

甲烷碳同位素在天然气勘探中的应用

李赞豪 杨义康 冯明明 卜硕勋

(地质矿产部石油地质综合大队)

本文只讨论以烃类组分为主的热成因天然气中甲烷碳同位素的问题。

用于天然气勘探的甲烷碳同位素方法包括两个方面的内容：一是测定勘探区内表层沉积物和探井岩心(或岩屑)的吸附甲烷的碳同位素异常变化以及气显示中甲烷碳同位素组成特征,用以指导勘探；二是对已发现的天然气藏测定其甲烷碳同位素,提供有关成因、类型、成熟度、运移、次生变化等多方面的信息,以便对天然气进行综合评价。甲烷碳同位素组成、天然气组分、源岩有机质类型和成熟度等是目前天然气勘探中广泛使用并且行之有效的地球化学指标。本文除用实例讨论了前人提出的由温度和母质类型决定的甲烷碳同位素组成特征之外,还根据碳同位素分馏理论提出用同源的甲烷与原油以及甲烷与干酪根的碳同位素差值作为天然气类型及成熟度的指标,并对煤层甲烷碳同位素数据的应用提出了自己的见解。

一、样品及实验方法

采自华北、鄂尔多斯、四川及鄂西等地区不同地质时代的油藏伴生气、气藏气、煤层瓦斯样品共45件。甲烷碳同位素制备及测定的实验流程如下：

1. 用体积分色谱法以二氧化碳做载气、活性炭做分离柱,对天然气中的甲烷进行分离和收集。
2. 在真空中系统中用氮气做载气,输送甲烷到氧化铜炉中在840°C转变成二氧化碳,用液氮冷阱捕集并转移到专用的样品管中供质谱测定用。
3. 在地质矿产部成都矿产研究所 MAT-250 同位素质谱仪上进行测定,分析误差 <0.2%,所有分析数据均换算到 PDB 标准。

为便于对比和说明问题,本文还引用了部分国内外资料,包括少数乙烷、丙烷和原油的碳同位素数据,各家分析精度不完全一致,可能产生1—2%的偏差,但对地质应用不会造成明显的影响。

二、甲烷碳同位素组成的若干特征

和许多有机地球化学指标一样,甲烷的碳同位素组成取决于母质类型、成熟度、次生变化以及岩石的地球化学屏障作用等多种因素。一般情况下,母质类型和成熟过程中的分馏作用是甲烷碳同位素组成的决定因素。

1. 不同有机母质的分馏作用

在有机母质热降解生成油气过程中,动力效应导致碳同位素的分馏,甲烷最富集¹³C。低温下碳同位素分馏范围大,生成的甲烷具有轻的碳同位素组成。温度增高,碳同位素的分馏作用逐渐减弱,生成的甲烷的碳同位素也逐渐增重。有机母质达到过成熟时,碳同位素分馏范围很小,生成的甲烷的碳同位素组成接近原始有机母质的碳同位素组成。但是这种动力效应对于不同类型的有机母质表现出明显的差别。例如成熟度较低的松辽盆地、华北盆地和江汉盆地的中新世类的脂有机母质生成

的天然气，碳同位素分馏现象的变幅可以达到20—25%，即具有 $\delta^{13}\text{C}$ 值为-26‰的干酪根可以生成 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为-42至-48‰的甲烷。成熟度高的川南地区下三叠统及古生界中 $\delta^{13}\text{C}$ 值为-31±‰的类脂母质所生成的甲烷， $\delta^{13}\text{C}_1$ 值只有-33至-36‰，其分馏幅度小于3—5‰。腐殖煤类有机母质只有较小的分馏幅度，如低成熟的鄂尔多斯北缘煤型干酪根， $\delta^{13}\text{C}$ 值为-23‰，生成的甲烷的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为-33‰；高成熟的河南文留地区的石炭二叠系中 $\delta^{13}\text{C}$ 值为-24‰的煤类母质，生成的甲烷的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为-27‰。煤类母质在整个成熟过程中的碳同位素分馏范围只有大约10—15‰，比类脂母质要小得多。乙烷和丙烷的碳同位素组成也具有这个特点，只是其分馏幅度比甲烷要小（图1，2）。

不同类型的有机质生成的甲烷的碳同位素组成上的差别，是原始母质结构不同造成的，此即所谓“结构效应”。不同的结构基团具有不同的热力学同位素因子（ β 因子），在一定的温度下， β 值越大，则重的碳同位素的浓度比越高（E. M. Galimov）。例如甲基（ $-\text{CH}_3$ ）、亚甲基（ $-\text{CH}_2-$ ）、次甲基（ $>\text{CH}-$ ） β 因子依次增高，由它们形成的甲烷的碳同位素也依次增重。在相同的成熟条件下，富含芳香结构的腐殖煤型有机质富 $>\text{CH}-$ 结构， β 因子具有高值，所生成的甲烷表现为重的碳同位素特征；富脂肪结构的类脂型有机质富 $-\text{CH}_3$ 结构， β 因子值较低，生成的甲烷表现为轻的碳同位素特征。另外，即使是结构相同的基团，如果分别来自海洋、淡水和陆地，其碳同位素也依次略有减轻，这主要是碳循环中同位素交换平衡的结果。

根据上述碳同位素分馏的原理，用于干酪根和甲烷的碳同位素差值可以定性地判断天然气的类型和母质成熟度。

2. 原油裂解气中甲烷碳同位素组成的变化

储集层中的原油经受一定的温度就开始裂解成气，温度越高，受温时间越长，裂解的气量越多，最后全部变成甲烷和固体残碳（储层碳沥青）。王涵云等的热模拟实验表明^[12]，较低温度下原油裂解气的主要组分是重烃气体，甲烷所占比例不大，其 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值和原油伴生气差不多；高温条件下原油裂解气以甲烷为主要组分，其 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值显著增大，并接近未裂解的原油 $\delta^{13}\text{C}$ 值（表1，2）。

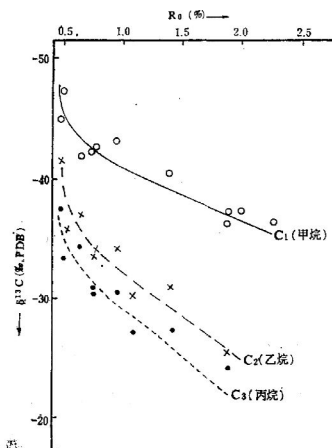


图1 类脂型有机质生成的天然气中甲、乙、丙烷的碳同位素和源岩成熟度的关系
(据Stahl et al, 1975)

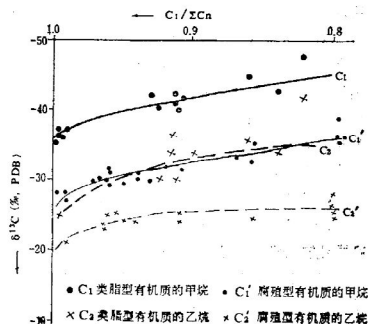


图2 不同类型有机质生成的天然气中甲、乙烷碳同位素和烃类组成的关系图
(据Stahl, 1975 和 Smith, 1981 资料编绘)

表1 不同实验温度下原油裂解气中甲烷的相对含量^[2]

井号	层位	350℃	400℃	450℃	500℃	550℃	600℃
角7井	J _{1z}	28.9%	43.8%	64.7%	81.2%	85.5%	99.8%
荔3井	T _{1j}	23.2%	52.0%	76.8%	83.9%	86.8%	100%

表2 原油与其热解产物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值^[2]

井号	层位	原油	伴生气中甲烷	原油热解产物的 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)		
		$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	热解温度(℃)	甲烷	残余油 残余碳
角7井	J _{1z}	-30.03	-41.87	600	-32.82	-27.91 -29.06
荔3井	T _{1j}	-31.47		500	<-33.01	-28.96 -30.22

原油裂解成气过程中气体组分和甲烷碳同位素的变化规律,也完全符合烃类裂解反应机理和碳同位素分馏的理论。原油是由结构不同、分子量不等的烃类化合物和含杂原子化合物组成的混合物,它的碳同位素值仅仅反映其平均组成的面貌,在热演化过程中碳同位素的重新分配是十分复杂的。但是在地质条件下以及模拟实验条件下,原油裂解前后碳同位素组成的变化范围一般很少超过2—3%,而裂解出的甲烷 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值变化幅度可以达到10—15%。这样,我们就可以用原油和甲烷的碳同位素差值的大小来定性判断天然气主要是和原油同时生成的伴生气或是由原油裂解生成的裂解气。二者差值(绝对值)大的主要是伴生气,差值小的主要是裂解气。据我们分析,这个差值大体上以7—10%作为界限比较合适,这是考虑到不同母质生成的原油和其裂解的甲烷碳同位素组成也有些差别而定的。若干油气藏、气藏的成因判别见表3。

3. 经历过较高古地温的天然气具有 $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2$ 的反常特征。

在一般情况下,天然气中烃类组分的碳同位素组成是由甲烷向乙烷以上重烃依次增重,即 $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 \dots$,但是在有些地区却出现了 $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2$ 的反常现象。A. N. Fuex (1977)提到过加拿大圣劳伦斯地区一口钻井中的天然气是 $\delta^{13}\text{C}_1 (-35.2\%) > \delta^{13}\text{C}_2 (-38.2\%)$,陈文正也发现四川地区下三叠统至石炭系的若干天然气藏存在这个情况(表4)。

对于这种现象,不同研究者作过不同解释。A. Fuex认为(由于早期生成的天然气大量损失掉)它只代表岩源过成熟期增生的气体,并认为这种情况“在评价热成因气体的潜在储量时无疑是个消极因素”。Э. М. Галимов^[3]认为在碳同位素交换平衡条件下,若地温高于100℃,则 $\delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$;地温高于150℃时,出现 $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2$;最后当地温高于200℃时,甲、乙、丙烷的碳同位素值全部逆转过来,即 $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$ 。这两种机理并不相同,但都说明天然气碳同位素的反常现象是高的地温造成的。这种情况的出现对于天然气资源评价很重要,还需做些深入研究。

4. 煤层甲烷碳同位素的特殊表现。

1983年我们做过几件煤层甲烷的碳同位素测定,发现存在着甲烷碳同位素不依煤的变质程度增高而增重的现象(表5)。

苏联顿巴斯煤矿石炭系的煤层甲烷和澳大利亚的几个二叠系盆地中的煤层甲烷也都存在这种现象(表6)。

A. И. Крапов (1980) 和 J. W. Smith (1980) 都指出这个现象与煤化程度增加应使甲烷碳同位素增重的理论相矛盾,他们认为这些甲烷的全部或大部分没有经受有机变质作用,或者认为甲烷不是由煤层生成的。我们在分离甲烷制备碳同位素样品的过程中找到了解释这个现象的一点线索,即分离不完全的甲烷会出现 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值偏重的现象。这说明活性炭柱的色谱效应能引起碳同位素的次生分馏

表3 天然气成因类型的碳同位素判别**

地 区	油气田名称	层 位	甲烷 $\delta^{13}C_1$ (‰)	原油 $\delta^{13}C_o$ (‰)	$\delta^{13}C_1 - \delta^{13}C_o$ (‰)	成因类型判别
四川 油 气 区	八角场油气田	J_1	-32.82	-30.03	-2.79	600℃原油裂解气模拟样品
	"	J_1	-41.87		-11.84	原油伴生气
	石龙场油气田	J_2	-41.87	-30.53	-11.34	"
	遂宁油气田	J_1	-43.22	-29.47	-13.75	"
	中坝气田	T_2x	-38.03	-25.04*	-10.99	煤型凝析气
	"	T_2l	-34.76	-31.09*	-3.67	原油裂解气
	荔枝滩气田	T_1j	< -33.01	-31.47	< -2.46	500℃原油裂解气模拟样品
	兴隆场气田	T_1j	-33.22	-30.34*	-2.88	原油裂解气
鄂尔多斯北缘	阳高寺气田	T_1j	-35.04	-32.72	-2.32	"
	伊深1井、伊17井	P_1	-32.87	-24.8*	-8.07	煤型气
	濮阳油气藏	E_{s2}	-42.48	-27.18	-15.30	原油伴生气
	文留油气藏	E_{s3}	-42.57	-27.19	-15.38	"
台湾	"	E_{s4}	-27.56	-24.5*	-3.06	煤型凝析气
	出磺坑油田	N_1	-38.9	-26	-12.9	原油伴生气
澳大利亚 库珀盆地	Brolga气田	P_1	-38.9	-25*	-13.9	煤型凝析气
	Gidgealpa气田	p_2	-31.5	-23*	-8.5	"
	Toolachee气田	P_1	-36.3	-24*	-12.3	"

*为凝析油。

**模拟样品的数据引自[2], 库珀盆地的数据引自[1], 台湾数据引自地质矿产部海洋地质调查局情报室译文。

表4 四川地区天然气的碳同位素反常分布(据陈文正, 1982)

气 田 名 称	产 层	甲烷 $\delta^{13}C_1$ (‰)	乙烷 $\delta^{13}C_2$ (‰)
合江气田	T_1	-28.86至-29.68	-31.43至-31.73
	P_1	-29.58	-32.55
阳高寺气田	P_1	-31.5至-32.7	-34.30
相国寺气田	P_1	-32.86至-32.96	-34.09至-35.43
	C_2	-33.17至-33.89	-36.95至-37.18

(例如内蒙海勃湾煤矿甲烷, 分离不完全时 $\delta^{13}C_1$ 值为 -55.72‰, 而分离完全者为 -59.90‰)。从天然气中分离甲烷并制备碳同位素, 邱礼芳(1982)做过专门研究¹⁾, 也证实分离过程中存在同位素分馏现象。地质条件下的煤层是天然的色层柱, 煤层选择性地吸附 $^{12}CH_4$, 而将 $^{13}CH_4$ 游离出去, 所以运移聚集起来的甲烷都比煤的吸附甲烷富 ^{13}C 。但是这种次生分馏的幅度不是很大, 可能还和煤岩成分、煤的氧化还原程度和煤层厚度、煤层多少等因素有关。看来煤层甲烷的碳同位素组成比之含煤地层生

1) 邱礼芳, 1982, 天然气甲烷碳同位素的分离研究, 第二届同位素地球化学学术会议论文。

表5 我国几个煤矿中煤层甲烷的碳同位素值

样 品 地 点	煤层时代	煤 种	镜质体反射率 $R^0_{\max}$ (%)	煤层甲烷 $\delta^{13}C_1$ (‰)
内蒙古渤海煤矿	C_3	肥煤	1.1~1.2	-59.9
河北峰峰煤矿	P_1	焦煤	1.54	-55.5
四川中梁山煤矿	P_2	瘦煤	1.78	-38.1
山西阳泉煤矿	P_1	低级无烟煤	2.50	-48.0

表6 国外含煤盆地煤层甲烷的碳同位素值

地 区	煤 种	煤层甲烷 $\delta^{13}C_1$ (‰)		资 料 来 源
		煤中所出的甲烷	矿井空气中的甲烷	
苏 联 顿 巴 斯	长 焰 煤	-34.6	—	
	气 煤	-33.8	-22.1	
	焦 煤	-33.8	—	
	瘦 煤	-55.9	—	
	半无烟煤	-52.1	-50.4	
	无 烟 煤	-35.5	-32.1	
澳 大 利 亚	中、低挥发分烟煤	-43至-56		[1]
		-64至-75		

*) Krannon, A., 1980, 煤田天然气的几个值得研究的地质和地球化学问题。石油地质论文集—煤成气译文专辑, 中国石油学会编译, 1983。

成的天然气藏中甲烷碳同位素组成要复杂一些, 按我们的研究结果以及若干文献报道的资料, 这两者的 $\delta^{13}C_1$ 值并不吻合, 似乎不宜直接用来对比。

5. 其他因素的影响。

氧化、细菌降解等次生作用都会使甲烷的 $\delta^{13}C_1$ 值有不同程度的增重。对于地下保存良好的天然气藏来说, 影响甲烷碳同位素分馏的主要因素可以说是运移作用, 不同的运移机制和不同类别岩石的选择性吸附作用不同, 将会造成不同的影响, 这也可能是前人对运移作用中甲烷碳同位素分馏大小认识不一的原因。

三、应用实例

(一) 四川地区多种类型的天然气

本区油气资源丰富, 从震旦系至侏罗系几乎都有天然气产层, 用甲烷碳同位素可以区分出以下几种:

1. 原油伴生气 如川北的石龙场、八角场油气藏和川中的遂宁油气藏, 产层为下、中侏罗统。天然气含10—15%的重烃, 甲烷碳同位素组成较轻, $\delta^{13}C_1$ 值为-40.3至-41.9‰, 和原油的碳同位素差值大, 为I—II型有机质在生油高峰期(R_o 约为0.9—1.2%)和油同时生成的天然气(图3)。

2. 中等成熟的煤型凝析气 以川西北地区中坝气田上三叠统须家河组气藏为代表。源岩有机质以腐殖煤类为主, 气体组分中重烃较高(7—15%), 在图3中也表现为生烃高峰期时的产物, 这和

该区煤的中等变质程度是一致的。甲烷、乙烷及伴产的凝析油以及干酪根、煤等都以重的碳同位素组成为特征，甲烷和凝析油的碳同位素差值较大；气体组分中异丁烷一般多于正丁烷，这也是中、低变质程度煤岩石色层效应的一个标志。

3. 高成熟的类脂型凝析气 四川南部地区下三叠统的许多凝析气藏属于此类。天然气中含有多少不等的重烃，乙烷至戊烷系列一般完整，并产轻质原油和凝析油。甲烷 $\delta^{13}C_1$ 值为 -32.0 至 -36.9% ，在图3中表现为 I—II 型有机母质生油晚期的产物，按本文前一部分所述，它们大都是原油不同程度裂解生成的天然气。

4. 过成熟干气 四川地区下三叠统及其以下的古生界各层系的天然气都属此类，甲烷几乎是天然气的唯一烃类组分，重烃一般小于 $1-3\%$ ，主要是乙烷，没有丁烷。甲烷碳同位素组成明显加重， $\delta^{13}C_1$ 为 -29.0 至 -33.3% ，在图3上都集中 I—II 型有机母质熟化线的末端。它们包括了原油深度裂解的天然气和晚期源岩增生的天然气，代表烃类热演化的最后阶段。

(二) 若干煤型天然气

含煤地层生成的天然气中甲烷碳同位素资料

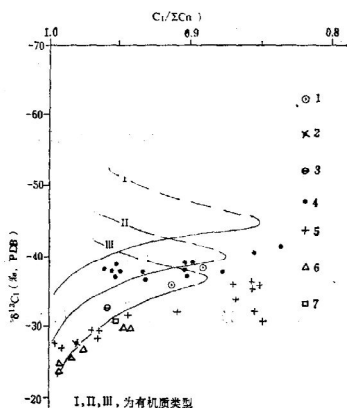


图4 煤型天然气甲烷碳同位素和烃类组分的关系

1—川西北中坝气藏 T_3x , 2—中原文留气藏 E_6^4 , 3—内蒙伊克蒙型昭昭气井 P_1 , 4—台湾西北部气藏 N_1 , 5—澳大利亚库珀盆地天然气藏 P_1 , 6—德国西北部天然气藏 P_1 , 7—荷兰格罗宁根气藏 P_1

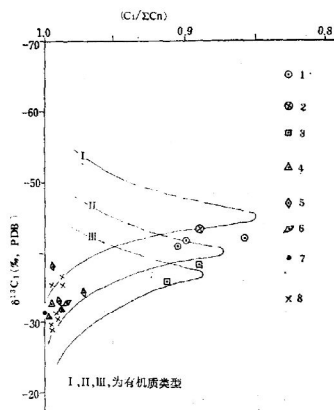


图3 四川盆地部分油气田、凝析气田、气田的甲烷碳同位素和烃类组分的关系

1—石龙场油气田 J_1 , 2—遂宁油气田 J_1 , 3—中坝气田 T_3x , 4—卧龙河凝析气田 T_{1ij} , 5—纳溪凝析气田 T_{1ij} , 6—兴隆场凝析气田 T_{1ij} , 7—威远气田 P_1, Zn , 8—建南气田 T_{1ij}, T_{1if}, C_2

绘于图4中。各地的样品虽然大体上都落在 II 型有机质的熟化线附近，但仍较分散，这和各地的煤类有机质的结构差别直接有关。煤类有机质在中等成熟度（相当于主要生油带）生成的天然气既可以是

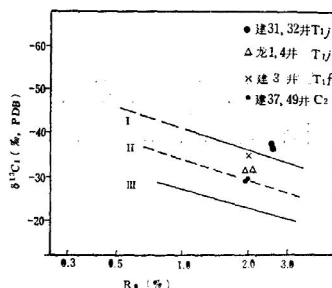


图5 鄂西南建南气田龙坝坝含气构造 $\delta^{13}C_1$ 与 R_e 的关系

湿气、凝析气，也可以是干气。富氢的煤岩组分在主要生油时期可以生成富芳烃的石油及凝析油，贫氢的煤岩组分在热成熟的所有阶段都只能生成天然气。这类天然气的甲烷碳同位素组成比之相同成熟度的类脂物质生成的天然气要重10%左右，是它的显著特征。

(三) 简析一个气田

鄂西地区的建南气田是一个碳酸盐岩气田，有4个产层，即下三叠统嘉陵江组、大冶组，上二叠统长兴组和中石炭统。我们采集并分析了除长兴组以外的3个气层的天然气，利用矿区测定的气体组分和镜质体反射率数据整理成图5和表7。它们的表现是：(1)全部属于过成熟的干气，重烃很微，甲

表7 建南气田(及龙驹坝含气构造)分析数据

井号	产层时代	井深(米)	天然气组分%							R^o_{max} (%)	$\delta^{13}C_1$ (‰)
			C_1	C_2	C_3	N_2	CO_2	H_2S	$C_1/\Sigma C_n$		
建31	T_{1j}	2778—2853									-31.34
建32	"	2494—2532	94.7	0.71		1.67	3.07	0.40	0.9926	1.917	-31.75
龙1	"		97.43	0.39		1.95	0.23		0.9961		-29.69
龙4	"										-29.63
建3	T_{1d}	2710—2762	96.04	0.20		0.31	2.93	0.52	0.9969	2.123	-35.25
建37	C_2	3836—3860	94.71	1.24	0.15	3.24	0.66		0.9751	2.622	-37.12
建49	"	3771—3792									-36.31

*系建28井相应层位的测定值。

烷碳同位素均为高值，可以和邻区川东的一些相同层位的气藏对比。(2) $\delta^{13}C_1-R$ 。对应关系较好，反映各层天然气的物源略有差异，中石炭统、下三叠统大冶组的天然气来源于Ⅰ型有机母质，下三叠统嘉陵江组天然气来源于Ⅱ型有机母质。(3)中石炭统的埋藏深度虽比大冶组深千米以上，但气体中含的重烃要多几倍，其甲烷碳同位素组成又是所有产气层中最轻的。这是一个值得重视的信息，它有很大可能来自深部的下古生界。

(收稿日期 1984年6月9日)

参考文献

- [1] Rigby, D. and Smith, J. W., 1981, An isotopic study of gases and hydrocarbons in the Cooper Basin, APEA, Vol. 21, P.1.
- [2] 王涵云等, 1983, 原油热演化程度与碳同位素变化关系, 石油学报, 第4卷, 第2期.
- [3] Ганнмов, О. М., 1970, 碳同位素和石油起源问题, 石油地质学译文集第三集, 科学出版社, 1976.

METHANE CARBON ISOTOPE AND ITS APPLICATION IN NATURAL GAS PROSPECTING

Li Zanhao Yang Yikang Fong Minglang Bu Shuoxun

(Comprehensive Research Institute of Petroleum Geology, Ministry of Geology
and Mineral Resources)

Abstract

Methane carbon isotopic composition can provide information on origin, maturity and secondary modification of natural gas. Therefore, it can serve as a useful geochemical clue for gas prospecting. The focus of this study is concentrated on discussing the variation of methane carbon isotope in thermogenic natural gas.

1. It is the temperature that influences the maturity of organic matters and determines isotopic fractionation range. The fractionation range is large when the maturity is lower with methane generated contains light carbon isotopic composition; the isotopic fractionation is decreased, when the methane contains obviously heavier Carbon isotopic composition. The range of carbon isotopic fractionation depends also on different primary textures of organic matters, giving rise to methane with its own properties. The isotopic difference in methane and kerogen can manifest the maturity of organic matters.

2. The carbon isotopic composition of methane in gas generated from crude oil become heavier with the increase of cracking of crude oil. The difference in carbon isotope of methane and crude oil can be used to distinguish the oil-cracked gas and the associated one.

3. Because of either the emergence of additional gas derived from the later maturity of organic matters in source rocks or carbon isotopic exchange under high temperature, the natural gas affected by high temperature may produce an anomalous phenomenon of $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2$.

4. The manifestation of carbon isotopic composition of methane from coal seams is quite unique, for the less metamorphic coal might bring about a higher $\delta^{13}\text{C}_1$ value, while the highly metamorphic coal species might even give rise to lower $\delta^{13}\text{C}_1$ value. The factor which exercises influence on this value is more or less complicated. So it can't be used for direct correlation.