

# 石油稳定同位素地球化学新进展

廖永胜

(胜利石油管理局地质科学研究所)

**[摘要]**本文简述了我国氢、碳、氧稳定同位素标准物质的研究情况和有机质稳定同位素分析技术的进展,总结了我国有机氢、碳稳定同位素研究中的一些重要方面。煤和干酪根碳同位素组成的变化主要是与其类型和沉积环境有关,而与其热演化阶段无关。根据氯仿 A、原油及其族组分碳同位素相似性进行油源对比是一种好方法。应用天然气组分的氢、碳同位素能有效地判识天然气的成因类型、成熟度和进行油气源岩对比。应用碳同位素数据还能判识地表油气化探烃气异常的成因和来源,但在实际应用时需注意气态烃可能遭受生物降解作用碳同位素分馏的影响。

**关键词** 石油 稳定同位素 地球化学 进展

## 一、引 言

石油稳定同位素在地球化学研究中占有重要的地位,碳同位素已被当作一种守恒的示踪同位素而加以应用,氢同位素的研究也取得很大进展。本文主要总结我国 1980 年以来的进展情况,并仅讨论氢和碳两种元素的稳定同位素。干酪根和原油中的同位素研究主要用于油源对比,天然气的同位素研究主要用于鉴别天然气的成因类型、成熟度和油气源对比。

## 二、标准样研制和实验技术

### 1. 标准样

稳定同位素<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C 和 D/H 的比值与标准样偏差的千分数用符号 δ 表示:

$$\delta = \frac{R_{\text{样品}} - R_{\text{标准}}}{R_{\text{标准}}} \times 1000\text{‰}$$

式中的 R 是有关元素的同位素比值。质谱准确测量同位素的先决条件是要有准确值的同位素标准样,国际正式通过的碳、氧同位素标准物是 PDB,氢同位素标准物是 SMOW。为适应我国稳定同位素研究发展的要求,经过全国各稳定同位素实验室十几年的共同努力,

1992 年 7 月 14 日收

终于在 1990 年研制成功适用于有机和无机物质碳、氧同位素分析的国家一级标准物质 4 种,见表 1。

表 1 国家一级碳氧同位素标准物质

标准物质 编 号	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} \%$		$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}} \%$	
	标准值	标准偏差 (S)	标准值	标准偏差 (S)
GBW00405	0.57	0.03	-8.49	0.14
GBW00406	-10.85	0.03	-12.40	0.15
GBW00407	-22.43	0.07		
GBW00408	-36.91	0.10		

由北京大学化学系和胜利石油管理局地质科学研究所共同研制成功国家级氢、氧同位素标准水样两个系列共 11 种,达到国际水平。这样细分的适用于自然界各种物质中氢、氧同位素分析的系列标准物质,国外也无先例,见表 2 和表 3。

表 2 国家一级氢、氧同位素标准物质

标准物质 编 号	$\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}} (\text{‰})$		$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}} (\text{‰})$	
	标准值	标准偏差 (S)	标准值	标准偏差 (S)
GBW 04401	-0.4	1.0	0.32	0.19
GBW 04402	-64.8	1.1	-8.79	0.14
GBW 04403	-189.1	1.1	-24.52	0.20
GBW 04404	-428.3	1.2	-55.16	0.24

表 3 国家二级氢同位素标准物质

标准物质 编 号	$\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}} \text{‰}$		编 号	$\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}} \text{‰}$	
	标准值	标准偏差 (S)		标准值	标准偏差 (S)
GBW(E)040001	-0.2	1.5	GBW(E)040005	-201.4	2.0
GBW(E)040002	-48.3	1.4	GBW(E)040006	-299.7	1.4
GBW(E)040003	-98.5	0.9	GBW(E)040007	-403.9	1.9
GBW(E)040004	-151.3	1.9			

## 2. 实验技术

有机质稳定同位素实验技术水平的高低,是制约石油同位素地球化学发展的决定性因素。七十年代以前,我国仅能分析氟仿 A、原油和天然气总碳的碳同位素。七十年代以来,可将氟仿 A 和原油分离出烷烃、芳烃、非烃、沥青质,分别测定其碳同位素组成;四川

石油管理局地质研究院陈文正等首先采用体积色谱法分离天然气中甲烷、乙烷等进行碳同位素分析。八十年代,石油稳定同位素实验技术水平迅速提高,各实验室逐步掌握了气相色谱法分离制样技术,制备甲烷至乙烷单组分的氢、碳同位素样品供质谱仪测定。进入九十年代,有的实验室在微量和低浓度天然气组分碳同位素分析技术上达到国际水平。胜利石油管理局地质科学研究所李钜源等(1991)能分析气样中甲烷浓度低到0.002%的甲烷碳同位素样品,天然气各微量组分反应生成CO<sub>2</sub>气的量达到10 $\mu$ l以上(STP),其碳同位素分析的精密度和准确度均优于1.0%。还有,长庆石油勘探局勘探开发研究院张文正等(1992)<sup>[1]</sup>实现了色谱仪与同位素质谱仪联机分析石油烃单体系列和正构烷烃系列分子碳同位素组成,这一项实验技术及其同位素资料在石油地球化学中的应用,将会在我国迅速发展。

### 三、煤、干酪根、氯仿 A 和原油同位素组成特征与应用

#### 1. 煤和干酪根的同位素组成特征与应用

##### (1) 煤的同位素组成特征

图1(A)103块腐植煤样采自我国11个省,包括了褐煤到无烟煤各煤阶,埋深4515m直到地表露头,时代从石炭纪到第三纪,煤的 $\delta^{13}\text{C} = -27.6 \sim -21.5\%$ ,平均为 $-24.3\%$ ,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值与煤化程度和地质年代关系不大。图1(B)属于藻类物质,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值的频率分布与腐植煤的分布范围不同;图1(C)的沥青煤也是藻类物质演化并运移聚集而形成,两者的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相似,证明煤的碳同位素组成与原始生物化学组成之间存在继承性。木质素比脂类富含<sup>13</sup>C,因此,主要由芳香结构的木质素演化形成的腐植煤(II型干酪根)富含<sup>13</sup>C,而藻类成煤主要是脂类物质演化形成(I型干酪根),相对富含<sup>12</sup>C。依据这一规律,可用煤的 $\delta^{13}\text{C}$ 值研究成煤原始有机物质的性质。

各类煤的氢同位素组成差异也较大,腐植煤的 $\delta\text{D}$ 值在 $-170\%$ 至 $-65\%$ 之间,其有机显微组分之间存在系统的氢同位素差异,壳质组的氘浓

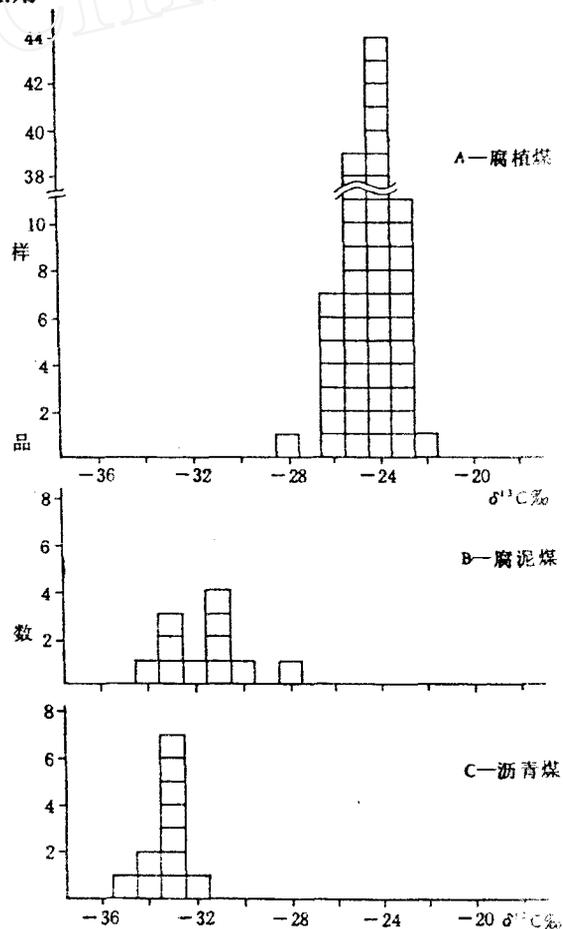


图1 煤的碳同位素组成频率分布

度比镜质组和惰质组的浓度都低。一般藻煤含氘更贫乏,证明藻煤更相似于壳质组而不同于其它显微组分。

(2)干酪根的同位素组成特征与应用

对自然体系和热模拟实验的观察表明,在石油形成的成熟阶段中,干酪根的同位素组成并没有明显变化。而我国陆相盆地中形成的干酪根,由于其类型和沉积环境不同而具有明显的碳同位素组成差异。如南阳凹陷核桃园组二段是典型的淡水湖泊沉积的 I 型干酪根  $\delta^{13}C = -30 \sim -28\%$ ,而其它属 III 型干酪根的  $\delta^{13}C = -25 \sim -19\%$ 。

干酪根的  $\delta D$  值一般为  $-170 \sim -70\%$ ,  $\delta D$  值的差异也主要是沉积环境和类型的反映。

2. 氯仿 A 和原油的同位素组成特征与应用

(1)氢、碳同位素组成特征

干酪根热降解生成的烃类,它们继承了其母质的一些性质,因此,原油的氢、碳同位素组成类似于它的母质。

氯仿 A 和原油的  $\delta^{13}C$  值范围是  $-34 \sim -15\%$ ,  $\delta D$  值范围是  $-190 \sim -69\%$ ,两种元素的同位素  $\delta$  值都有如下规律:烷烃 < 芳烃 < 非烃 < 沥青质,但也有例外。

在石油形成的主要阶段,热降解生成液态烃产物的  $\delta^{13}C$  值与其干酪根的  $\delta^{13}C$  值之差一般不超过 1%,但在低成熟阶段生成的液态产物和干酪根之间存在着明显的碳同位素差异,其  $^{13}C$  可减少 3% 左右,尤其是饱和烃的  $^{13}C$  减少更多。

原油的生物降解和水洗作用一般不改变总碳的  $\delta^{13}C$  值,但细菌降解使烷烃的  $\delta^{13}C$  值变大,非烃的  $\delta^{13}C$  值变小,芳烃基本保持不变。氢同位素也存在同样的变化规律。

(2)应用

A. 鉴别原油的生成环境和有机质性质

原油的碳同位素组成变化依赖于沉积环境和原始有机质性质,因此,用原油  $\delta^{13}C$  值确定第三系 I - II 类干酪根生油层沉积相是有效的。海相原油  $\delta^{13}C$  值多数集中在  $-29.5 \sim -22\%$  之间,陆相原油在  $-31 \sim -27\%$  之间。东营凹陷第三系原油  $\delta^{13}C$  值为  $-29.4 \sim -26.0\%$ ,介于海相和陆相原油的数值中间,显示海陆有机质混合形成的特征。对于陆相沉积盆地来说,还可依据原油的  $\delta^{13}C$  值鉴别生油岩有机质性质,即划分干酪根类型。

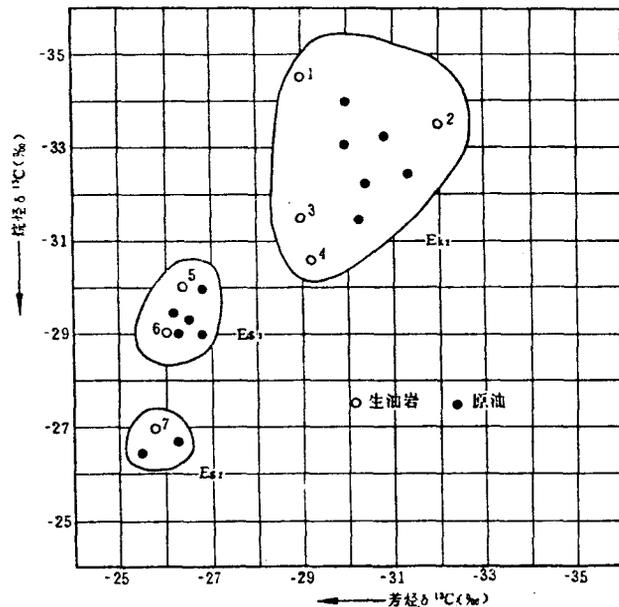


图 2 黄骅拗陷(中区、南区)油源对比图

生油层井号	生油层	原油井号 储层层位
1. 官 923 2. 枣 18 3. 官 990 4. 官 991	Ek <sub>1</sub>	官 991, Es <sub>1</sub> 下; 枣 1255-1, Ek <sub>1</sub> ; 枣 1219, 枣 N; 官 1, 枣 I; 官 63, Ek <sub>2</sub> ; 官 936, 枣 I.
5. 乌 4 6. 422	Es <sub>1</sub>	孔 66, Es <sub>1</sub> 下; 羊 5-11, Nm; 庄 5-12, Nm; 羊 17-14, Ng; 庄 7-15, Ng.
7. 港深 46	Es <sub>2</sub>	港深 1, Es <sub>1+2</sub> ; 港深 1, Es <sub>1+2</sub> .

### B. 油源对比

油源对比技术在油气资源评价和勘探中具有重要的实用价值。用碳同位素对比油源的方法较为简单和有效,分析成本也较低,所以,无论何处进行油源对比,都可能作碳同位素测定。

①原油与氯仿 A 及干酪根对比:具有成因联系的原油、氯仿 A 和干酪根,它们有如下的相关性:

$$\delta^{13}C_{\text{干}} - \delta^{13}C_A = 0 \sim 1.5\%$$

$$\delta^{13}C_A - \delta^{13}C_{\text{干}} = 0 \sim 1.5\%$$

即  $\delta^{13}C_{\text{干}} \geq \delta^{13}C_A \geq \delta^{13}C_{\text{干}}$ 。通过对比,找出原油与原油、原油与生油岩之间的成因联系。

②原油和氯仿 A 族组分同位素交汇图对比:用原油烷烃、芳烃和氯仿 A 相同组分的氢、碳同位素作交汇图进行油源对比,也可单独用其碳同位素图进行对比,应用的实例见图 2。

③原油族组分和干酪根的碳同位素类型曲线对比:此法是将各种原油族组分(烷烃、芳烃、非烃、沥青质)沿垂直轴等距离分布,横轴表示测定的  $\delta^{13}C$  值,作图时,按族组极性由弱到强的顺序连成一曲线,称为“同位素类型曲线”。如果把类型曲线外推到干酪根区域,  $\Delta_{\text{干}} = (\delta^{13}C_{\text{干}})_{\text{同位素}} - (\delta^{13}C_{\text{干}})_{\text{外推值}} \leq 0.5\%$ ,即可认为原油与该干酪根所代表的生油岩之间具有成因联系。

④原油和氯仿 A 的族组分碳同位素类型曲线对比:此法是采用原油族组分  $\delta^{13}C$  值与氯仿 A 对应组分的  $\delta^{13}C$  值组成匹配类型曲线进行油源对比。我国的石油地球化学研究人员,已在油气勘探中推广应用这项对比方法,因为这种方法无论是在陆相盆地还是大陆架,多数地质条件下都能成功地应用<sup>[2]</sup>。

## 四、天 然 气

天然气:广义地称自然界存在的一切气体为天然气,但在油气勘探中所讲的天然气,是指以烃类为主的气体。

### 1. 天然气的成因判识

依据生成天然气的物质来源,分为无机成因气和有机成因气两大类。由于有机成因气的氢、碳同位素组成范围取决于原始有机母质的类型、成熟度和沉积环境,所以,用气态烃的 $\delta D$ 值和 $\delta^{13}C$ 值的标志范围能区分有机成因气的亚类,见表4。

表4 有机成因天然气细分的成因类型鉴别表

成因类型		$\delta$ ‰ R. %	$\frac{\delta D_1}{\delta^{13}C_1}$	$\frac{\delta D_2}{\delta^{13}C_2}$	$\frac{\delta D_3}{\delta^{13}C_3}$	$\frac{\delta D_4}{\delta^{13}C_4}$	$\frac{C_1}{C_1+C_2}$
生物气		<0.35	$\frac{-400 \sim -150}{-100 \sim -55}$				>170
生物-热催化过渡带气		0.25   0.50	$\frac{-300 \sim -220}{-60 \sim -50}$				100   170
油 型 气	油伴生气	0.35   1.20	$\frac{-300 \sim -170}{-55 \sim -38}$	$\frac{-250 \sim -130}{-45 \sim -28}$	$\frac{-220 \sim -100}{-36 \sim -26}$	$\frac{-190 \sim -100}{-32 \sim -26}$	<100
	凝析油伴生气	1.20   2.00	$\frac{-220 \sim -150}{-42 \sim -35}$				<100
	过熟气	>2.00	$\frac{-170 \sim -120}{-35 \sim -30}$				>100 多数>170
陆源有机气		0.50   2.00	$\frac{-200 \sim -150}{-45 \sim -32}$	$\frac{-140 \sim -100}{-28 \sim -22}$	$\frac{-140 \sim -100}{-27 \sim -19}$	$\frac{-130 \sim -90}{-27 \sim -19}$	>100
煤型气		0.70   4.00	$\frac{-300 \sim -140}{-40 \sim -22}$	$\frac{-27 \sim -20}{-26 \sim -19}$	$\frac{-26 \sim -19}{-26 \sim -18}$		>100

根据表4的标志参数,可以绘制成判识天然气成因类型的模式图。如图 $\delta D_1 - \delta^{13}C_1$ 或 $\delta^{13}C_1 - \delta^{13}C_2$ 关系图判识天然气成因和各种成因气的混合气; $\Delta^{13}C_{2-1} - \Delta^{13}C_{3-1}$ 和 $\delta^{13}C_1 - \Delta^{13}C_{4-1}$ 关系图判识天然气成因和成熟度;应用 $\delta^{13}C_1 - \delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3 - \delta^{13}C_4 - \delta^{13}C_5$ 曲线图判别油型气与煤型气,以及进行油气源岩对比。

无机成因烃气碳同位素系列值为: $\delta^{13}C_1 > \delta^{13}C_2 > \delta^{13}C_3$ ,其 $\delta^{13}C_1$ 值一般大于 $-20\%$ ;而有机成因气碳同位素系列值为: $\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3$ ,其 $\delta^{13}C_1$ 值一般小于 $-20\%$ 。

生物降解气的研究和各种成因气混合气及其混合比例的研究也取得很大进展,这些研究在天然气资源评价中有重要意义。

### 2. 天然气地球化学参数

天然气的地化参数主要由成熟度和类型所控制。生气母质的成熟度 R。(镜质体反射

率)值与气态烃组分的同位素组成之间有一种正相关的定量关系。在相同成熟条件下,腐泥型有机质与腐植型有机质生成的甲烷,其  $\delta^{13}\text{C}$  值绝然不同;同是腐植型(包括煤)有机质,由于有机显微组分含量的差异,使其  $\delta^{13}\text{C}$  值也有较大差别。因此,对不同沉积环境和不同类型有机质生成的天然气,可建立相应的  $\delta^{13}\text{C}_1-R_0$  及  $\Delta^{13}\text{C}_{n-1}$  方程,见表 5。

表 5  $\delta^{13}\text{C}_1-R_0$  和  $\Delta^{13}\text{C}_{n-1}$  方程与天然气类型关系<sup>[9-7,10]</sup>

天然气类型		方程式及编号	
陆源有机气	油型气	$\delta^{13}\text{C}_1 = 14.8 \log R_0 - 46.5$	(1)
		$\delta^{13}\text{C}_1 = 15.8 \log R_0 - 42.2$	(2)
	煤型气	$\delta^{13}\text{C}_1 = 14.8 \log R_0 - 41.0$	(3)
		$\delta^{13}\text{C}_1 = 15.1 \log R_0 - 38.5$	(4)
		$\delta^{13}\text{C}_1 = 14.5 \log R_0 - 34.5$	(5)
		$\delta^{13}\text{C}_1 = 8.6 \log \bar{R}_0 - 28.0$	(6)
成熟度方程	$\Delta^{13}\text{C}_{n-1} = 10.47 - 24.7 \log \bar{R}_0$	(7)	
	$\Delta^{13}\text{C}_{n-1} = 13.28 - 25.79 \log R_0$	(8)	
	$\Delta^{13}\text{C}_{n-1} = 14.54 - 26.33 \log R_0$	(9)	

在全国各油气区勘探中,已广泛地应用表 5 的定量关系来判识天然气的成因、成熟度,确定有机质类型和进行油气源对比。

### 3. 生物降解气的研究

天然气遭受生物(细菌)降解作用过程,使残留的各种单体烃都逐渐富集 D 和  $^{13}\text{C}$ , 属动力学分馏<sup>[4]</sup>。如甲烷被甲烷氧化菌降解(氧化)的氢、碳同位素分馏可用公式表示:

$$\delta D_1 = 1000 \left( \frac{1}{K_H} - 1 \right) \ln \left( \frac{M}{M_0} \right) + \delta D_1^0 \quad (10)$$

$$\delta^{13}\text{C}_1 = 1000 \left( \frac{1}{K_C} - 1 \right) \ln \left( \frac{M}{M_0} \right) + \delta^{13}\text{C}_1^0 \quad (11)$$

式中:  $K_H$ 、 $K_C$  是甲烷被细菌降解的氢、碳同位素分馏常数;

$M_0$ 、 $M$  是甲烷原始和降解后的浓度。

根据公式(10)和(11)可计算天然气遭受过生物降解的程度。选择生物降解作用对同位素分馏最显著的甲烷、丙烷碳同位素(或氢同位素)和 2-甲基戊烷与 3-甲基戊烷的比值(2-MC<sub>5</sub>/3-MC<sub>5</sub>), 绘制成直角坐标图,从图中能清晰地判识出天然气成熟作用方向和生物降解作用方向,见图 3。

从图 3 可见,虽然桩西古潜山油藏伴生气甲烷、丙烷碳同位素与孤岛、孤东油气藏对应组分的碳同位素基本一致,但各自在图中不同区域:桩西古潜山天然气属正常成熟油伴生气,孤岛、孤东天然气遭受过较严重生物降解作用,八面河油田的天然气显示低强度生物降解特征。

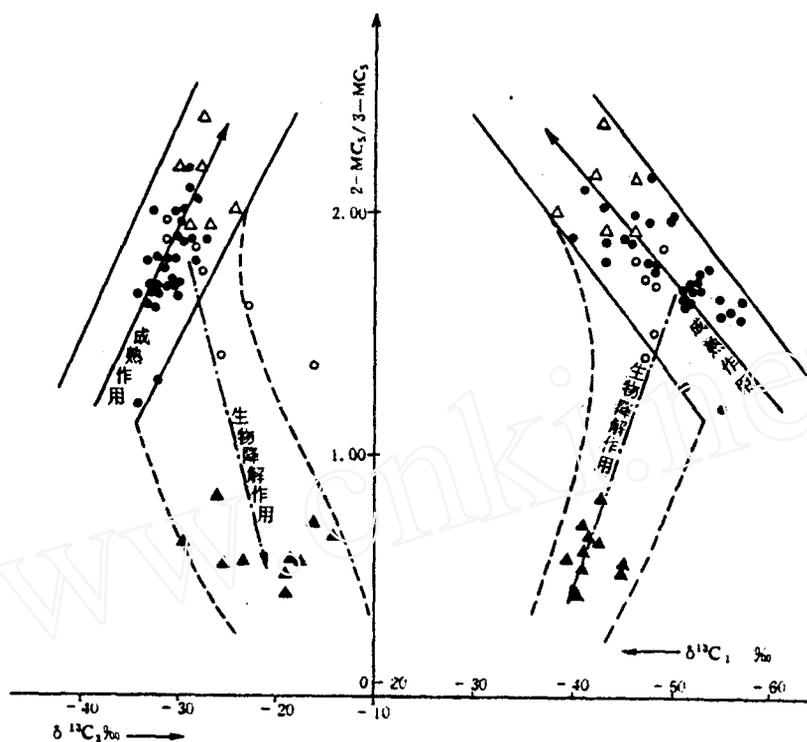


图3 判识天然气成熟作用与生物降解作用模式图

- ▲——孤岛、孤东(Nm、Ng)
- △——桩西古潜山
- 义东、渤南
- 八面河

#### 4. 各种成因气混合的混合气研究

在地质体中,不同成因气混合形成气藏是普遍存在的,而在勘探中要求计算出混合气中各种成因气所占的比例,是准确估算天然气资源量,提高勘探成功率所必须的。依据质量守恒定律,用各生气岩层罐装样轻烃测定出混合前各组分的碳同位素组成,以及混合气中各组分的碳同位素组成,根据气组分含量和  $\delta^{13}C$  值建立计算各种成因气混合比例的计算公式。例如,两种成因气混合成气藏,每种组分混合比例的计算公式为:

$$(1-X)\delta^{13}C_A + X\delta^{13}C_B = \delta^{13}C_C \quad (12)$$

式中: $\delta^{13}C_A$ —A 成因气中某分的  $\delta^{13}C$  值;

$\delta^{13}C_B$ —B 成因气中对应某组分的  $\delta^{13}C$  值;

$\delta^{13}C_C$ —C 为混合气对应组分的  $\delta^{13}C$  值;

X—B 成因气所占的比例。

现以东濮凹陷为例加以解释:东濮凹陷有两套气源岩,石炭二迭系煤系地层和下第三系生气层。由这两套生气岩生成的天然气单独聚集形成了煤型气藏和油型气藏,还有两种气混合成藏。碳同位素平均值:油型气  $\delta^{13}C_1 = -45\%$ ,煤型气  $\delta^{13}C_1 = -29.7\%$ 。而濮城、

卫城、白庙气藏,由于两种成因气混合比例不同,其 $\delta^{13}C_1$ 值分别为 $-35\%$ 、 $-33\%$ 、 $-34\%$ 。将上述数值代入公式(12)计算得出:濮城盐下沙四段气藏中煤型气占 $50.1\%$ ,卫城气藏中煤型气占 $60.9\%$ ,白庙气田煤型气占 $55.5\%$ ,其余为油型气<sup>[9]</sup>。

## 五、同位素在油气立体化探中的应用

天然气中氢、碳同位素组成变化的成因意义,使其应用主要在两个方面:一是井下化探确定钻遇的天然气是原生气还是运移气,以及进行油气源岩对比;二是地表油气化探确定气态烃的来源和成因。

### 1. 井下同位素化探

微量同位素样品分析技术的提高,可在钻井过程中捞取罐装岩屑样测定罐顶气烃类组分含量和碳同位素组成,以便确定探井的油气储层和判识生油生气岩成熟层段与未成熟层段,而且通过对比确定原油和天然气的油气源岩层。下面简述用碳同位素对比油气源岩的两种方法。

#### (1) $\delta^{13}C_1-R_0$ 图解法

用表5方程(1)至(6)所作的 $\delta^{13}C_1-R_0$ 关系图能对比油气源岩和判识天然气成因类型。图4的六条 $\delta^{13}C_1-R_0$ 关系曲线适用于源岩 $R_0$ 值大于 $0.5\%$ 的油型气、陆源有机气和煤型气。

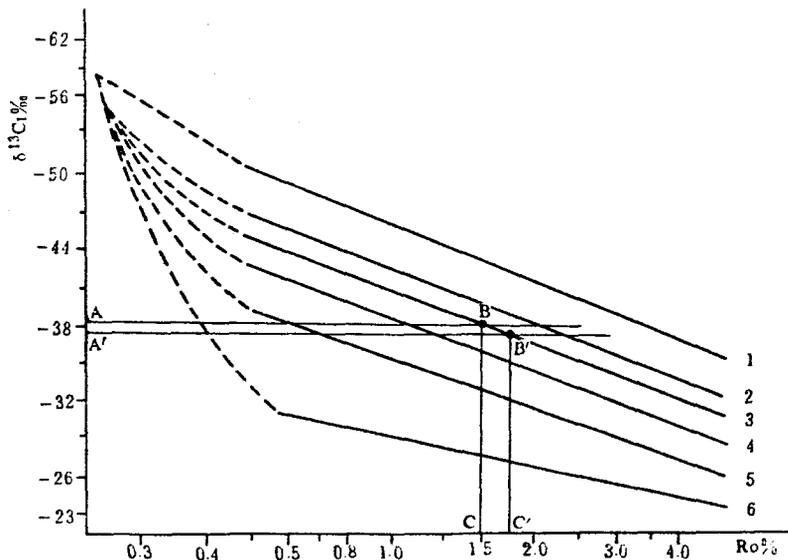


图4 利用 $\delta^{13}C_1-R_0$ 图鉴别央5井天然气气源  
(图中曲线编号与表5中方程式编号相同)

图4纵坐标上取淮北地区央5井孔二段3834.4-3848m储层天然气 $\delta^{13}C_1$ 值一

37.87‰点A,从A作水平线在回归线5、4、3、2上相交,线3上的交点为B,从B作垂线与横坐标交于C,C点 $R_o$ 值为1.45%。同样将央5井孔二段3791m深灰色泥岩罐装样的 $\delta^{13}C_1 = -36.04\%$ 在坐标图上作点A',作线交点B'和C',C'点 $R_o$ 值为1.60%。3718m灰黑色泥岩实测 $R_o = 1.46\%$ ,4057.44m的 $R_o = 1.61\%$ ,证明选定曲线3是正确的。如果选用曲线5、4,其 $R_o$ 值 $< 1.10\%$ ;如果选用曲线2,其 $R_o$ 值大于2.0%,均与地质事实不符。这样,可以确定央5井天然气来源于埋深大于3700m孔二段灰黑色泥岩层,干酪根镜检结果属Ⅲ型,天然气属高成熟的陆源有机气。

(2)  $C_1-C_5$  烃的碳同位素曲线对比

用  $C_1-C_5$  烃的  $\delta^{13}C$  值曲线进行油气源岩对比,是把罐装样气气态烃各组分的  $\delta^{13}C$  曲线与气藏中天然气对应组分的  $\delta^{13}C$  曲线进行对比。油气源对比实例见图5。

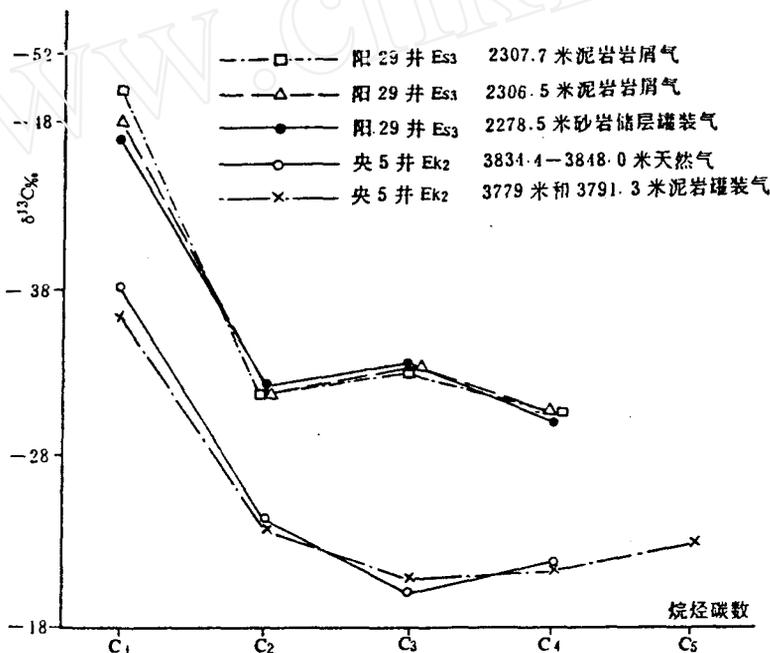


图5 天然气与源岩的烃类碳同位素曲线对比

图5中的4、5两条曲线是淮北地区央5井天然气与孔二段灰黑色泥岩气态烃的碳同位素曲线,曲线的一致性证明天然气来源于孔二段埋深大于3700m的泥岩层,属于自生自储的陆源有机气气藏,其结果与图4对比结果一致。

图5中1、2、3曲线是阳信地区阳29井沙三段砂岩储层罐装样与沙三段泥岩罐装样气态烃的碳同位素曲线。三条曲线的一致性,证实2278.5m砂岩储层中的天然气来源于沙三段埋深2300m左右的泥岩层,属于油型气。

2. 地表同位素化探

在油气地表化探中,分析土壤中游离甲烷碳同位素组成,以便区分地表本身的生物成因气与深部运移上来的热解成因气。近年来,已能分析沉积物和土壤吸附的微量烃气的碳同位素并将分析结果与表 4 $\delta^{13}\text{C}$  值标志值对照,以便确定地下油气藏的重要信息。但是,现代沉积物和土壤往往存在氧化甲烷的细菌,氧化作用使剩余甲烷的  $\delta^{13}\text{C}$  值增大,有可能失去判识土壤吸附气成因和来源的作用。所以,进行这项研究工作,必须采集氧化带以下的样品进行分析,否则,在应用其  $\delta_{13}\text{C}$  值时,必须慎审。

### 参 考 文 献

- [1] 张文正等,“鄂尔多斯盆地中、古生界原油轻烃单体系列碳同位素研究”,《科学通报》,1992 年第 3 期
- [2] 廖永胜,“应用碳同位素类型曲线法对比油源的条件和实例”,《有机地球化学论文集》,地质出版社,1987 年 12 月
- [3] 戴金星,“鉴别煤成气的指标”,《煤成气地质研究》,石油工业出版社,1987 年 9 月
- [4] 张义纲等,《天然气的生成聚集和保存》,河海大学出版社,1991 年 8 月
- [5] 沈平,徐永昌等,《气源岩和天然气地球化学特征及成气机理研究》,甘肃科学技术出版社,1991 年 3 月
- [6] 张厚福等,“天然气成因类型及其识别标志(以渤海湾盆地为例)”,《天然气地质研究论文集》,石油工业出版社,1989 年 11 月
- [7] 廖永胜,“罐装样轻烃和碳同位素在油气勘探中的应用”,《天然气地质研究论文集》,石油工业出版社,1989 年 11 月
- [8] 郑斯成等,“稳定同位素的动力学分馏”,《地质地球化学》,1986 年第 12 期
- [9] 朱家蔚等,“利用稳定碳同位素研究混合气中的煤成气比例”,《煤成气地质研究》,石油工业出版社,1987 年 9 月
- [10] Stahl W. J., Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration, Chemical Geology, Vol. 20, No. 20(1977)

## The New Development In Petroleum Stable Isotope Geochemistry

Liao Yongsheng

(Institute of Geological Science of Shengli  
Petroleum Administration, Dongying 257015, Shandong, PRC)

Received 14, July 1992

### Abstract

In this paper, the study situation of stable isotope standard sample for hydrogen, carbon and oxygen, and the development in analytical technics of organics carbon have been stated generally. From that, conclusions of some important aspect about study on stable isotope of hydrogen and carbon have been drawn: First, the variety in composition of coal and kerogen is mainly connected with its type and environment of sedimentation, and has nothing to do with its thermal evolution stage; Second, making oil rock compare by using carbon isotope in chloroform-A, crude oil and its family is a efficient method; The last, using the data of isotope of carbon and hydrogen in natural gas, we can decide the origin-type, maturity of natural gas, and make oil origin compare, and we can decide the origin and cause of the hydrocarbon anomaly of surface geochemical exploration for petroleum by applying the data of carbon isotope as well. However, for composition of carbon isotope could be affected by biological degradation and distillative, we must pay attention to it.

**Keywords** Petroleum, Stable Isotope, Geochemistry, Development