

文章编号: 1001- 6112(2004)06- 0585- 05

碳同位素组成异常的天然气成因探讨

——以辽河拗陷东部凹陷为例

孟卫工^{1,2}

(1. 西南石油学院 勘探环境与资源学院, 四川 成都 610500; 2. 中国石油 辽河油田分公司, 辽宁 盘锦 124010)

摘要: 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、确定天然气成熟度等的有效地球化学手段。研究认为, 甲烷的碳同位素组成主要受源岩母质类型和热演化的影响, 乙烷、丙烷等重烃的碳同位素组成主要取决于源岩有机质的碳同位素组成, 同时也明显受热演化程度的影响。在辽河拗陷发现一类碳同位素组成异常的天然气, 分布于辽河拗陷东部凹陷南部地区, 其甲烷的碳同位素 $\delta^{13}C_1$ 值为 $-44\% \sim -40\%$, 乙烷 $\delta^{13}C_2$ 值为 $-13\% \sim -6.6\%$, 丙烷 $\delta^{13}C_3$ 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, 该天然气应该属于无机气和有机气的混合气体。

关键词: 重碳同位素; 无机气; 有机气; 混合气; 天然气

中图分类号: TE135

文献标识码: A

辽河拗陷是在古隆起背景上发育起来的新生代大陆裂谷盆地, 属于渤海裂谷系的北部分支, 由 1 个突起、3 个凹陷和 2 个斜坡构成(图 1)。东部凹陷是辽河盆地勘探最早的地区。辽河拗陷是一个天然气很丰富的含油气盆地, 目前已经探明的天然气储量相当可观, 发现了多种成因的天然气藏^[1]。笔者在系统总结天然气成因类型时, 发现一类碳同位素组成异常的天然气, 主要分布在辽河拗陷东部凹陷南部地区, 其甲烷碳同位素组成 $\delta^{13}C_1$ 值为 $-44\% \sim -40\%$, 乙烷 $\delta^{13}C_2$ 值为 $-13\% \sim -6.6\%$, 丙烷 $\delta^{13}C_3$ 值为 $-6.1\% \sim +3.3\%$, 其成因引起了地球化学工作者的关注。通常认为甲烷的同位素组成主要受源岩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取决于源岩有机母质等碳同位素组成, 同时也受热演化程度等影响^[2]。生物成因天然气甲烷碳同位素组成 $\delta^{13}C_1$ 值小于 -55% ^[3], 乙烷的碳同位素组成 $\delta^{13}C_2$ 小于 -30% ^[4]。热解作用产生的天然气, 其甲烷碳同位素组成 $\delta^{13}C_1$ 值为 $-50\% \sim -25\%$, $\delta^{13}C_2$ 值为 $-45\% \sim -22\%$, $\delta^{13}C_3$ 值为 $-38\% \sim -21\%$, 且具有随碳数增加同位素组成依次变重的趋势^[5]。非生物成因的天然气, 甲烷碳同位素组成 $\delta^{13}C_1$ 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。因而, 人们将碳同位素组成特征作为探讨天然气成因的非常有效的地球化学指标。但近年来在辽河拗陷发现了一类碳同位素组成异常的天然气, 其碳同位

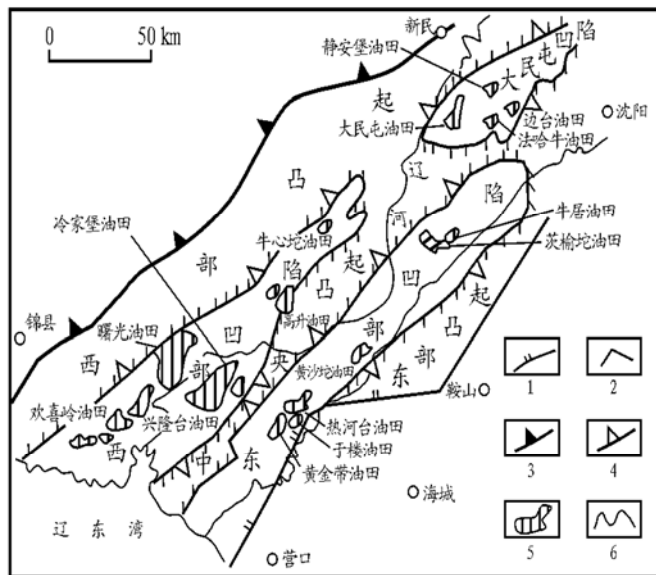


图 1 辽河拗陷构造位置图

1. 断层; 2. 凹陷; 3. 新近系缺失线;

4. 古近系缺失线; 5. 油田; 6. 河流

Fig. 1 Location of the Liaohe Sag

收稿日期: 2003- 03- 17; 修订日期: 2004- 11- 01.

基金项目: 国家“九五”重点攻关课题(2001BA605A- 08- 04).

作者简介: 孟卫工(1963-), 男(汉族), 新疆乌鲁木齐人, 高级工程师、博士生, 主要从事天然气地质研究.

素组成用上述理论难以圆满解释。本文拟对这类天然气的成因进行探讨。

1 甲烷及同系碳同位素分布特征

辽河拗陷天然气甲烷及重烃碳同位素分析表明,辽河拗陷天然气可以分为较明显的3类,表1列出了这3类有代表性的天然气碳同位素组成。

第iv类是属于未成熟或低成熟阶段生成的天然气,其甲烷低碳同位素组成 $\delta^{13}C_1$ 值为 $-59\text{‰} \sim -50\text{‰}$,乙烷 $\delta^{13}C_2$ 值为 $-48\text{‰} \sim -36\text{‰}$,丙烷 $\delta^{13}C_3$ 值为 $-40\text{‰} \sim -25\text{‰}$ 。天然气的组成为干气,主要是微生物作用生成的生物气或生物-热催化过渡带气^[6]。它们主要分布在上第三系东营组和沙河街组上部,且埋深一般小于1600m。

第㉔类天然气是处于液态窗范围(成熟阶段)的有机质在热力作用下生成的气态烃类,其甲烷碳同位素 $\delta^{13}C_1$ 值为 $-49\text{‰} \sim -38\text{‰}$,乙烷 $\delta^{13}C_2$ 值为 $-31\text{‰} \sim -26\text{‰}$,丙烷 $\delta^{13}C_3$ 值为 $-29\text{‰} \sim -26\text{‰}$ 。这类也就是通常所说的热解气,天然气为湿气,在辽河拗陷广泛分布,其埋藏深度均在2000m以下。

第㉕类天然气是分布在东部凹陷桃园和黄金带地区的部分天然气,其甲烷低碳同位素组成 $\delta^{13}C_1$ 值为 $-44\text{‰} \sim -40\text{‰}$,乙烷 $\delta^{13}C_2$ 值为 $-13\text{‰} \sim -6.6\text{‰}$,丙烷 $\delta^{13}C_3$ 值为 $-6.1\text{‰} \sim +3.3\text{‰}$ 。天然气的组成为干气。该类天然气的乙、丙烷异常富集重碳同位素,特别是丙烷同位素出现正值,到目前为止,还未见天然气藏中乙、丙烷如此富集碳同位素的报道。

2 乙、丙烷异常富集重碳同位素的成因探讨

辽河拗陷东部凹陷南部地区的天然气,从天然气组分来看重烃含量非常低(C_2^+ 为0.19%~1.77%),似乎应属于生物成因气或过成熟阶段的高温裂解气,也有可能是经长距离运移后到次生气藏,但辽河盆地是一个面积不大的陆相断陷盆地,由于其地质岩相横向变化较大,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明显不符。James^[7]和Galimov^[8]通过理论计算和实际分析表明,同一来源的天然气其甲、乙、丙烷的碳同位素成分分布特征为:在低成熟阶段($R_o < 0.5\%$), $\delta^{13}C_1$ 值与 $\delta^{13}C_2$ 值之差为15‰~18‰, $\delta^{13}C_2$ 值与 $\delta^{13}C_3$ 值之差为6‰左右。随着热演化程度的增高,甲、乙、丙烷之间的碳同位素组成 $\delta^{13}C$ 值之差逐渐减小。到过成熟阶段($R_o > 2.5\%$), $\delta^{13}C_1$ 值与 $\delta^{13}C_2$ 值之差约为7‰, $\delta^{13}C_2$ 值与 $\delta^{13}C_3$ 值之差约为2‰。而东部凹陷南部黄105井天然气 $\delta^{13}C_1$ 值与 $\delta^{13}C_2$ 值之差达31‰~34‰,远远大于James等所给出的值。此外,实际研究结果和实验模拟表明^[7],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。对辽河拗陷可能烃源岩干酪根的碳同位素组成分析表明,其 $\delta^{13}C$ 值为 $-30\text{‰} \sim -22.5\text{‰}$ 。以上表明东部凹陷南部桃园地区及黄105井的浅层天然气也不可能仅为热解成因的

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 Typical composition of natural gas and carbon isotope in the Liaohe Basin

类型	井位	深度/m	组分含量,%						$\delta^{13}C, \text{‰}$		
			C ₁	C ₂	C ₃	C ₂ ⁺	N ₂	CO ₂	C ₁	C ₂	C ₃
iv	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	0.10	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	-30.0
㉔	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	6.20	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
㉕	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		0.80	0.01	-40.4	-9.7	+3.3
	桃7	1273	99.64	0.20	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	

天然气。

陈践发等^[9]认为, 辽河拗陷桃园地区和黄 105 井浅层气天然气碳同位素组成异常偏重可能是由细菌氧化所致, 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。但是笔者经辽河拗陷天然气分布状况分析认为, 如果是受细菌气氧化的影响, 该类天然气应该位于径水流比较活跃的盆地边缘, 但是这些天然气都位于中央断裂带, 另外, 稠油成因主要与细菌氧化有关, 辽河拗陷稠油主要分布在西部凹陷西斜坡地区, 而东部凹陷基本没有稠油, 说明东部凹陷受氧化作用影响较小。因此, 东部凹陷天然气可以排除受细菌气氧化的影响。

笔者从天然气所处的地质背景分析, 认为该天然气应该属于无机气和有机气的混合, 其证据如下:

1) 裂谷是在引张作用下岩石圈整个厚度断开的地方, 裂谷盆地都发育断穿岩石圈的深大断裂, 并沟通了上地幔与裂谷盆地之间的联系, 具有上地幔的物质供给, 同时使裂谷盆地具有沉积、火山岩兼而有之的二元结构的建造。由于深大断裂沟通了裂谷盆地与上地幔间的联系, 裂谷盆地成为上地幔物质供给的沉积盆地, 既有沉积岩赋予的有机成因的油气及其他有机资源, 也应该有非生物成因的油气资源及其他的非生物成因的伴生资源, 具有二元成因结构的资源供给^[7]。从地质背景分析, 辽河拗陷断裂活动强烈, 并伴有中期火山喷发^[10], 一些深断裂成为幔源物质上移的通道, 在部分天然气中均有不同程度的幔源气体混入, 尽管与烃类气相比其含量很低, 但与其它盆地比略高。据有关资料, 辽河拗陷天然气中, $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值要比百色盆地(第三系沉积盆地)高 1~ 2 个数量级。而盆地内部的 3 个凹陷中, 以东部凹陷尤为明显, 所以本区具备深源物质供给的条件。

2) 从地质条件分析, 出现重烃碳同位素异常现象的井(如桃 7、黄 105 井)主要分布在东部凹陷构造强烈活动地区(图 2), 而且火山岩极为发育, 靠近邻庐深大断裂, 该断裂可以成为地幔气上移的通道, 因此本区具备深源气供给^[11]。

3) 在本区界 3 井中的天然气, 是比较典型的深源气。通过多个样品测定, 第三系天然气中, $^3\text{He}/^4\text{He}$ 和 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 均较低; 而界 3 井, $^3\text{He}/^4\text{He}$ 和 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 明显偏高(表 2), 具备深源气混入。

通过天然气 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 和 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值关系图亦可进一步区别气体来源(图 3)。图中有 4 个端元

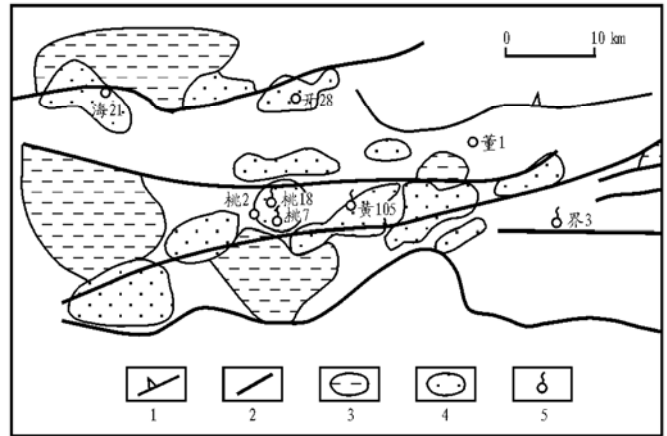


图 2 异常天然气分布与主干断裂关系图

- 1. 古近系缺失线; 2. 主干断裂;
- 3. 生油洼陷; 4. 油气田; 5. 异常天然气井

Fig. 2 Correlation of abnormal natural gas and main faults

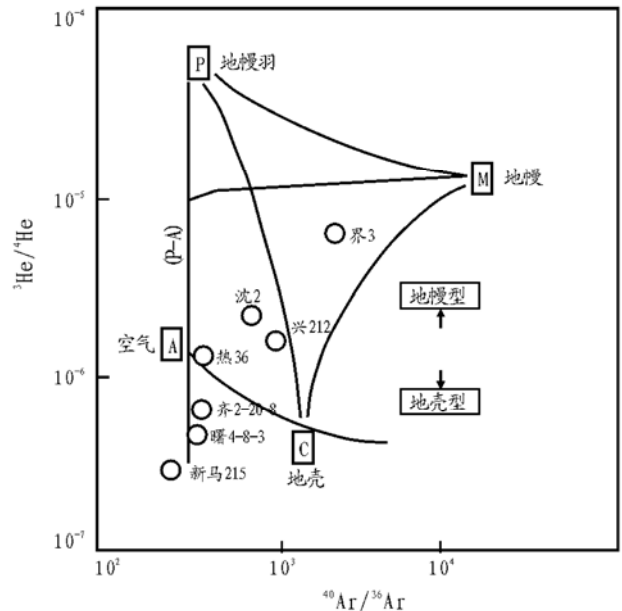


图 3 天然气氦氩同位素分类图

- P. 地幔羽型; M. 地幔型; A. 大气型; C. 地壳型

Fig. 3 Correlation of helium and argon isotopes in natural gas

组分, 即大气型、地壳型、地幔型和地幔羽。一般说来, $^3\text{He}/^4\text{He}$ 大于大气型, 则与地幔物质有关; $^3\text{He}/^4\text{He}$ 小于大气型则与洋壳或陆壳有关。把辽河拗陷 7 个 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值和 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值相对偏高的数值投入图 2, 可以看出:

a) 热 36、齐 2- 20- 8、曙 4- 8- 3 和新马 215 井的天然气 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值偏低, 和地壳型相近, 属地壳型气体, 反映它们是由较新的源岩形成的。

b) 沈 12、兴 213 井的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 和 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值相对较高, 除地壳成因气外, 可能有深源气混入。

c) 界 3 井的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 和 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值均高, 与地幔型接近, 属于幔源与壳源物质混合气。

表2 辽河盆地 CH₄, He, Ar 丰度及同位素数据表

Table 2 CH₄, He, Ar abundance and isotope data in the Liaohe Basin

编号	井号	层位	层段/m	δ ¹³ C ₁ , ‰	He, 10 ⁻⁶	(³ He/ ⁴ He), 10 ⁻⁷	⁴⁰ Ar, 10 ⁻⁶	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	CH ₄ , %
01	热38	Es ^{2(下)}	1 721~ 1 764	- 53. 28	63. 8	12. 40	964	371	98. 51
02	曙4- 8- 3	Es ⁴	1 016~ 1 081	- 52. 38	7. 0	4. 50	747	342	97. 28
03	新马215	Es ^{1(中)}	2 410~ 2 421	- 52. 09	34. 6	2. 73	641	239	97. 71
04	界3	J ₃	2 009~ 2 046	- 28. 98	987. 5	54. 60	1 432	2 585	78. 56
05	兴213	Es ⁴	2 196~ 2 236	- 36. 37	63. 8	14. 70	725	1 047	90. 06
06	沈12	Es ^{3(下)}	1 898~ 2 018	- 41. 21	15. 0	1. 96	695	741	88. 40
07	齐2- 20- 8	Ar	2 532~ 2 590	- 39. 60	7. 2	6. 04	673	375	87. 62
08	安76	Es ³	1 028~ 1 128	- 45. 69	176. 3	8. 08	273	390	95. 22
09	荣6	Ed	1 536~ 1 583	- 33. 40	7. 0	2. 48	790	808	96. 67
10	高气1	Es ^{3(下)}	1 414~ 1 436	- 45. 34	9. 1	9. 67	979	310	98. 87

据前人研究, N₂/Ar 比值可以判别天然气 N₂ 的来源。若 N₂/Ar 大于 84, 则可能有深源气或其它来源的天然气混入。辽河坳陷天然气中 N₂ 的含量一般较低, N₂/Ar 比值也低, 只有界 3、安 76 井 N₂/Ar 大于 84, 分别达到 1 088 和 200。因此认为: 界 3 井天然气中的 N₂ 有可能有深源气的混入, 而且界 3 井的 He 含量很高, 达 987 × 10⁻⁶, 接近工业开采标准。综上所述, 认为界 3 井有深源气的混入, 进一步证实本区具有深源气的来源。

4) 研究表明, 辽河坳陷天然气汞含量也异常高, 并且不同地区天然气中的汞含量与氦同位素组成具有明显的正相关关系(图 4), 说明其汞含量变化与地区构造活动性有关, 即一部分汞可能来自地球深部的挥发分, 因为辽河坳陷长期活动的超壳和基底断裂很发育, 新生代存在强烈而频繁的岩浆活动, 具有地球深部挥发分运移到浅层的有利条件。本区天然气中汞的含量相对较高, 为 43.3 μg/m³; 而四川盆地天然气汞含量为 0.038~ 125.1 μg/m³, 平均为 7.8 μg/m³; 准噶尔盆地天然气汞含量为 0.75~ 9.80 μg/m³, 平均为 3.97 μg/m³。辽河坳陷天然气中汞含量明显偏高, 也从侧面证实了本区有深源气的混入。

5) 王先彬等^[12] 在松辽盆地的地球化学研究, 证实了深源气的存在。根据同位素系列, 认为无机成因气甲烷碳同位素较重, 一般大于 -20 ‰^[3], 碳同位素一般具有反序列, 即 δ¹³C₁ > δ¹³C₂ > δ¹³C₃。

由图 5 可见, 黄 105、桃 7、桃 2 这 3 口井甲烷碳同位素落在油型气区内, 而乙烷和丙烷碳同位素则明显出现异常, 桃 2 井表现为反序列, 与典型无机成因气的乙烷、丙烷碳同位素相近^[12], 说明本区具有无机成因气的特征, 但混入的比例还有待进一步探讨。

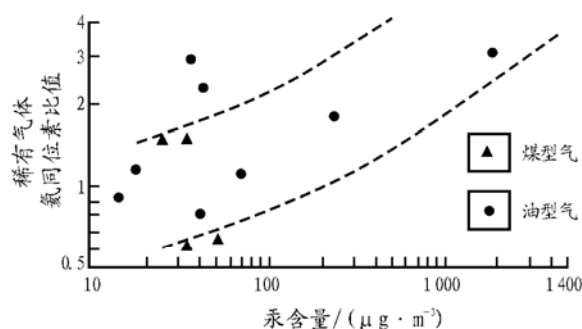


图 4 辽河盆地天然气中汞含量与稀有气体氦同位素比值关系图

Fig. 4 Relationship of the ratio of mercury (Hg) concentration and rare gas helium isotope in gas of the Liaohe Basin

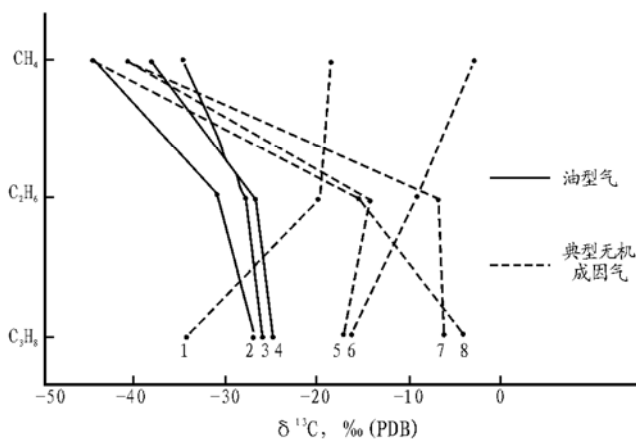


图 5 辽河盆地烷烃气碳同位素系列连线对比图

1. 芳深 2; 2. 干 4- 3; 3. 荣 66; 4. 大 11- 16; 5. 桃 2; 6. 苏联; 7. 桃 7; 8. 黄 105

Fig. 5 Correlation of carbon isotope series of alkane gases of the Liaohe Basin

3 结论

综上所述, 辽河坳陷存在深源气的混入, 造成天

天然气中重烃碳同位素异常, 混入的比例还有待进一步探讨。因此本区这3口井应属于深源气和热解气的复合天然气。无机气的发现和证实, 无疑为进一步开拓天然气勘探新领域提供了依据。

参考文献:

- 1 张占文, 陈振岩, 郭克园等. 辽河盆地天然气地质[M]. 北京: 地质出版社, 2002. 82~ 98
- 2 戴金星. 四川盆地天然气的碳同位素特征[J]. 石油实验地质, 2001, 23(2): 115~ 121
- 3 Jenden P D, Hilton D R, and Kaplan I R, ect. Abiogenic hydrocarbons and mantle helium in oil and gas fields[A]. In: Howell D G, ed. The Future of Energy Gases[M]. Washington: United States Government Printing Office, 1993. 31~ 56
- 4 戴金星. 各类烃气的判认[J]. 中国科学(B辑), 1992, 20(2): 185~ 193
- 5 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[J]. 沉积学报, 1995, 13(2): 59~ 69
- 6 徐永昌, 沈平, 刘文汇等. 一种新的天然气成因类型——生物-热催化过渡气[J]. 中国科学(B辑), 1990, 18(9): 975~ 980
 - 7 James T. Correlation of natural gas by use of carbon isotopic distribution between hydrocarbon components[J]. AAPG Bulletin, 1983, 7(7): 1 176~ 1 191
 - 8 Galimov E. Sources, mechanisms of formation of gaseous hydrocarbon on sedimentary rocks[J]. Chemical Geology, 1988, 71(1-3): 77~ 95
 - 9 陈践发, 陈振岩, 季东民等. 辽河盆地天然气中重烃异常富集碳同位素的成因探讨[J]. 沉积学报, 1998, 16(2): 5~ 7
 - 10 陈振岩, 陈永成, 仇劲涛等. 辽河盆地新生代断裂与油气关系[J]. 石油实验地质, 2002, 24(5): 407~ 412
 - 11 陈振岩, 余炳俊, 郑治宇等. 辽河盆地多源天然气复合成因[J]. 沉积学报, 1997, 15(2): 58~ 61
 - 12 王先彬, 郭占谦. 松辽盆地非生物成因及气的探讨[J]. 中国科学(B辑), 1996, 24(3): 303~ 309

ORIGIN OF NATURAL GAS WITH ABNORMAL CARBON ISOTOPE COMPOSITION

—A CASE STUDY OF THE EAST DEPRESSION, THE LIAOHE BASIN

MENG Weirong^{1,2}

- (1. Exploration Environment and Resources School, Southwest Petroleum Institute, Chengdu, Sichuan 610500, China;
2. Liaohe Oilfield Branch Company, CNPC, Panjin, Liaoning 124010, China)

Abstract: Carbon and hydrogen isotope composition of natural gas are effective geochemical measures to distinguish gas origin and type, provide insight of the correlation of different gas sources, and determine gas maturity. Study shows that, composition of carbon isotope of methane is mainly influenced by type of organic matters and thermal evolution. Composition of carbon isotope in heavy hydrocarbons, such as ethane and propane, is mainly determined by carbon isotope of organic matters of source rock. At the same time, it is apparently influenced by the degree of thermal evolution. Gas with abnormal carbon isotope composition has been found in the Liaohe Basin. This type of gas is distributed in the southern part of East Depression in the Liaohe Basin. The $\delta^{13}\text{C}_1$ value of carbon isotope of methane is -44‰ to -40‰ , the $\delta^{13}\text{C}_2$ value of ethane is -13‰ to -6.6‰ , and the $\delta^{13}\text{C}_3$ value of propane is -6.1‰ to $+3.3\text{‰}$. Ethane and propane of this type of gas are abnormally rich in heavy carbon isotope. This is the first time that this special type of gas is found. Geochemical data and geological setting analysis have proved that, this type of gas should fall into the category of mixed gas.

Key words: heavy carbon isotope; inorganic gas; organic gas; mixed gas; natural gas