

有机地球化学论文集

中国地质学会石油地质专业委员会 编

地质出版社

有机地球化学论文集

中国地质学会石油地质专业委员会 编

地质出版社

内 容 提 要

1986年第三届全国有机地球化学学术会议与会论文达400余篇,本书收入了其中较有代表性的15篇。这些论文基本上反映了近年来我国在天然气、低熟石油、煤成油、碳酸盐岩、油/源对比等有机地球化学领域所取得的新进展,其中某些方面的研究已进入国际先进行列。此外,本书还介绍了某些具有方向性的和实用意义的新技术、新方法,如盆地模拟, C_6-C_{15} 轻烃、芳烃、 C_1-C_5 碳同位素组成的测定、热解聚等。这些文章的发表必将促进生产实践的发展。本书可供从事能源勘探和有机地球化学科研、生产人员以及有关院校师生阅读和参考。

有机地球化学论文集

中国地质学会石油地质专业委员会 编

责任编辑 卢培德、许佩芳、杨珊珊

地质出版社出版

(北京西四)

地质出版社印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本: $787 \times 1092^{1/16}$ 印张: 11 字数: 262,000

1987年12月北京第一版·1987年12月北京第一次印刷

印数: 1—1,255册 国内定价: 2.65元

ISBN 7-116-00111-5/P·097

统一书号: 13038·新504

前 言

为了更好地反映当前我国有机地球化学各领域研究的迅速发展及在某些方面接近和赶上国际先进水平的现状；及时交流有机地球化学研究的工作经验及贯彻科研面向生产的方针，向广大从事能源及其它矿产勘探的地质、地球化学和地球物理工作者介绍有机地球化学研究的新成果及提供新的信息，以促进各有关学科之间的相互渗透、与生产紧密结合，使之在勘探实践中予以应用、验证、深化和发挥重要的作用等，我们编辑出版了这本《有机地球化学论文集》。

本论文集收入了15篇论文，均选自1986年11月在无锡由中国地质学会、中国岩石矿物地球化学学会及中国石油学会联合召开的“第三届全国有机地球化学学术会议”的论文。论文内容包括：（1）天然气、低熟石油及碳酸盐岩油气的勘探及地球化学特征；（2）煤及含煤沉积生油问题的研究；（3）盆地有机质的演化特征及地球化学参数的盆地模拟；（4）热模拟实验，如干酪根的热解聚、沥青质加水热解的实验；（5）新技术、新方法、新指标的探讨，如岩石中 C_6-C_{15} 烃类化合物、多环芳烃、 C_1-C_5 烃类烃碳同位素组成等的测定和应用的研究。

本论文集的论文由张义纲负责审定，鞠惠儒完成图件的清绘。另外，在论文集的编写过程中曾得到中国科学院、石油工业部等有关单位的大力支持，在此一并致谢。

由于时间仓促和业务水平所限，本论文集在选题等方面均存在不少缺点，恳请广大读者批评指正。

中国地质学会

1987年6月

目 录

识别天然气的碳同位素方法·····	张义纲 章复康 郑朝阳 (1)
煤成油母质的某些地球化学特征·····	傅家谟 盛国英 刘德汉 (15)
✓陆相块断盆地中的低熟原油·····	周光甲 (27)
✓盆地模拟生烃潜量评价方法的应用——以临邑盆地为例·····	洪志华 (38)
扬子准地台南缘下古生界油源研究及地球化学指标的探索·····	邱蕴玉 徐 濂 (53)
准噶尔盆地主要油源岩的判别——复杂情况下油源对比的实例 ·····	黄第藩 张大江 李晋超 (71)
三水盆地下第三系有机质演化特征及主要影响因素 ·····	王启军 陈建渝 田世澄 张博全 (85)
根据干酪根类型及碳同位素的分布规律探讨中国陆相潮湿坳陷中油气的形成 ·····	黄汝昌 (94)
四川盆地含煤与非含煤岩系凝析油地球化学特征的差异 ·····	陈海树 (106)
凝析油的地球化学特征 ·····	程克明 金伟明 何忠华 陈建平 (112)
岩石氟里昂抽提物(C ₆ —C ₃₂)的测定及其意义·····	钱志浩 荣正光 王兴国 (120)
矿物燃料中多环芳烃的石油地球化学意义 ·····	林壬子 王培荣 戴允健 张泽波 黄光辉 包建平 (129)
应用碳同位素类型曲线法对比油源的条件与实例 ·····	廖永胜 (141)
沥青质的加水热解及其在石油勘探中的应用 ·····	苟学敏 (148)
✓干酪根的热解聚与未熟石油的形成 ·····	秦匡宗 (159)

识别天然气的碳同位素方法

张义纲 章复康 郑朝阳

(地质矿产部石油地质中心实验室)

摘 要

通过催化热解模拟实验,掌握了天然气各烃类组分(C_1-C_4)碳同位素组成的变化规律。在此基础上,提出了新的天然气碳同位素成因分类图和天然气演化程度图。运用这二张图,可以对天然气作出对比分类。作者根据四川、华北等地132个及世界各地162个天然气的分析数据,证明这一碳同位素识别方法是行之有效的,可用以阐明某一未知天然气的成因及其来源。

引 言

一旦发现了天然气,重要的是确定其成因和来源,以便正确部署下一步的勘探。识别天然气的成因,已有多种方法。1974年,Stahl研究了天然气和煤层瓦斯在同位素和化学组分之间的关系,并于1977年建立了德国北部和美国得克萨斯州天然气的 $\delta^{13}C_1$ 值和其母质镜质组反射率(R_o)之间的关系;1977年Fuex讨论了油气勘探中以 $\delta^{13}C$ 作为示踪剂的问题;1981年Гупадо和Лдотнцков应用 CO_2 和 CH_4 的碳同位素值判断了天然气的成因;James(1983)研究了气体各组分之间的碳同位素差值及其与生成时的成熟度(LOM)之间的关系;Sundberg和Bonnet(1983)从理论上计算了甲烷与 C_2-C_5 烃类之间的碳同位素差值,并提出了天然气古温度的测定方法;Schoell(1983)根据天然气的碳、氢同位素及烃类组成,研究了天然气成因的识别方法,又于1984年绘制了 $\Delta^{13}C_{2-1}-\Delta^{13}C_{3-2}$ 图,用来反映天然气的演化程度。

作者利用我国天然气的分析资料,对所有上述方法都进行了检验,结果表明这些方法都有待于改进。

天然气的各种成分,在运移、聚集过程中容易发生变化,以同位素作为识别成因的指标是比较可靠的。然而,对于在天然气生成之后,其氢同位素组成是否稳定不变,尚有很多争议。Truesdell和Hulston(1980)认为,氢同位素在地热体系中极易与周围的水发生交换。Alexander等(1982、1984)作了二个实验,发现芳烃和烷基上的氢同位素与粘土矿物的氢发生了交换。Smith等(1985)指出,由于氢与氘之间的分布,不仅受气与水之间交换的影响,而且受扩散和细菌作用的影响,因此,无法认为热成因烃类的氘/氢特征可以保留下来。

由于氢同位素存在上述争论,因此本文作者着重探索天然气各组分碳同位素的应用价值。

为了使成因的识别建立在牢靠的基础上,对腐殖、腐泥二种类型有机质进行了热催化

生气模拟实验, 分析了热解气的 C_1-C_5 烃类和 CO_2 的碳同位素。以这些实验结果为基础, 提出了新的天然气成因分类图和演化程度图, 并用国内外天然气的 C_1-C_4 烃类的碳同位素值进行了检验。结果表明, 这一方法对判断天然气的来源及气/气对比等行之有效。

一、催化热解模拟实验

(一) 样品

共选择四块碳同位素值相差较大的未成熟岩样作催化热解生气实验。其中腐泥型和腐殖型样品各二块。腐泥型是松辽盆地白垩纪青山口组陆相暗色泥岩和茂名第三纪油页岩; 腐殖型样品分别是山东黄县富含壳质组的第三纪褐煤和内蒙平庄露天矿以镜质组为主的侏罗纪褐煤。样品经氯仿抽提并用 $HF-HCl$ 处理, 以去掉矿物基质, 然后将抽提物与干酪根按原来各个样品中的比例重新混合, 作为原始有机质。表 1 为这些样品原始有机质的 H/C 和 $\delta^{13}C$ 等参数。值得注意的是: 尽管松辽盆地青山口组的陆相暗色泥岩和茂名油页岩同属腐泥型, 但二者的碳同位素值相差甚大, 前者比褐煤轻, 后者比褐煤重。

表 1 实验样品原始有机质基本参数一览表

样 品			$\delta^{13}C_0(\text{‰})$	H/C	O/C	$R^0(\%)$
产 地	年 代	岩 性				
南松江	白 垩 纪	泥 岩	-30.33	1.567	0.063	0.71
黄 县	早第三纪	褐 煤	-26.40	0.898	0.196	0.52
平 庄	侏 罗 纪	褐 煤	-24.10	0.794	0.276	0.45
茂 名	早第三纪	油页岩	-20.18	1.384	0.076	0.52

(二) 实验方法

取 20—30mg 原始有机质, 加金属卤化物作催化剂, 真空干燥 6 个小时, 然后真空密封在安瓿瓶中。安瓿瓶成批置入热解炉中, 按 $0.4^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率程序升温至 270°C 、 300°C 、 330°C 、 360°C , 恒温 85 个小时。冷却后放入破管装置中, 打破安瓿瓶, 使热解气进入气相色谱系统, 分离出的单个烃类组分分别氧化成 CO_2 , 收集这些 CO_2 于安瓿瓶中, 然后在 MAT-250 型质谱仪上分析。碳同位素分析误差: 甲烷、乙烷小于 $\pm 0.2\text{‰}$ 、茂烷小于 $\pm 0.7\text{‰}$ 。热解残渣用 HCl 洗去催化剂, 作元素分析。

(三) 实验结果

实验结果可归纳为如下几点:

1. 在催化加热过程中, 有机质的碳同位素组成基本不变, 这一实验结果与 Galimov (1980) 在综合归纳已有的地质文献后取得的认识一致。相反, 未加催化剂的加热模拟实验结果 (Peter 等, 1981) 则与上述地质认识不一致。

2. 所有气态烃的碳同位素都随加热温度的升高而变重。唯一例外的是褐煤样品, 它在加热初期出现反常情况, 在前人的模拟实验中也出现过这一情况 (Chung 和 Sackett,

1980), Smith等(1985)认为,这是由于褐煤优先脱去含 ^{13}C 较多的甲氧基的缘故。

3. 气态烃的碳同位素组成,既取决于母质的同位素组成,又取决于有机质的演化程度。热解气 C_1 — C_4 烃类之间的碳同位素差值与母质 H/C 原子比的变化具相关性(图1)。

$\delta^{13}\text{C}_{1-0}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{2-0}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{3-0}$ 与 H/C 无显著的相关性。下面是它们之间的回归方程:

$$\delta^{13}\text{C}_{1-0} = 55.23(\text{H}/\text{C}) + 13.511 \quad (1)$$

$$\delta^{13}\text{C}_{2-0} = -20.15(\text{H}/\text{C}) + 5.124 \quad (2)$$

$$\delta^{13}\text{C}_{3-0} = -18.58(\text{H}/\text{C}) + 7.916 \quad (3)$$

$$\delta^{13}\text{C}_{4-0} = -16.82(\text{H}/\text{C}) + 9.450 \quad (4)$$

式(1)、(2)、(3)、(4)的相关系数分别为:0.7644、0.7035、0.7118和0.5490。

式(2)、(3)、(4)分别减去式(1),得:

$$\delta^{13}\text{C}_{2-1} = 35.08(\text{H}/\text{C}) - 8.427 \quad (5)$$

$$\delta^{13}\text{C}_{3-1} = 36.65(\text{H}/\text{C}) - 5.635 \quad (6)$$

$$\delta^{13}\text{C}_{4-1} = 38.41(\text{H}/\text{C}) - 4.100 \quad (7)$$

上述各式的应用将在下面阐述。

二、天然气碳同位素成因分类

生气母质及其演化程度是控制天然气成因及其分类的根本因素,因此绘制任何天然气成因分类图必须选择合适的参数来反映母质及其演化程度。本文作者选择了 $\delta^{13}\text{C}_1$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{2-1}$,作为天然气成因分类图的座标(图2),前者既反映母质又反映演化程度,后者仅仅反映演化程度。为了检验这二个座标,将模拟实验所获得的数据点标绘在图2中,数据点从右上方向左下方有规律地呈带状展布。这一结果令人满意,因为理论上的推理是:如果碳同位素组成仅仅与演化程度有关,并随加热温度的升高而变重,那么数据点应该沿一直线分布。但是,由于母质的碳同位素值分布范围为一13‰至-33‰,轻重相差可达

20‰,这就会使数据点在纵向上扩展为一条宽带(以下简称为主带)。作者所做的澳大利亚Cooper和Eromanga盆地7块不同成熟度的岩样的生气模拟实验数据也标在图2中,并且注上了岩样的原来的镜质组反射率(R_0)。这7个数据点也有规律地分布在同一条主带上,

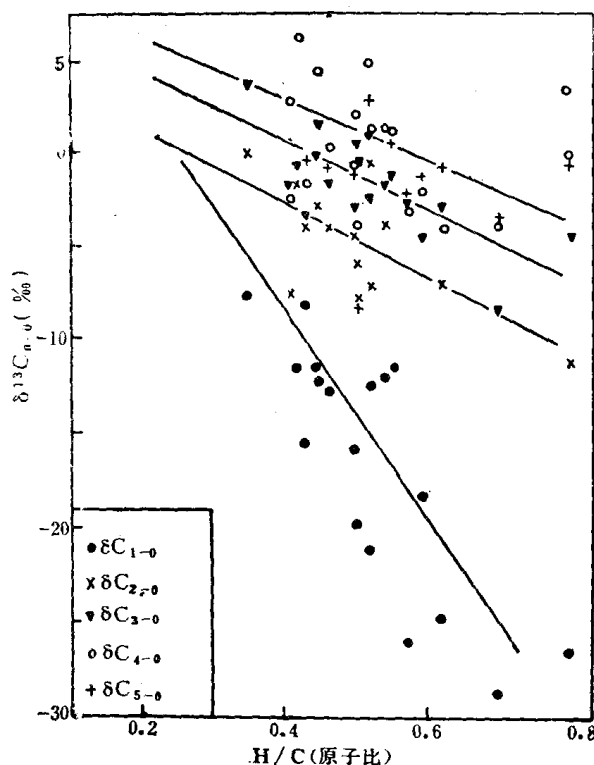


图1 在催化热解实验中, C_1 — C_5 烃类与母质(C_0)之间的碳同位素差值及其与母质 H/C 的关系图

① 文中碳同位素值均以PDB(‰)为标准。另外, $\delta^{13}\text{C}_0$ 、 $\delta^{13}\text{C}_1$ 、 $\delta^{13}\text{C}_2$ 、 $\delta^{13}\text{C}_3$ ……分别为原始有机质、甲烷、乙烷、丙烷……的 $\delta^{13}\text{C}$ 值; $\delta^{13}\text{C}_{1-0}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{2-1}$ ……代表 $\delta^{13}\text{C}_1 - \delta^{13}\text{C}_0$ 、 $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1$ …… $\Delta^{13}\text{C}_{1-0}$ 、 $\Delta^{13}\text{C}_{2-1}$ ……代表 $\Delta^{13}\text{C}_{(a_1-e_0)}$ 、 $\Delta^{13}\text{C}_{(a_2-e_1)}$ ……。

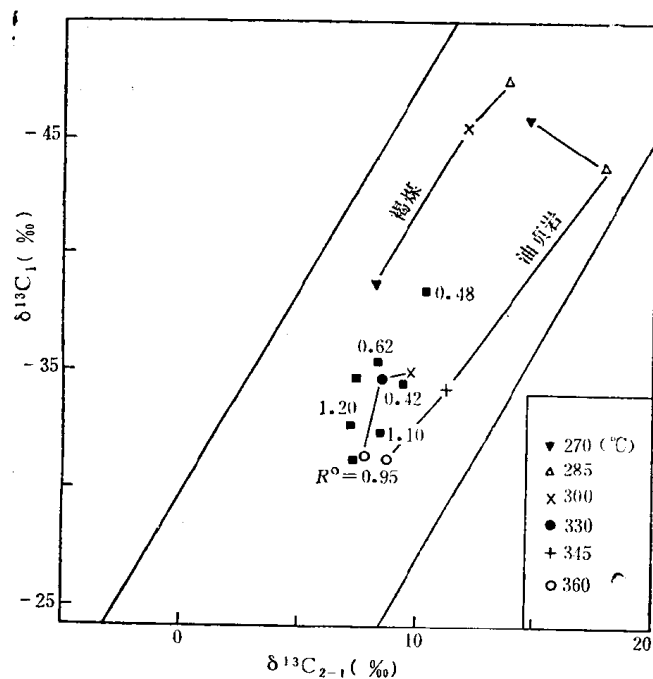


图 2 催化热解气的 $\delta^{13}C_1$ 和 $\delta^{13}C_{2-1}$ 关系图

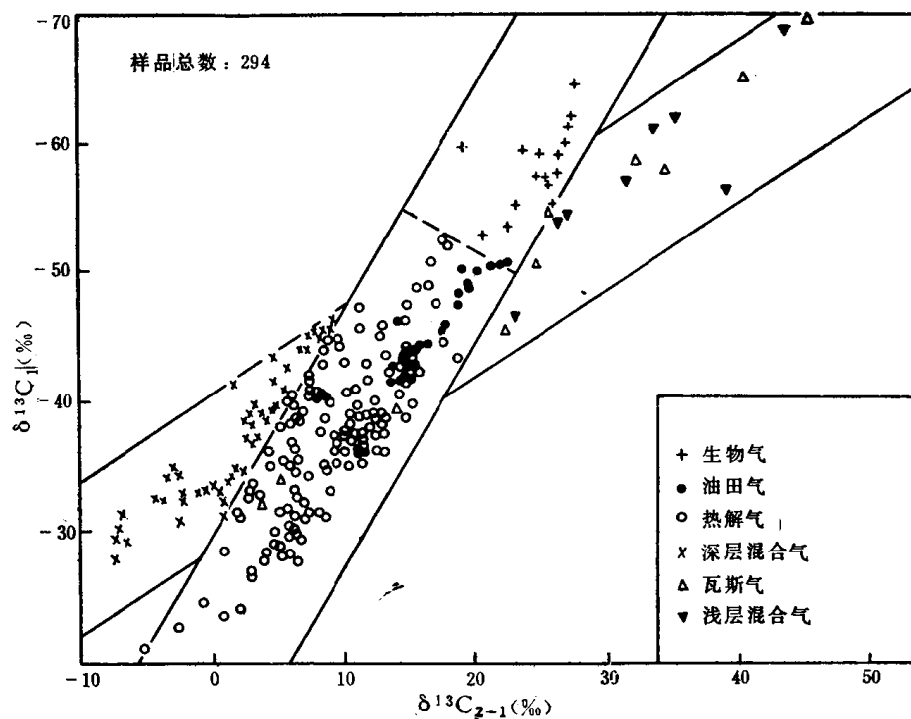


图 3 天然气碳同位素成分分类图

并与镜质组反射率的相关性良好，再次说明这二个座标是可行的。

为了进一步检验这一成因分类图，在图3中标绘了遍布世界各地的294个天然气样的碳同位素实测数据（Colombo等，1966；Müller和Wienholz，1967；Stahl和Carey，1975；Fuex，1977；Rigby和Smith，1981；James，1983；Sundberg和Bonnet，1983；Barker和Pollock，1984），其中的132个是作者分析的我国天然气的的数据。由图中可知，这些天然气的的数据点绝大多数分布在主带上，而另一些则分布在次带上（混合型天然气带），其分布是有规律的。

进一步的研究表明，应用这一成因分类图，可将不同成因的天然气区分开，诸如区分生物气与热成气，区分深源气和热成气，区分瓦斯气与生物气，区分混合气与非混合气等。兹一一叙述如下：

（一）生物气与热成气的区别

图3中分布在主带上半部的天然气是低温下由微生物生成的生物气，分布于主带下半部的是热成气，二者之间界线暂定为 $\delta^{13}C_1 = -52\%$ 左右，比之前人的 -55% 偏重一些。实际上，生物气与热成气无法截然地区分开。原因有二：其一，生物气的碳同位素并不一定都很轻，它取决于微生物的食料，实验室内测得的人工沼气的碳同位素值最重可达 $\delta^{13}C_1 = -48\%$ ；其二，热成气也可在低于 80°C 的微生物生长的温度下形成。

Carothers和Kharaka(1978)研究了加里福尼亚州和得克萨斯州15个油气田，阐明了低分子脂肪酸的脱羧基作用在天然气成因方面的意义。Kharaka等(1983)指出脱羧基作用只需 34kJ/mol 的活化能，完全可以在低于 80°C 的条件下生成气态烃。事实上，有许多生物气并不是非常的“干”，也就是说，并不完全都是由微生物生成的甲烷，它或多或少混有脱羧基作用形成的乙烷以上的烃类。例如：加拿大阿尔伯塔盆地白垩系的天然气的 $\delta^{13}C_1 = -60.3\%$ ，无疑是生物成因气，但它相当湿， $C_1/C_{1-5} = 0.943$ (Fuex，1977)；意大利上新统的天然气多半也是生物气($\delta^{13}C_1 = -52.9\%$)，却非常湿， $C_1/C_{1-5} = 0.896$ (Colombo等，1966)。图4为世界上294个天然气的 $\delta^{13}C_1$ 频率分布图，该图呈现了双峰态，在 -52% 附近为峰谷，鉴此，我们暂定此值为生物气和热成气的界线。

张义纲和陈焕疆(1983)讨论了生物气的生成和聚集的理论和实例，此后，本文作者开展了生物气之中的乙烷以上的碳同位素测定。例如大港油田二口井（井深分别为1815m

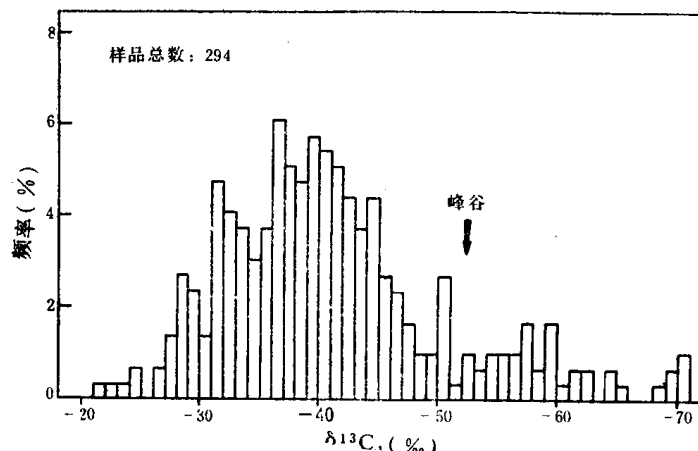


图4 甲烷碳同位素的频率分布图

和 2280m 的) 产量中等、稳产多年的天然气, 其同位素组成分别为 $\delta^{13}\text{C}_1 = -59.89\%$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{2-1} = 19.3\%$ 和 $\delta^{13}\text{C}_1 = -53.95\%$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{2-1} = 22.4\%$, 在图 3 中落在生物气区。该油田的其他一些天然气的同位素数据点聚集在生物气与热成气的分界线附近, 可能是生物气与热成气的混合产物, 由此判断生气时的温度比较低。

(二) 深源气和热成气的区别

近年来, 深源气在国内外引起了广泛的注意。如何识别深源气以及中国有多少深源气的资源就成为重要的议题。在这里, 拟对此作出初步的探讨。

从理论上讲, 沿着图 3 主带趋向左下方, 热成气的演化程度增高, 最后进入超无烟煤阶段, 并出现深源气。目前有关深源气的同位素资料报道虽少, 但是仍然可以归纳出一些它的同位素组成的规律。例如: 苏联希比尼地块与岩浆岩有关的气体, $\delta^{13}\text{C}_1 = -3.2\%$ 、 $\delta^{13}\text{C}_2 = -9.1\%$ 和 $\delta^{13}\text{C}_3 = -16.2\%$ (Petersilje 和 Pripachkin, 1979); 美国黄石公园的泥火山气体, $\delta^{13}\text{C}_1 = -21.5\%$ 、 $\delta^{13}\text{C}_2 = -26.5\%$ (Des Marais 等, 1931)。由此可见深源气具有极重的甲烷并且以 $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$ 为特征。这一特征已为高温电火花下由甲烷合成重烃的模拟实验所证实 (Des Marais 等, 1981)。我们的热催化模拟实验也辅证了这一点。从图 1 外推可知, 在加热温度很高, 以致母质 H/C 小于 0.25 时, 生成的甲烷比乙烷重, 但是乙烷仍然比丙烷轻。因此, 过成熟阶段生成的天然气的特征是: (1) 甲烷重, 大多数 $\delta^{13}\text{C}_1 > -25\%$; (2) $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3$; (3) 分布在图 3 中的主带。根据上述讨论, 可以推断, 比之过熟热成气来说, 其演化程度更高的深源气的特征应该是: (1) 甲烷特别重, 大多数 $\delta^{13}\text{C}_1 > -20\%$; (2) $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$; (3) 分布在图 3 中主带上。若这一判别标准正确的话, 那么在我国 (以及世界大部分地区) 尚未发现有工业价值的纯粹的深源气。

根据美国 Kaplan 教授 1986 年来华讲学时的资料, 目前在世界上只在美国西部和我国台湾西部发现了一些有少量深源气混入的以热成气为主的天然气工业气田。

(三) 浅层混合气和瓦斯气的识别

瓦斯气的开发和利用也是国内外近年来的重要议题之一, 业已成为我国煤炭工业部的主要工作内容之一。在地质矿产部发现唐山气田之后, 如何识别瓦斯气显得相当重要。为此, 我们直接从煤矿掌子面上采集了瓦斯气, 在国内外来说, 第一次使用高技术测得了瓦斯气之中的乙烷碳同位素值。将这些数据连同甲烷的数据交汇地标绘在图 3 中, 它们都落在了次带上。这些气体的碳同位素特征是甲烷轻而乙烷重, 甲烷常因其轻而难以与生物气区别, 而乙烷则重如热成气, 与生物气截然不同。

这种同位素组成符合 Алексеев (1978) 的观点, 即瓦斯基基本上是第二次生成的生物气。一旦煤系抬升到浅层可供开采时, 热成甲烷逐步散失, 取而代之的是第二次由微生物生成的甲烷。在无烟煤阶段以前, 只要残留着厌氧微生物所能消化的有机质, 就有第二次生物气的生成。随着煤阶的增高, 可消化的有机质养料就越少, 主演化至无烟煤时, 才无法为甲烷生成菌提供养料, 才没有第二次生物气的生成。另一方面, 煤层极易吸附重烃, 因此重烃保留了热成气的特征。瓦斯气的这些特征符合 Fuex (1977) 所谈及的浅层混合气的特征, 因此烟煤瓦斯也是一种浅层混合气, 它们与其他的浅层混合气一起分布在次带的右上段。

关于瓦斯气的甲烷碳同位素值为什么如此之轻, 有很多争议, 从而导致了对于瓦斯气成

因的不同认识。Rigby和Smith(1982)认为,瓦斯中的甲烷贫 ^{13}C 是由于 CO_2 还原为 CH_4 的动力效应以及它们之间的同位素交换平衡所致。乙烷这么重以及乙烷和甲烷之间的差值如此之大,说明煤层中的交换作用远未达到平衡。依理论计算,在低于 200°C 时, CH_4 和 CO_2 之间达到同位素交换平衡所需的时间是1000亿年(Giggenbach, 1980)。 CO_2 还原成 CH_4 的条件是:(1)温度超过 400°C ,这时烟煤早已变成了超无烟煤;(2)在低温条件下通过微生物作用而完成。换言之,只有微生物才能生成如此轻的甲烷,因此烟煤瓦斯多半是二次生物气与残留热成气的混合物。

华北有数个第三系的天然气是浅层混合气(图3)。在河北唐山煤矿附近,圈闭在第四系不整合面之下的砂岩之中的天然气,是来自下覆石炭二叠系的瓦斯。

(四) 深层混合气和二次生成气的识别

鉴于天然气的流动性十分强,某些天然气有可能是由二个以上的热成气混合而成的,有必要加以鉴别。

深层混合气的定义是相对湿的热成气与干的深源气的混合物,或者是成熟度较低而湿的热成气与成熟度较高而干的热成气或深源气的混合物。它们应该具有以下特点:(1)甲烷相对较重,代表了成熟度较高的部分;(2)乙烷以上烃类相对轻,代表了成熟度较低的部分;(3)乙烷与甲烷之间的碳同位素差值很小,甚至甲烷比乙烷还重,即 $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2$;(4)分布在图3中的次带上。

深层混合气有二类,一类来自二个或更多的气源,另一类来自同一源岩。后者可称为二次生成气,即在气源岩受到抬升后再次沉降,并超过先前的埋深而生成的演化程度较高的热成气,与先前残留下来的演化程度较低的热成气混合在一起而得到的产物。Fuex(1977)认为,具 $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2$ 特征的天然气是晚期高成熟度时的产物,标志着早期生成的气体大部分已散失掉。乙烷与丙烷同位素轻重次序的颠倒($\delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$)也同样标志着

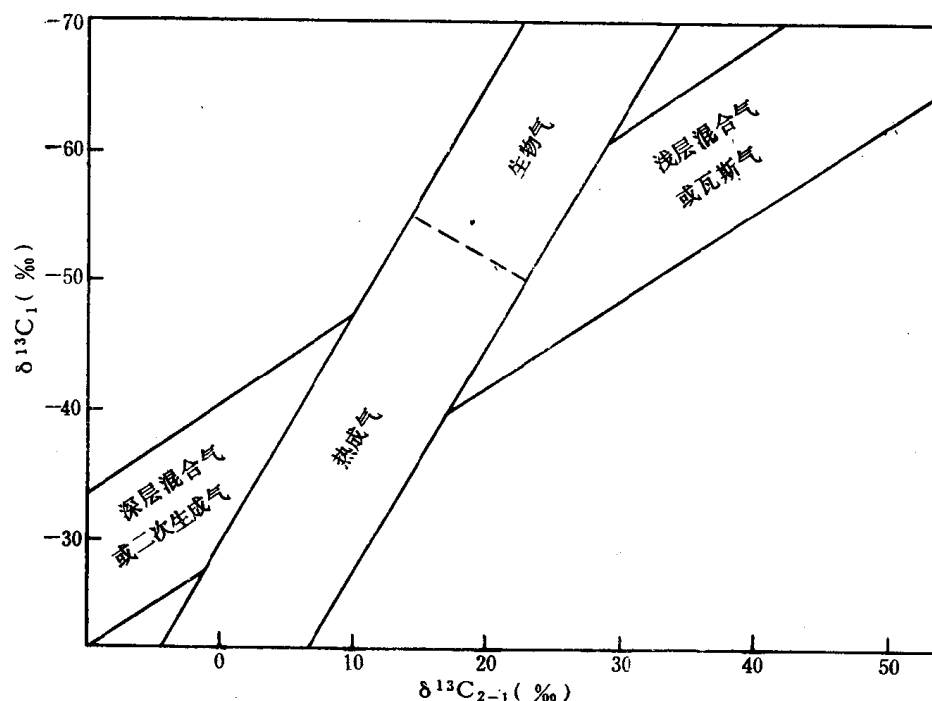


图5 天然气碳同位素的成因分类框图

早期生成的甲烷与乙烷的大部分已散失掉了。

根据图 3 和图 11, 四川盆地产自石炭二叠系和下三叠统的大部分天然气应属二次生成气, 即在印支运动后再次沉降时生成的天然气, 其先前生成的气已大部分散失掉, 不可计算为资源量。

综上所述, 以 $\delta^{13}\text{C}_1$ 平 $\delta^{13}\text{C}_{2-1}$ 为座标的天然气成因分类图是有应用价值的。为了明瞭起见, 将图 3 转绘为图 5 的天然气成因分类框图, 标出了不同成因的天然气的数据点的分布区域。

三、天然气的演化程度

1983年, 国外提出了运用天然气烃类组分的碳同位素值来推算天然气演化程度的二种方法。它们具有很大的应用价值, 但也存在着一些不足之处。本文作者在这一基础上, 作了一些改进, 兹叙述如下:

图6展示了催化热解气的 C_1 — C_4 烃类与母质之间的碳同位素差值及其与 $\text{C}_1/\text{C}_{1-5}$ 之间的关系。其曲线与该图右上角的 James (1983) 天然气演化程度图相似, 所不同的是选用的参数不同, 后者所用的参数是气态烃之间的碳同位素差值和 LOM。这两种曲线的相似性, 说明催化热解实验或多或少地验证了 James 演化程度图的应用价值。但是应用 James 的图很不方便, 并且国内很少应用 LOM 作为演化程度的指标, 故很难推广。Sundberg 和 Bon-

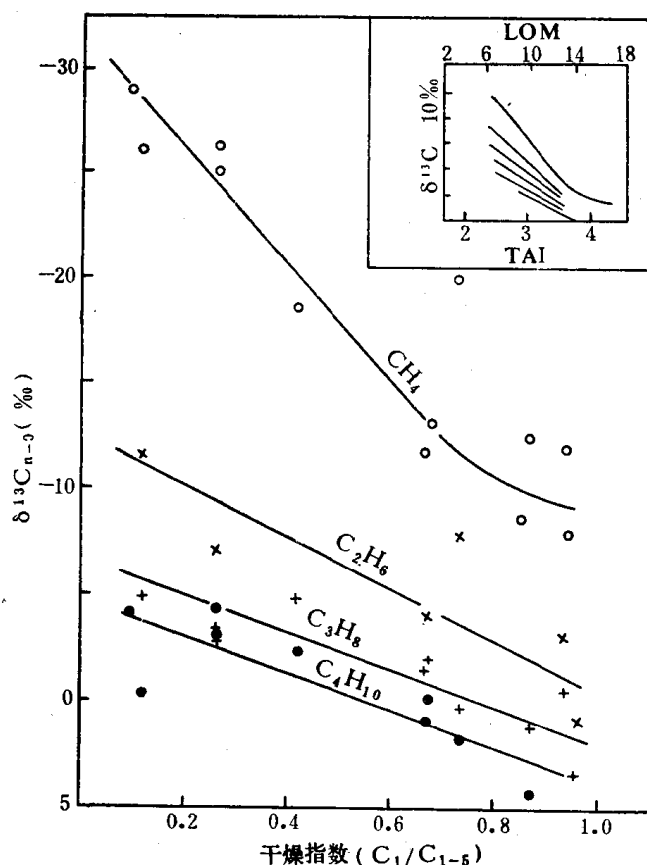


图 6 在催化热解实验中, C_1 — C_4 烃类与母质之间碳同位素差值和干燥指数的关系图
(右上角为 James 的天然气演化程度图, 这二种曲线之间具有相似性)

net (1983) 的天然气古地温图比之优越一些。当然, 它也有不足之处, 推算天然气生成时的古温度, 与地质上的推算相差太大。例如, 据此得出的四川盆地许多天然气的计算值超过400℃。显然难以接受, 因为地质上认为生成天然气的最高温度不超过300℃。为此, 作者利用催化热解生气模拟实验所获得的等式 (5)、(6)、(7) 对 Sundberg 和 Bonnet 的图作了修改, 以气体形成时母质的H/C原子比值来确定其演化程度, 这样就合理得多 (见图7)。

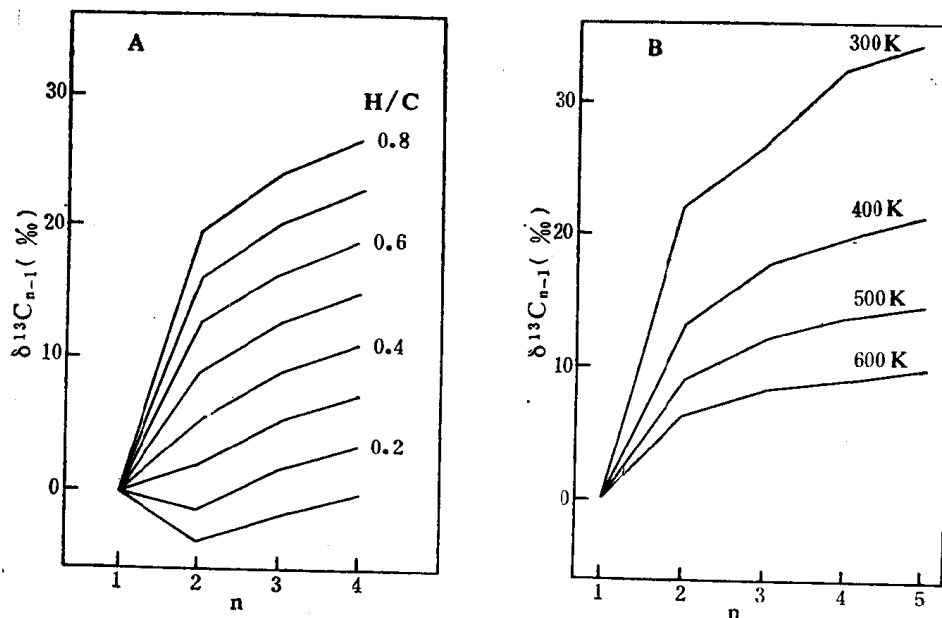


图 7 天然气演化程度图

A. 以H/C作指标 (据催化热解实验数据);
B. 以凯氏温度作指标 (据Sundberg等, 1983)

作者将一些天然气的碳同位素实测数据标绘在这种改进了的演化程度图上, 即成为图8、图9、图10。图8是四川盆地中生界的天然气的演化程度图, 图9为四川盆地古生界与震旦系天然气的演化程度图。在图8中绝大多数的曲线是正常的, 明确地反映了随着地层时代的变老, 天然气演化程度升高的趋势。在图9中的大部分曲线则出现反常情况, 具深层混合气或二次生成气的特征, 这与根据图3所得出的解释相同 (详见图11)。另外, 在图9中, 有一些天然气显示了异常重的丙烷碳同位素值, 这意味着它们遭受过不同程度的微生物氧化作用而损失掉一部分 (James和Burns, 1984)。因此, 在四川盆地, 天然气的保存条件是一个值得注意的问题。

图10是华北第三系和石炭-二叠系天然气的演化程度图。其中许多天然气的乙烷碳同位素组成比丙烷还重。这一特征可能是由于早期生成的大部分甲烷和乙烷已散失掉, 目前的天然气可能是二次生成的。这与地质上的推断完全一致, 对华北地区石炭二叠系的勘探应当主要着眼于二次生成气。由此可以说明, 成因分类图与演化程度图是彼此相互补充的。

为了探索采用演化程度图和等式 (1) 到 (7) 进行气/源对比的可行性, 我们分析了几组可进行气/源对比的天然气和气源岩的碳同位素组成及其H/C比值 (表2)。在一些情

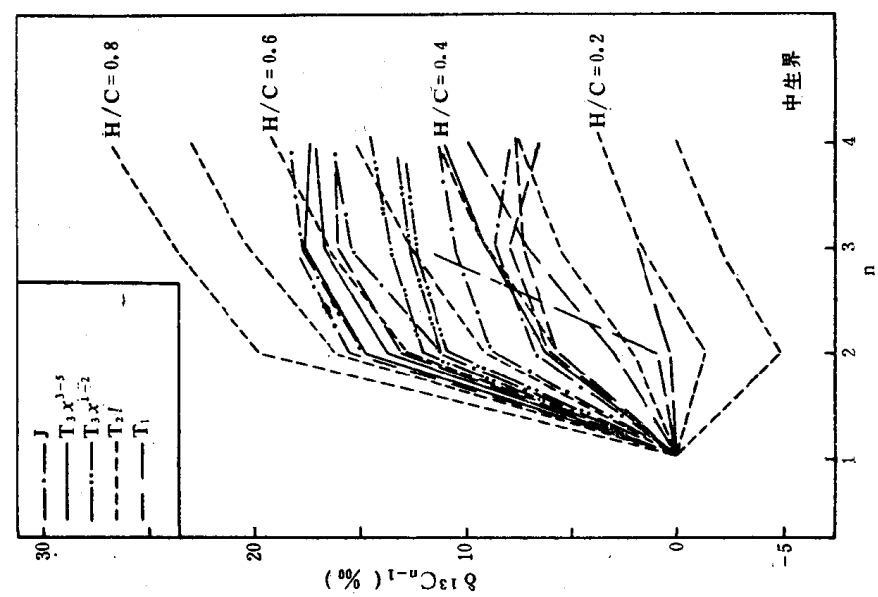


图 8 四川盆地中生界天然气演化程度图

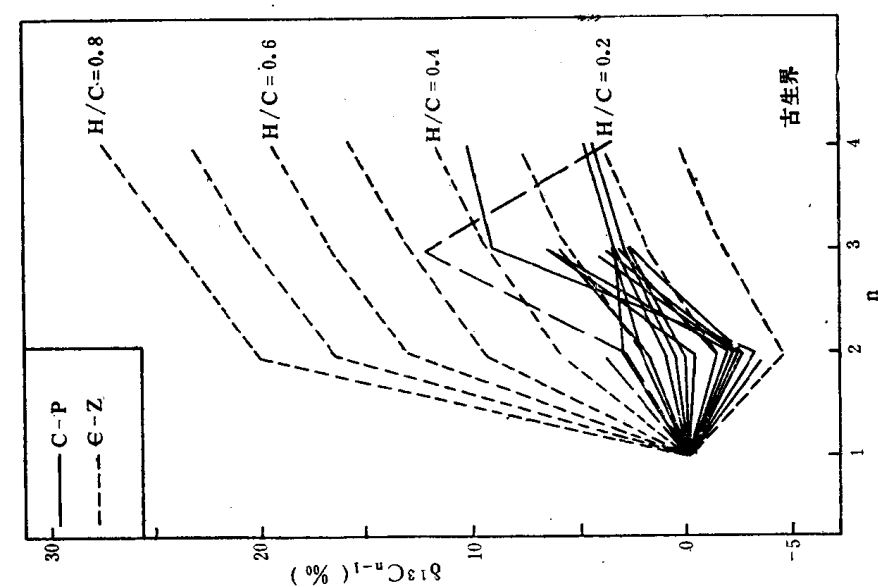


图 9 四川盆地古生界、震旦系天然气演化程度图

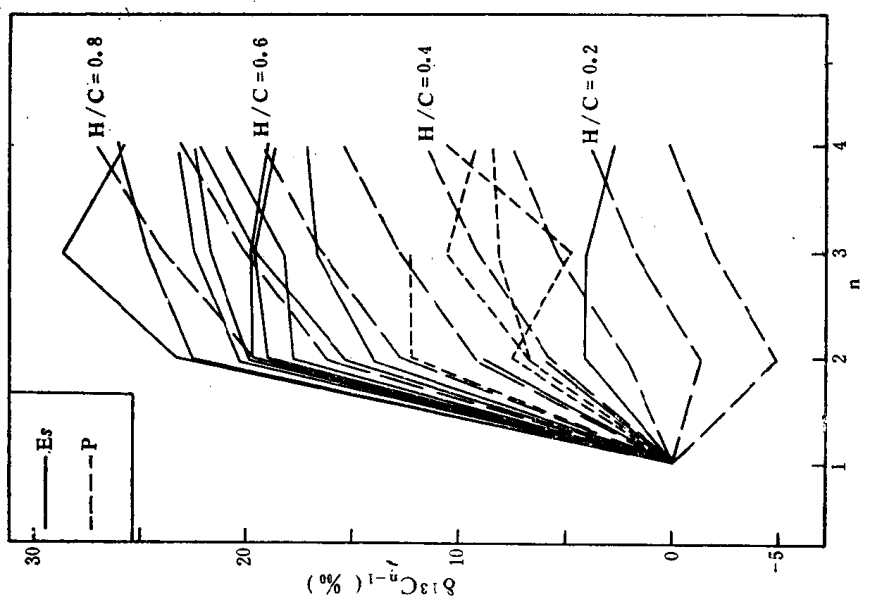


图 10 华北、鄂尔多斯天然气演化程度图

重382号

表 2 天然气和气源岩的间接对比

地 区	井 号	层 位	样 品	H/C	$\delta^{13}\text{C}_0$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_1^*$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_2^*$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_3^*$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_4^*$ (‰)
鄂尔多斯	伊17	P_{1-2sh}	天然气			-33.32	-26.84	-22.29	-24.15
		P_{1-2sh}	气源岩	0.4665	-23.43	-35.59	-27.69	-24.16	-21.81
四 川	角 4	T_3X^3	天然气			-39.83	-28.05	-25.84	-24.86
	角43	T_3X^3	气源岩	0.5948	-23.36	-42.66	-30.22	-26.50	-23.91
四 川	威26	€	天然气			-32.92	-29.15	—	—
	威106	€	气源岩	0.3286	-31.02	-35.62	-32.52	-29.21	-27.10
四 川	川96	T_3X^5	天然气			-38.65	-25.98	-22.51	-22.16
	川95	T_3X^4	气源岩	0.5684	-26.18	-44.02	-32.51	-28.83	-25.29
库 珀 (澳大利亚)	土拉其 9	P_1	天然气			-36.30**	-24.80**		
	土拉其 4	P_1	气源岩	0.6990	-25.35	-50.41	-34.31	-30.42	-27.66

* 所有的天然气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 、 $\delta^{13}\text{C}_2$ 、 $\delta^{13}\text{C}_3$ 和 $\delta^{13}\text{C}_4$ 是测定值；所有气源岩的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 、 $\delta^{13}\text{C}_2$ 、 $\delta^{13}\text{C}_3$ 和 $\delta^{13}\text{C}_4$ 是根据(1)一(4)式的计算值；

** 据 Rigby 和 Smith(1981)。

况下，气/源对比性较好。如鄂尔多斯二叠系，其 $\delta^{13}\text{C}_2$ 、 $\delta^{13}\text{C}_3$ 和 $\delta^{13}\text{C}_4$ 的计算值与实测值的偏差不大于3%。然而，在更多情况下对比性很差，实测值总要比计算值大，甚至大得很多。这是因为计算方法是以前催化热解实验为基础，而该实验又是在封闭体系中进行的，其计算值反映的是累加的结果，并未考虑地质体中早期生成气的散失。气源岩并非总是处于封闭体系之中，尤其在早期成岩阶段，上覆盖层堆积得不够厚或压实得不够致密时（除了发育膏盐之外），未成熟的气体极易散失。由于气体散失量相对较小，损失部分与保存部分的气体湿度相差不大，因此它们仍分布在图3的主带上。这一结果说明，任何一种气/源间接对比的方法都有局限性，在大多数情况下不容易成功。同时也说明碳同位素所反映的演化程度要比实际的略高，或以演化程度图上读得的H/C比值要略低于气源岩的实际值。

四、天然气的对比和分类

既然根据成因分类图和演化程度图可以识别天然气的成因、来源和演化程度，因此就有可能作出天然气的对比分类。

我们分析了四川盆地56个天然气样。这些气体产自不同的气源层，其中包括震旦系，寒武系，石炭系，二叠系，下、中、上三叠统，侏罗系等。四川盆地在大地构造上是不稳定的，经历二次运移而离开气源层系进入其他层系的天然气较普遍。尽管在气源和二次运移等方面的情况很复杂，但应用同位素却可对对比和分类取得良好的效果。

图11将四川盆地的天然气按照气源层系（而不是按照储气层系）分为六类，从图的右上方往左下方（即随演化程度的增加）分别是：侏罗系气区、上三叠统上成气组合、上三叠统下成气组合、中三叠统气区、寒武震旦系气区和三叠-石炭-三叠系气区。由于气样的数量有限，否则还可将侏罗系生成的天然气进一步区分为二个或多个气区。

在图11左上角的图例中，标出了储气层的时代。通过图例所反映的储气层的时代与在图中央标出的气源层时代的不一致，说明该天然气经历了二次运移，目前所在的层系不是其气源层系。由图11可见，有11个天然气经历了二次运移，其中有4个天然气可在图8和图9的演化程度图上得到进一步的证实，即其热演化程度与同一储气层中的天然气不一致，通过这种研究，各个天然气的来龙去脉就可查得一清二楚。

华北地区天然气的对比分类要简单得多（图12）。这些天然气具有如下特征：产自第

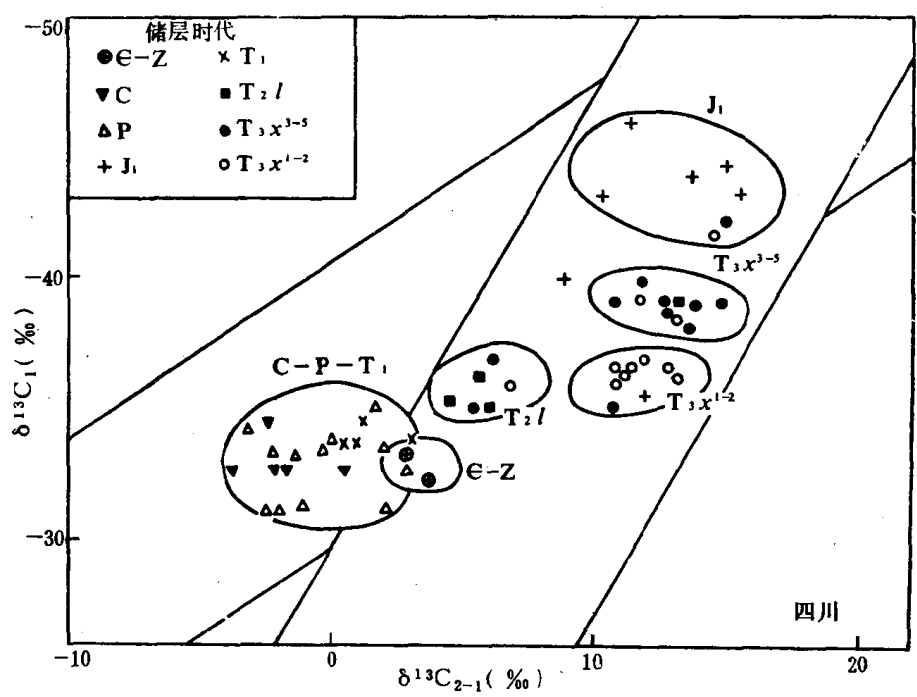


图 11 四川盆地天然气碳同位素分类图
(在各气区上方标出的为气源层时代)

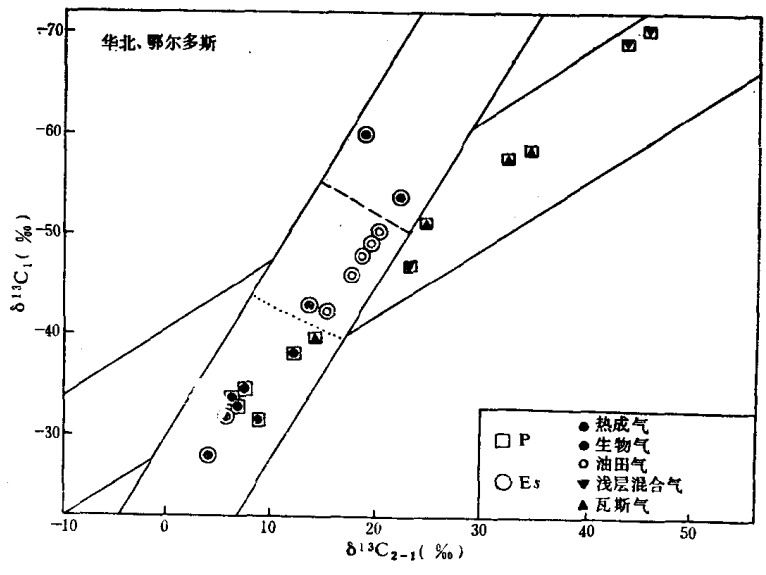


图 12 华北、鄂尔多斯天然气碳同位素分类图
(图例中标出的是产气层的时代，而在图中央标出的是气源岩的时代)