

# 松辽盆地无机成因气碳同位素判识指标探讨

缪卫东<sup>1</sup> 罗霞<sup>2</sup> 王延斌<sup>3</sup> 刘文龙<sup>4</sup> 邵明礼<sup>5</sup>

1.中国地质大学(北京)地球科学与资源学院 2.中国石油勘探开发研究院廊坊分院 3.中国矿业大学(北京)  
4.中国石油大庆油田公司勘探开发研究院 5.中国石油吉林油田公司勘探开发研究院

缪卫东等.松辽盆地无机成因气碳同位素判识指标探讨.天然气工业,2010,30(3):27-30.

**摘要** 国内外典型无机气  $\delta^3\text{C}_1$  变化范围大(-3.2‰~-29.99‰),因而不同学者在无机气的  $\delta^3\text{C}$  判识指标上分歧也较大,直接影响了对天然气成因的判识。对松辽盆地大量不同类型不同层位的岩石样品进行了模拟实验,分析了岩石模拟产物  $\delta^3\text{C}_1$  和  $\delta^3\text{C}_2$  随温度的变化关系以及产物  $\delta^3\text{C}$  系列关系。模拟实验结果表明:松辽盆地岩石模拟产物  $\delta^3\text{C}_1$  和  $\delta^3\text{C}_2$  随模拟温度增加而变重, $\delta^3\text{C}_1$  最重可达-18.5‰,而盆地典型无机气  $\delta^3\text{C}_1$  最重为-16.7‰。因此,根据模拟实验、盆地典型无机气特征等初步确定了松辽盆地无机气与有机气的判识界限值: $\delta^3\text{C}_1$  大于-19‰一般为无机气;同时根据盆地实际地质特征指出,对于  $\delta^3\text{C}_1$  在-20‰~-30‰的天然气来说,单体碳同位素系列是否完全倒转是判识其成因的最有效的指标。无机气与有机气的  $\delta^3\text{C}$  判识指标,应围绕特定的盆地进行,这样才能更有效地识别无机成因气。

**关键词** 天然气 无机成因 碳同位素 氮同位素 判识指标 热成熟度 倒序 松辽盆地

DOI:10.3787/j.issn.1000-0976.2010.03.006

松辽盆地天然气的特征尤其是碳同位素特征与全国其他盆地完全不同,总体表现为  $\delta^3\text{C}_1$  重(一般大于-30‰),而  $\delta^3\text{C}_2$  则较轻(一般为-25‰~-32‰);天然气中碳同位素值分布普遍具有完全倒序的特征。由于这一特殊性,对该区天然气的来源也就争论不休<sup>[1-4]</sup>。笔者采集了大量的岩石和天然气样品,通过模拟实验等,提出了该区无机气与有机气判识的碳同位素指标。

## 1 无机气 $\delta^3\text{C}_1$ 下限的确定

关于无机气的  $\delta^3\text{C}_1$  下限值,不同学者有着不同的标准,主要变化范围在-20‰~-30‰<sup>[5-13]</sup>。究其原因,主要在于无机气的  $\delta^3\text{C}_1$  变化较大,世界范围内无机气  $\delta^3\text{C}_1$  变化范围从-3.2‰至-29.99‰<sup>[12-13]</sup>。因此,单纯以  $\delta^3\text{C}_1$  来判断天然气的成因类型是不周全的,确定无机气的  $\delta^3\text{C}_1$  的下限值需要通过对盆地烃源岩进行模拟实验而获得。从理论上可以推断,只要将温度加热到足够高,岩石产物  $\delta^3\text{C}$  则会逐渐变重直至基本不变。这一数值则可认为是有机气的极限

$\delta^3\text{C}$ 值。若天然气  $\delta^3\text{C}_1$  重于该值,就可认作是无机气。

实验样品来自松辽盆地深层不同层位不同岩性样品,样品基本参数见表1。产气量的分析是在 HP5890 仪器和澳大利亚生产的 SGE 加热器上进行的;岩石热解  $\delta^3\text{C}$  是在 Delta S 碳同位素测定仪和澳大利亚生产的 SGE 加热器上进行的。采用全岩分析方法,岩样经人工粉碎过筛,选取 0.3~0.9 mm 之间的颗粒,装入热模拟装置的不锈钢样品管内,在氦气流中加热到各预定温度,恒温一定时间后热解器迅速降至室温。热模拟产物经气相色谱仪分离、氧化反应器氧化为二氧化碳后进入同位素质谱仪,分析各组分的碳同位素组成<sup>[14]</sup>,部分实验结果见表1。气样在井口由钢瓶取得,采用直接进样在线分析碳同位素值。

从表1可看出,对于同一样品来说,无论岩石类型如何、初始成熟度高还是低,热模拟产物的  $\delta^3\text{C}_1$  和  $\delta^3\text{C}_2$  都是随温度的增加而逐渐增重的。如梨南1井沙河子组煤起始成熟度为 0.85%,模拟温度从 500℃ 升至 800℃,产物  $\delta^3\text{C}_1$  和  $\delta^3\text{C}_2$  分别为-30.6‰、-24.8‰、-21.4‰、-18.7‰和-21.6‰、-17.4‰、-15.3‰、

**基金项目**:国家科技重大专项“松辽盆地天然气富集规律、目标评价与勘探配套技术”(编号:2008ZX05007-006)。

**作者简介**:缪卫东,1971年生,工程师,博士研究生;长期从事油气勘探综合研究工作。地址:(100083)北京市海淀区中国地质大学(北京)地球科学与资源学院。电话:13401054388。E-mail:mwm20060509@163.com

表 1 深层气源岩热解产物碳同位素值表

井号	井深/m	层位	岩性	TOC/ %	(S <sub>1</sub> +S <sub>2</sub> )/ mg·g <sup>-1</sup>	R <sub>o</sub> / %	温度/ ℃	δ <sup>3</sup> C/‰		
								CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
德深 2	2 452.6	K <sub>1</sub> sh	泥岩	0.79	0.68	1.7	400	-31.6		
							500	-30.6	-25.6	-24.3
							600	-24.1	-21.9	
							700	-23.0	-17.6	
万 17	2 562.5	K <sub>1</sub> sh	泥岩	1.71	1.76	0.92	500	-34.7		
							600	-29.0	-24.1	
							700	-22.7	-12.8	
梨南 1	2302~2305	K <sub>1</sub> sh	泥岩	6.69	8.28	0.87	400	-33.8	-24.5	-21.7
							500	-32.6	-24.4	-23.3
							600	-26.3	-20.6	-18.6
							700	-22.3	-11.3	
梨南 1	2275~2281	K <sub>1</sub> sh	煤	59.26	76.41	0.85	500	-30.6	-21.6	-20.9
							600	-24.8	-17.4	-17.8
							700	-21.4	-15.3	-17.0
							800	-18.7	-13.9	-16.0
双 7	1 859.6	K <sub>1</sub> yc	煤	48.41	78.57	0.68	400	-26.2	-22.6	-23.4
							500	-31.1	-24.4	-23.3
							600	-26.0	-18.0	-17.4
							700	-21.6	-14.6	-16.2
双 7	1 860.8	K <sub>1</sub> yc	泥岩	2.28	2.98	0.65	500	-32.9	-23.3	-21.4
							600	-25.6	-21.0	-19.6
							700	-21.8	-15.8	
							800	-18.3	-13.3	
梨南 1	1997~2005	K <sub>1</sub> yc	泥岩	3.54	6.33	0.74	400	-39.8	-33.8	-32.6
							500	-37.5	-30.0	-29.7
							600	-31.2	-26.7	-26.2
榆深 2	1 894.6	K <sub>1</sub> yc	泥岩	64.6	129.27	0.88	500	-32.2	-23.2	-22.0
							600	-21.1	-17.3	-17.9
							700	-20.4	-14.0	-18.4
							800	-18.5	-13.5	-15.7

-13.9‰。图 1 给出了所有岩石模拟产物的 δ<sup>3</sup>C<sub>1</sub> 和 δ<sup>3</sup>C<sub>2</sub> 的关系。

总体来说,模拟产物的 δ<sup>3</sup>C<sub>1</sub> 和 δ<sup>3</sup>C<sub>2</sub> 具有正相关

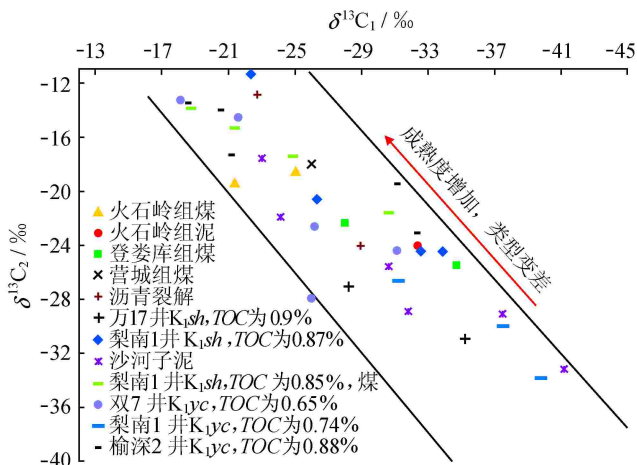


图 1 岩石热模拟产物中甲烷和乙烷碳同位素值关系图

关系, δ<sup>3</sup>C<sub>1</sub> 轻, δ<sup>3</sup>C<sub>2</sub> 也轻, 反之亦然。测得的岩石在 800 °C 下模拟产物 δ<sup>3</sup>C<sub>1</sub> 最重为 -18.5‰, δ<sup>3</sup>C<sub>2</sub> 为 -13.5‰。这基本上就是松辽盆地有机气 δ<sup>3</sup>C<sub>1</sub> 和 δ<sup>3</sup>C<sub>2</sub> 的下限。因为天然气产气高峰一般在 600 °C 左右(图 2), 在温度上升到 700 °C 时, 天然气产率迅速下降, 700 °C 以后岩石产生的天然气已较少。产物 δ<sup>3</sup>C 对气藏中天然气 δ<sup>3</sup>C 影响较少。按加热温度 700 °C 进行计算, 亦即松辽盆地有机气大量产出结束时, δ<sup>3</sup>C<sub>1</sub> 分布在 -20.4‰ ~ -23‰。从产物 δ<sup>3</sup>C<sub>1</sub> 和 δ<sup>3</sup>C<sub>2</sub> 关系来看, δ<sup>3</sup>C<sub>1</sub> = -19‰ 可以作为松辽盆地无机气与有机气的界限。

对于松辽盆地而言, 典型的无机气有昌德气田芳深 1、芳深 2 井天然气, 其 δ<sup>3</sup>C<sub>1</sub> 分布于 -16.7‰ ~ -18.15‰, 南部长深 2 井 CO<sub>2</sub> 含量高达 98.52%, 只有 0.88% 的 CH<sub>4</sub>, 测得其 δ<sup>3</sup>C<sub>1</sub> 为 -19.3‰, δ<sup>3</sup>CO<sub>2</sub> 则为 -6.7‰。因此, 根据模拟实验及盆地中典型无机

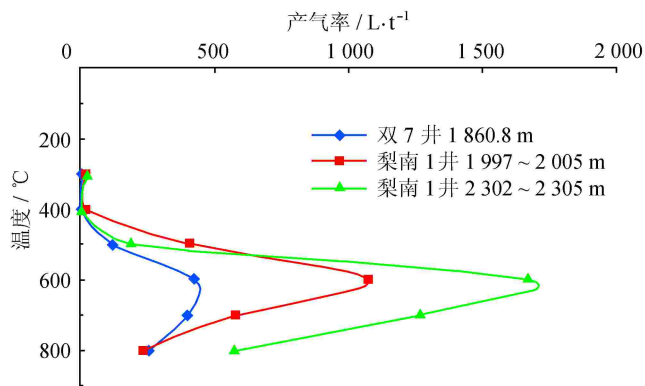


图2 岩石模拟温度与产气率图

气的  $\delta^{13}\text{C}_1$  认为,对于松辽盆地而言,若天然气  $\delta^{13}\text{C}_1$  大于  $-19\%$ ,则可能认为是无机气。而天然气  $\delta^{13}\text{C}_1$  处于  $-20\% \sim -30\%$  之间的天然气,则需要结合其他指标加以判识。

## 2 无机气 $\delta^{13}\text{C}$ 系列特征

有机、无机成因的天然气在形成机制上的差异,导致生成天然气  $\delta^{13}\text{C}$  系列的差异,有机成因气主要源于沉积物中有机质的分解,由于  $^{12}\text{C}-\text{C}^{12}$  键和  $^{12}\text{C}-^{13}\text{C}$  键键能不同,生成天然气  $\delta^{13}\text{C}$  具有正序排列的特征,即  $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$ 。从松辽盆地岩石热模拟产物  $\delta^{13}\text{C}_1$ 、 $\delta^{13}\text{C}_2$  和  $\delta^{13}\text{C}_3$  系列图中可看出(图3),岩石热模拟产物的  $\delta^{13}\text{C}$  系列无一例外都未发生倒转的现象,从而也佐证了有机成因天然气形成机制的正确性。而无机成因的烃类气体主要是合成反应的产物,其生成天然气  $\delta^{13}\text{C}$  系列具有倒序排列的特征,即  $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3 > \delta^{13}\text{C}_4$ 。这种特征已通过模拟实验<sup>[15]</sup>及无机成因气的流体包裹体及陨石中得到证实<sup>[16-18]</sup>。

关键问题是:两种有机成因天然气混合能不能得到完全倒序的  $\delta^{13}\text{C}$  系列的产物?许多科学家对此进行了诸多实验与计算。Jenden<sup>[19]</sup>认为,两种有机成因的天然气混合后,可以产生部分倒序的  $\delta^{13}\text{C}$  系列,一般不能得到完全倒序的产物。李春园等<sup>[20]</sup>通过数值模拟后发现,两种单体  $\delta^{13}\text{C}$  系列完全正序分布的天然气混合后,在极端情况下能得到天然气  $\delta^{13}\text{C}$  系列完全反序的产物。这种极端情况是第一种天然气的  $\delta^{13}\text{C}_1$  (如  $-28\%$ )要明显大于另一种天然气的  $\delta^{13}\text{C}_4$  (如  $-36\%$ ),地质情况下则是成熟度较低的油型气和成熟度极高的煤成气的混合。这种极端情况可能在特殊盆地中出现,但笔者认为,在松辽盆地深层不可能出现上述情况,从深层烃源岩来看,沙河子组烃源岩以腐殖

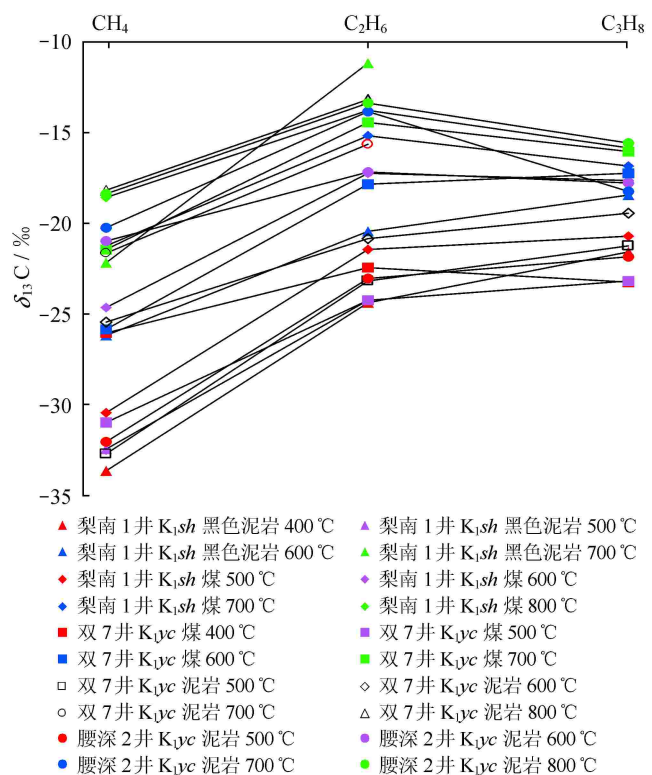


图3 岩石热模拟产物甲、乙、丙烷碳同位素系列分布图

型为主<sup>[21]</sup>,根本不可能出现油型气。虽然在深层气藏的上部有一套优质的油源岩如青山口组和嫩江组的烃源岩,它们生成的油伴生气的  $\delta^{13}\text{C}$  都较轻<sup>[22]</sup>。但是,松辽盆地尤其是徐家围子断陷和长岭断陷等深层与中浅层分属两个不同的系统<sup>[23-24]</sup>,深层上覆有较好的登娄库组二段,泉头组一、二段泥岩作区域盖层,油源岩所生成的天然气不可能下灌至营城组或登娄库组储层中。

笔者认为,天然气  $\delta^{13}\text{C}$  系列是否完全倒转是判识松辽盆地深层是否无机成因天然气的另一重要的指标。在松辽盆地已证实为无机气的  $\delta^{13}\text{C}_1$  重于  $-20\%$  的天然气,甲烷同系物  $\delta^{13}\text{C}$  均发生完全倒转现象,如图4中的昌德气田的  $\delta^{13}\text{C}$  数值,已公认为无机成因气<sup>[1,3,5,11-12,25]</sup>。故对于  $\delta^{13}\text{C}_1$  在  $-20\% \sim -30\%$  的天然气来说,甲烷同系物的  $\delta^{13}\text{C}$  是否发生完全倒转可能是判识其是否为无机气的最重要的指标之一。根据这一点,松辽盆地徐家围子断陷徐深1井区天然气则主要以无机气为主。

## 3 结论

无机成因气与有机成因气的判识指标,尤其是  $\delta^{13}\text{C}_1$  下限及其同系物碳同位素系列的认知,应放在特定的盆地中进行研究。对于松辽盆地而言, $\delta^{13}\text{C}_1$  下限值取值为  $-19\%$ ;而对于  $\delta^{13}\text{C}_1$  在  $-20\% \sim -30\%$

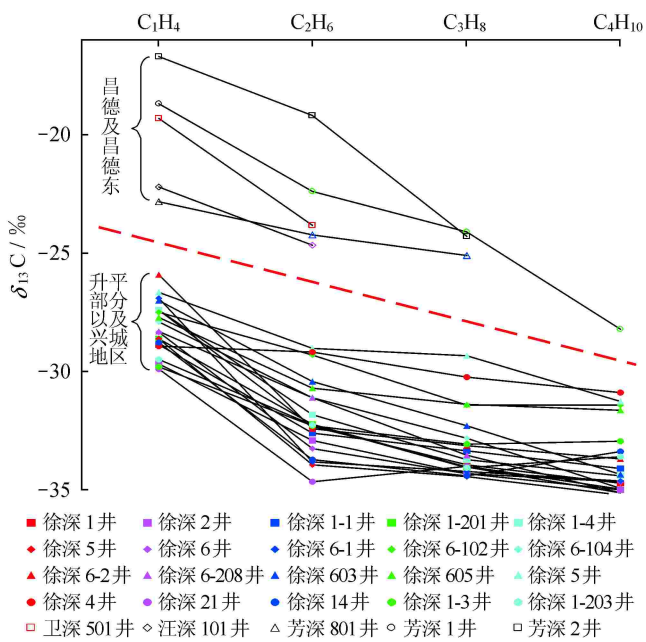


图 4 松辽盆地典型无机气甲烷及其同系物的碳同位素分布图

的天然气来说,甲烷同系物的碳同位素系列则是判识其成因的最重要的指标之一。

当然,判识天然气成因的指标还有许多,如天然气中 CO<sub>2</sub> 含量及 δ<sup>3</sup>C<sub>2</sub> [12] 值;氮同位素值一直被认为是判识天然气成因的必不可少的辅助指标,同样也可以应用在松辽盆地深层天然气成因判识中。另外,对于天然气组分中的氢,则需要引起足够的重视,因为氢的存在预示着天然气生成的环境是还原环境,对无机成因气的形成极为有利。

总之,将天然气 δ<sup>3</sup>C<sub>1</sub> 值及其同系物碳同位素系列放入实际盆地中,并辅以其他判识指标,由此判别出天然气的成因应是可信的。

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] 杨玉峰,张秋,黄海平,等.松辽盆地徐家围子断陷无机成因天然气及其成藏模式[J].地学前缘,2000,7(4):523-533.

[3] 侯启军,杨玉峰.松辽盆地无机成因天然气及勘探方向探讨[J].天然气工业,2002,22(3):5-10.

[4] 崔永强,李莉,陈卫军.松辽盆地无机成因烃类气藏的幔源贡献[J].大庆石油地质与开发,2001,20(4):6-8.

[5] 黄海平,杨玉峰,陈发景,等.徐家围子断陷深层天然气的形成[J].地学前缘,2000,7(4):515-522.

[6] 王先彬,李春园,陈践发,等.论非生物成因天然气[J].科学通报,1997,42(12):1233-1241.

[7] 张义纲.天然气的生成聚集和保存[M].南京:河海大学出版社,1991:78.

[8] 徐永昌.天然气成因理论及应用[M].北京:科学出版社,1994:97-101.

[9] 沈平.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,1991:115-122.

[10] JHOWELL D G.The future of energy gases[J].AAPG Bulletin,1995,79(4):31-56.

[11] 戴金星,石昕,卫延召.无机成因油气论和无机成因的气田(藏)概略[J].石油学报,2001,22(6):5-10.

[12] 戴金星.中国含油气盆地的无机成因气及其气藏[J].天然气工业,1995,15(3):22-27.

[13] 戴金星.云南省腾冲县硫磺塘天然气的碳同位素组成特征和成因[J].科学通报,1988,33(15):1168-1170.

[14] 蒋助生,罗霞,李志生,等.苯、甲苯碳同位素值作为气源对比新指标探讨[J].地球化学,2000,4:410-415.

[15] 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.

[16] GALIMOV E M. Carbon isotopes in oil-gas geology[R]. Alexandria, Virginia: U. S. Department of Commerce, National Technical Information Service, 1975.

[17] 兰亭,郑荣才,张景廉,等.普光气田的天然气可能是无机成因的[J].天然气工业,2008,28(11):8-12.

[18] KONNERUP-MADSEN J, KREULEN R, ROSE-HANSEN J. Stable isotope characteristics of hydrocarbon gases in the alkaline llimaussaqa complex, South Greenland[J]. Bulletin de Mineralogie, 1988, 111:567-576.

[19] JENDEN P D, KAPLAN I R, HILTON D R, et al. Abiogenic hydrocarbons and mantle helium in oil and gas fields [J]. United States Geological Survey, Professional Paper, 1993, 1570(01):31-56.

[20] 李春园,王先彬,夏新宇.甲烷及其同系物 δ<sup>13</sup>C 值反序排列特征的数值模拟与非生物成因天然气藏探讨[J].沉积学报,1999,17(2):306-311.

[21] 李景坤,刘伟,宋兰斌.徐家围子断陷深层烃源岩生烃条件研究[J].天然气工业,2006,26(6):21-24.

[22] 高瑞祺,蔡希源.松辽盆地油气田形成条件与分布规律[M].北京:石油工业出版社,1997.

[23] 金晓辉,林壬子,任延广,等.松辽盆地北部深层天然气成藏动力系统及空间分布特征[J].石油实验地质,2005,27(3):260-264.

[24] 付晓飞,云金表,卢双舫,等.松辽盆地无机成因气富集规律研究[J].天然气工业,2005,25(10):14-17.

[25] 郭占谦,王先彬,刘文龙.松辽盆地非生物成因气的成藏特征[J].中国科学:D辑,1997,27(2):144-148.