

文章编号: 1000-0550(2004)增刊-0027-06

# 天然气气—源对比的地球化学研究<sup>①</sup>

刘文汇 张殿伟 王晓锋 南青云

(中国科学院兰州地质所气体地球化学重点实验室 兰州 730000)

**摘要** 气—源对比是天然气勘探开发和油气理论研究的重要课题,同位素地球化学是气—源对比的重要手段,尤其是碳、氢稳定同位素和稀有气体同位素已经被广泛应用于烃源岩、母质环境、源岩热演化程度、成藏过程和天然气混源判识,系统的介绍了利用碳、氢以及稀有气体同位素判识天然气成因来源,利用甲烷碳同位素与源岩热演化程度数学模式进行气源追索,利用甲烷氢同位素及其空间分布判识母质环境和成藏过程,利用稀有气体同位素判识是否深部来源气体并利用其年代积累效应进行气—源对比等方法。

**关键词** 气—源对比 碳氢同位素 稀有气体同位素 烃源岩 母质环境

**第一作者简介** 刘文汇 男 1957 年出生 研究员 油气地球化学

**中图分类号** P593 **文献标识码** A

## 1 引言

天然气的气—源对比主要是指根据某一天然气的地球化学特征,用各种参数、多种途径去追溯该气体在研究区域可能的源岩层。天然气作为自然产出的一种矿产类型,其形成过程具有“多源复合、多阶连续”的特点<sup>[1]</sup>,形成后的运移过程又属于多相态运移的特点,基于以上原因在现有已发现的气藏中除来源比较单一的天然气藏外,混源(或复合)气藏非常普遍,并占有重要比例。在自然界,天然气的混合(或复合)成因是绝对的,而单一来源是相对的,复合气的气—源对比是建立在对单一来源天然气的对比研究之上的。

在天然气地球化学研究中,气态烃的碳、氢同位素蕴涵着丰富的母质来源及母质和产物所经历的地质、地球化学历程的信息。同位素母质继承效应和地质历史中生物化学、物理作用所导致的同位素分馏效应均在碳、氢同位素中有所体现,这是稳定同位素地球化学示踪的理论基础,稀有气体又被称作惰性气体,由于其地球化学特征上的惰性、低丰度、易运移等特点,使稀有气体成为地学研究中的一种非常有效的示踪手段。在判识烃源岩年代、母质环境,尤其是在是否有深部物质参与上均能提供重要证据;轻烃和生物标志化合物是天然气、原油及沉积岩石中烃类的重要组成部分,它们于含油气盆地油岩体系中的普遍存在及其所包含的可反映沉积环境、母质类型、成熟度及烃类运移等的丰富信息,使之成为油气源对比的重要手段之一。本文主要从天然气碳、氢同位素和稀有气体角度对烃源岩特

征和成藏过程等问题进行了地球化学判识。

## 2 烃源岩的地球化学判识

### 2.1 利用碳同位素组成判识烃源岩类型

研究表明<sup>[2]</sup>煤系有机质相对于腐泥型有机质常富集<sup>13</sup>C,煤总体的  $\delta^{13}\text{C}$  值在  $-24\% \pm 1\%$  之间,煤系分散有机质的  $\delta^{13}\text{C}$  值一般都大于  $-26\% \sim -27\%$ 。而腐泥型有机质则一般相对富集<sup>12</sup>C, $\delta^{13}\text{C}$  值多小于  $-28\%$ 。研究相同演化阶段的煤型气和油型气对应的乙烷的碳同位素组成,就会发现油型气较煤型气明显地富集<sup>12</sup>C。由此说明干酪根中的碳同位素具有很强的遗传性,可以传递给它们所生成的天然气,特别是传递给天然气中的乙烷,因此,乙烷的碳同位素被广泛的应用于有机成因气两大亚类的划分依据<sup>[3]</sup>。许多学者的研究认为,以  $\delta^{13}\text{C}_2 > -28\%$  为分界点,可将天然气划分为煤型气和油型气,即  $\delta^{13}\text{C}_2 > -28\%$  的天然气与煤型气相关, $\delta^{13}\text{C}_2 < -28\%$  天然气与油型气相关<sup>[4,5]</sup>。

### 2.2 稀有气体同位素组成判识烃源岩年代

利用氩同位素<sup>36</sup>Ar、<sup>40</sup>Ar 丰度比的变化可初步确定天然气源岩的年代。因为天然气中氩普遍由空气氩和放射性成因氩组成。<sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar 比值代表的是一个气样总氩量中空气和放射性氩的相对浓度。大气氩的表征值为 295.5。天然气中的氩主要来源于<sup>40</sup>K 的蜕变。源岩年代愈老,岩石中<sup>40</sup>K 形成<sup>40</sup>Ar 愈多。当岩石脱气时,<sup>40</sup>Ar 进入油气水中,年轻源岩生成天然气所获<sup>40</sup>Ar 少,而老源岩生成天然气中所获<sup>40</sup>Ar 多,即稀有气体氩具有年代积累效应<sup>[6]</sup>。稀有气体氩在没有深部物质参

①国家“973”项目(2001CB209100)资助  
收稿日期:2003-12-17

与的情况下,也具有年代积累效应,随源岩年代增加, $^3\text{He}/^4\text{He}$  比值具有降低的趋势。因此徐永昌等<sup>[7]</sup>提出了用氦、氩同位素估计气藏年龄的公式:

$$\text{氩同位素法 } t = 530 \lg(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}) - 1323 (\text{Ma}) \\ n = 158, r = 0.911$$

$$\text{氦同位素法 } t = -531 \lg(^3\text{He}/^4\text{He}) - 1959 (\text{Ma}) \\ n = 90, r = 0.762$$

式中: $t$  为烃源岩时代,氩、氦同位素丰度比均为气样实测值。

由于天然气中氦、氩影响因素较多,包括作为源岩的岩石中放射性母体、U、Th、K 的丰度,盆地的构造运动频度、地温梯度、岩浆活动的参与与否等均有一定影响<sup>[8]</sup>。因此,在利用氩同位素和源岩年代积累效应进行气—源对比时,一定要结合地质背景,才能得到符合地质实际的结论。

### 3 母质环境的地球化学判识

#### 3.1 烷烃气氢同位素组成

目前对天然气氢同位素的研究,主要研究烷烃气中的氢同位素,绝大部分是研究有机成因烷烃气的氢同位素,特别是对甲烷中氢同位素研究得较多。对甲烷氢同位素研究表明,甲烷氢同位素组成主体取决于古沉积介质的盐度,随盐度增大甲烷中氘的浓度增大。有机质的热演化程度对氢同位素值也有影响,在低演化阶段可观察到随成熟度增加,甲烷中氘浓度增大的趋势。烷烃气氢同位素在天然气气—源对比研究中不如碳同位素运用广泛,但其蕴涵的母质环境信息,在气—源对比中具有特定的意义。Schoell<sup>[9]</sup>提出,生物气甲烷的氢同位素组成受沉积水介质的影响,淡水环境高 H, 盐水环境富 D, 并以  $\delta\text{D}_{\text{CH}_4} = -190\%$  为界划分海相和陆相形成的生物甲烷的界限。沈平等<sup>[10]</sup>根据我国大量天然气甲烷氢同位素组成与源岩沉积环境的关系研究,确定在我国地质背景下,陆相盆地生成的生物甲烷的  $\delta\text{D}$  值在  $-225\% \sim -158\%$  之间,其中海陆交互的半咸水环境中生成的甲烷,  $\delta\text{D}$  值亦重于  $-190\%$ , 而湖相,沼泽相的淡、微咸水环境生成的甲烷,  $\delta\text{D}$  值一般小于  $-200\%$ 。

不同沉积环境产出的天然气,从淡水—微咸水到海水,其氢同位素值有明显变重趋势,反映了氢同位素的变化不仅与母质有关,更重要的是与沉积介质有关。油型气和煤型气的甲烷氢同位素  $\delta\text{D}$  值从湖相的淡水—微咸水到半咸水—海相沉积环境同样具有渐次变重的变化趋势(表 1)。天然气的重烃( $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ )的氢同位素组成与源岩的沉积环境的关系更为密切。淡水湖沼相生成的天然气  $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$  相对富集轻的氢同位素 H, 而

海相环境生成的天然气则相对富集重的氢同位素 D。

烷烃的氢同位素首先受控于沉积环境,其次才是成熟度的影响。而母质的干酪根类型对烷烃气氢同位素影响不大。甲烷的氢同位素组成与气源岩的热演化程度具有较好的线性关系,既随有机质热演化程度的增高,甲烷有富集重氢同位素 D 的趋势,Schoell<sup>[9]</sup> 回归出  $\text{D}_{\text{CH}_4} - R_0$  的方程式,即:

$$\delta\text{D}_{\text{CH}_4} = 35.5 \log R_0 - 152 (\%)$$

但是这种随成熟度增大的趋势和碳同位素的变化机制有所区别,主要是因为外来氢的参与,而这种外来氢的同位素组成可能对天然气的氢同位素组成起到关键的作用。

#### 3.2 氩同位素组成与母质环境

天然气中的氩同位素组成在一定程度上反映了天然气形成的母质环境,这种反映主要体现在不同母质环境下烃源岩中 $^{40}\text{Ar}$  母体元素 K 含量的差异,天然气中的氩同位素主要由两部分组成:由 $^{40}\text{K}$  放射衰变形成的 $^{40}\text{Ar}$  以及空气中的氩溶入地表水后,在源岩沉积演化过程中,与其他气体(烃类气体、氮、二氧化碳等)一起克服岩石静水压力,成为气相一并运移进入气藏的部分。进入气藏中的空气 Ar, 以 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 295.5$  为表征值,并保持不变。天然气中的 $^{40}\text{Ar}$  主要为 $^{40}\text{K}$  放射衰变形成的 $^{40}\text{Ar}$  和空气 Ar 中的 $^{40}\text{Ar}$  组成,因此,不同母质环境所形成的源岩,由于母体元素 $^{40}\text{K}$  丰度的不同而造成 $^{40}\text{Ar}$  的变化,最终反映在天然气中稀有气体氩的同位素 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  比值上。相对同一时代源岩,泥质岩中 $^{40}\text{K}$  丰度普遍含量较高,世界页岩平均钾含量为  $3.24\%$ <sup>[14]</sup>, 因此相应的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  比值较高,而煤岩和碳酸盐岩 $^{40}\text{K}$  丰度普遍含量较低,分别为  $0.214\%$  和  $0.33\%$ <sup>[14]</sup>, 相应的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  比值较低。因此,来源于同一时代烃源岩的天然气,可通过 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  比值来判断母质来源。

### 4 源岩热演化程度的地球化学判识

#### 4.1 甲烷碳同位素组成

天然气烷烃气的碳同位素组成特征主要受控于成气母质的同位素组成和在此基础上地质历史中生物、化学、物理作用所造成的同位素分馏,其中天然气中甲烷碳同位素组成则主要反映了天然气源岩的热演化程度。 $\delta^{13}\text{C}_1 - R_0$ 。数学模式是判识天然气演化程度最有效的方法之一。利用 $\delta^{13}\text{C}_1 - R_0$  关系追索气源岩方法的理论基础为: $^{12}\text{C} - ^{12}\text{C}$  键能比 $^{13}\text{C} - ^{12}\text{C}$  键能小,故烃源岩中作为成气母质的有机碳的化合物或干酪根,在温度低的成气阶段,首先并主要是 $^{12}\text{C}$  易从成气母质分离出来参与形成烷烃气,因此,低温阶段形成烷烃气的 $\delta^{13}\text{C}$

表 1 不同沉积盆地中甲烷 D 值对比表

Table 1 Comparison of  $D_{CH_4}$  from different sedimentary basins

盆地名称	气源岩沉积环境	低成熟度阶段	成熟度阶段	高成熟度阶段
辽河盆地 <sup>①</sup>	陆相淡水湖泊	-263‰~-225‰	-243‰~-204‰	-220‰~-190‰
苏北盆地 <sup>②</sup>	遭受海侵的湖泊	-240‰~-210‰	-210‰~-185‰	-185‰~-150‰
塔里木盆地 <sup>③</sup>	海相		-195‰~-144‰	

①王万春等,1988<sup>[11]</sup>;②费富安等,1991<sup>[12]</sup>;③陈贱发等,1991<sup>[13]</sup>。

表 2 不同作者对煤型气  $\delta^{13}C_1$  与  $R_o$  关系式中系数的选取Table 2 Coefficients used in formula of  $\delta^{13}C_1$  and  $R_o$  selected by different authors on coal-type gas

气体类型	序号	作者	年代	斜率 a	截距 b	备注
煤型	1	Stahl <sup>[15]</sup>	1977	8.60	-28.00	德国北部 ( $R_o > 0.5\%$ )
	2	Schoell <sup>[16]</sup>	1983	15.0	-35.00	北美
	3	徐永昌 <sup>[17]</sup>	1985	8.64	-32.80	东濮拗陷 ( $R_o > 0.6\%$ )
	4	戴金星 <sup>[18]</sup>	1987	14.12	-34.39	全国
	5	徐永昌等 <sup>[1]</sup>	1990	49.56	-34.48	辽河盆地 ( $R_o = 0.3\% \sim 1.3\%$ )
	6	沈平等 <sup>[19]</sup>	1991	40.49	-34.0	全国 ( $R_o > 0.3\%$ )
	7	刘文汇等 <sup>[20]</sup>	1999	48.77	34.1	$R_o < 0.8\% \sim 1.0\%$ (煤型气两阶段模式)
油型				22.42	34.8	$R_o > 0.8\%$
	7	Stahl <sup>[15]</sup>	1977	14.81	-41.0	北美等 ( $R_o > 0.5\%$ )
	8	戴金星 <sup>[18]</sup>	1987	15.8	-42.2	全国
	9	徐永昌等 <sup>[1]</sup>	1990	22.4	-39.9	辽河盆地 ( $R_o = 0.3\% \sim 1.3\%$ )
	10	沈平等 <sup>[19]</sup>	1991	21.72	-43.31	全国 ( $R_o > 0.3\%$ )

就较轻。

随着成气温度逐渐增高,作用于成气母质的热能也日益增大,于是键能较大的 $^{13}C$ 从成气母质分离出来逐渐增多,这就是致使烷烃气的 $\delta^{13}C$ 值随成熟度增大而增加的原因。通过对成气理论和地质实例的研究证实了演化程度与天然气碳同位素组成之间的关系可以用 $\delta^{13}C_1(\%) = a \times \log(R_o) - b$ 表示,表2列举了不同作者在不同时期,针对不同地质背景所得到的 $\delta^{13}C_1 - R_o$ 数学模式系数:

之所以形成多种 $\delta^{13}C_1 - R_o$ 数学模式并存,而且具有一定差异的现状<sup>[1,10,21~23]</sup>,主要是由于各种模式所回归数据的地质背景的差异造成的,母质类型,显微组分,以及成气演化过程种种因素共同制约了数学模式系数的选取。Stahl等<sup>[15]</sup>用来回归的资料主要是德国北部和得克萨斯中生界以前油气源岩形成的天然气,且主要为海相沉积的含油气盆地,其煤型气演化曲线回归主要用石炭系 $R_o > 0.5\%$ 的天然气资料,是聚煤盆地曾经抬升、剥蚀、再次沉降,二次成气的例子。戴金星等<sup>[18]</sup>通过对松辽、渤海湾、鄂尔多斯、四川、准噶尔、塔里木、楚雄、琼东南与东海9个盆地及14个煤矿所取的202个气样的研究,取得的 $\delta^{13}C_1 - R_o$ 数学模式<sup>[24,25]</sup>,则是我国地质背景下的一个综合反映;徐永昌等<sup>[1]</sup>在对辽河盆地、苏北盆地等地区天然气进行研究时,提出生物—热催化过渡带气这一新的天然气成因类型,并基于有机质低演化阶段 $\delta^{13}C_1 - R_o$ 相关的资

料回归出适应于低演化阶段的 $\delta^{13}C_1 - R_o$ 数学模式,是对我国地质背景下 $\delta^{13}C_1 - R_o$ 数学模式的一个重要补充。煤型气两阶段模式是刘文汇等<sup>[20]</sup>分析和搜集我国10个含煤型气盆地从低演化阶段到高演化阶段106个煤型气的 $\delta^{13}C_1$ 值与其相应源岩 $R_o$ 值分析资料,进行系统分析得到的,并指出煤型气 $\delta^{13}C_1$ 与 $R_o$ 之间明显存在二阶段分布特征的理论基础为腐殖型有机质在低演化阶段以富 $^{12}C$ 的脂肪链断裂脱落为主,而中高演化阶段发生富 $^{13}C$ 的芳环缩聚成烃。 $\delta^{13}C_1 - R_o$ 数学模式是进行气—源对比的重要手段之一,但在运用其进行气源对比时要注意,首先要选择与研究区域具有相似地质背景的 $\delta^{13}C_1 - R_o$ 数学模式;其次气—源对比的对象必须是单一成因来源的天然气。我们在运用以上 $\delta^{13}C_1 - R_o$ 关系式进行气源岩追索时,首先是以所研究的天然气为同一母质,在同一营力的作用下聚集成藏的天然气为前提的,而非混源或同源不同成熟度的天然气所混合而成的天然气。

#### 4.2 氦同位素与热流

大地热流是地球内热在地表的直接显示,主要由地壳中放射性物质生成的热和来自上地幔的热组成。天然气中 $^3He/^4He$ 值与地壳中放射性物质,地热场和幔源热有关,是大地热流的间接反映。氦同位素对幔源物质具有很高的灵敏度,当天然气中混入地幔氦时,表现为 $^3He/^4He$ 值大于 $1.4 \times 10^{-6}(R_o)$ ,我国东部上地幔隆起较高的地区或古火山附近,火山活动强烈,地壳拉

伸减薄幅度大,深大断裂发育,部分至今仍连通地幔,地热场温度高,而我国中、西部主要发育稳定和次稳定克拉通盆地,只在盆地边缘构造活动明显,因此地热场温度低。这种特征也表现在氦同位素上,我国东部裂谷构造活动区大地热流值一般较高,基本在  $70 \text{ mWm}^{-2}$  以上,而该区的氦同位素值分布在  $10^{-6}$  量级,中部克拉通构造稳定区,大地热流值在  $32 \sim 47 \text{ mWm}^{-2}$  范围内,稀有气体氦的同位素分布在  $10^{-9} \sim 10^{-8}$  量级之间,西部次稳定区大地热流值为  $42 \sim 66 \text{ mWm}^{-2}$ ,而对应的氦同位素值在  $10^{-7} \sim 10^{-8}$  量级<sup>[6]</sup>。这种盆地热流的差异直接影响到油气盆地源岩热演化程度以及油气的形成与演化,而稀有气体氦则是这种差异的间接体现。

## 5 天然气成藏过程的地球化学判识

### 5.1 碳、氢同位素的空间分布

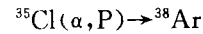
天然气的生成具有阶段性,不同演化阶段形成的天然气的地球化学性质不同,构造的演化与圈闭的形成同样具有阶段性,因此在不同阶段形成的圈闭可捕获不同演化阶段的天然气,两种因素在空间、时间上的不同组合,就形成了天然气碳同位素在空间上不同的分布特点<sup>[26]</sup>。源岩早期生成的天然气及形成的气藏可能由于后期构造活动散失或转移,造成部分圈闭只捕获了源岩早期形成的具有较轻碳同位素的天然气,而部分圈闭则仅仅捕获了晚期生成的碳同位素较重的天然气。Chung<sup>[27]</sup>及 Mlodye<sup>[28]</sup>等提出了天然气瞬时聚集与累积聚集的概念。累积聚集指圈闭从源岩开始生成天然气,就连续不断地聚集天然气,这种情况只出现在稳定或构造活动很少的地区;而瞬时聚集是指源岩演化到某一阶段后圈闭才开始聚集天然气,之前形成的天然气未直接被圈闭捕获。天然气瞬时聚集与累积聚集概念说明天然气中碳、氢同位素在空间上的分布受成藏过程的控制。反之,利用碳、氢同位素的空间分布也能表现天然气的成藏过程。

天然气藏的形成是一个动态过程,过程中的同位素组成变化不断发生变化。只有在气源岩对气藏的供气量大于气藏扩散损失量并达到某种动态平衡时形成的天然气藏,气藏中的气体才体现主源岩、主成气阶段供给气体的特征,在未达到动态平衡的情况下,获得的碳、氢同位素就会出现较大的差异。在自然界,当一个气藏气源枯竭,扩散量大于气源补给量甚至可以使一个有机成因气藏的烃类气体碳同位素值显示出无机成因气的特征,即  $\delta^{13}\text{C}_1 > -20\%$ ,并可能形成甲烷同系物  $\delta^{13}\text{C}$  值的反序列。

### 5.2 $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 示踪运聚方式的应用

稀有气体中  $^{36}\text{Ar}$  主要是空气成因,天然气中  $^{36}\text{Ar}$

是沉积时气水交换处于平衡状态,大气氩溶入地表水中的部分,其后进入埋藏,在源岩沉积演化过程中,氩和其他气体(烃类气体、氮、二氧化碳)一起克服岩石静水压力,成为气相一并运移进入气藏。而  $^{38}\text{Ar}$  的来源为单一的核反应成因,其形成过程可以表示为:



其中  $^{38}\text{Ar}$  的母体  $^{35}\text{Cl}$  在自然界丰度较高,元素 Cl 有两个同位素  $^{35}\text{Cl}$  和  $^{37}\text{Cl}$ ,其中  $^{35}\text{Cl}$  在 Cl 中的丰度为 75.53%。Cl 大部分以氯离子或络阴离子形式广泛的分布在各类岩石中,在石盐和钾盐中可以达到 60%~47%,在硅酸盐矿物,特别是在层状硅酸盐矿物中与 OH-类质同象而存在于矿物中,在矿物的气-液包裹体中含量较高。在火山活动地带岩浆期的气成-热液作用中 Cl 可以得到进一步的集中。因此,地壳沉积层及地壳的 Cl 元素分布是广泛的。 $^{35}\text{Cl}$  核衰变反应形成  $^{38}\text{Ar}$  的另一个必要条件是具有  $\alpha$  离子,而在沉积壳层,  $\alpha$  离子则来自于 U、Th 等放射性元素。铀和钍在各圈层的分布清楚地表明,地球中 U、Th 是向外迁移的,集中在地球的壳层<sup>[29]</sup>。U<sup>4+</sup> 和 Th<sup>4+</sup> 的等价类质同象十分普遍,但仅出现在高演化和还原条件下,在低演化和氧化条件下, U<sup>4+</sup> 转变为 U<sup>6+</sup>,与 Th 分离。自然界中 U<sup>6+</sup> 和 U<sup>4+</sup> 相互转化是 U 元素主要地球化学特征。U<sup>6+</sup> 在自然界存在通常不是简单阳离子,而是以特殊络合物阳离子(UO<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>形式出现。沉积层中 U 和 Th 都很分散,各沉积层中,铀的主要地球化学特征是和有机物密切相关,也与铁硫化物有关,但在煤中含量很低。与 U 相比, Th 变化趋向富集于页岩中,但在生物和生物成因物质中基本不含钍。热液作用中 U 可以高度富集,在深部缺氧条件下, U 不能形成(UO<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>,而只能以 U<sup>4+</sup>形式形成 UF<sub>4</sub> 和 UCl<sub>4</sub>, U 的卤化物易溶解、挥发以上特征有利于运移。

纵观地质过程中可形成  $^{38}\text{Ar}$  气体同位素物质的空间分布,可以发现,在富含 Cl 元素的物质中,大部分不含或少含放射性元素,如石盐、钾盐等,而富含放射性元素的地质体中, Cl 的丰度又相对低,如沉积有机质等。而两者同时相对富集,直接形成化合物且具有相互作用的地质空间,是在深部缺氧有热液作用的还原环境下。这时, U、Th 与 Cl 形成 UCl<sub>4</sub>,在其结合的条件下,可以按核反应方式形成  $^{38}\text{Ar}$ 。在该核反应过程中,产物为气态的  $^{38}\text{Ar}$ ,因此产物的活动受气体运移规律控制。如果有其他动力条件,比如较大的断裂,气态  $^{38}\text{Ar}$  会与挥发性物质共同迁移。尽管在其它条件下也有可能产生  $^{38}\text{Ar}$  气,但与  $^{40}\text{Ar}$ 、 $^{36}\text{Ar}$  相同,如果没有二次运移的动力条件,则无法进入到目前我们获得的气体产物之中。因此,自然核反应形成的  $^{38}\text{Ar}$  在天然气

中富集应该主要与深部缺氧流体存在,且有挥发份运移的地质条件——大断裂有关。简言之,气藏中 $^{38}\text{Ar}$ 的丰富程度表明了气藏的运聚过程是否与大规模断裂有关。

## 6 混源气的判识指标

### 6.1 烷烃气系列碳、氢同位素

天然气的烷烃系列碳同位素是指天然气中甲、乙、丙、丁烷同位素组成之关系。由于烃类气体的碳同位素组成由C—C键断裂过程的动力学分馏效应控制,即有机质大分子在演化过程中, $^{12}\text{C}$ — $^{12}\text{C}$ 键较 $^{12}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$ 键、 $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$ 键更容易断裂,结果是产生同位素较轻的气态烃,以上过程不受同位素平衡效应的影响<sup>[27]</sup>,在假定气态烃由有机质不可逆热断裂解所形成的前提下,Chung等<sup>[27]</sup>推导出气态烃碳同位素比值与其碳原子倒数之间的关系式:

$$\delta^{13}\text{C}_n = 1/n(\delta^{13}\text{C}_p - \delta^{13}\text{C}_m) + \delta^{13}\text{C}_p (\%)$$

即:如果 $\text{C}_p$ 中同位素组成均一,且由单一的外生热解营力作用,则 $\delta^{13}\text{C}_n$ 与 $1/n$ 之间为线性关系,斜率为 $(\delta^{13}\text{C}_p - \delta^{13}\text{C}_m)$ ,代表演化过程中同位素分馏,截距为 $\delta^{13}\text{C}_p (\%)$ ,代表成气最大碎片的碳同位素组成<sup>[30]</sup>。由于天然气的生成是在一个半封闭、半开放体系中进行的,干酪根及原生可溶有机质形成的液态物和气态物在形成过程中存在着非完全性排出,从而使得累积和瞬间模型仅能反映天然气在生成、运移和聚集成藏中的一种理想模式,所以大量的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 和 $1/n$ 的关系表现出为准线性,有机成因的同源天然气具有 $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$ 的分布规律。烷烃系列碳同位素的局部倒转在我国各含油气盆地普遍存在。一般有以下原因:①天然气的散失使得富集 $^{12}\text{C}$ 的组分先散失,而残留组分的天然气富集 $^{13}\text{C}$ ;②不同成熟度天然气和不同成因类型天然气的混合造成部分倒转;③无机成因天然气的混入<sup>[21]</sup>;④在高温、高压条件下,烃类气体易发生碳同位素倒转<sup>[31]</sup>;⑤硫酸盐热还原造成烃类气体轻同位素损失<sup>[32]</sup>。在实际地质过程中发现烷烃系列碳同位素的非线性现象,应结合地质实际确定其原因。

天然气中烷烃气的氢同位素组成同样具有这种趋势,称之为正常氢同位素序列,即 $\delta\text{D}_1 < \delta\text{D}_2 < \delta\text{D}_3 < \delta\text{D}_4$ 。无论是煤型气还是油型气,都具有这种趋势。当烷烃气受到次生变化或改造时,烷烃气的氢同位素组成序列会发生改变, $\delta\text{D}_1 < \delta\text{D}_2 < \delta\text{D}_3 < \delta\text{D}_4$ 规律往往遭到破坏,出现氢同位素系列的倒转。引起氢同位素倒转的原因主要有两个:第一,烷烃气受到细菌氧化的次生改造;第二,煤型气和油型气的混合。

### 6.2 氦、氩同位素组成与幔源混入

现有研究主要集中在轻稀有气体氦、氩的同位素地球化学特征上,稀有气体氦的同位素 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值是判识含氦地质体来源地幔、地壳或大气的重要指标,其响应的表征值为 $1.1 \times 10^{-5}$ , $n \times 10^{-8}$ 和 $1.4 \times 10^{-6}$ 。由于在地层天然气中几乎不存在绝对的地幔稀有气体和大气的聚集。因此,天然气中的稀有气体更多的是壳源或壳—幔二元混合型。当天然气中 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值大于 $1.4 \times 10^{-6}$ 时,就认为有幔源稀有气体的混入<sup>[6]</sup>。幔源气体的混入需要一定的地质条件,包括构造运动,深大断裂提供通道和岩浆活动等。幔源气体不仅有高的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值,而且具有高的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 值,因此,幔源挥发份的加入,使得天然气中氦、氩同位素组成相应增大。鉴于这些特征, $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值就成为区分天然气中是否有幔源挥发份加入的重要指标。

## 7 结语

由于天然气组分单一,可供选择指标较少等原因,利用天然气地球化学特征进行气源对比主要建立在大量天然气分析资料的基础上,总结出不同类型天然气地球化学特征的判识指标,然后根据研究区的天然气性质解决天然气源岩的类型、演化程度和成藏过程等问题。由于天然气形成和成藏过程的复杂性,必须在运用以上方法的同时结合地质背景和其它地球化学指标或利用建立数学模型等方法恢复天然气与其母源的关系。例如:利用碳、氢同位素判断天然气成熟度的经验模型由于缺乏深层次的理化本质的剖析,从而出现一些不足,如对不同盆地的适应性差,同一数据的多解性等;因此在气源对比过程中应对各套烃源岩在不同演化阶段生成的气态烃特征进行详细剖析的基础上,确定天然气的成熟度,并进行气—源对比,在此过程中还应考虑天然气的动态成藏过程对天然气地球化学特征的影响。因此天然气的气—源对比是一个在实际地质背景下,各种手段综合运用,动态对比的过程。

### 参考文献(References)

- 徐永昌. 天然气成因理论及应用. 北京: 科学出版社, 1994
- 傅家谟, 刘德汉, 盛国英. 煤成烃地球化学. 北京: 科学出版社, 1992
- 刚文哲, 高岗, 郝石生, 等. 论乙烷碳同位素在天然气成因类型研究中的应用. 石油实验地质, 1997, 19(2): 164~167
- 张士亚, 邵建军, 蒋泰然. 利用甲、乙烷碳同位素判别天然气类型的一种新方法. 石油天然气地质文集. 第一集《中国煤成气研究》地矿部石油地质所编. 北京: 地质出版社, 1998
- 徐永昌, 沈平, 刘全有. “西气东输”探明天然气的地球化学特征及资源潜势. 沉积学报, 2002, 20(3): 447~455
- 徐永昌, 沈平, 刘文汇, 等. 天然气中稀有气体地球化学. 北京: 科

- 学出版社,1998
- 7 徐永昌,王先彬,吴仁铭,等. 天然气中稀有气体同位素. 地球化学,1979,(4):271~282
  - 8 刘文汇,徐永昌. 天然气中氩与源岩、储层钾、氩之关系,中国科学院兰州地质研究所生物气体地球化学开放实验室研究年报. 兰州:甘肃科学技术出版社,1986.191~200
  - 9 Schoell M. The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986,44: 649~661
  - 10 沈平,申歧祥,王先彬,等. 气态烃同位素组成特征及煤型气判别. 中国科学,1987,B辑(6):647~656
  - 11 王万春,刘文汇,徐永昌,等. 辽河盆地天然气地球化学特征. 中国科学院兰州地质研究所生物气体地球化学开放研究实验室研究年报(1987). 北京:科学出版社,1988.63~81
  - 12 费富安,罗继坤. 苏北地区天然气地球化学特征及成因. 中国科学院兰州地质研究所生物气体地球化学开放研究实验室研究年报(1988-1989). 北京:科学出版社,1991.63~81
  - 13 陈践发,沈平. 塔里木盆地天然气同位素地球化学特征及气源初探. 中国科学院兰州地质研究所生物气体地球化学开放研究实验室研究年报(1988-1989). 北京:科学出版社,1991.119~124
  - 14 刘文汇,徐永昌. 沉积岩中氩分布与天然气氩同位素. 沉积学报,1992,10(3):83~92
  - 16 Schoell M. Genetic characterization of natural gas. *AAPG Bulletin*, 1983, 67:2225~2238
  - 17 徐永昌,沈平. 中原-华北油气区“煤型气”地球化学特征初探. 沉积学报,1985,3(2):37~46
  - 18 戴金星,戚厚发. 鉴别煤成气和油型气等指标的初步探讨. 石油学报,1985,6(2):31~38
  - 19 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. 兰州:甘肃科学技术出版社,1991.1~248
  - 19 刘文汇,徐永昌. 煤型气碳同位素演化二阶段分馏模式及机理. 地球化学,1999,28(4):359~366
  - 20 戴金星. 近十年来我国天然气勘探取得重要进展. 天然气地球科学,1990,1:1~3
  - 21 Galimov E M. Sources and Mechanisms of Formation of Gaseous Hydrocarbons in sedimentary Rock. *Chemical Geology*, 1988,71: 77~96
  - 22 Choell M. The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44: 649~662
  - 23 戴金星. 天然气地质和地球化学论文集(卷一). 北京:石油工业出版社,2000.162~171
  - 24 戴金星. 天然气地质和地球化学论文集(卷二). 北京:石油工业出版社,2000.190~228
  - 25 陈世加,付晓文,沈绍国,等. 天然气分步捕获原理及在成藏研究中的作用. 西南石油学院学报,2001,23(5):4~8
  - 26 Chung H M. Origin of gaseous hydrocarbons in subsurface environments: Theoretical considerations of carbon isotope. *Chemical Geology*, 1988,71:71~103
  - 27 Mlodye A. Rooney modeling tetrogenic gas generation using carbon isotope ratios of natural gas hydrocarbons. *Chemical Geology*, 1995,126:219~232
  - 28 刘英俊,曹励明,李兆麟,等. 元素地球化学. 北京:科学出版社,1984.1~548
  - 29 王昌桂,程克明,徐永昌,等. 吐哈盆地侏罗系煤成烃地球化学. 北京:科学出版社,1998.197~207
  - 30 Du Jianguo, Jin Zhijun, Xie Hongsen, *et al.* Stable carbon isotope composition of gaseous hydrocarbons produced from high pressure and high temperature pyrolysis of lignite. *Organic geochemistry*, 2003,34:97~104
  - 31 Galimov E M, Rabbani A R. Geochemical characteristic and origin of natural gas in southern Iran. *Geochemistry International*, 2001, 39(8):780~792

## Geochemistry Study on Gas-source Correlation of Natural Gas

LIU Wen-hui ZHANG Dian-wei WANG Xiao-feng NAN Qing-yun

(Key Laboratory of Gas Geochemistry, Lanzhou Institute of Geology, CAS, Lanzhou 730000)

**Abstract** Gas-source correlation is an important task for natural gas exploration and oil-gas theoretic research. Isotopic geochemistry is an effective means for gas-source contrast, especially carbon and hydrogen isotopes, which have been widely used to trace source rocks, to identify the deposit conditions of parent substance, to calculate the evolution stage of source rocks and the process of reservoirs forming, and to estimate mixed gas. In this paper we summarize some methods, that is, to trace the source rocks of natural gas by using carbon hydrogen and rare gas isotopic character; to trace gas source by using the mathematic model of methane and evolution stage; to identify the deposit conditions of parent substance and the process of reservoirs forming by using the hydrogen isotopic character of methane; to identify the possible source of deep area by using rare gas isotopic character and to calculate the mixing ratio by using the function of time-accumulation-emotion.

**Key words** gas-source correlation, carbon-hydrogen isotopes, rare-gas isotopes, source rock, parents substance conditions