

松辽盆地徐家围子 断陷深层天然气同位素倒转现象研究

黄海平

(中国地质大学能源地质系, 北京 100083)

摘要:天然气的同位素组成受源岩有机质类型、热演化程度和成藏后的次生变化等多种因素的影响,其单体烃同位素分布特征是区分各种因素影响程度的地球化学指纹。天然气单体烃同位素通常有随碳数增加而变重的趋势,而徐家围子深层天然气单体烃同位素倒转现象却比较普遍,高地温和细菌氧化对于造成该区同位素倒转的可能性不大,浅层油型气或无机气的混合作用没有充分的地质证据,同层有机质中不同类型气的混合和盖层微渗漏造成的蒸发分馏作用可能是导致徐家围子断陷深层天然气同位素倒转的主要原因。

关键词:天然气成因;同位素倒转;混合作用;微渗漏;蒸发分馏作用;徐家围子断陷。

中图分类号: P618.130.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-2383(2000)06-0617-07

作者简介: 黄海平,男,副教授,1962年生,1988年毕业于中国地质大学(北京)能源地质系,获硕士学位,现从事油气地球化学与油藏地球化学的教学与研究工作。

天然气的形成是一个非常复杂的过程,原始有机质的组成和热演化程度是控制天然气组成特征的关键因素,其地球化学特点通常用组分含量和稳定碳同位素来描述。随演化程度增高,天然气组成由生物化学作用阶段的干气至生油阶段的湿气再到过成熟阶段的干气呈现规律性的变化,而各组分的碳同位素则随成熟度增加而系统变重。对于有机成因的天然气而言, C_1-C_4 烷烃系列同位素有随碳数增加 $\delta(^{13}C)$ 值增大的变化规律,即 $\delta(^{13}C_1) < \delta(^{13}C_2) < \delta(^{13}C_3) < \delta(^{13}C_4)$ 。如果不遵循这一规律,即同位素发生了倒转,同位素倒转现象在松辽盆地深层天然气中比较普遍,这导致郭占谦等^[1]认为松辽盆地存在大量无机成因气。笔者通过对松辽盆地徐家围子断陷深层天然气的详尽地球化学分析,并结合气藏的地质特征对天然气同位素倒转现象提出了新的解释。

1 天然气的组成和同位素特征

松辽盆地深层是指泉二段以下地层,徐家围子断陷位于大庆长垣以东,对应于三肇凹陷西部的深

层构造。深层天然气主要产自侏罗系火石岭组和白垩统沙河子组、营城组、登娄库组。气源岩主要是沙河子组的煤系地层及湖相泥岩,其他地层的有机质丰度较低,缺少形成大规模油气聚集的物质基础^①。表1列出了徐家围子断陷深层天然气的化学组成,为了对比,同时列出了肇293井浅层油型气的组成和同位素分析结果。总体上看,徐家围子断陷深层天然气组分质量分数的变化较大,甲烷质量分数在57.41%~98.18%范围内,平均质量分数为90.13%,天然气湿度 $(\sum w(C_2) - w(C_5)) / (\sum w(C_1) - w(C_5))$ 在0.8%~15.8%之间,平均为2.7%,湿度比典型干气略高,比湿气要低得多,大部分气体仍可划为干气。天然气中的非烃气体主要为 CO_2 和 N_2 。研究表明,有机成因的 CO_2 在天然气中的质量分数一般小于20%,不可能超过40%,其碳同位素在 -8×10^{-3} 以下。近期完钻的芳深9井 CO_2 高达89.7%,碳同位素为 -4.06×10^{-3} ^①,表明该 CO_2 气为无机成因气。本文所列样品的 CO_2 质量分数在0.16%到38.81%之间变化, N_2 质量分数在0.39%~9.05%之间,平均3.19%, H_2 和He痕量,这些非烃气的质量

^①李景坤. 松辽盆地北部深层天然气地化特征及勘探新领域研究. 1997.

分数大都在有机成因气的范围内^[2,3]. 从天然气组成特征可以看出无机成因的非烃气对徐家围子深层天然气藏的形成有重要影响.

天然气的碳同位素组成同样显示出较大的变化(表 1), $\delta(^{13}\text{C}_1)$ 从 -23.01×10^{-3} 到 -47.78×10^{-3} , 平均值为 -28.38×10^{-3} , 大多数样品的甲烷同位素在 -30×10^{-3} 以上, 显示出 ^{13}C 较为富集的特征, 乙烷同位素的变化范围为 $-21.76 \times 10^{-3} \sim -36.50 \times 10^{-3}$, 平均值为 -26.65×10^{-3} . 丙烷和丁烷的同位素平均值分别为 -29.50×10^{-3} 和 -29.43×10^{-3} , 比甲烷和乙烷的平均值小, 出现了明显的倒转现象, 天然气的同位素组成反映出徐家围子断陷深层天然气的成因比较复杂.

2 天然气的成因

天然气的组分和同位素特征受原始有机质的构成和热演化程度的控制,Ⅲ型干酪根在相同演化程度上比Ⅱ型干酪根形成的天然气甲烷质量分数高,碳同位素偏重,但随成熟度增加它们形成的天然气总体上都有甲烷质量分数增加,同位素变重的趋势.因此,天然气组分和同位素组成反过来可用于判定其源岩有机质类型和热演化程度^[4~6].徐家围子断陷深层天然气的甲烷同位素与气体组成示于图 1,根据戴金星^[7]的解释图版,徐家围子断陷深层主要有两种不同成因的天然气,其中升深 101 井有一个样品的 $w(\text{C}_{2+}) > 10\%$, $\delta(^{13}\text{C}_1) < -45 \times 10^{-3}$,与浅层原油伴生气属同一类型,其相应源岩的热演化程度较低.绝大部分气体的 $w(\text{C}_{2+}) < 8\%$, $\delta(^{13}\text{C}_1) > -30 \times 10^{-3}$,显示煤型气特征,其中有一个样品位于油型裂解气和煤型气的混合区,4 个样品位于无机气和煤型气的混合区.区域资料表明徐家围子深层沙河子组煤系地层及暗色泥岩相当发育,其演化程度与天然气同位素组成特征相吻合.

天然气乙烷和丙烷的碳同位素组成也能较好地反映其成因特征.根据戴金星等^[7]的统计结果,煤型气的 $\delta(^{13}\text{C}_2) > -25.1 \times 10^{-3}$, $\delta(^{13}\text{C}_3) > -23.2 \times 10^{-3}$,而油型气的 $\delta(^{13}\text{C}_2)$ 和 $\delta(^{13}\text{C}_3)$ 分别小于 -28.8×10^{-3} 和 -25.5×10^{-3} .徐家围子断陷深层天然气的 $\delta(^{13}\text{C}_2)$ 平均为 -26.65×10^{-3} , $\delta(^{13}\text{C}_3)$ 平均为 -29.5×10^{-3} ,显示高温裂解油型气的特征.由此可见徐家围子深层天然气的成因比较复杂,用甲烷同位素与用重烃同位素判别结果不尽相同,表明除母

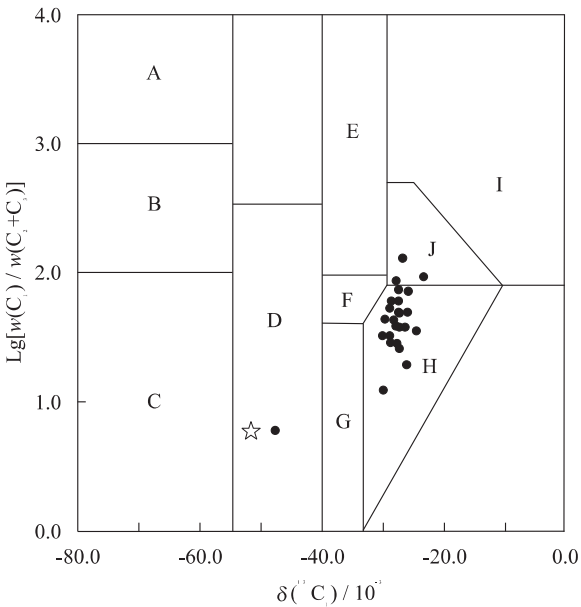


图 1 徐家围子断陷数据深层天然气成因分类
Fig. 1 Genetic diagram of deep gases from Xujiaweizi depression

A. 生物气; B. 生物气和亚生物气; C. 亚生物气; D. 原油伴生气; E. 油型裂解气; F. 油型裂解气和煤型气; G. 凝析油伴生气和煤型气; H. 煤型气; I. 无机气; J. 无机气和煤型气; ☆. 肇 293

质类型和成熟度的影响外,运移过程中和成藏后的次生变化可能起了重要作用,合理解释天然气同位素组成的变化对于成因类型区分和资源评价都非常重要.

3 单体烃同位素分布特征

天然气形成过程中碳同位素存在一定的分馏作用,由于 $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$ 键能低于 $^{13}\text{C}-^{12}\text{C}$ 键,干酪根裂解成烃的动力同位素效应表现为在烃类产物中 ^{12}C 相对富集,而反应物中相对富集 ^{13}C ,随成熟度增加,产物中 ^{13}C 质量分数不断增加,导致同位素增重.

天然气形成过程中,甲烷的形成先于其他烃类气体,因此,对有机成因气而言有随碳数增加同位素增重的趋势,不符合这一分布特征即表明同位素发生了倒转.徐家围子断陷深层天然气乙烷同位素最重,甲烷次之,丙烷和丁烷同位素较轻,同位素倒转现象十分明显(图 2).大部分样品是个别组分之间的倒转,即 $\delta(^{13}\text{C}_2) > \delta(^{13}\text{C}_3)$ 或 $\delta(^{13}\text{C}_3) > \delta(^{13}\text{C}_4)$,少数样品出现全部倒转,即 $\delta(^{13}\text{C}_1) > \delta(^{13}\text{C}_2) > \delta(^{13}\text{C}_3) > \delta(^{13}\text{C}_4)$,如升深 2 井 2 880~2 904 的一个样品.戴金星^[7]综合分析后认为,导致 C_1-C_4 单体

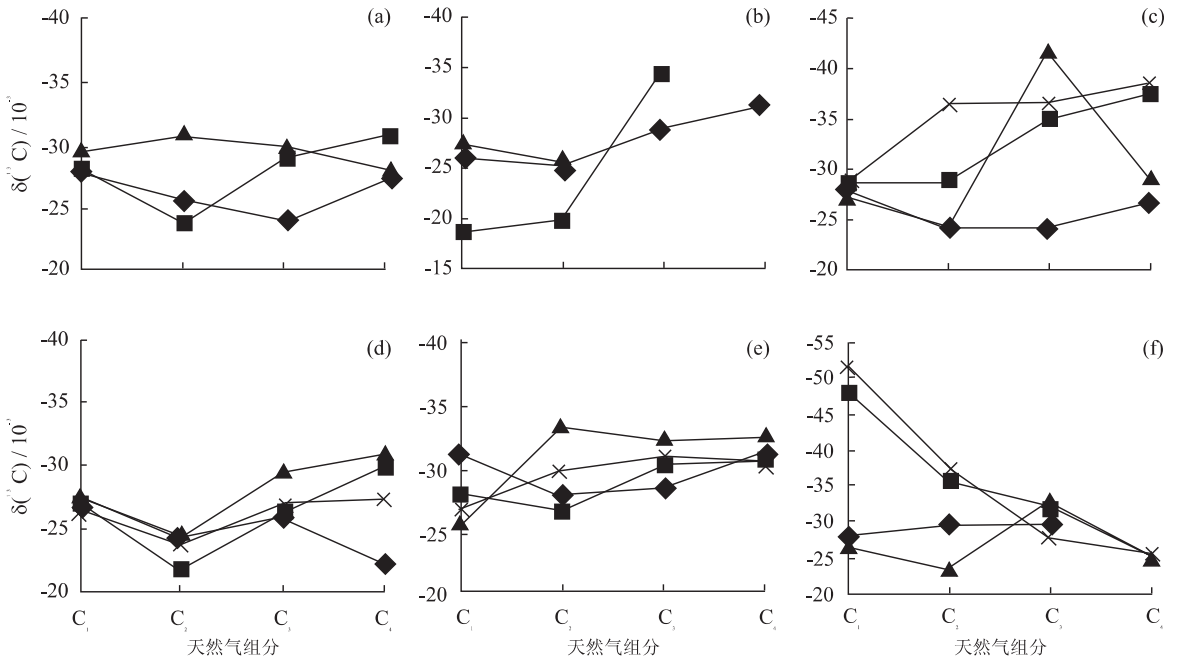


图 2 徐家围子断陷深层天然气碳同位素分布特征

Fig. 2 Isotopic distribution pattern of deep gases from Xujiaweizi depression

a. 芳深 7: ◆. 2 988. 7~3 102. 4 m; ■. 3 285. 2~3 321. 6 m; ▲. 3 380. 2~3 482. 0 m. b. ◆. 昌 401; ■. 芳深 2; ▲. 芳深 5. c. ◆. 升深 1; ■. 升深 2; ▲. 升深 3; ×. 升深 4. d. 汪 902: ◆. 2 651. 8~2 670. 8 m; ■. 2 716. 6~2 727. 8 m; ▲. 2 795. 0~2 806. 0 m; ×. 2 829. 0~2 869. 0 m. e. 汪 903: ◆. 2 198. 6~2 202. 0 m; ■. 2 688. 2~2 693. 4 m; ▲. 2 937. 6~3 053. 2 m; ×. 2 962. 4~3 007. 0 m. f. ◆. 升深 101; ■. 升深 101; ▲. 宋深; ×. 肇 293

烃同位素组成变化规律倒转的原因有:(1)有机烃气与无机烃气的混合;(2)煤型气与油型气的混合;(3)同型不同源气的混合或同源不同期气的混合;(4)烷烃气全部或某些组分被细菌氧化;(5)地温增高. 下面讨论可能引起徐家围子断陷深层天然气同位素倒转的原因.

4 讨论

4.1 无机成因气的影响

Des Marais 等^[8]的模拟实验表明,放电作用可使甲烷聚合成高分子量烃类,同时¹²C 在产物中相对富集,且有随碳数增加而 $\delta(^{13}\text{C})$ 减小的变化趋势,即 $\delta(^{13}\text{C}_1) > \delta(^{13}\text{C}_2) > \delta(^{13}\text{C}_3)$. 郭占谦等^[1]根据放电反应中天然气同位素的变化认为松辽盆地天然气同位素倒转是无机成因气存在的一个标志.

放电反应中甲烷为反应物,乙烷和丙烷为产物,所形成烃的同位素变化同样受同位素分馏效应控制,即产物比反应物更富集¹²C. 需要指出的是放电反应是在瞬间完成的,地质体中有机质的生烃是一

个漫长的过程,即使是岩浆活动对有机质的烘烤也不可能产生类似的反应. 无机成因的甲烷确实有很重的同位素组成,如一些大洋中脊和火山热液来源的无机烃气,甲烷碳同位素可重达 -15×10^{-3} ,但这些气体中重烃质量分数甚微,也未见同位素系列反转的报道^[3,8]. 因此用无机成因气的影响来解释徐家围子断陷深层天然气同位素倒转现象并没有很大的说服力.

4.2 高地温和细菌氧化

高地温如何引起烃类气体同位素倒转文献中没有实例说明^[7],徐家围子深层天然气的同位素分布与深度没有明显对应关系(表 1),芳深 7 和升深 101 井在埋深较大的营城组天然气中同位素为正常分布,而浅处登娄库组却出现同位素倒转现象,可见高地温不是造成同位素倒转的原因.

细菌氧化也能造成天然气同位素倒转,但细菌生存的最高温度不超过 70 ℃,赋存的深度一般小于 2 000 m. 目前徐家围子深层气藏所在深度早已超过了细菌能够生存的下限,细菌在徐家围子深层存在的可能性不大.

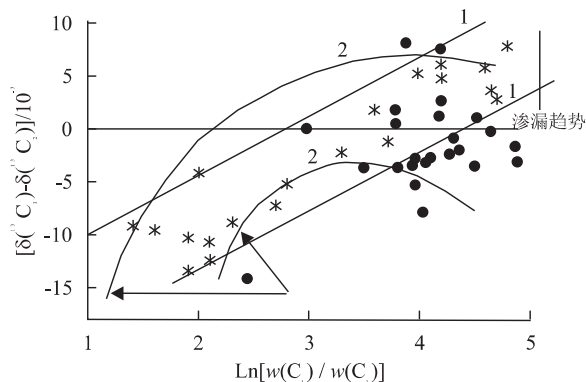


图3 天然气同位素反转解释模式(据文献[11]修改)

Fig. 3 Interpreted model of isotopic reverse of natural gases

*. Jenden 等的样品; ●. 徐家围子断陷样品. 1. Prinzhofer 等模式; 2. Jenden 等模式

4.3 油型气和煤型气的混合

圈闭形成之后可以接受不同生烃母质形成的天然气,同一母质在不同演化阶段形成的产物也可到同一圈闭聚集,因此,气藏内不同成分的混合是一个普遍现象,这是造成天然气同位素倒转的重要原因^[7,8]. 研究证实,天然气混合过程中组分和同位素的变化都遵循物质平衡原理^[9],Jenden 等^[10]利用混合作用模式较好地解释了 Appalachian 盆地天然气同位素倒转的现象,混合作用模式同样能解释徐家围子深层天然气大部分样品的同位素倒转现象(图3).

混合作用导致组成和同位素的变化是非线性的,由于徐家围子断陷煤型气主要为干气, C_{2+} 的质量分数较低,加入少量湿气后,对甲烷同位素的影响比较小,而对乙烷和丙烷同位素影响较大,如过成熟煤型气与低成熟油型气混合时,混合后的天然气重烃同位素主要取决于油型气的特征,而甲烷同位素取决于两者的相对质量分数. 煤型气作为混合气的一个端元存在是确信无疑的,与之混合的油型气来自何处是一个值得探讨的问题,即油型气来自浅层还是深层. 分析结果表明浅层油型气的可能性不大,如浅层肇 293 井油型气的甲烷同位素为 -51.35×10^{-3} ,已接近生物气特征,但丙烷和丁烷的同位素分别为 -28.01×10^{-3} 和 -25.37×10^{-3} ,与多数煤型气的同位素相当,如果以它作为混合气的一个端元,无论以何种比例混合,都不可能使丙烷和丁烷的同位素变轻,再者浅层油型气通过什么途径运移到深层与煤型气进行混合,从地质上难以获得可靠的证据,因此浅层油型气与深层煤型气的混合作用难以

解释研究区同位素倒转现象.

4.4 原生混合作用

众所周知,沉积体中无论是碎屑颗粒还是有机质的构成都存在强烈的非均质性,尤其在盆地发育初期,构造活动、古气候条件、沉积物供给的变化非常大,这就造成有机质丰度和类型的频繁变化. 徐家围子断陷深层沙河子组除煤及煤系泥岩较发育外,湖相泥岩的厚度也相当大,Ⅱ型干酪根质量分数高达 40%^①,这些趋于生油的有机质形成的天然气与煤系有机质形成的天然气存在本质上的差别,但它们经历的热史相同,生排烃时间相近.

本文提出的原生混合作用是指煤型气与同层油型气的混合,两种不同成因气混合后对同位素组成面貌的影响非常大,甲烷和乙烷的同位素主要由混合气体的比例所决定,而丙烷和丁烷的同位素主要决定于油型气的同位素组成. 因此,甲烷和乙烷同位素倒转现象并不十分突出,而丙烷和丁烷却有较低的同位素组成,原生混合可能是天然气同位素倒转的一个重要原因.

4.5 盖层微渗漏造成的蒸发分馏作用

盖层微渗漏作用也是许多天然气藏同位素出现倒转的重要原因,Prinzhofer 等^[11]在对 Jenden 等^[10]的资料进行重新解释时,认为微渗漏作用更能合理地解释 Appalachian 盆地天然气同位素的倒转现象,他们按 Jenden 等提出的混合模式计算后发现有些样品点并不符合混合模式,但作者没有对气藏微渗漏的地质条件加以讨论.

微渗漏模式也能较好地解释徐家围子断陷深层天然气同位素倒转的现象(图3). 因为天然气是非常活跃的烃类,而盖层的封闭只是一个动平衡过程,在大庆长垣断层和裂缝发育非常普遍,泉 3 段和嫩 4 段之间发育有 600 多条断层^[12]. 徐家围子断陷深层的昌德和汪家屯气藏位于大庆长垣以东的古隆起上,在盆地发育过程中这些古隆起长期处于引力的作用之下,裂缝和断层发育程度较高,加上盖层质量相对于深湖相泥岩要差,为微渗漏作用的产生提供了便利条件,徐家围子深层天然气藏主要为构造气藏或是在构造背景控制下的岩性气藏,天然气沿断层、不整合面或渗透性砂层到构造高部位聚集,盖层为泉一、二段泥岩.

微渗漏引起天然气组成和同位素的变化与 Thompson^[13]讨论的原油蒸发分馏作用有相似的原理,这一作用在运移过程中就可以发生,但造成组分

和同位素明显变化的蒸发分馏作用主要发生在成藏之后,微渗漏使低分子量烃和轻同位素优先散失,使残留气体中甲烷质量分数降低,同位素偏重,从甲烷同位素与深度变化关系也有助于证明这一点(表 1)。源岩在不断深埋过程中形成的成熟度更高的烃类通常离源岩区较近,烃类排出后不断置换早期的油气聚集,因而成熟度高的油气通常出现在较深部位。徐家围子断陷深层天然气甲烷同位素没有随埋深增加而变重,而埋深较浅的气藏同位素反而较重。因此,其同位素的变化并不完全受成熟作用控制,而更可能是遭受了次生变化。构造高部位尤其是背斜轴部微裂缝和断层均较发育,天然气散失量明显大于构造翼部,因此其同位素的变化较大,而埋深大的气藏散失的机率较小,天然气组分和同位素仍保留其本来面貌。从某种意义上讲,徐家围子深层已发现的天然气大多是经蒸发分馏作用以后的残留气,这能较好地解释为什么昌德和汪家屯气藏相对较浅层段天然气的同位素异常重,而重烃质量分数却较高的原因。

5 结论

天然气组分和同位素主要受原始有机质组成和热演化程度的控制,但油气成藏之后的次生变化能完全改变其本来面貌。徐家围子断陷深层天然气以烃类气体为主,甲烷同位素普遍较重,且湿气含量相对较高,单体烃同位素倒转现象比较普遍,不同成因气体的混合作用可能是造成同位素倒转的主要原因,但盖层的微渗漏造成天然气的蒸发分馏作用也很重要。混合作用主要是在同层有机质形成的不同类型气之间进行,蒸发分馏作用更多地发生在构造高部位。古隆起背景上微裂缝发育,而且盖层质量较差,为天然气的微渗漏提供了便利条件。混合作用和蒸发分馏作用共同导致气藏中甲烷含量降低,甲烷

碳同位素偏重,从而造成天然气单体烃同位素倒转。

参考文献:

- [1] 郭占谦,王先彬. 松辽盆地非生物成因气的探讨[J]. 中国科学(B辑),1994, 24(3): 303~309.
- [2] Schoell M. Genetic characterization of natural gases [J]. AAPG Bulletin, 1983, 67(12): 2225~2238.
- [3] Schoell M. Multiple origins of methane in the earth [J]. Chem Geol, 1988, 71: 1~10.
- [4] 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.
- [5] Whiticar M J. Correlation of natural gases with their sources. In: Magoon L B, Dow W G, eds. The petroleum system—from source to trap [J]. AAPG Memoir 60, 1994, 261~283.
- [6] Clayton C. Carbon isotope fractionation during natural gas generation from kerogen [J]. Mar Pet Geol, 1991, 8: 232~240.
- [7] 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.
- [8] Des Marais D J, Donchin J H, Nehring N L, et al. Molecular carbon isotopic evidence for the origin of geothermal hydrocarbons[J]. Nature, 1981, 292: 826~828.
- [9] 黄海平,许晓宏. 天然气同位素特征及作用[J]. 石油与天然气地质,1997, 18(2): 136~139.
- [10] Jenden P D, Drazan D J, Kaplan I R. Mixing of thermogenic natural gases in northern Appalachian basin [J]. AAPG Bulletin, 1993, 77(6): 980~998.
- [11] Prinzhofer A, Huc, A Y. Genetic and post-genetic molecular and isotopic fractionations in natural gases [J]. Chem Geol, 1995, 126: 281~290.
- [12] 王志武,杨继良,高瑞琪. 大庆油田. 中国石油地质志 2 [M]. 北京:石油工业出版社,1993.
- [13] Thompson K F M. Gas-condensate migration and oil fractionation in deltaic system [J]. Mar Petrol Geol, 1988, 5: 237~246.

ISOTOPIC REVERSAL IN NATURAL GAS: AN EXAMPLE OF DEEP-STRATA GASES FROM XUJIAWEIZI DEPRESSION, SONGLIAO BASIN

Huang Haiping

(Department of Energy Resource Geology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The isotopic composition of the natural gas is affected by such factors as the organic type of the source rock, the thermal evolutionary growth, and the secondary change after the pool formation. The isotopic distribution pattern of the unit hydrocarbon is used to differentiate between geochemical fingerprints affected by various factors. The isotope in the unit hydrocarbon of the natural gas often turns heavier with the increase of the number of the carbon. However, the isotopic reversal in the unit hydrocarbon of the natural gas is relatively universal in the deep strata of the Xujiaweizi depression, Songliao basin. The high geothermal gradient and bacterial biodegradation have a small effect on the formation of the isotopic reversal in this region. No sufficient geological evidence is available for the consequence of the mixing process of the oil-type gas in the shallow layer or of the inorganic gas. The mixing of different types of gases in the organic materials in the same layer and the evaporative fractionation via the micro-leaking of the gas in the cap rock may have been the major causes for the isotopic reversal of the natural gas in the deep strata of the Xujiaweizi depression, Songliao basin.

Key words: natural gas origin; isotopic reversal; mixing process; micro-leaking; evaporative fractionation; Xujiaweizi depression.

(上接 612 页)

索,采取一些切实可行的措施和办法来逐步加以解决。

在当前新的形势下,我们从事教育外事工作的每个同志要有紧迫感、责任感,要进一步解放思想,加大外事工作力度,使外事工作适应新形势发展的要求。当前和今后一个时期,我们应重点解决以下 3

个问题:一是如何正确认识新形势下我们教育外事工作的地位和作用;二是如何明确今后一个时期教育工作的指导思想;三是如何确定今后一个时期我们教育外事工作的重点和应该采取的具体措施和办法。笔者认为解决好这样 3 个问题,将有助于推动我们教育外事工作迈向一个新的台阶。