油气同位素地球化学研究现状与进展

刘文汇[1)]，王杰[1)]，腾格尔[1)]，陶成[1)]，卢龙飞[1)]，胡广[1)]，罗厚勇[1)]，赵恒[2)]
1）中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所，江苏，无锡，214151
2）中科院地质与地球物理研究所兰州油气资源研究中心，甘肃，兰州，730000

油气同位素地球化学是油气地球化学研究最为活跃的学科，随着基础理论和分析技术方法的不断发展创新，尤其以天然气稳定同位素（C、H、S等）和稀有气体（He、Ne、Ar等）及其同位素为代表的油气同位素地球化学在油气母质类型、成因判识及成烃、成藏过程示踪等方面起到至关重要的作用（刘文汇等，2001，2007，2013a，2013b）。

1 油气演化中的同位素效应

由于不同形式烃源在成烃过程中， 其地球化学特征变化具有一定的规律性， 为气源对比和不同形式烃源的亲缘关系追溯提供了线索和手段（刘文汇等，2010，2012a，2012b；胡广等，2014）。油气中的碳、氢同位素组成主要取决于成气母质类型(同位素继承效应)、源岩中有机质热演化程度(热动力学分馏)以及天然气的聚集、混合和后生改造。不同形式烃源在成烃过程中含碳物质的碳同位素组成通常具有一定的母质继承性和热力学分馏效应，这为运用稳定碳、氢同位素进行油气形成与成藏过程的示踪提供了重要线索和手段。根据母质继承效应、同位素分馏效应以及同位素累积效应， 初步构建了以稳定同位素组成为基础，以组分、生物标志化合物、轻烃、非烃气体和稀有气体同位素、微量元素为重要手段的不同形式烃源转化成烃过程的示踪指标体系框架，特别在固-固(液)和气-源对比方面取得重要进展（刘文汇等，2007）。

1.1 常规气稳定同位素

1.1.1 继承效应

作为气源岩中的有机质，由于沉积环境的不同，其原始物质的稳定同位素具有明显差别，油气生成过程中原油与干酪根之间碳同位素具有继承效应，是用天然气同位素组成判别源岩类型的理论基础。

研究发现不同成烃生物组成的烃源岩干酪根碳同位素明显不同，且不同层位烃源岩均具有相似的规律，即以底栖藻为主的烃源岩干酪根碳同位素普遍轻于以浮游藻为主的烃源岩（胡广等，2014）。通过成烃生物-有机质丰度-干酪根碳同位素的内在联系，揭示了塔里木盆地海相油气主要是早古生界的浮游藻类成烃生物组合的贡献（胡广等，2014）。

而煤型气和油型气也分别反映出腐殖型和腐泥型有机质的碳、氢同位素特点，从而可以判定天然气的母质类型，在相同演化阶段范围，煤型气比油型气的乙烷碳同位素组成偏重。

天然气中硫同位素的继承效应主要与裂解期TSR时参与反应的含硫流体硫同位素组成有关。

天然气的氢同位素组成主要取决于源岩沉积水体的盐度，气态烃的氢同位素首先受控于母质沉积环境，其次是成熟度的影响（刘文汇等，2007）。在成熟度相似的条件下，海相源岩生成的甲烷氢同位素组成较重，湖相淡水源岩生成的甲烷氢同位素组成较轻， 半咸水湖相源岩生成的甲烷氢同位素组成介于上述两者之间（刘文汇等，2007）。

1.1.2 分馏效应

研究油气的同位素分馏效应可以分析油气形成过程中稳定同位素的演化规律，能够把同位素演化与盆地的热史、埋藏史有效地联为一体，为成藏过程的恢复提供手段与方法。

利用地层孔隙热压模拟实验仪对不同类型烃源岩生烃模拟并对其产物同位素演化规律进行研究发现，不同类型烃源产物甲烷碳同位素组成随热模拟温度增高具有先变轻后变重的特点，但不会重

注：本文为国家重点基础研究发展计划（973）项目（编号：2012CB214801）资助的成果。
收稿日期：2015-09-02；改回日期：2015-09-16；责任编辑：费红彩。
作者简介：刘文汇，男，1957 年生。博士，教授，主要从事天然气地质及油气地球化学方面的研究。Email：whliu.syky@sinopec.com

于其烃源的碳同位素组成；乙烷等碳同位素组成也随着热模拟温度增高逐渐变重，演化至生烃高峰时碳同位素组成接近于其烃源的碳同位素组成，可以示踪其烃源（王杰等，2011）。不同类型干酪根与可溶有机质CO_2组分和同位素组成演化规律有明显不同，可溶有机质形成的CO_2和甲烷之间同位素分馏程度比不同类型干酪根要大（王杰等，2011）。当演化至高-过成熟阶段，乙烷等重烃 δ^{13}C组成会重于其烃源的碳同位素组成，往往会显示出类似煤型气重烃气碳同位素组成偏重的特征，故不能简单地用重烃碳同位素组成判断天然气母质类型。在不同类型烃源生烃过程中，干酪根和液态烃碳同位素组成主要受母质类型控制，继承效应强，同位素分馏程度较小，具有很好的示踪意义，可以用于油源对比和烃源示踪研究。

1.1.3 混合效应

当烷烃气的δ^{13}C值不按正、负碳同位素系列规律排列出现混乱时，谓之碳同位素系列倒转。致使倒转的原因有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；地温增高；排烃过程或扩散过程造成的同位素分馏；与水发生一些特殊的氧化还原反应；烷烃气中某一或某些组分被细菌氧化（戴金星等，2003，2005， 2008， 2010；刘文汇等，2013；盖海峰等，2013；曹春辉等，2015）。倒转可由其中一种原因，也可由两种或更多种原因所致。

1.2 非常规天然气稳定同位素（非常规气富集程度）

近期的研究发现页岩气的高含气量段与碳同位素的倒转之间有紧密联系，北美页岩气及中国四川焦石坝发现的高产页岩气井烷烃气碳同位素普遍发生倒转，且与页岩气井的产量有一定的正相关性（戴金星等，2010，2011；印峰等，2013；郭彤楼等，2014；吴伟等，2014；曹春辉等，2015；高波，2015）。在勘探过程中，现场解析是确定页岩含气量最为直接有效的方法，同时也发现了解析气烷烃气碳同位素随解析时间增加逐渐变重的现象，且变重的速率和程度与岩芯含气量、TOC有良好的正相关性，对于某一时刻的解析气，烷烃气碳同位素也出现了明显的倒转。综上所述，页岩气碳同位素倒转可以在指示页岩含气性和保存条件方面有较好的应用前景。

2 油气成藏演化中的同位素定年研究

在烃源对比中，时间因素主要解决烃源岩的沉积时间、油气形成和充注时间以及成藏时间，而确定关键时间除地质综合分析外，具有年代效应的放射性同位素特征研究是最主要的方式，无论是K-^{40}Ar、U/Th-^{4}He，还是 Re-Os 同位素测年等方法均与时间有关。

2.1 气源岩年龄

稀有气体由于其特殊的化学性质可以为气源对比提供很有用信息，氦、氩同位素组成是目前较为常用的示踪和定年指标（刘文汇和徐永昌，1993），依据沉积源岩中氩同位素得出气源岩时代的定年模型公式适用于以碎屑岩（K≥2.64%）为主的烃源岩年龄估算。基于我国海相层系碳酸盐岩地层K丰度较低的特点，利用天然气中^{40}Ar含量与源岩储层放射性元素40 K含量以及储层物性参数等的关系建立了多参数拟合海相气源岩时代^{40}Ar定年数学模型公式（王杰等，2010），并在威远气田、普光气田、元坝气田等气源岩时代研究中得到了很好的应用。

2.2 油气形成时间

Re-Os同位素测年方法是油气成藏年代学中近年来在国际上的研究前沿和热点，其优点是Re、Os在有机质中长期稳定保存且可以对固体沥青、原油、油砂进行直接定年，获得与油气成藏相关的油气生成、运移等年龄信息（Selby et al.，2007；Yamashita et al.，2007；刘文汇等，2013）。利用Re-Os同位素等时线测年法对川西矿山梁下寒武统沥青矿进行定年研究，研究表明油气生成约在544～584 Ma左右，对应于新元古代晚震旦世，反映其可能来源于陡山沱组优质烃源岩。

2.3 油气充注时间

利用碎屑岩储层中含钾黏土矿物（主要是自生伊利石）在油气充注后抑制生长而启动 K-Ar 年龄时钟特点，可以用自生含钾矿物确定油气充注时间。K-Ar 同位素法从研究烃类流体入手对油气成藏期进行研究，该方法要求储层中必须有充分发育的伊利石成岩作用。当系统流体含量很低时（如油气侵入情况下），伊利石化过程停止，因此可以利用伊利石的形成年龄来确定成藏年龄。虽然有学者对该方法的理论基础—油气注入储层导致储层中的伊利石停止生长提出质疑（Karlsen et al., 1993），但

该定年技术已成功解决了北海油田、塔中油田等成藏时间（Lee et al., 1985；Hamilton et al., 1989；罗修泉，2007）。

2.4 油气藏调整时间

油气成藏调整时间可以通过U-Th/He定年方法获得，其原理为含 U-Th 放射性元素矿物在一定温度点使 He 进入封闭体系进而启动地质定年时钟，该方法能够确定含油气盆地构造抬升时间，是确定成藏调整时间的重要手段（Farley，1996）。目前（U-Th）/He 定年作为一种严格、定量技术在成藏过程反演等方面具有不可替代的优越性（Reiners et al.，2002；House et al.，2002；Qin Jianzhong et al.，2008），为利用含油气盆地抬升时间和过程来反演油气藏调整年龄提供了一条新的途径。

2.5 油气成藏定型时间

储集层中油气大规模充注形成油气藏，并在后期的调整改造中保持稳定，此时 He 能在其中不断累积，即定年时钟开启，基于此建立了海相天然气藏 4He 成藏年龄估算模型，该模型定年地质意义为油气大规模充注后油气藏形成并保持稳定的地质时间，为天然气的成藏定年提供了新指标。运用 4He 成藏定年模型在普光气田和元坝气田长兴组天然气的成藏年龄研究中均得到了很好的应用。

3 结语

同位素地球化学在油气科学研究和生产实践当中都有着广泛的应用，利用轻稳定同位素及稀有气体同位素的继承效应、分馏效应和混合效应在油气母质类型、成因的判识及成烃、成藏过程示踪、非常规气富集程度等方面起到至关重要的作用，而具有年代效应的放射性同位素是解决烃源岩的沉积时间、油气形成和充注时间以及成藏时间的重要手段。我们相信随着基础理论和分析技术的不断发展，同位素地球化学在油气研究勘探领域将有着更加广阔的前景。

参 考 文 献 / References

曹春辉，张铭杰，汤庆艳，吕宗刚. 2015. 威远—长宁地区页岩气碳同位素倒转特征及意义. 吉林大学学报(地球科学版)，45(S1):905～906.

戴金星，李剑，罗霞，张文正，胡国艺，马成华，郭建民，葛守国. 2005. 鄂尔多斯盆地大气田的烷烃气碳同位素组成特征及其气源对比.石油学报，26(1): 18～26.

戴金星，倪云燕，黄士鹏. 2010. 四川盆地黄龙组烷烃气碳同位素倒转成因的探讨.石油学报，31(5): 710～717.

戴金星，倪云燕，李剑，胡国艺，朱光有. 2008. 塔里木盆地和准噶尔盆地烷烃气碳同位素类型及其意义.新疆石油地质，29(4): 403～410.

戴金星，夏新宇，秦胜飞，赵靖舟. 2003. 中国有机烷烃气碳同位素系列倒转的成因.石油与天然气地质，24(1):1～6+11.

戴金星. 2011. 天然气中烷烃气碳同位素研究的意义.天然气工业，31(12): 1～6+123.

盖海峰，肖贤明. 2013. 页岩气碳同位素倒转:机理与应用.煤炭学报，38(5): 827～833.

高波. 2015. 四川盆地龙马溪组页岩气地球化学特征及其地质意义.天然气地球科学，26(6): 1173～1182.

郭彤楼，张汉荣. 2014. 四川盆地焦石坝页岩气田形成与富集高产模式. 石油勘探与开发，41(1): 28～36.

胡广，刘文汇，腾格尔，陈强路，谢小敏，王杰，卢龙飞，申宝剑.2014. 塔里木盆地下寒武统泥质烃源岩成烃生物组合的构造-沉积环境控制因素.石油与天然气地质，35(5): 685～695.

刘文汇，陈孟晋，关平，郑建京，金强，李剑，王万春，胡国艺， 夏燕青， 张殿伟.2007.天然气成藏过程的三元地球化学示踪体系.中国科学(D 辑:地球科学)，37(7): 908～915.

刘文汇， 孙明良， 徐永昌.2001.鄂尔多斯盆地天然气稀有气体同位素特征及气源示踪.科学通报，22: 1902～1905.

刘文汇，王杰，陶成，胡广，卢龙飞，王萍. 2013. 中国海相层系油气成藏年代学.天然气地球科学，24(2): 199～209.

刘文汇，王杰，腾格尔，秦建中，饶丹，陶成，卢龙飞. 2012. 中国海相层系多元生烃及其示踪技术.石油学报，33(S1):115-125.

刘文汇，王杰，腾格尔，秦建中，郑伦举. 2012. 南方海相不同类型烃源生烃模拟气态烃碳同位素变化规律及成因判识指标. 中国科学: 地球科学，42(7): 973～982.

刘文汇，王杰，腾格尔，张殿伟，饶丹，陶成. 2010. 中国南方海相层系天然气烃源新认识及其示踪体系.石油与天然气地质，31(06): 819～825.

刘文汇，王晓锋，腾格尔，张殿伟，王杰，陶成，张中宁，卢龙飞. 2013. 中国近十年天然气示踪地球化学研究进展.矿物岩石地球化学通报，32(3): 279～289.

刘文汇，徐永昌. 1993. 天然气中氦、氩同位素组成特征.科学通报，38(9): 818-821.

王杰，刘文汇，陶成，秦建中，腾格尔. 2010. 天然气藏二元混源比例定量判识探讨及气源岩 40Ar 年龄模型.天然气地球科学，21(1): 125～131.

王杰，刘文汇，腾格尔，秦建中，郑伦举. 2011. 南方海相层系不同类型烃源(岩)生烃模拟实验及其产物同位素演化规律. 天然气地球科学，22(4): 684～691.

吴伟，黄士鹏，胡国艺，龚德瑜. 2014. 威远地区页岩气与常规天然气地球化学特征对比. 天然气地球科学，25(12): 1994～2002.

印峰，刘若冰，王威，张耀祖，潘磊. 2013. 四川盆地元坝气田须家河组致密砂岩气地球化学特征及气源分析. 天然气地球科学，24(3): 621～627.

张有瑜，Horst Zwingmann，刘可禹，罗修泉. 2007. 塔中隆起志留系沥青砂岩油气储层自生伊利石 K-Ar 同位素测年研究与成藏年代探讨. 石油与天然气地质，28(2): 166～174.

Farley K A， Silver L T. 1996. The effects of long alpha stopping distance on (U-Th)/He ages.Geochimica et Cosmochimica Acta，60(21): 4223～4229.

Lee M，Savin S M. 1985. K-Ar dating of time of gas emplacement in Rotliegendes sandstone, Netherlands. AAPG Bulletin, 69(9): 1381～1385.

Hamilton P J， Fallick A E. 1989. K-Ar dating of illite in hydrocarbon reservoirs.Clay Minerals，24(2): 215~231.

House. MA， Kohn B P， Farley K A, Raza A. 2002. Evaluating thermal history models for the Otway Basin， southeastern Australia， using U-Th/He and fission-track data from borehole apatites.Tectonophysics，349(1~4): 277~295.

Kalsen D A, Nedkvitne T, Larter S R, Bjorlykke K. 1993. Hydrocarbon composition of authigenic inclusions: application to elucidation of petroleum reservoir filling history. Geochimica et Comochimica Acta，57(15): 3641~3659.

Reiners P W， Hickes H J. 2002. Helium diffusion and （U-Th）/He thermochronometry of zircon: Initial results from Fish Canyon Tuff and Gold Butte. Tectonophysics，349(1~4): 297~308.

Qin Jianzhong. Wang Jie, Qiu Nansheng. 2008. Evidence of thermal evolution history of northeast Sichuan Basin—（U-Th）/He Low temperature thermochronometry of apatite and zircon.Journal of China University of Geosciences, 19(6): 591～601.

Selby D, Fowler M G. 2007. Re-Os elemental and isotopic systematics in crude oils.Geochimica et Cosmochimica Acta, 71(2): 378～386.

Yamashita.Yoshiro, Takahashi Y, Haba Hiromitsu, Enomoto.Shuichi，Shimizu.Hiroshi. 2007. Composition of reductive accumulation of Re and Os in seawater-sediment system. Geochimica et Cosmochimica Acta，71(14): 3458～3475.