

东海盆地丽水凹陷天然气类型及其成因探讨

葛和平^{①*} 陈建平^{②③} 陈晓东^① 邓春萍^{②③} 孙永革^④ 梁狄刚^{②③}

(① 中国海洋石油有限公司上海分公司, 上海 200030; ② 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083; ③ CNPC 油气地球化学重点实验室, 北京 100083; ④ 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640)

摘要 丽水凹陷目前发现的天然气成分差异很大, 烃类气体的含量占 2%~94%, 非烃类气体主要为 CO₂ 气体. 在烃类气体的组成中, 甲烷含量均低于 90%, C₂⁺以上重烃气体含量均大于 10%, 属于湿气. 烃类气体碳同位素分析表明, 甲烷的碳同位素组成 $\delta^{13}\text{C}$ 值小于 -44‰、乙烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值基本上小于 -29‰、丙烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值小于 -26‰, 甲烷与乙烷碳同位素组成差值大, 属于有机成因的油型气, 是混合型有机质在成熟阶段生成的产物. 非烃 CO₂ 气体的碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值均大于 -10‰, 属于典型无机成因气. 黄金管封闭体系下有机质的生烃模拟表明, 灵峰组海相陆源有机质生成的天然气甲烷的比例明显高于月桂峰组湖相水生和陆生混合有机质生成的天然气, 而重烃的比例明显低于月桂峰组混合有机质生成的天然气. 灵峰组海相陆源有机质生成的天然气甲烷碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值比月桂峰组混合有机质生成的甲烷的碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值大 5‰左右, 乙烷和丙烷的碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值大 9‰以上. LS36-1 油气藏是丽水凹陷目前唯一的商业性油气藏, 烃类天然气各组分的碳同位素组成与灵峰组有机质生成的天然气各组分碳同位素组成差异大, 而与月桂峰组有机质生成的天然气各组分碳同位素却很相近, 表明其主要源岩是月桂峰组湖相烃源岩, 而非灵峰组海相烃源岩和明月峰组煤系烃源岩.

关键词 丽水凹陷 天然气 有机成因 无机成因 湖相烃源岩 海相烃源岩 煤系烃源岩

东海陆架盆地是中国近海面积最大的中、新生代沉积盆地, 有效勘探面积 $24 \times 10^4 \text{ km}^2$, 最大沉积厚度 15 km, 油气资源十分丰富, 但目前勘探程度低, 油气资源开发尚处在起步阶段, 油气发现主要集中在西湖凹陷和丽水凹陷. 到目前为止, 丽水凹陷钻探发现天然气的探井有 WZ13-1-1, LS36-1-1, LS36-1-2, LF1 和 SMT-1 5 口井, 其中具有商业价值的只有 LS36-1 构造气田. 与一般含油气盆地油气田不同的是丽水凹陷天然气主要为有机烃类气体与无机 CO₂ 气体的混合气, 且不同构造或探井两者的比例差异很大^[1]. 丽水凹陷存在下古新统月桂峰组湖相、上古

新统灵峰组海相和明月峰组海陆交互相含煤沉积 3 套不同类型的烃源岩^{[2,3]1)}. 丽水凹陷目前发现的天然气究竟是有机成因还是无机成因天然气? 如果是有机成因的, 那么其来源于哪套烃源岩? 不同的学者有不同的观点. 黄志龙等^[4]认为, 丽水凹陷目前天然气中 CO₂ 气既有有机成因的也有无机成因的, 烃类气体既有油型气也有煤成气; 葛和平等^[4]认为丽水凹陷烃类天然气均为有机成因, 除个别天然气样品属煤成气外, 多数为热成熟阶段生成的油型气, 但具有混源特征, 来源于上、下古新统两套烃源岩; 孙玉梅等^[5]认为月桂峰组和灵峰组烃源岩在中、晚始新世均进

收稿日期: 2007-07-02; 接受日期: 2007-09-14

中国海洋石油有限公司项目(批准号: CT/04-EXP-009)资助

* E-mail: gehp@cnooc.com.cn

1) 陈建平, 梁狄刚, 张朝军, 等. 丽水-椒江凹陷烃源岩特征及生烃潜力研究. 研究报告, 2005. 1—208

入生烃高峰, LS36-1 构造天然气可能为月桂峰组中等——高成熟油型气与灵峰组低——中等成熟阶段生成的煤型气的混合; 郭永华等^[6]认为LS36-1 构造烃类气体主要来自月桂峰与明月峰组, CO₂ 气体属典型的幔源气. 纵观这些学者判识天然气成因与来源的方法与依据, 基本上均是在烃源岩有机质一般性质的基础上, 根据有限的碳同位素资料作出的推理结论, 并没有反映不同类型烃源岩中有机质生成产物性质的直接判识依据. 本文在分析研究丽水凹陷烃源岩有机质一般性质与天然气地球化学特征的基础上, 应用黄金管热模拟方法直接获得不同层系烃源岩有机质生成天然气的地球化学特征, 并与气藏中天然气进行对比, 以此判识天然气的成因类型与气源.

1 基本地质背景

丽水凹陷位于东海陆架盆地西南部, 它是在中生代残留盆地基础上发育起来的具有典型的新生代东断西超特点的断陷. 该凹陷呈北东-南西向展布, 被灵峰古潜山构造带分成东、西两个次凹(图1, 2). 东次凹面积约 4800 km², 最大沉积厚度逾 7.5 km; 西次凹面积约 9800 km², 沉积最厚处达 12 km. 凹陷结构呈东断西超, 基本的构造样式是伸展构造, 并以 NNE-NE 向断裂发育为特征, 自西向东可划分为西斜

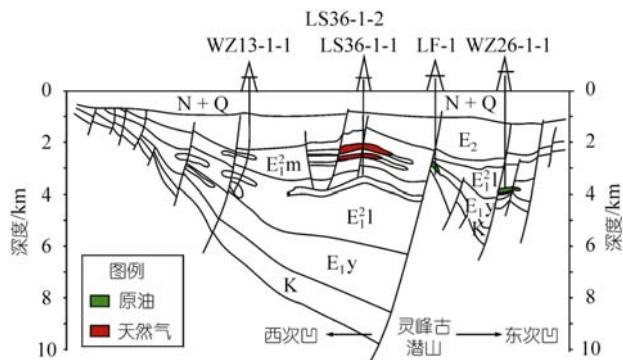


图2 丽水凹陷地质横剖面图

坡构造带、中央反转构造带、灵峰古潜山披覆构造带及东侧断阶带等 4 个构造带^[2,5,7].

丽水凹陷发育的地层为上白垩统石门潭组(K_{2s})古近系、新近系与第四系^[8]. 其中, 上白垩统石门潭组地层岩性以凝灰岩、红色泥岩和红色砂砾岩为主, 顶部发育潮坪相灰泥岩. 古近系下古新统月桂峰组地层为一套湖泊三角洲-深湖沉积体系. 灵峰组主要为一套较纯的海相泥岩, 在凸起高部位发育生物灰岩. 明月峰组以三角洲-滨岸沼泽-河流相沉积体系为主, 煤层和厚层砂岩发育^[2,8,9]. 古新统在丽水西次凹沉积充填一般厚 3 km, 最厚超过 7 km, 丽水东次凹一般厚 2 km, 最厚超过 4 km. 始新统瓯江组为一套河流三角洲-滨浅海相砂泥岩及灰岩沉积体系, 温州组主要为浅海相砂泥岩组合. 始新统与中新统之间有一明显不整合, 缺失渐新统. 中新统龙井组、玉泉组及柳浪组为一套海陆交互相砂泥岩组合. 中新统与上新统之间存在较明显的不整合面. 上新统一第四系分布较均匀, 由西向东逐渐变厚, 三潭组-东海组为一套滨浅海-海陆过渡相沉积.

丽水凹陷共有 3 套烃源岩^{[2~4,10]1)}, 即下古新统湖相月桂峰组(E_{1y})、上古新统陆源海相灵峰组(E_{1l})和明月峰组(E_{1m}). 主力烃源岩为下古新统月桂峰组湖相地层, 厚度达 2 km 左右, 有机质丰度高、类型好(II 型为主), 生烃能力较强, 为中等——好烃源岩. 上古新统灵峰组海相烃源岩, 厚度逾 5 km, 有机质丰度中等, 干酪根类型主要为 III 型, 为一般——中等烃源岩. 根据盆地数值模拟分析, 下古新统月桂峰组烃源岩除在西次凹西斜坡上端因埋深较浅而未进入生烃门限外, 其余均已进入生烃门限, 并且凹陷中心部位已

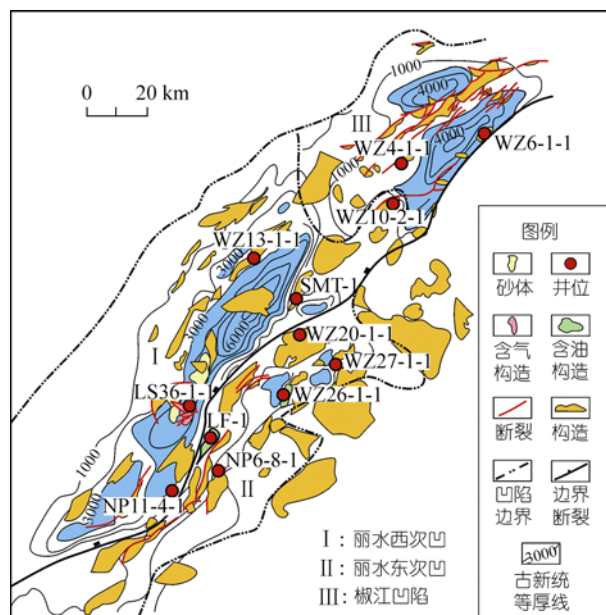


图1 丽水凹陷构造区划简图

1) 黄志龙, 柳广弟, 郝石生, 等. 东海陆架盆地丽水、椒江凹陷油气系统研究. 中国海洋石油总公司东海公司地质所. 研究报告, 1998

进入高成熟-过成熟阶段;上古新统灵峰组烃源岩成熟面积稍小于下古新统月桂峰组,凹陷中心部位已进入生烃高峰;上古新统明月峰组烃源岩处于未成熟-低成熟演化阶段,少量达到成熟阶段.由此可见,丽水凹陷具有良好的生烃条件.自 20 世纪 80 年代初开始进行油气勘探以来,丽水凹陷共钻探井 12 口,其中 5 口井见油气显示或高产油气流,发现了丽水 LS36-1 含油气构造,证实丽水凹陷具备油气藏形成的条件.

2 样品与模拟实验方法

从灵峰组和月桂峰组中选择了 4 个烃源岩样品,其基本地球化学参数列于表 1 中,其中灵峰组(E₁l)烃源岩有机质中镜质组的含量略高于月桂峰组,基本上属于Ⅲ型有机质;低成熟的月桂峰组烃源岩中有有机质属于Ⅱ型;它们的干酪根碳同位素基本上类似.同时还选择了一个处于生烃高峰的月桂峰组烃源岩样品,以期比较不同成熟度的有机质生成烃类的地球化学性质.该样品的干酪根碳同位素组成略轻,表明其原始有机质应该属于Ⅱ型.

从这些烃源岩中分离提纯出干酪根,应用密闭小金管进行了高温模拟实验.根据有机碳含量、热解生烃潜力和成熟度情况,称取约 10~40 mg 干酪根样品封入充有氩气的金管中,使压力保持在 50 MPa.金管在水压的作用下产生变形,从而对样品施加压力.高压釜放置于热解炉中,以 2℃/h 的升温速率从 150℃升至 425℃或 450℃,取出相应的高压釜,将含有热解样品的金管在真空系统中释放出气体,经测

量体积后送至色谱仪和同位素质谱仪进行气体成分和碳同位素分析.详细的实验方法见文献[11].模拟实验与分析结果见表 2,其中碳同位素组成数据为 3 次平行实验分析结果的平均值,平行实验数据误差小于 0.5‰.

3 天然气组成特征

3.1 天然气组分组成特征

由表 3 可见,丽水凹陷天然气组成中烃类气体和非烃类气体的变化很大.其中 WZ13-1-1 井天然气以非烃 CO₂ 气体为主,占 94%以上,烃类气体的含量很低;LS36-1-1 井、LS36-1-2 井天然气中烃类气体占 60%以上,非烃气体中仍然以 CO₂ 为主,占 31%~35%,同时还有少量 N₂;LF-1 井中烃类气体的含量很高,达到 90%以上,非烃类气体为 N₂,没有 CO₂ 气体.

在烃类气体的内组成中(表 4),WZ13-1-1 井天然气甲烷含量为 84%~86%,同时乙烷含量也达到了 9%~10%,丙烷的含量在 3%左右;LS36-1-1 井和 LS36-1-2 井天然气甲烷含量与 WZ13-1-1 井类似,但乙烷的含量仅 5.8%~5.9%,略低于 WZ13-1-1 井;丙烷含量 3%~4%,略高于 WZ13-1-1 井;LF-1 井天然气的甲烷含量最低,仅 63.38%,但乙烷和丙烷的含量均超过了 10%,且丁烷(包括 nC₄ 和 iC₄)的含量也达到了 9%,高碳数的气态烃含量明显高于 WZ13-1 和 LS36-1 构造上的天然气.

3.2 天然气碳同位素组成特征

从天然气碳同位素组成看(表 4、图 3),丽水凹陷

表 1 丽水凹陷热模拟烃源岩样品基本地球化学参数

序号	井号	层位	岩性	TOC/%	S ₁ +S ₂ /mg·g ⁻¹	氢指数 HI /mg·g ⁻¹ TOC	干酪根				显微组分组成/%			
							R _o /%	H/C	O/C	δ ¹³ C/‰	壳质组	腐殖无定型体	镜质组	惰质组
1	LS36-1-1	E ₁ l	深灰色泥岩	0.85	1.04	69	0.80	0.79	0.04	-25.3	5	61	30	4
2	WZ26-1-1	E ₁ l	灰色泥岩	1.61	1.83	80	0.88	0.57	0.04	-26.4	6	66	24	4
3	WZ26-1-1	E ₁ y	深灰色泥岩	2.89	3.67	74	1.07	0.58	0.04	-28.1	2	74	19	5
4	WZ4-1-1	E ₁ y	深灰色泥岩	2.65	9.46	344	0.58	0.93	0.10	-26.3	7	83	8	2

表 2 丽水凹陷干酪根热模拟产物组成与碳同位素组成

序号	井号	层位	模拟温度	烃气产率	烃类天然气组分/%					干燥系数	天然气碳同位素/‰					
			/℃	/mL·g ⁻¹ 干酪根	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	其他	C ₁ /C ₁ ⁺	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	甲苯	CO ₂
1	LS36-1-1	E ₁ l	450	64.47	91.68	7.77	0.50	0.01	0.06	0.917	-33.06	-21.04	-15.28			
2	WZ26-1-1	E ₁ l	450	66.07	93.98	5.77	0.23	0.00	0.03	0.940	-31.43	-19.97	-12.98		-24.63	-19.06
3	WZ26-1-1	E ₁ y	450	43.01	93.30	6.15	0.00	0.01	0.55	0.938	-42.18	-23.39	-17.71		-25.59	-22.46
4-1	WZ4-1-1	E ₁ y	425	98.67	52.37	20.13	12.83	5.84	8.84	0.574	-37.96	-30.92	-29.61	-29.23	-27.02	-15.22
4-2	WZ4-1-1	E ₁ y	450	146.64	56.81	20.61	12.63	4.29	5.88	0.602	-36.95	-30.33	-26.83	-26.09	-26.01	-16.98

表 3 丽水凹陷天然气成分组成表

井号	井深/m	层位	测试层号	C ₁ /%	C ₂ /%	C ₃ /%	nC ₄ /%	nC ₅ /%	iC ₄ /%	iC ₅ /%	C ₆ ⁺ /%	CO ₂ /%	N ₂ /%
WZ13-1-1	3335~3345	E ₁ l	DST3	4.76	0.51	0.17	0.03	0.01	0.03	0.01		94.47	
WZ13-1-1	3405~3412	E ₁ l	DST2	1.19	0.14	0.04	0.02		0.02	0		98.59	
LS36-1-1	2250~2283	E ₁ m	DST1	55.45	3.63	1.88	0.47	0.09	0.42	0.15	0.21	34.15	3.55
LS36-1-1	2250~2283	E ₁ m	DST1	55.10	3.67	1.92	0.48	0.09	0.43	0.16	0.21	34.50	3.44
LS36-1-2	2238~2260	E ₁ m	DST4	56.52	3.83	2.69	0.75	0.30	0.50	0.34	1.11	31.74	1.06
LF-1	2511~2530	Pt	DST2	59.48	11.95	10.02	4.49	1.69	4.04	2.17			6.16

表 4 丽水凹陷天然气中有机烃类成分组成与碳同位素组成表

井号	井深/m	层位	测试层号	C ₁ /‰	C ₂ /‰	C ₃ /‰	nC ₄ /‰	nC ₅ /‰	iC ₄ /‰	iC ₅ /‰	C ₆ ⁺ /‰	C ₂ ⁺ /‰	C ₁ /C ₁ ⁺	C ₁ /‰	C ₂ /‰	C ₃ /‰	nC ₄ /‰	CO ₂ /‰	³ He/ ⁴ He /×10 ⁻⁶
WZ13-1-1	3335~345	E ₁ l	DST3	86.23	9.24	3.08	0.54	0.18	0.54	0.18	0.00	13.76	0.86	-44.20	-29.20	-32.60	-17.20	-4.00	10.10
WZ13-1-1	3405~3412	E ₁ l	DST2	84.40	9.93	2.84	1.42	0.00	1.42	0.00	0.00	15.61	0.84	-46.60	-33.00	-33.20	-26.30	-4.20	12.30
LS36-1-1	2250~2283	E ₁ m	DST1	89.00	5.83	3.02	0.75	0.14	0.67	0.24	0.34	10.99	0.89	-46.30	-29.55	-29.96	-26.86	-5.03	
LS36-1-1	2250~2283	E ₁ m	DST1	88.79	5.91	3.09	0.77	0.15	0.69	0.26	0.34	11.21	0.89	-46.13	-29.31	-27.07	-26.93	-4.67	
LS36-1-2	2238~2260	E ₁ m	DST4	85.58	5.80	4.07	1.14	0.45	0.76	0.51	1.68	14.41	0.86	-44.40	-28.90	-26.40	-27.00	-4.60	5.97
LF-1	2511~2530	Pt	DST2	63.38	12.73	10.68	4.78	1.80	4.31	2.31	0.00	36.61	0.63	-44.76	-27.24	-25.13	-25.52	-22.20	

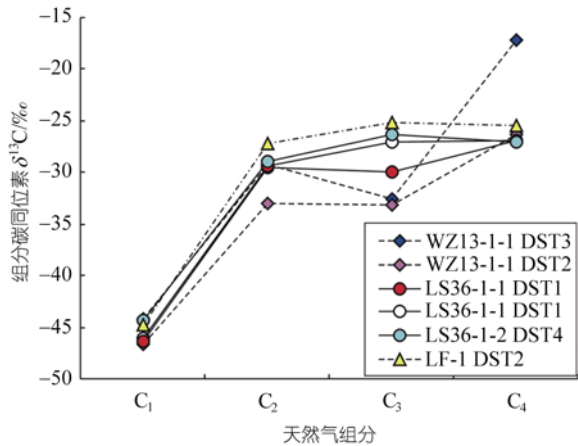


图 3 丽水凹陷天然气系列碳同位素组成分布图

天然气甲烷碳同位素 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值均低于 -44‰ ,乙烷碳同位素 $\delta^{13}\text{C}_2$ 值除LF-1井外基本上均低于 -29‰ ,丙烷和丁烷碳同位素 $\delta^{13}\text{C}_3$, $\delta^{13}\text{C}_4$ 值除LF-1以外基本上均分别低于 -26‰ 和 -25‰ .WZ13-1-1井天然气乙烷与丙烷碳同位素略有些倒转,其中一个样品丁烷的碳同位素组成甚至非常重,这可能是由于天然气中烃类太少导致实验分析误差的结果.与东海盆地西湖凹陷平湖、黄岩气田天然气碳同位素组成相比,丽水凹陷天然气的甲烷、乙烷、丙烷碳同位素均比西湖凹陷天然气轻.西湖凹陷天然气甲烷碳同位素 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值多数为 $-30\text{‰}\sim-40\text{‰}$ ^[12~14],平均 -37‰ 左右,乙烷、丙烷碳同位素 $\delta^{13}\text{C}_2$, $\delta^{13}\text{C}_3$ 值平均分别为 -27.5‰ 和 -25.8‰ 左右,丽水凹陷天然气相应组分的碳同位素组成分别比其轻 8‰ , 2‰ 和 3‰ .

丽水凹陷天然气中的另一重要组分 CO_2 气体的碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值基本上在 $-5\text{‰}\sim-4\text{‰}$.

3.3 天然气成因类型判别

尽管丽水凹陷不同构造上探井中天然气组成含量差异很大,但其中烃类气体的组成、碳同位素组成的差异相对较小,它们共同的特点是甲烷含量均低于 90% ,而 C_2^+ 以上烃类重烃气体含量均大于 10% ,尤其是LF-1井天然气重烃气体含量更是高达 36% , C_1/C_1^+ 比值均小于 0.9 ,均属于湿气.

从天然气的碳同位素组成特征看,丽水凹陷有机天然气甲烷和乙烷碳同位素组成均较轻,而且甲烷和乙烷碳同位素组成差值达到 $13\text{‰}\sim18\text{‰}$,如果按照乙烷碳同位素 $\delta^{13}\text{C}_2$ 值 -28‰ ,并结合甲烷和乙烷碳同位素的差值来划分天然气的类型,这些天然气无疑属于成熟度不是很高的油型气(图4),是有机质在

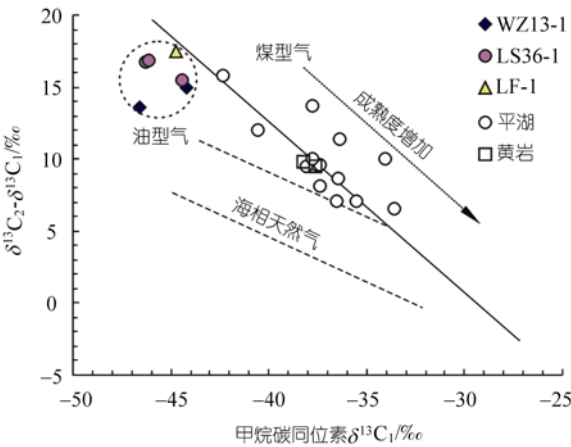


图 4 丽水凹陷烃类天然气成因类型判别

成熟或者高成熟演化阶段生成的产物。尽管 LF-1 井的天然气乙烷、丙烷的碳同位素略比其他井重一点,但从其成分构成和碳同位素组成特征来看仍然应该属于油型气。

丽水凹陷天然气中另一重要成分 CO_2 气体的碳同位素很重,除 LF-1 井外,均大于 -10‰ 。以往研究表明^[15],无机成因的 CO_2 天然气的碳同位素比有机成因的重得多,无机成因的 CO_2 天然气的碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值一般大于 -10‰ ,有机成因的 CO_2 天然气的碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值一般小于 -10‰ 。而且,丽水凹陷灵峰组和月桂峰组干酪根热模拟实验也表明,有机质生成的 CO_2 的碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值一般低于 -15‰ (表 2)。由此可见,丽水凹陷 CO_2 天然气属于典型的无机成因气。此外,丽水凹陷天然气中稀有气体 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 同位素比值大于 5×10^{-6} (表 2),显然也反映了为幔源气或幔源气的混入。LF-1 中极少量的 CO_2 气的碳同位素组成 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -22.2‰ ,应该是有机质在成烃过程中生成的有机成因 CO_2 气。

4 天然气气源分析

4.1 成气母质地球化学特征

有机质丰度、类型研究表明¹⁾,丽水凹陷低成熟的月桂峰组烃源岩干酪根 H/C 原子比为 1.0~1.2,碳同位素组成为 $-28\text{‰} \sim -27\text{‰}$,热解氢指数为 300~400 $\text{mg/g} \cdot \text{TOC}$,属于水生有机质和陆源有机质混合的倾油倾气型有机质;灵峰组烃源岩干酪根 H/C 原子比一般小于 0.9,碳同位素组成大于 -26‰ ,热解氢指数小于 180 $\text{mg/g} \cdot \text{TOC}$,主要由陆源高等植物构成的倾气性有机质;明月峰组煤系烃源岩中有机质主要由高等植物构成,属于倾气性有机质。大量研究表明,腐殖型干酪根生成煤型气,腐泥型和混合型干酪根生成油型气和混合气。月桂峰组有机质的类型好于灵峰组和明月峰组有机质,生成的天然气的碳同位素也应该比灵峰组和明月峰组有机质生成的天然气的碳同位素轻。显然,丽水凹陷已发现的有机烃类天然气可能主要来源于月桂峰组湖相烃源岩,而与灵峰组海相烃源岩与明月峰组煤系烃源岩中的腐殖型有机质关系不明显。干酪根的热模拟实验也充分证明了这一点。

4.2 干酪根热模拟实验天然气地球化学特征

4.2.1 热模拟天然气产率与天然气组成特征

由表 2 可见,LS36-1-1 井和 WZ26-1-1 井灵峰组下段烃源岩尽管镜质组反射率仅为 0.8%~0.9%,刚刚进入大量生烃阶段,但其热模拟生成产物的量并不高,仅为 65 mL/g 干酪根(65 m^3/t 干酪根),且以甲烷为主,乙烷以上的烃类含量比较低,其生成的天然气比较干燥。WZ26-1-1 井月桂峰组烃源岩的演化程度较高(已经进入生油高峰后期),其生成的天然气也以甲烷为主,乙烷以上的烃类也比较少,天然气的干燥程度与灵峰组烃源岩生成的天然气相似。但是,成熟度低的 WZ4-1-1 井月桂峰组烃源岩热模拟生成产物与灵峰组烃源岩生成产物很不相同,除生成大量甲烷以外,同时还生成大量乙烷、丙烷等烃类,生成的气态烃类达到 146 mL/g 干酪根(146 m^3/t 干酪根)左右,高出灵峰组烃源岩一倍以上,天然气的干燥系数也仅为 0.60~0.65,明显低于灵峰组烃源岩生成的天然气。

4.2.2 热模拟天然气碳同位素组成特征

首先,从 WZ4-1-1 井低成熟的月桂峰组干酪根在 425℃和 450℃两个不同模拟温度下生成的天然气碳同位素组成对比看(表 2),这两个模拟温度对甲烷、乙烷碳同位素的影响不很明显,碳同位素分馏约 1‰,但对丙烷、丁烷的碳同位素组成影响比较明显,同位素分馏值达到 3‰左右。其次,从两个成熟度不同的 WZ26-1-1 井与 WZ4-1-1 井月桂峰组干酪根在相同热模拟温度下生成的天然气碳同位素组成看,尽管它们的成熟度不同,但生成的甲烷的碳同位素组成均比较轻,且明显低于灵峰组干酪根生成的天然气的甲烷碳同位素;成熟度相对较高的 WZ26-1-1 井月桂峰组干酪根生成的乙烷、丙烷的碳同位素明显比成熟度相对较低的 WZ4-1-1 井月桂峰组干酪根重,但仍然比成熟度也不高的灵峰组干酪根生成的相应碳数的烃类的碳同位素轻。第三,甲苯的碳同位素组成变化情况也具有类似规律,不管月桂峰组干酪根的成熟度是高于还是低于灵峰组干酪根,其生成的甲苯的碳同位素组成均比灵峰组干酪根生成的甲苯的碳同位素轻。第四,甲苯的碳同位素组成也随模拟温度

1) 见 104 页脚注 1)

不同而呈现分馏, 低成熟的月桂峰组干酪根, 甲苯的碳同位素从 425 °C 时的 -27.02‰ 到 450 °C 时的 -26.01‰, 同位素的分馏为 1‰, 这与蒋助生等 [16] 的认识有所不同。

4.2.3 热模拟天然气的地球化学意义

上述干酪根模拟实验产物组成与碳同位素组成特征揭示了以下 4 点事实: (i) 有机质类型好、干酪根碳同位素组成轻, 其生成的天然气中重烃气的比例就高、天然气各组分的碳同位素组成也轻; (ii) 有机质开始生成天然气的起始成熟度越高, 生成的天然气中甲烷的含量越高、重烃气体的含量越低、天然气的碳同位素越重; (iii) 有机质生成天然气的成熟度范围越大, 其生成天然气的组成中甲烷的比例越高、重烃气的含量越低、相应组分的碳同位素组成越重; (iv) 乙烷、丙烷及甲苯等重烃的碳同位素组成仍然受有机质成熟度的影响。

由此表明: (i) 天然气产物成分、碳同位素组成具有母源继承性, 在一定程度或条件下可以较好地反映生烃母质性质的差异; (ii) 乙烷、丙烷、丁烷及甲苯等重烃的碳同位素组成不是一成不变, 它们也是有机质热演化程度的函数, 在母质类型确定的条件下可以反映天然气的成熟度; (iii) 有机质生成天然气具有累积效应, 聚集天然气的阶段不同, 天然气的成分、碳同位素组成呈现不同的地球化学特征。由此可见, 在地质条件下天然气地球化学特征也应该是动态的, 机械地应用一些参数进行静态的气源对比可能会得出错误的结论。

4.3 LS36-1 构造油气藏天然气气源判识

LS36-1 构造油气藏是目前丽水凹陷唯一的商业性油气藏, 其天然气来源的判识对认识该凹陷油气生成与成藏规律具有重要意义。首先, 从 LS36-1 构造天然气构成成分来看, 这些天然气均属于湿气, 表明其是在有机质成熟度不很高的演化阶段生成的产物; 其次, 从甲烷、乙烷、丙烷等天然气组分的碳同位素组成比较轻来看, 其成熟度也不很高。因此, LS36-1 构造天然气不是有机质在很高成熟阶段或者过成熟阶段生成的天然气, 其碳同位素的分馏应该在比较小的范围内, 仍然反映了生气母质的本质特征。

以动态的观点来看, 模拟实验生成产物的组成、

碳同位素组成与地质条件下生成产物的组成、碳同位素组成可能没有直接的可比性, 但相同条件下的模拟实验仍然揭示了不同母质生成天然气的成分构成与碳同位素组成的规律性。从相同热模拟条件下(从 150 °C 以 2 °C/h 的速率升温至 450 °C)生成的天然气组分的相对构成看, 灵峰组烃源岩中有机质比月桂峰组烃源岩中有机质更具有倾气性, 也即更倾向于生成天然气, 而月桂峰组烃源岩更具有倾油性, 可以生成大量液态烃, 而且其在生油阶段的伴生气也以湿气为主。同时, 月桂峰组有机质生成的天然气比灵峰组有机质生成的天然气也具有相对轻的碳同位素组成。由此可以推测, 在相同的地质条件下, 灵峰组烃源岩中有机质生成产物中甲烷的含量要高于月桂峰组烃源岩中有机质生成产物的甲烷含量, 其碳同位素也应该明显比月桂峰组烃源岩中有机质生成产物的碳同位素重。因此, 从烃类天然气的成分和碳同位素组成与月桂峰组和灵峰组有机质的性质定性对比判断, LS36-1 构造烃类天然气来源于月桂峰组的可能性大于源于灵峰组的可能性。

另一方面, 上述黄金管封闭体系下的干酪根生烃热模拟实验表明, 不同热模拟终止温度条件下所生成的天然气具有不同的碳同位素组成。Cramer 等 [17,18] 采用开放模拟体系也获得了相同的结果, 而且揭示出瞬时生成的甲烷的碳同位素组成随模拟温度呈现非线性变化, 但在生油窗——湿气生成范围内呈现线性增加, 碳同位素的分馏达到 15‰ 以上; 乙烷和丙烷的碳同位素组成随模拟温度的变化基本上呈单调增加的趋势, 碳同位素的分馏也可达 15‰ 以上。封闭体系下碳同位素的分馏略小于开放体系, 碳同位素的分馏达到 6‰~8‰ 左右(Cramer, 2006, 私人交流)。在生油窗范围内, 甲烷、乙烷、丙烷等的碳同位素分馏一般小于 3‰ [17,18]。因此, 热模拟天然气的碳同位素组成能否代表干酪根直接生成天然气的特征, 热解模拟温度的选择非常重要。本实验选择的模拟温度 425 °C 和 450 °C 分别代表了干酪根开始大量生油与生油高峰时刻的温度, 在这样的温度条件下, 生成的液态烃基本上没有裂解, 反映的是干酪根在成熟生油阶段直接生成的天然气的地球化学特征, 热模拟天然气的碳同位素与地质条件下生成天然气的碳同位素差异比较小。

热模拟天然气碳同位素组成表明, 灵峰组有机

质生成天然气甲烷碳同位素组成大于 -33% ,即使考虑 3% 的分馏也应该在 -36% 左右,乙烷碳同位素最低也大于 -23% ,丙烷最低也大于 -19% .按照Cramer等[17,18]展示的有机质生烃过程中碳同位素分馏效应,更高的模拟温度时天然气各组分的碳同位素组成将更重.因此,目前热模拟生成的天然气的碳同位素组成基本上是灵峰组烃源岩生成天然气的最轻的碳同位素组成.但是,灵峰组有机质生成的天然气各组分的碳同位素组成仍然非常明显地比LS36-1构造天然气的相应组分的碳同位素重得多,两者之间显然缺乏好的生源关系.

月桂峰组有机质在生烃高峰前生成的天然气甲烷碳同位素值为 -37% 左右,乙烷为 -30% 左右,丙烷为 -26.8% ~ -29.6% ,生烃高峰时生成甲烷的碳同位素值约 -42% (表 2),与LS36-1构造天然气的碳同位素组成相近.如果考虑约 -3% 的分馏,甲烷的碳同位素可以在 -40% ~ -45% 之间,乙烷最低可达 -27% ~ -34% ,与LS36-1构造天然气的碳同位素组成更相近.显然,LS36-1构造气藏中的有机天然气与月桂峰组有机质的关系更好.

5 结论

(1) 丽水凹陷目前发现的天然气中,烃类气体的组成、碳同位素组成的比较相似,甲烷的含量均低于 90% ,而 C_2^+ 以上烃类重烃气体含量均大于 10% ,均属于湿气.而且,甲烷、乙烷、丙烷等组分碳同位素组成均较轻,甲烷与乙烷碳同位素组成差值大,属于有机成因的油型气,是有机质在成熟阶段生成的产物;非烃 CO_2 气体的碳同位素 $\delta^{13}C$ 值均大于 -10% ,属于典型的无机成因气.

(2) 黄金管封闭体系下有机质的生烃模拟表明,灵峰组有机质生成的天然气甲烷的比例明显高于月桂峰组有机质生成的天然气,重烃的比例明显低于月桂峰组有机质生成的天然气;灵峰组海相陆源有机质生成的天然气各组分碳同位素明显比月桂峰组湖相混合有机质生成的天然气相应组分的碳同位素重很多,其中甲烷碳同位素 $\delta^{13}C$ 值比月桂峰组混合有机质生成的甲烷的碳同位素 $\delta^{13}C$ 值大 5% 左右,乙

烷和丙烷的碳同位素 $\delta^{13}C$ 值大 9% 以上.

(3) LS36-1构造油气藏中天然气各组分的碳同位素组成与灵峰组有机质生成的天然气各组分碳同位素组成差异大,而与月桂峰组有机质生成的天然气各组分的碳同位素气很相近,其主要源岩是月桂峰组湖相烃源岩,而非灵峰组海相烃源岩和明月峰组煤系烃源岩.

参 考 文 献

- 1 黄志龙,姜亮,郝石生.东海盆地丽水凹陷天然气成因类型.天然气工业,2003,23(3): 29—31
- 2 陈志勇,吴培康,吴志轩.丽水凹陷石油地质特征及勘探前景.中国海上油气(地质),2000,14(6): 384—391
- 3 姜亮,李保华,钟石兰,等.东海陆架盆地台北坳陷月桂峰组生物地层及古环境.海洋地质与第四纪地质,2004,24(1): 37—41
- 4 葛和平,陈志勇,方来富,等.丽水凹陷油气成藏期次探讨.中国海上油气(地质),2003,17(1): 44—50
- 5 孙玉梅,席小应.东海盆地丽水凹陷油气源对比与成藏史.石油勘探与开发,2003,30(6): 24—28
- 6 郭永华,于水,葛玲.东海盆地丽水凹陷LS36-1构造成藏机理研究.石油勘探与开发,2003,30(6): 29—31
- 7 贾成业,夏斌,王核,等.东海陆架盆地丽水凹陷构造演化及油气地质分析.天然气地球科学,2006,17(3): 397—401
- 8 沿海大陆架及毗邻海域油气区石油地质志编写组.中国石油地质志(16).北京:石油工业出版社,1990
- 9 杨玉卿,田洪,姜亮,等.丽水凹陷晚古新世海平面变化及有利储层分布预测.中国海上油气(地质),2003,17(1): 69—73
- 10 姜亮,王毅,金强.东海盆地丽水西凹陷含油气系统与油气勘探目标.石油实验地质,2001,23(4): 368—389
- 11 刘金钟,向同寿.少量/微量烃类气体的收集、定量分析及碳同位素分析方法.石油实验地质,2003,25(5): 492—497
- 12 叶军,郭迪孝.东海西湖凹陷天然气地化特征.石油实验地质,1996,18(2): 174—181
- 13 贾健谊,须雪豪,孙伯强.东海西湖凹陷原油与天然气地球化学特征.海洋石油,2000,2: 1—7
- 14 傅宁,李友川,刘东,等.东海平湖气田天然气运移地球化学特征.石油勘探与开发,2005,32(5): 34—37
- 15 戴金星,裴锡古,戚厚发.中国天然气地质学(卷一).北京:石油工业出版社,1992
- 16 蒋助生,罗霞,李志生,等.苯、甲苯碳同位素组成作为气源对比新指标的研究.地球化学,2000,29(4): 410—415
- 17 Cramer B, Faber E, Gerling P, et al. Reaction kinetics of stable carbon isotopes in natural gassinsights from dry, open system pyrolysis experiments. Energy Fuels, 2001, 15: 517—532[DOI]
- 18 Cramer B. Methane generation from coal during open system pyrolysis investigated by isotope specific, Gaussian distributed reaction kinetics. Org Geochem, 2004, 35: 379—392[DOI]