1
C11	K ₁ q ₄	深灰色 薄层泥岩	2.49	15.49	0.69	I	3.7	3.3	6.0	9.4	84.5	89.2	0.4	8.7	15.5	75.8	83.6	88.6
F53	D	纹层状泥岩	0.39	0.11	0.59	Ⅲ ₂	0.5	—					0.5	40.9	35.8	23.3	41.2	41.2
A6	K ₁ n ₅	灰质泥岩	0.22	0.07	0.69	Ⅲ ₂	0.3	—					0.3	51.5	26.2	22.3	35.4	35.4
A2	K ₁ n ₄	暗灰色泥岩	0.99	0.48	0.66	Ⅲ ₂	1.2	—					1.2	24.4	30.3	45.3	60.5	60.5
A2	K ₁ n ₃	粉砂质泥岩	1.13	0.53	0.76	Ⅲ ₂	1.5	—					1.5	30.5	24.8	44.8	57.2	57.2
F53	K ₁ n ₂	暗灰色泥岩	0.52	0.25	0.66	Ⅲ ₂	0.5	—					0.5	24.5	19.9	55.6	65.6	65.6
N3	K ₁ n ₁	含粉砂泥岩	1.6	0.36	0.61	Ⅲ ₂	2.4	—					2.4	34.5	24.8	40.7	65.5	65.5
K2	K ₁ n ₁	暗色泥岩	1.26	0.59	0.60	Ⅲ ₂	1.5	—					1.5	28.4	24.3	47.3	59.5	59.5
D401	K ₁ y ₂₊₃	含灰质泥岩	0.75	1.40	0.65	Ⅲ ₂	0.5	—					0.5	19.8	26.7	53.5	66.9	66.9
N3	K ₁ qn ₂₊₃	粉砂质泥岩	1.25	0.35	0.64	Ⅲ ₂	1.8	—					1.8	42.1	31.0	26.9	42.4	42.4
N3	K ₁ qn ₁	暗灰色泥岩	1.16	0.66	0.70	Ⅲ ₂	1.5	—					1.5	24.8	28.4	46.8	61.0	61.0

注:各栏数据均为体积百分比,总有机质和两大组分中的“含量”指全岩中的含量,其余为各组有机质的相对含量;在计算降解率时“半结构的”数据一半归入“结构的”,一半归入“无结构的”

总的来看,有机质降解程度与岩石有机质成熟度之间相关性不大(图 3),如岩石样品 R_O 值为 0.6%左右时,有机质降解率变化在 40%~90%之间;而相近的有机质降解率,岩石有机质成熟度也会有大的变化。也说明岩石受细菌降解主要发生于未熟—低熟阶段。

但有机质的降解程度却与有机质类型有较强的相关性(表 2)。腐泥组分比腐殖组分的降解率普遍要高,前者为 78%~89%,后者为 35%~60%,同一块样品中,2 种类型组分相差 10%~30%左右。低等植物残体在相同条件下容易被微生物降解。盆地不同地区烃源岩受细菌降解程度不一致,松辽盆地东部和西部地区有机质降解程度较高,而盆地中部地区则较弱。由此也得出,若有机质降解程度达到

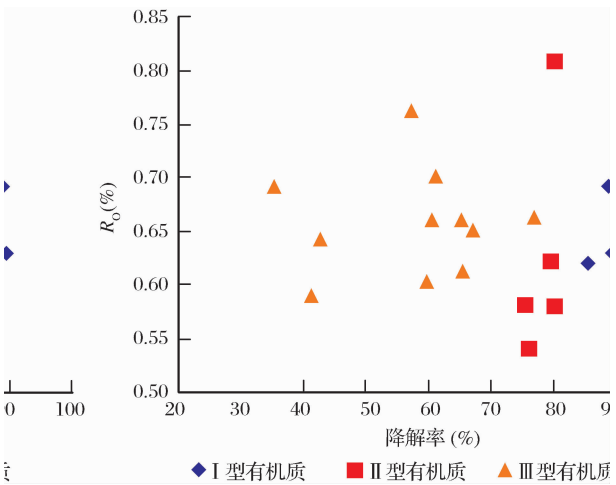


图 3 岩石样品有机质成熟度与有机质降解率的关系

表 2 松辽盆地北部不同地区不同类型岩石有机质降解率(%)

地区	岩石有机质类型				
	I	II ₁	II ₂	III ₁	III ₂
西部斜坡		76.80,2.87.9	75.4,87.1		41.2,65.6
滨北		79.8		76.6	65.5,42.4,61.59.5
古龙					60.5,57.2,35.4
三肇				80.1	
东部	88.6,89.1,85.7				66.9

注:表中的数字表示测定并计算的样品降解率(%),计算方法见本文 1.2 节

80%以上,这类生物气源岩质量较好;若有机质降解程度在 80%~60%之间,为较好生物气源岩;在 60%~40%之间为中等气源岩;而小于 40%则为较差生物气源岩。

3 有机质降解程度与有机质生物气转化率关系

有机质降解程度与有机质生物气转化率有密切的关系。有机质生物气转化率是指原始有机质在一定的地质条件下生成的生物气与理论上全部生成生物气的比值。它可以通过未降解的原始有机质在不

同条件下的生物模拟实验而获得。

实验是选择未经生物降解的绿藻(有机碳含量为 42%)1.04 g 和兰藻(有机碳含量为 51.69%)1.07 g 加入培养基 10 mL 后,培养 182 d。测定产甲烷菌作用前的降解程度和产甲烷菌作用后细菌降解程度、生物气产率(计算有机质生物气转化率)。

绿藻和兰藻在不同盐度下有机质转化率与有机质降解程度列于表 3 中。

绿藻和兰藻未经生物培养时,镜下观察形态清晰(图 4a,图 4b),而经过 182 d 培养后,相当于经过一段时间的细菌降解,培养后镜下观察在盐度为 0%时,绿

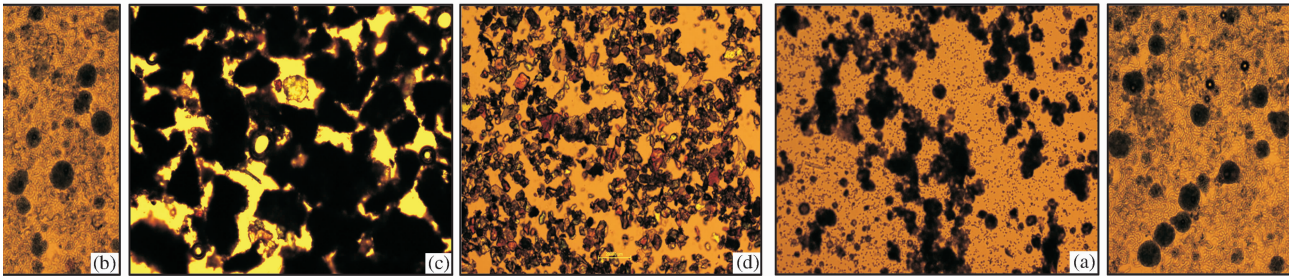


图 4 原始藻类细菌降解前后镜下区别

藻和兰藻有机质降解程度均较高,可达 80%以上(图 4c);盐度为 3%时,测得降解率为 70%左右;而盐度为 6%时,降解程度已很低了(图 4d)。需要说明的是,藻类模拟降解后图像不如自然界清晰,主要是因为相对于自然界的演化,实验过程是一个快速过程,因此在实验过程中加入了促使甲烷生长的培养基,导致模拟实验后的照片不像自然界中的照片一样干净。但是还是能从照片中看出降解程度的不同,降解程度高的实验样品已找不到藻类的原始结构,而降解程度低的样品,还能找到藻类的原始结构。自然界中也是如此。

有机质降解程度与有机质生物气转化率之间存在正相关关系,当有机质降解程度达到 80%时,有机质生物气转化率可达 40%~50%左右;而当细菌降解程度达到 70%左右时,有机质生物气转化率在

表 3 藻类生物降解模拟实验有机质生物转化率与有机质降解程度

藻体名称	样号	介质盐度(%)	有机质生物气转化率(%)	有机质降解率(%)	照相条件
绿藻	原样			0	透光+反射荧光
	原样			0	透光
	0-2	0	48.7	82	透光
	3-1	3	32.6	73	透光
	6-1	6	7.1	6	透光
	9-1	9	6.5	3	透光
	12-1	12	6.2	<1	透光
蓝藻	原样			0	透光+反射荧光
	原样			0	透光
	0-1	0	31.1	78	透光
	3-1	3	40.0	76	透光
	6-1	6	7.9	5	透光
	9-1	9	6.8	1	透光
	12-1	12	7.1	<1	透光

30%左右;当细菌降解程度小于10%时,有机质转化率为7%。因此,研究有机质降解程度,对评价生物气源岩有着重要的意义,现在我们所测到的岩石中的有机碳,都是经过了细菌的改造作用,消耗掉大量的原始有机质的残余有机碳,消耗掉的有机质转化成了生物甲烷。通过有机质降解程度与有机质转化率的关系,可以确定现今未熟生物气源岩原始有机碳的含量,如实验测定有机质降解程度达到80%时,有机质生物气转化率可达40%~50%左右,此时有机碳恢复系数可达1.6倍;而当细菌降解率达到70%左右时,有机质转化率在30%左右,有机碳恢复系数可达1.4倍,当细菌降解率小于10%时,有机质转化率为7%,有机碳基本不恢复。

4 结论

(1)有机质降解程度法评价生物气源岩是一种较为可行而且适用的方法。

(2)有机质降解率与有机质类型密切相关,并与有机质生物气转化率呈正相关关系,这种正相关关系对评价生物气源岩有积极的作用。

(3)但有机质降解程度的精确测算尚需在理论上和方法上进行深入研究,在生物气源岩评价方面也需要在实践中继续探索。

参考文献:

- [1] 顾树松. 柴达木盆地东部第四系气田形成条件及勘探实践[M]. 北京:石油工业出版社,1983.

- [2] 戚厚发,关德师,钱贻伯,等. 中国生物气成藏条件[M]. 北京:石油工业出版社,1997.
- [3] 张英,李剑,张奎,等. 柴达木盆地三湖地区第四系生物气源岩中可溶有机质丰度及地质意义[J]. 地质学报,2007,81(12):1716-1722.
- [4] 丁安娜,王明明,李本亮,等. 生物气的形成机理及源岩的地球化学特征——以柴达木盆地生物气为例[J]. 天然气地球科学,2003,14(5):402-407.
- [5] 丁安娜,卢双舫,冯子辉,等. 生物气源岩中原核生物改性指标与评价新方法[J]. 石油勘探与开发,2008,35(1):59-66.
- [6] 关平,王大锐,黄第藩. 柴达木盆地东部生物气与有机酸地球化学研究[J]. 石油勘探与开发,1995,22(3):41-45.
- [7] 康晏,王万春,张道伟,等. 柴达木盆地第四系脂肪酸分布特征与生气潜力的关系[J]. 石油与天然气地质,2005,26(6):778-785.
- [8] 张祥,纪宗兰,杨银山,等. 关于生物气源岩评价标准的讨论——以柴达木盆地第四系生物气为例[J]. 天然气地球科学,2004,15(5):465-470.
- [9] 卢双舫,徐庆霞,刘绍军,等. 评价生物气生成量、生成期的碳同位素平衡法及其应用[J]. 沉积学报,2008,26(2):308-313.
- [10] Rice D D, Claypool G E. Generation, accumulation, and resource potential of biogenic gas [J]. AAPG Bulletin, 1981,65(1): 5-25.
- [11] Thode-Andersen S, Jorgensen B B. Sulphate reduction and the formation of ^{35}S -labeled FeS , FeS_2 , and S in coastal marine sediments[J]. Limnology and Oceanography, 1989, 34: 793-806.
- [12] 刘春莲,杨建林, Hans-Joachim R hl, 等. 影响湖相沉积岩中有机碳分布的主要因素——以三水盆地为例[J]. 沉积学报, 2001,19(1):114-116.
- [13] 王雪,冯子辉,宋兰斌. 松辽盆地北部生物气特征及其成因[J]. 天然气工业, 2006, 26(4): 5-7.

Application of the Degradation Degree of Organic Matter to Evaluating the Biogas Source Rock

LUO Xia¹, WANG Xue², LI Jian¹, FANG Wei², ZHANG Ying¹, FENG Zi-hui², WU Da-mao³, LIU Wei²

(1. Langfang Branch of Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Langfang 065007, China; 2. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina Daqing Oil Company, Daqing 163712, China; 3. China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: The Degradation degree of organic matter during the anaerobic period of bacteria can be used as a method for evaluating the biogas source rock. The organic geochemical and microscope analyses for 20 samples in the north of Sonliao basin indicate that the degree of degradation of organic matter is not correlated to the maturity of organic matter, while it is positively correlated to the type of organic matter. Degree of degradation of organic matter is up to 80% for the type I biogas source rock but is always less than 60% for the type III biogas source rock. The degradation degree of organic matter and the production of biogas (it can be used to calculate the conversion ratio of biogas) of original algae before and after biogas simulation showed that the degree of degradation of organic matter is positively correlated to the conversion ratio of biogas. When the degree of degradation is up to 80%, the conversion ratio of biogas is 40%~50% and when the degree of degradation is less than 10%, the conversion ratio of biogas is only 7%. The TOC of immature biogas source rock can be calculated approximately by the relationship between the degree of degradation of organic matter and the conversion ratio of biogas.

Key words: Biogas source rock; Organic matter; Degradation degree; Biogas conversion ratio.