

# 辽河盆地天然气中重烃异常富集重碳同位素的成因探讨

陈践发<sup>1</sup> 陈振岩<sup>2</sup> 季东民<sup>2</sup> 于 深<sup>2</sup> 赵长虹<sup>2</sup> 王先彬<sup>1</sup>

1(中国科学院兰州地质所气体地球化学国家重点实验室 兰州 730000)

2(辽河石油管理局勘探开发研究院 辽宁盘锦 124010)

**摘要** 近年来大量的研究结果表明天然气碳、氢同位素组成特征是判识天然气成因类型、进行气源对比、估算天然气的成熟度和确定天然气是否被次生改造等的有效地球化学手段。通常认为甲烷的碳同位素组成主要受源岩的母质类型和热演化程度的影响,乙烷、丙烷等重烃碳同位素组成主要决定于源岩有机母质的碳同位素组成,同时也明显地受热演化程度的影响。在辽河盆地发现一类碳同位素组成异常的天然气。这类天然气是分布于辽河盆地东部凹陷桃园地区和黄金带地区的部分浅层天然气,其甲烷的碳同位素组成  $W^3C_1$  值为  $-44\% \sim -40\%$ ,乙烷  $W^3C_2$  值为  $-13\% \sim -6.6\%$ ,丙烷  $W^3C_3$  值为  $-6.1\% \sim +3.3\%$ ,该类天然气的乙、丙烷异常富集重碳同位素,到目前为止在天然气藏中还是首次发现。根据地球化学资料和地质背景分析认为这天然气应是未成熟阶段的生物气或低成熟阶段的生物-热催化过度带气经过细菌氧化后形成的。

**关键词** 天然气 碳同位素 细菌氧化气

**第一作者简介** 陈践发 男 37岁 研究员 石油天然气地质地球化学

## 1 引言

通常认为甲烷的碳同位素组成主要受源岩的母质类型和热演化程度的影响,乙烷、丙烷等重烃碳同位素组成主要决定于源岩有机母质的碳同位素组成,同时也明显地受热演化程度的影响。生物成因天然气其甲烷碳同位素组成  $W^3C_1$  值一般小于  $-55\%$ <sup>[8,10]</sup>,乙烷的碳同位素组成  $W^3C_2$  小于  $-30\%$ <sup>[3]</sup>。热解作用产生的天然气其甲烷碳同位素组成  $W^3C_1$  值为  $-50\%$ 到  $-25\%$ , $W^3C_2$  值为  $-45\%$ 到  $-22\%$ , $W^3C_3$  值为  $-38\%$ 到  $-21\%$ ,且具有随着碳数的增加同位素组成依次变重趋势<sup>[1,3]</sup>。非生物成因的天然气甲烷碳同位素组成  $W^3C_1$  值一般大于  $-25\%$ ,甲烷的烃类同系物随着碳数的增加逐渐富集轻碳同位素<sup>[7]</sup>。因而,人们将碳同位素组成特征认为是探讨天然气成因类型、进行气-气对比和判识天然气来源非常有效的地球化学指标。但近年在辽河盆地发现一类碳同位素组成异常的天然气。这类天然气的碳同位素组成用以上理论难以圆满解释。这类天然气是分布于辽河盆地东部凹陷桃园地区和黄金带地区的部分浅层天然气,其甲烷的碳同位素组

成  $W^3C_1$  值为  $-44\% \sim -40\%$ ,乙烷  $W^3C_2$  值为  $-13\% \sim -6.6\%$ ,丙烷  $W^3C_3$  值为  $-6.1\% \sim +3.3\%$ ,本文拟对这类天然气的成因进行探讨。

## 2 辽河盆地天然气甲烷及同系碳同位素分布物特征

通过对辽河盆地天然气甲烷及重烃的碳同位素分析表明,该盆地天然气可以分为较明显的三类,表 1 列出了这三类有代表性的天然气碳同位素组成。第一类是属未成熟或低成熟阶段生成的天然气,其甲烷的碳同位素组成  $W^3C_1$  值为  $-59\% \sim -50\%$ ,乙烷的  $W^3C_2$  值为  $-48\% \sim -36\%$ ,丙烷的  $W^3C_3$  值为  $-40\% \sim -25\%$ ;且天然气的组成为干气,这类天然气主要是由于微生物作用生成的生物气或生物-热催化过度带气<sup>[2]</sup>。它们主要分布在上第三系的东营组和沙河街上部,且埋深一般小于 1500 m。第二类天然气是处于液态窗范围内(成熟阶段)的有机质在热力作用下生成的气态烃类,其甲烷的碳同位素组成  $W^3C_1$  值为  $-49\% \sim -38\%$ ,乙烷的  $W^3C_2$  值为

- 31‰~ - 26‰, 丙烷的  $W^3C_3$  值为 - 29‰~ - 26‰。天然气为湿气, 这类天然气在辽河盆地广泛分布, 其埋深均在 2 000 m 以下。第三类天然气是分子辽河盆地东部凹陷桃园和黄金带地区的部分浅层天然气, 其甲烷的碳同位素组成  $W^{13}C_1$  值为 - 44‰~

- 40‰, 乙烷  $W^3C_2$  值为 - 13‰~ - 6.6‰, 丙烷  $W^3C_3$  值为 6.1‰~ + 3.3‰, 该类天然气的乙、丙烷异常富集重碳同位素, 到目前为止还未见到天然气藏中乙、丙烷如此富集重碳同位素的报道

表 1 辽河盆地有代表性的天然气组分及碳同位素组成

Table 1 The chemical components and isotope composition of some selected natural gases from Liaohe Basin

井位	深度 /m	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	$\delta^{13}C_1$	$\delta^{13}C_2$	$\delta^{13}C_3$
龙 9	1376	97.85	0.68	0.41	0.01	0.94	0.06	- 52.6	- 35.5	- 24.9
龙 气 5	1504	97.96	0.83	0.21	0.01	0.88	0.26	- 55.5	- 47.3	- 40.3
龙 气 4	1706	98.36	0.56	0.1	0.01	0.91	0.01	- 52.2	- 39.9	- 38.4
于 9- 11	2014	98.43	0.54	0.14	0.01	0.79	0.04	- 54.5	- 48.8	- 38.4
小 10	1526	98.37	0.39	0.13	0.01	0.95	0.08	- 59.3	- 39.8	- 30
黄 34	2527	73.21	6.09	11.83	7.72		0.54	- 49.9	- 30.6	- 27.5
黄 11- 10	2064	91.33	2.94	2.39	2.57	1.24		46.4	- 28.7	- 26.6
牛 23- 22	2276	90.34	1.43	3.35	2.14	2.75		- 40.8	- 27.3	- 24.5
双 9	2821	86.96	6.2	3.75	2.57	0.51	0.03	- 40.5	- 28.1	- 26.9
齐 4	2590	70.96	13.74	8.99	5.87		0.86	- 47.2	- 29.7	- 25.1
黄 105	1335	99.12	0.12	0.07		0.54	0.01	- 44.7	- 13.1	- 3.7
桃 2	1343	98.79	0.26	0.08		0.8	0.01	- 40.4	- 9.7	3.3
桃 7	1273	99.64	0.2	0.01		0.16		- 40.8	- 6.6	- 6.1
桃 18	1315	97.17	1.76	0.01		0.99		- 41.2	- 9.7	

注: 表中天然气组分含量为百分含量; 同位素组成为 PDB 标准, ‰。

### 3 天然气中乙、丙烷异常富集重碳同位素的成因探讨

辽河盆地桃园地区和黄 105 井浅层天然气, 从天然气组分来看重烃含量非常低 (C<sub>4</sub> 为 0.19% 到 1.77%) 似乎应属于生物成因气或过成熟阶段的高温裂解气或是经长距离运移后的次生气藏, 但辽河盆地是一个面积不大的陆相断陷盆地, 由于其地质横向岩相变化较大, 因而可以排除天然气发生长距离运移的可能性。天然气的甲烷碳同位素组成显示, 它们应属于有机质处于成熟阶段的热解气, 但重烃的碳同位素组成与该结论相左。James<sup>[6]</sup>和 Galimov<sup>[5]</sup>通过理论计算和实际分析表明, 同一来源的天然气其甲、乙、丙烷的碳同位素组成分布特征为,

在低成熟阶段 ( $R_o < 0.5\%$ ),  $W^3C_1$  值与  $W^3C_2$  值之差在 15‰到 18‰左右,  $W^3C_2$  值与  $W^3C_3$  值之差在 6‰左右。随着热演化的增高甲、乙、丙烷之间的碳同位素组成  $W^3C$  值之差逐渐减小, 到过成熟阶段 ( $R_o > 2.5\%$ ),  $W^3C_1$  值与  $W^3C_2$  值之差约为 7‰左右,  $W^3C_2$  值与  $W^3C_3$  值之差为 2‰左右。而桃园地区及黄 105 井天然气  $W^3C_1$  与  $W^3C_2$  差达 31‰到 34‰, 该值远远大于 James T. 等<sup>[6]</sup>所给出的值。此外实际研究结果和实验模拟表明, 重烃 (乙、丙烷等) 的碳同位素组成  $\delta^{13}C$  值均较源岩有机质的碳同位素组成偏轻<sup>[3, 1]</sup>, 对辽河盆地可能烃源岩干酪根的碳同位素组成分析表明, 其  $W^3C$  值为 - 30‰到 - 22.5‰。以上表明, 桃园地区及黄 105 井的浅层天然气也不可能仅为热解成因的天然气。

由不同碳同位素组特征的天然气混合可以使天然气碳同位素组成表现出甲、乙、丙烷碳同位素组成局部倒转<sup>[7]</sup>或使甲、乙、丙烷碳同位素组成变重。如果假定桃园地区和黄 105 井浅层天然气乙烷、丙烷碳同位素异常偏重是由不同来源天然气混合所致,则需要另一端天然气其乙烷、丙烷碳同位素组成更重(即需要  $W^3C_2$  值  $> -6.6\%$ ,  $W^3C_3$  值  $> +3.3\%$ )。但在辽河盆地并未发现这类天然气。在世界范围内也未见到报道,因而也可以排除这种异常偏重是混合所致。

辽河盆地桃园地区和黄 105 井天然气埋藏深度相对较浅(1 200 m~ 1 400 m 左右),且该区第三系断裂非常发育,因而有利于地下水的活动,这为甲烷及烃类氧化菌的生存提供了有利的条件。天然气在被氧化菌分解过程中优先分解富含轻碳同位素的部分,使得残留部分的碳同位素变重。天然气被氧化得越多残留部分的天然气碳同位素组成就越重。因此,天然气遭受氧化时会使天然气富集重碳同位素。戴金星等<sup>[4]</sup>对准噶尔盆地一些浅层天然气(埋深 300~ 700 m)研究表明,其乙、丙烷碳同位素组成偏重( $W^3C_2$  值为  $-26\%$ ,  $W^3C_3$  值为  $-22\%$ ),认为是由于细菌氧化所致。对美国一些煤层烃类气体碳同位素研究表明,尽管这些煤层气是由生物气组成,但是由于细菌氧化作用使一些煤层气明显富集重碳同位素<sup>[9]</sup>。辽河盆地桃园地区和黄 105 井浅层天然气碳同位素组成异常偏重可能是由于细菌氧化所致,且应是未成熟阶段的生物气或低成熟阶段的生物-热催化过渡带气经氧化改造而成。这是因为如果认为是成熟阶段的天然气被氧化而成从碳同位素组成来看则仅仅是乙、丙烷遭受了氧化,而甲烷则未被氧化。这与天然气遭受氧化的规律不符。因为天然气遭受氧化是甲烷比乙、丙烷相对优先被氧化。根据地质背景分析和与邻区的对比可知在桃园地区和黄 105 井浅层聚集成藏的天然气应是未成熟阶段

的生物气或低成熟阶段的生物-热催化过度带气,即上文所述的第一类天然气,其  $W^3C_1$  值应为  $-60\%$  到  $-50\%$ ,  $W^3C_2$  和  $W^3C_3$  值应分别为  $-35\%$  和  $-30\%$  左右。经过细菌氧化后,这些天然气的甲烷碳同位素组成  $W^3C_1$  值变成了  $-44.7\%$ ~ $-40.4\%$ ,  $W^3C_2$  为  $-13.1\%$ ~ $-6.6\%$ ,  $W^3C_3$  为  $-6.1\%$ ~ $+3.3\%$  即桃园地区和黄 105 井浅层气不单是乙、丙烷遭受了细菌的改造,甲烷也遭受了甲烷氧化菌的严重改造。

## 参 考 文 献

- 1 陈践发,李春园,沈平等.煤型气烃类组分的稳定碳、氢同位素组成研究.沉积学报,1995,13(2): 59~ 69
- 2 徐永昌,沈平,刘文汇,王万春.一种新的天然气成因类型——生物-热催化过度气.中国科学(B辑),1990,(9): 975~ 980
- 3 戴金星.各类烃气的判识.中国科学(B辑),1992,(2): 185~ 193
- 4 戴金星,裴锡古,戚厚发.中国天然气地质学(第 1 卷).北京:石油工业出版社,1992: 5~ 92
- 5 Galimov E. Sources, mechanisms of formation of gaseous hydrocarbon on sedimentary rocks, Chemical Geology, 1988, 71(1/3): 77~ 95
- 6 James T. Correlation of natural gas by use of carbon isotopic distribution between hydrocarbon components. AAPG Bull. 1983, 67(7): 1176~ 1191
- 7 Jenden P D, David R, Hilton I R Kaplan Narmou Craig. Abiogenic hydrocarbons and mantle helium in oil and gas fields, The future of energy gases, Edited by D. G. Howell, United States Government Printing Office, Washington, 1993. 31~ 56
- 8 Rice D, Claypool G. Generation accumulation and resource potential of biogenic gas. AAPG Bull. 1981, 65(1): 5~ 25
- 9 Scott A R W R, Kaiser, Walter B. Ayers, Jur., Thermogenic and secondary biogenic gases, San Juan basin, Colorado New Mexico - Impication for coalbed gas producibility, AAPG Bull. 1994, 78(8): 1168~ 1209
- 10 Stahl W. Carbon isotope fractionation in natural gases, Nature. 1974, 251: 134~ 135

## Discussion about the Ethane and Propane Intensely Rich in Heavy Carbon Isotope in Natural Gases from Liaohe Basin

Chen Jianfa<sup>1</sup> Chen Zhenyan<sup>2</sup> Ji Dongmin<sup>2</sup> Yu Sheng<sup>2</sup>

Zhao Changhong<sup>2</sup> and Wang Xianbin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

<sup>2</sup>(Liaohe research Institute for Petroleum exploration and Development, Liaoning Panjing 124010, )

### Abstract

Stable isotope geochemistry provides some insight into the origin, correlation and secondary reformation of natural gases. Generally, the carbon isotope composition of methane is controlled by maturity and organic matter type of source rock, and that of C<sub>2+</sub> gaseous components of natural gases is depended on the carbon isotopic composition of organic matter in source rock and also influenced by maturity. The bacterial gas has  $\delta^{13}\text{C}_1$  of  $-55\text{‰}$  and  $\delta^{13}\text{C}_2$  of  $-30\text{‰}$ . The thermogenic gases, with  $\delta^{13}\text{C}_1$  from  $-50\text{‰}$  to  $-25\text{‰}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_2$  from  $-45\text{‰}$  to  $-22\text{‰}$  and  $\delta^{13}\text{C}_3$  from  $-38\text{‰}$  to  $-21\text{‰}$ , are rich in heavy isotope as the maturity increasing. The abiogenic gas, with  $\delta^{13}\text{C}_1$  of  $-25\text{‰}$ , has a carbon isotope reverse distribution of C<sub>1</sub> to C<sub>3</sub>. The measurement of chemical components and carbon isotopic composition of natural gases from Liaohe basin shows that the natural gases from this basin can be divided into three groups. The group I gases, with  $\delta^{13}\text{C}_1$  from  $-59\text{‰}$  to  $-50\text{‰}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_2$  from  $-48\text{‰}$  to  $-36\text{‰}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_3$  from  $-40\text{‰}$  to  $-24\text{‰}$  and very low concentration of C<sub>2+</sub> ( $< 1.0\%$ ), are bacterial gases. The group II gases, with  $\delta^{13}\text{C}_1$  from  $-49\text{‰}$  to  $-38\text{‰}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_2$  from  $-31$  to  $-26\text{‰}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_3$  from  $-29\text{‰}$  to  $-26\text{‰}$  and concentration of C<sub>2+</sub>  $> 5\%$ , are typical thermogenic gases. The group III gases, with  $\delta^{13}\text{C}_1$  from  $-40\text{‰}$  to  $-40\text{‰}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_2$  from  $-13.0\text{‰}$  to  $-6.6\text{‰}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_3$  from  $-6.1\text{‰}$  to  $+3.3\text{‰}$  and relative low content of C<sub>2+</sub> ( $< 2\%$ ), are enigmatic. The depth of reservoirs of group III gases is relative shallow, ranging from 1 270 m to 1 330 m. The group III gases are considered to be secondary reformed by bacterial oxidation, according to geochemical characters and geological background.

**Key words** Natural gas carbon isotope bacterial oxidation gas