

宾夕法尼亚和俄亥俄阿巴拉契亚中央盆地 高原区某些天然气的地化特征及成因

C. D. Laughrey F. J. Baldassare(美国)

摘要 利用西宾夕法尼亚和东俄亥俄州 22 口气井、5 个岩心的气体样品,采取稳定同位素地球化学方法解释了阿巴拉契亚中央高原区天然气的成因及与其可能来源的相关性,并评价这一方法的可行性。

关键词 天然气 稳定同位素地球化学 成因 阿巴拉契亚盆地

近年来对有商业价值的天然气的稳定同位素地球化学研究已取得显著进展。甲烷和其他天然气组分的稳定同位素组成可用来鉴定气源有机物质的类型和热成熟度。稳定同位素地球化学也可帮助区别单独有效源岩产生的未改造原始气和其他不同成因烃类混合气,如经历了迁移、氧化过程改造的气体或具叠加标记的生物成因气。本文通过论述西宾夕法尼亚和东俄亥俄阿巴拉契亚高原区古生代储层中某些具商业价值的天然气的稳定碳和氢的同位素地球化学,旨在评价稳定同位素地球化学方法在解释天然气成因、追踪天然气气源方面的实用性。

稳定同位素分析结果来自 27 个样品(图 1,表 1)。22 个样品采自西宾夕法尼亚和东俄亥俄产气井,5 个采自宾夕法尼亚匹兹堡美国矿业局用于做煤层气研究的岩心。所有样品都分析了 $\delta^{13}\text{C}_1$ 和 $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$, 10 个样品分析了 $\delta^{13}\text{C}_2$, 8 个分析了 $\delta^{13}\text{C}_3$ (表 1)。

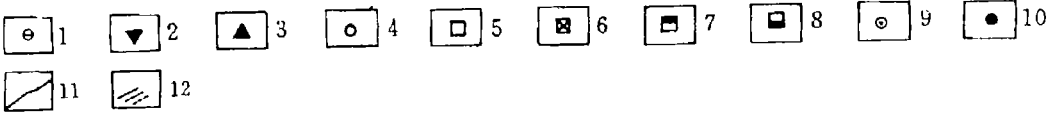
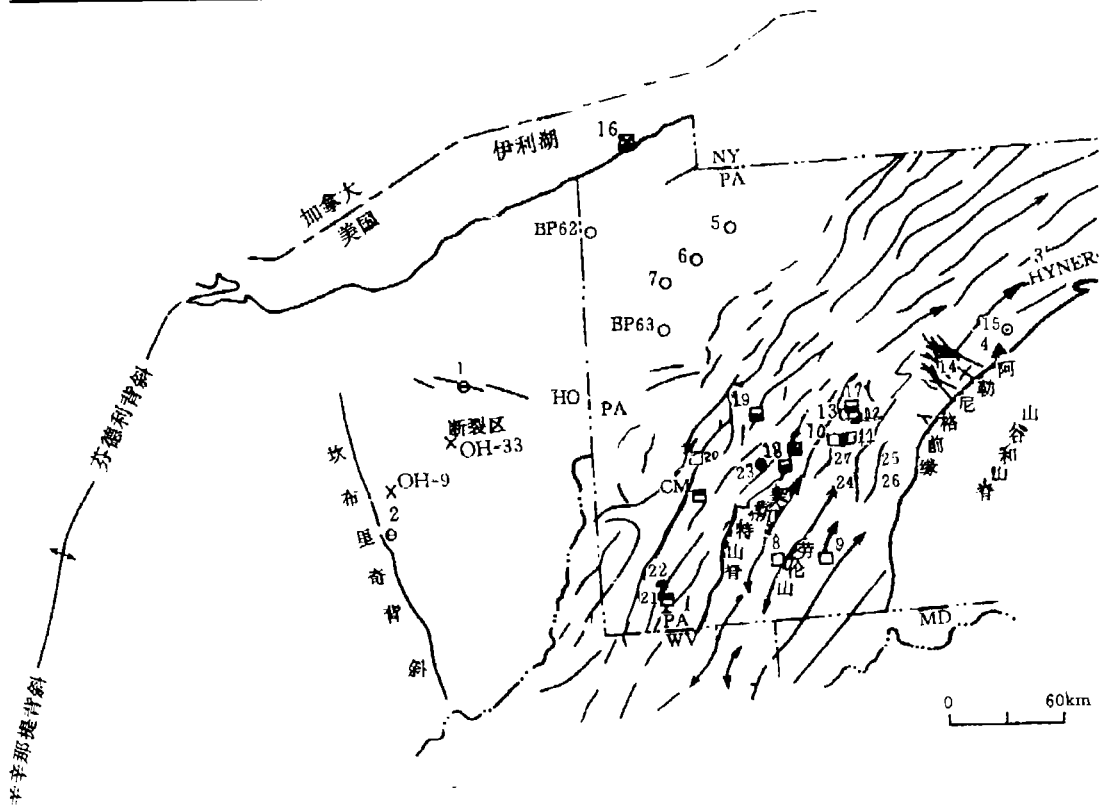
1 地质背景和天然气产状

位于美国西部的阿巴拉契亚盆地的中部和南部有一批重要的天然气藏。该盆地天然气累积产量现估计达 $9.91 \times 10^{11} \text{ m}^3$, 其中的 $1/3$ (略高于 $3.12 \times 10^{11} \text{ m}^3$) 产自宾夕法尼亚北一中和西部的古生代储层。东俄亥俄的气田也产于阿巴拉契亚高原区古生代岩石。阿巴拉契亚高原区是一平缓的褶皱高地,分布在强烈变形的中央阿巴拉契亚山脊和山谷西北处的前陆位置。宾夕法尼亚西南、俄亥俄东部和西弗吉尼亚北部高原区还有美国第三大煤层气气藏。

该盆地沉积层序由寒武系一晚宾西法尼亚系和至少是早二叠纪的岩石组成。西宾夕法尼亚天然气产于寒武系一中泥盆统 12 个地层单元和上泥盆统各种储层,其中少部产于密西西比和宾夕法尼亚系包括煤层在内的储层。宾西法尼亚大部分天然气产于上泥盆系碎屑储层。该州产气量的 15% 来自中泥盆统或更老的深部储层,主要是泥盆系 Rilgeley 砂岩和 Hunterville 燧石岩储层以及下志留系 Medina 群致密砂岩层。

西宾夕法尼亚系潜在生油岩包括泥盆系黑页岩、上奥陶系 Utica 页岩和同期 Antes 页

岩。此外,宾夕法尼亚系岩层中有可生气的煤层。



- 1. 上寒武统 Rose Run/Beekmantown 组 2. 上奥陶统 Buld Eagle 组 3. 下志留统 Tuscarara 组
- 4. 下志留统 Medina 组 5. 下泥盆统 Ridgeley 组 6. 上泥盆统黑页岩 7. 上泥盆统 Venango 组
- 8. 上泥盆统 Bradford 组 9. 上泥盆统 Locx Haven 组 10. 宾夕法尼亚煤层 11. 背斜轴线 12. 断裂

图1 宾夕法尼亚和俄亥俄采样地点和研究区域图(样品号见表1)

泥盆系 Ohio 和 Olentangy 页岩以及奥陶系 Utica 和 Antes 页岩是俄亥俄州仅有的能够广泛分布的有效烃源岩。在 Ohio 和 Olentangy 页岩中,TOC(总有机碳)=0.04%~10.88%,平均值1.5%;在 Utica 和 Antes 页岩中,TOC=0.00~4.23%,平均值1.3%。这些值域与西宾夕法尼亚已知源岩相关。

宾夕法尼亚和东俄亥俄源岩从偏油一气型到偏气型。泥盆系源岩含有Ⅰ类和Ⅱ类干酪根,其在自宾夕法尼亚西北和俄亥俄中东地区为早成熟,到沿阿勒格尼亚前缘宾夕法尼亚中西及东北地区则为过成熟。奥陶系源岩沿辛辛那提-芬德利背斜东部边缘为未成熟,但当其

向东尖入阿巴拉契亚盆地后使迅速发展成熟期。成熟的 Utica 和 Antes 页岩源岩的透镜体进入宾夕法尼亚西北。而横穿宾夕法尼亚境内大部分阿巴拉契亚高原区的 Arotes 和 Utica 页岩为过成熟,其含有的干酪根无大量生烃能力。

2 同位素分析结果

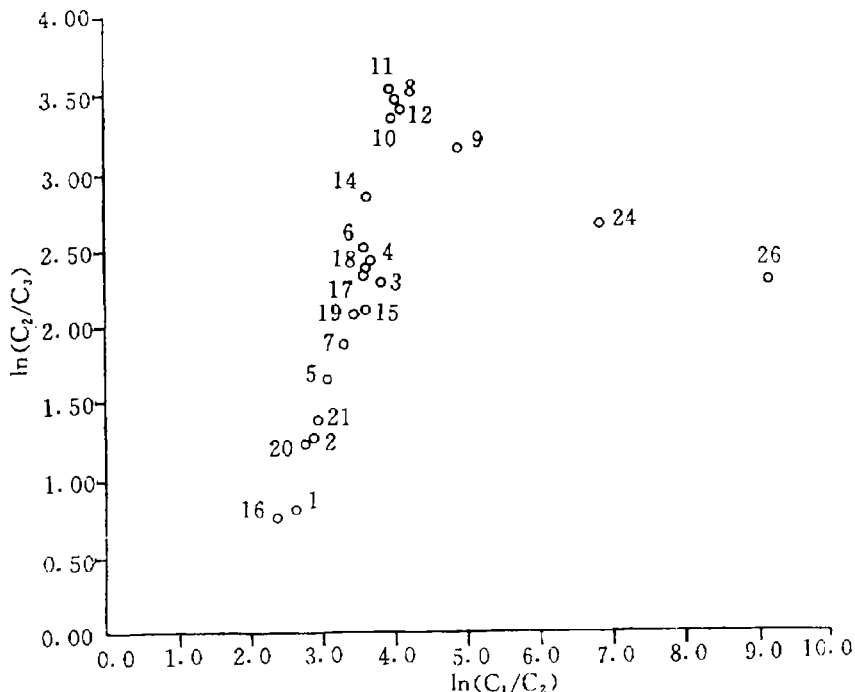
甲烷是气体样品的主要组分,占 87.2%~99.4%,湿度 0%~13.2%。样品 22~27 是湿度很低的煤层气。取自然对数作 $C_2/C_3-C_1/C_2$ 图,曲线呈正相关陡直趋势(图 2)。Prinzhofer 和 Huc 认为这种趋势可能表示上述气体源于原油的二次裂解。样品中氮气含量 0.2%~22.8%,其它非烃气体只占很少份额。

表 1 天然气组分和同位素数据

样品	C ₁ (mol%)	C ₂ (mol%)	C ₃ (mol%)	C ₂ + (%)	δ ¹³ C ₁ (‰)	δD _{CH₄} (‰)	δ ¹³ C ₂ (‰)	δ ¹³ C ₃ (‰)	N ₂ (mol%)	CO ₂ (mol%)	He (mol%)	H ₂ (%)
1	87.6	6.3	2.8	11.2	-39.8	-177.5	-33.26	-30.53	1.7	0.66	—	—
2	91.4	5	1.4	8.1	-38.1	-152.9	-29.61	-26.71	0.5	0.02	—	—
3	95.9	2	0.2	2.2	-27.2	-154.9	-35.83	-37.41	1.5	0.2	0.06	—
4	96.2	2.3	0.2	2.7	-37.4	-150.0	—	—	1.1	0.2	—	—
5	91.8	4.2	0.8	5.6	-36.8	-163.4	-36.28	-31.59	2.7	—	—	—
6	94.2	2.5	0.2	3.1	-34.4	-154.2	-39.57	-38.21	2.9	—	—	—
7	93.1	3.63	0.5	4.2	-35.5	-157.0	-36.53	-31.01	2.8	—	—	—
8	97.8	1.6	0.05	1.7	-46.0	-241.0	—	—	0.4	0.1	0.02	0.01
9	98.4	0.7	0.03	1.7	-31.5	-161.1	—	—	0.4	0.3	0.02	0.01
10	97.6	1.7	0.06	1.8	-34.5	-162.5	-39.3	—	0.5	0.2	—	—
11	97.8	1.7	0.05	1.7	-34.8	-162.7	-39.44	—	0.3	0.2	—	—
12	97.8	1.5	0.05	1.7	-34.7	-165.1	—	—	0.2	0.3	0.02	0.05
13	97.8	1.5	0.05	1.6	-34.7	-164.3	—	—	0.2	0.3	0.02	0.005
14	96.8	2.4	0.14	2.6	-38.3	-166.1	—	—	0.5	0.06	0.06	0.06
15	95.1	2.5	0.3	3.4	-50.4	-21.00	—	—	1.2	—	0.15	0.1
16	66.9	6.1	2.9	13.2	-53.0	-303.0	-41.79	-36.27	22.8	0.1	—	—
17	94.4	2.5	0.24	3.1	-41.0	-192.9	-40.88	-37.53	2.2	0.4	—	—
18	96.4	2.4	0.22	2.7	-54.0	-264.0	—	—	0.6	—	0.08	0.2
19	95.9	2.9	0.36	3.5	-54.2	-247.0	—	—	0.6	—	0.07	0.1
20	90.9	5.6	1.62	8.4	-52.7	-219.0	—	—	0.6	—	0.07	0.1
21	91.7	4.8	1.2	6.7	-51.2	-216.0	—	—	1.4	—	0.06	0.01
22	93.8	0.1	—	0.05	-55.1	-219.0	—	—	3.8	1.9	—	—
23	80.8	0.01	—	0.02	-55.0	-198.0	—	—	17.8	0.8	—	—
24	97.2	0.1	0.007	0.09	-42.9	-194.0	—	—	2.1	0.4	—	—
25	99.1	0.03	—	0.03	-39.9	-121.0	—	—	0.4	0.4	—	—
26	98.7	0.01	0.001	0.007	-48.9	-205.0	—	—	1.1	0.07	—	—
27	99.4	0.02	—	0.016	-45.9	-196.0	—	—	0.3	0.27	—	—

样品 δ¹³C₁ 值在 -55.1‰~-27.24‰(表 1)之间。测试结果表明:产自宾夕法尼亚煤层和上泥盆统碎屑储层的天然气同位素组成变化最大,产自下泥盆—上寒武统储层的气体与较年轻储层天然气相比分布相对集中,但测试结果有重叠现象。很大程度上,δ¹³C₁随储层地质年龄的增大而增大。

样品 δD_{CH₄} 为 -303‰~-150‰。δD_{CH₄} 最轻的是样品 16,采自伊利湖滨上泥盆统早成熟

图2 $\ln(C_2/C_3) - \ln(C_1/C_2)$ 图(数据见表1)

Huron 页岩层,最重的是样品 4;采自近阿勒格尼构造前缘的埃尔博气田下志留统塔斯卡罗拉组。

所测 10 个样品 $\delta^{13}C_2$ 为 $-41.79\text{‰} \sim -29.61\text{‰}$ (表 1)。其中 8 个 $\delta^{13}C_3$ 为 $-38.21\text{‰} \sim -26.71\text{‰}$,另两个样品(10 号、11 号)丙烷含量不能达同位素分析要求。

$\delta^{13}C_1 - \delta D_{CH_4}$ 图表明大部分样品是热解成因(图 3,4)。大部分样品明显为湿气,即源岩处在由早成熟到过成熟演化范围,Ⅰ类和Ⅱ类干酪根产生的伴生气见图 3,4。所有 $\delta^{13}C_1$ 和 δD_{CH_4} 线性回归后,得方程 $\delta D_{CH_4} = 3.9\delta^{13}C_1 - 22.5\text{‰}$,与 Schoell(1983)计算所得方程($\delta D_{CH_4} = 3.2\delta^{13}C_1 - 25\text{‰}$)相似。然而,考虑到我们的数据组不大($r^2 = 0.65$),此回归方程可能不会完全反映出母质和天然气的成熟趋势。

3 讨论

3.1 东俄亥俄上泥盆系储层

Rose Run 砂岩和毕克曼顿白云岩是位于东俄亥俄和宾夕法尼亚西部底面一狭长带内呈北东—南西走向的碳酸岩和硅质碎屑岩组成的复合构造的组成部分。诺克斯不整合夷平覆盖了北美东部大部分上寒武统和下奥陶统的主蚀面,对储层与圈闭在俄亥俄和宾西法尼亚西北地区上寒武统地层中的分布起到主导作用。成熟的 Utica 页岩很可能是 Rose Run 砂岩和毕克曼顿储层烃类的源岩。

俄亥俄州波蒂奇县西南断层圈闭中原油和天然气由 Rose Sun 砂岩产出。该地区存在一主基底断裂(称作阿克伦—萨菲尔德断裂系统),其在油田、气田下部呈北西—南东走向(图 1)。Rose Sun 砂岩圈闭很可能通过诺克斯不整合形成时期的断裂作用形成的。

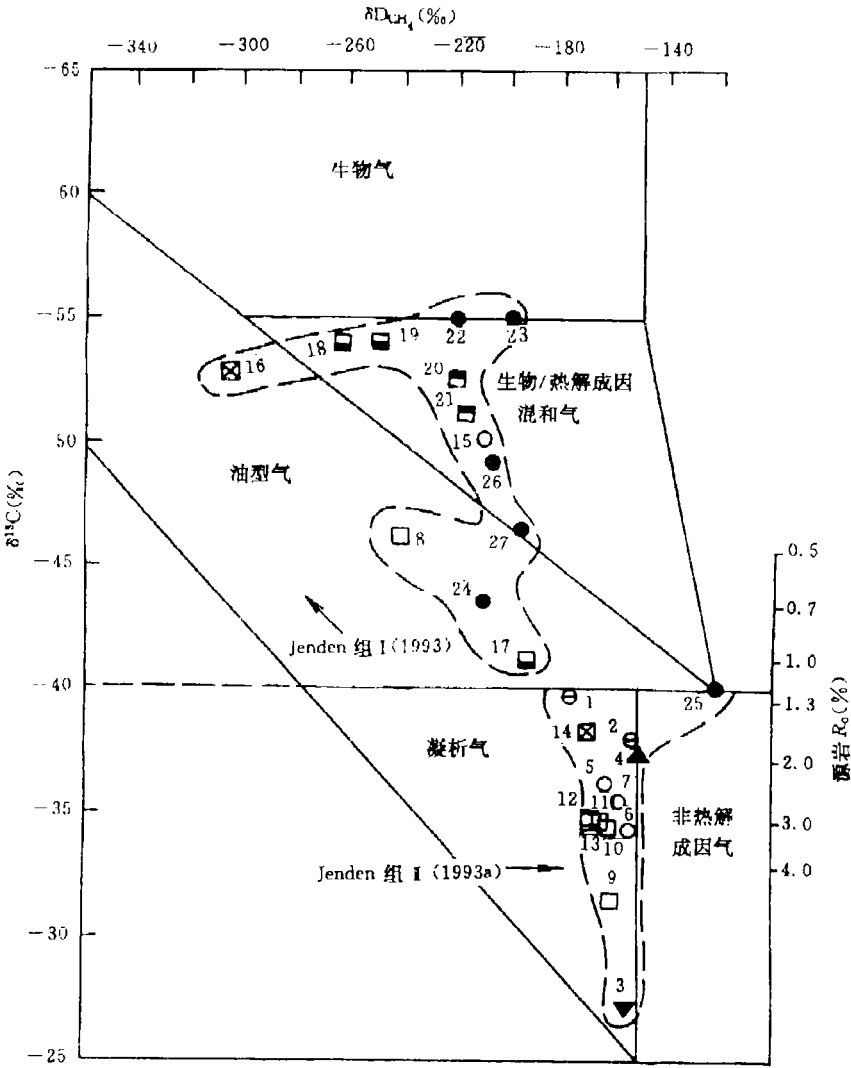


图 3 西宾夕法尼亚和东俄亥各种古生气体 $\delta^{13}C_1-\delta D_{CH_4}$ 图(图例同图 1)

样品 1 采自俄亥俄波蒂奇县 Belden 井和 Scruggs 井,该两井钻过沿阿克伦—萨菲尔德断裂系统的诺克斯不整合顶部一个小断裂的下降盘(图 1)。湿度— $\delta^{13}C_1$ 和 $\delta D_{CH_4}-\delta^{13}C_1$ 图显示,在深成裂解作用晚期原油和干酪根裂解生成热解凝析气(图 3,4)。

Scruggs 井中甲烷、乙烷、丙烷碳同位素序列是正常的,即 $\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3$ 。甲烷、乙烷、丙烷碳同位素差值反映:有机成熟度(LOM)约 11,或热演化指数(TAI)近似 3。上述值与同期的晚石油窗成熟度相一致。

Wallace 和 Roen(1989)公布了波蒂奇县西南一口井和 Scruggs 井(OH-33,图 1)的源岩地球化学数据。TOC、 S_1 和 S_2 的热解产量表明 Utica 页岩具有好到很好的源岩生成潜能。

热解氢指数和 S_2/S_3 值表明 Utica 页岩倾向油气型。 T_{max} 和产量指数与晚石油窗成熟度

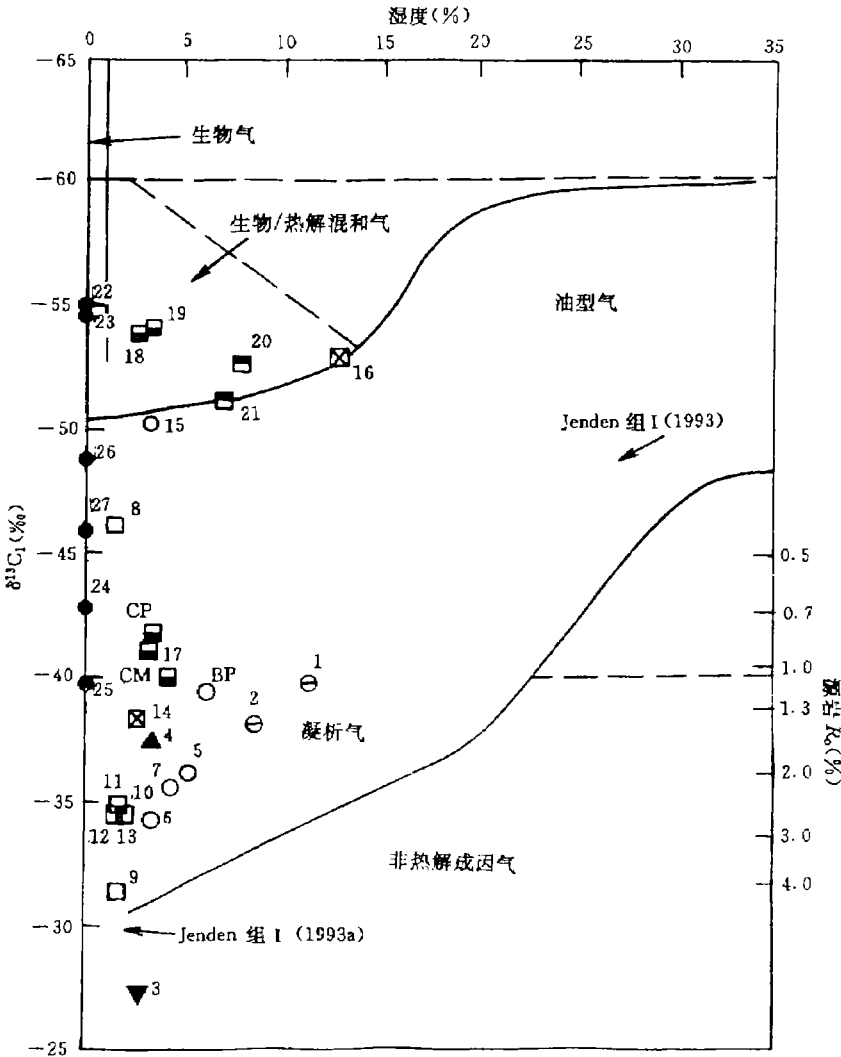


图 4 湿度($C_2\sim C_5/C_1\sim C_5$)— $\delta^{13}C_1$ 图(图例同图 1)

一致。我们认为,波蒂奇县西南的位于诺克期不整合上方约几百米的上奥陶系黑页岩极可能是该地 Rose Sun 砂岩中烃类的源岩。

毕克曼顿白云岩的风化壳是科肖克顿县东部的的主要钻探目标之一。储层一般出现在古地形潜水面溶成的多孔性地带。样品 2 采自科肖克顿县的 Mizer 井。Mizer 井处在与剑桥背斜相伴的一条北西—南东向的构造隆起上,穿过厚约 25 km 的毕克曼顿白云岩的古老残留物的西北边。至 1991 年底,该井产气 $7.36\times 10^7\text{ m}^3$,产油 9 百万桶。

Mizer 井气体湿度— $\delta^{13}C_1$ 和 $\delta^{13}C_1-\delta D_{CH_4}$ 图显示甲烷生成于深成裂解作用晚期凝析气形成的主要区域(图 3,4)。碳同位素在甲烷、乙烷、丙烷之间的差值相当 LOM 约 12、TAI 约 3 的程度。Mizer 井气体热成熟度比该区 Utica 源岩的成熟度高。Wallace 和 Roen(1989)及

Ryder 等(1991,1995)曾报道科肖克顿县 Utica 样品中牙形石蚀变系数为 $1\sim 1.5$, 平均 T_{\max} 为 $440\text{ }^{\circ}\text{C}$, 平均产量指数(由 Rock-Eval 热解获得) 0.27 。

Ryder 等(1991)指出产于科肖克顿县地区毕克曼顿和 Rose Run 烃是高成熟、非常轻的原油或凝析油,不可能由当地成熟度小的 Utica 源岩生成(他们的样品成熟度和我们同位素数据显示的气体成熟度是一致的)。Ryder 等(1991)认为这种高成熟原油生成于东俄亥俄大部或毗邻的宾夕法尼亚和西弗吉尼亚,然后沿诺克斯不整合面运移到俄亥俄东部和中部圈闭。我们的同位素数据证实了这种解释。

3.2 下志留系梅迪纳群储层

宾夕法尼亚西北和东俄亥俄下志留系梅迪纳群气田被看作是具有相变和渗透间断圈闭的储集层。梅迪纳气田砂岩层是低压、致密的气体储层。Zagorski(1988)和 Law 与 Spencer(1993)认为这些低压气体的聚集可能是向盆地中心气体的聚集。梅迪纳群卡伯—黑德组 Dark 页岩曾被推测为梅迪纳烃的源岩,但这些岩中有有机质匮乏(平均 $\text{TOC}=0.16\%$),不可能生成商业数量的油气。我们采自宾夕法尼亚西北的梅迪纳样品(样品 $5\sim 7$)成熟度很高,图 3,4 表明这些气体与凝析油伴生。我们认为分布于宾西法尼亚西北、俄亥俄东北和纽约西部 Utica 和 Antes 页岩是梅迪纳群天然气的源岩。

梅迪纳天然气位于甲、乙、丙烷同源关系线之上,揭示出储层中可能有热成因气体的混合气,样品 6,7 的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 和 $\delta^{13}\text{C}_2$ 出现反序。除气体混合原因外,同位素值反序也可能表示甲烷受到氧化或天然气通过盖层扩散丢失。

3.3 泥盆系页岩

泥盆系黑色页岩是阿巴拉契亚盆地主要的生油母岩,在弗吉尼亚西南、肯塔基东部、俄亥俄南部还生成有商业储量的自生气。此外,沿俄亥俄至纽约伊利湖南湖滨该页岩也生成天然气,但生气强度有限。

Claypool 等(1978)曾利用稳定同位素数据判断阿巴拉契亚盆地中央泥盆系页岩所含有有机质的热成熟度。结果显示自俄亥俄中央至近宾夕法尼阿勒格尼前缘, $\delta^{13}\text{C}_1$ 有序地从轻(-54%)到重(-42%)增加。

泥盆系页岩天然气采自两口井。样品 16 采自宾夕法尼亚伊利县 Huron 页岩;生成该气的源岩成熟度低, $\delta^{13}\text{C}_1$ 相当轻(-53%),乙烷、丙烷也是如此(见表 1)。样品 14 来自近宾夕法尼亚森特县阿勒格尼前缘哈勒尔组过成熟度页岩, $\delta^{13}\text{C}_1$ 较重(-38.3%)。

Milici(1993)指出:沿伊利湖滨南部泥盆系黑页岩气田发育的岩石所含有有机质未成熟,表明这里的天然气可能从阿巴拉契亚盆地其它地方运移而来,或者是当地生成的生物气。Martini 等指出:产自密歇根盆地泥盆系 Antrim 页岩的热解与生物成因混合气也有类似的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值。我们从伊利县获得的数据则显示上述气体是当地热解气。 $\delta^{13}\text{C}_1 - \delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ 表明油伴生气形成在石油窗早期(图 3);碳同位素差值—LOM 图得到 TAI 约 $2\sim 2+$,也显示为石油窗早期。

伊利县气田(井 16,图 1)Huron 页岩样品的 Rock-Eval 热解及生物标志物分析数据支持我们关于气体同位素值的解释。产率指数($0.05\sim 0.10$), T_{\max} ($440\sim 441\text{ }^{\circ}\text{C}$),沥青质与总有机碳比值($0.058\sim 0.072$)都显示为石油窗早期。几种生物标志物成熟阶段参数,包括 C_{31} 升藿烷异构化值($0.59\sim 0.61$), $\text{Ts}/(\text{Ts}+\text{Tm})$ 比值($0.63\sim 0.65$), $20\text{S}/(20\text{S}+20\text{R})$ 和 $(\beta+\alpha)\text{C}_{29}$ 甾烷异构化比值(分别为 $0.471\sim 0.475$ 和 $0.54\sim 0.56$),也都显示为石油窗早期。

样品 14 采自宾夕法尼亚森特县布莱克·莫沙努恩气田,属哈勒尔组天然气,产于该组页岩段上层薄的粉砂—砂质过渡带。真正的源岩是该组下层的 Burket 页岩,TOC 值为 1.34%~2.13%, S_2 热解产率太小(<0.10 mg/g)不能获的产率指数或有意义的 T_{max} 值,但其平均 R_o 值为 2.45%,平均 TAI 为 3.8,表明 Burket 页岩处过成熟阶段。样品 14 的地化特征表明其为相对成熟的凝析油气(图 3,4)。同位素值说明在哈勒尔组上部页岩中的烃类气与伯克特段源岩间存在明显相关性。

3.4 下泥盆统 Ridgeley 砂岩和中泥盆统 Huntersville 燧石岩

宾夕法尼亚西部大部分重要深部天然气储层由 Ridgeley 砂岩和 Huntersville 燧石岩构成,这是几乎 80% 的前晚泥盆世天然气产于此的原因。大部分天然气产自单孤的断垒之上的 Huntersville Chert 和 Ridgeley 砂岩。

宾夕法尼亚斯特朗斯托和灵水气田所产的 Ridgeley 和 Huntersville 气体(样品 10~13)落在凝析油伴生气区域(图 3,4)。其中样品 10 和 13 所获得碳同位素 $\delta^{13}C_1 > \delta^{13}C_2$,这种同位素值的倒转表明这一地区的天然气属热成因气体的混合物,或者是气体扩散丢失的残留气体。我们赞同后一种解释,因为斯普查希尔气田沿霍姆—加利钦走向,是一个众所周知的高角度地下断裂带。

斯普查希尔地区七泉气藏(气样 8)实际和上面两地区的气体不同,尽管三地区的储层深度、圈闭构造、源岩及成熟度均相似。虽然斯普查希尔地区不产液态烃类,但该处天然气却是成熟阶段且生成在石油窗(图 3)。天然气很干(湿度 1.7%),奇怪的是其甲烷 $\delta^{13}C$ 组成为 -46% ,可能这种干的甲烷与湿气和 C_{15+} 烃在主石油窗同期生成,然后由于 $C_1 \sim C_4$ 烃类气体的后期运移分馏,使储层中残留富甲烷气。Basilone(1984)提供了该地区岩石在阿勒格尼造山运动期具开启裂隙的证据,这些裂缝是液体运移的有效通道,并指出不溶性甲烷和甲烷饱和的海水是通过这些通道的主要流体,乙烷和重的同系物也在这些通道相互连通的时间内进行了运移。

样品 9 采自东萨默赛特地区的 Svonavec 1 井,其 $\delta^{13}C_1$ 值为 -31.5% ,是我们所测得的最重的 $\delta^{13}C_1$ 值之一;甲烷 $\delta^{13}C$ 值对温度和 δD 的图显示为过成熟(图 3,4)。东萨默赛特地区西部 Amoco Svetz 1 井中的源岩样品的地化分析结果对此解释提供了依据。Svetz 井中的泥盆系源岩具平均 TAI 值 4.2,平均 R_o 为 3.28%,产率指数(Rock-Eval 热解)0.63~0.73。

3.5 上泥盆统砂岩储层

采自上泥盆系砂岩的样品(17~21,表 1;图 3,4)除一个外都显示为早成熟油型气或生物成因和热解成因的混合气,大部分样品同位素较轻。这个例外是(样品 17)采自 Bradford Group Kane 砂层的天然气,表现高成熟(图 3,4)。其他研究人员已发表过宾夕法尼亚西部上泥盆统砂岩层多种天然气的 $\delta^{13}C_1$ 为 $-47\% \sim -40.12\%$ 。

上泥盆统砂岩层天然气最值得注意的现象是不论源岩成熟度如何,几种轻的油型气的同位素特征一直出现并贯穿整个阿巴拉契亚高原区。TAI 值沿高原区西北至东南方向的趋向有序地增加;来自泥盆系页岩源岩的天然气 $\delta^{13}C_1$ 值也沿西北至东南方向显示出越来越成熟的趋向——沿伊利湖滨的 $\delta^{13}C_1 \approx -54\%$ 增加到阿勒格尼前缘附近的 $\delta^{13}C_1 \approx -38\%$ 。尽管有几个上泥盆统甲烷 $\delta^{13}C$ 值与所观察的源岩成熟度一致,但大多数 $\delta^{13}C_1$ 值不符。沿阿勒格尼前缘的天然气尤其特殊,这里的上泥盆统过成熟天然气与附近上泥盆统砂岩层天然气并没有表现出同位素值的相似性。

这些现象的一个可能解释是:在阿勒格尼造山运动期发生最大埋藏和随后抬升之前与原油共生的天然气运移进入许多上泥盆统砂岩圈闭中。尽管原油、天然气都聚积在砂岩层中,但原油在较深埋藏下被热降解作用逐渐破坏,而某些天然气自原油中分离出来。不过其他气体依然被截留在某些储集层中,它们的同位素组成显示出其在石油窗早期生成的痕迹。Bruner 和 Smosna(1994)提出了上泥盆统储集层孔隙中的重油或沥青质能够产生气体的证据。同时指出上述砂岩中固体沥青质平均约占其体积组成的 3%,有 5%~10% 的有效孔隙充满沥青质。沥青席层厚约 0.01~0.02 mm,起到粘土层的作用,可防止胶结作用,从而保护原始的孔隙。因此,产于阿勒格尼山前缘的具轻同位素值的热成因甲烷,实际上可能存在于同源原油降解所保护的孔隙中。

这种解释存在的一个问题是:同位素值较重的天然气(原油热降解生成)与早成熟阶段生成的较轻同位素值的天然气混合,得到的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值比观察到的康廖尔伦气田的值应该有较小的负值。Price(1995)从天然和实验中得到的气体同位素值可能有助于解释这一明显的矛盾。他指出甲烷碳同位素在生油窗内能大幅度的变化:在生油的中一晚阶段随着成熟度的增加甲烷稍微变轻,烃类气也变得较湿,而且有机质的类型比其成熟度更能影响气体及同位素组成。最后,Price(1995)认为 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值在 -44‰~-50‰ 之间的甲烷,可能包含大量的生物成因气体组分——原地生成的热成因和早期生物成因甲烷的混合物的残余物。

产于宾夕法尼亚印第安纳县库希昂地区 Kane 砂层的同位素值较重的天然气(样品 17),需要一个不同的解释。该气体同位素落在相对成熟的油型气区域(图 3,4); $\delta^{13}\text{C}_2$ 为 -40.88‰, $\delta^{13}\text{C}_3$ 为 -37.53‰,都是低成熟度值。该砂层天然气可能代表甲烷氧化过的热成因烃气混合物,或者是气体扩散后的残留物。Kane 砂层所处的库希昂地区是多断裂的储集层,位于一个主要的局部交叉构造间断带。许多地质学家认为:在阿巴拉契亚盆地中部的整个地质历史时期,流体沿这一不连续带的运移是多次的和复杂的。

3.6 阿勒格尼构造前缘,奥陶系和志留系断裂储层

下志留统塔斯卡罗拉组 and 上奥陶 Bald Eagle 组是宾夕法尼亚中部近阿勒格尼构造前缘重要的裂隙型储气层。我们分别采集了样品 4 和样品 3。森特县、利长民县和克林顿县沿阿勒格尼前缘的潜在源岩都是过成熟气。

塔斯卡罗拉组自德维尔埃陆地区的裂隙型储层已产出近 $8.50 \times 10^7 \text{ m}^3$ 天然气。气体产于具致密石英岩的开启性裂隙,断裂被外生的石英晶体支撑。同位素数据显示该组气体过成熟,生成于主要气层区(图 3,4)。该气体与当地 Antes 页岩源岩的成熟度有联系。

上奥陶系 Bald Eagle 组的裂隙砂岩在阿巴拉契亚盆地中央的一个地点(宾夕法尼亚格拉干气田)产出天然气。格拉干气田有整个阿巴拉契亚盆地产气最多的 2 个井。宾夕法尼亚州 Tract285 井,1982~1992 年产气 $1.02 \times 10^8 \text{ m}^3$; Tract269 井,1985~1992 年产气 $1.12 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。

格拉干气田 $\delta^{13}\text{C}_1 = -27.24\text{‰}$, 是阿巴拉契亚盆地历来报告中最重的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值。鲍尔德伊格尔组 $\delta^{13}\text{C}_1$ 和 $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ 图解不在热解气区域(图 3,4),而类似某些与热液或地热成因气伴生的甲烷。与热解气一样,大部分热液和地热成因甲烷很可能源于有机母质。Lacazette 推测:宾夕法尼亚鲍尔德伊格尔组(包括格拉干气田的储层)被阿勒格尼造山运动期获得超负荷压力的高盐度饱和甲烷卤水所破裂。在流体包裹体研究基础上,他估计破裂发生在埋藏温度 200~205 ℃。在格拉干气田确认的深部断裂可能为热液流体逸出并通过更深岩层(包括

Antes 页岩源岩)提供运移途径。

格拉干气田乙烷和丙烷比甲烷同位素值轻(表1)。该气田甲烷、乙烷、丙烷间碳同位素分馏异乎寻常,和某些观测到的非生物成因气类似,然而,此种同位素倒转很可能因为源岩中有机物质的多相性、不同来源气体的混合、热解气的氧化或气体储集层的部分扩散丢失等原因造成。

3.7 煤层气

预计阿巴拉契亚北部含煤盆地含有 17 300 亿 m^3 自生天然气。其中大约 4/5 集中在宾夕法尼亚西南和西弗吉尼亚北部,

我们收集 6 个煤层气样进行分子和同位素分析(样品 22~27,表1)。样品 22 采自宾夕法尼亚格林县多级水平完井的煤层气井;其他 5 个样品是脱附气,从美国矿业局贮存的密封煤心取得。所有煤含高挥发性到低挥发性沥青质,成熟指数 R_o 值 0.9%~1.6%。

煤层甲烷 $\delta^{13}\text{C}_1$ 为 -55.1‰ ~ -39.9‰ , δD 为 -219‰ ~ -194‰ 。在 $\delta^{13}\text{C}_1$ 对 δD 图解上,4 个样品是热解气和细菌气的混合物;1 个样品是热解油型气;一个是干的无重烃甲烷气体(图3)。

煤层气甲烷 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值典型的低阶轻(-60‰)高阶重(-40‰)。Rice 等(1993)认为煤层气是细菌和热解成因。其分子和同位素组成的主要控制因素是煤岩的组成、煤阶以及煤体埋藏深度和温度史。此外,还受二次过程的影响,如热解甲烷和晚阶段细菌成甲烷(由地下水携带进煤层的厌氧微生物生成)的混合作用。

我们用来收集样品的煤岩都是相对高阶的,应该能够生成热解气体。所有样品除一个外(样25)其 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值都比预期的煤岩等级轻。我们怀疑是煤层中厌氧微生物生成的晚期阶段细菌成因甲烷和煤体早期形成的热解气发生混合。Rice 等(1993)认为是地下水流为微生物活动和相应的晚期甲烷的生成创造了适宜的环境。宾夕法尼亚西南深部($>50\text{ m}$)区域含水层中地下水的运动因含煤地层低渗透系数而相对停滞,后期的地下水流速非常小。这样,深部煤层气产生的有利条件减弱了。

4 结 论

稳定同位素地球化学提供了一种探讨宾夕法尼亚西部和俄亥俄东部天然气成因的手段,提供的信息反映了气体运移进入不同储层的时间和方向。数据显示出大部分天然气有多个来源或者被地质或生物化学过程所改造。混合、氧化、储层的扩散丢失等作用在地史中都可能对天然气产生影响。

在俄亥俄东部,Rose Run 砂岩储层的天然气很可能源于毗邻的奥陶系源岩,而毕克曼顿白云岩储层天然气很可能源于更深的下伏源岩。奥陶系、志留系和下一中泥盆系储集层的天然气显示出混合成因,带有源于阿巴拉契亚盆地更深部的同位素变化的干燥气的印迹。另一个解释为该天然气含有二次断裂造成的同位素特征,是通过岩石盖层扩散丢失的残余气。我们倾向于后一种解释,因为天然气汇聚的储集层位于局部底面断裂地区。宾夕法尼亚西部几种上泥盆系储层天然气很可能是在埋藏早期进入的。宾夕法尼亚煤层气是干气,带有二次细菌生成的甲烷的可能性。

李真 摘译自 AAPG Bulletin,1998,82(2):317~335. 刘文汇 校