

天然气、原油、干酪根的 氢同位素地球化学特征

王万春

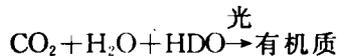
(中国科学院兰州地质研究所气体地球化学国家重点实验室, 兰州 730000)

提 要 本文详细讨论了天然气中甲烷、原油、轻质油及干酪根的稳定氢同位素组成, 以及它们与源岩沉积时的水介质环境和源岩成熟度的关系。发现天然气中甲烷的氢同位素组成主要取决于其母质沉积时的水介质环境, 同时也受母质热演化程度的影响。认为在利用甲烷氢同位素鉴别母质沉积环境时, 必须考虑源岩成熟度的影响。原油和干酪根的氢同位素组成也主要与源岩沉积时的水介质环境有关, 认为原油和干酪根的氢同位素组成都可作为地球化学指标来判别源岩沉积时的水介质环境。

关键词 天然气 原油 干酪根 氢同位素

第一作者简介 王万春 女 33 岁 副研究员 地球化学

在所有元素中, 氢的两个稳定同位素之间相对质量差别最大, 因此导致了氢具有最大的稳定同位素比值变化范围。沉积岩中的有机质来源于生物体中的有机质, 生物体相对于其生长的环境水富含轻同位素氢。如在植物的光合作用过程中, 有机质优先利用水中的 ^1H 而比其环境水富集轻同位素。



沉积岩中的有机母质和它们所生成的原油及天然气的氢同位素组成, 在某种程度上反映了有机母质生成时的水介质环境^[8,10,14,16,18,19]。由于有机母质的氢同位素组成受热演化过程中同位素分留效应的影响, 而原油、天然气的氢同位素组成不仅取决于其母质的同位素组成, 还取决于油气演化过程中的同位素分留作用^[9,12], 因此, 系统研究原油、天然气及源岩有机质的氢同位素组成与有机母质生成时的水介质环境及与油气热演化程度的关系, 是利用氢同位素进行油气源对比、鉴别母质生成环境的先决条件。

1 天然气中甲烷的氢同位素组成

有机成因天然气中的甲烷主要为生物成因甲烷和有机母质及液态烃热解和裂解生成的甲烷。生物成因甲烷的 δD 值明显受生成环境中水的 δD 值控制。Schoell (1980)^[15]的研究认为, 生物甲烷具有很宽的 δD 值分布范围, 在 -250‰ 至 -175‰ 之间。其中陆相环境中生成的生物甲烷 $\delta\text{D} < -190\text{‰}$, 海相环境中生成的生物甲烷 $\delta\text{D} > -190\text{‰}$ 。据沈平等^[2]的研究资

料,中国陆相盆地生物甲烷的 δD 值在 -255% 至 -158% 之间,其中海陆交互相的半咸水环境中生成的生物甲烷, δD 值亦重于 -190% ,而湖相、沼泽相的淡、微咸水环境生成的生物甲烷, δD 值一般小于 -200% 。

在沉积环境主要为淡水环境的同一陆相盆地中,甲烷的氢同位素组成与碳同位素组成一样,都受控于生气母质的热演化程度,即随气源岩成熟度升高,天然气中甲烷的碳、氢同位素组成变重。据王万春等(1988)^[1]对辽河盆地天然气的研究资料,在辽河盆地中,气源岩在低成熟阶段生成的生物-热催化过渡带气,甲烷 δD 值在 -263% 至 -225% ,成熟阶段生成的原油伴生气,甲烷 δD 值在 -243% 至 -204% ,而高成熟阶段的凝析油伴生气,甲烷 δD 值在 -220% 至 -190% 。在曾遭受过海侵影响的湖相沉积盆地中,甲烷的 δD 值也同样主要受气源岩热演化程度的控制。但总体而言,这种沉积盆地中甲烷的 δD 值与同一成熟度的淡水陆相湖盆中气源岩所生成甲烷的 δD 值相比要偏重。据费富安等(1991)^[5]对苏北地区天然气的研究资料,该区气源岩为遭受过海侵的湖相沉积,气源岩在低成熟阶段生成的生物-热催化过渡带气,甲烷的 δD 值在 -240% 至 -210% 之间,成熟阶段的原油伴生气,甲烷 δD 值在 -210% 至 -180% 之间,高成熟阶段生成的天然气,甲烷 δD 值在 -180% 至 -150% 之间。该区天然气也同样显示出随气源岩热演化程度升高,甲烷 δD 值变重的趋势。

表1 不同沉积盆地中甲烷 δD 值对比表

Table 1 Comparison of δD values of methanes originating from different depositional basins

	气源岩沉积环境	低成熟阶段甲烷 δD 值 (‰)	成熟阶段甲烷 δD 值 (‰)	高成熟阶段甲烷 δD 值 (‰)
辽河盆地 ¹⁾	陆相淡水湖相	$-263\sim-225$	$-243\sim-204$	$-220\sim-190$
苏北盆地 ²⁾	遭受海侵的湖相	$-240\sim-210$	$-210\sim-185$	$-185\sim-150$
塔里木盆地 ³⁾	海相		$-195\sim-144$	

1) (王万春等, 1988) 2) (费富安等, 1991) 3) (陈践发等, 1991)^[3]

表1所示为不同沉积盆地中气源岩在各成熟阶段所生成甲烷的 δD 值。可以看出,在同一成熟度条件下,海相源岩所生成甲烷的 δD 值最重,陆相淡水湖相源岩所生成甲烷的 δD 值最轻,半咸水湖相源岩所生成甲烷的 δD 值介于上述二者之间。陆相淡水湖相源岩分别在成熟和高成熟阶段生成甲烷的 δD 值与半咸水湖相源岩分别在低成熟和成熟阶段生成甲烷的 δD 值相近,而海相源岩在成熟阶段生成甲烷的 δD 值与半咸水湖相源岩在高成熟阶段生成甲烷的 δD 值相近。由此可见,甲烷的 δD 值既反映了气源岩的热演化程度,又反映了气源岩沉积时的水介质条件。因此,在利用甲烷 δD 值对比气源岩沉积水介质环境时,必须考虑气源岩热演化程度的影响,即须在同一成熟度条件下,对比鉴别生气母质沉积时的水介质环境。

2 原油及轻质油的氢同位素组成

Hoering^[11]对元古代原油和第三纪原油的氢同位素组成进行了对比研究,元古代原油的 δD 值在 -117% 至 -97% ,平均为 -108% ,第三纪原油的 δD 值在 -187% 至 -105% ,平均

为 -146% 。Yen 和 Epstein (1981)^[19]对原油全油的氢同位素研究发现,正常原油的 δD 值为 -181% 至 -85% ,其中非海相原油的 δD 值为 -163% 至 -130% ,海相原油的 δD 值为 -181% 至 -85% 。他们认为原油的 δD 值主要是由生油母质的氢同位素组成决定的,成熟度对原油 δD 值的影响不大。Rigby 等 (1981)^[12]研究了澳大利亚原油、煤及煤抽提物的碳、氢同位素组成,原油的氢同位素组成在 -125% 至 -110% 之间。他们发现煤及其抽提物的氢同位素组成有随成熟度增高而变重的趋势,认为这是由于成熟作用使氢同位素发生交换造成的,并认为成熟作用过程对氢同位素的影响比对碳同位素的影响明显。范璞和 Claypool (1984)^[4]研究了陆相原油的氢同位素组成,认为不同水介质沉积环境中生成的原油其氢同位素组成有所差异。其中含盐度高的咸水湖相原油, δD 值为 -126% 至 -98% ,淡水至半咸水湖相原油, δD 值为 -161% 至 -137% 。

沈平和陈践发(1994)^[7]系统研究了凝析油和轻质油的氢同位素组成。凝析油和轻质油的 δD 值在 -210% 至 -105% ,其中海相环境生成的凝析油 δD 值大于 -150% ,非海相环境生成的凝析油氢同位素分布范围很大,在 -210% 至 -116% 。他们认为从淡水 \rightarrow 微咸水 \rightarrow 半咸水 \rightarrow 海水环境,所生成凝析油和轻质油的氢同位素组成有明显变重的趋势,并认为凝析油氢同位素组成与沉积相有密切关系。

图 1 为辽河盆地原油及其伴生气中甲烷的氢同位素组成图。可以看出,原油的氢同位素组成^[6]与甲烷的氢同位素组成之间不存在相关性。如前所述,辽河盆地天然气中甲烷的氢同位素组成与源岩的成熟度有关,即随源岩成熟度增高,甲烷氢同位素组成变重。因此认为辽河盆地原油的氢同位素组成主要反映了源岩沉积时的水介质环境。如西部凹陷兴 68 井,甲烷碳、氢同位素组成都较重,分别为 -37.6% 和 -187% ,为高成熟阶段天然气;而原油氢同位素组成偏轻,为 -224% ,反映源岩为淡水深湖相沉积。这与西部凹陷 S_3 、 S_4 段为淡水湖相沉积的地质背景相符。再如东部凹陷于 8 井,甲烷碳氢同位素组成偏轻,分别为 -50% 和 -252% ,为低熟阶段的生物-热催化过渡带气;而原油氢同位素组成偏重,为 -174% ,反映源岩沉积时水介质有一定盐度,这与东部凹陷主要为沼泽相沉积的地质背景也相吻合。

综上所述,原油及轻质油的氢同位素组成分布范围很大,在 -224% 至 -85% 之间,它

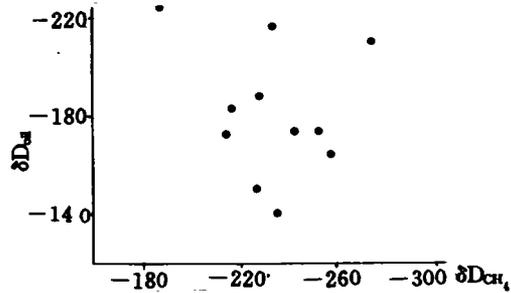


图 1 辽河盆地原油及伴生甲烷的氢同位素组成图

Fig. 1 Correlation of hydrogen isotope compositions of oil and oil-associated methane

表 2 不同沉积环境中干酪根的氢同位素组成
Table 2 Hydrogen isotope compositions of kerogens from various depositional environments

地 区	层 位	δD ($\%SMOW$)	沉积环境
泌阳凹陷	Eh ₃	-131	淡水湖相
鄂尔多斯盆地	T ₃	-109	湖相
鄂尔多斯盆地	C _{3t} ~P _{1s}	-113~-97	海陆过渡相
辽河盆地	E	-119	湖相
柴达木盆地	Q	-146	淡水湖相
黄骅坳陷	E _{3s}	-99	海陆过渡相
准噶尔盆地	P ₂	-146~-142	淡水湖相
准噶尔盆地	J _{2x}	-159~-137	淡水滨湖沼泽相
准噶尔盆地	C ₂	-135~-132	淡水沼泽相
金湖凹陷	E	-119~-94	海陆过渡相
安徽寿县	Z	-119	海相

们主要反映了源岩沉积时的水介质环境。淡水环境中沉积的源岩,所生成原油具有较轻的氢同位素组成,半咸水—咸水环境沉积的源岩,所生成原油具有较重的氢同位素组成。

3 干酪根的氢同位素组成

国内外有关干酪根碳同位素的研究已积累了相当多的资料^[17],但有关干酪根氢同位素的研究则很少。笔者分析测试了41个干酪根样品的氢同位素组成,氢同位素标准为SMOW,测量误差±7%。所测干酪根样品的氢同位素分布范围在-159‰至-94‰之间。表2列出了不同沉积环境中干酪根的氢同位素分布范围。干酪根的氢同位素组成主要反映了源岩沉积时的水介质环境。淡水环境沉积的干酪根,氢同位素组成较轻,一般小于-130‰,如准噶尔盆地侏罗系淡水滨湖沼泽相沉积中的干酪根。半咸水—咸水环境沉积的干酪根,氢同位素组成较重,一般大于-130‰。如鄂尔多斯盆地石炭—二叠系海陆过渡相沉积中的干酪根。

结 语

由以上讨论可以看出,天然气中甲烷的氢同位素组成主要取决于其母质生成时的水介质环境,淡水环境沉积的源岩中产生的甲烷,氢同位素组成偏轻,半咸水—咸水环境沉积的源岩中产生的甲烷,氢同位素组成偏重。同时,甲烷的氢同位素组成也受母质热演化程度的影响,即随母质热演化程度增高,甲烷氢同位素组成变重。因此,在利用甲烷氢同位素组成鉴别母质沉积环境时,必须考虑源岩成熟度的影响。原油及轻质油的氢同位素组成主要反映了源岩沉积时的水介质盐度。淡水环境中沉积的源岩所生成的原油及轻质油,氢同位素组成偏轻,半咸水—咸水环境中沉积的源岩所生成的原油及轻质油,氢同位素组成偏重。干酪根的氢同位素组成也主要反映了源岩沉积时水介质的盐度。淡水环境沉积的源岩中的干酪根,氢同位素组成偏轻,半咸水—咸水环境沉积的源岩中的干酪根,氢同位素组成偏重。

参 考 文 献

- [1] 王万春,刘文汇,徐永昌等. 辽河盆地天然气地球化学特征. 中国科学院兰州地质研究所生物气体地球化学开放研究实验室研究年报(1987),兰州:甘肃科学技术出版社,1988,47—77.
- [2] 沈平,徐永昌. 中国陆相成因天然气碳氢同位素组成特征(英文稿). 中国科学院兰州地质研究所生物气体地球化学开放研究实验室研究年报(1987),兰州:甘肃科学技术出版社,1988,185—199.
- [3] 陈践发,沈平. 塔里木盆地天然气同位素地球化学特征及气源初探. 中国科学院兰州地质研究所生物气体地球化学开放研究实验室研究年报(1988—1989). 北京:科学出版社,1991,119—124.
- [4] 范璞,Claypool G E. 原油碳氢稳定同位素的研究. 石油与天然气地质,1984,5(3).
- [5] 费富安,罗继坤等. 苏北地区天然气地球化学特征及成因. 中国科学院兰州地质研究所生物气体地球化学开放研究实验室研究年报(1988—1989). 北京:科学出版社,1991,63—81.
- [6] 徐永昌,刘文汇,沈平等. 辽河盆地天然气的形成与演化. 北京:科学出版社,1993.
- [7] 徐永昌等. 天然气成因理论及应用. 北京:科学出版社,1994,248—254.
- [8] Epstein S, Yapp C J and Hall J H. The determination of the D/H ratio of non-exchangeable hydrogen in cellulose extracted from aquatic and land plants. Earth planet. Sci. Lett., 1976, 30:241—251.
- [9] Estep M F and Hoering T C. The organic geochemistry of the stable hydrogen isotopes. In: Short Papers of the 14th International Conference on Geochronology, Cosmochronology, Isotope Geology 1978 (ed. R. E. Zartmann). U. S. Ge-

- ological Survey Open File Report 78—701, 1978, 108—109.
- [10] Estep M F and T C Hoering. Biogeochemistry of the stable hydrogen isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1980, 44:1197—1206.
- [11] Hoering T C. The stable isotopes of hydrogen in Precambrian organic matter. In: *Chemical Evolution of the Early Precambrian* (ed. Ponamperuma), 1977, 81—86, Academic Press.
- [12] Rigby D et al. The effect of maturation on the isotopic composition of fossil fuels. *Org. Geochem.* 1981, 3:29~36.
- [13] Robert F. Hydrogen isotope composition of insoluble organic matter from cherts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1989, 53:453—460.
- [14] Schidlowski M, J M Hayes and I R Kaplan. Isotopic inferences of ancient biochemistries: carbon, nitrogen, hydrogen and sulfur. In: *Earth's Earliest Biosphere: Its Origin and Evolution* (ed. J W Schope). Chap 7, Princeton Univ. Press, 1983, 149—185.
- [15] Schoell M. The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1980, 44:649—661.
- [16] Schoell M. Recent advances in Petroleum isotope geochemistry. *Org. Geochem.* 1984, 6:645—663.
- [17] Smith J W, et al. The stable isotope geochemistry of Australian coals. *Org. Geochem.* 1982, 3:111—131.
- [18] Yapp C J and S Epstein. A reexamination of cellulose carbonbound hydrogen δD measurements and some factors affecting plant—water D/H relationships. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1982, 46:955~965.
- [19] Yen H and S Epstein. Hydrogen and carbon isotopes of petroleum and related organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1981, 45:753~762.

Geochemical Characteristics of Hydrogen Isotopic Compositions of Natural Gas, Oil and Kerogen

Wang Wanchun

(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract

In this paper the hydrogen isotope compositions of methane, crude as well as light oils and kerogen and their relationship with the depositional environments and the maturity of source rocks were discussed in detail. The hydrogen isotope compositions of methane are mainly related to depositional environments of source rocks. Methane of terrestrial fresh water environments has lighter hydrogen isotope compositions, and that of brackish to salt water environments has heavier hydrogen isotope compositions. Simultaneously, the hydrogen isotope compositions of methane are also related to the maturity of source rocks, i. e. , with the increasing maturity of source rocks, the δD of methane becomes heavier. When using the δD of methane to differentiate depositional environments of source rocks, the effect of the maturity of source rocks on the δD of methane should be considered. The hydrogen isotope compositions of crude and light oils are mainly related to depositional environments of source rocks. Oils derived in fresh water environments have lighter δD , and those in brackish to salt water environments have heavier δD . The hydrogen isotope compositions of kerogen are also controlled by depositional environments, i. e. , kerogens derived from fresh water environments have lighter δD , and those from brackish to salt water environments have heavier δD .

Key words: natural gas oil kerogen hydrogen isotope