

文章编号: 1000-0550(1999)增-0811-04

天然气碳同位素部分反序与乙烷碳同位素特征的模拟研究

郑建京 吉利明 孟仟祥

(中国科学院兰州地质研究所 兰州 730000)

摘要 通过煤系源岩热模拟实验烃类气地球化学研究,结合源岩自然演化形成天然气的研究,认为煤系源岩在热演化进程中,随着演化程度增高, $\delta^{13}C_1$ 值从轻变重; $\delta^{13}C_2$ 变化较小,在低演化阶段一般为 $-28\% \pm (R_o = 0.45\% \sim 0.65\%)$,当源岩进入生烃门限阶段 $\delta^{13}C_2$ 值一般为 $-26\% \sim -23\%$ 左右。且随热演化程度增高进一步变重,但一般不大于 -20% 。烃类气碳同位素系列的部分反序现象,不仅仅是不同成因天然气混源特征,在有有机质类型特定的情况下,源岩自身演化亦可形成。

关键词 煤型气 热模拟 碳同位素

第一作者简介 郑建京 男 1956年出生 副研究员 有机地球化学

中图分类号 P593 **文献标识码** A

1 引言

天然气组分特征、碳同位素组成主要受源岩有机母质类型和热演化程度制约^[1,2],亦受天然气的运移效应和混源效应影响^[3,4]。煤型气形成与演化的不同阶段,乙烷碳同位素值变化区间,碳同位素反序特征是否一定是不同类型天然气混源形成等问题尚需细致的实验分析加以研究。本文通过准噶尔盆地侏罗纪煤系烃源岩在封闭体系内系统模拟实验,对不同演化阶段形成的烃类气进行分析测试,就不同演化阶段烃类气碳同位素特征加以研究,探讨其差异性和相关性,得出了一些有意义认识。

2 样品及实验分析

研究样品采自准噶尔盆地侏罗系煤系地层,其中地表样二块(四棵树),井下样一块(滴西3井),经地球化学分析均属腐殖型有机质(表1)。热模拟实验:样品粉碎至150~180目,放入高温玻璃器皿(敞口)置于密闭式高压釜内,抽真空后加热,模拟温度从250~500℃,50℃为一区间,每个温度点恒温72小时。仪器分析:模拟气体组分在HP5890 I型气相色谱仪上完成,载气为氦气。烃类气碳同位素在GC-C-MS(MAT-252)上作在线分析完成,分析误差为0.3‰。

表1 热模拟样品基础地球化学参数表

Table 1 Geochemical conditions of samples of the Simulation Experimental

参数 采样点	层位	岩性	R_o /%	TOC /%	氯仿沥青 “A”/%	S_1 /mg · g ⁻¹	S_2 /mg · g ⁻¹	显微组分/%		
								壳质组	镜质组	惰质组
滴西3井	J _{1b}	泥岩	0.47	1.13	0.0753	0.19	1.25	21.50	72.00	6.50
四棵树	J _{2x}	泥岩	0.59	1.17	0.0333	0.04	0.30			
四棵树	J _{1b}	煤	0.41	47.2	1.539	2.02	115.2	8.38	68.37	23.25

3 结果与讨论

3.1 模拟气态烃碳同位素特征

三个样品系列热模拟实验气态烃组分和碳同位素分析结果见表2, 同样品系列模拟气体的

值小于较低碳数同位素值, 即出现部分碳同位素值反序特征时, 有些学者认为是不同来源天然气如油型气和煤型气于存储空间混源成藏的结果^[1,7]。正常系列碳同位素值混源后表征出共性值, 形成部分反序特征。本次热模拟实验为单一烃源岩在密闭体系

表2 样品热模拟气态烃产物地球化学特征

Table 2 Geochemical characteristics of hydrocarbon gases from thermal simulation experimental

位 置	温度/ ℃	组分特征/%				C ₁ /C ₁₋₅	碳同位素特征/‰(PDB)				δ ¹³ C ₂ -δ ¹³ C ₁
		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄ ⁺		δ ¹³ C ₁	δ ¹³ C ₂	δ ¹³ C ₃	δ ¹³ C ₄	
滴 西 3 井 J ₁₆	250	49.65	20.0	11.49	4.26	0.496	-49.4	-28.3	-28.3		21.1
	300	34.63	12.67	17.92	2.77	0.346					
	350	59.95	18.88	10.98	3.61	0.599	-40.6	-28.1	-25.3	-24.9	12.5
	400	73.25	16.41	7.37	1.19	0.732					
	450	78.56	16.15	4.50	0.15	0.786	-38.2	-25.1	-17.8		13.1
四 棵 树 J _{2z}	250	85.55	9.99	3.54	0.33	0.855	-34.0	-27.2	-28.2	-25.1	6.8
	300	86.16	11.46	2.15	0.08	0.862					
	350	91.20	8.34	0.43	0.01	0.912	-31.9	-22.4	-35.8		9.5
	400	98.42	1.51	0.06	0	0.984					
	450	99.59	0.39	0.02	0	0.996	-31.7	-23.3			8.4
四 棵 树 J _{2b}	250	79.80	14.34	4.93	0.30	0.798	-38.1	-28.1	-29.6		10
	300	70.81	18.01	8.00	1.34	0.708					
	350	74.33	16.53	6.39	1.22	0.744	-33.2	-25.4	-24.0		7.8
	400	86.24	11.80	1.71	0.05	0.862					
	450	95.52	4.42	0.05	0	0.96		-23.1	-20.0		

δ¹³C₁(PDB)值随温度的升高逐渐变重, 滴西3井样品烃类气碳同位素值从250℃的-49.4‰到450℃变为-38.2‰, 四棵树两样品尽管在低温阶段δ¹³C₁相对较重, 但亦随模拟温度升高进一步变重。显然烃类气δ¹³C₁值与有机质热演化程度有关。值得注意的是, 热模拟气体乙烷碳同位素分析结果, 在低演化阶段(250℃), 气态烃δ¹³C₂为-28‰±, 进入生烃门限演化阶段(300~350℃), δ¹³C₂一般为-26‰~-23‰, 且随热演化程度增加进一步变重。但一般不重于-20‰。腐泥型或偏腐泥型母质有机质生成的天然气, 乙烷碳同位素变化范围在-35‰~-26‰之间^[5], 但腐殖型或偏腐殖型有机质母质生成的天然气, 乙烷碳同位素变化范围有所争议, 主要在下限值的取值范围上^[5,6]。热模拟实验表明δ¹³C₂值主要与成气有机质类型和热演化阶段有关, 不同热演化阶段乙烷碳同位素存在的差异, 是造成有所争议的原因。

3.2 气态烃碳同位素反序特征

以往对天然气碳同位素研究, 当δ¹³C₃与δ¹³C₄

内进行, 在低演化阶段, 或成熟演化阶段(四棵树煤岩)亦出现部分反序特征, 显然不是上述因素所致。烃源岩色谱分析结果或显示为双驼峰型或为ΣC₂₁⁻/ΣC₂₂⁺>1, 反映出源岩有机质中有大量低等水生生物加入。有机岩石学分析表明, 盆地煤系泥岩有机显微组分多为腐泥腐殖型, 具有较高的壳质组含量, 且各潜伏隆起带向主要生烃拗陷区有机质类型逐渐变好。据此认为有另一种成因存在的可能。即由源岩有机质显微组份特征决定其烃类气碳同位素值存在有部分反序特征。典型油型气与煤型气分别主要由有机质类型的腐泥质和腐殖质经热演化降解形成, 前者有机岩石学组成以壳质组为主, 后者以镜质组为主, 经热演化降解形成的烃类气体, 各自类型内碳同位素特征表现为δ¹³C₁<δ¹³C₂<δ¹³C₃<δ¹³C₄。但在含油气沉积盆地内, 由于物源条件和沉积环境等因素制约, 尤其是陆相环境中形成的烃源岩, 有机质类型多为腐泥腐殖质, 有机显微组分构成虽以镜质组为主, 亦有相当含量的壳质组, 在壳质组含量>10%~20%时, 在其热演化进程中, 同一源岩自身就具有

生成油型气与煤型气混生特征,从而构成烃类气碳同位素的部分反序特征。

3.3 低演化阶段天然气碳同位素分布的成因

三样品模拟气态烃碳同位素分布特征,在低演化阶段,均发生 $\delta^{13}C_3 < \delta^{13}C_2$ 的反序现象,乙烷碳同位素值变化范围在 $-27.2\% \sim -28.3\%$ 之间,表现出较轻特征。热模拟实验残余物研究表明,低演化阶段烃类气的产生主要来源于源岩原始可溶有机质的低温热解作用,其碳同位素特征主要反映原始可溶有机质的赋存特征。当模拟温度 $>300^\circ\text{C}$ 时,烃类气来源于源岩干酪根热降解作用。这两种不同演化阶段形成的烃类气,因其形成母源和生成作用具有明显的差异,构成了低演化阶段烃类气与成熟演化阶段烃类气碳同位素特征差异。低演化阶段气态烃主要来源于烃源岩中游离烃类的断裂,其碳-碳键显然主要以 $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$ -键构成,它比由 $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ -构成的碳-碳键键能要低一些,断裂所需能量也要低一些。沉积有机质在低演化阶段发生脱氢 \rightarrow 环化 \rightarrow 芳构化过程,有较多的不饱和烃中间体产生(烯烃、环烯烃等),有机分子结构中由于不饱和双键的存在而将其活化能大为降低。有机立体化学的烯丙基原理表明:与烯键相隔一个单键的 β -碳-碳键由于烯键的存在而易断裂,促使含不饱和双键有机物产生部分低分子气态烃。显然,源岩原始可溶有机质中相对更加富集 ^{12}C ,而干酪根更加富集 ^{13}C 。

3.4 热模拟气态烃碳同位素研究的地质意义

准噶尔盆地南缘独山子油气田天然气产出于上第三系组塔西河组,其组分特征 C_1/C_{1-5} 为 $0.682 \sim 0.829$;齐古油气田下部层位天然气产出于中、上三叠统,天然气 C_1/C_{1-5} 为 $0.974 \sim 0.99^{[7]}$ 。相应的碳同位素特征, $\delta^{13}C_1$ 的变化范围前者在 $-46.46\% \sim -35.47\%$,后者为 $-31.55\% \sim -29.29\%$; $\delta^{13}C_2$ 分布范围前者为 $-26.71\% \sim -26.21\%$,后者为 $-23.03\% \sim -20.60\%^{[1,7,8]}$,其组分特征和碳同位素特征分别表现为湿气和干气特征,亦反映出不同演化阶段形成的天然气存在差异。另外,天然气碳同位素分布多出现反序特征,或表现为 $\delta^{13}C_2 > \delta^{13}C_3$,或表现为 $\delta^{13}C_3 > \delta^{13}C_4$,结合模拟烃类气碳同位素分析,认为主要有两种原因形成,一是不同演化阶段形成的煤型气混源聚集的结果,如齐古油气田下部层

位天然气;二是不同演化阶段形成的煤型气分别聚集藏。

盆地南缘天然气 $\Delta^{13}C_1$ ($\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_1$)与 $\delta^{13}C_1$ 关系表现出明显的线性特征,与模拟烃类气 $\Delta^{13}C_1$ 与 $\delta^{13}C_1$ 关系有较好的一致性(图1)。这一分布特征主要与南缘侏罗系烃源岩赋存状态和热演化阶段有

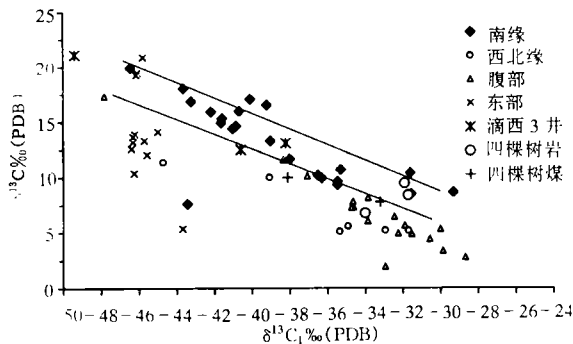


图1 准噶尔盆地天然气 $\Delta^{13}C$ 与 $\delta^{13}C_1$ 关系图

Fig. 1 Diagram showing the relationship of $\Delta\delta^{13}C_1$ and $\delta^{13}C_1$ nature gas in the junggar basin

关。准噶尔盆地南缘在中生代晚期和新生代主要为冲断载荷构造沉降背景,加之后期受喜山构造运动影响抬升,从南缘向昌吉坳陷侏罗系源岩埋深条件变化很大,热演化程度由低到高, R_o 值从 0.45% 到 $>2.0\%$ 。在成气聚集过程中,不同演化阶段的天然气在南缘富集。

参 考 文 献

- 1 宋岩. 准噶尔盆地天然气聚集区带地质特征[M]. 北京:石油工业出版社,1995. 23~48.
- 2 徐永昌,沈平,刘文汇等. 天然气成因理论及应用[M]. 北京:科学出版社,1994. 195~210.
- 3 王屿涛,蒋少斌. 准噶尔盆地天然气垂向运移特征及成因分析[J]. 沉积学报,1997,12(15):70~74.
- 4 戴金星,王庭斌,宋岩等. 中国大中型天然气田形成条件与分布规律[M]. 北京:地质出版社,1992. 32~40.
- 5 戴金星. 天然气碳氢同位素特征和各类天然气鉴别[J]. 天然气地球科学,1993,13(2):1~40.
- 6 张士亚,周谨. 我国天然气的成因分类[A]. 石油与天然气地质文集(第4集),中国天然气地质研究[C]. 北京:地质出版社,1994. 27~42.
- 7 沈平,徐永昌,王先彬等. 气源岩和天然气地球化学特征及成气机理研究[M]. 兰州:甘肃科学技术出版社,1991. 117~123.
- 8 范光华. 准噶尔盆地天然气赋存形成及气藏类型[J]. 天然气工业,1990,10(2):7~12.

Thermal Simulation Research of Partial Opposites Sequence of Carbon Isotope and Ethane Carbon Isotope of Gases

ZHENG Jian-jing JI Li-ming MENG Qian-xiang

(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract

Through research of gaseous hydrocarbon geochemistry of thermal simulating experiment and productive gaseous matter of nature evolution process from coal-measure source rocks, author think changeable of methane carbon isotope ($\delta^{13}\text{C}_1$) are been from light to weight along with add of degrees in course thermal evolution of coal-measure source rocks. The changeable range of ethane carbon isotope ($\delta^{13}\text{C}_2$) are rather narrow from -28.3‰ to -20‰ (PDB). $\delta^{13}\text{C}_2$ value were $-28\text{‰} \pm (R_o = 0.45\% \sim 0.65\%)$ in the lower thermal evolution stage of coal-measure source rocks, when the rocks were getting into mainly hydrocarbon-generating stages ($R_o = 0.6\% \sim 1.5\%$) $\delta^{13}\text{C}_2$ value of the gases are generally distributed $-26\text{‰} \sim -23\text{‰}$, along with going a step further thermal evolution of the rocks, ethane carbon isotope were gradually got weight and $\delta^{13}\text{C}_2$ value not generally large than -20‰ .

It is not the only characteristics of mixed-source gathered of differentially stems from gases that partial opposites sequence of the carbon isotope, on condition that specified styles of organisms, hydrocarbon source rocks have to form for its oneself evolution. On the lower evolution stages of the rocks, it is mainly may decided by organic mother-source that gaseous hydrocarbon carbon isotope are occurred features of partial opposites sequence and ethane carbon isotope value relatively lower, the features are related to geochemical compositions of primary soluble organic matter.

Key words coal-type gas thermal simulation carbon isotope