

# 同源不同成熟度天然气的混合对天然气 碳同位素的影响

孙 健<sup>1,2</sup>, 程 鹏<sup>1\*</sup>, 盖海峰<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘 要:** 对胜利油田临南洼陷一块未成熟 II 型烃源岩的干酪根样品进行了封闭体系下高温高压热模拟实验, 获取了不同热演化阶段天然气组分和碳同位素值, 通过混合配比计算, 研究了同源不同成熟度天然气的混合对天然气组分和碳同位素的影响。结果表明, 同源不同成熟度天然气的混合改变天然气的组分与碳同位素特征, 其变化规律受端元气的成熟度及混合系数的影响, 并且端元气体的成熟度差别越大, 混合气组分与碳同位素值随混合系数的变化越明显。本研究中, 在热模拟实验的成熟度范围内(Easy  $R_o$ : 0.72%~3.0%), 不同混合模型中天然气的  $\delta^{13}C_1$  与  $\delta^{13}C_2$  不存在倒转; 只有当过成熟天然气和低成熟天然气混合, 并且以过成熟天然气为主时, 才可能导致  $\delta^{13}C_2$  与  $\delta^{13}C_3$  不同程度倒转, 但这种混合模型在实际地质条件下很难形成, 因此认为只是同源不同成熟度混合作用一般不会造成天然气碳同位素的倒转。本研究对于深刻认识含油气盆地天然气的气源及其碳同位素特征提供了理论依据。

**关键词:** II 型烃源岩; 热模拟; 气态烃; 混合; 同位素倒转

中图分类号: P593; P618.130 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2018)04-0354-09

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2018.04.004

## Effects of mixing of gas generated from the same source rock with different maturities on its carbon isotopic characteristics

SUN Jian<sup>1,2</sup>, CHENG Peng<sup>1\*</sup> and GAI Hai-feng<sup>1</sup>

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** The kerogen of an immature type II source rock sampled from the Linnan Depression of the Shengli Oilfield was used for artificial pyrolysis experiments in this research, and the compositions and carbon isotopic values of pyrolysis gas generated from different maturity stages were obtained. We investigated the effects of a pyrolysis gas “mixture” on its components and carbon isotopic characteristics. The results show that the components and carbon isotopic characteristics of the mixed gas are affected by the maturity and mixing coefficient ( $f$ ) of the end-member gas, and the larger the difference between the end-member gases is, the more obvious the change of components and carbon isotopic characteristics of the mixed gas with the mixing coefficient ( $f$ ) is. In this research, within the thermal maturity range of this pyrolysis experiment (Easy% $R_o$  ranges from 0.72% to 3.0%), there is no isotopic reversal of  $\delta^{13}C_1$  and  $\delta^{13}C_2$  values in all the mixed models; the isotopic reversal of  $\delta^{13}C_2$  and  $\delta^{13}C_3$  emerges only when the mixture is of low-maturity and over-mature gases, and the latter dominates the mixed gas. However, this mixing model is rarely formed in actual geological conditions. Therefore, this research indicates that the mixture of gas generated from the same source rock with different maturities generally cannot cause isotopic reversal. The results of this research provide an additional theoretical foundation to realize the sources and carbon

收稿日期(Received): 2017-09-27; 改回日期(Revised): 2017-11-14; 接受日期(Accepted): 2017-11-21

基金项目: 国家自然科学基金(41402116, 41603049); 中国科学院战略性先导科技专项(XDB10040300); 国家科技重大专项(2017ZX05008-002-004)

作者简介: 孙健(1991-), 男, 博士研究生, 地球化学专业, 油气地球化学和石油地质学方向。E-mail: sunjiansdkd@163.com

\* 通讯作者(Corresponding author): CHENG Peng, E-mail: chengp@gig.ac.cn; Tel: +86-20-85290161

isotopic characteristics of mixed gas in gas-bearing basins.

**Key words:** type II source rock; pyrolysis experiments; gaseous hydrocarbon; mixing; reversal of carbon isotope

## 0 引 言

天然气中烷烃气碳同位素倒转是指其单体烃碳同位素不符合正碳同位素系列, 即  $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$  系列, 当天然气烷烃组分出现  $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3 > \delta^{13}\text{C}_4$  称为完全倒转; 当其中某些成分出现反序, 如:  $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2$  或  $\delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$ , 则称为部分倒转<sup>[1-3]</sup>。根据碳同位素分馏机理, 单一来源的有机热成因烷烃气应当为正碳同位素系列<sup>[4]</sup>, 并且一般天然气藏中烷烃气均呈现正碳同位素系列。然而, 也有部分工业性气藏中出现碳同位素倒转的现象, 如: 中国松辽盆地昌德气藏<sup>[5-7]</sup>、东海盆地天外天构造 1 井气藏<sup>[8]</sup>、四川盆地部分石炭-二叠系气藏<sup>[9-10]</sup>等。近年来随着页岩气大规模工业开发, 发现部分高成熟度页岩气藏也会出现碳同位素倒转现象, 并且常与储层超压相关, 指示为高产率的页岩气藏<sup>[11-15]</sup>。

关于天然气藏中烷烃气碳同位素倒转的原因目前尚不明确, 可能的原因包括: 有机烷烃气和无机烷烃气的混合; 煤成气和油型气的混合; 同型不同源气或同源不同期气的混合; 烷烃气中某一或某些组分被细菌氧化等<sup>[1,2,4,16]</sup>。而对于页岩气藏, 可能的原因还包括, 页岩中残余有机质同其他物质(如金属和(或)水)的相互反应<sup>[13]</sup>, 扩散和吸附/解吸过程中的同位素分馏<sup>[17-20]</sup>。导致烷烃气碳同位素倒转的上述原因, 有些已有充分的证据与理论模型支持<sup>[12,13,17,21-24]</sup>, 而有些仍然缺乏深入的研究和实验数据的支持, 如: 同源不同期次(代表不同成熟度)天然气的混合是否导致碳同位素倒转, 在何种条件下可发生倒转。本研究拟对一块未成熟型烃源岩的干酪根样品进行封闭体系下高温高压热模拟实验, 试图获取不同演化阶段中天然气的组分和碳同位素特征, 研究同源不同成熟度天然气的混合对天然气碳同位素的影响, 以及在实际地质条件下对碳同位素倒转的影响。

## 1 样品与方法

### 1.1 样 品

实验样品是取自渤海湾盆地临南洼陷 S52 井的

一块古近系沙河街组第四段(ES<sub>4</sub>)黑色页岩, 实测样品的镜质组反射率( $R_o$ )为 0.49%, 氢指数为 526 mg/g, 因此该样品为低成熟的型烃源岩。首先将岩芯样品破碎后过 80 目筛(粒径约 0.18 mm), 烘干后通过索氏抽提去除样品中的可溶有机质, 抽提溶剂采用的是二氯甲烷和甲醇的混合溶液(体积比为 93:7); 抽提后的样品按标准方法提取干酪根(GB/T 19144—2010)<sup>[25]</sup>, 获取的干酪根样品烘干后进行高温高压热模拟实验。

### 1.2 实 验

本研究采用黄金管封闭体系高温高压热模拟实验, 该体系能够实现对实验温度和压力的精确控制, 完整地模拟天然气的生成演化过程, 并且已经有大量的论文报道<sup>[26-28]</sup>, 具体的实验方法见文献<sup>[26]</sup>。本研究设定的实验条件为: 设定反应釜恒定压力为 50 MPa, 首先将反应釜快速升温至 300 °C, 然后以 2 °C/h 的升温速率匀速升温, 达到每一设定温度点时依次取出反应釜中的样品, 模拟样品所设定的温度点见表 1。本研究中, 根据热模拟样品有机质的类型, 以及热模拟实验的温度和压力条件, 运用 GeolisoChem 公司的 GOR-Isotope (1.48 版本)软件<sup>[29]</sup>获取不同模拟温度点所对应的 Easy  $R_o$ , 通过结合不同热模拟阶段烃类组分的产率特征, 进一步表征有机质在不同热演化阶段的生烃模式<sup>[22,30]</sup>。

对不同热演化阶段获取的天然气分别进行组分和碳同位素测定。对天然气组分(甲烷、乙烷和丙烷等)分析采用的是 WassonECE 模型化的 Agilent Technologies 7890A 色谱仪, 分析条件为: 选用 Poraplot Q 型色谱柱(30 m × 0.32 mm × 20 μm); 氮气作载气; 初始温度 50 °C, 恒温 2 min, 再以 4 °C/min 的速率升至 180 °C, 恒温 15 min; 采用外标法定量。对天然气碳同位素的分析采用的是 VG IsochromII 型 GC-IRMS 同位素质谱仪, 分析条件为: 选用 Poraplot Q 柱(30 m × 0.32 mm × 20 μm), 氮气作为载气; 升温程序为: 以 40 °C 为起始温度, 并恒温 3 min, 然后以 20 °C/min 的升温速率升到 190 °C, 并在 190 °C 恒温 5 min; 为保证数据重现性和准确性, 每个天然气组分的碳同位素值在误差范围内(±0.3‰, PDB)分析两次, 取其均值作为最终的数据。

表 1 不同热演化阶段气态烃的生成、组分和碳同位素特征

Table 1 The generation of, and chemical and carbon isotopic compositions of, gaseous hydrocarbon generated from different maturity stages

热模拟温度 (°C)	气态烃生成特征			气体烃组分特征								气体烃碳同位素特征				
	Easy $R_o$ (%)	$C_{1-5}$ 产率 (mL/g)	$C_{1-5}$ 转化率 (%)	$C_1$		$C_2$		$C_3$		$C_{4+5}$		碳同位素值 $\delta^{13}C$ (‰, PDB)			碳同位素差值 $\Delta\delta^{13}C$ (‰, PDB)	
				产率 (mL/g)	相对含量 (%)	产率 (mL/g)	相对含量 (%)	产率 (mL/g)	相对含量 (%)	产率 (mL/g)	相对含量 (%)	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_1$	$\delta^{13}C_3 - \delta^{13}C_2$
336	0.72	29.80	5.43	7.97	26.74	8.26	27.71	6.51	21.85	7.06	23.70	-45.36	-34.95	-29.67	10.41	5.28
360	0.88	73.95	13.48	24.36	32.95	21.90	29.61	13.75	18.59	13.94	18.85	-45.34	-32.68	-29.09	12.66	3.59
384	1.10	132.99	24.24	52.90	39.77	36.02	27.08	21.54	16.20	22.54	16.95	-43.68	-30.72	-28.92	12.96	1.80
408	1.35	203.81	37.14	100.08	49.11	48.02	23.56	28.64	14.05	27.06	13.28	-41.30	-29.88	-28.70	11.42	1.18
432	1.70	271.44	49.47	159.46	58.75	57.17	21.06	32.99	12.15	21.82	8.04	-37.83	-29.03	-27.58	8.80	1.45
456	2.00	336.22	61.28	240.14	71.42	58.46	17.39	30.63	9.11	6.99	2.08	-35.98	-27.23	-24.00	8.75	3.23
480	2.60	385.44	70.25	329.93	85.60	47.73	12.38	7.56	1.96	0.22	0.06	-33.66	-20.15	-15.98	13.51	4.17
506	3.00	434.69	79.22	408.35	93.94	24.88	5.72	1.39	0.32	0.07	0.02	-31.76	-13.39	-9.06	18.37	4.33
528	3.40	491.44	89.56	481.90	98.06	9.10	1.85	0.42	0.09	0.02	0.00	-30.38	-10.43	—	19.95	—
552	3.80	520.79	94.91	516.95	99.26	3.70	0.71	0.14	0.03	0.00	0.00	-29.49	—	—	—	—
571	4.00	537.26	97.92	534.48	99.48	2.71	0.51	0.07	0.01	0.00	0.00	-28.93	—	—	—	—
583	4.30	545.40	99.40	543.24	99.60	2.12	0.39	0.04	0.01	0.00	0.00	-28.90	—	—	—	—
600	4.60	548.70	100.00	548.00	99.87	0.70	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	-28.46	—	—	—	—

注: (1) Easy  $R_o$  值根据热模拟实验条件运用 GOR 软件模拟获取; (2) “相对含量”为单体气态烃组分在全部气态烃中( $C_{1-5}$ )的相对含量; (3) “—”为含量低, 无测定数据。

### 1.3 混合气计算

设定 A 与 B 两种不同成熟度的气体作为端元组分混合, 形成混合气体 M, 根据质量平衡, 混合气体组分 ( $C_i^M$ ) 与碳同位素 ( $\delta I_i^M$ ) 计算公式如下<sup>[4,31]</sup>:

$$C_i^M = f \times C_i^A + (1-f) \times C_i^B \quad (1)$$

$$\delta I_i^M = [f \times C_i^A \times \delta I_i^A + (1-f) \times C_i^B \times \delta I_i^B] / C_i^M \quad (2)$$

式中:  $i$  代表天然气组分中单体烃的碳数 ( $i$  可取 1, 2, 3 或 4+5);  $C_i^A$  与  $C_i^B$  分别是 A 与 B 两种端元气体中气态烃  $i$  组分的含量 (%);  $\delta I_i^A$  与  $\delta I_i^B$  分别是 A 与 B 两种端元气体中气态烃  $i$  组分的碳同位素;  $f$  为混合系数, 定义为 A 气体中混入 B 气体的比例 ( $0 < f < 1$ );  $C_i^M$  与  $\delta I_i^M$  为混合气体中气态烃  $i$  组分的含量与碳同位素值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热模拟实验结果

通过对烃源岩的干酪根样品进行高温高压热模拟实验, 获取了不同热演化阶段天然气的组分和碳同位素特征(表 1)。实验结果表明, 随热演化程度的增加, 该样品气态烃产率( $C_{1-5}$ )和转化率, 以及天然

气的干燥系数( $C_1/C_{1-5}$ )均增加, 到本研究达到的最大成熟度时(Easy  $R_o = 4.6\%$ ),  $C_{1-5}$  产率达到 548.7 mL/g, 干燥系数达到 99.9% (图 1a、b)。随着热演化程度的增加, 生成天然气中的组分和碳同位素值也发生大的改变, 其中  $C_1$  的产率逐渐增加, 到达一定热演化成熟度时, 高碳数的烷烃气体开始逐步裂解, 例如  $C_{4+5}$ 、 $C_3$  和  $C_2$  在 Easy  $R_o$  分别大于 2%、2.6% 和 3% 后逐步裂解完成(表 1, 图 1c)。随着热演化程度的增加, 生成天然气中  $C_1$ 、 $C_2$  和  $C_3$  的同位素值均变重, 在 Easy  $R_o = 1.70\%$  之前,  $C_1$  同位素显著变重,  $C_2$ 、 $C_3$  同位素值轻微变重, 而在 Easy  $R_o = 1.70\%$  之后,  $C_2$ 、 $C_3$  同位素值显著变重,  $C_1$  变重幅度相互较小(图 1d), 这可能与该演化阶段天然气中高碳数气态烃的二次裂解有关<sup>[32-33]</sup>。本研究中, 不同热演化阶段天然气均呈现正碳同位素系列,  $\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3$  (图 1d), 在所研究的成熟度范围内,  $\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_1$  差值较大,  $\delta^{13}C_3 - \delta^{13}C_2$  差值较小, 分别介于 8.8‰~19.95‰ 与 1.18‰~5.28‰ 之间, 且随着成熟度增加, 这两个差值整体呈现先减少、后增加的规律(图 1e、f), 差值最小处所对应的 Easy  $R_o = 1.70\%$  左右, 这是由于在该成熟度之后, 高碳数烷烃气体主要以裂解为主, 其碳同位素的分馏逐渐变大, 并且相同演化阶段, 碳数越高的气态烃, 裂解程度越大, 其碳同位素分馏越明显<sup>[32]</sup>。

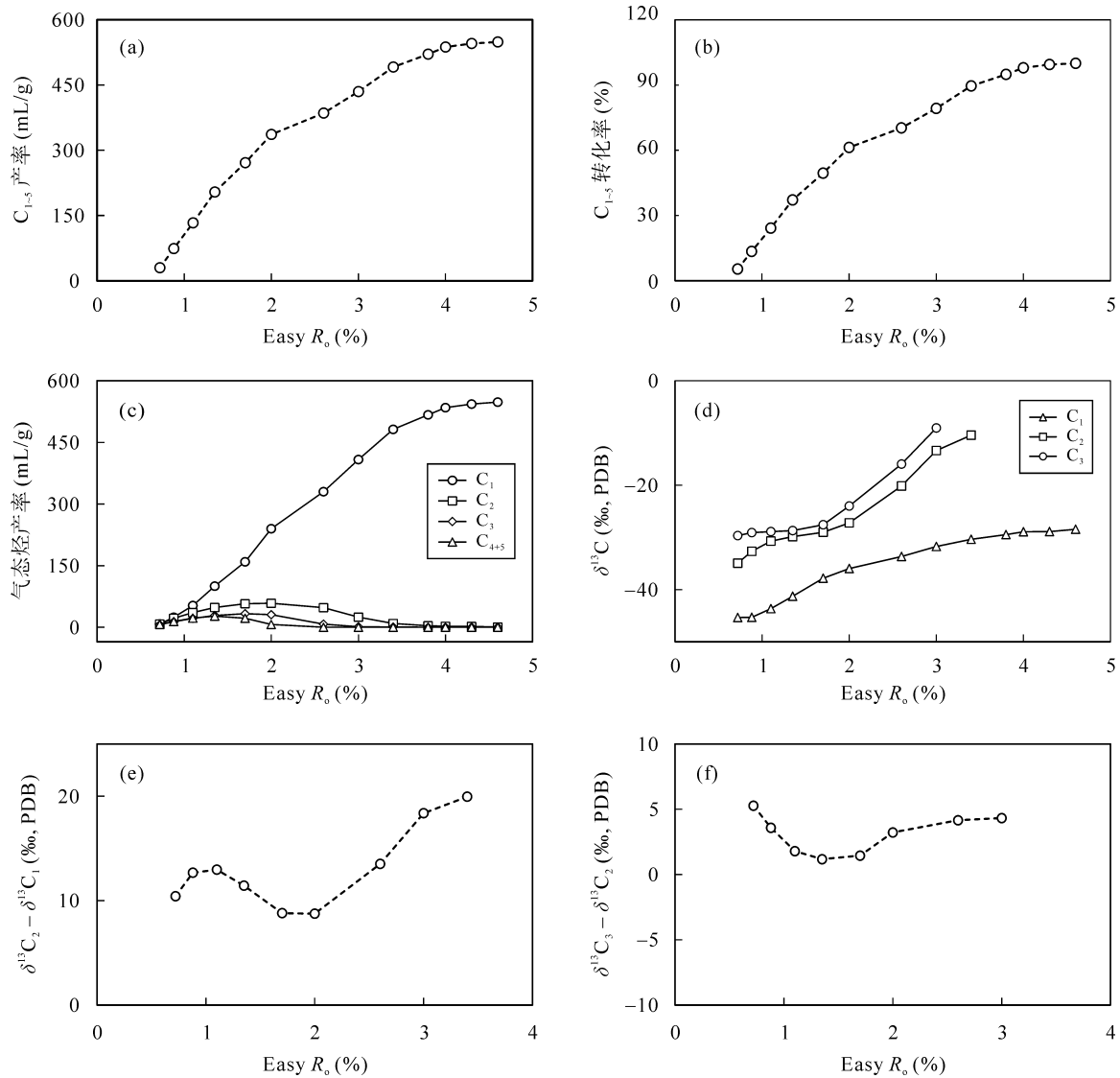


图1 不同热演化阶段生成气态烃的产率、组分和碳同位素特征

Fig.1 The generation, chemical, and carbon isotopic compositions of gaseous hydrocarbon generated from different maturity stages

## 2.2 混合气计算结果

高温高压热模拟实验表明, 该烃源岩的干酪根样品在不同热演化阶段均产生一定数量的天然气, 本研究依据热模拟实验中气态烃( $C_{1-5}$ )转化率将分别在<5%、5%~20%、20%~60%、60%~80%和>80%范围内生成的天然气近似划分为未成熟度气(Easy  $R_o$ <0.6%)、低成熟度气(0.6% Easy  $R_o$ <1%)、成熟气(1% Easy  $R_o$ <2%)、高成熟度气(2% Easy  $R_o$ <3%)和过成熟气(Easy  $R_o$  3%)。根据表1热模拟实验结果, 主要考虑了三种情况的混合(表2)。

### 2.2.1 过成熟与低成熟天然气混合模型(M1)

该混合模型条件下选取了两组端元气混合: M1-1组端元气对应成熟度分别为3%和0.72%; M1-2组端

元气对应成熟度分别为3%和0.88%(表2)。混合结果表明, 这两种混合模型条件下, 混合气体的成分和同位素组成随着混合系数的增加具有相似的变化特征: 混合气体组分变化与混合系数呈直线相关, 随着低成熟气混入比例增加, 重烃气体( $C_{2-5}$ )含量增加,  $C_1$ 含量降低(图2a、c)。在M1混合模型条件下, 端元气无论以何种比例混合,  $\delta^{13}C_1$ 与 $\delta^{13}C_2$ 均不存在碳同位素倒转现象; 但对于M1-1和M1-2模型, 其混合系数分别在0.02~0.36和0.02~0.43范围内, 出现气态烃同位素部分倒转现象( $\delta^{13}C_2 > \delta^{13}C_3$ ), 并且 $\delta^{13}C_2$ 与 $\delta^{13}C_3$ 差值最大分别可达7.61‰和6.85‰, 随着混合系数的进一步增加, 又呈现正碳同位素系列(图2b、d)。

表 2 不同成熟度天然气的混合模型

Table 2 Mixing models of gas generated from different maturity stages

混合模式	混合模型编号	端元组分(Easy $R_o$ (%))		A/B	$\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_1$	$\delta^{13}C_3 - \delta^{13}C_2$		
		A	B			倒转区间 ( $f$ )	倒转最大差值(‰)	
过成熟与低成熟天然气混合	M1	M1-1	3.00	0.72	4.17	不倒转	0.02~0.36	7.61
		M1-2	3.00	0.88	3.41	不倒转	0.02~0.43	6.85
高成熟与低成熟天然气混合	M2	M2-1	2.60	0.88	2.95	不倒转	0.20~0.30	0.36
		M2-2	2.00	0.88	2.27	不倒转	不倒转	
高成熟和成熟天然气混合	M3	M3-1	2.00	1.10	1.82	不倒转	不倒转	
		M3-2	2.00	1.35	1.48	不倒转	不倒转	

注: (1) 端元组分分别为同源不同成熟度的天然气; (2) “A/B”为端元组分成熟度的比值, 比值越大代表端元组分成熟度差异性越大; (3) “倒转区间( $f$ )”为混合系数的范围。

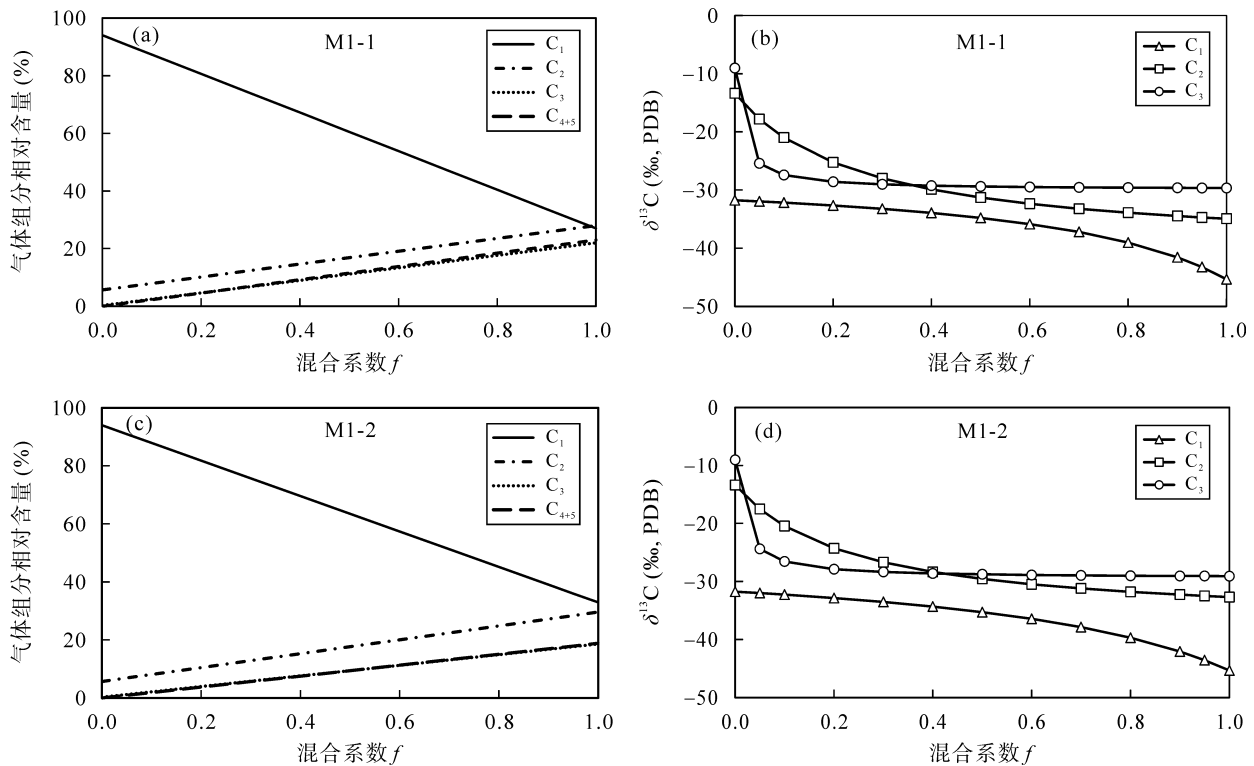
图 2 过成熟与低成熟天然气混合模型中(M1)混合气组分、碳同位素值随混合系数( $f$ )的变化特征

Fig.2 Changes in gaseous hydrocarbon compositions and carbon isotopic values of the mixed gas (over-matured gas and low-maturity gas) with an increasing mixing coefficient

### 2.2.2 高成熟与低成熟天然气混合模型(M2)

该混合模型条件下选取了两组端元气混合: M2-1 组端元气对应成熟度分别为 2.60%和 0.88%, M2-2 组端元气对应成熟度分别为 2.00%和 0.88% (表 2)。混合结果表明, 该混合模型下混合气体的组分随着混合系数的变化规律与 M1 模型相似, 混合气体组分变化与混合系数呈直线相关, 随着低成熟气混入比例增加, 重烃气体( $C_{2-5}$ )含量增加,  $C_1$  含量降低(图 3a、c)。但在 M2-1 混合模型与 M2-2 混合模型中, 混

合气的同位素值随着混合系数的变化规律有所不同: 在 M2-1 混合模型条件下,  $\delta^{13}C_1$  与  $\delta^{13}C_2$  两者不存在倒转, 混合气体中  $\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2$ , 但混合系数在 0.2~0.3 范围内, 混合气体中  $\delta^{13}C_2$  与  $\delta^{13}C_3$  出现轻微同位素倒转现象( $\delta^{13}C_2 > \delta^{13}C_3$ ),  $\delta^{13}C_2$  与  $\delta^{13}C_3$  差值小于 0.36‰, 随着混合系数的进一步增加, 又呈现正碳同位素系列(图 3b); 而在 M2-2 混合模型条件下, 在混合系数 0~1 范围内, 均不存在碳同位素倒转现象, 混合气体中  $\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2$ ,  $\delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3$  (图 3d)。

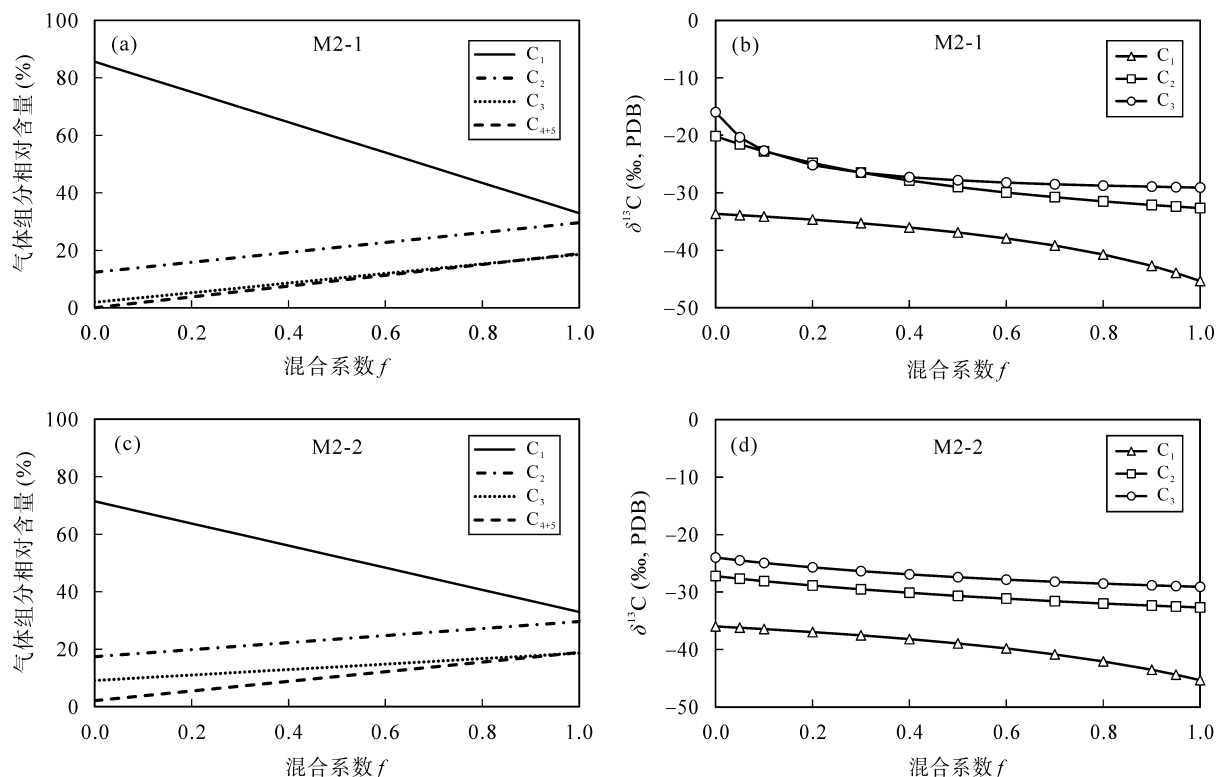


图 3 高成熟与低成熟天然气混合模型中(M2)混合气组分、碳同位素值随混合系数 *f* 的变化特征

Fig.3 Changes in gaseous hydrocarbon compositions and carbon isotopic values of the mixed gas (high-maturity gas and low-maturity gas) with an increasing mixing coefficient

### 2.2.3 高成熟与成熟天然气混合模型(M3)

该混合模型条件下选取了两组端元气混合: M3-1 组端元气对应成熟度分别为 2.00%和 1.10%, M3-2 组端元气对应成熟度分别为 2.00%和 1.35% (表 2)。混合结果表明, 该混合模型下, 混合气体组分变化与混合系数呈直线相关关系, 随着成熟气混入比例增加, 重烃气体(C<sub>2-5</sub>)含量增加, C<sub>1</sub> 含量降低(图 4a 和 4c), 与 M1、M2 模型中混合气组分变化规律相似。在 M3 混合模型中, 在混合系数 0~1 范围内, 均不存在碳同位素倒转现象, 混合气体中  $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2$ ,  $\delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3$  (图 4b、d)。

## 3 混合气碳同位素特征

对以上 6 种混合模型的研究表明, 同源不同成熟度天然气混合可导致天然气组分与碳同位素的改变, 并且混合的端元气成熟度差别越大, 对混合气的组分和碳同位素特征影响越明显(表 2, 图 2~4)。本研究 M1 和 M2-1 混合模型端元气的成熟度差别大, 端元组分成熟度的比值(A/B)均大于 2.5 (表 1), 随混合系数(*f*)的增加, 混合气体  $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1$  与  $\delta^{13}\text{C}_3 - \delta^{13}\text{C}_2$  的差值呈倒抛物线型, 呈现先减少、后增加的

规律, 直至与 B 气体的同位素值趋近(图 5); 该模型条件下, 混合气的  $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1$  均不存在倒转现象, 而在混合气中高成熟气占主导时(混合系数  $f < 0.5$ )  $\delta^{13}\text{C}_3 - \delta^{13}\text{C}_2$  发生倒转, 并且成熟度差异性越大, 倒转的程度越明显, 例如 M1-1 和 M1-2 模型的倒转程度显著大于 M2-1 模型(表 2, 图 5b)。本研究中 M2-2 和 M3 混合模型端元气的成熟度差别小, 端元组分成熟度的比值(A/B)均小于 2.5(表 1), 混合气中  $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1$  和  $\delta^{13}\text{C}_3 - \delta^{13}\text{C}_2$  均不存在倒转现象, 随混合系数 *f* 的增加, 混合气体  $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1$  与  $\delta^{13}\text{C}_3 - \delta^{13}\text{C}_2$  的差值分别轻微的增加和减小(图 5)。因此, 同源不同成熟度天然气混合时, 只有在端元组分成熟度差别大, 并且以高成熟度天然气为主导时, 混合气中  $\delta^{13}\text{C}_3$  与  $\delta^{13}\text{C}_2$  才可能发生倒转(表 2, 图 5b)。

此外, 本研究通过对不同热演化阶段天然气的混合配比, 获取了 6 种同源并且组分相似的混合天然气(表 3), 根据混合气成分特征分为两类: 第一类选取了 2 组端元气混合(M4), 两组混合气中 C<sub>1</sub> 含量在 80%左右, C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>、C<sub>4-5</sub> 很相近, 但它们的碳同位素差别明显,  $\delta^{13}\text{C}_1$ 、 $\delta^{13}\text{C}_2$  与  $\delta^{13}\text{C}_3$  的差值分别可达 1.47‰、2.49‰及 5.89‰ (表 3); 第二类选取了 4 组端元气混合(M5), 4 组混合气中 C<sub>1</sub> 含量在 60%左右,

C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>、C<sub>4-5</sub>也相近,但它们的碳同位素值存在显著的差别,δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub>变化范围为-38.15‰~-34.77‰、δ<sup>13</sup>C<sub>2</sub>变化范围为-31.26‰~-28.75‰,δ<sup>13</sup>C<sub>3</sub>变化范

围为-29.39‰~-26.37‰,这表明,同源不同成熟度天然气混合能够形成成分相似,但同位素值存在显著差异的混合天然气。

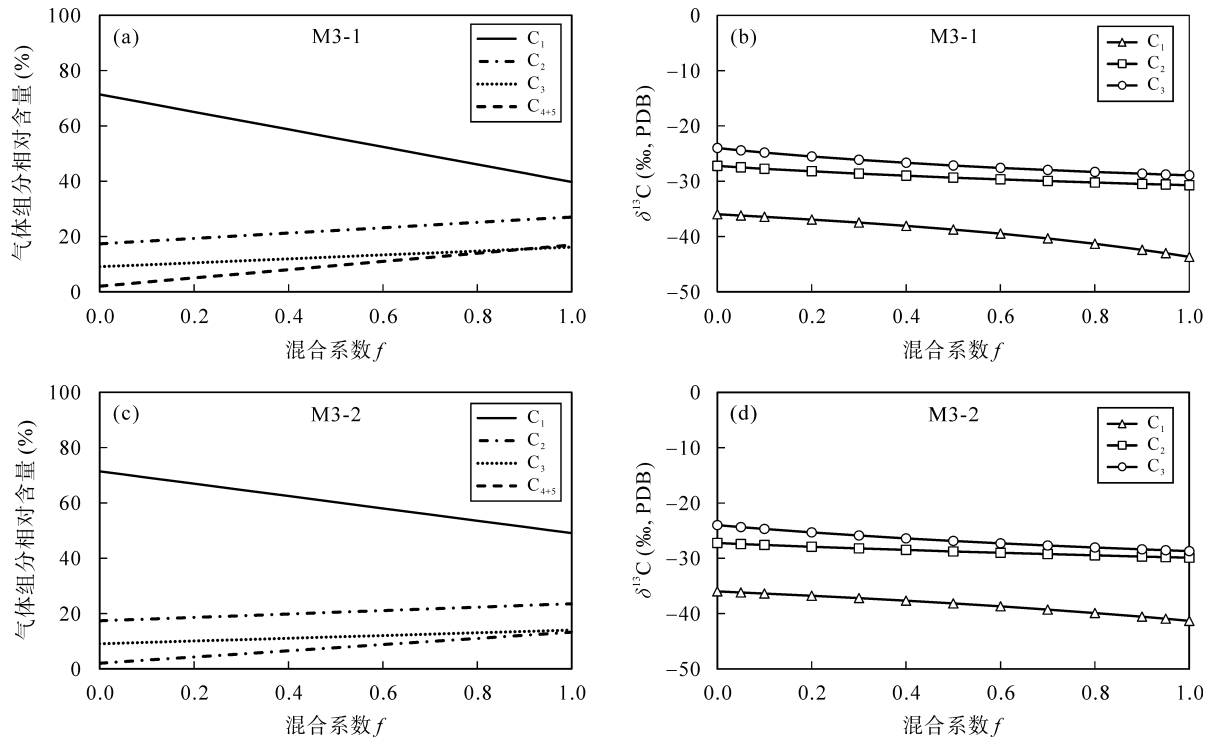


图4 高成熟与成熟天然气混合模型中(M3)混合气组分、碳同位素值随混合系数f的变化特征

Fig.4 Changes in gaseous hydrocarbon compositions and carbon isotopic values of the mixed gas (high-maturity gas and matured gas) with an increasing mixing coefficient

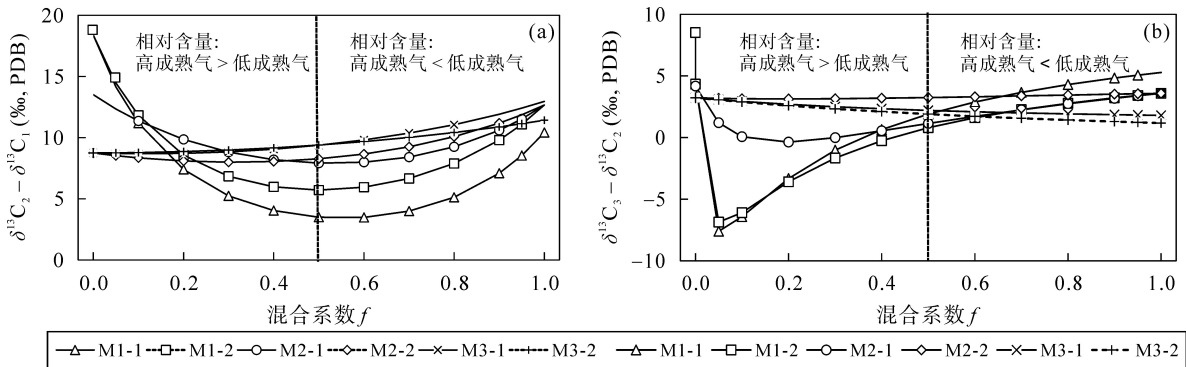


图5 同源不同成熟度气体混合模型对混合气体碳同位素特征的影响

Fig.5 Effects of the mixing of gases generated from the same source rock with different maturities on the mixture's carbon isotopic characteristics

表3 不同混合模型下气态烃组分和碳同位素特征

Table 3 The compositions and carbon isotopic values of mixed gaseous hydrocarbons in different mixing models

混合方式	端元组分 Easy R <sub>o</sub> (%)		混合系数 f	气态烃组分相对含量 (%)				气态烃组分碳同位素值 δ <sup>13</sup> C <sub>PDB</sub> (‰)			
	A	B		C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4+5</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	
M4	M4-1	3.00	0.72	0.80	80.60	10.16	4.64	4.60	-32.67	-25.27	-28.60
	M4-2	2.60	0.88	0.90	80.34	14.10	3.62	1.94	-34.14	-22.78	-22.71
M5	M5-1	3.00	0.72	0.50	60.34	16.72	11.09	11.86	-34.77	-31.26	-29.37
	M5-2	2.60	0.88	0.50	59.28	21.00	10.28	9.46	-36.91	-28.99	-27.84
	M5-3	2.00	1.10	0.70	59.88	21.06	11.95	7.11	-37.53	-29.53	-26.37
	M5-4	2.00	1.35	0.50	60.27	20.48	11.58	7.68	-38.15	-28.75	-26.85

以上研究表明, 相对于端元气体, 混合气体的  $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1$  与  $\delta^{13}\text{C}_3 - \delta^{13}\text{C}_2$  的差值变小, 但不会导致  $\delta^{13}\text{C}_1$  与  $\delta^{13}\text{C}_2$  倒转, 只有在某些特殊条件下, 如过成熟气混入少量低成熟气(表 2, 图 5b), 才可能导致  $\delta^{13}\text{C}_2$  与  $\delta^{13}\text{C}_3$  倒转, 但这种混合模型在实际地质条件下很难形成, 主要有两方面原因: 一是对于单一气源的天然气藏, 其源岩的成熟度很难存在这么大的差别, 即从低成熟度阶段( $0.6\% \leq R_o < 1\%$ )跨度到过成熟度阶段( $R_o \geq 3\%$ ); 另外, 烃源岩在低成熟阶段生成的天然气数量很少<sup>[26,34]</sup>, 气态烃( $\text{C}_{1-5}$ )转化率在 15%以下, 在该种条件下, 烃源层中天然气是否能够发生有效的运聚, 也是值得考虑的因素。在地质条件下, 天然气藏中气态烃碳同位素倒转的影响因素很多, 本研究认为只是同源不同成熟度天然气的混合一般不会造成天然气碳同位素的倒转。在实际判识天然气藏中的气源问题时, 除了充分应用天然气成分与碳同位素数据外, 还应当结合天然气形成与聚集的地质地球化学条件, 才能获取更为客观、可靠的评价结果。

## 4 结 论

(1) 在热模拟实验所达到的成熟度范围内( $\text{Easy } R_o: 0.72\% \sim 4.60\%$ )生成的天然气均呈现正碳同位素序列,  $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1$  差值较大,  $\delta^{13}\text{C}_3 - \delta^{13}\text{C}_2$  差值较小, 分别介于  $8.80\% \sim 19.95\%$  与  $1.18\% \sim 5.28\%$  之间, 并且随着成熟度增加, 这两个差值呈现先减小、后增加的规律。

(2) 同源不同成熟度天然气混合可导致天然气组分与碳同位素特征的改变, 并且端元气体的成熟度差别越大, 混合气组分与碳同位素的特征随混合系数的变化越明显。

(3) 地质条件下, 只是同源不同成熟度天然气混合, 一般不会导致  $\delta^{13}\text{C}_1$  与  $\delta^{13}\text{C}_2$  倒转, 只有在某些特殊条件下, 如过成熟的天然气藏中混入少量同源的成熟天然气才可能导致天然气中的  $\delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$ 。

### 参考文献(References):

- [1] 戴金星. 天然气碳氢同位素特征和各类天然气鉴别[J]. 天然气地球科学, 1993, 4(2/3): 1-40.  
Dai Jin-xing. Characterization of carbon and hydrogen isotopes of natural gases and their origin identification [J]. Nat Gas Sci, 1993, 4(2/3): 1-40 (in Chinese with English abstract).
- [2] 戴金星, 夏新宇, 秦胜飞, 赵靖舟. 中国有机烷烃气碳同位素系列倒转的成因[J]. 石油与天然气地质, 2003, 24(1): 3-6.  
Dai Jin-xing, Xia Xin-yu, Qin Sheng-fei, Zhao Jing-zhou. Origin of carbon isotope reverse of gaseous hydrocarbons of natural gas in China [J]. Oil Gas Geol, 2003, 24(1): 3-6 (in Chinese with English abstract).
- [3] 戴金星, 倪云燕, 胡国艺, 黄土鹏, 廖凤蓉, 于聪, 龚德瑜, 吴伟. 中国致密砂岩大气田的稳定氢同位素组成特征[J]. 中国科学: 地球科学, 2014, 4(44): 563-578.  
Dai Jinxing, Ni Yunyan, Hu Guoyi, Huang Shipeng, Liao Fengrong, Yu Cong, Gong Deyu, Wu Wei. Stable carbon and hydrogen isotopes of gases from the large tight gas fields in China [J]. Sci China Earth Sci, 2014, 4(44): 563-578 (in Chinese with English abstract).
- [4] Jenden P D, Drazan D J, Kaplan I R. Mixing of the thermogenic natural gases in northern Appalachian basin [J]. AAPG Bulletin, 1993, 77(6): 980-998.
- [5] 郭占谦, 王先彬. 松辽盆地非生物成因气的探讨[J]. 中国科学(B 辑), 1994, 14(3): 303-309.  
Guo Zhanqian, Wang Xianbin. Discussion on formation of non-organic origin natural gas in Songliao Basin [J]. Sci China (B) [J]. 1994, 14(3): 303-309 (in Chinese with English abstract).
- [6] 戴金星, 石昕, 卫延召. 无机成因油气论和无机成因的气田(藏)概论[J]. 石油学报, 2001, 22(6): 5-10.  
Dai Jin-xing, Shi Xin, Wei Yan-zhao. A general discussion on inorganic origin petroleum and natural gas field (pool) [J]. Acta Pet Sinica, 2001, 22 (6): 5-10 (in Chinese with English abstract).
- [7] 侯启军, 杨玉峰. 松辽盆地无机成因天然气及勘探方向探讨[J]. 天然气工业, 2002, 22(3): 5-10.  
Hou Qi-jun, Yang Yu-feng. Inorganic origin natural gas and exploration direction of Songliao Basin [J]. Nat Gas Ind, 2002, 22(3): 5-10 (in Chinese with English abstract).
- [8] 张义纲. 天然气的生成聚集和保存[M]. 南京: 河海大学出版社, 1991.  
Zhang Yi-gang. Formation, Accumulation and Preservation of Natural Gas [M]. Nanjing: Hehai University Press, 1991 (in Chinese).
- [9] 陶庆才, 陈文正. 四川盆地天然气成因类型判别与气源探讨[J]. 天然气工业, 1989, 9(2): 1-6.  
Tao Qing-cai, Chen Wen-zheng. Identification of origin types and discussion of gas sources of natural gas in the Sichuan Basin [J]. Nat Gas Ind, 1989, 9(2): 1-6 (in Chinese with English abstract).
- [10] 戴金星, 夏新宇, 卫延召, 陶士振. 四川盆地天然气的碳同位素特征[J]. 石油实验地质, 2001, 23(2): 115-123.  
Dai Jin-xing, Xia Xin-yu, Wei Yan-zhao, Tao Shi-zhen. Carbon isotopic characteristics of natural gas in the Sichuan Basin [J]. Pet Exp Geol, 2001, 23(2): 115-123 (in Chinese with English abstract).
- [11] Zumberge J E, Ferworm K A, Curtis J B. Gas character anomalies found in highly productive shale gas wells [J]. Geochim Cosmochim Acta Suppl, 2009, 73(13): 1539.
- [12] Zumberge J, Ferworm K, Brown S. Isotopic reversal ('roll-over') in shale gases produced from the Mississippian Barnett



- and Fayetteville formations [J]. *Mar Pet Geol*, 2012, 31(1): 43–52.
- [13] Burruss R C, Laughrey C D. Carbon and hydrogen isotopic reversals in deep basin gas: Evidence for limits to the stability of hydrocarbons [J]. *Org Geochem*, 2010, 41(12): 1285–1296.
- [14] Tilley B, McLellan S, Hiebert S, Quartero B, Veilleux B, Muehlenbachs K. Gas isotope reversals in fractured gas reservoirs of the western Canadian Foothills: Mature shale gases in disguise [J]. *AAPG Bulletin*, 2011, 95(8): 1399–1422.
- [15] 吴伟, 房忱琛, 董大忠, 刘丹. 页岩气地球化学异常与气源识别[J]. *石油学报*, 2015, 36(11): 1332–1340, 1366.  
Wu Wei, Fang Chen-chen, Dong Da-zhong, Liu Dan. Shale gas geochemical anomalies and gas source identification [J]. *Acta Pet Sinica*, 2015, 36(11): 1332–1340, 1366 (in Chinese with English abstract).
- [16] 贺聪, 吉利明, 苏奥, 吴远东, 张明震. 天然气组分碳同位素倒转成因分析及地质应用[J]. *特种油气藏*, 2016, 23(4): 14–19.  
He Cong, Ji Li-ming, Su Ao, Wu Yuan-dong, Zhang Ming-zhen. Genesis analysis and geological application of gas component carbon isotope reversal [J]. *Spec Oil Gas Reser*, 2016, 23(4): 14–19 (in Chinese with English abstract).
- [17] Xia X Y, Tang Y C. Isotope fractionation of methane during natural gas flow with coupled diffusion and adsorption/desorption [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2012, 77: 489–503.
- [18] 盖海峰, 肖贤明. 页岩气碳同位素倒转: 机理与应用[J]. *煤炭学报*, 2013, 38(5): 827–833.  
Gai Hai-feng, Xiao Xian-ming. Mechanism and application of carbon isotope reversal of shale gas [J]. *J China Coal Soc*, 2013, 38(5): 827–833 (in Chinese with English abstract).
- [19] 吴伟, 黄土鹏, 胡国艺, 龚德瑜. 威远地区页岩气与常规天然气地球化学特征对比[J]. *天然气地球科学*, 2014, 25(12): 1994–2002.  
Wu Wei, Huang Shi-peng, Hu Guo-yi, Gong De-yu. A comparison between shale gas and conventional gas on geochemical characteristics in Weiyuan area [J]. *Nat Gas Geosci*, 2014, 25(12): 1994–2002.
- [20] 韩元红, 范明, 申宝剑, 俞俊杰, 杨振恒, 钱门辉. 富有机质页岩解吸气地球化学特征及其指示意义[J]. *天然气地球科学*, 2017, 28(7): 1065–1071.  
Han Yuan-hong, Fan Ming, Shen Bao-jian, Yu Ling-jie, Yang Zhen-heng, Qian Men-hui. The geochemical characteristics and significance of the desorption gas in organic-enriched shale [J]. *Nat Gas Geosci*, 2017, 28(7): 1065–1071 (in Chinese with English abstract).
- [21] Dai J X, Xia X Y, Qin S F, Zhao J Z. Origins of partially reversed alkane delta C-13 values for biogenic gases in China [J]. *Org Geochem*, 2004, 35(4): 405–411.
- [22] Tang Y, Perry J K, Jenden P D, Schoell M. Mathematical modeling of stable carbon isotope ratios in natural gases [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64(15): 2673–2687.
- [23] Schimmelmann A, Sessions A L, Mastalerz M. Hydrogen isotopic composition (D/H) of organic matter during diagenesis and thermal maturation [J]. *Ann Rev Earth Planet Sci*, 2006, 34: 501–533.
- [24] 戴金星. 天然气中烷烃气碳同位素研究的意义[J]. *天然气工业*, 2011, 31(12): 1–6.  
Dai Jin-xing. Significance of the study on carbon isotopes of alkane gases [J]. *Nat Gas Ind*, 2011, 31(12): 1–6 (in Chinese with English abstract).
- [25] GB/T 19144—2010. 沉积岩中干酪根分离方法[S]. 中华人民共和国国家标准, 2010: 1–7.  
GB/T 19144—2010. Isolation method for kerogen from sedimentary rock [S]. Standardization Administration of the People's Republic of China, 2010: 1–7 (in Chinese).
- [26] Xiao X M, Xiong M, Tian H, Wilkins R W T, Huang B J, Tang Y C. Determination of source area of the Ya13-1 gas pool in the Qiongdongnan Basin, South China Sea [J]. *Org Geochem*, 2006, 37(9): 990–1002.
- [27] Tian H, Xiao X M, Wilkins R W T, Li X Q, Gan H J. Gas sources of the YN2 gas pool in the Tarim Basin – Evidence from gas generation and methane carbon isotope fractionation kinetics of source rocks and crude oils [J]. *Mar Pet Geol*, 2007, 24(1): 29–41.
- [28] Gai H F, Xiao X M, Peng C G, Tian H, Fu J M. Gas generation of shale organic matter with different contents of residual oil based on a pyrolysis experiment [J]. *Org Geochem*, 2015, 78: 69–78.
- [29] GeolsoChem Corporation. GOR-ISOTOPE, Version 1.48 [CP]. California: Research Center of Petroleum Energy and Environment, California Institute of Technology, USA, 2003.
- [30] Xiao X M, Li N H, Gan H J, Tian H, Huang B J, Tang Y C. Tracing of deeply-buried source rock: A case study of the WC9-2 petroleum pool in the Pearl River Mouth Basin, South China Sea [J]. *Mar Pet Geol*, 2009, 26(8): 1365–1378.
- [31] 曾庆辉. 混源气的组分与碳同位素特征研究[J]. *石油天然气学报*, 2010, 32(6): 1–5.  
Zeng Qing-hui. Characteristics of chemical and isotopic compositions of natural gas with a mixed source [J]. *J Oil Gas Technol*, 2010, 32(6): 1–5 (in Chinese with English abstract).
- [32] 张文正. 有机质碳同位素的成熟分馏作用及地质意义[J]. *石油实验地质*, 1989, 11(2): 177–183.  
Zhang Wen-zheng. Fractionation of carbon isotopes of organic matter and its geological significance [J]. *Pet Geol Exp*, 1989, 11(2): 177–183 (in Chinese with English abstract).
- [33] Tian H, Xiao X M, Wilkins R W T, Tang Y C. New insight into the volume and pressure changes during the thermal cracking of oil to gas in reservoirs: Implications for the in-situ accumulation of gas cracked from oils [J]. *AAPG Bulletin*, 2008, 92(2): 181–200.
- [34] 刘洪营, 刘德汉, 肖贤明. 胶莱盆地莱阳凹陷莱阳组烃源岩生烃史研究[J]. *天然气地球科学*, 2007, 18(5): 751–756.  
Liu Hong-ying, Liu De-han, Xiao Xian-ming. Hydrocarbon generation history of source rock in Laiyang Formation from Laiyang Depression of the Jiaolai Basin [J]. *Nat Gas Geosci*, 2007, 18(5): 751–756 (in Chinese with English abstract).