

煤型气烃类组分的稳定碳、氢 同位素组成研究*

陈践发 李春园 沈平 应光国

(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)

摘要 我国主要含油气盆地中的煤型气和油型气烃类气体的稳定碳、氢同位素组成的对比研究表明: 煤型气甲烷的碳同位素组成在未成熟到低成熟阶段($R_o < 0.7\%$)与油型气无明显差别。从低成熟开始, 煤型气甲烷随热演化程度的增高相对油型气逐渐富集重碳同位素。在热演化程度达到1.0左右时, 二者 $\delta^{13}C_1$ 的差别最大(达7%左右)。之后随热演化程度的增加, 二者 $\delta^{13}C_1$ 的差值逐渐减小, 当热演化程度达到过成熟阶段之后, 二者又基本相近。煤型气和油型气重烃的碳同位素组成, 主要受气源岩母质碳同位素组成的控制。重烃的碳同位素组成是鉴别煤型气和油型气的较有效的指标, 通常煤型气的 $\delta^{13}C_2 > -28\%$, 而油型气的 $\delta^{13}C_2 < -28\%$ 。热演化程度对煤型气重烃的碳同位素组成影响不够明显, 而对油型气重烃碳同位素组成有一定的影响。

煤型气(甲烷及重烃)的氢同位素组成主要与源岩沉积时的水介质有关, 由陆相淡水环境沉积的源岩形成的煤型气相对富集氢同位素气。煤型气从甲烷到丁烷随着碳数的增加, 氢同位素组成依次增重, 即 $\delta D_1 < \delta D_2 < \delta D_3 < \delta D_4$ 。

关键词 煤型气 碳同位素 氢同位素 烃类气体

第一作者简介 陈践发 男 33岁 研究员 地球化学 石油地质

引言

气态烃主要是由碳、氢元素组成, 研究表明气态烃的碳、氢同位素组成与天然气的成因类型、母质的特征、热演化程度等有着密切的关系(Stahl, 1975; Rice, 1981; James, 1990; Schoell, 1980; 沈平等, 1991; 戴金星等, 1992; 徐永昌等, 1994)。近年来对煤型气的碳、氢同位素组成研究已做了大量的工作, 早期的研究结果(Stahl, 1975; 徐永昌、沈平, 1985; 戴金星、戚厚发, 1985; 陈文义等, 1987)表明: 在成熟度相同的情况下, 煤型气的甲烷比油型气富集重碳同位素, 同时煤型气甲烷随其气源岩的成熟度的增高而富集重碳同位素, 并且, 他们对煤型气甲烷的 $\delta^{13}C$ 与其源岩镜质体反射率(R_o)的关系进行了深入研究。

近年来的一些研究结果表明(徐永昌等, 1990; 沈平等, 1991): 气源岩在低热演化阶段($R_o < 0.4\%$), 煤型气相对油型气甲烷要富集轻碳同位素; 在 $R_o \approx 0.4\%$ 时, 油型气与煤型气的甲烷碳同位素基本相近; 只有当生气母质进入液态窗后($R_o \geq 0.6\%$), 煤成气才比油型气富集重碳同位素, 并根据我国主要含油、气盆地煤型气甲烷 $\delta^{13}C$ 值与其源岩 R_o 的关系得出煤型气

* 本文系“八五”国家重点科技攻关项目 85-102-15-02-03 研究成果之一。

甲烷 $\delta^{13}\text{C}_1$ 与 R_o 的关系式为:

$$\delta^{13}\text{C}_1 = 40.49 \log R_o - 34.0$$

这就是说,在气源岩热演化程度较低时(低于液态窗阶段),煤型气甲烷碳同位素并不比油型气富集重碳同位素。但从上述 $\delta^{13}\text{C}_1$ 与 R_o 的关系式中可知,当源岩的热演化程度较高时(如 $R_o > 1.5$ 时),该式显然与实际情况不符。为较全面地了解煤型气烃类组分($\text{C}_1 - \text{C}_4$)的碳、氢同位素组成特征,本文较系统地对我国主要含油气盆地的煤型气烃类气体的碳、氢同位素组成进行了研究。

1 煤型气甲烷的碳同位素组成特征

笔者对我国含油气盆地煤型气甲烷和油型气甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 值统计表明(图1),我国煤型气甲烷的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值分布范围为 $-52\text{‰} \sim -24\text{‰}$,其中主要分布区间为 $-38\text{‰} \sim -32\text{‰}$;而油型气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 分布范围为 $-58\text{‰} \sim -30\text{‰}$,主要分布范围为 $-40\text{‰} \sim -35\text{‰}$ 。前者与后者相比较,煤型气总体上要富集重碳同位素。

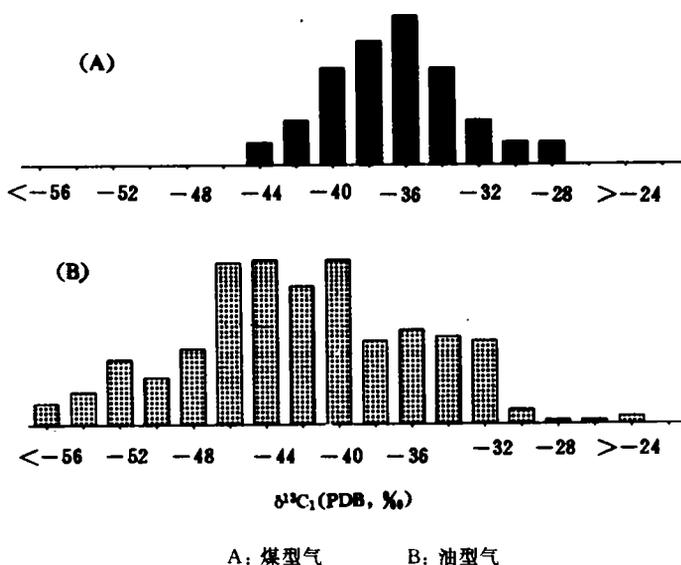


图1 我国主要含油气盆地煤型气、油型气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 分布图

Fig. 1 A histogram of $\delta^{13}\text{C}_1$ of coal type gas and oil type gas from main oil-gas-bearing basins in China

如前所述,许多研究者曾提出了煤型气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 与 R_o 的关系模式;但由于天然气在地层中是经过运移、聚集而成藏的,在通常情况下我们不能准确地得到其源岩的成熟度(R_o 值)。而在没有较强烈的次生作用(生物降解,长距离的运移)的情况下,天然气的干湿程度 $\text{C}_1/\text{C}_{2+3}$,可以较好地反映其源岩的热演化程度。为了探讨煤型气的甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 值与源岩热演化程度的关系。笔者分析和统计了我国主要含油气盆地煤型气、油型气 $\delta^{13}\text{C}$ 与 $\text{C}_1/\text{C}_{2+3}$ 的关系(图2)。从图中可以看出,在相同的 $\text{C}_1/\text{C}_{2+3}$ (大约相近的成熟条件下),煤型气比油型气稍富集重碳同位素,但这一趋势并不很明显。

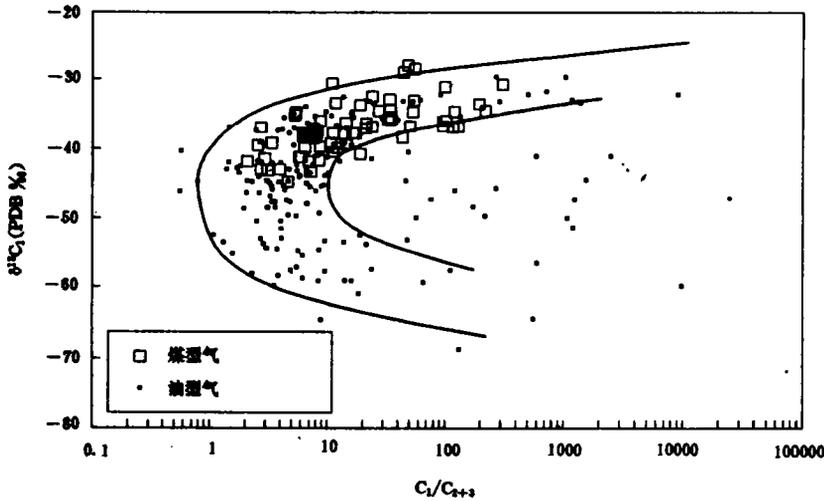


图2 我国主要含油气盆地煤型气、油型气 $\delta^{13}C_1$ 与 C_1/C_{2+3} 的关系图

Fig. 2 The relationship between $\delta^{13}C_1$ and C_1/C_{2+3} of coal type gas and oil type gas from main oil and gas - bearing basins in China

为了探讨从低热演化程度到高热演化程度煤型气与油型气 $\delta^{13}C_1$ 值的差别,笔者分析和统计了我国不同盆地,从未成熟阶段($R_o < 0.5\%$)到过成熟阶段($R_o > 2.0\%$),不同热演化阶段形成的天然气的 $\delta^{13}C_1$ 值(图3)。从图中可以看出,在未成熟到低成熟阶段($R_o < 0.4 \sim 0.6\%$),煤型气的甲烷碳同位素组成与油型气甲烷碳同位素组成基本上没有明显的差异。从低成熟阶段($R_o \approx 0.7\%$)开始,煤型气甲烷相对油型气甲烷富集重碳同位素,并且随着热演化程度的增加,二者的差别越大。当源岩在热解成烃高峰期($R_o \approx 1.0$ 左右时),二者的差别最大,之后随着源岩热演化程度的增高,二者的差异逐渐减小。在源岩达到过成熟阶段($R_o \approx 2.2\%$),二者的同位素组成又基本相近。如辽河盆地大民屯拗陷源岩成熟度 R_o 为 $0.4 \sim 0.5\%$ 之间的煤型气,其 $\delta^{13}C_1$ 分布范围为 $-52.9 \sim -50.2\%$,平均值为 -51.8% ,该盆地西部拗陷成熟度相近的油型气 $\delta^{13}C_1$ 为 $-52.4 \sim -51.8\%$,平均值为 -52.1% 。二者无明显差别。源岩成熟度 R_o 为 $0.8 \sim 1.0\%$ 左右的琼东南盆地崖13-1和陕甘宁盆地西缘的石炭—二叠系的煤型气,其 $\delta^{13}C_1$ 分别为 -35.8% 和 -34.4% ,而在大约相同成熟度的东濮拗陷的文南油型气(油田伴生气)的 $\delta^{13}C_1$ 为 -41.9% ,说明在这一热演化阶段煤型气的甲烷比油型气的甲烷要明显富集重碳同位素(约7%左右)。源岩成熟度 R_o 达到 $1.8 \sim 2.0\%$ 的陕甘宁盆地中东部地区C—P的煤型气, $\delta^{13}C_1$ 为 -33.8% ,该盆地中部热演化程度与之相近或略高的油型气的 $\delta^{13}C_1$ 为 -33.7% ,二者也没有明显的差别(表1)。从以上讨论可知,煤型气与油型气甲烷的碳同位素组成的变化规律是从未成熟到过成熟:(1)二者总体都是随源岩的热演化程度的增高而富集重碳同位素。(2)在未成熟阶段($R_o < 0.6\%$),二者没有明显的差别。从成熟阶段开始,随热演化程度的增加,煤型气甲烷相对油型气甲烷明显地富集重碳同位素。到产烃高峰期($R_o \approx 1.0$)时,二者差别最大。然后,二者差别随成熟度增加又渐渐减小。当进入高温裂解气阶段,二者又基本差别不大。

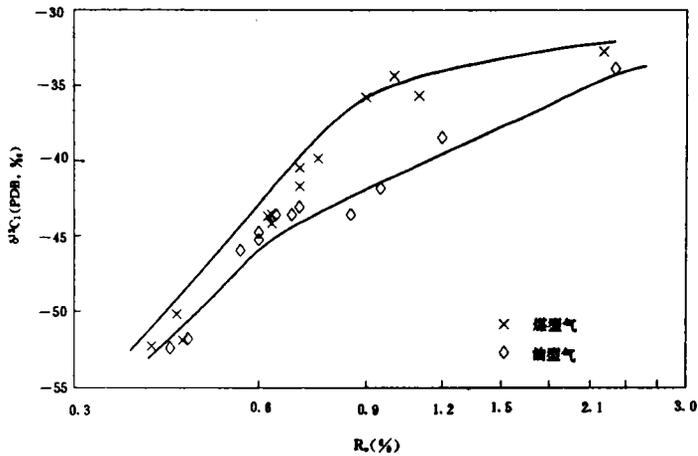


图3 我国主要含油气盆地煤型气、油型气 $\delta^{13}C_1$ 与 R_e 关系图

Fig. 3 A diagram showing the relationship between $\delta^{13}C_1$ and R_e of oil type gas and coal type gas from main oil-gas-bearing basins in China

笔者认为,造成煤型气和油型气甲烷碳同位素组成上述变化特征的原因主要是由于不同热演化阶段成烃特征和二者源岩的有机母质碳同位素组成的差别所造成。

2 煤型气甲烷的氢同位素组成

天然气氢同位素组成特征的研究相对碳同位素的研究比较薄弱。近年来,我国对天然气甲烷氢同位素组成特征进行了较多的研究工作,特别是文启彬等(1991)提出封管制样分析氢同位素组成的方法后,我国天然气氢同位素组成的研究才有了较快的发展。沈平等(1991)研究了我国陆相成因天然气氢同位素组成后认为:甲烷的氢同位素组成与气源岩的热演化程度有关,即随着有机质热演化程度的增高,甲烷富集氢同位素氘;而在相同的热演化程度时,甲烷的氢同位素组成主要是与其源岩沉积时水体的盐度有关。戴金星等(1992)认为烷烃的氢同位素组成受源岩沉积环境、成熟度和有机质类型三个因素的影响。其中成熟度起着重要的作用,成熟度增高,甲烷的氢同位素组成明显变重。笔者根据我国主要含油气盆地中天然气甲烷氢同位素组成,编制了我国煤型气和油型气甲烷氢同位素组成分布图(图4),从图中可以看出,我国煤型气甲烷的 δD 值分布范围为 $-280 \sim -140\text{‰}$,油型气甲烷的 δD 分布范围为 $-300 \sim -130\text{‰}$,二者相比较,其分布范围没有明显差别。这也可以说明天然气中甲烷的氢同位素组成与母质类型没有明显关系。

我国不同盆地煤型气、油型气甲烷的 δD 值分布与其源岩的沉积环境水介质特征如表2所示,从表中可以看出,煤型气甲烷的 δD 值随其源岩形成的环境从淡水湖沼→海陆过渡相环境→海相,逐渐增大,如淡水湖沼环境形成的吐哈盆地,侏罗纪煤系地层形成的甲烷其 δD 值

的分布范围为 $-281\sim-226\%$,平均为 -241% ;海陆交互环境形成的鄂尔多斯石炭-二叠系煤系地层生成的甲烷其 δD 值分布范围为 $-192\sim-167\%$,平均值为 -174% ,而海相环境形成的莺-琼盆地上第三系地层(腐殖型有机质)生成的甲烷,其 δD 值分布范围为 $-176\sim-133\%$,平均值为 -152% 。从表 2 中可以看出,我国主要盆地的油型气甲烷 δD 值也是随其源岩形成时水介质盐度的增大而增大。

表 1 相近或相同热演化程度的煤型气与油型气甲烷碳同位素组成对比表

Table 1 Comparison of carbon isotopic compositions of methane of coal type gas and oil type gas with similar or the same thermal maturation

地区	井位	产层(深度 m)	R_o (%)	$\delta^{13}C_1$ 分布范围	$\delta^{13}C_1$ 平均值
辽河盆地大民屯坳陷	沈 10 井*	Es ₃ (1576)	0.45	-52.9	
辽河盆地东部坳陷	热 8 井*	Es ₃ (2142)	0.40	-52.3	-51.8
	热 24 井*	Es ₃ (2241)	0.44	-50.2	
辽河盆地西部坳陷	曙 4-8-3 Δ	Es ₄ (1081)	0.43	-52.4	-52.1
	锦 99 Δ	Es ₄ (1471)	0.46	-51.8	
辽河盆地大民屯坳陷	沈 12*	Es ₃	0.63	-44.2	
	沈 14*	Es ₃ (1882)	0.63	-45.6	-44.5
	法 1*	E ₃ (1834)	0.62	-43.7	
辽河西部坳陷	高气 1 Δ	Es ₃ (1436)	0.6	-45.3	
	高气 3-5 Δ	Es ₃ (1586)	0.6	-44.8	
	欢 50-40 Δ	Es ₄ (1195)	0.64	-43.6	-44.9
辽河盆地大民屯坳陷	安 12 Δ	Es ₃ (1377)	0.56	-46.0	
辽河西部坳陷	双 3*	Es ₃ (2860)	0.70	-40.5	-40.2
	锦 12-23*	Es ₁ (1591)	0.75	-39.9	
吐哈盆地	台北坳陷*	J	0.6~0.8	-43.4~39.4	-41.8(12)
辽河西部坳陷	双 51 Δ	Es ₁ (2533)	0.70	-42.2	-43.1
	锦 136 Δ	Es ₁ (2173)	0.68	-43.6	
陕甘宁	西缘*	C-P	0.75~1.05		-34.4(22)
琼东南	崖 13-1*	N	0.8~1.0	-37.8~-34.7	-35.8(10)
东濮	文南伴生气 Δ	Es ₂₋₃	0.7~1.1	-44.1~-40.7	-41.9(8)
四川	中坝*	T _{3x}	1.0~1.2	-35.8~-35.7	-35.7(3)
陕甘宁	伊盟地区 Δ	O	1.0~1.3		-38.4(5)
陕甘宁	中东部*	C-P	1.8~2.1		-33.8(5)
陕甘宁	中部 Δ	O	1.75~2.3		-33.7(29)

*: 煤型气; Δ : 油型气; 表中同位素组成为%

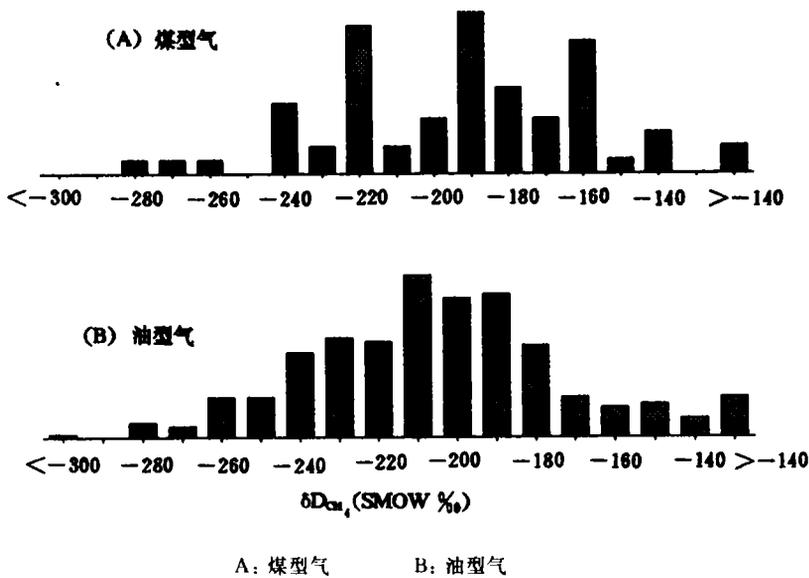


图 4 我国煤型气、油型气甲烷 δD 值分布图

Fig. 4 A histogram of δD for methane of coal type gas and oil type gas in China

3 煤型气中重烃 (C_2-C_3) 的碳同位素组成特征

对天然气中重烃的碳同位素研究表明,影响天然气中重烃碳同位素的因素,主要是其母质的同位素组成。戴金星等(1987)根据对天然气中重烃碳同位素统计表明, $\delta^{13}C_2$ 大于 -25.1% , $\delta^{13}C_3$ 大于 -23.2% 的天然气均是煤型气;而油型气的 $\delta^{13}C_2$ 一般小于 -28.8% , $\delta^{13}C_3$ 小于 -25.5% 。张士亚等(1988)认为煤型气乙烷 $\delta^{13}C$ 分布范围为 -28% ~ -23% ,油型气的 $\delta^{13}C_2$ 为 -37% ~ -29% 。

在相同母质的情况下,有机质的热演化程度对天然气中重烃的碳同位素组成也有一定的影响:一些研究者认为利用天然气中重烃和甲烷的碳同位素组成特征,可以估算气源的成熟度、天然气的混合比等(Stahl, 1977; James, 1983; Galimov, 1988, Jenden 等, 1988, 戴金星等, 1989)。Faber 等(1987, 1992)提出煤型气、油型气中甲烷及

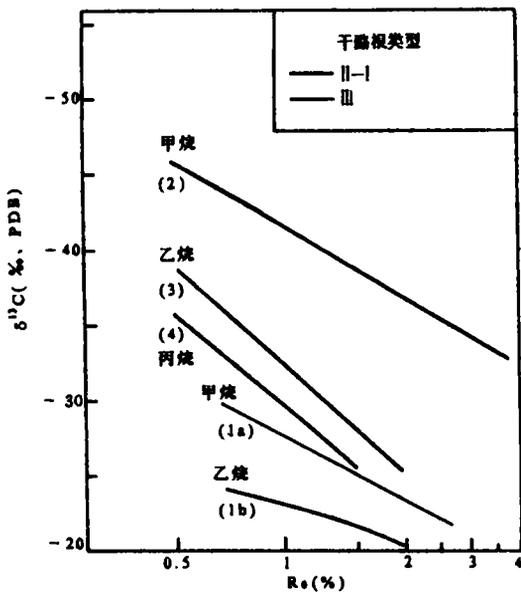


图 5 煤型气、油型气 $\delta^{13}C_{1-4}$ 与 R_o 关系图(据 Faber 等 1992 改编)

Fig. 5 Relationship between carbon isotope ratios (methane to propane) of natural gas and maturity (After Faber, 1992)

重烃(C₂~C₄)碳同位素组成与源岩成熟度的关系图(图 5); 并给出煤型气和油型气乙烷、丙烷 δ¹³C 值与 R_o 的回归关系式:

$$\text{煤型气: } \delta^{13}\text{C}_2 = 3.3 \log R_o - 25.9 \pm 0.6$$

$$\text{油型气: } \delta^{13}\text{C}_2 = 22.6 \log R_o - 32.2 \pm 1.9$$

$$\delta^{13}\text{C}_3 = 20.9 \log R_o - 29.7 \pm 1.6$$

表 2 我国不同沉积环境甲烷 δD 值分布

Table 2 δD distribution of methane from different depositional environments in China

天然气类型	地区及时代	δD 值 (‰)		源岩沉积环境
		范围	平均值	
煤型气	吐哈 J	-281~-226	-241(10)*	淡水~湖沼 海陆过渡相 海相
	鄂尔多斯 C-P	-192~-167	-174(13)	
	莺-琼 N	-176~-133	-152(7)	
油型气	鄂尔多斯 T _{3y}	-299~-234	-265(12)	淡水-微咸水 淡水-微咸水 微咸水或淡水 微咸水-半咸水 半咸水 海相 海相
	松辽盆地 K	-284~-209	-222(7)	
	下辽河盆地 Es	-259~-187	-215(22)	
	苏北盆地 E	-263~-167	-196(16)	
	东濮坳陷 Es	-195~-154	-195(17)	
	塔里木 C- ϵ 四川盆地 T ₂ - ϵ	-163~-136	-175(16) -157(21)	

* 括号内为样品数

表 3 我国一些煤型气、油型气 δ¹³C₁₋₃ 组成

Table 3 The δ¹³C₁₋₃ of coal type gas and oil type gas in China

地区	井号	层位	δ ¹³ C ₁ (‰)	δ ¹³ C ₂ (‰)	δ ¹³ C ₃ (‰)	备注
吐哈	陵 2	J	-45.2	-30.2	-25.7	煤型气
	台参 1	J	-44.8	-29.1	-22.1	
	温西 1	J	-43.0	-28.7	-24.7	
鄂尔多斯	兔西 1	C-P	-32.3	-24.6	-22.8	煤型气
	榆 5	C _{3t}	-31.6	-23.2	-22.1	
	榆 9	P	-33.3	-22.8	-21.7	
	气真川 11	P	-35.2	-24.5	-22.2	
塔里木	塔中 4	C	-42.5	-39.1	-29.9	油型气
	塔中 401	C	-43.5	-42.9	-33.6	
	塔中 402	C	-43.5	-43.1	-34.0	
	塔中 6	C	-42.5	-40.9	-34.6	
东濮	濮 2-219	E ₂	-32.8	-26.1	-25.6	

对我国主要含油气盆地煤型气和油型气重烃(乙烷、丙烷)碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值统计表明,我国煤型气中乙烷 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布范围为 $-31\sim-22\%$, 主要分布在 $-27\sim-24\%$ 。丙烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布范围为 $-29\sim-20\%$, 主要分布在 $-26\sim-23\%$ 。而油型气的 $\delta^{13}\text{C}_2$ 分布范围为 $-43\sim-25\%$, 主要分布范围为 $-33\sim-29\%$, $\delta^{13}\text{C}_3$ 值分布范围为 $-35\sim-22\%$, 主要分布为 $-32\sim-28\%$ (图 6)。目前在我国已发现的煤型气藏中乙烷较富集轻碳同位素的是吐哈盆地的天然气, 部分井的天然气 $\delta^{13}\text{C}_2$ 为 $-30\sim-29\%$; 相对较富集重碳同位素的是陕甘宁盆地中部气田中石炭—二叠系生成的煤型气, 其中一些井的 $\delta^{13}\text{C}_2$ 为 $-23\sim-22\%$ 左右。我国目前发现的油型气乙烷相对较富轻碳同位素的是塔里木盆地塔中地区的油型气, 其 $\delta^{13}\text{C}_2$ 为 $-43\sim-39\%$ 左右, 油型气乙烷相对较富集重碳同位素的是东濮坳陷沙河街第三系形成的油型气, 其中一些天然气的 $\delta^{13}\text{C}_2$ 值为 -26% 左右(表 3)。

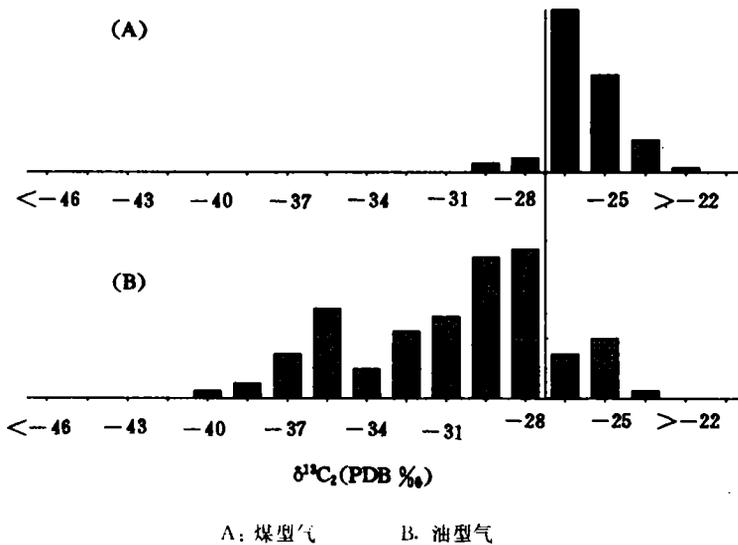


图 6 我国煤型气、油型气乙烷 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布图

Fig. 6 A histogram of $\delta^{13}\text{C}_2$ of coal type gas and oil type gas in China

图 7 为我国主要含油气盆地煤型气、油型气 $\delta^{13}\text{C}_2$ 与 $\text{C}_1/\text{C}_{2+3}$ 关系图。从图中可以看出。天然气中乙烷的碳同位素组成与 $\text{C}_1/\text{C}_{2+3}$ 的关系不明显。

4 煤型气中重烃的氢同位素组成特征

对天然气包括煤型气重烃乙、丙烷及丁烷的氢同位素组成的研究, 目前所做的工作还不多。笔者分析和统计了我国一些盆地有代表性的煤型气和油型气的重烃的氢同位素组成(如图 8)。从图 8 可以看出, 无论是煤型气还是油型气, 其氢同位素都具有 $\delta\text{D}_1 < \delta\text{D}_2 < \delta\text{D}_3 < \delta\text{D}_4$ 的趋势。即随着烃类碳数的增加而富集重同位素。同时天然气重烃(C_2-C_4)的氢同位素组成也主要与源岩的沉积环境有密切关系。淡水湖沼相生成的煤型气 C_2-C_4 相对富集氢同位素氘, 而海相环境生成的煤型气则相对富集氢同位素氘(图 8A)。油型气的重烃(C_2-C_4)与煤型气的重烃

氢同位素也具有相同分布规律,淡水湖相生成的油型气重烃(C_2-C_4)相对富集氢同位素气,而海相和碱水-盐湖相生成的油型气重烃(C_2-C_4)则相对富集氢同位素氘(图 8B)。

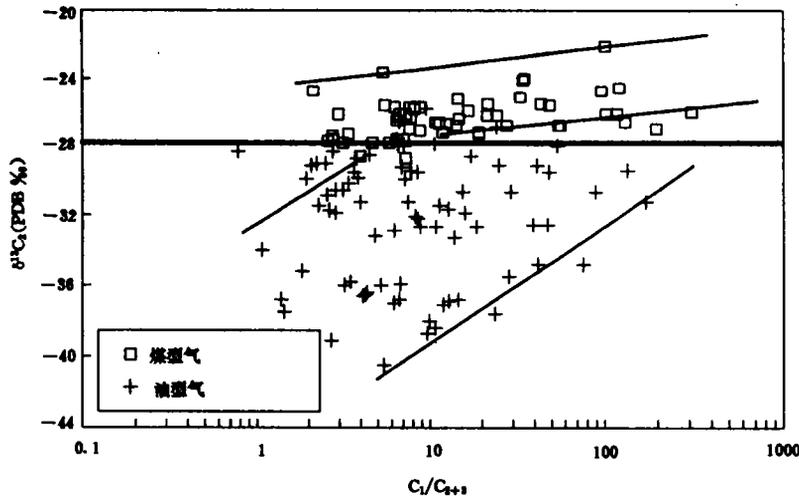
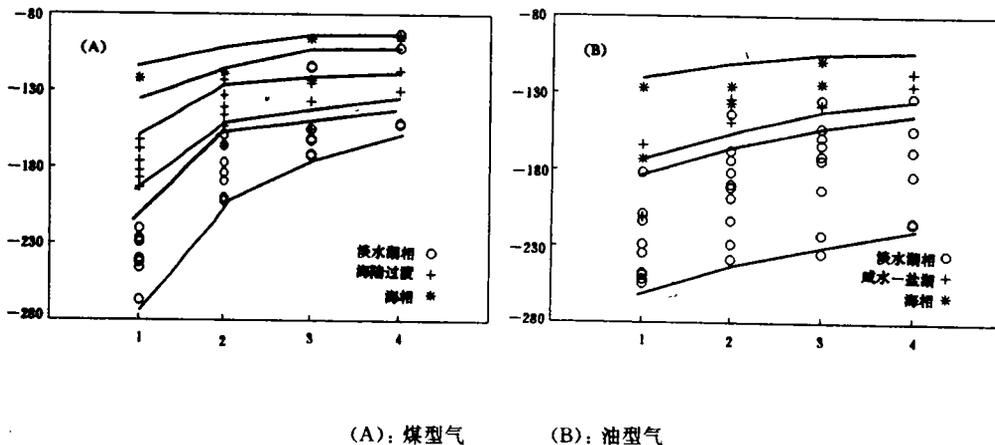


图 7 煤型气、油型气 $\delta^{13}C_2$ 与 C_1/C_{2+3} 关系图

Fig. 7 Relationship between $\delta^{13}C_2$ and C_1/C_{2+3} of coal type and oil type gas



(A): 煤型气 (B): 油型气

图 8 我国一些有代表性的煤型气和油型气 C_1-C_4 的氢同位素分布

Fig. 8 δD distribution in C_1 to C_4 hydrocarbons from coal type and oil type gases

结 论

通过以上讨论可以得出以下主要结论:

1) 煤型气甲烷的碳同位素总体来说比油型气富集重碳同位素,但在源岩的不同热演化阶段二者的差异程度不同。在未成熟到低成熟阶段,煤型气与油型气的甲烷碳同位素组几乎没有明显的差异。从成熟阶段开始煤型气相对油型气随热演化程度的升高而逐渐富集重碳同位素。

大约在 R_0 为 1.0 左右, 二者甲烷碳同位素差值最大, 之后随热演化程度的增加二者甲烷的碳同位素差值逐渐减小。到过成熟阶段 ($R_0 > 2.0$) 煤型气甲烷与油型气甲烷的碳同位素组成又几乎相近。

2) 煤型气甲烷的氢同位素组成主要受其源岩沉积时的水介质环境的控制。陆相淡水环境源岩生成的煤型气相对富集轻同位素, δD_{CH_4} 值一般小于 -200% , 而海相源岩形成的煤型气相对富集重同位素, 其 δD_{CH_4} 值一般大于 -180% 。

3) 天然气的重烃碳同位素主要与其母质类型有关, 同时也一定程度地受热演化程度的影响。煤型气的乙烷 $\delta^{13}C_2$ 值一般大于 -28% , 而油型气的乙烷 $\delta^{13}C_2$ 值一般小于 -28% 。随热演化程度的增加, 煤型气重烃的碳同位素组成变化不大, 而油型气则随热演化程度的增加, 重烃较明显地富集重碳同位素。

4) 煤型气的重烃 (C_2-C_4) 的氢同位素组成, 随着碳数的增加逐渐富集重同位素。煤型气重烃的氢同位素主要受其源岩沉积环境的控制。

收稿日期: 1994年10月15日

参 考 文 献

- [1] 沈平, 徐永昌, 1991, 中国陆相成因天然气同位素组成特征, 地球化学, (2): 1-6。
- [2] 陈文义, 朱家蔚, 许化政, 1987, 东濮凹陷不同成因类型的天然气, 凝析油地球化学特征及鉴别标志, 煤成气地质研究, 石油工业出版社, 118-130。
- [3] 张士亚, 郜建军, 蒋泰然, 1988, 利用甲、乙烷碳同位素判识天然气类型的一种新方法, 石油与天然气地质文集, (第1集), 中国煤成气研究, 北京: 地质出版社, P. 48-58。
- [4] 徐永昌, 沈平, 1985, 中原华北油气区“煤型气”地球化学特征初探, 沉积学报, 3(2): 37-46。
- [5] 徐永昌等, 1990, 一种新型的天然气成因类型—生物热催化过渡带气, 中国科学(B)辑, (9): 975-980。
- [6] 徐永昌等, 1994, 天然气的成因理论及应用, 北京: 科学出版社, 102-269。
- [7] 戴金星, 戚厚发, 1985, 鉴别煤成气和油型气若干指标的初步探讨, 石油学报, 6(2): 31-38。
- [8] 戴金星等, 1987, 鉴别煤成气的指标, 煤成气地质研究, 北京: 石油工业出版社, 156-170。
- [9] 戴金星, 戚厚发, 1989, 我国煤成烃 $\delta^{13}C-R_0$ 关系, 科学通报, 37(9): 690-692。
- [10] 戴金星, 1992, 各类烷烃气的鉴别, 中国科学(B)辑, (2): 183-193。
- [11] Faber E., Stahl, W. and Whiticar M., 1992, Distinction of bacterial and thermogenic hydrocarbon gases, in “Bacterial Gas”, Edited by Vially, Paris, P. 63-74。
- [12] Galimov, E., 1988, Sources and mechanism of formation of gaseous hydrocarbons in sedimentary rocks, Chem. Geol. Vol. 71, P. 77-95。
- [13] James, A. T., 1983, Correlation of natural gas by use of isotopic distribution between hydrocarbon components, AAPG. Bull. V. 67 a, P. 1176-1191。
- [14] James, A. T., 1990, Correlation of reservoir Gases Using the Carbon isotopic composition of Wet Gas, Components, AAPG. Bull, Vol. 74, No. 9, P. 1441-1458。
- [15] Jenden, P. D., 1988, Composition and stable-isotope geochemistry of natural gases from Kansas, midcontinent, U. S. A., Chem. Geol., Vol. 71, P. 117-147。
- [16] Rice, D. D. and Claypool, G. E., 1981, Generation, accumulation and resource potential of biogenic gas, Am. Assoc. Pet., Geol. Bull., Vol. 65, P. 5-25。
- [17] Schoell, M., 1980, The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins. Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 44, P. 649-661。
- [18] Stahl, W. J. et al., 1975, Source-rock, identification by isotope analyses of natural gases from fields in the Vol Verde

and Delaware Basins, West Texas, Chem. Geol. V. 16, N. 4, P. 257—267.

(19)Stahl, W. J. 1977, Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration, Chem, Geol, Vol. 20, P. 121—149.

Carbon and Hydrogen Isotopic Characteristics of Hydrocarbons in Coal Type Gas from China

Chen Jianfa Li Chunyuan Shen Ping Ying Guangguo

(State Key Laboratory of Gas Geochemistry, Lanzhou Institute of Geology,
Chinese Academy of Sciences, 730000, Lanzhou, P. R. China)

Abstract

The thermogenic gas can be divided into coal type gas originated from humic organic matter and oil type gas formed by sapropel organic matter according to the type of organic matter. The stable isotopic compositions of hydrocarbons of coal type gas and oil type gas from main oil - gas - bearing basins in China are relatively systematically studied in this paper. The results show that it is not certain that the methane of coal type gas always enriches the heavy carbon isotope in comparison with oil type gas. At the stage from immature to low mature, there is no obvious difference in carbon isotopic compositions of methane between coal type gas and oil type gas. From low mature stage, in comparison with oil type gas, the methane of coal type gas gradually enriches heavy carbon isotope with the increasing of thermal evolution. When vitrinite reflectance (R_o) reaches about 1.0, the difference in $\delta^{13}C_1$ between coal type gas and oil type gas is the largest, about 7~8‰, then gradually decreases with increasing thermal evolution. After thermal evolution reaches the stage of over - maturity ($R_o > 2.2\%$), the carbon isotope composition of coal type gas is basically similar to that of oil type gas. The carbon isotope compositions of heavy gaseous hydrocarbons (ethane to butane) of coal type gas and oil type gas are mainly controlled by the carbon isotopic composition of organic matter in source rock. Therefore, the carbon isotopic composition of heavy gaseous hydrocarbon is an effective indicator for the identification of coal and oil type gas. In general, the $\delta^{13}C_2$ of coal type gas is more than -28% , while the $\delta^{13}C_2$ of oil type gas is less than -28% . Thermal evolution has no obvious influence on carbon isotopic composition of heavy hydrocarbons of coal type gas. However, it has certain influence on carbon isotopic composition of heavy hydrocarbons of oil type gas. With the increase of thermal evolution, the ethane of oil type gas gradually enriches heavy carbon isotopes. The hydrogen isotopic composition of methane and heavy gaseous hydrocarbons of coal type gas is mainly related to the salinity of water under which the source rock was deposited. The coal type gas formed by the source rock deposited in terrestrial freshwater environment relatively enriches protium of hydrogen isotope. However, the coal type gas derived from the marine source rock relatively enriches deuterium of hydrogen isotope. In addition, with the increase of carbon number from methane to butane, the hydrogen isotopic composition of hydrocarbons of coal type gas successively becomes heavier, i. e., $\delta D_{C_1} < \delta D_{C_2} < \delta D_{C_3} < \delta D_{C_4}$.