

石油及相关有机物的氢碳 同位素研究

廖永胜

(胜利油田地质科学研究所)

天然气和石油生成于堆积在沉积盆地中的有机质。这种物质在未固结的沉积物中受到细菌的分解而转化成含N、O和S的腐植络合物。在成岩作用过程中,这些络合物转化成干酪根——石油和天然气的母源物质。

埋藏较浅的有机质一般都不成熟,仅产出细菌成因的甲烷。随着埋藏深度不断增大,通过干酪根的热裂解首先生成甲烷,然后生成乙烷和更高级的烃类,生成的量逐渐增大。这是石油生成的主要阶段,即气和油同时生成的阶段。在更深的地方,干酪根和先前形成的原油通过裂解反应生成了轻烃。在最后的成熟阶段,即“过熟阶段”就只能生成甲烷了。因此,大部分工业性原油聚集只能形成于一定的深度范围内。

沉积埋藏的有机质在生成石油和天然气过程中,各种组份的氢、碳同位素组成的差异是明显的。产生这些差异的原因,一是原始植物光合作用过程的同位素分馏,使各种生物和生物内各类分子同位素组成不同并被继承下来;二是沉积有机质,在生化作用和热化学作用过程中的各种产物,继续产生氢、碳同位素分馏。这就在一定条件下,可以用有机质中氢、碳同位素组成的变化来研究油气的成因和演化,以及进行油源分类对比等。

本文对氢、碳同位素在石油地球化学研究中的一些基本原理,同位素组成的变化和可能的应用作了一些概略介绍。

一、天然标志物D和 ^{13}C

一般条件下,碳氢化合物的D、 ^{13}C 含量是三种因素的函数。首先,是母质中的D、 ^{13}C 含量,包括其分子及分子内部主要基团中D、 ^{13}C 的固有配置;其次、烃类形成过程中可能伴有的分馏作用;最后、烃类形成后D、 ^{13}C 含量可能发生的变化(即次生分馏作用)。

油及气的同位素解释应予分别考虑,因为各种组份的 δD 值和 $\delta^{13}\text{C}$ 值,是由三种因素造成的种种差别综合得出。

为了用质谱仪能精确地测量出微小的同位素比值变化,需把有机样品转化为仪器测定时所用的纯 CO_2 气和 H_2 气。因此,首先要把氢和碳从有机化合物中定量地(即未经分馏地)分离出来,用氧化方法获得 H_2O 和 CO_2 。接着分离、纯化、收集 CO_2 气并把 H_2O 通过炽热的铀(或锌)转化成氢气。用于油源对比研究的原油,在制成 CO_2 和 H_2 之前,要在 60°C

氮气流中脱除轻质组分。 D/H 和 $^{13}C/^{12}C$ 比值是采用样品与标准作比较的方法来测量,同位素数据用 δ 值表示:

$$\delta = [(R_{SA} - R_{ST}) / R_{ST}] \times 1000\% \quad (1)$$

式中 R_{SA} 及 R_{ST} 分别代表样品和标准的 D/H 或 $^{13}C/^{12}C$ 比值。对有机质而言, δD 和 $\delta^{13}C$ 是负值, 这是因为所用的国际标准样品——对于氢和碳分别是SMOW和PDB标准——含较多的重同位素。

二、原油及母质 δD 、 $\delta^{13}C$ 的解释与应用

(一) 鉴别原油干酪根类型及油源对比

生油岩中的干酪根, $\delta^{13}C = -33 \sim -17\%$; 大部分原油的 $\delta^{13}C = -34 \sim -18\%$, $\delta D = -181 \sim -85\%$ 。一般说来, 原油的 δD 及 $\delta^{13}C$ 值取决于其母质——干酪根的 $\delta^{13}C$ 值, 而成熟度、运移及转化作用对原油、氯仿“A”和干酪根 $\delta^{13}C$ 值影响很小, 并且原油与有成因关系的干酪根相比, 原油中缺少 ^{13}C 一般不超过2%。沥青“A”(岩石氯仿抽提物)被看作是残留在生油层中的原油物质。具成因关系的原油、氯仿“A”和干酪根的 $\delta^{13}C$ 值有如下的相关性规律: $\delta^{13}C_{\text{干酪根}} - \delta^{13}C_{\text{A}} = 0 \sim 1.5\%$, $\delta^{13}C_{\text{A}} - \delta^{13}C_{\text{原油}} = 0 \sim 1.5\%$, 即 $\delta^{13}C_{\text{干酪根}} \geq \delta^{13}C_{\text{A}} \geq \delta^{13}C_{\text{原油}}$ (Weltfe, 1975; Seifert, 1979)。这是油源对比的基础。通过对比, 找出原油与原油、原油与生油岩之间的成因关系。Williams (1974) 应用原油和沥青“A”的 $\delta^{13}C$ 值, 成功地找出了美国威利斯盆地I类, II类原油的生油岩, 但不能依据这种关系找出第III类原油的生油岩。这就要注意, 这种对比关系常被各层生油岩有机质性质相同所掩盖。反过来, 如果出现 $\delta^{13}C_{\text{原油}} > \delta^{13}C_{\text{干酪根}}$ 的现象, 一般可确认不具成因关系。

(二) 鉴别原油的生成环境

海生植物比陆生植物富集 ^{13}C 同位素约5—8% (Galimov, 1979)。如青岛海湾海生植物 $\delta^{13}C = -19.0 \sim -15.8\%$, 陆生植物(包括泥炭) $\delta^{13}C = -28.7 \sim -28.1\%$, 青岛海湾浮游生物介于二者之间, $\delta^{13}C = -23.9\%$ (廖永胜, 1982)。生命物质的碳同位素组成的这种分馏, 在沉积有机质中被继承下来了。使海相原油 ^{13}C 的富集程度比非海相的高 $3\% \pm$ (Stahl, 1977)。陈锦石和陈文正(1983)报道陕甘宁盆地陆相原油的 $\delta^{13}C = -32.8 \sim -29.7\%$, 该盆地海相原油 $\delta^{13}C = -27.1 \sim -23.6\%$ 。又如, 大庆油田白垩系原油 $\delta^{13}C = -32.7 \sim -30.7\%$, 是陆相原油。胜利油田渐新统原油 $\delta^{13}C = -29.3 \sim -26.3$, 大多数在 $-28 \sim -27\%$ 之间, 说明其母质以陆相湖盆地有机质为主, 亦有海生生物有机质的混入, 表现了滨海断陷湖盆有机质的特征。

然而, 用 $\delta^{13}C$ 值区分原油生成环境时, 要注意别的分馏现象的掩盖。如随着地质年代的增加, 有利于 ^{12}C 同位素的富集 (Degens, 1979; Galimov, 1979)。

δD 值就平均数论, 非海相原油要比海相原油贫缺氘, 但海相原油的 δD 值分散度要大些。非海相原油具有 -163% 到 -130% 的 δD 值, 在 -181% 到 -85% 的海相原油范围内 (Yeh和Epstein, 1978)。

(三) 原油及氯仿“A”基本化学组份 δD 、 $\delta^{13}C$ 研究

将原油或抽提物分离成族组份——烷烃、芳烃、非烃和沥青质，显示出按族组份极化率增加的顺序，D和 ^{13}C 有规则的富集。

一个原油样品各族组份的 $\delta^{13}C$ 差别可达到5‰ (Vinogradov和Galimov, 1970)，即差不多占了世界已知原油 $\delta^{13}C$ 值范围的一半，但对大多数原油来说，这种内在差别一般在2‰左右。族组份之间 δD 值的差别，一般在10‰到27‰ (Schoell, 1982)。根据氢、碳同位素的上述富集规律，可以建立如下的应用：

1. 直角坐标图解法进行油-油对比

在直角坐标图上，以 δD 为纵坐标， $\delta^{13}C$ 为横坐标，将烷烃、芳烃、非烃的 δD 和 $\delta^{13}C$ 值标在图上，能清楚地鉴别各类原油 (Schoell, 1982)。也可单独用两种族组份的 $\delta^{13}C$ 值作直角坐标图进行油-油对比，如饱和烃与芳烃或芳烃与非烃的对比。

2. 碳同位素类型曲线法对比油源

将原油或岩石抽提物（氯仿“A”）的族组份，按极化率增加的顺序沿垂直轴把它们分成等距离，横轴表示 $\delta^{13}C$ 值范围，当然这是以实验为基础任选的。把这些族组分 $\delta^{13}C$ 值连成一曲线，绘制的这些曲线称为“同位素类型曲线”。见图1。

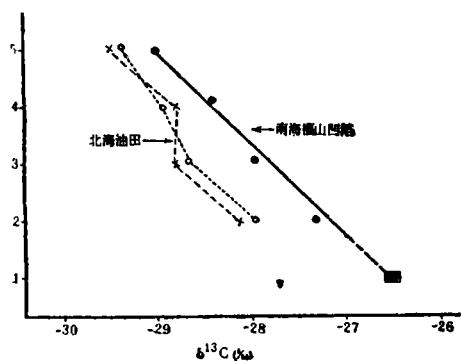


图1 族组份 $\delta^{13}C$ 曲线

1. 烷烃 2. 芳烃 3. 非烃 4. 沥青质
5. 干酪根

根据同位素类型曲线法进行油-油对比的例子：英国北海油田在侏罗系和第三系中产油，两个油藏被断层所隔，同位素类型曲线对比证明二者是同源原油，即两条类型曲线一致，说明有亲缘关系 (Stahl, 1977)。见图1。

原油-生油岩对比的例子：将南海福山凹陷第三系原油族组份有规则增加的 $\delta^{13}C$ 值曲线——类型曲线——加以外推，证明原油来源于凹陷内EW₂段褐灰色泥岩。见图1。

如果出现 $\delta^{13}C_{\text{烷烃}} > \delta^{13}C_{\text{芳烃}}$ ，说明原油被细菌强烈降解了 (Stahl, 1977, 1979)。

这样，同位素类型曲线法就提供了油-油，油-生油岩相互关系的信息，以及原油被细菌降解的信息。

3. 应用烷烃和芳烃的 $\delta^{13}C$ 值鉴别有机相

以淡水藻为主提供生油岩有机质的碳同位素比海藻为主提供生油岩有机质的同位素轻。当然，各个生油岩提供有机质的不同比例将产生中间的同位素比值。因此，根据生油岩或原油中烷烃、芳烃的 $\delta^{13}C$ 值在直角坐标图上的分布范围，确定生油岩有机相 (Rogers, 1979)。如大庆油田白垩系嫩一段和青一段生油岩属湖成的水淡水藻为主形成的有机相 ($\delta^{13}C_{\text{烷烃}} = -32.9 \sim -31.3$ ‰， $\delta^{13}C_{\text{芳烃}} = -32.5 \sim -29.3$ ‰)。南海某凹陷第三系中某生油岩属海盆海藻为主形成的有机相 ($\delta^{13}C_{\text{烷烃}} = -26.4 \sim -25.8$ ‰， $\delta^{13}C_{\text{芳烃}} = -25.7 \sim -23.9$ ‰)，而另一生油岩是陆地植物+淡水藻的有机相 ($\delta^{13}C_{\text{烷烃}} = -29.0$ ‰， $\delta^{13}C_{\text{芳烃}} = -28.6$ ‰)，第三类生油岩属陆棚或半咸海海藻类+陆地植物形成的有机相 ($\delta^{13}C_{\text{烷烃}} = -28.3$ ‰，

$\delta^{13}\text{C}_{\text{芳烃}} = -27.3\%$)。

值得注意的是,鉴别有机相的有机质要考虑地质时代因素的影响。

三、气态烃类 δD 、 $\delta^{13}\text{C}$ 的解释与应用

(一) 同位素标志范围与解释

有机质可通过两个根本不同的过程生成天然气:一是发酵过程中有机质的细菌分解(生物成因气)。二是有机质的热分解,结果生成原油和天然气(热解成因气)。热解成因气中,根据母质类型和天然气成熟度,又可分为石油伴生气,“过熟”成因气和煤成气。

气样的测定方法是:先通过色谱分离,然后分别将甲烷、乙烷、丙烷等制成 CO_2 和 H_2 ,测定 δD 值和 $\delta^{13}\text{C}$ 值。

天然气的 δD 、 $\delta^{13}\text{C}$ 资料主要为气体成因、成熟度、母质类别、以及油气源对比提供一些依据。由于气体的同位素组成能确定其是否与油伴生,故对石油和天然气的勘探都很有用。

天然气烃类组份中的 δD 、 $\delta^{13}\text{C}$ 值,与石油相反,初始分馏作用及某些次生分馏作用对同位素比值影响很大。未成熟生油岩的生物成因气,其特征几乎纯粹是甲烷, $\delta^{13}\text{C}_1$ (甲烷的 $\delta^{13}\text{C}$)值标志范围是 -100 — -55% 。 δD_1 (甲烷的 δD)值分布在 -280 到 -180% 范围内,与其伴生水的氘浓度相比,约贫缺氘 160% 。石油伴生气(包括凝析油阶段) $\delta^{13}\text{C}_1 = -55$ — -35% , $\delta\text{D}_1 = -260$ — -150% 。随着母岩成熟度增大,逐渐富集 D 和 ^{13}C ,这阶段干酪根的镜煤反射率 $R_0 = 0.5$ — 2.0% 。“成熟”成因的干气, $\delta^{13}\text{C}_1 > -35\%$, $\delta\text{D}_1 = -180$ — -130% ($R_0 > 2.0\%$)。一些年轻沉积盆地中的干气含有一定数量的 C_2 、 C_3 烃类气体,它们是甲烷被推断为生物成因和热成因的混合气, $\delta^{13}\text{C}_1 = -55\%$ 左右(Schoell, 1980)。煤成气的 $\delta^{13}\text{C}_1 = -35$ — -22% ($R_0 = 0.5$ — 4.0%), δD_1 值与上述热解气相同。也是随成熟度的增大,逐渐富集 D 和 ^{13}C 。不过,煤成气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值比成熟度相同的油型气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值要大 14% 左右(Stahl和Koch, 1974)。

很明显,热解成因气 δD_1 值只与母质的成熟度有关,而 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值与有机母质类型和成熟度有关。这样可根据同位素与成熟度关系曲线,计算出下列方程。

δD_1 - R_0 关系曲线的方程是:

$$\delta\text{D}_1 = 35.5 \log R_0 - 150\% \quad (2)$$

$\delta^{13}\text{C}_1$ - R_0 关系曲线用下面方程表示:

$$\delta^{13}\text{C}_1 = 14.8 \log R_0 - 41\% \quad (\text{海相腐泥型}) \quad (3)$$

$$\delta^{13}\text{C}_1 = 8.6 \log R_0 - 28\% \quad (\text{陆相腐植型}) \quad (4)$$

再有, δD_1 与 $\delta^{13}\text{C}_1$ 两者结合的曲线同样显示了干气甲烷的成熟方向。根据成熟趋势线的计算得出下列方程:

$$\delta\text{D}_1 = 3.2 \delta^{13}\text{C}_1 - 25\% \quad (\text{海相腐泥型}) \quad (5)$$

$$\delta\text{D}_1 = 3.8 \delta^{13}\text{C}_1 - 40\% \quad (\text{陆相腐植型}) \quad (6)$$

因而可根据上述关系曲线识别油型气、煤成气、生油(气)岩的成熟度和对比油气源。

乙烷($\delta^{13}\text{C}_2$)及丙烷($\delta^{13}\text{C}_3$)等的碳同位素组成变化类似于甲烷的碳同位素组成变

化, 同样是成熟度的函数。并且具有下列规律: $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$ (Silverman, 1971)。也有颠倒的现象, 但 $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2$ 的颠倒现象罕见。如果出现 $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2$, 一般可能是混合气藏的表征。

(二) δD_1 与 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值在油气勘探上的应用

实验结果和数学模拟都证实, 甲烷的氢、碳同位素运移分馏是较小的, 在大多数情况下, 运移分馏不超过1% (Fuex, 1979)。在讨论下列应用时, 没有考虑运移分馏影响。

1. 根据 δD_1 与 $\delta^{13}\text{C}_1$ 直角坐标图确定气成因

Schoell (1982) 应用 δD_1 与 $\delta^{13}\text{C}_1$ 图解, 可鉴别出: 生成成因气, 生物成因与热成因混合气, 石油伴生气和“过熟”干气。

2. 鉴别地表沉积物吸附烃的成因

近地表沉积物中, 烃类的存在可以是由于:

I. 生成甲烷的细菌活动。

II. 深埋母岩中干酪根的热解作用。

III. 油气藏的渗漏。

从沉积物中脱出吸附的气态烃, 测定甲烷的碳同位素可以提供上述成因信息。如测定我国某海区海底淤泥的 $\delta^{13}\text{C}_1 = -30.8\%$, 标志吸附甲烷来源于高成熟的母岩或气藏。预测其深部可能有天然气藏。1982年打的一口勘探井, 在3000多米处的井段产天然气 $\delta^{13}\text{C}_1 = -31.9\%$, 与沉积物吸附烃的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值比较一致。

3. 鉴别生物成因气与热成因气

柴达木盆地东部第四系天然气的 $\delta^{13}\text{C}_1 = -66.4\%$, 而马海构造第三系天然气 $\delta^{13}\text{C}_1 = -30.0\%$, 同位素标志第四系天然气为生物成因气, 第三系天然气为热解成因气。又如松辽盆地南部红岗地区第四系浅层水溶气 $\delta^{13}\text{C}_1 = -88.4 \sim -75.3\%$, 属生物气。然而, 大于1000米的白垩系地层产的天然气, 其 $\delta^{13}\text{C}_1 = -49.0\% \sim -46.7\%$, 属“石油窗”阶段生成的石油伴生气。

4. $\delta^{13}\text{C}_1 - R_0$ 关系曲线的应用

下面是应用 $\delta^{13}\text{C}_1 - R_0$ 关系曲线确定东濮凹陷油气类型、成熟度和生油(气)岩的例子。见图2。

图2(I)是钻井图解描述, 图2(II)的A线是用东濮凹陷下第三系沙二、沙三段原油, 在实验室热解成气作成 $\delta^{13}\text{C}_1 - R_0$ 曲线。B线是用山东和岩南褐煤, 在实验室模拟生气作的 $\delta^{13}\text{C}_1 - R_0$ 曲线(煤成气线)。图2(III)是在深度剖面上, 测定 R_0 值绘制的曲线。其中 γ_1 是下第三系泥岩的 R_0 曲线, γ_2 是石炭-二迭系煤的 R_0 曲线。文东油气藏的气 $\delta^{13}\text{C}_1 = -41.3 \pm 0.3\%$, 如文13井沙三段油伴生气的 $\delta^{13}\text{C}_1 = -41.6\%$, 将此值水平投射到了图2(II)的A线上找出“同位素”的 $R_0 = 0.95\%$, 与实测 γ_1 线对应的生油岩为埋深大于3400米的沙三段暗色泥岩。进而说明沙三段生油岩是文东油气藏的母岩。

濮深1井钻进到石炭-二迭系煤层(4424米)时, 有气显示, 取气样测定 $\delta^{13}\text{C}_1 = -29.9\%$, 此值投射到B线上并指出“同位素”的 $R_0 = 1.45\%$ (与实测4424米处煤的 $R_0 = 1.5\%$ 一致), 与实测 γ_2 线对应的深度也在4424米左右, 说明钻井过程中气显示的气是石炭

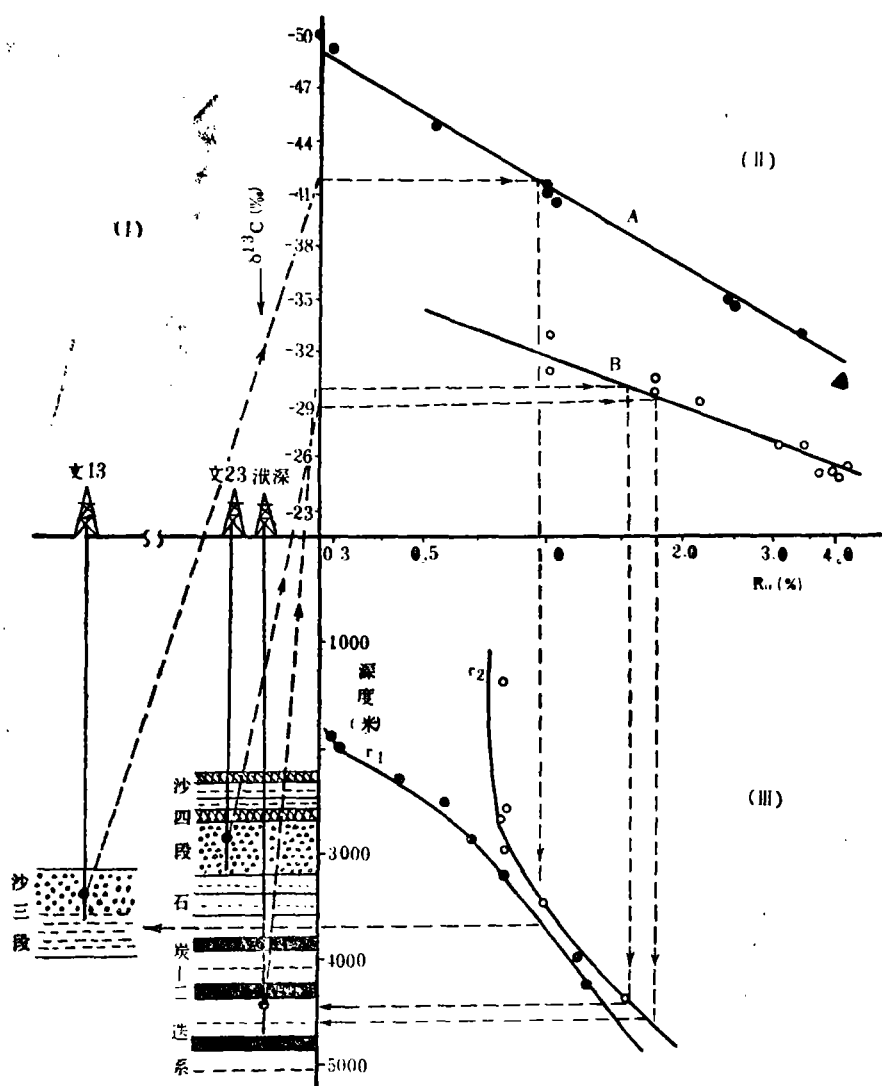


图2 用 $\delta^{13}C_1 - R_0$ 关系鉴定源岩和成熟度

-二迭系煤层原生的煤成气。文留构造沙四段气藏的干气， $\delta^{13}C_1 = -29.0\%$ 左右。如文23井的气 $\delta^{13}C_1 = -28.5\%$ ，投射在B线上得出 $R_0 = 1.65\%$ ，与实测的 γ_2 线比较，得出文留气藏气来源于石炭-二迭系煤系地层，属煤成气。见图2所示。

三、结 语

综合上述，可见碳同位素在石油地球化学研究方面，取得了很多成果，有机氢同位素的研究，近几年也取得了一定的成果。但是，有些成果还是经验性的，有些还没有完整的理论解释。如不同成因天然气的 δD_1 、 $\delta^{13}C_1$ 上限值和下限值就是经验性的，也还未达到定量的结果。同时，上面讨论的同位素组成的变化规律和应用，是有条件的，并不是任何情况下都可以套用，这是由于地质因素的复杂性所决定的。在测定沉积物的 $\delta^{13}C_1$ 值时，(下接81页)

素的同时测定,将会日益增多。计算机不仅用来分析处理数据,更多地将应用于控制实验程序和过程进行,实现实验一结束,数据也就处理完毕。所有这些将使K-Ar计时对象的用量不断减少,而可靠性和精度不断提高。

2.K-Ar计时的对象将得到扩大。由于存在氩的扩散丢失,在大多数场合下仅限于云母和年青火山岩全岩年龄测定,实际上限制了K-Ar计时的应用。近年来许多年代学工作者探索新的测定对象,Alexander 1975年对于燧石形成后经变质作用仍保持K-Ar封闭是一新启发。York 1979年开始用黄铁矿等硫化物来进行 $Ar^{40}-Ar^{39}$ 年龄测定。Baski等1980年对麻粒岩相中的斜方辉石、石榴子石、兰宝石、石英等一些低钾耐熔矿物进行实验,认为只要选择合适的斜方辉石和石榴子石可得到合理的年龄。Walker和Mcdougall 1982年测定了蚀变海洋火山岩中的绿土(火山玻璃的蚀变产物)的 $Ar^{40}-Ar^{39}$ 年龄,期待用它来判断蚀变作用的早晚。如果这些新的方法能得到推广,将大大扩展K-Ar计时的测定对象。

3. $Ar^{40}-Ar^{39}$ 计时将得到更多的推广和应用。许多变质岩年龄,采用常规K-Ar计时是无能为力的。但从 $Ar^{40}-Ar^{39}$ 计时的年龄谱图可获得重要资料。一些蚀变岩石如海底玄武岩也只有用 $Ar^{40}-Ar^{39}$ 法才能解决年龄问题。当前单纯用常规K-Ar计时来说明地质问题的文章越来越少,代之而起的则是大量的 $Ar^{40}-Ar^{39}$ 计时研究。当然这并不意味着 $Ar^{40}-Ar^{39}$ 计时将会取代K-Ar计时。

4.以较高精度测定非常年青的第四纪岩石是K-Ar计时发展的另一趋势。虽然目前已能测定低至 $10^{-11}-10^{-12}$ mole的Ar量,实际上测定小于1百万年的样品时,大气氩的沾污量就很大了,对低钾玄武岩可达90%以上。所以向几十万年到几万年的样品进军,还是K-Ar计时所面临和要解决的一个问题。

5.K-Ca法已有可喜成果。和K-Ar计时平行的分支K-Ca法,过去因为钙是一个普通元素,干扰较多,一直未予注意。1982有人用高精度质谱测定了花岗岩中黑云母、斜长石、钾长石的K-Ca年龄,得到了可喜的结果。期望K-Ca法作为K-Ar法的补充也可作为精确的年龄测定计。

(上接98页)

要特别注意可能存在甲烷氧化菌的情况,使氧化后剩余甲烷富集 ^{13}C ,给解释带来了困难。如果要测定吸附烃的同位素组成,岩样或沉积物取出来后,应立刻放在干冰或液氮内保存,否则,在脱出吸附烃之前,由于自然的逸出,会产生很大的同位素分馏(Stahl, 1980)。

在石油地球化学的研究中,虽然氢、碳同位素研究占有重要的地位,并且同其它地球化学方法一样适用于油气勘探,但一般不宜单独使用,必须结合地质资料和某些地球化学数据(如图2所采用的那样),进行综合研究。