

碳酸盐岩烃源岩不同热模拟方式下 气体碳同位素演变特征

陈磊¹, 郑伦举^{2,3,4}, 黄海平¹, 宁传祥^{2,3,4}

1. 中国地质大学(北京) 能源学院, 北京 100083;
2. 中国石化石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214126;
3. 页岩油气富集机理与有效开发国家重点实验室, 江苏 无锡 214126;
4. 国家能源页岩油研发中心, 江苏 无锡 214126

摘要:我国海相烃源岩普遍处于高一过成熟阶段, 现有的烃气碳同位素指标不能直接应用于判别海相碳酸盐岩天然气成因类型以及进行油气源对比。利用云南禄劝Ⅱ₁型低成熟海相碳酸盐岩烃源岩, 开展了不同热模拟方式下的系列热解生烃实验, 对收集的气体产物进行碳同位素分析。结果表明:①在整个热演化阶段, 干酪根碳同位素值随成熟度变化不大, 而甲、乙烷碳同位素值均随成熟度增加先变轻再变重, 具有相似的演变特征, 在油气生成的主要阶段, 明显小于其母质干酪根碳同位素值, 在过成熟阶段, 乙烷碳同位素变重的趋势明显加快, 甚至大于其母质干酪根的碳同位素值, 呈现出“煤型气”特征, 故单纯地采用甲、乙烷碳同位素值来判别天然气类型时需要慎重;②在成熟度相同时, 半封闭—半开放体系模拟实验所得气体碳同位素值相比封闭体系模拟实验的要轻, 这指示同一烃源岩排出烃气所形成的常规天然气藏, 其烃气碳同位素值与滞留在源内的页岩气碳同位素值存在一定的差异, 显示出似乎“不同源”的特征, 在利用碳同位素模版或回归公式开展气源对比时也要注意;③两种热模拟方式下, 同一种烃源岩在全演化阶段, 甲烷碳同位素值总是比乙烷的要小, 这表明由单一烃源岩直接供气形成的常规天然气藏, 不会发生甲、乙烷碳同位素的“倒转现象”。

关键词:热压生排烃模拟; 天然气碳同位素; 天然气判别; 油气源对比; 烃源岩; 碳酸盐岩

中图分类号: TE122.113

文献标识码: A

Carbon isotopic evolution of hydrocarbon gases generated from carbonate source rocks via different thermal simulation methods

CHEN Lei¹, ZHENG Lunju^{2,3,4}, HUANG Haiping¹, NING Chuanxiang^{2,3,4}

1. School of Energy, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;
2. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214126, China;
3. State Key Laboratory of Shale Oil and Gas Enrichment Mechanisms and Effective Development, Wuxi, Jiangsu 214126, China;
4. National Energy Shale Oil Research and Development Center, Wuxi, Jiangsu 214126, China

Abstract: Chinese marine source rocks are generally at the stage of high- to over-mature, there are still some uncertainties about whether the existing hydrocarbon isotopic indexes can be directly employed to distinguish the genetic types of marine carbonate natural gas and consequently, gas-oil source correlation can be carried out. In this paper, a series of pyrolysis experiments for hydrocarbon generation with different conditions were carried out using the low-maturity marine carbonate source rocks of Luquan II₁ type in Yunnan province to analyze the carbon isotope of the collected gas products. The results showed that: ① During the entire thermal evolution stage, the carbon isotope values of kerogen did not vary significantly with the increasing of maturity, while the carbon isotope values of methane and ethane both decreased and then increased with the increase of maturity, showing similar evolution characteristics. In the main oil and gas generation stage, it is significantly smaller than the isotope value of its parent material kerogen. In the over-mature stage ($VR_o \geq 2.2\%$), the tendency of carbon isotope of ethane to become heavier is obviously accelerated, even greater than the carbon isotope value of its

收稿日期: 2021-02-08; 修订日期: 2021-11-29。

作者简介: 陈磊(1993—), 男, 硕士研究生, 从事油气地球化学研究。E-mail: 1291521919@qq.com。

通信作者: 郑伦举(1966—), 男, 博士, 研究员, 从事油气地球化学与非常规油气地质等相关研究。E-mail: 292002418@qq.com。

基金项目: 国家自然科学基金(42072156)和国家自然科学基金企业创新发展联合基金(U19B6003)资助。

parent material kerogen, showing the characteristics of “coal-type gas”. This suggested that we need to be cautious when simply using the carbon isotope values of methane and ethane to identify the type of natural gas.

②At the same maturity, the carbon isotope values obtained from the pyrolysis experiment of semi-closed and semi-open system are lighter than those obtained from the pyrolysis experiment of closed system. This indicates that conventional natural gas reservoirs formed by the discharge of hydrocarbon gas from the same source rock have a certain difference between the carbon isotope values of hydrocarbon gas and the carbon isotope values of shale gas retained in the source, showing the characteristics of “different sources”. Attention should also be exercised to the use of carbon isotope templates or regression formulas to carry out gas-source comparisons. ③With the two pyrolysis methods, the carbon isotope value of methane is always lighter than that of ethane in the full evolution stage of the same source rock. This indicated that conventional natural gas reservoirs formed by direct gas supply from single set of source rock do not have “inversion” phenomenon of methane and ethane carbon isotopes.

Key words: pyrolysis simulation of hydrocarbon generation and expulsion; carbon isotope of natural gas; natural gas identification; hydrocarbon-source correlation; source rock; carbonate rock

同位素地球化学是油气勘探领域研究中较为常用的方法,而烃气稳定碳同位素指标业已广泛用于开展天然气成因鉴别与气源对比,如干酪根碳同位素由于其受成熟度的影响程度较小,用以判别有机质类型^[1-5],利用甲烷、乙烷碳同位素值作为划分油型气与煤型气的重要指标^[6-11]。然而,随着海相碳酸盐岩油气勘探的不断深入,在使用这些指标的过程中也出现了一些按照传统观点难以理解的新问题。例如,按照甲、乙烷碳同位素值的划分标准,塔里木盆地阿克莫木气田很容易被判识为煤型气,但是随着研究的深入,越来越多的学者认为其天然气主要来源于腐泥型或者偏腐泥型的石炭—二叠系海相深层碳酸盐岩烃源岩^[7,12]。李友川等^[13]指出,部分腐泥型有机质碳同位素具有异常高的碳同位素值,且可能受到了成熟度的影响。针对利用天然气碳同位素指标判识海相碳酸盐岩天然气成因类型以及进行油气源对比时所存在的一些不确定性,笔者系统采集了云南禄劝泥灰岩开展了热压生排烃模拟实验,收集了不同成熟阶段烃类气体并进行了碳同位素分析,旨在进一步揭示碳酸盐岩烃源岩干酪根母质及其烃类气体碳同位素值在不同成岩阶段的演变规律,为更精细地开展天然气成因鉴别与进行更为有效的气源对比分析提供科学依据。

1 实验样品与方法

样品取自云南禄劝泥盆系华宁组,该地区中泥盆统为一套海相碳酸盐台地相沉积,发育了灰黑色、深灰色灰岩、白云岩夹少量硅质岩、泥灰岩,具水平层理及缝合线构造,属潮下低能带沉积环境^[14-17]。

本次研究所采集的 3 件深黑色泥灰岩样品,有机碳含量(TOC)在 3.45%~5.33%之间,等效镜质体反射率(VR_o)为 0.58%,氢指数(I_H)在 400 mg/g 左右,显微组分中以腐泥组为主,其次为壳质组,综合判断其干酪根类型为 II 型,均为较高丰度、低成熟海相碳酸盐岩烃源岩样品,适合于开展全演化阶段生排油气模拟实验。样品的基本油气地球化学特征见表 1。

为了进一步厘清高丰度优质海相碳酸盐岩烃源岩在不同演化阶段、不同生排滞留油气过程中,其残余干酪根及其烃气碳同位素演化特征,本文采用封闭体系与半封闭—半开放体系 2 种生排烃模拟实验方法,对三件碳酸盐岩烃源岩样品进行全演化阶段生排模拟实验。其中 LQ-4、LQ-5-2 两件样品采用封闭体系进行生排模拟实验,LQ-2 样品则同时采用 2 种体系进行对比实验,半封闭—半开放体系生排模拟实验采用的是地层孔隙热压生排

表 1 云南禄劝泥盆系华宁组泥灰岩基本油气地球化学特征

Table 1 Basic geochemical characteristics of marl in Devonian Huanning Formation, Luquan area, Yunnan province

样品 编号	$\omega(\text{TOC})/\%$	$VR_o/\%$	沥青“A”/ %	$I_H/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	碳酸盐 矿物/%	显微组分/%				类型 指数	干酪根 类型
						腐泥组	壳质组	镜质组	惰质组		
LQ-2	3.45	0.58	0.145 2	425	40.04	78	12	4	6	75	II ₁
LQ-4	4.55	0.58	0.204 7	429	35.95	74	15	6	5	75	II ₁
LQ-5-2	5.33	0.58	0.278 6	356	33.15	72	16	5	7	75	II ₁

烃模拟仪^[18]。根据前人对川东地区二叠系烃源岩至少存在二次生烃(成熟期生油高峰期及高成熟期尚未排出的残留液态烃裂解生气高峰期)及 R_o 值分布在0.4%~3.9%的认识基础上,保留原始样品矿物组成及层理结构基础,依据川东地区二叠系大隆组埋藏史^[19],设置了本次实验边界条件(表2)。在热压生排烃模拟过程中,当流体压力达到某个值后,排出已生成的油气,实现幕式生排烃。封闭体系生烃模拟实验采用的是高压釜生烃模拟仪,该装置只能实现烃源岩热解生烃,而无法实现幕式排烃,2种生烃模拟实验方式的区分详见文献[20]。为了较为完整地模拟从低成熟到高一过成熟整个热演变过程,热模拟实验设置了250,300,350,400,450,500,550℃7个温度点,升温速率按照1℃/min进行加热并恒温48h,具体模拟实验条件见表2。有关生烃模拟实验仪器、实验流程及产物收集方法等详见参考文献[21-22]。每次模拟实验结束之后收集所生成的气体,依据《地质样品有机地化测试 有机质稳定碳同位素组成分析方法:GB/T 18340.2—2001》进行甲烷、乙烷碳同位素检测,收集残留的固体样品,制备成干酪根,进行干酪根碳同位素检测;依据《沉积岩中镜质体反射率测定方法:SYT 5124—2012》测定其中固体沥青反射率,并按照文献[23]所提供的转换公式将沥青反射率换算成等效镜质体反射率。

2 结果与讨论

实验结果(表3,图1)表明,随着成熟度的升高,母质干酪根碳同位素值在不同演化阶段集中分布于-33.4‰~-31.74‰之间,变化不大,且与低成熟原始样品干酪根碳同位素值(-33.28‰~-32.55‰)接近。根据国内学者利用干酪根碳同位素对海相烃源岩有机质类型的划分标准^[1,5,11,19],进一步证实云南禄劝地区台盆相泥灰岩有机质类

型主要为II₁型干酪根。

2.1 不同演化阶段天然气碳同位素演变特征

烃气碳同位素值演变特征与油气的生成演化过程密切相关。由图1可知,无论是采用封闭体系生烃模拟实验还是采用半封闭—半开放体系生排烃模拟实验,所有样品的甲、乙烷碳同位素值演变特征为:①与干酪根碳同位素演变特征不同,甲烷与乙烷碳同位素随着成熟度增加,整体上呈现出先变轻再变重的趋势,其中甲烷碳同位素值在全演化阶段均比其母质干酪根碳同位素值要小,而乙烷碳同位素值在过成熟之前较干酪根碳同位素值要小,在过成熟之后,则比其原始母质干酪根碳同位素值要大;②在生油高峰之前($VR_o < 1.1\%$ 时),石油伴生气中的甲烷碳同位素值具有由大变小的演变趋势,最小碳同位素值甚至低于-47‰,显示生物成因气的碳同位素特征^[8];当进入生油高峰后至凝析油湿气阶段($1.1\% < VR_o < 2.0\%$),其甲烷碳同位素值开始变大,但是变大趋势较缓;而随着成熟度的进一步增加进入干气阶段($VR_o > 2.0\%$),甲烷碳同位素值明显增大,且增大趋势较前一阶段明显加快;③乙烷的碳同位素值整体演变趋势与甲烷类似,但也存在区别(图1c),在生油高峰之前($VR_o < 1.1\%$)的变化趋势与甲烷大致相同,在还未进入生油高峰期($VR_o < 0.8\%$)时,其碳同位素值就开始随着成熟度的增大而由大变小,但变化趋势较缓,直至凝析油湿气阶段($1.1\% < VR_o < 2.0\%$)结束;而到干气阶段($VR_o > 2.0\%$),其碳同位素值变大趋势明显加快,直至大于干酪根碳同位素值。

天然气的来源分为2个方面,即干酪根直接生气与干酪根先生成油再裂解成天然气。而对于绝大多数的烃源岩来说,造成碳同位素分馏的主要原因是温度所导致的热成熟作用,且干酪根的类型越差,这种由温度造成的同位素分馏效应就越明显^[24]。根据碳同位素分馏机理,由于甲烷分子是

表2 云南禄劝泥盆系华宁组海相泥灰岩生烃模拟实验条件
Table 2 Simulation experiment conditions for hydrocarbon generation in marine marl in Devonian Huaning Formation, Luquan area, Yunnan province

序号	模拟温度/℃	恒温时间/h	上覆静岩压力/MPa			流体压力/MPa				等效镜质体反射率/%			
			DK-LQ-2	LQ-2	LQ-4	DK-LQ-2	LQ-2	LQ-4	LQ-5-2	DK-LQ-2	LQ-2	LQ-4	LQ-5-2
1	250	48				3.5	2.8	3.2		0.62	0.61	0.65	
2	300	48	94			48.8	5.8	6.2	6.9	0.71	0.78	0.75	0.78
3	350	48	108			56.3	10.2	11.4	12.3	1.05	1.12	1.18	1.15
4	400	48	121			63.1	23.5	24.6	26.8	1.57	1.68	1.66	1.70
5	450	48	139			72.5	26.4	28.6	29.2	1.96	2.25	2.11	2.17
6	500	48	163			85.0	32.2	35.1	35.9	2.79	2.75	2.67	2.71
7	550	48	173			90.0				3.22			

注:DK-LQ-2为半封闭—半开放体系实验;其他样品为封闭体系实验。

表 3 云南禄劝泥盆系华宁组泥灰岩在不同热模拟方式下干酪根和气体碳同位素值
Table 3 Carbon isotopic values of kerogen and gas generated from marl in Devonian Huaning Formation, Luquan area, Yunnan province with different thermal modeling methods

热模拟方式	样品号	模拟温度/℃	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}/\text{‰}$				碳同位素差值/‰	
			干酪根	甲烷	乙烷	丙烷	$\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}(\text{干酪根}-\text{甲烷})$	$\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}(\text{乙烷}-\text{甲烷})$
封闭体系	LQ-2		-32.55					
	LQ-2	250	-32.72	-42.14	-36.32	-34.40	9.42	5.82
	LQ-2	300	-32.61	-43.66	-38.4	-36.33	11.05	5.26
	LQ-2	350	-32.53	-45.11	-37.60	-35.96	12.59	7.51
	LQ-2	400	-32.35	-44.40	-36.59	-34.19	11.65	7.81
	LQ-2	450	-32.17	-40.96	-34.03	-26.65	8.79	6.93
	LQ-2	500	-32.38	-38.15	-26.32		5.77	11.83
半封闭—半开放体系	DK-LQ-2	300	-32.25	-40.41	-36.84	-36.17	8.16	3.57
	DK-LQ-2	350	-32.43	-47.92	-39.30	-36.56	15.49	8.62
	DK-LQ-2	400	-32.78	-47.10	-37.57	-34.91	14.32	9.53
	DK-LQ-2	450	-32.36	-45.10	-36.42	-34.2	12.74	8.68
	DK-LQ-2	500	-31.74	-41.44	-31.65	-22.36	9.70	9.79
	DK-LQ-2	550	-31.93	-38.63	-23.97	-20.53	6.70	14.66
封闭体系	LQ-4		-32.96					
	LQ-4	250	-32.64	-41.44	-37.52	-35.18	0.89	3.92
	LQ-4	300	-32.89	-42.18	-38.09	-36.53	9.29	4.09
	LQ-4	350	-32.8	-45.95	-37.56	-36.10	13.15	8.39
	LQ-4	400	-32.75	-45.36	-36.49	-34.73	12.61	8.87
	LQ-4	450	-32.21	-41.72	-33.62	-26.30	9.51	8.10
	LQ-4	500	-32.66	-38.54	-26.41		5.88	12.13
	LQ-5-2		-33.28					
	LQ-5-2	250	-33.40	-40.78	-38.46	-36.53	2.30	2.32
	LQ-5-2	300	-33.40	-41.21	-38.70	-37.21	7.81	2.51
	LQ-5-2	350	-33.19	-46.49	-37.56	-36.06	13.30	8.93
	LQ-5-2	400	-33.2	-45.58	-36.20	-34.27	12.38	9.38
	LQ-5-2	450	-33.07	-41.67	-33.12	-26.20	8.60	8.55
	LQ-5-2	500	-33.11	-38.59	-26.08		5.48	12.51

注： $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}(\text{干酪根}-\text{甲烷})$ 与 $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}(\text{乙烷}-\text{甲烷})$ 表示括号内两者之间的差值。

最稳定的气态分子,且 $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$ 键较 $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ 键键能小,因此,在低成熟—成熟阶段($0.6\% < VR_0 < 1.1\%$),随着成熟度的增加,干酪根中不稳定支链优先断裂,生成热成因油伴生天然气,致使甲烷、乙烷中的 ^{12}C 相对富集,其碳同位素值较小。从生油高峰之后一直到高成熟度晚期($1.1\% < VR_0 < 2.0\%$),干酪根生成的油开始直接裂解生气,油的产率不断下降,天然气的产率则不断上升,烃源岩所生成的气体产物是干酪根与原油随着成熟度的增大共同生成的,天然气碳同位素值也表现为持续变大的演变特征。在过成熟阶段,天然气(以甲烷为主)主要由残余干酪根中少量低分子烷基侧链进一步脱落生成,而干酪根则进一步缩聚形成富碳的残余物质并最终石墨化^[25],所生成的甲、乙烷碳同位素值进一步变大。总之,天然气碳同位素的这种“先轻后重”演变特征,主要受控于油气的生成演化阶段。

随着成熟度的增加,乙烷碳同位素值始终大于甲烷的(图 1c),且在 $VR_0 > 2.2\%$ 以后会明显重于干

酪根碳同位素,且随着成熟度的增加,变重趋势越强^[26]。干酪根生成油气的热演化过程是一个歧化反应过程,在高过成熟阶段,缩聚反应逐渐占据主导地位^[27-28],残余干酪根一方面进一步缩合成更大分子的固体有机质,同时由键能相对较大的 $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ 连接的甲、乙基团脱落,因此该阶段生成的甲烷、乙烷气体的碳同位素值相对加大。

此外,从图 1c 还可以看出,海相碳酸盐岩烃源岩在全演化阶段,其甲烷碳同位素值总是小于乙烷碳同位素值,这暗示了由同一套烃源岩在不同演化阶段直接供气形成的常规天然气藏,不会发生甲烷、乙烷碳同位素值的“倒转现象”。

2.2 不同热模拟方式下天然气碳同位素演变特征

封闭体系与半封闭—半开放体系这 2 种热压生排烃模拟实验方式,分别代表了烃源岩的 2 种生烃演化过程。封闭体系热压生烃模拟实验模拟了烃源岩层系在持续埋藏过程中没有油气排出,干酪根所生成的油气全部滞留在烃源岩中,在高过成熟度生成的天然气可以近似地代表页岩气;而半封

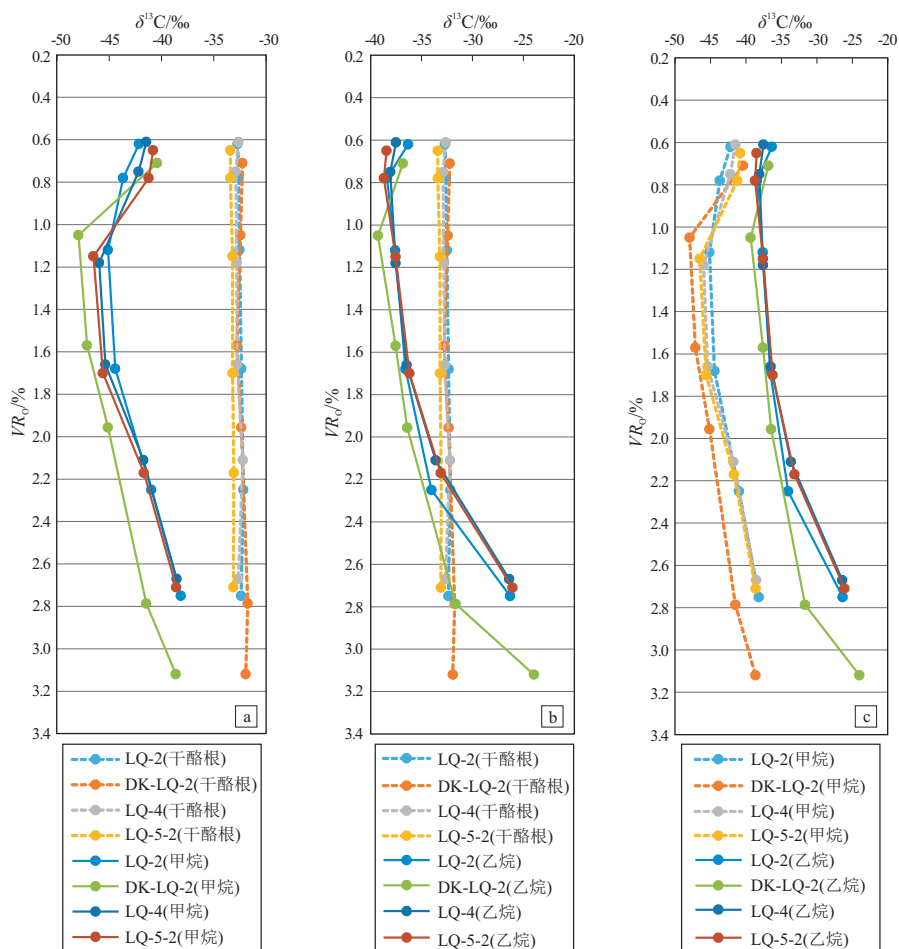


图 1 云南禄劝泥盆系华宁组海相碳酸盐岩烃源岩碳同位素随成熟度的演变特征
样品 DK-LQ-2 为半封闭一半开放体系实验;其他样品为封闭体系实验。

Fig.1 Evolution of carbon isotopes with maturity of marine carbonate source rocks in Devonian Huaning Formation, Luquan area, Yunnan province

闭一半开放体系热压生排烃模拟实验,模拟了烃源岩层系在不断升温增压时油气的持续生成与间歇式排出过程,在高过成熟阶段所排出的天然气,可近似地代表常规天然气藏。从图 2 中不难看出,2 种模拟方式下,甲烷、乙烷碳同位素演变趋势虽较为一致,但在同一演化阶段其值存在明显差别;当 $VR_0 < 0.85\%$ 时,半封闭一半开放体系热模拟方式下的甲烷、乙烷碳同位素值会明显大于封闭体系,而在 $VR_0 > 0.85\%$ 之后会轻于封闭体系。例如,封闭体系下 $VR_0 = 2.8\%$ 时的甲烷、乙烷碳同位素值,相当于半封闭一半开放体系下 $VR_0 = 3.15\%$ 时的甲烷、乙烷的碳同位素值。

存在上述差异的原因主要与甲烷和乙烷的不同热模拟生成方式有关^[29]。根据实验条件设置的差异,封闭体系生成的天然气一直滞留于源内,类似于非常规方式生成的页岩气;而半封闭一半开放体系能“边生边排”,即产生幕式排烃,天然气不会全部滞留于源内,接近于真实地下油气生成与排出

过程。同时,封闭模式只考虑了温度这单一要素,反应空间较大,反应体系压力较小;而半封闭一半开放体系则除了温度以外,还考虑到了压力对生排烃的作用,模拟样品受到了上覆静岩压力的压实,导致了样品生烃空间是这种处于受压状态的孔隙空间,这就说明在生烃过程中天然气的生成与碳同位素分馏还受到了孔隙空间及流体压力等方面的制约。

从图 2 可以看到,当 $VR_0 > 0.85\%$ 后,即烃源岩进入主要生油阶段之后,半封闭一半开放体系生成的甲烷与乙烷碳同位素值总是小于封闭体系模拟的,似乎显示出“不同源”的特征; $\delta^{13}C_1 - \delta^{13}C_2$ 的关系图(图 3)中也具有相似的特征。实际上 2 种实验方式使用的是同一烃源岩样品,仅在生烃体系的开放与封闭程度上存在差异,也就是烃源岩在持续埋藏时油气的生成、排出与滞留过程不同,结果也会导致其天然气碳同位素值相差较大。这暗示在利用前人所建立的甲、乙烷碳同位素判识模板或回

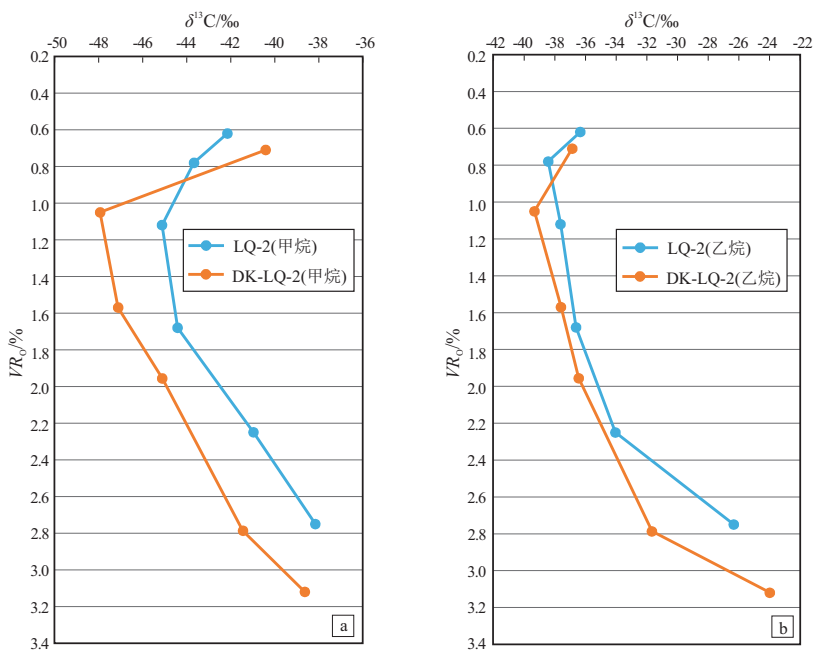


图 2 云南禄劝泥盆系华宁组海相碳酸盐岩 2 种热模拟方式下甲烷、乙烷碳同位素演变特征对比 DK-LQ-2 为半封闭—半开放体系实验;LQ-2 为封闭体系实验。

Fig.2 Comparison of carbon isotopic evolution of methane and ethane with two thermal modeling methods in marine carbonate rocks of Devonian Huanning Formation, Luquan area, Yunnan province

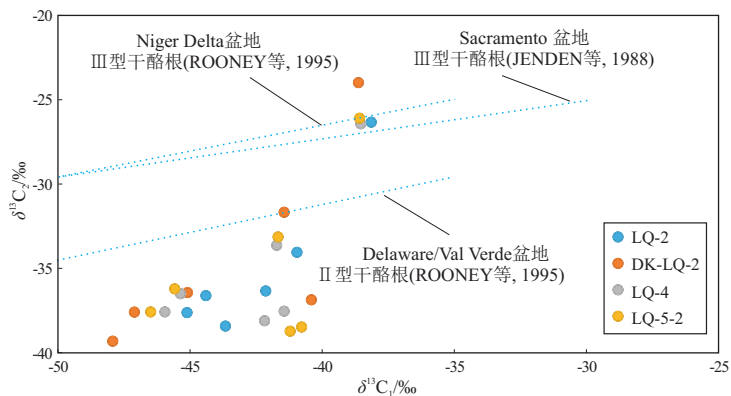


图 3 云南禄劝泥盆系华宁组海相碳酸盐岩烃源岩不同演化阶段热模拟天然气 $\delta^{13}C_1$ — $\delta^{13}C_2$ 的关系
底图来源于文献[30]。

Fig.3 Relationship between $\delta^{13}C_1$ and $\delta^{13}C_2$ values of thermally simulated natural gas in different evolution stages of marine carbonate source rocks in Devonian Huanning Formation, Luquan area, Yunnan province

归公式开展气源对比示踪时需谨慎。

2.3 甲、乙烷碳同位素演变特征对天然气成因与类型判识的影响

国内利用乙烷碳同位素进行天然气成因类型分类的学者很多,且标准也存在差异。戴金星等^[6]将 $\delta^{13}C_2 < -28.8‰$ 划分为油型气, $\delta^{13}C_2 > -25.1‰$ 划分为煤型气。张士亚等^[31]将 $-29‰$ 作为划分油型气和煤型气的界限, $\delta^{13}C_2 > -29‰$ 的划分为煤型气, $\delta^{13}C_2 < -29‰$ 的划分为油型气。宋岩等^[8]认为油型气的 $\delta^{13}C_2 < -29‰$, 煤型气的 $\delta^{13}C_2 > -26‰$, 介于二者之间的为混合气。目前,国内在天然气成因类别的判断中,一般以 $-28‰ \sim -29‰$

作为油型气与煤型气的判断界限。上述这些经典的基于经验总结出来的天然气成因划分标准,可能未考虑油气的生成演化阶段及生排滞留过程对乙烷碳同位素值的影响。如图 4 所示,随着成熟度的增加 ($VR_0 > 2.8\%$),甚至会表现出煤型气的特征;在干气阶段,乙烷碳同位素值变大趋势会明显加快。同时在成熟度相同的情况下,封闭体系下的乙烷碳同位素值大于半封闭—半开放体系,表明生排滞留过程对乙烷碳同位素分馏存在抑制作用。

同样,在利用甲烷与乙烷碳同位素值判识干酪根母质类型时,也需要考虑成熟度的影响。由图 3 可知,利用过成熟阶段的甲烷与乙烷碳同位素值判

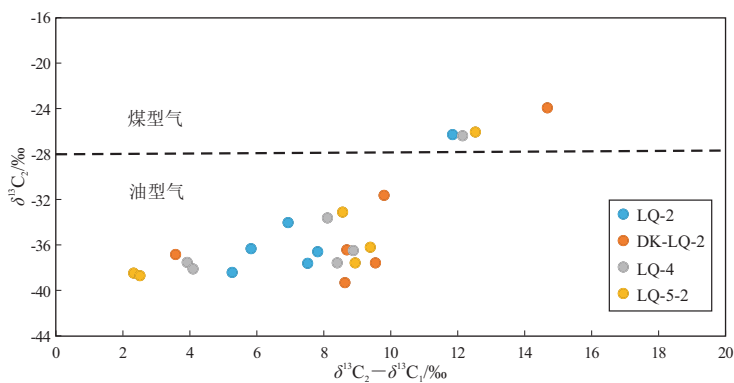


图4 云南禄劝海相碳酸盐岩烃源岩不同热模拟演化阶段天然气 $\delta^{13}\text{C}_2$ 与 $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1$ 的关系

底图据戴金星等^[6]修改。

Fig.4 Relationship between $\delta^{13}\text{C}_2$ and $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1$ of natural gas in different thermal simulation stages of marine carbonate source rocks in Devonian Huaning Formation, Luquan area, Yunnan province

识其干酪根母质为Ⅲ型,这显然与采用氢指数和有机显微组分判识的干酪根类型(表1)相矛盾。前人^[13]研究证实,烷烃气碳同位素主要受天然气母质类型的影响,同时也受热演化程度及后生改造等方面的影响。本次研究进一步说明,利用过成熟阶段的海相碳酸盐岩烃源岩所生成的天然气碳同位素值,判识干酪根母质类型时可能产生误判,还需结合其他油气地球化学参数,才能准确判识原始母质的有机质类型。

3 结论

(1)海相碳酸盐岩烃源岩所生成的天然气,其甲、乙烷碳同位素值随着成熟度增加呈现规律性变化,而母质干酪根的碳同位素值基本保持不变。

(2)两种热模拟方式下同一烃源岩在全演化阶段的甲烷碳同位素值总是小于乙烷碳同位素值,暗示由烃源岩直接供气形成的天然气藏,可能不会发生甲、乙烷碳同位素的“倒转现象”。

(3)乙烷碳同位素值随着成熟度的增加会出现变大的趋势,其变化趋势与甲烷碳同位素值基本一致;在高一过成熟度(特别是过成熟度)情况下,利用前人的模板判识得到禄劝泥灰岩会呈现出煤型气的特征,同时,同一烃源岩在不同的热模拟方式下似乎显示出“不同源”的特征。因此,单纯采用甲、乙烷碳同位素值作为判断天然气类型与气源对比时需谨慎。

参考文献:

[1] 梁狄刚,郭彤楼,陈建平,等.中国南方海相生烃成藏研究的若干新进展(二):南方四套区域性海相烃源岩的地球化学特征[J].海相油气地质,2009,14(1):1-15.

LIANG Digang, GUO Tonglou, CHEN Jianping, et al. Some progresses

on studies of hydrocarbon generation and accumulation in marine sedimentary regions, southern China (part 2): geochemical characteristics of four suits of regional marine source rocks, South China[J]. Marine Origin Petroleum Geology, 2009, 14(1): 1-15.

[2] 李蔚洋.中扬子地区古生界高成熟—过成熟海相烃源岩评价指标浅析[J].河北地质大学学报,2017,40(2):10-14.

LI Weiyang. Research on the evaluation criterion of high-over mature marine-source rock in the Middle Yangtze region [J]. Journal of Shijiazhuang University of Economics, 2017, 40(2): 10-14.

[3] 程克明,王兆云.高成熟和过成熟海相碳酸盐岩生烃条件评价方法研究[J].中国科学(D辑),1996,26(6):537-543.

CHENG Keming, WANG Zhaoyun. Study on evaluation method of hydrocarbon generation conditions for high mature and over mature marine carbonate rocks [J]. Science in China (Series D), 1996, 26(6): 537-543.

[4] 熊永强,张海祖,耿安松.热演化过程中干酪根碳同位素组成的变化[J].石油实验地质,2004,26(5):484-487.

XIONG Yongqiang, ZHANG Haizu, GENG Ansong. Variation of carbon isotopic composition of kerogen during thermal evolution [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2004, 26(5): 484-487.

[5] 王万春,徐永昌, SCHIDLOWSKI M, 等.不同沉积环境及成熟度干酪根的碳氢同位素地球化学特征[J].沉积学报,1997,15(S1):133-137.

WANG Wanchun, XU Yongchang, SCHIDLOWSKI M, et al. The geochemical characteristics of carbon and hydrogen isotopes of kerogens of various maturity and depositional environments [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1997, 15(S1): 133-137.

[6] 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,1993,4(2/3):1-40.

Dai Jinxing. Isotopic characteristics of natural gas hydrocarbon and identification of various types of natural gas [J]. Natural Gas Geoscience, 1993, 4(2/3): 1-40.

[7] 韩中喜,李剑,垢艳侠,等.甲、乙烷碳同位素用于判识天然气成因类型的讨论[J].天然气地球化学,2016,27(4):665-671.

HAN Zhongxi, LI Jian, GOU Yanxia, et al. The application of methane and ethane carbon isotopes as an identification index

- for gas origin study[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2016, 27(4): 665-671.
- [8] 宋岩, 徐永昌. 天然气成因类型及其鉴别[J]. *石油勘探与开发*, 2005, 32(4): 24-29.
SONG Yan, XU Yongchang. Origin and identification of natural gases [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2005, 32(4): 24-29.
- [9] 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[J]. *石油实验地质*, 1997, 19(2): 164-167.
GANG Wenzhe, GAO Gang, HAO Shisheng, et al. Carbon isotope of ethane applied in the analyses of genetic types of natural gas [J]. *Experimental Petroleum Geology*, 1997, 19(2): 164-167.
- [10] 黄第藩, 熊传武, 杨俊杰, 等. 鄂尔多斯盆地中部气田气源认识和天然气成因类型[J]. *天然气工业*, 1996, 16(6): 1-5.
HUANG Difan, XIONG Chuangwu, YANG Junjie, et al. Gas source discrimination and natural gas genetic types of central gas field in E' erduosi Basin [J]. *Natural Gas Industry*, 1996, 16(6): 1-5.
- [11] 马永生. 普光气田天然气地球化学特征及气源探讨[J]. *天然气地球科学*, 2008, 19(1): 1-7.
MA Yongsheng. Geochemical characteristics and origin of natural gases from Puguang Gas Field on eastern Sichuan Basin [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2008, 19(1): 1-7.
- [12] 张君峰, 王东良, 王招明, 等. 喀什凹陷阿克莫木气田天然气成藏地球化学[J]. *天然气地球科学*, 2005, 16(4): 507-513.
ZHANG Junfeng, WANG Dongliang, WANG Zhaoming, et al. Natural gas deposit formation geochemistry of Akmomu gas field Kashi Sag in Tarim Basin [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2005, 16(4): 507-513.
- [13] 李友川, 孙玉梅, 兰蕾. 用乙烷碳同位素判别天然气成因类型存在问题探讨[J]. *天然气地球科学*, 2016, 27(4): 654-664.
LI Youchuan, SUN Yumei, LAN Lei. Discussion on the recognition of gas origin by using ethane carbon isotope [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2016, 27(4): 654-664.
- [14] 牟传龙, 王立全, 沈苏. 云南拖顶泥盆纪岩相古地理及层序地层分析[J]. *岩相古地理*, 1999, 19(4): 1-13.
MOU Chuanlong, WANG Liquan, SHEN Su. Devonian sedimentary facies and palaeogeography and sequence stratigraphy of the Tuoding copper mining district, Yunnan [J]. *Sedimentary Facies and Palaeogeography*, 1999, 19(4): 1-13.
- [15] 张世涛, 冯明刚. 滇东南地区泥盆纪沉积地质学研究[J]. *云南地质*, 1999, 18(4): 382-391.
ZHANG Shitao, FENG Minggang. A study on the Devonian sedimentology of southeast Yunnan [J]. *Yunnan Geology*, 1999, 18(4): 382-391.
- [16] 梁秋源, 陈坚. 楚雄盆地云龙凹陷石油地质特征及勘探目标[J]. *天然气工业*, 2001, 21(2): 22-26.
LIANG Qiuyuan, CHEN Jian. Petroleum geological characteristics and exploration targets in Yunlong Sag of Chuxiong Basin [J]. *Natural Gas Industry*, 2001, 21(2): 22-26.
- [17] 边春鹏. 滇西保山西邑地区泥盆系沉积特征及沉积古地理研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2016.
BIAN Chunpeng. A study on the Devonian sedimentary characteristics and paleogeography in the Xiyi area, Baoshan City, western Yunnan Province [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2016.
- [18] 郑伦举, 秦建中, 何生, 等. 地层孔隙热压生排烃模拟实验初步研究[J]. *石油实验地质*, 2009, 31(3): 296-302.
ZHENG Lunju, QIN Jianzhong, HE Sheng, et al. Preliminary study of formation porosity thermocompression simulation experiment of hydrocarbon generation and expulsion [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2009, 31(3): 296-302.
- [19] 吴群, 彭金宁. 川东北地区埋藏史及热史分析: 以普光 2 井为例[J]. *石油实验地质*, 2013, 35(2): 133-138.
WU Qun, PENG Jinning. Burial and thermal histories of north-eastern Sichuan Basin: a case study of well Puguang 2 [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2013, 35(2): 133-138.
- [20] 郑伦举. PVT 共控作用下油气的形成过程与演化模式[D]. 武汉: 中国地质大学, 2013.
ZHENG Lunju. Formation process and evolution mode of petroleum controlled by PVT [D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2013.
- [21] 马中良, 郑伦举, 李志明. 烃源岩有限空间温压共控生排烃模拟实验研究[J]. *沉积学报*, 2012, 30(5): 955-963.
MA Zhongliang, ZHENG Lunju, LI Zhiming. The thermocompression simulation experiment of source rock hydrocarbon generation and expulsion in formation porosity [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2012, 30(5): 955-963.
- [22] 李志明, 郑伦举, 马中良, 等. 烃源岩有限空间油气生排模拟及其意义[J]. *石油实验地质*, 2011, 33(5): 447-451.
LI Zhiming, ZHENG Lunju, MA Zhongliang, et al. Simulation of source rock for hydrocarbon generation and expulsion in finite space and its significance [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2011, 33(5): 447-451.
- [23] 刘德汉, 史继扬. 高演化碳酸盐烃源岩非常规评价方法探讨[J]. *石油勘探与开发*, 1994, 21(3): 113-115.
LIU Dehan, SHI Jiyang. Discussion on unconventional evaluation method of high evolution carbonate source rock [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 1994, 21(3): 113-115.
- [24] 廖玉宏, 耿安松, 卢家烂. 初次运移中的同位素分馏效应[J]. *沉积学报*, 2006, 24(5): 756-762.
LIAO Yuhong, GENG Ansong, LU Jialan. Isotopic fractionation effect in primary migration [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2006, 24(5): 756-762.
- [25] LU Shuangfang, LI Jijun, XUE Haitao, et al. Pyrolytic gaseous hydrocarbon generation and the kinetics of carbon isotope fractionation in representative model compounds with different chemical structures [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2019, 20(4): 1773-1793.
- [26] LIU Wenhui, WANG Jie, TENGGER, et al. Stable carbon isotopes of gaseous alkanes as genetic indicators inferred from laboratory pyrolysis experiments of various marine hydrocarbon source materials from southern China [J]. *Science China Earth Sciences*, 2012, 55(6): 966-974.
- [27] KILLOPS S D, KILLOPS V J. An introduction to organic geochemistry [M]. 2nd ed. Malden, MA: Blackwell Pub, 2005.

- 27(3):157-169.
- [8] 谢玉洪,罗小平,王德英,等.渤海湾盆地渤中凹陷西次注中生界古潜山油气成藏过程[J].天然气工业,2019,39(5):15-24. XIE Yuhong, LUO Xiaoping, WANG Deying, et al. Hydrocarbon accumulation of composite-buried hill reservoirs in the western subsag of Bozhong Sag, Bohai Bay Basin[J]. Natural Gas Industry, 2019, 39(5): 15-24.
- [9] 刘可禹,BOURDET J,张宝收,等.应用流体包裹体研究油气成藏:以塔中奥陶系储集层为例[J].石油勘探与开发,2013,40(2):171-180. LIU Keyu, BOURDET J, ZHANG Baoshou, et al. Hydrocarbon charge history of the Tazhong Ordovician reservoirs, Tarim Basin as revealed from an integrated fluid inclusion study[J]. Petroleum Exploration and Development, 2013, 40(2): 171-180.
- [10] 金强,毛晶晶,杜玉山,等.渤海湾盆地富油油田碳酸盐岩潜山裂缝充填机制[J].石油勘探与开发,2015,42(4):454-462. JIN Qiang, MAO Jingjing, DU Yushan, et al. Fracture filling mechanisms in the carbonate buried-hill of Futai Oilfield in Bohai Bay Basin, East China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2015, 42(4): 454-462.
- [11] 朱海龙,杜威,李晓庆.济阳拗陷车镇凹陷大王庄缓坡带同生断层与油气聚集[J].贵州大学学报(自然科学版),2010,27(5):29-33. ZHU Hailong, DU Wei, LI Xiaoqing. The contemporaneous faults and oil-gas accumulation in Dawangzhuang Gentle Slope in the Chezhen Sag, Jiyang Depression [J]. Journal of Guizhou University (Natural Science), 2010, 27(5): 29-33.
- [12] 范昆.渤海湾盆地济阳拗陷上古生界油气成藏主控因素研究[D].北京:中国地质科学院,2008. FAN Kun. The main controlling factors research of oil gas forming in Upper Paleozoic in Jiyang Depression in Bohaiwan Basin [D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences, 2008.
- [13] 任拥军,杨景楠,邱隆伟,等.大王北洼陷烃源岩有机地球化学特征[J].高校地质学报,2010,16(1):63-72. REN Yongjun, YANG Jingnan, QIU Longwei, et al. Organic geochemical characteristics of source rocks in Dawangbei Subsag [J]. Geological Journal of China Universities, 2010, 16(1): 63-72.
- [14] EADINGTON P J, HAMILTON P J, BAI G P. Fluid history analysis; a prospect evaluation [J]. The APPEA Journal, 1991, 31(1): 282-294.
- [15] 施继锡,余孝颖.碳酸盐岩中包裹体有机质特征与非常规油气评价[J].矿物学报,1996,16(2):103-108. SHI Jixi, YU Xiaoying. Characteristics of organic matter in carbonate rocks and unconventional evaluation of oil and gas [J]. Acta Mineralogica Sinica, 1996, 16(2): 103-108.
- [16] ZHANG Yigang, FRANTZ J D. Determination of the homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaCl-KCl-CaCl₂-H₂O using synthetic fluid inclusions [J]. Chemical Geology, 1987, 64(3/4): 335-350.
- [17] HALL D L, STERNER S M, BODNAR R J. Freezing point depression of NaCl-KCl-H₂O solutions [J]. Economic Geology, 1988, 83(1): 197-202.
- [18] EADINGTON P J, LISK M, KRIEGER F W. Identifying oil well sites; US, 5543616 [P]. 1996-08-06.
- [19] LISK M, O'BRIEN G W, EADINGTON P J. Quantitative evaluation of the oil-leg potential in the Oliver Gas Field, Timor Sea, Australia [J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(9): 1531-1542.
- [20] PARNELL J. Potential of palaeofluid analysis for understanding oil charge history [J]. Geofluids, 2010, 10(1): 73-82.
- [21] ZHANG Nai, PAN Wenlong, TIAN Long, et al. Using a modified GOI index (effective grid containing oil inclusions) to indicate oil zones in carbonate reservoirs [J]. Acta Geologica Sinica (English Edition), 2015, 89(3): 902-910.
- [22] 张家震,徐备.车镇凹陷含油气系统划分及勘探方向[J].西安石油大学学报(自然科学版),2009,24(2):13-17. ZHANG Jiazhen, XU Bei. Division of petroleum system and exploration direction in Chezhen Sag [J]. Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science Edition), 2009, 24(2): 13-17.
- [23] 王艳.沾化、车镇凹陷盆地结构特征分析[D].青岛:中国石油大学,2011. WANG Yan. Basin structure characteristics analysis of Zhanhua Sag and Chezhen Sag [D]. Qingdao: China University of Petroleum, 2011.
- [24] 李大伟.新构造运动与渤海湾盆地上第三系油气成藏[J].石油与天然气地质,2004,25(2):170-174. LI Dawei. Neotectonism and Neogene oil and gas pools in the Bohai Bay Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2004, 25(2): 170-174.

(编辑 徐文明)

(上接第 128 页)

- [28] LIAO Yuhong, ZHENG Yijun, PAN Yinhua, et al. A method to quantify C₁-C₅ hydrocarbon gases by kerogen primary cracking using pyrolysis gas chromatography [J]. Organic Geochemistry, 2015, 79: 49-55.
- [29] 赵晗,马中良,郑伦举,等.有限空间温压共控热模拟油气产物地球化学特征[J].天然气地球科学,2020,31(1):73-83. ZHAO Han, MA Zhongliang, ZHENG Lunju, et al. Geochemical characteristics of hydrocarbon products under thermal simulation of temperature and pressure co-control in finite space [J]. Natural Gas Geoscience, 2020, 31(1): 73-83.
- [30] ROONEY M A, CLAYPOOL G E, CHUNG H M. Modeling thermogenic gas generation using carbon isotope ratios of natural gas hydrocarbons [J]. Chemical Geology, 1995, 126(3): 219-232.
- [31] 张士亚,周谨.我国天然气的成因分类[C]//石油与天然气地质文集.北京:地质出版社,1994. ZHANG Shiya, ZHOU Jin. Genetic classification of natural gas in China [C]//Petroleum and Natural Gas Geology Collection. Beijing: Geological Publishing House, 1994.

(编辑 徐文明)