

# 利用天然气的碳同位素比值建立 热成因气模型

Melodye A R George E C Chung H M

**摘 要** 利用同位素模型预测甲烷、乙烷和丙烷的  $\delta^{13}\text{C}$  值(干酪根/油生成气态物的程度指标),并用于指示 I 型干酪根的生气特征。通过把气体的多组份动力学模型与同位素模型相结合,可得到气体组份转化率与生成温度之间的相关性。 $\delta^{13}\text{C}_1$ ,  $\delta^{13}\text{C}_2$  和  $\delta^{13}\text{C}_3$  之间的关系式利用天然气的热解模型进行限制。通过西得克萨斯 Delaware 和 Val Verde 盆地海相腐泥型页岩(I 型干酪根)生成的气体数据对同位素模型进行验证与校对。这些气体相对不受运移和生物气的混合影响,所以,气体碳同位素比值的变化能初步反映成熟度的演化程度。因此,这些数据对解释气体生成温度和来源于 I 型干酪根的气体  $\delta^{13}\text{C}$  值是有实际价值的。

**关键词** 碳同位素比值 热成因气 瑞利模型 动力学模型 Delaware 和 Val Verde 盆地

## 0 引 言

由于气源岩的复杂性和影响天然气化学组成和同位素组成的多样性,使得天然气的形成特征极为复杂。在成岩作用早期,生物气主要是以甲烷为主,且  $\delta^{13}\text{C}$  都轻于  $-55\%$ ,生成深度通常小于 1 km。在后生成岩作用早期,源岩干酪根生成的气和油共生;但在后生作用后期,天然气是由残余干酪根和油的热裂解形成的。这种热成因气要比生物气含有更高的  $\text{C}_{2\sim 5}$  组份。由于经历了生油窗并直到后生作用的高演化阶段,气体变的异常干,且同位素变重。在高温阶段,由于  $\text{C}_{2\sim 5}$  组份稳定性比甲烷差,从而导致了分子组成的变化。虽然甲烷在硫酸盐热化学还原下可能会遭到破坏,但气藏中的甲烷仍是稳定的。

在评价源岩和生气过程的复杂性时,通常会引入混合、运移和氧化变化过程。要识别和区分它们各自的贡献就需要知道它们是怎样定量地影响天然气化学组成和同位素变化的。一些定性的经验公式(经常被用来解释天然气特征)也许能更好地理解天然气生成和聚集成藏。在许多已建立的用来定量地描述同位素组成和成熟度关系的模型中,许多是经验关系式,例如:甲烷碳同位素组成与烃源岩镜质体反射率之间的关系式,或者是甲烷和干酪根相对于甲烷与干酪根的碳摩尔比值之间的  $\delta^{13}\text{C}$  差异来确定成熟度指数。

也有一些通过理论计算推导来的关系式。Sundberg 等(1981)应用烃类气体的碳同位素比值作为古地温计。他们的公式通常假设烃类气体热裂解是一级反应动力学过程。应用过渡态理论可将同位素效应作为温度函数加以计算。相反,James(1983)认为,气体的生成是一个准平衡过程,并建立了甲烷、乙烷、丙烷和丁烷碳同位素比值与有机质变质程度之间的

关系式。对组份动力学模型应用类似的方法, Galimov(1988)应用干酪根生气母体生成甲烷的一级反应活化能分布特征建立了甲烷形成模型, 并计算了甲烷的生成和同位素组成。这些经验与理论模型在广泛应用中总会有一定的缺陷。例如: 经验关系式无法解释气体生成和运移过程中的基本问题, 因此, 当气体数据不适合经验公式时, 这些模型就会受到限制。而理论关系式又与现在烃类生成假设不一致(如 James 的准平衡法对于不可反驳的热裂解动力学生烃过程模型来说无疑显得有些特别)。另外, 许多模型需要太多的假设, 而又无法验证这些假设, 或者它们使这些关系式无法很容易地被应用, 特别对于沉积盆地中正常圈闭环境的非等温条件。

近期, Clayton 等通过应用瑞利方程(Rayleigh Equation)来建立气体生成过程的同位素分馏模型。瑞利方程经常被地球化学家用来描述反应物和一级动力学反应生成的产物之间的同位素比值变化, 碳同位素比值作为反应产物的一个函数, 可计算获得残留反应物、瞬间生成物和累积产物的碳同位素比值。

通过应用 Chung 等(1988)关于脂肪链热裂解理论生气特征来对模型进行限制, 解释如何应用瑞利方程来模拟甲烷、乙烷和丙烷的生成。为了验证这种方法, 我们利用得克萨斯西部 Delaware 和 Val Verde 盆地的甲烷、乙烷和丙烷的数据来验证经验校正。校正后, 将同位素模型与烃类化学组份的动力学模型相结合, 从  $C_{1-3}$  碳同位素比值来计算其的生成温度。

## 1 瑞利模型

瑞利方程可用于预测一级反应中反应物与生成产物的同位素比值。这些方程经常被用在地球化学方面建立蒸发—凝析过程模型和模拟降雨中  $^{18}\text{S}/^{16}\text{S}$  比值沿纬度的变化、生物硫酸盐还原的  $\text{H}_2\text{S}$  的  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  比以及光合作用中有机碳的  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  比值。大多数瑞利方程在同位素地球化学中被用于计算在反应开始  $t$  时的残留产物同位素比值。

$$R_{t,t} = R_{t,0} f^{(\alpha-1)} \quad (1)$$

$R_{t,0}$  是在转化前同位素比值(如,  $t=0$ ),  $\alpha$  为同位素动力学效应( $^{13}\text{k}/^{12}\text{k}$ ),  $f$  为反应残留物的组成。

如果把比值转化为  $\delta$  表示形式, 并应用 Mariotti 等(1981)推导的简化方程式, 就会得到如下方程:

残留产物:

$$\delta_{t,t} = \delta_{t,0} + \epsilon \ln(1-F) \quad (2)$$

$\delta_{t,t}$  和  $\delta_{t,0}$  为  $R_{t,t}$  和  $R_{t,0}$  的  $\delta$  值,  $\epsilon$  是辅助富集因子(如  $\epsilon = 1000 \times (\alpha - 1)$ ),  $F$  为生成甲烷的组份(如:  $F = 1 - f$ )。这个方程相对于自然界中甲烷同位素比值的准确表达式其计算得到的  $\delta^{13}\text{C}$  值误差小于 0.1‰。简化式可使  $\delta_{t,t}$  和  $\ln(1-F)$  成线形关系, 这要比准确式更简便。

## 2 气体形成的基本概念

在我们的模型中, 假设干酪根和油在向甲烷和其它轻烃转变中, 脂肪族基团断裂是与温度有关的一级反应。应用瑞利方程得到的累积产物表达式可用于计算表达反应程度的甲烷同位素比值( $\delta C_1$ )变化。如果气体是由干酪根特定官能团形成, 那么  $\delta C_1$  就是组份转化率( $F$ )、同位素动力学效应( $\epsilon$ )和气体生成基团原始同位素值  $\delta C_{\text{org}}$  的函数。

干酪根  $\rightarrow$  气体

$$\delta C_1 = \delta C_{\text{gpt}} - \epsilon \frac{(1-F)\ln(1-F)}{F} \quad (3)$$

甲烷碳同位素与干酪根生气官能团的原始同位素比值和反应进行程度有关。如果甲烷的原始碳同位素比值约等于  $|\epsilon|‰$ , 轻于气体官能团碳同位素, 那么当反应进行到结束时, 甲烷同位素比值将接近气体官能团原始碳同位素值。

在上面的模型中甲烷被认为是来源于干酪根中的甲烷官能团。目前, 对于天然气的最初源岩仍不确定。但是, 为了模拟甲烷、乙烷、丙烷碳同位素变化, 我们需要知道烃源岩是均质还是非均质的。我们假设气体最初来源于干酪根或油中的脂肪族部分。这一假设并不能确定干酪根或油是否为主力气源, 但在我们的模型中假设它是。根据实际资料以及动力学和人工成熟度资料, 对于 I 型干酪根的油藏系统而言, 气体的生成可能主要来于原油裂解。

第二个问题是甲烷、乙烷、丙烷之间的生成关系。如果它们的生成具有类似的热解反应, 那么, 对于甲烷、乙烷、丙烷生成过程中, 碳-碳键的断裂中动力学速率常数和同位素动力学效应就容易确定。在 Clayton 等利用瑞利方程建立的气体生成模型中, 同位素动力学效应(分馏因子)可通过实际测试数据来计算, 无须假设  $C_1$  和  $C_3$  生成之间的关系。在我们的方法中, 同位素动力学效应主要依据 Chung 等的热裂解理论来约束的。然后应用实际数据来验证这些约束条件。

### 3 天然气的分布特征

Chung 等利用模型来区分来源于单一烃源岩与多源天然气的混合。这种方法是根据从甲烷到戊烷同位素组成为烃碳数的倒数的函数建立的。数据的线性关系表明为共生, 而非线性为混合气。这种混合既可是化学上的变化, 也可是碳原子母质的非均质性。这一模型已被广泛应用于天然气的分布特征研究中。

天然气分布是来源于简单的物质平衡关系。甲烷和其它烃类的碳同位素组成等于母质分子中每个碳原子位置除以原子数的同位素比值。在分子裂解前( $\delta^{13}C_p$ ), 每个碳原子位置的同位素比值是相等的。假设反应物(干酪根或原油)中气体官能团在同位素组成上是相等的。

因为在裂解点( $\delta^{13}C_m$ )两个碳原子同位素比值受其键断裂过程不同而不同(如同位素动力学效应), 那么在分子中, 这些碳原子位置( $\delta^{13}C_p$ )就会有不同于其他碳原子位置( $\delta^{13}C_p$ )的同位素比值。对于甲烷有  $\delta^{13}C_m = \delta^{13}C_1$ , 乙烷  $\delta^{13}C_2 = 1/2(\delta^{13}C_m + \delta^{13}C_p)$ 。每个连续连接到链上的原子就会降低  $C_m$  同位素分馏效应, 减小测定差别。

甲烷、乙烷和丙烷以及  $C_n$  的方程表明  $\delta^{13}C_n$  是  $1/n$  的函数:

$$\delta^{13}C_1 = (1/1) (\delta^{13}C_m - \delta^{13}C_p) + \delta^{13}C_p = \delta^{13}C_m; \quad (4)$$

$$\delta^{13}C_2 = (1/2) (\delta^{13}C_m - \delta^{13}C_p) + \delta^{13}C_p \quad (5)$$

$$\delta^{13}C_3 = (1/3) (\delta^{13}C_m - \delta^{13}C_p) + \delta^{13}C_p \quad (6)$$

$\vdots$

$$\delta^{13}C_n = (1/n) (\delta^{13}C_m - \delta^{13}C_p) + \delta^{13}C_p \quad (7)$$

每个方程不必知道同位素动力学效应, 也不需要  $\delta^{13}C_p$  或  $\delta^{13}C_m$  同位素比值作出解释。虽然没有任何参数可从模型中直接得到, 但分布斜率表示了同位素动力学的大小和转化程度。

#### 4 分子间的同位素关系式

通过整理方程(4)~(7),可得到  $\delta^{13}\text{C}_1 \sim \delta^{13}\text{C}_3$  的方程式:

$$\delta^{13}\text{C}_2 = (1/2)\delta^{13}\text{C}_1 + (1/2)(\delta^{13}\text{C})_{\text{grf}}^{\circ} \quad (8)$$

$$\delta^{13}\text{C}_3 = (1/3)\delta^{13}\text{C}_1 + (2/3)(\delta^{13}\text{C})_{\text{grf}}^{\circ} \quad (9)$$

这些方程表明:如果  $\delta^{13}\text{C}_2$  是  $\delta^{13}\text{C}_1$  的函数,那么就能预测二者之间具有线性关系,且斜率为 1/2,截距为  $1/2 * (\delta^{13}\text{C})_{\text{grf}}^{\circ}$ 。如果得到合适数据,这一关系式很容易验证。

#### 5 Delaware 和 Val Verde 盆地天然气

预测得到的甲烷、乙烷、丙烷同位素关系式与实际情况相一致。虽然对于实际数据有一些本质上的不确定性,但我们倾向于用天然实验室背景来验证我们的假设,因为在应用实验数据时,有很大的不确定性。在人工成熟度实验中,气体生成需要有许多关于气体生成过程的假设。首先,假设认为在实验室高温条件下的反应与地质低温条件下相同;其次,假设在高温实验中测试的同位素动力学效应与地质低温条件下类似。对于许多反应中同位素分馏与温度呈负相关,但对于其它反应分馏却与温度无相关性。最后,应用那些文献中涉及到的数据,与原油裂解相比较评价直接从干酪根的生气量是非常复杂的。要求在人工成熟度研究中,更好地理解用于确定气体生成过程中碳同位素分馏的实验。

Delaware 和 Val Verde 盆地的天然气样品具有如下特征:①石油系统主要由古生界海相烃源岩组成,具有同位素均质特征;②天然气主要通过热解形成,气体生成具有很宽的热成熟度范围;③运移途径相对比较简单,气体在不同成熟度中没有混合。

在同位素组成上明显有奥陶系烃源岩的贡献,从而使得单一烃源岩假设变的较为复杂。但大多数奥陶系烃源岩的贡献可通过仅包括来自泥盆系或较年轻气藏的气样来排除。由于运移途径普遍短,成熟源岩与气藏相邻,从而避免了不同成熟度气体的混合。

如果就  $\text{C}_1$  和  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_1$  和  $\text{C}_3$  的  $\delta^{13}\text{C}$  进行绘图,通过数据回归得到线性方程截距和斜率与我们预测的碳同位素关系式是相同的。通过比较测试系数与预测值,显示了非常好的吻合性,测试值与预测值仅有很小差异(表 1)。计算生成气体官能团同位素值在  $-24\%$  到  $-28\%$  之间。这个范围要比从泥盆系和更年轻气藏得到油的同位素偏重( $-28.8\%$ ,  $n=23$ ),比预测的干酪根  $^{13}\text{C}$  略重一点( $-28.3\%$ , 假设油比干酪根轻  $-1.5\%$ )。在腐泥型页岩中,生气官能团与有机碳在碳同位素组成上差异不大。

表 1 用  $\delta^{13}\text{C}_2$ 、 $\delta^{13}\text{C}_3$  与  $\delta^{13}\text{C}_1$  线性回归方程计算的方程系数与预测值的比较

线性关系	预测的斜率	测量的斜率(m)	测量的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{grf}}(b)$
$\delta^{13}\text{C}_2 = m\delta^{13}\text{C}_1 + b$	0.50	$0.46 \pm 0.03 (n=46)$	$-27.8 \pm 2.6$
$\delta^{13}\text{C}_3 = m\delta^{13}\text{C}_1 + b$	0.33	$0.29 \pm 0.04 (n=37)$	$-26.2 \pm 3.8$
$\delta^{13}\text{C}_3 = m\delta^{13}\text{C}_2 + b$	0.67	$0.65 \pm 0.07 (n=37)$	$-24.0 \pm 7.2$

#### 6 组份动力学模型

为了模拟气体生成过程中同位素变化,我们采用了 Burnham(1989)简单的组份动力学模型。在这个模型中,气体主要来源于 4 种不同途径:原始有机质、固态干酪根和油二次裂解反应。气源的比例随着不同干酪根类型而有所差异,如: I、II 和 III 型干酪根在气体产率和产

量上是各不相同的。图1为应用动力学参数在封闭体系以 $1^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$ 的升温速率下, I~III型干酪根的生气分布规律图(系统没有油气散失)。这个升温速率为盆地升温速率模型的大致值,它约等于 Delawareand Vel 和 Verde 盆地古生界页岩实际经受的升温速率。在 Burnham 模型中,当温度为 $115\sim 120^{\circ}\text{C}$ 时, I 和 II 型干酪根生油后不久开始生气,但并没有急剧增加,直到最大生油峰的出现。两种干酪根生气总量的一半是在 $170\sim 190^{\circ}\text{C}$ 之间,大部分气体多数来源于油的裂解(模型假设为单一的一级反应)。而 III 型干酪根在从生气开始缓慢增加,以致于大多数气体出现在成熟度的早期阶段。在类似的定量分析中,气体来源于干酪根和油裂解。

在 Burnham 模型中,对于 I 型干酪根有 80% 的气体来源于油裂解,仅 20% 来源于干酪根, II 型干酪根油裂解所占比例略有降低,为 70%。I 和 II 型干酪根总气体生成分布平行于脂类族油裂解组份的分布。表明:由于这一组份的主体作用使得有足够的假设其为气体的主要来源,并建立气体生成模型。

但对于 III 型干酪根并不适合。在气体来源于干酪根和油裂解几乎是对半。因此,总气生成特征是一个不同来源的混合气体,没有单一来源组份组成。在 III 型干酪根中,芳烃和类族是气体的主要来源。如果我们将 Burnham I 模型应用到 Delawareand 和 Vel Verde 盆地的烃源岩中,我们可预测绝大多数气体通过油裂解生成。从干酪根直接降解生成的气体量约占总气量的 $1/4$ ,而由油裂解生成的气体几乎为气体的主要来源,因此可视为气体是单一来源。

## 7 同位素/组份动力学模型

为了用甲烷、乙烷、丙烷碳同位素来推导气体的生成温度,我们把瑞利模型与 Burnham (1989) 模型相结合。由于组份模型可确定反应部分生成气体与总气体的转化率。我们把每个模型中组份转化率视为相同,因此,可建立温度(其它热成熟度参数)与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{gpi}}$ 关系式。通过 Delawareand 和 Vel Verde 盆地的实际数据可计算瑞利模型中的 F。为了得到 F,首先需要确定 $\epsilon$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{gpi}}$ (方程 3)。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{gpi}}$ 可通过方程(8)和(9)来确定。通过改变 $\epsilon$ 和将 F 限定在 0 到 1 之间,可获得最合适的 $\epsilon=-25\text{‰}$ , $\delta^{13}\text{C}_{\text{gpi}}=-26.7\text{‰}$ 。因而,假设升温速率为 $1^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$ ,可利用 Burnham I 型 I 动力学模型可确定 F 随着温度的变化。最后,可建立生成温度与甲烷、乙烷、丙烷碳同位素的相关性。

把 Burnham 组份动力学模型与我们的同位素模型结合可解释动力学和同位素模型的相关性。但是,作为 $\delta^{13}\text{C}$ 值的一个函数,温度与所选组份动力学模型有关,可以通过与实测

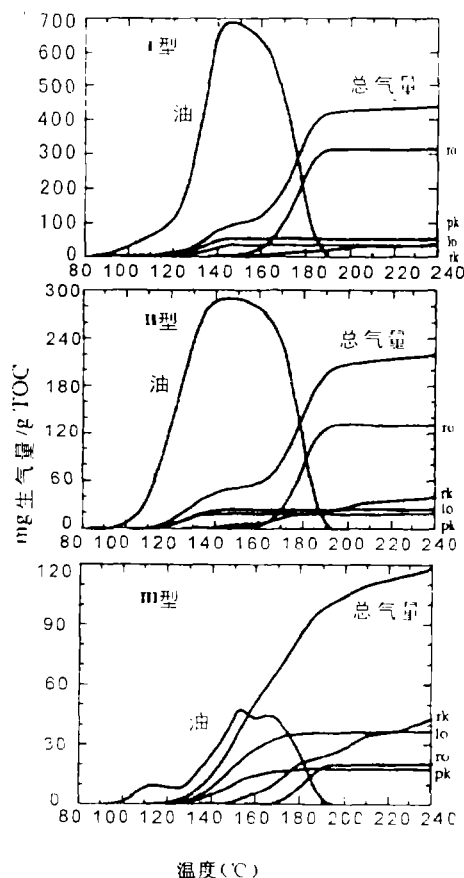


图1 利用 Burnham 模型得出的 I、II 和 III 型干酪根的生油和生气特征

成熟度参数比较来验证。

很遗憾, Delaware 和 Vel Verde 盆地没有热成熟度数据来充分校正 Burnham 模型。由于盆地的抬升与冷却使得现在的地热梯度要比古地温低的多。另外, 因缺乏陆相物质的输入, 奥陶系和泥盆系烃源岩镜质体反射率也值得怀疑。由于同位素/温度关系无法用实测温度来校正, 我们仅应用这些数据作为示例, 没有对温度特征进行明确的总结。

## 8 同位素模型在盆地分析中的应用

我们用二个实例来解释这种模型是怎样应用的。第一个例子是 James (1990) 发表的加拿大西部盆地 Homeglen-Rimbey-Leduc 礁体中上泥盆系气藏的天然气数据, 气源岩为上泥盆系 Duvernay 组富有机质海相页岩; 第二个事例是澳大利亚西北陆架 Gorgon 气田的六个气样, 这些气体主要来源于 Barrow 次级盆地侏罗系 Dingo 组贫有机质海相页岩。

Leduc 礁体中的气体要比 Gorgon 气田气体成熟度略低一些, 但二者都处于生烃的凝析油气带。Leduc 的气体生成温度为  $175\sim 185^{\circ}\text{C}$ , Gorgon 气田气体生成温度为  $185\sim 190^{\circ}\text{C}$ 。如果将生成温度转化为镜质体反射率, 那么对于 Leduc 礁体中天然气, 排出时的烃源岩成熟  $R_o$  介于  $1.3\%\sim 1.4\%$  之间, 而 Gorgon 气田  $R_o$  为  $1.4\%\sim 1.5\%$ 。James (1990) 估计 Leduc 暗礁倾斜中的气体生成的有机质变质程度为  $10\sim 12$ , 相当于  $R_o$  为  $0.65\%\sim 1.5\%$ 。根据 Schoell (1983) 的定量分类法, Gorgon 气田的天然气属于高成熟度凝析气, 与我们预测的成熟度再次吻合。但是, 我们预测的成熟度是依据 Burnham 的组份动力学模型和与 Delaware 和 Val Verde 盆地相对应的热演化史。这些实例用来说明同位素/组份动力学模型是如何应用的。正确的应用这一模型需要对干酪根类型和烃源岩的热演化史有所了解。

图 2 假设升温速率为  $1^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$ , 对应于不同升温速率的埋藏史, 转化率作为温度的函数, 可以通过计算得到, 且等于  $F$ 。通过  $F$  可以建立碳同位素比值与生成温度的相关性。如果升温速率有异常, 在我们的模型中  $\delta^{13}\text{C}$  与生成温度间的关系式将会受到影响。

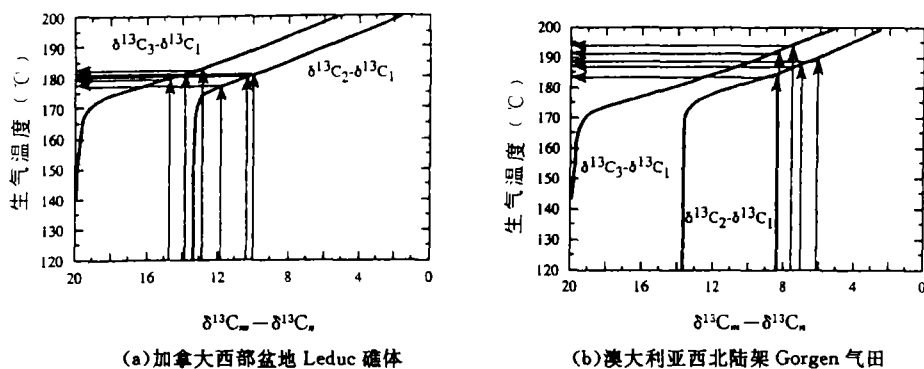


图 2 用  $\delta^{13}\text{C}$  值确定的生气温度

## 9 总天然气与部分天然气的聚集成藏

Galimov 等指出甲烷碳同位素比值与气体的聚集史有关, 也就是, 天然气是累积成藏的还是瞬间成藏。我们假设天然气成藏一般为一个连续成藏过程。由于这一假设, 我们应用瑞利方程的累积方程形式。这种模型需要在计算每个  $F$  时所有甲烷(乙烷、丙烷)都被圈闭成藏。如果气藏与烃源岩是分开的, 那么就需要瞬间产物方程形式。圈闭的气体代表的是一个

明显生成阶段平均值( $F=0.3\sim 0.5$ ),而不是从最初排气一直到现在的整体( $F=0\sim 0.5$ )。

当气体发生散失时,甲烷  $\delta^{13}\text{C}$  受到如图 3 所示的影响。如果所生成的甲烷全部累计成藏,那么甲烷  $\delta^{13}\text{C}$  值将落在累计甲烷的线条上,而这些甲烷与烃源岩转化程度有关。如果先生成的气体发生散失,而随后气体开始被圈闭成藏,那么甲烷  $\delta^{13}\text{C}$  就会与累积产物曲线平行,但要比最初累积曲线更偏重(图 3)。甲烷的部分累积产物曲线斜交于已被圈闭在气藏中的瞬间产物曲线。

这种关系式可用于预测初期甲烷散失后,部分甲烷累积同位素组成。如果在沉积中心/供油面积的烃源岩转化率和甲烷同位素组成确定,那么图 3 代表了通过这些数值的相交来确定部分累积产物曲线,沿这条曲线返回到其与瞬间曲线的交点就得到气体聚集时的烃源岩成熟度。可用烃源岩的埋藏史估计圈闭开始聚集甲烷时的时间。

德国北部煤成气数据可代表连续源

岩对气藏已散失天然气的实例。在上石炭系盆地,盆地部分经受了抬升与剥蚀,早期形成的天然气无法保存下来。当抬升的盆地发生沉降时,重新开始煤化和生成气体。最初同位素较轻的气体发生散失使得残留气体同位素偏重。如上所述,这种气体将沿着部分累积产物曲线平行且重于最初产物的累积曲线(图 3)。德国北部重的煤成气同位素(由于硫酸盐还原造成局部影响)可暗示气藏经历了区域构造改造,并聚集了部分气体。实例说明,我们的模型既适合完全圈闭也适用于部分圈闭的演化史。

## 10 II 和 III 干酪根比较

建立天然气同位素模型最大限制是气体生成机理的不确定性。最简单的方法是假设为单一来源,但是却存在许多生气过程:气体来源于干酪根、油裂解或者二者混合。很遗憾,很难对干酪根和油裂解的比例做出评价。单从化学计量上看,由油裂解生成的气体量可能是干酪根直接生气的二倍。一些生烃动力学模型预测在相对于油裂解时的温度,煤型干酪根具有最高的生气活化能。

干酪根生成的油与气共生情况与干酪根类型有关。腐殖型干酪根生成的气体要比腐泥型干酪根生成的气体干。II 型干酪根结构组成具有非均质性,因而生气官能团要比脂肪族多。Galimov 等指出干酪根组成是控制气体生成与同位素组成的主要原因。另一个对 II 和 III 型干酪根之间差别做出解释的是 Stahl。他认为具有非海相成因的干气可能反映早期成岩阶段,与海相地层相比非海相地层的圈闭效应较差,而不是生成上的差异。另外一种说法是干气是由于从贫有机质的三角洲或富有机质的煤烃源岩中排气较晚,而不是早期生成烃类的不完全圈闭。II 型干酪根生成气体甲烷与乙烷、甲烷与丙烷之间的关系与 II 型干酪根明显不同。来源于三角洲或煤成气的  $\delta^{13}\text{C}_1$  与  $\delta^{13}\text{C}_2$  差值远大于海相成因的差值。另一种解释  $\delta^{13}\text{C}_1$  与  $\delta^{13}\text{C}_2$  之间差值增加是在三角洲地层中生物气的混入。Chung 等热裂解模型并没有应用到非均质性的陆相有机质,也没有应用于多源气体。对于来源于三角洲和煤岩的甲烷、乙烷、

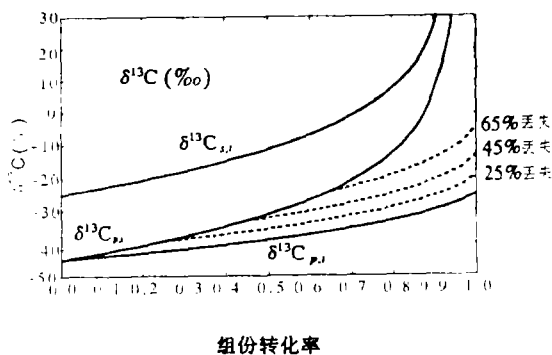


图 3 累积甲烷  $\delta^{13}\text{C}$  值

丙烷之间同位素变化还有待进一步的工作。

## 11 应用模型中的其它注意事项

在评价转化率( $F$ )和辅助富集因子( $\epsilon$ )时,应用热解天然气模型需要假设甲烷、乙烷、丙烷生成具有相同的反应速率和同位素动力学效应。这些约束条件在高温阶段明显不成立。此时,乙烷和丙烷已开始裂解。在油与干酪根热解过程中,富类脂族干酪根的 $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$ 侧链断裂的键能是不同的,但这种不同与同位素动力学效应没有很大关系。在煤和腐殖型干酪根中,断裂生成甲烷键的类型范围变化很大,反应速率和同位素动力学效应变化范围也很大。在镜质体煤中,气体生成主要是由侧链芳烃决定的,而这时 Chung 等的热解模型又可得到应用。这种模型对于腐殖型和混合干酪根会有很广泛的应用领域。

## 12 总结

为了应用盆地模型方法来预测作为成熟度一个指标的轻烃同位素变化特征,我们建立了相应的模型来预测由干酪根和/或油向气体转化率,依次作为甲烷、乙烷和丙烷 $\delta^{13}C$ 值的函数。 $\delta^{13}C_1$ 、 $\delta^{13}C_2$ 、 $\delta^{13}C_3$ 之间的关系式利用天然气的热裂解数据进行约束。我们用西得克萨斯 Delaware 和 Ver Verde 盆地来源于海相页岩(Ⅰ型干酪根)的 46 个天然气样品的数据对我们的模型进行验证和校正。这些天然气被认为是相对不受运移或生物气混入的影响,所以气体的同位素变化可初步反应成熟度演化史。

$\delta^{13}C_{1-3}$ 与组份转化率( $F$ )之间的同位素模型一定与生成温度或传统的成熟度参数有关。为了说明怎样建立 $F$ 与气体生成温度的关系,我们应用了 Burnham 的气体生成模型。在组份动力学模型中,Ⅰ型干酪根生气特征与Ⅱ型是不一样的。由原始Ⅰ型干酪根组成的海相烃源岩主要是由类脂族和沥青裂解形成气体的。由Ⅱ型干酪根组成的非海相烃源岩是由芳烃和类脂族结构生成气体的,并且有相对较大的一部分是由干酪根直接形成的。

结合 Burnham Ⅰ组份动力学模型,我们应用模型预测了 Delaware 和 Ver Verde 盆地大多数气体是在地温为 $170\sim 190^\circ C$ 形成( $R_o=1.25\sim 1.55$ )。在应用我们的模型预测作为温度指标的同位素组成时,组份动力学模型和升温速率、埋藏史都很重要。

气藏中气体同位素组成与气体从烃源岩到圈闭为连续聚集还是瞬间部分聚集成藏有关。我们的同位素/组份动力学模型在其它情况下也可应用。埋藏史可用于确定烃源岩与圈闭是否为连续性或是生成部分气体后,圈闭发生封闭(可能是由于抬升或断裂)。同位素组成的异常可结合烃源岩和成熟度利用地质因素来解释。我们的模型可为石油勘探家在热演化史重建、烃源岩成熟度评价以及石油体系的排出与聚集成藏方面提供用于确定气体生成温度的一种方法。对于 Delaware 和 Ver Verde 盆地古生界海相页岩作为Ⅰ型干酪根可假设其在化学组成上是完全均质性的,而大多数Ⅱ型干酪根主要是由来源于腐殖型和类脂型母质组成,气体同位素组成反映了二者的相对贡献。利用Ⅱ型干酪根还没有对瑞利模型进行适当的校正。因此,模型仅用来描述有大多数类脂型或腐殖型有机碳组成的烃源岩生气特征。通过进一步收集由海相和非海相沉积生成的气体样品分析来改进我们的模型,并提高我们对气体生成过程和相应的盆地热演化史的理解。

刘全有 摘译自 Chemical Geology, 1995, 126: 219~232. 刘文汇 校