

目 录

第一章 概 述	(1)
第二章 天然气的成因分类	(4)
第 1 节 天然气成因类型的划分原则	(4)
第 2 节 天然气成因类型分类方案	(4)
第三章 天然气的组分特征	(10)
第 1 节 天然气的常规组分	(10)
第 2 节 影响天然气组分的内在因素	(21)
第 3 节 影响天然气组分的外在因素	(30)
第 4 节 我国天然气中稀有气体(Ar、He)含量及分布特征	(35)
第四章 我国天然气主要组分的同位素组成	(39)
第 1 节 烷烃气的碳同位素特征	(39)
第 2 节 二氧化碳的碳同位素特征	(53)
第 3 节 天然气的氢同位素特征	(59)
第五章 各类天然气的鉴别	(67)
第 1 节 有机气和无机气的鉴别	(68)
第 2 节 各类有机气的鉴别	(73)
第 3 节 综合鉴别	(85)
第六章 天然气地球化学研究在气源对比和天然气运移上的应用	(86)
第 1 节 周庄气藏气源与运移问题讨论	(86)
第 2 节 摆宴井油田同产层不同源油气的确定	(87)
第 3 节 鄂尔多斯盆地下古生界气源的确定及其重要意义	(91)
第七章 我国多源气藏剖析及其形成条件研究	(94)
第 1 节 威远震旦系气藏	(94)
第 2 节 松辽万金塔气藏	(99)
第 3 节 多源气藏形成条件	(103)
参考文献	(106)

第一章 概 述

天然气是一种洁净、高效、多用的优质能源和化工原料。天然气地球化学特征及成因类型是天然气地质学的一个重大研究课题，是研究天然气藏形成条件和分布规律的基础之一，不同成因类型的天然气，在形成机制、富集规律及资源评价方法等方面都会有所区别；它们与气源岩的地质、地球化学特征有密切联系，关系到气层与源岩、气层与气层的对比，对天然气藏的勘探开发有重要的指导意义。我国幅员辽阔，含油气及含煤盆地众多，深大断裂及断块活动普遍，无机、有机和混合成因的天然气资源丰富，因此，在我国开展天然气地球化学特征及成因类型研究，不仅具有重要的理论意义，而且对天然气资源的勘探开发更具有迫切的实际意义。

天然气具有成因多、分子小、粘度小、易溶解、易扩散等特点，运移作用及混合作用异常活跃，增加了天然气成因类型研究的难度。尽管如此，近二十年来，随着世界天然气资源勘探规模的迅速扩大，随着现代科学技术的突飞猛进，对天然气的研究工作日渐深入，特别是同位素、生物标志物等现代分析技术的引入，改变了过去单纯研究气体常规组分的局面，推动了天然气地球化学及成因类型研究的蓬勃发展。国内外许多学者从不同角度、用不同方法对天然气的成因机制进行了探讨。西德的 W.J.Stahl(1974-1981)^[1,2,3,4]、M. Schoell(1977-1983)^[5,6]、苏联的 В. А. Соколов(1971)^[7]、Д. К. Гучало(1981)^[8]、И. В. Высоккий(1979)^[9]、美国的 I. Kaplan(1974)^[10]、A. T. James(1983-1984)^[11,12]、加拿大的 B. Hitchon(1963-1974)^[13]等发表过重要的研究成果；我国的戴金星和戚厚发(1985)^[14]、徐永昌和王先彬(1979)^[15]、廖永胜(1981)^[16]等都进行了颇有成效的研究。

Stahl(1974)^[1]首先提出了 $\delta^{13}\text{C}_1-\text{R}_0$ 关系式，区分海相与陆相环境有机质在不同演化程度下形成的天然气，分析了世界各地天然气甲烷系数与甲烷碳同位素的分布趋势；Schoell 根据遍及世界的 500 多个气样分析数据，综合编制了 $\delta^{13}\text{C}_1-\text{R}_0$ 、 $\delta^{13}\text{C}_1-\text{C}_2^+$ 、 $\delta^{13}\text{C}_1-\delta^{13}\text{C}_2$ 、 $\delta^{13}\text{C}_1-\delta\text{D}_1$ 等关系图版将天然气区分为生物气、原油伴生气、凝析油伴生气、腐泥型与腐殖型裂解气，以及混合气^[6]；James 应用埃克森石油公司测定世界若干地区天然气甲烷至戊烷的碳同位素值和文献资料中积累的数据，根据碳同位素分馏原理，计算出正烷烃同位素交换的分配因子，编制了天然气成熟度图^[11]，用来研究成因类型和气源对比。另一方面，板块构造学说的兴起，推动了天然气无机成因的研究，在北美西缘转换断层带东太平洋洋隆涌出甲烷、在苏联科拉半岛超基性岩体及北欧斯堪的纳维亚地盾钻井都发现了来自地幔的深源气，为无机成因气研究提供了新线索。Гучало 根据 CH_4-CO_2 共存体系中的碳同位素热平衡原理，认为碳同位素是地球天然气 CH_4 和 CO_2 成因分类的基础，编制图版划分出幔源气、生物气及有机质热变质气三个区^[8]，将无机成因气与有机成因气初步进行了统一分类。

国内对天然气地球化学及成因类型研究起步虽晚，但发展很快。“六五”期间开展的煤成气专题研究取得了可喜成果，提出了区分煤成气与油型气的鉴别指标，发现了重要气田。“七五”以来，对天然气开展了系统研究，各类气源岩生气率热模拟试验、用轻烃和同

位素分析天然气成因类型、用生物标志物及各种现代化分析技术研究气源岩地球化学特征、为天然气运移和气源对比提供新认识、将天然气地球化学与气藏形成及分布联系起来进行研究等，正在不断深入，将促进我国天然气地球化学研究的进展。

从 1986—1989 年 9 月三年多以来，本专题按照 54-01-05-03“我国天然气地球化学特征及其成因类型”设计书上研究的主要内容：1、我国主要含油气盆地各类天然气的地球化学特征和成因类型的划分；2、天然气的地球化学研究在气源对比、天然气运移、气藏形成及其在天然气勘探上应用；3、综合研究各类天然气的(有机的、无机的)鉴别指标，提出一些新的鉴别指标和方法；4、解剖几个气藏有关源岩包体中天然气组分及其碳、氢同位素等组成，探讨气藏的气源对比及形成条件的要求开展室内外工作，完成报告编写。报告中第二、三、四章是归总完成第 1 项研究的主要内容；第五章为阐述完成第 3 项研究的主要内容；第六章为论说完成第 2 项研究的主要内容；第七章及附件是完成第 4 项研究的主要内容的总结。总之，本专题是按照设计书上研究的主要内容，圆满地完成任务。

报告编写基础是在取得 981 个天然气样(井下气样和地表气苗)、66 个源岩热模拟气样，共分析气组分和各种同位素气样 1047 个，获得以下主要单项分析数据：气组分 6437 个； $\delta^{13}\text{C}_1$ 909 个； $\delta^{13}\text{C}_2$ 537 个； $\delta^{13}\text{C}_3$ 388 个； $\delta^{13}\text{C}_4$ 217 个和 $\delta^{13}\text{C}_5$ 6 个； $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 283 个； $\delta^{18}\text{O}$ 172 个； δD_1 306 个； δD_2 163 个； δD_3 108 个和 δD_4 79 个；氩同位素 21 个；氦同位素 9 个。油样 25 个，分析油组分、碳同位素等 5 个项目，共获分析数据 99 个。取岩样 146 个，作与天然气地球化学有关分析项目如 R_o 、元素分析、干酪根及其碳同位素七个项目，获分析数据共 429 个。矿物包裹体分析 11 个。以上总共取得 12024 个分析数据。我们取的气样普及全国主要含油气盆地(松辽、二连、渤海湾、南华北、南襄、江汉、苏北、三水、楚雄、四川、柴达木、鄂尔多斯、塔里木、准噶尔、北部湾、琼东南、珠江口、东海)。此外还有 14 个煤矿瓦斯气、五大连池、硫磺塘火山期后无机气、甘孜拖坝镇、海南岛兴隆农场、广东丰顺等温泉、广东平远大断裂带上以无机气为主气样。综上所述，不论从取样地区覆盖之广，所取气的类型之多，取的气样数目之大，是前人所没有的。同时我们还利用我国前人作的 60 个气田近 1000 口气井气组分资料，与 100 多口井碳、氢同位素分析资料。此外，还利用国外大量有关天然气地球化学研究成果与分析数据，据不完全统计，我们利用国外 7 个盆地气样 249 个，其中 $\delta^{13}\text{C}_{1-4}$ 和 δD_{1-4} 分析数据就达 662 个。由上可见，本报告是在自己扎实、丰富、繁多的原始资料的基础上，同时综合了大量国内外天然气地球化学研究成果和分析数据编写而成，因此大大提高了成果可靠性与准确度，报告中得出的一些天然气的地球化学特征、规律、提出的一些方法与图版，不仅适合我国地质环境，同时还可用于世界范畴之内。

本报告具有以下特色：

1. 以往天然气分类是二分法为主，即无机气和有机气两大类。虽然也有人提出混合气，但都把其当作一种从属的、过渡型的、未以大类与有机气、无机气并列。我们提出天然气三大类的划分：有机气、无机气和混合气。我们提出混合气作为三大类之一，是因为除前人认为混合气是有机气与无机气混合或油型气与煤型气混合之外，即异岩两源混合气，特别还强调：其一，同源岩形成的有机气与无机气的混合气，简称之同岩两源混合气。我们在源岩热模拟实验和天然产状的天然气中均发现同岩两源混合气；其二，自然界存在

的天然气大部分是混合气。基于以上两点，我们把天然气三分法，它将推进与拓宽了天然气的分类研究，特别同岩两源混合气是国内外未曾发现报导。

2. 报告对天然气中常见和有重要经济价值的烷烃气和二氧化碳的碳、氢同位素，特别是碳的同位素组成的特征和规律作了全面系统、深入的研究。

3. 将地质特征和地球化学特征紧密结合，把天然气-油-源岩作为整体，综合研究出一套系统的鉴别各类天然气的指标、图版和方法，能有效地判别各类天然气。特别是关于有机与无机二氧化碳鉴别图版、 $\delta^{13}\text{C}_1-\delta^{13}\text{C}_2-\delta^{13}\text{C}_3$ 有机不同成因烷烃气鉴别图版和煤成气 $\delta^{13}\text{C}_{1-3}-\text{R}_0$ 图版及其回归方程等等，是这次研究的新成果。

4. 根据国内外对无机成因气的最新研究成果，从分析洋中脊、火山口所取天然气、水热流体及玄武岩等样品中典型无机成因气特征，主要利用我们在全国范围内所采集无机气的研究成果，首次系统提出了区分无机成因气与有机成因气的有效指标，这对今后在我国开展无机成因气的勘探和研究都有重要意义。

5. 综合应用天然气地球化学资料与方法，通过对我国有代表性类型气田的典型解剖，发现多源气藏屡见不鲜，单源气藏罕见，很可能这是一个全球性的普遍规律。详见附件“我国多源气藏的特征及其形成条件”。

6. 运用天然气地球化学成果具体解决我国多气源、多产层、构造复杂、断层发育的油气区的气源追踪、天然气运移途径和方向，及时确定勘探新气层的气源属类(如：鄂尔多斯盆地下古生界气源的确定)，紧密地为天然气勘探提供依据与服务，是本专题攻关的重要任务和目的之一，并已有良好的进展，取得了有效的社会效益。

7. 对我国天然气的常规组分第一次进行了全面的、系统的归总，并对以四川盆地为主的稀有气体氦、氡作了大量的数理统计，推动了我国天然气组分的研究。

本报告第一、二章由张厚福编写，戴金星作了补充，第三章由宋岩、洪峰完成，第四、五、六章由戴金星撰写，张厚福对第五章作了部分补充，第七章由戴金星、宋岩合写。报告最后由戴金星统编。戚厚发、关德师、阎霞、吕福亮和程坤芳参加了部分工作。

报告参考与应用了各有关油田大量资料，在此深表感谢。

第二章 天然气的成因分类

第1节 天然气成因类型的划分原则

讨论天然气的成因类型，首先需要明确天然气的涵义。广义而言，凡存在于自然界的一切天然气体，皆可称为天然气，但是在油气勘探工作中所讲的天然气，主要是指沉积圈中以烃类为主的天然气，其化学成分是以各种气态烃为主，含一定量非烃气，称之狭义天然气。狭义天然气多与生物有关，在特定条件下，若形成以非烃气为主的气藏，只要有工业价值，也应予以重视。

在现代科技水平下，目前所讨论的天然气成因类型划分方案应体现以狭义天然气为主，但也应包含广义天然气，以适应今后科学技术的发展。

所以，天然气分类应该具有科学性与实用性：科学性系指分类方案要能全面反映天然气的成因特征，有助于研究天然气藏的形成条件及分布规律，符合天然气地质学的基本原理，并能促进其深入发展；实用性乃指在现代科学技术条件下，类型鉴别要方法简易、成本低廉、术语通用，能与实际地质条件紧密结合，便于指导气藏勘探及开发。总之，天然气分类方案要力戒主观片面和繁琐模糊，在生产及科学研究中容易被推广应用。

第2节 天然气成因类型分类方案

根据天然气的原始成气物质来源，可将其划分为无机成因气、有机成因气及混合成因气三大类(表2-1)。

一、无机成因气

无机成因气泛指在任何环境下由无机物质形成的天然气，包括宇宙气、幔源气、岩浆岩气、变质岩气及无机盐类分解气。

1、宇宙气 系指在宇宙空间由核反应、放射性反应及化学反应等作用形成的天然气，以含 H_2 、 He 为主，并有 CH 基、 CH_2 基等混杂。

2、幔源气 又称深源气，系指在地幔和从地幔通过不同方式上升到沉积圈的气体。包括与火山喷发作用有关的部分火山气、幔源气与沉积岩化学反应产物混合的部分温泉气，以及沿深大断裂或转换断层上升的高温气或低温气。在较高温度、较高氧逸度^①、较小压力下，热排出的幔源气是以 CO_2 和 H_2O 为主；相反，在较低温度、较低氧逸度、较大压力下，冷排出的幔源气则以 CH_4 和 H_2 为主。另外，尚可混有 SO_2 、 N_2 及稀有气体。

^①氧逸度：表示氧的化学有效性参数。高逸度值(如地表4-5个常用对数单位)有利于形成 H_2O 、 CO_2 和 SO_2 ；低逸度值(如地幔基性岩浆 0.25-1 常用对数单位)有利于 H_2S 、 CH_4 和 H_2 等还原性化合物的形成及保存。

3、岩浆岩气 系指在岩浆岩中由高温化学作用形成的气体，包括在岩浆岩、火山岩矿物包裹体气与大部分火山气和温泉气。以含 CO_2 、 H_2 为主，混有 N_2 、 CH_4 、 H_2S 及稀有气体。

4、变质岩气 系指由变质的高温化学作用形成的气体，富含 CO_2 、 N_2 、 H_2 ，并有 CH_4 、 H_2S 及稀有气体混杂。

5、无机盐类分解气 系指在沉积岩中由无机盐类化学分解产生的气体，如碳酸盐分解产生的 CO_2 、硫酸盐被还原产生的一部分 H_2S 等等。

综上所述：无机成因气来源广泛、复杂，多与宇宙或地球深处地幔、岩浆活动有关，当代科学技术水平尚难深入研究它们。但是，它们常沿深大断裂或转换断层上升至沉积圈，或在与深大断裂有关的逆冲断层带圈闭中，或在不整合覆于结晶变质基底突起上的沉积岩中，聚集成工业气藏。所以，随着科学技术的发展，发现这类气藏的概率将会日益增大。

无机成因气绝大部分属于干气，或以甲烷为主，或以二氧化碳或氮为主，视来源不同而异。例如，北美洲圣安得烈斯转换断层带的东太平洋洋隆水热系统涌出大量甲烷， $\text{C}_1 / (\text{C}_2 + \text{C}_3)$ 比率高达 10^3 [17]，属典型干气。近几年来在加拿大地盾南部钻入结晶岩的许多钻孔排出大量天然气，以含甲烷或氮气为主；在含氮达 70~80% 的天然气中，氮含量可高达 5~10% [18]。在苏联科拉半岛钻入超基性岩体的井内，发现含氮 20~40%、氮 0.6~3.7% 的天然气，从地质产状及氮-氮组合均表明岩浆成因特征。以二氧化碳为主的天然气更为常见，我国松辽盆地东南部的万金塔气田，从白垩系砂岩所产天然气含二氧化碳逾 90%，其碳同位素为 $-4.04 \sim -3.03\%$ ， $^3\text{He} / ^4\text{He}$ 比率为 $n \cdot 10^{-6}$ ，属幔源岩浆成因；而东营凹陷平方王油田下第三系所产天然气，二氧化碳含量达 63~66%，系喜马拉雅期玄武岩与石灰岩接触热分解所致；匈牙利潘农盆地米哈伊气田第三系砂岩产气，含二氧化碳 95%、甲烷 4.5%，系与砂岩不整合直覆在结晶基岩之上有关，气源可能来自结晶基岩深处。最近报导在瑞典斯德哥尔摩以北不可能存在油气田的斯塔的纳维亚地盾钻了一口试验井(Gravberg-1 井)，在深逾 6 公里处冒出大量氢和氮 [19]，被视为来自地壳深处的有力证据。但是，从全球来看，目前发现无机成因气气藏仍然很少，研究程度差，暂不多述。

二、有机成因气

有机成因气泛指在沉积岩中由分散状或集中状有机质或有机可燃矿产形成的天然气。根据原始有机母质类型及成熟度不同，又可细分为若干亚类(表 2-1)。

1. 有机母质类型与有机成因气分类

众所周知，根据元素组成和显微组分组成，可将原始有机质及其干酪根划分为腐泥型(I型)、腐殖腐泥型(II_1 型)、腐泥腐殖型(II_2 型)、腐殖型(III型)及腐煤型(IV型)。相应地，可将有机成因气划分为两亚类：

(1) 腐泥型天然气，或简称腐泥气或油型气，由 I、 II_1 型干酪根降解而成。这些干酪根相对富氢，以含直链及环状饱和烃为主，只有少量多环芳烃及含氧官能团。由于世界绝大部分原油是由这些有机母质形成的，因此，我国通常称之为油型气。绝不能曲解油型气是原油裂解气。

(2) 腐殖型天然气，或简称腐殖气或煤型(成)气 [20]，由 II_2 、III 和 IV 型干酪根降解形成。这些干酪根相对贫氢，以含多环芳烃、缩合稠环芳烃为主，带有许多含氧官能团，饱

和烃含量少，这些干酪根以成气为主，并分布于含煤或亚含煤地层中，同时形成有工业意义气田或气区均与含煤或亚含煤地层紧密相关，因此，我国还通常称之为煤成气^[20]、煤系气^[21]和煤型气^[22]，绝不能曲解这里冠以“煤”的气，是纯由煤生成的气，这里的“煤型(成)气”是泛指由煤系或亚煤系地层中集中状腐殖型有机质煤(IV型)和分散状腐殖型有机质(III型)及部分II₂型有机质形成的天然气。

表 2-1 天然气成因分类方案

		无机成因气: 宇宙气、幔源气、岩浆岩气、变质岩气、无机盐类分解气							
		成熟度		未熟阶段		成熟阶段		过熟阶段	
		母质类型							
有机成因气	腐泥型天然气 (油型气)			腐泥型生物气 (油型生物气)	热解气	油型热解气	原油伴生气 凝析油伴生气	裂解气	腐泥型裂解气 (油型裂解气)
	腐殖型天然气 (煤成气或煤型气)	偏腐殖气	生物气	腐殖型生物气 (煤型生物气)	热解气	煤型(成)热解气	成熟气 凝析油气	裂解气	腐殖型裂解气 (煤型裂解气)
		正腐殖气							
混合成因气: 同岩两源混合气、异岩两源混合气									

1988年以来，我国部分学者提出把由II₂型和III型干酪根形成的天然气称之为陆源有机气或偏腐殖气、或腐殖型天然气，而把IV型干酪根形成的气称为腐煤气，由此，根据有机母质类型划分有机质成因气为三亚类：腐泥型天然气、腐殖型天然气和腐煤型天然气。但从地质实际出发，无论国内或国外，II₂和III型绝大部分和IV型一起共生在煤系和亚煤系中，没有一个煤系或亚煤系不存在II₂和III型有机质，故在成煤过程中，这三种类型有机质同时成气，相伴运移出来混合在一起，故具有不可区分性；尽管也存在只有II₂型和III型而没有IV型源岩分布区，可以形成偏腐殖型气，但这种源岩分布区往往面积狭小，基于以上原因，根据有机母质类型划分有机成因气，两分法比三分法更合乎客观实际，更具有实用性。

腐殖型天然气可再分为：(1) 正腐殖型天然气，由煤系和亚煤系的IV、III和II₂型有机质形成的天然气，例如我国文留沙四气藏、苏桥气田、崖13-1气田、中坝气田须二气藏，以及中欧盆地赤底统、库珀盆地和维柳伊盆地的天然气均属此类；(2) 偏腐殖型天然气，即由III和II₂型有机质形成的天然气，例如黄骅坳陷北部的部分天然气。

2. 有机质成熟度与有机成因气分类

有机质的热演化程度可以区分未成熟、成熟(包括低成熟和高成熟)、过成熟等阶段。相应地可将有机成因气按成熟度划分为三亚类(表 2-1)：

(1) 生物气：或称细菌气、生物化学气。系指有机质在未成熟阶段($R_o \leq 0.5\%$)经厌氧细菌进行生物化学降解形成的气。不论原始有机质类型如何，均可形成生物气。根据柴达木盆地生物气研究，生物气源岩有机碳下限为0.18%或以上，在浅层还原缺硫酸盐环境

下就可形成生物气，但有人则认为有机碳含量在 0.5% 以上的细粒沉积物^[23]处在深度 < 1000~1500m 的还原环境下、温度 < 75℃ 的缺硫酸盐的半咸水或淡水(pH 值低)水介质中，有机质经微生物作用发酵分解，产生挥发性有机酸、氢和二氧化碳，再经产甲烷菌作用合成甲烷。所以，在缺氧的化污池、半闭塞的沼泽及海湾、缺氧的淡水湖底以及硫酸盐还原带之下的海洋沉积物等特定环境中，最适于生物气的大量生成。

生物气的化学成分是以高甲烷含量和低甲烷碳同位素值为特征，甲烷含量常 ≥ 97%，有人认为重烃气含量 < 1-2%^[24, 25]，实际上，典型生物气重烃气含量一般小于 0.5%，干燥系数(C_1/C_2)在数百以上，属典型干气；含很轻的甲烷碳同位素，一般 $\delta^{13}C_1 < -55 \sim -85\%$ ，这是鉴别生物气的良好标志。

过去生物气长期被人们忽视，以为它们只能形成浅层小型气藏。60 年代以来，在苏联西西伯利亚北部白垩系砂岩中，发现了一系列特大气田和大气田，经甲烷碳同位素鉴定确认为生物气，形成了当今世界上最大的产气区；后来，在意大利、加拿大和美国也发现了生物气大气田，现在，已发现生物气的储量达 $17 \times 10^{12} m^3$ ，约占世界天然气总储量 $77.5 \times 10^{12} m^3$ 的 20%^[24]，其中 80% 集中在西西伯利亚，这种气藏埋藏深度浅，一般在 1800m 以内，易于钻探，经济效益高，应该引起人们足够的重视。

在含油气盆地及含煤盆地中，都可能发现生物气气藏。它们多分布在第四系至白垩系中，从探明储量看，白垩系最多、第三系次之、第四系规模较小。个别生物气气藏时代较老，如美国阿巴拉契亚盆地，在泥盆系中发现了这类气藏。

我国含油气盆地及含煤盆地甚多，生物气资源分布可能甚广，在各大型沉积盆地的浅层未成熟带，尤其在东南滨-浅海区上第三系，应该注意发现生物气气藏。在柴达木盆地东部三湖地区已发现了五个生物气气田；近几年来，在松辽、渤海湾等盆地也有发现。今后应广泛注意寻找这类气田或气藏。

(2) 热解气：系指有机质在成熟阶段($R_o = 0.5 \sim 2.0\%$)经热催化作用降解而成的天然气。由于有机母质类型不同，形成热解气性质也有区别，故根据有机母质类型热解气又可分为两种：

油型热解气：I 和 II₁ 型干酪根在成熟阶段形成的天然气。众所周知，这两类干酪根在成熟阶段主要以成油(包括凝析油)为主，成气为辅，故油型热解气大多数情况下以“配角”伴生于原油或部分凝析油中，只有在少数情况下呈游离的气顶气，个别情况下呈夹层的游离气层气。

根据成熟阶段的成熟度不同，把在低、中成熟阶段形成的气，称原油伴生气；在高成熟阶段形成的气称凝析油伴生气。这两种气共同的特征是重烃气含量高，即超过 5%，均为湿气，凝析油伴生气中重烃气含量可达 20~25%，原油伴生气中高者可达 40~50%，甚至超过甲烷含量；异丁烷/正丁烷比率明显小于 1，进入生油窗可降至 0.7~0.8(据 Y. Heroux 等，1979)。

油型热解气分布甚广，在含油气盆地中只要发现了油藏，都可找到数量不等的油型热解气。原油伴生气或呈游离气顶、或呈溶解气状态与油藏伴生，有的可呈夹层气，有的还可呈水溶性气藏，多分布在 1500~3500m 的中深部，凝析油伴生气常可形成凝析气藏，多分布在超过 3500~4000m 的深部。我国含油气盆地很多，寻找油型热解气气藏的前景很大。

煤型(成)热解气: II₂、III和IV型干酪根在成熟阶段形成的天然气。众所周知,这三类干酪根在成熟阶段主要以成气为主,成油为辅,故煤型热解气以游离的气层气为主。油型热解气和煤型热解气所以不同,这是由于各自成气母质在化学成分和结构上有显著的区别。煤型热解气的成气母质II₂、III和IV干酪根,以含带许多烷基侧链及含氧官能团的缩合多核芳香烃为主,所以,在热成熟阶段或煤化过程中以产气态烃为主。

煤型热解气和油型热解气相比,重烃气含量相对干些,但重烃气一般在3%以上,多数在5%以上。过去有人认为煤型热解气均为干气是不合客观实际的。煤型热解气中的烷烃气比油型热解气的烷烃气富含¹³C,因此,前者比后者碳同位素组成偏重,煤型热解气的 $\delta^{13}C_1$ 值一般为-28‰~-42‰,多数大于-35‰。

地壳上含煤盆地分布甚广,世界煤炭可采储量约为10¹³吨左右,腐殖型干酪根的分布更广。我国煤炭储量可达5×10¹²吨,富含腐殖型有机质的陆相地层在中、新生代尤为发育。因此,煤型热解气资源无论在世界或我国都会非常丰富,可以预测,煤型热解气气藏必将成为我国天然气勘探的重要对象之一。

(3) 裂解气:系指在过成熟阶段($R_o > 2.0\%$)已生成的液态烃和残余干酪根以及部分重烃气经高温裂解作用而成的天然气。根据形成裂解气原始物质不同,又分由原油、油型热解气及残余腐泥型干酪根裂解而成的天然气,称腐泥型裂解气或油型裂解气;由煤型热解气、残余的腐殖型和腐煤型干酪根裂解而成的天然气,称腐殖型裂解气或煤型(成)裂解气。

在正烷烃中甲烷的自由能最小,化学性质最稳定;芳香烃在高温(>250~300℃)条件下,自由能低于环烷烃及正烷烃。所以,在过成熟阶段,高温裂解作用的最终产物是甲烷和芳香烃高度缩聚成富碳的碳沥青及石墨。

裂解气的化学组分以甲烷为主,重烃气含量极少(小于2%);甲烷碳同位素值偏重,腐泥型裂解气约介于-40~-30‰,腐殖型裂解气约为-35~-20‰。

裂解气气藏多分布在深逾4000m的超深部,常为纯气藏。由于世界上钻探的超深井有限,故发现的这类深部纯气藏尚不多。在美国墨西哥湾及二叠盆地,深逾4500m的超深井常见纯气藏和凝析气藏;在我国四川盆地震旦系至三叠系的海相碳酸盐岩中,发现了许多纯气藏和凝析气藏,多与裂解气有关。

我国含油气盆地及含煤盆地众多,裂解气资源丰富。华南古生界海相碳酸盐岩发育区,热演化程度较高,只要具备良好的圈闭、保存条件,就可能发现裂解气气田;华北中-上元古界至下古生界、准噶尔盆地上古生界、塔里木盆地下古生界,以及松辽和渤海湾盆地的深部都可能成为裂解气资源分布的重要场所。

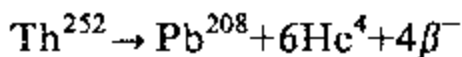
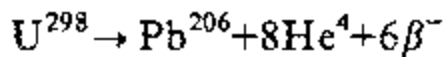
我国目前文献中油型气往往是指油型热解气和油型裂解气;煤成气亦一般指煤型热解气和煤型裂解气。

三、混合成因气

混合成因气系指在成因上既有无机来源,又有有机来源混杂在一起的天然气;以及有机成因中油型气与煤型(成)气混杂在一起的天然气;还有人认为同型气,例如油型气或煤型(成)气的不同成气阶段气的明显混杂(如油型生物气与油型热解气的混合,依此类推),也属混合气范畴。以往一般认为多数混合气是从不同处形成的不同种类的气,经过运移相会混合而成的,例如在地幔处形成的无机气向上运移至沉积层中与有机气混杂形成的混合气;或者下伏煤系形成的煤成气向上运移与上覆由另一源岩形成的油型气混杂形成的混合

气，由上述模式形成的混合气，可称之为异岩两源混合气或异地两源混合气，这种混合气特点之一是混合前一种或两种气经过较长距离的运移。最近，我们在源岩成气热模拟试验和天然产状的天然气中，均发现同岩两源混合气或同地两源混合气，这种混合气具有相当普遍性。同地两源混合气的发现与提出，无疑推动和拓宽了天然气的分类研究，开辟了天然气研究的一个新领域。

源岩的成气热模拟试验证明：碳酸盐岩、泥灰岩和含有一定量碳酸盐的泥质岩，在成气热模拟试验中普遍形成有机的烷烃气和无机的二氧化碳(表 2-2)的同岩两源混合气。烷烃气基本上具有正碳同位素系列，即 $\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3 < \delta^{13}C_4$ (详见第四章第 1 节)，是有机气的特征。 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 值 $> -8\%$ (详见第五章第 1 节)，也明显具有无机二氧化碳的特征。在自然环境里这种同岩两源混合气不乏其例，例如：鄂尔多斯盆地铺 1 井天然气 $\delta^{13}C_1$ 值 -31.93% 、 $\delta^{13}C_2$ 值 -28.21% 、 $\delta^{13}C_3$ 值 -27.22% ，具有正碳同位素系列有机烷烃气特征，而 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 值 -6.39% ，显然是无机气，此两种气均是由下古生界源岩形成的(详见第四章第 2 节)。凡是含钾矿物的泥质气源岩，在成气过程中，除形成有机烷烃气等组分外，同时由于 K^{40} 衰变有 11.2% 产生无机的 Ar^{40} [26]，也产生同岩两源混合气；一些沥青质页(泥)岩，常含铀钍矿物，同样在成气作用中，除形成有机烷烃气等组分外，也由于铀钍矿物裂变形成无机的氦，从而出现同岩两源混合气。铀钍放射性元素形成氦是



由上可见，在自然状态下形成同岩两源混合气，具有一定规模，不可忽略。

表 2-2 源岩热模拟成气试验形成的同岩两源混合气

试样地点 或井号	岩性	地层	试验温度 ℃	气的主要组分, %						$\delta^{13}C$, PDB, ‰				
				N ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	$\delta^{13}C_1$	$\delta^{13}C_2$	$\delta^{13}C_3$	$\delta^{13}C_4$	$\delta^{13}C_{CO_2}$
环 14 井	泥灰岩	平凉组	350	0.69	64.87	13.80	3.71	2.55	1.62	-44.23	-33.67	/	-35.40	-2.51
			400	1.31	61.46	24.39	4.26	3.08	0.75	-38.41	-29.21	-29.89	-25.86	/
			450	1.02	62.90	24.39	4.02	1.36	0.15	-37.76	-25.61	-24.89	/	-2.42
			500	0.65	70.33	19.92	3.01	0.96	0.07	-36.61	-22.17	/	/	-0.77
			550	0.15	80.76	12.57	0.37			-34.06	-14.35	/	/	-0.23
巴 4 井	石灰岩		400	0.00	37.70	32.43	10.03	4.56	3.28	-35.41	-28.02	-25.92	-26.05	3.65
		450	0.45	47.56	39.60	6.68	1.70	0.20	-30.03	-25.66	-21.82			
		500	0.52	70.89	22.52	2.02	0.00	0.00	-28.85				4.63	
		550	0.15	81.31	13.73	0.21	0.00	0.00	-28.44				6.05	
		570	0.07	83.49	9.57	0.00	0.00	0.00	-20.26				6.44	

从第七章和附件可知，由混合气形成的气藏相当普遍，在此不赘述。相当多的天然气具有混合气的特征。同时，大气是典型的混合气，因为地球大气圈是生物作用、化学作用、放射性作用等生成的气体混合物，兼有有机与无机来源。其化学成分以 N₂、O₂ 为主，另有 CO₂、H₂、O₃ 及稀有气体混杂。大气是地球上各种动、植物生命的必需品，但对天然气藏的形成作用如何，尚待研究。此外，部分气水化合物，也可能是混合气。

混合气在国内外研究还很薄弱，特别是同岩两源混合气概念才提出来，故许多问题有待今后进一步研究。

第三章 天然气的组分特征

组分特征是天然气的地球化学主要特征之一。由于天然气成因类型多、扩散运移能力强、形成后所经历的地质历程不一，故在自然界中天然气组分变化较大，绝大多数天然气都由多个气组分组成。在不同成因类型的天然气中，各种气组分所占的比例不同，因此，研究天然气的组分特征，对天然气的成因分析、气藏形成规律研究及天然气资源量的预测都有实际意义。我们先后对四川、松辽、鄂尔多斯、华北、准噶尔、塔里木、琼东南等十几个主要含油气盆地中气藏或油气藏的不同成因类型的天然气，湖南、江西、焦作、抚顺等二十几个煤矿中的瓦斯气及地表泉水中火山作用形成的典型无机气的组分特征进行了分析研究，归纳总结了不同类型天然气的组分特征、变化规律和影响组分变化的因素。

第1节 天然气的常规组分

沉积圈中的天然气组分分为烃类气体和非烃气体，烃类气体主要指甲烷和 C_{2-5} 重烃气，其中以甲烷为主；非烃气体常见有 CO_2 、 N_2 、 H_2S 、 H_2 和微量稀有气体。1976年，A. H. 沃罗诺夫和 B. B. 季霍米罗夫等研究世界(苏联、北美、欧洲等地)一系列含气和含油气盆地中不同时代、不同构造单元的 2000 个气藏天然气(15000 个以上样品)的化学组分，绘制了按气藏数统计的气藏组分图(图 3-1)，由该图可知，绝大多数气藏是以烃类为主的气体组成，烃类气体含量高于 80% 的气藏，约占气藏总数的 85% 以上。如按储量计算，90% 的天然气存在于烃含量大于 90% 的气藏中。氮气为主的只占百分之几，而氮气含量高于 90% 的气藏不到气藏总数的 1%。 CO_2 或 H_2S 为主要组分的气藏为数甚少，远低于 1%^[27]。

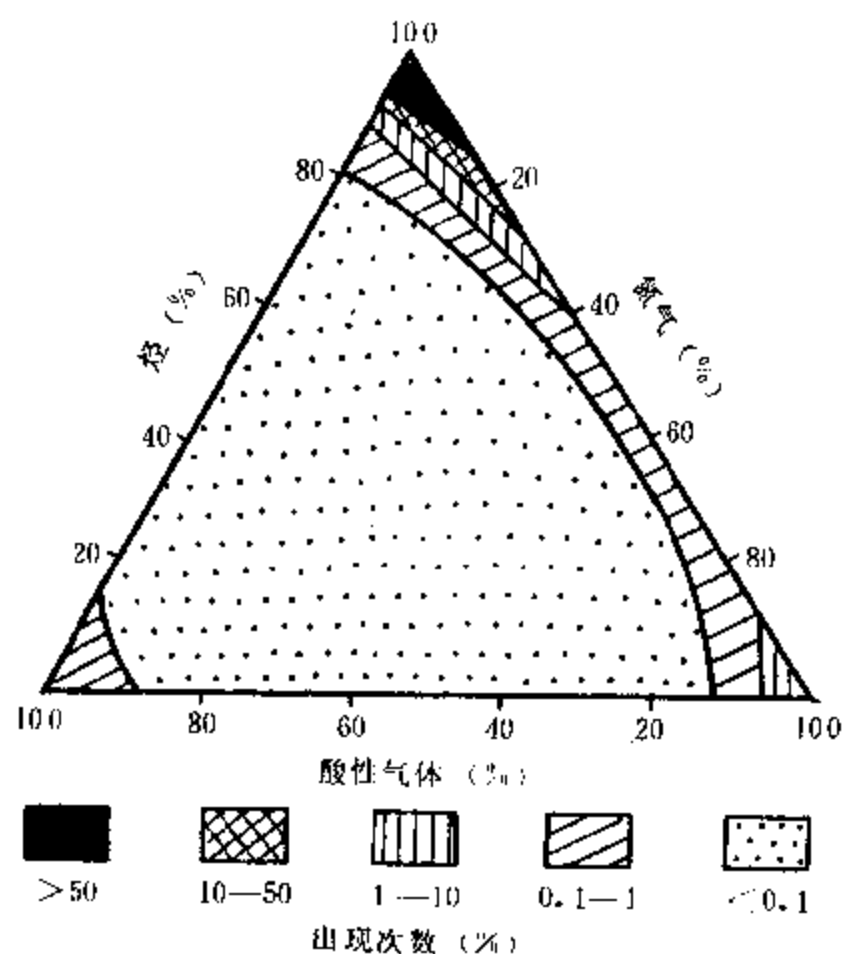


图 3-1 世界气藏气组分图(据 A.H. BOPOHOB 等, 1976)

表 3-1 我国主要含油气盆地天然气组分数据表

地区	井号	井段, m	层位	气体组分, %													
				CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀	iC ₅ H ₁₂	nC ₅ H ₁₂	H ₂ S	CO ₂	N ₂	Ar	He	H ₂	
四川	卧 17	1643.68-1662.43	Tc ₁ ⁴ -Tc ₁ ³	94.41	0.71	0.14	0.017	0.045	0.012	0.010	2.88	0.10	1.34	0.013	0.023	0.010	
	卧找 1	290.45-291.45	h ₁	96.43	0.86	0.39	0.126	0.160	0.048	0.022	0.14	0.97	0.61	0.004	0.025	0.069	
	威 2	2836.5-3005	Zb ₂ ⁴ -Zb ₂ ³	86.39	0.12						1.24	4.81	7.14	0.041	0.247	0.022	
	中 3	2541-2625	Tr ₂ ²	90.61	6.13	1.71	0.363	0.340	0.133	0.096	0.00	0.35	0.19	0.007	0.017	0.005	
	中 40	3110-3126.5	Tr ₂ ³	83.14	4.51	0.60	0.177	0.273	0.120	0.165	5.35	4.18	1.11		0.053	0.004	
角 35	2682.4-2589.0	h ₁ ⁴	89.97	6.0	1.94	0.719		0.405									
鄂尔多斯	任 4	2299-2303	下石子组	91.09	4.79	0.70						0.19	3.23				
	田 1	1602.2	太原组									4.07	95.93				
	旗参 1	2788-2792	O ₂	97.57	0.15	0.15	0.03	0.02	0.02	0.01		1.00		0.03	0.01		
	刘庆 1		P	94.50	0.20							0.73	4.57				
	华 11-32	1304-1318	层 9	57.94	10.05	10.02	2.02	3.49	4.27	4.30		0.69	5.42				
三水	水深 3	1103.6-1106.0	B ₁₋₂ b ³	65.63	6.85	2.53	0.32	0.60	0.10	0.17		12.54	10.97				
	水深 9	1429.17-1432.67	B ₁₋₂ b ²	0.194	0.023	0.024	0.035		0.032		0.002	99.55	0.255		0.013		
琼东南	崖 13-1-2	3708.8-3725.6	陵水组	88.95	2.01	0.55	0.13	0.13	0.06	0.04		8.00					
辽河	兴 20		BS ₁ ⁷	92.33	1.06	1.98	0.23					0.15	0.40				
黄骅	板 8	2714.4-2764.0	板 II	93.81	3.13	1.51	0.39	0.59									
	塘深 11	3822-3905.8	BS ₁ ⁷	82.12	7.19	4.25	0.68	1.83	0.62	0.68		2.13	0.16				
	5-73	1624-1626.5	Ng	92.61	3.86	1.08	0.62	0.52				1.20	0.13				
冀中	泉 20	2179.6-2251.0	E ₃ ₁	86.36	5.62	2.94	0.61	0.84	0.32	0.27		1.20	1.55				
	苏 4	4468-4650	O	84.55	9.28	2.42	0.28	0.33	0.06	0.04		2.89	0.15				
	苏 20	3344.6-3392.4	P	79.5	10.4	4.32	0.89	1.25	0.33	0.32		1.68	1.08				
东濮	文 23	2969.8-2987.0	E ₃ ₄	95.2	2.39	0.64	0.067		0.45			0.46	0.19				
	鑽深 1	4424	C-P	66.0	23.0	5.00	6.00										
济阳	孤气中 7-5	1036.2-1109.8	Nm	97.00	0.54	0.04						0.36	2.06				
	杜古 2	3574.5-3582.5	O	59.58	14.64	10.86	1.41	4.14	0.52	1.53		4.48	2.83				
	义 37-15	3113.6-3127.0	E ₃ ₂	44.96	13.81	11.41	1.23	3.83	0.75	0.98		4.88	17.67				
松辽	南部	气 20	381.0-384.0	K _{2m}	92.59	0.38							0.22	6.82			
		农 10	708-869	K _{1qn} ³	93.40	3.13	0.57	0.43									
		乾 4-1	1763.0-1770.0	K _{1qn} ³	64.26	4.10	1.72	0.12	0.31	0.03	0.06		7.46	21.91			
辽北	北部	集深 1	2860-2870	基岩	92.96	3.26	0.488	0.246									
		升 58	1696.4-1953.6	F.Y	91.36	1.52	0.30	0.02	0.03	0.01	0.01		0.11	6.64			
		朝 57	643.4-646.6	P	97.06	0.20	0.09	0.04	0.01	0.24	0.60		0.04	1.72			
江汉	鄂 32	楚 38		P ₂	96.64	0.19						2.44	0.73				
		潭 32	618.4-652.2	广华寺组	96.14	0.336	0.204	0.03		0.004		0.44	2.85				
苏北	富 2	富 18	2531.2-2673.6	取一、二段	61.49	13.88	10.61	1.47	3.42	0.73	0.98	1.80	6.81				
		周 2	950.4-962.4	N ₁ Y	96.52								3.47				
准噶尔	收 3	收 3	528.6-532.0	J ₂	90.10	0.49	0.78	0.80	0.63	0.65	0.19	0.71	5.64				
		旗 85	575-597	N ₂	81.46	9.90	5.34	1.43	0.34			0.33	1.20				
		红 72	1806-1870	T ₂ ¹	94.0	2.19	0.69	0.51	0.27	0.27	0.04	0.38	1.62				
		车 30	2369.0	C	97.24	1.16	0.16	0.08	0.02	0.03		0.64	0.66				
塔里木	依 464	依 464	3241.5-3303.92	J	85.38	6.05	3.55	0.92	0.85	0.51	0.24	0.39	2.11				
		柯 7		X ₂ ³	80.24	9.78	8.13	0.49	1.00	0.17	0.34		4.67				
		沙参 2	5360-5391	O	84.51	5.01	2.00	0.40	0.65	0.30	0.40	2.88	3.85				
柴达木	涩北中 13	南 5	2882.6-3488.2	O ₁₋₂	97.84							0.11	2.05				
				N ₁ B ₂ ³	91.67	4.24	1.51	0.22	0.29	0.08	0.07	0.22	1.19				

根据我国主要含油气盆地(四川、松辽、鄂尔多斯、华北、准噶尔、塔里木、柴达木、三水、琼东南、东海等)气藏和油气藏中的天然气(表 3-1)、二十多个煤矿(湖南、江西、唐山、抚顺等地)中的瓦斯气以及地表(热)泉(海南岛、广东平远县、云南腾冲县、四川甘孜、黑龙江五大连池等地)中的无机成因气, 总共 1000 多个样品的气组分分析数据, 绘制了我国天然气组分频率分布图, 从图中可清楚地看出我国天然气组分的分布特点。

一、烃类组分特征

我国天然气组分以烃类气为主(图 3-2), 烃类含量 >95% 的样品占总样品的 55% 以上, 这与 A.И. 沃罗诺夫等所统计的世界天然气组分特征是吻合的。这是因为自然界中聚集成藏的天然气主要是沉积物中有机质在各个演化阶段形成的, 而有机质在成气过程中主要以产生烷烃气为主, 烷烃气中各组分的分布有如下特点:

1. 在烷烃气中又以甲烷为主要组分, 从甲烷含量频率分布图中(图 3-3)看出, 甲烷含量高峰分布在 85~100% 之间, 占样品总数的 65% 左右, 这是由于在有机质的整个成气过程中, 都是以产甲烷为主, 特别是在有机质演化早、晚期更是如此, 因而, 在天然气中以甲烷占优势。

2. 在烷烃气中重烃气(C_{2-5})含量较甲烷低得多, 其含量峰值分布在 0~2% 之间(图 3-2), 并且含量越高样品数越少, 重烃含量最高不超过 48%。自然界中影响天然气重烃含量的因素较多, 其主要因素是有机质的成熟度, 即在有机质演化的不同阶段所产生的重烃含量不同, 成熟阶段则是重烃产生的高峰期(详见后述)。

二、氮气组分特征

从我国天然气 N_2 含量频率分布图(图 3-4)中看出, 样品集中分布在 N_2 含量 <4% 的区间内, 频率值为 76%, 尽管从含量为 0~100%, 基本上都有样品分布, 但绝大多数样品(约占 90%) N_2 含量小于 8%。

天然气藏中氮气的成因一般认为有以下几种:

1. 有机成因氮气 这是气藏中氮的主要来源, 即在岩石分散有机质的氮化物或石油氮化物的生物化学改造过程中生成的, 在岩石分散有机质的热催化改造过程中也有氮生成^[9]。因此, 在天然气藏中常常含有一定量的氮气, 在有机质氮化物含量高的地层或适应 N_2 气形成的条件下, 气藏的氮含量会较高, 我国氮含量较高的有机成因天然气在冀中拗陷、济阳拗陷、鄂尔多斯盆地、松辽盆地及海拉尔盆地都有发现(表 3-2)。此外, 生物成因气中氮含量也较高(详见本章第二节)。

2. 大气成因氮气 大气中的氮被地表水带入地下, 然后从饱含空气的水中析出进入气藏或储集层, 在我国也发现高含量的大气成因氮气, 应维华^[28]根据 δD_{H_2O} 值判断湘西北桑植-石门复向斜温泉水中的 N_2 气主要是大气降水带入的, 氮含量可高达 94.8%, 此外, 对我国二十多个煤矿气样分析表明, 煤矿中的天然气 N_2 含量普遍较高, 一般都大于 10%, 高的可达 90% 以上(表 3-2), A.И.Кравцов 等认为煤田里的天然气中的 N_2 基本都是大气成因的, 由于煤田中的煤层埋深较浅(我国二十多个煤矿所取气样的煤层埋深几乎都在 200~800 米之间), 在气水交换活动带大气中的氧和氮同时被地下水带入煤层, 而后, 氧与其它物质发生氧化作用而消耗掉, 氮则赋存在煤层中, 致使煤层中天然气氮含量提高。

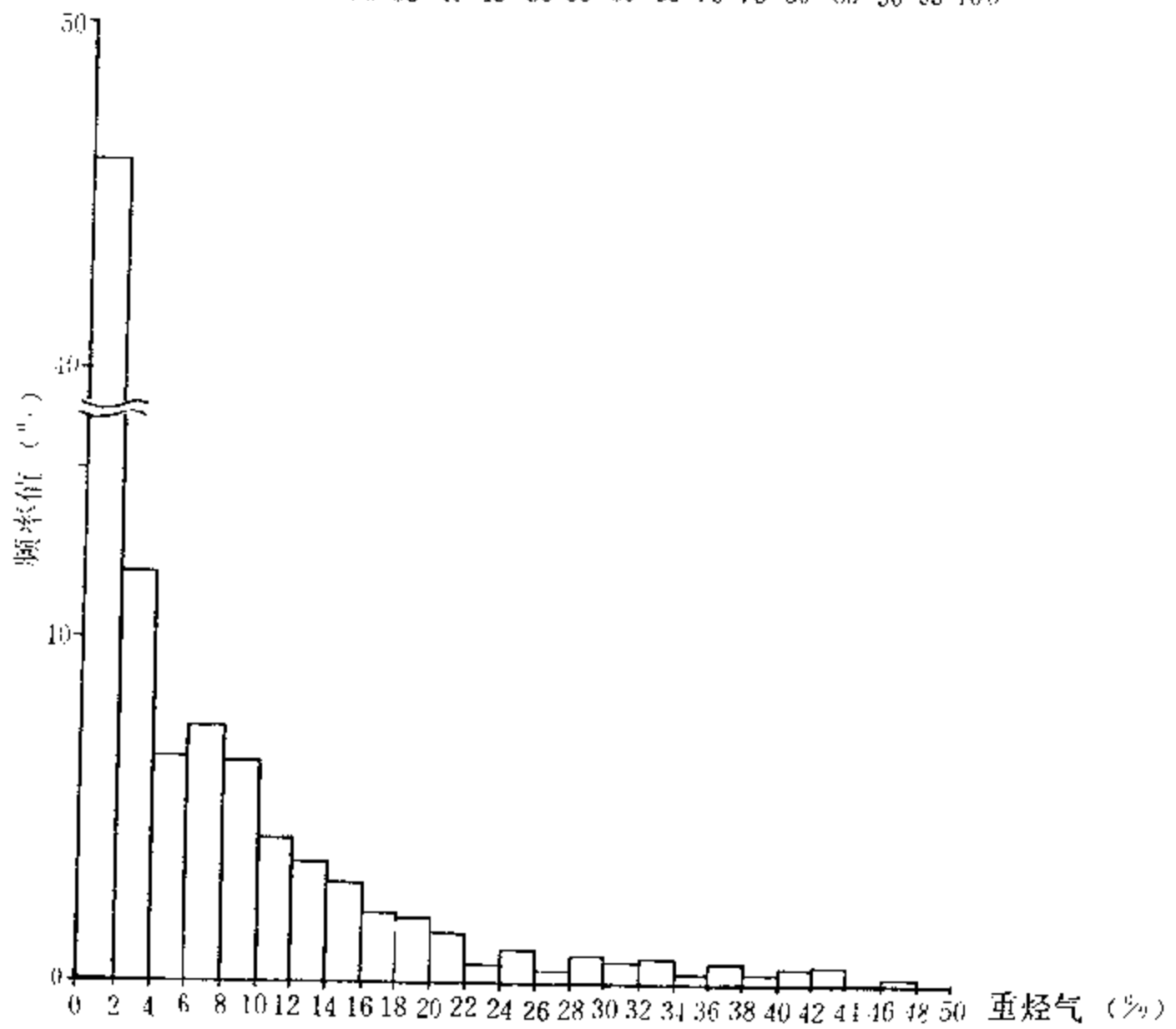
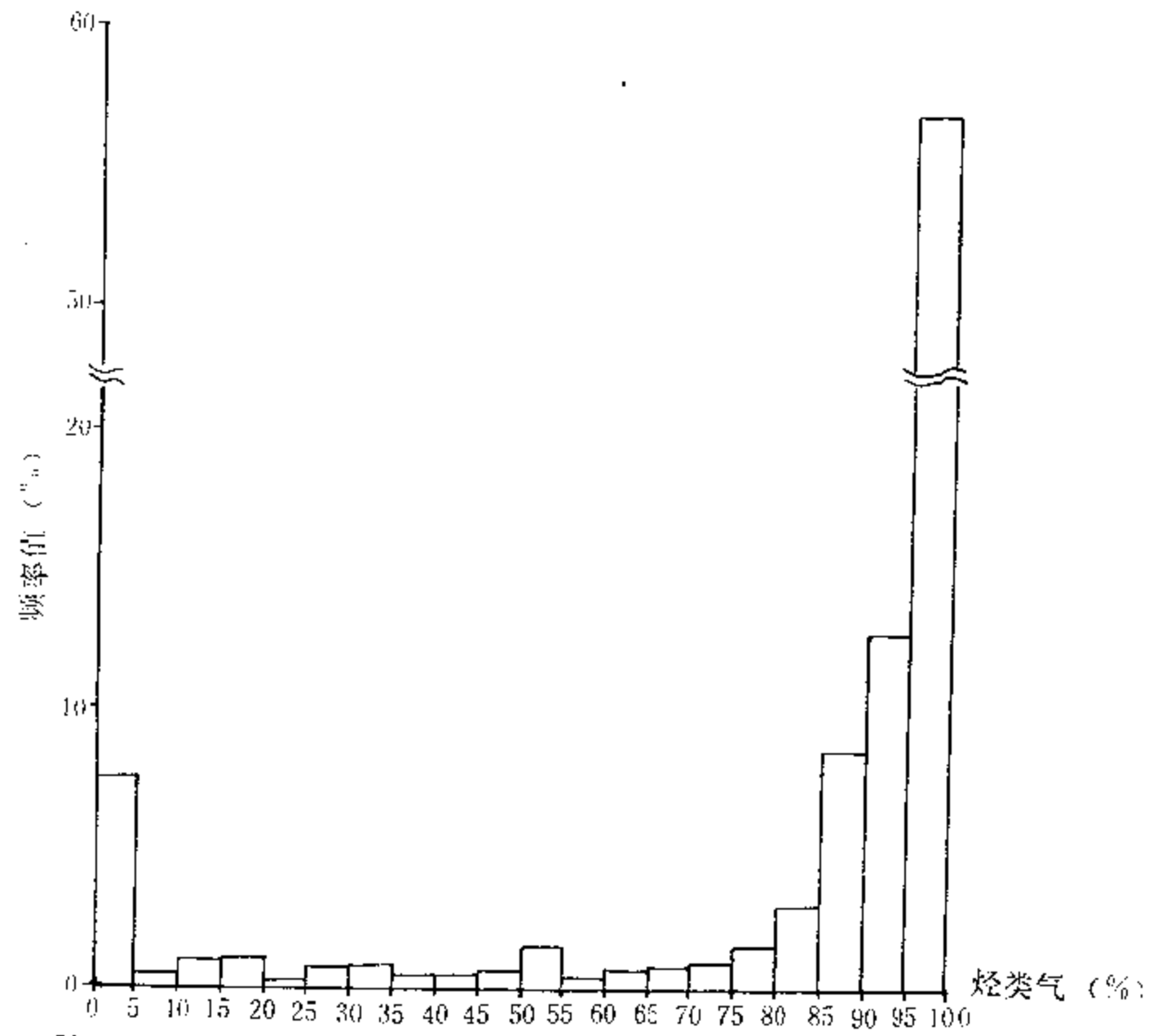


图 3-2 我国天然气烃类气和重烃气含量频率分布图

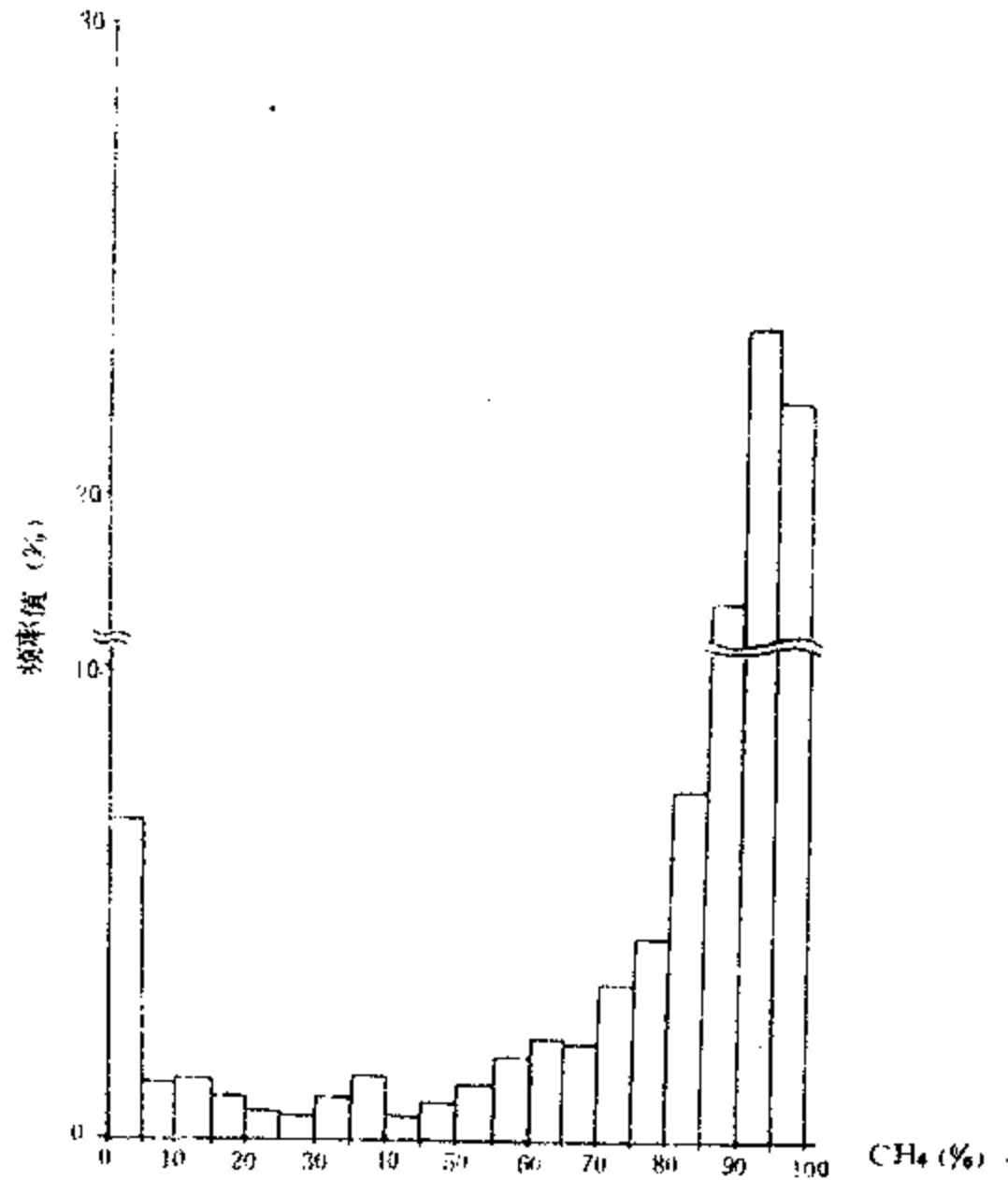


图3-3 我国天然气CH₄含量频率分布图

3. 岩浆成因氮气 即在火山活动期或其后，地下岩浆或与其活动有关析出的氮气。在我国尚未发现岩浆成因高含氮气藏，只在某些地方的(热)泉中发现此类成因的氮气苗，如广东丰顺县、海南岛兴隆农场、云南腾冲县等地(表3-2)。有人认为，N₂气含量较高并与He共生是岩浆成因气的标志^[29]。这一特征已在国外某些气田得以验证，如美国圣胡安盆地一些气田(比特列比托气田、拉特尔斯涅克气田、托西戈气田等)，N₂含量可达78.9~96.3%，He含量为7.27~8.92%，为岩浆-火山源成因。我国广东丰顺县热泉中岩浆成因气也具有高含N₂并与He共生的组合特征(表3-2)，该气体N₂含量为80.378~92.83%，He含量为0.143~0.164%，都较一般气体偏高。

三、CO₂组分特征

从CO₂含量频率分布图中(图3-4)看出，CO₂含量较N₂更低，分布相对更集中，75%的样品CO₂含量<2%，但也有少部分样品含有较高CO₂。

概括说来，CO₂的成因可分为有机成因和无机成因两大类：

1. 有机成因 有机物(石油、煤、泥炭、动植物残骸)在厌氧细菌的作用下，遭受氧化分解生成大量二氧化碳；干酪根、特别是Ⅲ型干酪根的热降解和热裂解也可形成一定量的CO₂；此外，矿化溶液氧化烃类也是CO₂成因之一。我国尚未发现含量较高的有机成因CO₂，这并不是说明有机质演化过程中形成的CO₂量少，热模拟试验结果表明，在有机质的整个演化过程，都有大量CO₂生成，特别是在早期演化阶段CO₂生成量更大(图3-5)。但是，由于CO₂在水中的溶解度较高(比甲烷大34倍)，大量CO₂溶解于水中或被水带走。

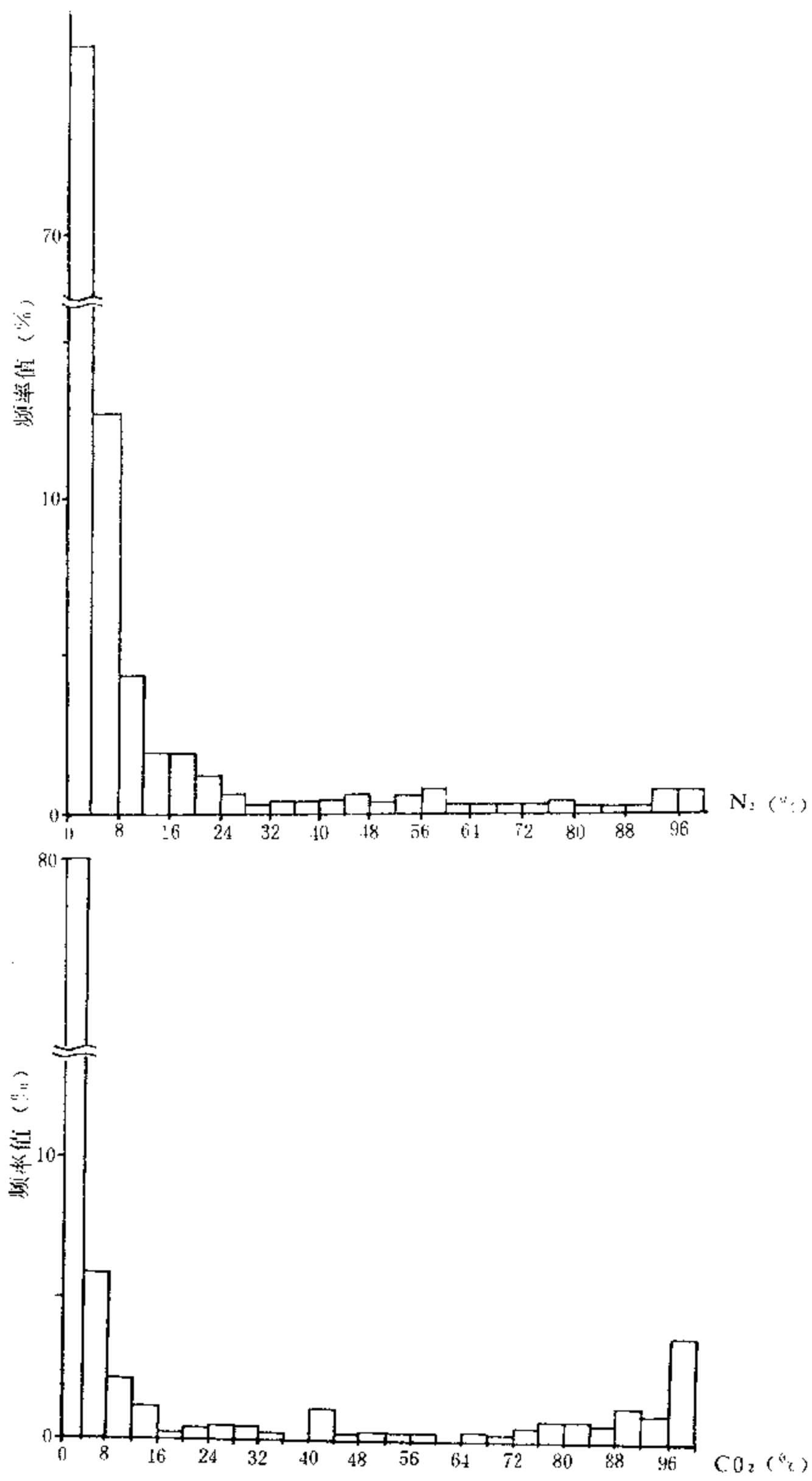


图 3-4 我国天然气 N_2 和 CO_2 含量频率分布图

表 3-2 我国高含 N₂ 天然气及其成因

地 区	井 号	层 位	气 体 组 分, %						成因 类型	
			N ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃	Ar		He
鄂尔多斯	城 54 井	延安组	67.66	0.32	30.32	0.80	0.89			有机成因
松 辽	英 101	Es	18.71	3.66	75.47	1.54	0.62			
	三深 1 井	J	63.40		34.56					
冀 中	坝 40 井	O	12.20	3.69	82.30	0.60	0.81			
济 阳	义 37-15	Es ₃	17.67	4.88	44.96	13.81	18.20			
海 拉 尔	乌 1 井	大磨拐河	63.171	10.504	24.97	0.194	0.339			
	新乌 1 井	"	64.26	2.58	32.74					
湘 西	茅 3 ² 井	Є-Z ₂ dy	94.8	H ₂ S+CO ₂ :0.5	3.0				1.7	大气成因
	新茅 2 井	"	91.83		4.74			0.58	1.5	
煤 矿	阳泉五矿	5-24 孔	太原组	92.77	6.38	0.85				有机成因
	阜新东梁矿区	561 孔	沙三段	84.97	4.81	10.20				
	江西青山矿	东 312		94.83	5.17					
云南腾冲县	大寨子	泉水中	99.72	0.28						无机成因
云南腾冲县	罗汉冲	"	99.35	0.65						
广东丰顺县		"	98.59	1.29	0.12					
海南岛兴隆农场		"	99.82	0.03	0.15					

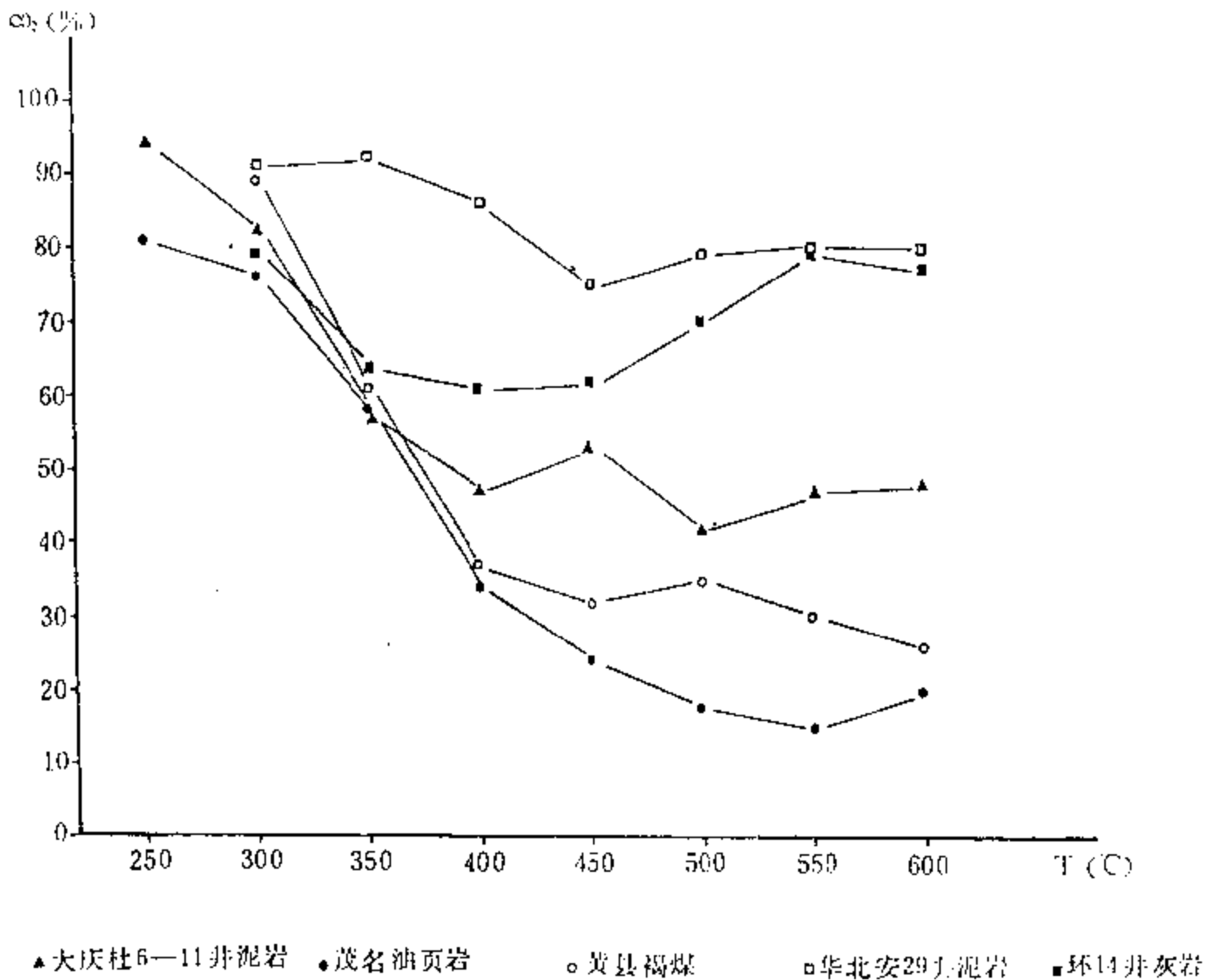


图 3-5 热模拟实验不同温度下 CO₂ 的生成量

2. 无机成因 无机成因 CO_2 主要指碳酸盐化学成因和岩浆成因 CO_2 。碳酸盐岩在高温作用下热分解、低温水解以及被地下水中的酸类溶解都可生成 CO_2 ；地下岩浆在上升过程中，随压力和温度的降低，可析出大量 CO_2 气体。目前我们发现的天然气中含量大于 50% 的 CO_2 基本都是无机成因的(见图 5-2)，其存在形式主要有两种：一是以气苗形式，出现在泉水或江河水中，并不断地从水中涌出，此种类型的 CO_2 气已在云南腾冲、四川甘孜、黑龙江五大连池、广东平远县等地的(热)泉中发现， CO_2 含量都大于 95%，甚至可达 100%(表 3-3)；第二种存在形式是与有机成因的天然气混合聚集成藏，由于沉积地层中有机质的存在和生气作用，故无机成因 CO_2 在聚集成藏过程中，或多或少地都有有机成因烃类气混入，在松辽盆地万金塔构造、济阳拗陷滨南地区、苏北盆地黄桥地区以及黄骅拗陷、广东三水等地都发现无机成因的高含量的 CO_2 气藏，详见表 3-3。

表 3-3 我国已发现高含 CO_2 气筒况表*

地区	层位	样品数	气体组分, %							
			CO_2	N_2	CH_4	C_2H_6	C_3^+	Ar	He	H_2
云南腾冲	泉水中	9	$\frac{92.03-100}{96.5}$	$\frac{0-7.50}{3.57}$	$\frac{0-0.47}{0.12}$					
四川甘孜	泉水中	4	$\frac{94.53-98.72}{97.14}$	$\frac{0-2.20}{1.08}$	$\frac{0.9-3.16}{1.51}$			$\frac{0.021-0.066}{0.043}$	微	$\frac{0.013-0.114}{0.077}$
广东平远县	泉水中	6	$\frac{96.143-100}{98.6}$	$\frac{0-2.599}{1.06}$				$\frac{0-0.088}{0.033}$	$\frac{0-0.014}{0.003}$	$\frac{0-0.024}{0.004}$
黑龙江五大连池	泉水中	10	$\frac{83.06-99.95}{94.2}$	$\frac{0.07-16.79}{5.76}$	$\frac{0-0.16}{0.048}$					
松辽盆地万金塔气藏	泉头组	9	$\frac{28.19-99.77}{80.06}$	$\frac{0-31.2}{6.88}$	$\frac{0-36.58}{11.03}$	$\frac{0-3.60}{0.87}$				
松辽盆地梨安气田	泉头组青山口组	7	$\frac{48.43-82.55}{75.1}$	$\frac{0.8-16.16}{7.2}$	$\frac{0.99-40.15}{14.42}$	$\frac{0-3.69}{1.9}$				
济阳拗陷滨南地区	沙四段奥陶系	7	$\frac{64.55-97.32}{78.65}$	$\frac{0.30-18.0}{4.54}$	$\frac{1.31-22.53}{12.55}$	$\frac{0.34-2.37}{1.7}$	$\frac{0.72-8.36}{4.21}$			
济阳拗陷高青地区	馆陶组	2	$\frac{94.36-99.50}{96.95}$	$\frac{0-5.46}{2.73}$	$\frac{0-0.14}{0.07}$	$\frac{0-0.01}{0.005}$	$\frac{0-0.07}{0.0035}$			
苏北黄桥气田	P_1, D_2, S_{2-3}	10	$\frac{77.93-98.85}{93.81}$	$\frac{0.36-10.67}{3.62}$	$\frac{0-11.65}{1.89}$	$\frac{0-0.42}{0.15}$	$\frac{0-0.31}{0.054}$			
黄骅拗陷港西槽山	奥陶系	4	$\frac{30.22-88.59}{70.44}$	$\frac{0.05-1.85}{0.9}$	$\frac{8.63-51.95}{22.82}$	$\frac{0.17-5.22}{1.59}$	$\frac{0.13-5.72}{2.40}$			
黄骅拗陷西庄子北断块	沙一下	2	$\frac{97.86-98.33}{98.1}$	$\frac{0.17-0.22}{0.195}$	$\frac{0.99-1.94}{1.47}$	$\frac{0-0.44}{0.22}$	$\frac{0.02-0.03}{0.025}$			
广东三水盆地	第三系	4	$\frac{85.90-90.55}{95.12}$	$\frac{0.23-2.08}{1.09}$	$\frac{0.126-12.29}{3.22}$	$\frac{0-1.93}{0.54}$ (C_2^+)			$\frac{0.0648-0.11}{0.054}$	
安徽天长	奥陶-寒武系	1	99.4		0.21				0.01	0.30
湖北当阳	震旦	1	89.55	8.81	1.64			0.04		

* 最小值—最大值
平均值

四. H_2S 组分特征

H_2S 气体也是天然气常规组分之一，但其分布很局限。我国天然气中 H_2S 组分具有

以下分布特点:

1. 集中分布在碳酸盐岩或硫酸盐-碳酸盐岩储集层中 目前我国 H_2S 含量大于 1% 的天然气仅存在于四川盆地和渤海湾盆地碳酸盐-硫酸盐岩储集层中。我们统计了四川 636 个不同井不同层位的含硫化氢天然气样品(同井同深度多次分析, 取 H_2S 含量最高值)分析数据(图 3-6), 其中只有 9 口井天然气产自碎屑岩中, 并且 H_2S 含量均小于 1%, 含量最高的是卧龙河气田卧浅 2 井香溪群天然气, H_2S 含量为 0.68%, 这也是我国至今在碎屑岩中发现的含 H_2S 最高的天然气。目前我国 H_2S 含量最高的气藏——赵兰庄孔一段气藏, H_2S 含量为 92%, 发育在硫酸盐-碳酸盐型地层中。

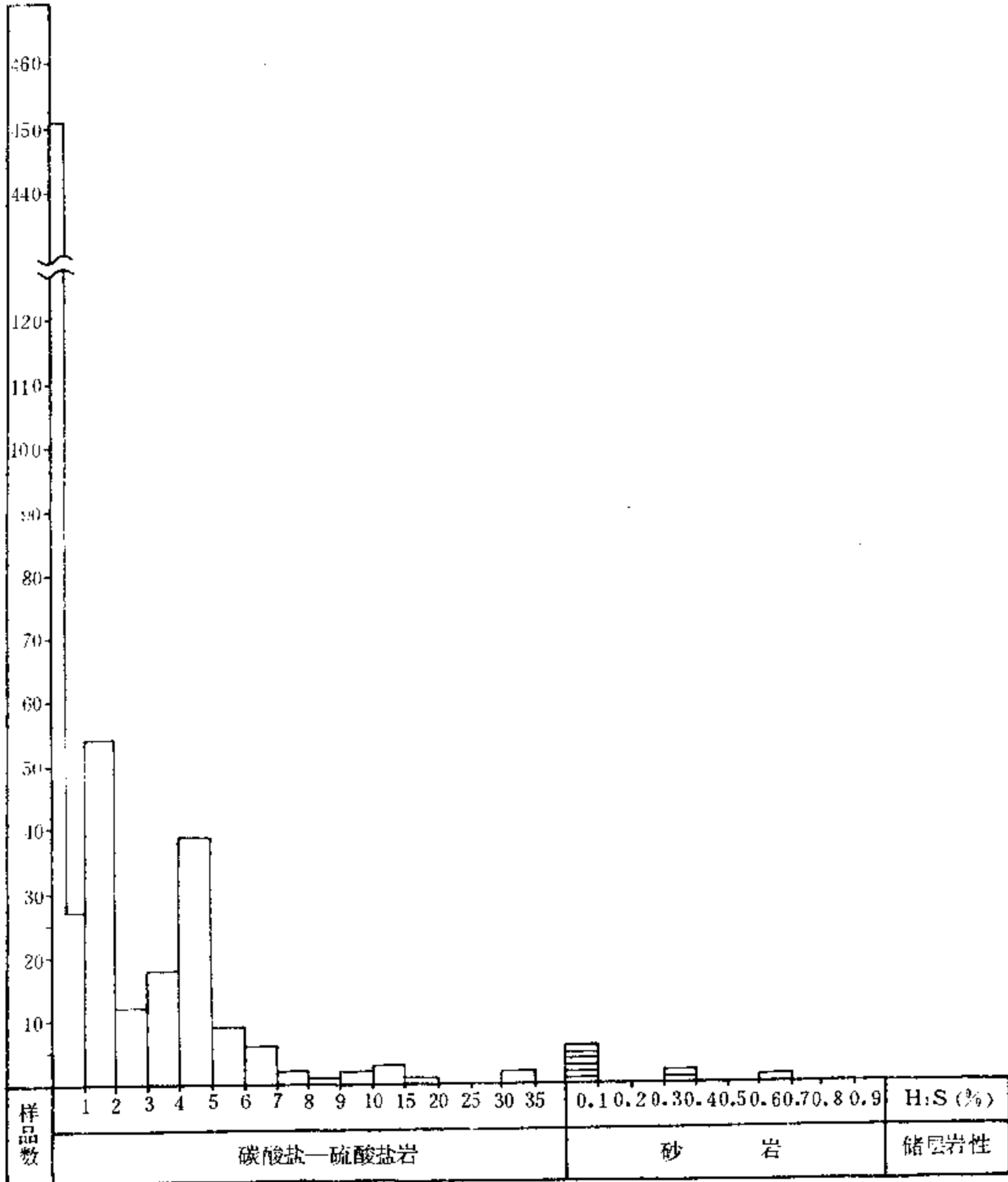


图 3-6 四川盆地天然气 H_2S 含量分布图

2. H_2S 含量低 我国除四川盆地外目前发现气藏或油气藏的储集层以碎屑岩占绝对优势, 故 H_2S 含量普遍较低或无 H_2S 。如辽河油田对碎屑岩储集层中 900 口井进行 2800 井次天然气分析证明贫 H_2S ^[30], 含量小于 0.00025%; 大港油田各区天然气硫化氢含量也很低, 据 414 个分析数据, 天然气中 H_2S 含量为 $3.8 \sim 21 \text{mg/m}^3$ (0.0013%); 胜利油田孤岛、胜坨、平方王等地天然气中也含有少量 H_2S ; 孤岛地区 H_2S 含量均低于 4.22mg/m^3 , 胜坨地区天然气中 H_2S 含量一般小于 70mg/m^3 , 个别样品可达 1296.0mg/m^3 , 即 0.0841% (明 9 井明化镇组)。即使在 H_2S 含量相对较高的四川盆地碳酸盐岩地层中, 在所统计的 600 多个样品中, 绝大部分 H_2S 含量小于 0.5% (图 3-6), 含量最高的是张家场气田张 1 井二叠系的天然气, H_2S 含量为 32.27%。

由此可见, 碎屑岩中天然气一般无 H_2S 或含量极低, H_2S 含量较高的天然气都分布在碳酸盐-硫酸盐岩地层中, 其原因可归纳有二:

1. H_2S 的成因与硫酸盐有密切关系 H_2S 气体主要有以下几种成因: (1) 硫酸盐在高温作用下经无机或有机作用还原而形成, 这是天然气中 H_2S 的最主要的成因和来源, 这一成因的前提是有硫酸盐存在, 并且有有机质供给^[30], 所以, 这一成因的 H_2S 发育在硫酸盐-碳酸盐型地层组合中, 如四川盆地含 H_2S 较高的天然气集中分布在三叠系雷口坡组和嘉陵江组 (图 3-7), 这两个组都为的一套石灰岩、白云岩夹石膏层的岩性组合。世界上已知高含 H_2S 天然气的储层多为碳酸盐岩, 而且均与石膏沉积共生, 如苏联中亚地区 H_2S 含量最高的加乌尔达克气田 (H_2S 含量为 7%)、美国东得克萨斯州的帕盖特凝析气田 (H_2S 含量为 42.4%) 和密西西比州的斯麦克欧佛组气田群 (H_2S 含量最高为 77.9%)。 (2) H_2S 气体的另一种成因是硫酸盐还原菌利用各种有机物作为给氧体来还原硫酸盐而形成 H_2S 。我国赵兰庄硫化氢气藏属此种成因, 因为该气藏 2000 多米深处岩石裂隙中的自然硫在电镜下发现了硫细菌^[30]。 (3) 石油或干酪根裂解也可形成 H_2S , 这一成因的 H_2S 的特点是存在于干气之中, H_2S 含量 $< 2\%$, 储层时代老。如我国威远震旦系气藏, 储层为一套白云岩地层, 天然气为干气, H_2S 含量 $< 1.5\%$, Hunt 在研究加拿大西部盆地天然气的深度及在盆地中的位置时, 认为从浅到深, 天然气中非烃有从氮到二氧化碳到硫化氢的变化趋势^[31], 即 H_2S 存在于最深、最高温度的体系中, 并与干气共存, 加拿大西部盆地这种 H_2S 即属石油有机质裂解成因的。

2. 碎屑岩不具备保存 H_2S 的条件 由于 H_2S 化学活动性较高, 易与地层中铁的氧化物反应而消失, 而碎屑岩中铁的氧化物较碳酸盐岩丰富得多, 此外, 碎屑岩储集层的孔隙结构与粘土矿物中 Fe、Zn 等金属离子有天然脱硫作用, 因此, 即使碎屑岩中原始天然气中含有一定量的 H_2S , 但在漫长的历史时期的作用下, H_2S 会逐渐消失或极低。

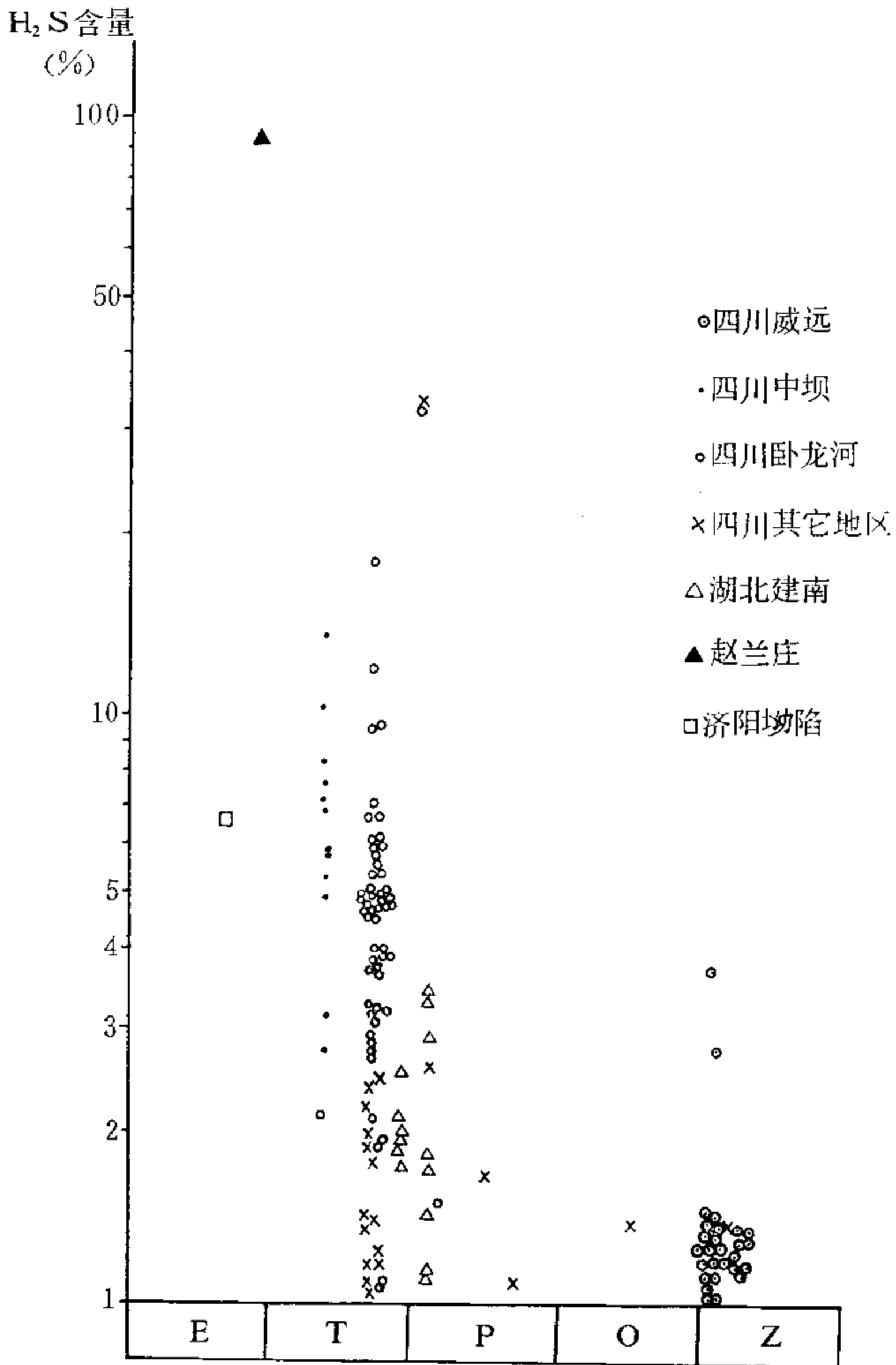


图 3-7 我国 H₂S 含量大于 1% 的天然气的分布的地层系统

第2节 影响天然气组分的内在因素

天然气组分的变化是复杂的，为了掌握其规律性，根据我国天然气组分的实际资料，对影响天然气组分变化的主要因素进行研究和讨论，总结出在各种条件或影响因素下，天然气组分的特征。

自然界中天然气组分变化多端，其根本原因或称内在因素主要是天然气成因类型、气源岩母质类型及其成熟期不同所致。

一、有机成因与无机成因天然气组分截然不同

有机成因气的主要成分为烃类气，其次是氮和二氧化碳，有些地区含有硫化氢气体。无机成因气化学组成常以 CO_2 、 N_2 为主， CH_4 次之，没有或痕量重烃及不等量稀有气体。将我国云南腾冲、黑龙江五大连池、四川甘孜、广东平远县及海南岛兴隆农场（热）泉中的典型无机成因气和松辽、四川、鄂尔多斯、渤海湾等主要含油气盆地中的气藏或油气藏的天然气组分投在以烃类气、氮和二氧化碳为三角顶点的三角图中(图 3-8)。从该图中看出，无机气和有机气明显地分别集中在两个不同区域。

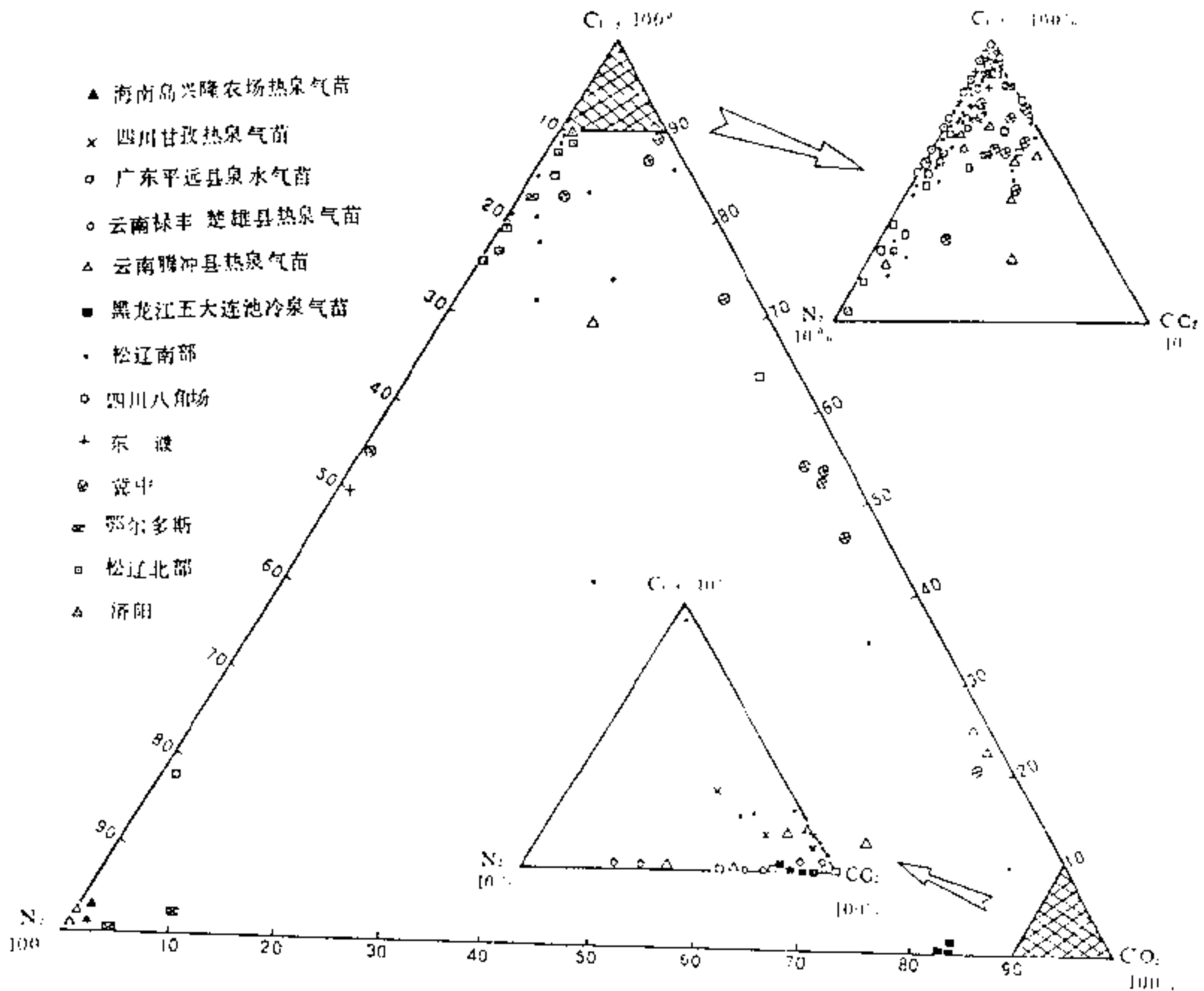


图 3-8 有机气和无机气组分分布三角图

我国无机成因气绝大多数是以 CO_2 为主, 含有少量 N_2 和 CH_4 气(表 3-3)。

与无机气相比, 有机气的组分特征则完全不同。从我国主要含油气盆地的天然气组成来看(图 3-8), 除个别样品外, 烃类气体一般都大于 70%, 绝大多数大于 90%, 许多样品几乎全部由烃类气体组成, 难以在图 3-8 三角图中表示, 例如, 将辽河拗陷天然气组分投在以 CO_2+N_2 、重烃气和甲烷为三角顶点的三角图上(图 3-9), 可以看出, 样品几乎全部落在 N_2+CO_2 小于 10% 的范围内, 许多样品落在 N_2+CO_2 为 0 的三角图底线上, 即烃类气含量为 100%。四川盆地也是如此, 四川盆地是我国主要含气盆地, 我们统计了威远、中坝、八角场、卧龙河四个气田 260 多个气样分析数据, 除威远气田由于含 H_2S 、 CO_2 和 N_2 稍多, 而使烃类气含量为 80~90% 左右, 其余三个气田 95% 的样品烃类含量大于 90%。

在含油气盆地中, 也有少部分天然气样品 CO_2 含量较高, 如松辽万金塔气藏、济阳拗陷滨南地区、苏北黄桥等地 CO_2 含量可高达 98% 以上(表 3-3), 这些气体都与无机成因气有关, 即幔源成因或岩石化学成因的 CO_2 气体运移进入气藏, 与有机成因的甲烷及其它烃类气体混合而形成多源气藏。

二、天然气组分随成熟度变化

沉积岩中的有机物质在各个演化阶段所形成的天然气组分不同。

1. 未成熟阶段

在未成熟阶段形成的天然气, 称之为生物成因气, 即是指生物化学作用带内, 有机质因微生物群体的发酵和合成作用而形成的富甲烷气体。生物气组分有以下特点:

(1) 生物气烃类组分主要是甲烷(表 3-4), 一般无重烃气或其含量极少, 即生物成因气为干气。

(2) 生物气中氮含量较高, 如表 3-4 所示, 大庆富拉尔基地区生物气 N_2 含量大于 20%, 云南昆明观 302 井第四系生物气 N_2 含量高达 46.56%, 这是因为有机质中的蛋白质水解形成氨基酸, 氨基酸氧化形成 NH_3 , NH_3 分解为 N_2 , 或者是有机物中氮化物被细菌还原而生成 N_2 。 N_2 含量较高的生物气中, 甲烷含量相应偏低, 二者存在相互消长的关系(表 3-4)。

表 3-4 我国部分地区生物气组分数据表

地 区	井 号	层 位	气的主要组分, %				$\delta^{13}\text{C}_1, \%$
			N_2	CO_2	CH_4	C_2^+	
云南昆明	观 302	Q	46.56	5.02	48.42		-61.2
云南昆明	观 308	Q	0.41	1.64	97.94		-65.3
云南永胜县	地表水		5.67	0	94.33		-62.9
云南保山县	地表水		33.79	3.02	64.20		-65.1
大 庆	富 40	萨二、三	21.67	0.25	76.58		-74.66
大 庆	富 703	高台子	20.40	0.09	78.34	0.02	-72.57
百 色	仓 2-16	E_2b	2.92	0	92.83	3.93	-68.6*
吉 林	气 5	明水组	10.23	0.25	89.06	0.45	-61.57
吉 林	气 3	明水组	6.83	0.22	92.59	0.38	-55.9
青 海	涩北中 13	Q	2.05	0.11	97.84		-66.4

* 亚生物气

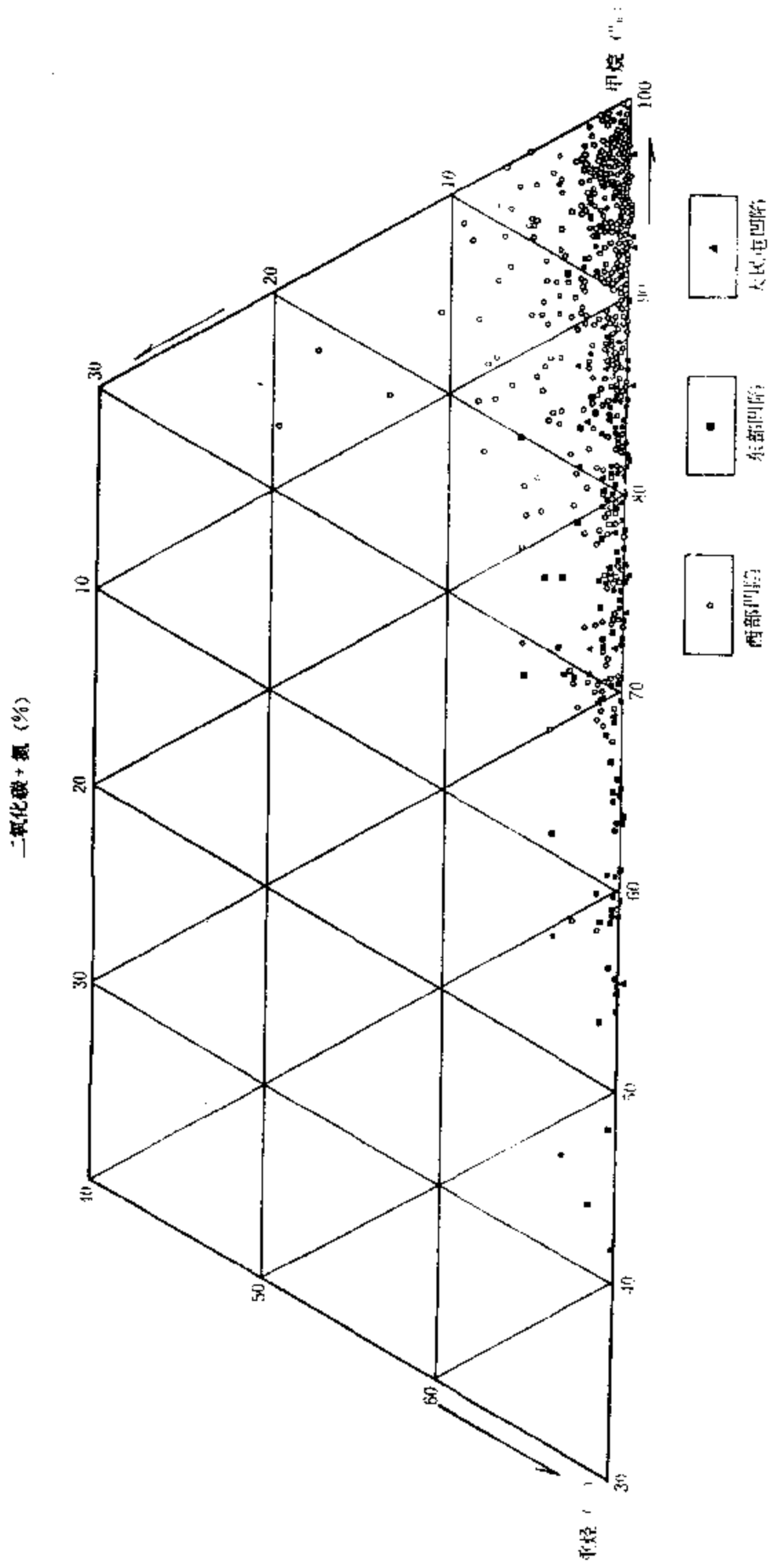


图 3-9 辽河坳陷天然气组分三角图

(3) 生物气中或多或少都含有一定量的 CO_2 ，除个别样品外， CO_2 含量一般不超过 5%。实际上，在此阶段能形成较多的 CO_2 ，但由于 CO_2 在水中溶解度比甲烷大 34 倍，大量 CO_2 溶解于水中或被地下水带走，因此，自然界中生物气的 CO_2 含量较低。

2. 成熟阶段

成熟阶段热降解作用所形成的天然气称为热降解成因气，在此阶段，温度增加到一定的界限，干酪根的不同链键(或官能团)按活化能的大小，依次参与热化学反应，形成烃类，其中一部分为气态烃，常与液态烃伴生。因此，热降解成因的天然气中组分最主要的特点是重烃含量高，即为湿气。

不同地区不同(油)气藏重烃从百分之几到百分之十几或百分之几十含量不等，一般含量在 3~20% 之间，有的可高达 40%~50%。图 3-2 重烃气含量频率分布图中，含量高于 5% 的样品基本都是热降解成因气，其中与油伴生的天然气重烃气含量相对更高。例如，我国渤海湾盆地的天然气主要是成熟阶段形成的，即多为热降解气(表 3-5)。渤海湾盆地主要是油田，天然气多以油田伴生气的形式存在。

表 3-5 渤海湾地区热降解气组分数据表

地区	井号	层位	深度, m	气组分, %						$\delta^{13}\text{C}_1, \text{‰}$
				CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	CO_2	N_2	
济阳坳陷	义 37-1	Es_3	3270-3275	77.87	8.65	4.42	1.85	6.09	0.14	-44.71
	沾 11	O_2	1403.28-1406.28	94.81	2.14	0.99	0.59	0.71	0.78	-45.544
	桩古 4	An		76.00	11.12	7.41	2.88	2.58		-46.1
东濮凹陷	濮 35	$\text{Es}_3^{\text{上}}$	3314.2-3328.4	82.59	10.52	4.18	1.28			-41.888
	白 3	$\text{Es}_2^{\text{下}}$	2690.4-2701.2	88.24	6.65	1.48	0.77			-35.705
	文 13	$\text{Es}_3^{\text{下}}$	3415.3-3419.6	84.98	10.11	2.39	1.32			-41.6
冀中坳陷	泉 20	Es_3	2179.6-2251	86.36	5.62	2.94	1.45	1.20	1.55	-44.2
	岔 30-23	Ed	2824.6-2874.4	59.91	14.51	13.21	7.94	0.46	0.66	-45.19
	曹 58	Zw	4134.03-4220	45.71	7.05	5.46	1.52	35.55	2.61	-44.80
黄骅坳陷	板 9	板 I	2951.8-2959.6	66.3	10.34	11.35	7.27		0.65	-50.9
	港深 13	$\text{Es}_1^{\text{下}}$	3809-3961	76.27	10.25	6.24	2.58	3.31	0.17	-40.09
	歧 5		2141.6-2125.6	73.33	12.95	6.70	4.01	1.18	0.43	-42.3
辽河坳陷	兴 213	Es_4	2196.0-2236.0	77.51	9.12	3.88	3.54	0.28	3.13	-36.6
	黄 31	Ed_2	1471.8-2530.2	93.40	4.60	0.19	0.37	0.25	1.18	-42.5
	齐 2-20-8	Anz	2532.0-2950	90.68	5.83	1.88	0.39	0.31	0.98	-40.401

3. 过成熟阶段

过成熟阶段形成的裂解气组分的主要特点是，甲烷含量占绝对优势，含量大于 95%，属干气。我国的热裂解成因气主要发现在四川盆地，四川盆地地层时代较老，成熟度较高，处于高成熟-过成熟阶段，早于晚三叠世的生油岩形成的气绝大部分干气化^[29]，天然气以甲烷为主，重烃含量甚微，属干气。从表 3-6 四川盆地部分产层烃类组分分析数据中明显看出，老于下三叠统产出的天然气全部为干气。

综上所述，天然气随成熟度变化主要表现在，从未成熟 → 成熟 → 过成熟阶段，天然气组分从干气 → 湿气 → 干气，甲烷相对含量从高 → 低 → 高，重烃相对含量从低 → 高 → 低。图 3-10 为四川盆地不同产层天然气甲烷在成熟度图版上的分布，从该图中看出，不同产层天然气的分布为一个向上的不对称抛物线，抛物线的最低点正好落在 II、III 区，

即石油伴生热解气区和凝析油伴生的湿气区，说明这两种类型气甲烷含量最低；抛物线张口的两个点则分别落在 I 区和 IV 区，即生物成因气区和过成熟热裂解气区，同样说明生物气和裂解气的甲烷含量最高，为干气。辽河拗陷天然气组分与深度的关系也证明了上述天然气组分随成熟度变化的规律，图 3-11、图 3-12 为辽河拗陷天然气甲烷和重烃气与埋藏深度关系图，尽管样品点比较分散，但还是能看出甲烷含量和重烃含量随深度变化的总体趋势，如图中曲线所示。

表 3-6 四川盆地部分产层烃类组分数据表

产层		CH ₄ , %	C ₂ H ₆ , %	C ₃ H ₈ , %
侏罗系	J _{1m}	81.63	8.60	3.76
	J _{1d}	84.34	9.10	3.71
三叠系	T _{3X₂}	84.76	9.58	3.04
	T _{1j}	96.57	1.53	0.42
二叠系	P ₁	97.91	1.05	0.16
石炭系	C ₂	96.41	0.89	0.09

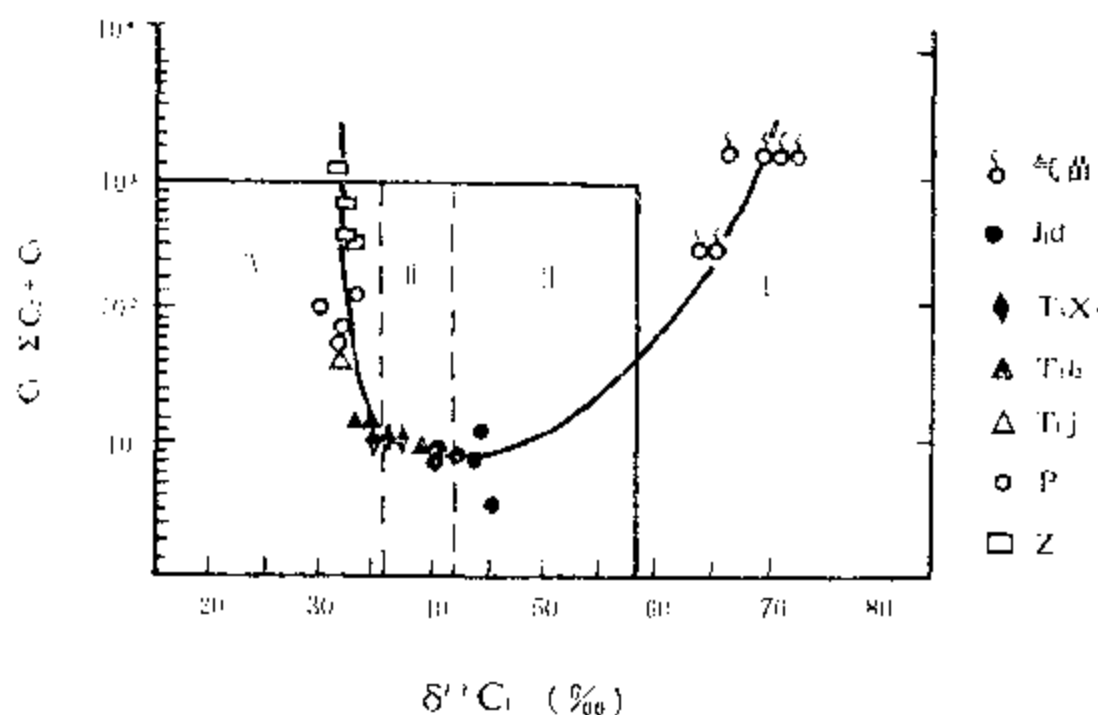


图 3-10 四川盆地不同产层天然气甲烷在成熟度图版上的分布

- I. 生物成因气(干气); II. 石油伴生热降解气; III. 与凝析油伴生的湿气;
IV. 过成熟热裂解气(干气)(据陈锦石等, 加以补充)

热模拟实验的结果与上述特征基本吻合，图 3-13 为大庆杜 6-11、茂名油页岩、黄县褐煤热模拟所得的甲烷和重烃气随温度增高变化曲线，由图 3-13 可见，重烃气含量随温度增大由低变高再变低的特征比较明显，而甲烷含量则随温度增高逐渐增大，这似乎不符合自然界天然气甲烷含量随变质程度增高由高→低→高的变化规律，其原因是在模拟实验早期产生的气体中以 CO₂ 为主，含量达 90% 以上，因此，甲烷相对含量较低，而在自然界中早期形成的 CO₂ 大多溶解于水中，存在于天然气中的 CO₂ 很少，致使甲烷相对含量增高。

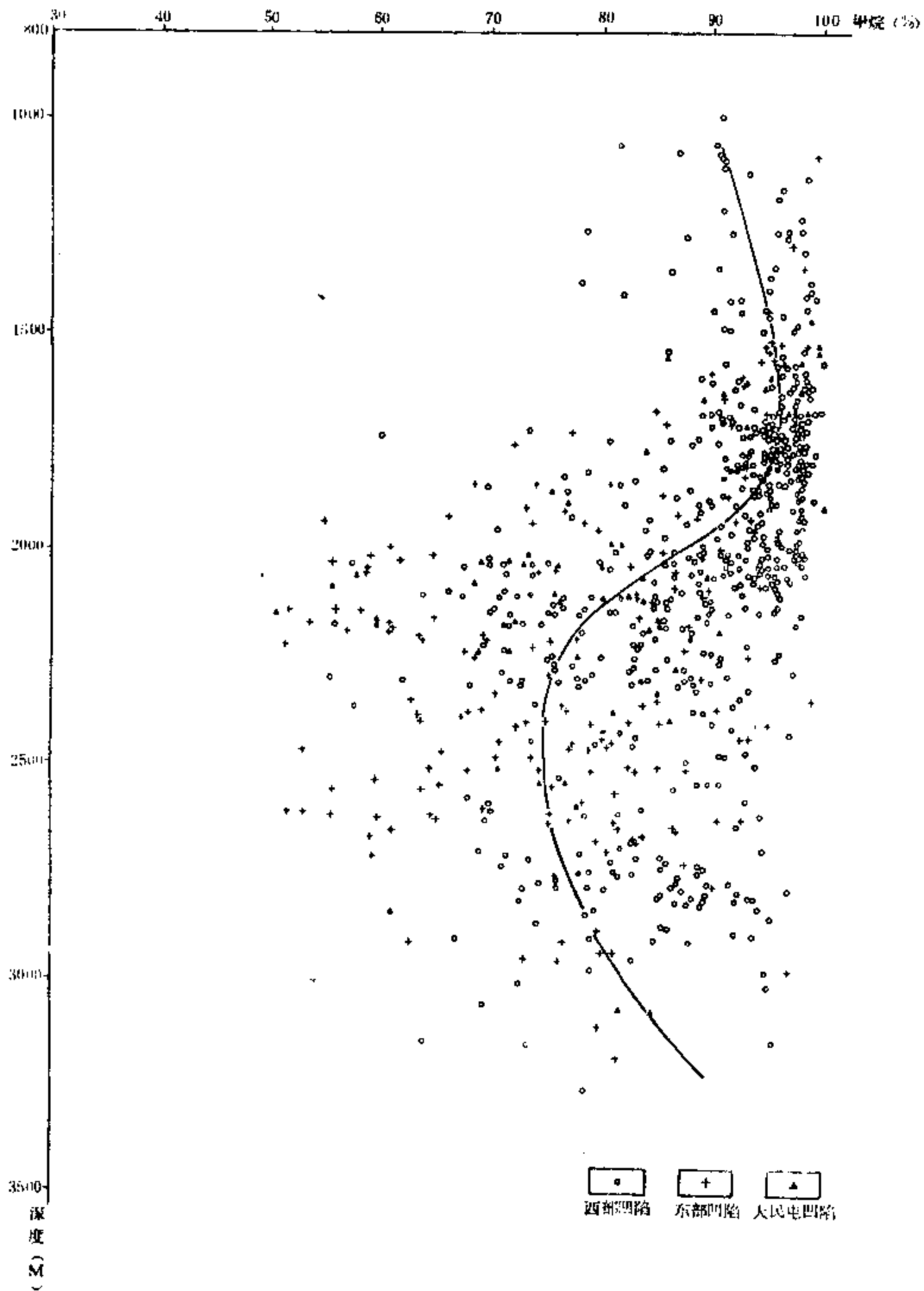


图 3-11 辽河坳陷天然气甲烷含量与埋藏深度关系图(据陈杏娟, 加以补充)

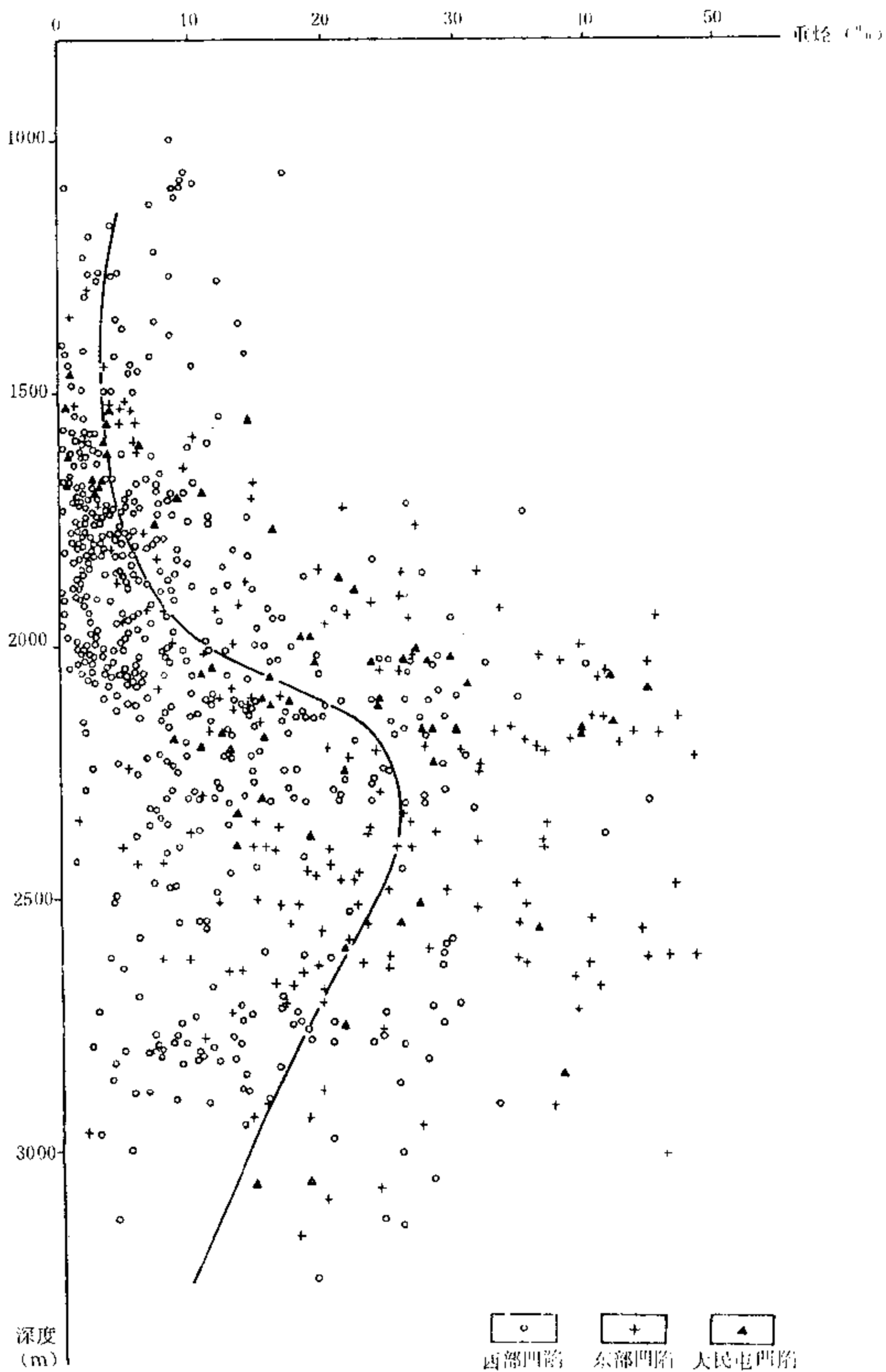


图 3-12 辽河坳陷天然气重烃气含量与埋藏深度关系图(据陈杏娟, 加以补充)

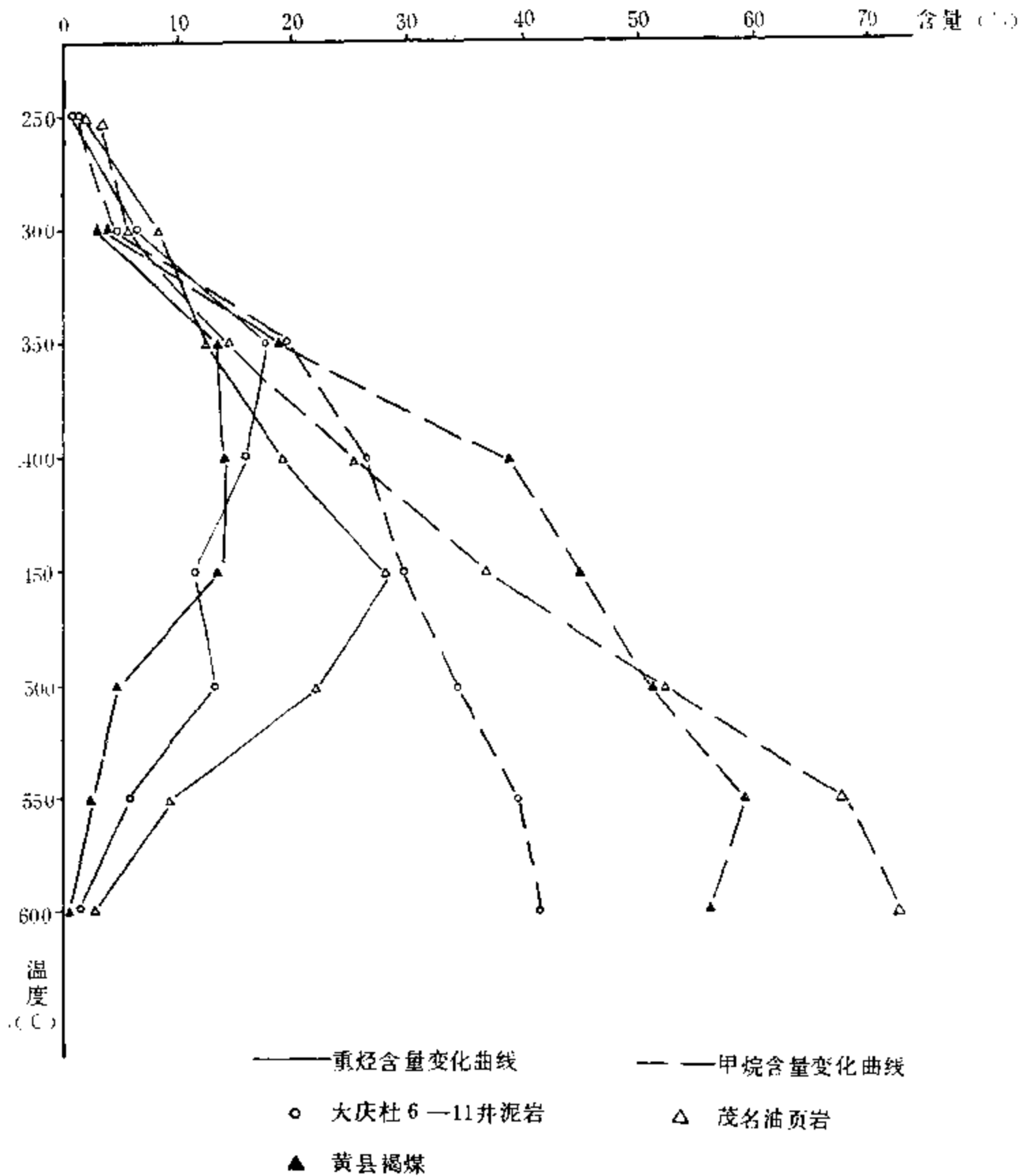


图 3-13 热模拟实验所得甲烷、重烃气随温度变化图

三、气源岩母质类型对天然气组分的影响

天然气组分受源岩母质类型的影响较大主要在成熟阶段，因为在未成熟阶段和过成熟阶段，无论什么样的母质类型，所形成的天然气都是以甲烷为主，而只有在成熟阶段，不同母质类型所形成的天然气组分才有明显差异。

图 3-14 为我国煤成气、油型气的重烃气含量与 R_o 关系图，从该图中可清楚看出，在早期(未成熟)阶段和晚期(过成熟)阶段，煤成气和油型气的重烃气含量几乎接近于 0，而在成熟阶段，二者重烃气含量都较高，且含量不等，煤成气的重烃气含量最高为 34%，绝大多数样品重烃气含量小于 20%；而油型气的重烃气含量最高为 56%，多数点落在 10~40% 范围内。这说明油型气比煤成气的重烃气含量偏高，即腐泥型有机质比腐殖型有机质所生成的重烃气多。这主要是两种有机质在结构上差异所致，腐泥型有机质是

带有较多长链结构和少量环状结构的化合物，因此，断链后主要形成液态烃和重烃气；而腐殖型有机质多数是缩合的环状结构的化合物，带有较短的侧链，故只能形成少量的液态烃和重烃气，主要产物是甲烷。

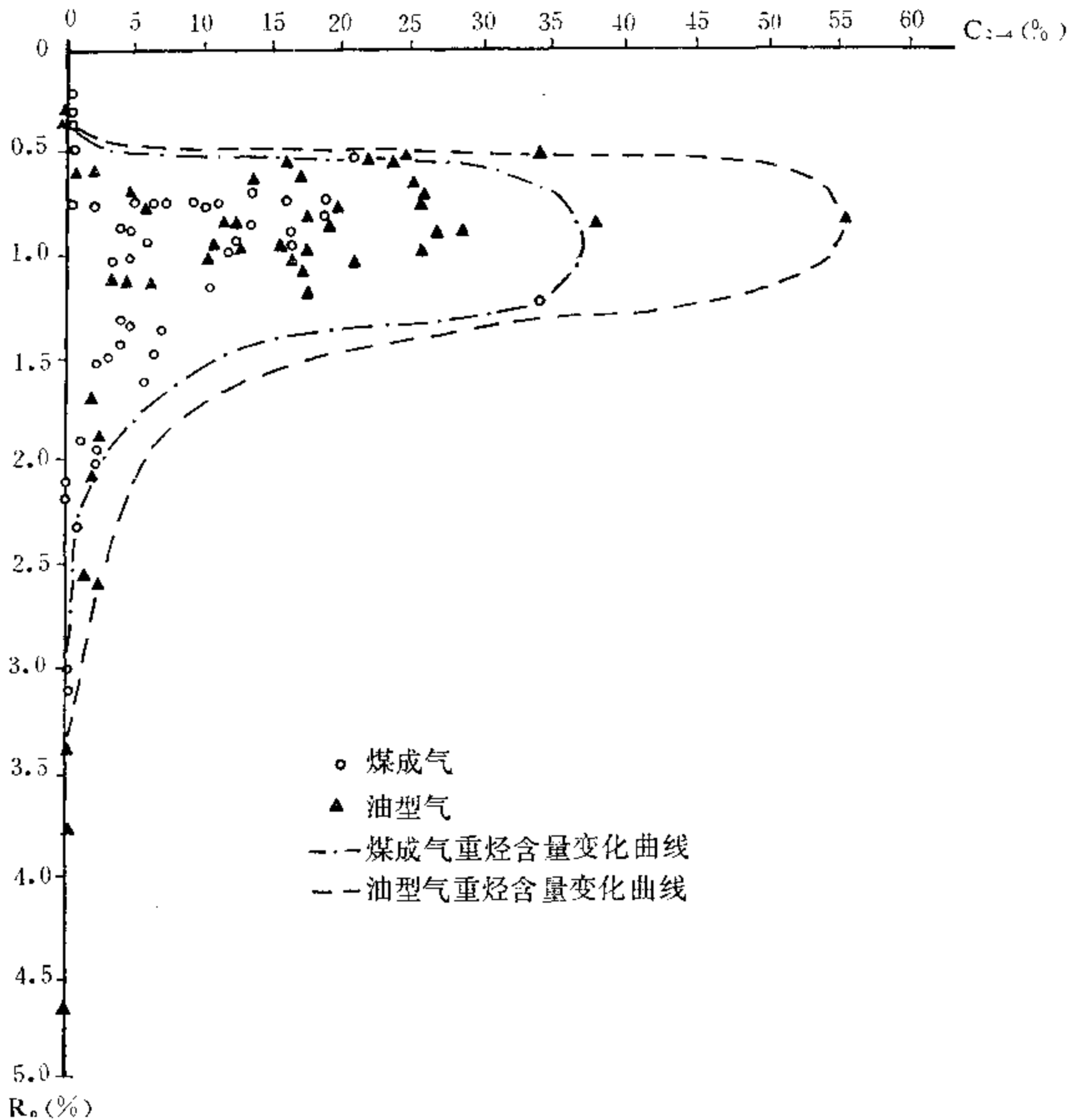


图 3-14 我国煤成气和油型气 R_o - C_{2-4} 关系图

秦建中等通过冀中地区钻井泥浆气测全脱气组分来研究重烃气含量随埋藏深度的变化(图 3-15)，由该图可见，在 2200m 以下，第三系油气层和无石炭-二叠纪煤系发育的古潜山油气层全脱气(油型气)的重烃气含量大部分变化在 30~60% 之间，而石炭-二叠系油气层全脱气(煤成气)的重烃气含量 < 20%。尽管全脱气比油气藏中天然气重烃含量偏高(这是由于岩石对重烃的吸附作用所致)，但同样说明了不同类型有机质形成的天然气重烃气含量不同。

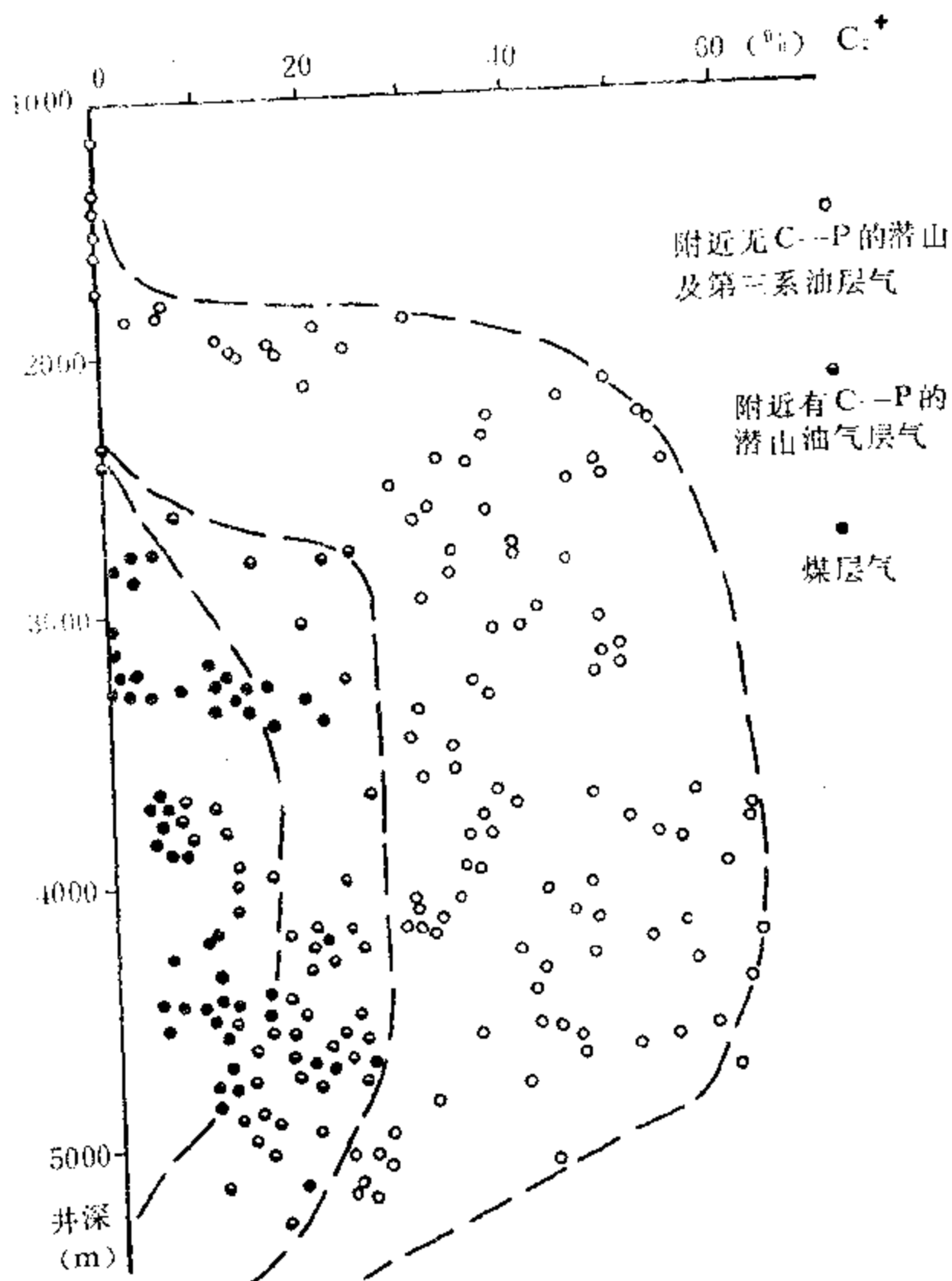


图 3-15 冀中地区钻井泥浆气测全脱气组分分析的重烃气含量随埋深的变化

第 3 节 影响天然气组分的外在因素

除上述天然气成因类型、成熟度、源岩母质类型三种影响天然气组分的主要因素外，还有一些外界因素，使天然气的原始组分发生变化。

一、天然气的产状

自然界的天然气主要以气层气、油藏气顶气、石油溶解气、水溶气及岩石吸附气的形式存在。影响天然气产状的因素较多，如成熟度、母质类型。生物气、裂解气和腐殖型母质形成的天然气多以气层气的形式存在，腐泥型热降解气多以油藏气顶气或石油溶解气的形式存在。此外，地层压力或油气藏压力、温度的变化也会导致天然气产状发生变化，如石油溶解气在油气藏压力降低的情况下，可以从石油中析出成为气顶气。也就是说，即使

是同一母质类型在相同成熟阶段形成的天然气，由于外界因素影响，可以以不同产状形式存在，故将天然气产状列为外在因素，来讨论不同产状下天然气组分之间的差异。

气层气多以游离状态存在于气层中，重烃气含量一般小于5%，多为干气，气顶气是油气通过重力分异后，运移聚集在油藏顶部的气体，重烃气含量一般 $<10\%$ ，多为湿气；石油溶解气中重烃气含量则更高， $>10\%$ ，有的可高达40~50%，由此可见，从气层气—气顶气—溶解气，重烃气含量由低变高，有人统计了辽河拗陷165口井天然气分析资料^①，得出辽河拗陷天然气组分特征如表3-7，从表中可看出，从气层气—气顶气—油层气，甲烷含量由高变低、重烃气含量由低变高的规律。即使在同一拗陷或同一口井中这一规律也很明显。例如，辽河西部拗陷(表3-8)和兴隆台兴2井(表3-9)。

表3-7 辽河拗陷天然气烃类组分特征表

天然气类型	甲烷, %	重烃气, %	重烃气/甲烷
气层气	>95	<4	0.03-0.04
气顶气	>90	<8	0.02-0.10
油层气	<90	>8	0.20-0.80

表3-8 辽河西部拗陷天然气组分特征表

天然气类型	甲烷, %	重烃气, %	重烃气/甲烷	井数(口)
气层气	95.45	3.04	0.033	22
气顶气	93.46	5.00	0.06	20
油层气	83.72	14.76	0.192	123

表3-9 兴隆台油田兴2井天然气组分特征表

层位	深度, m	甲烷, %	重烃气, %	重烃气/甲烷	天然气类型
ES ₁ ^中	1761.2-1765.6	97.88	1.50	0.5703	气层气
ES ₁ ^下	2026.4-2033.2	92.26	5.82	0.5975	气顶气
ES ₂ ^中	2202.0-2210.0	83.13	14.51	0.6967	油层气

二、运移作用

运移可以使天然气原始组成发生分异。因为分子量小、密度低的气体组分要比分子量大的组分运移的快。表3-10为轻烃扩散系数，由此可见，在烃类气体中碳数越少，运移能力越强，尤其是甲烷较重烃气分子小、密度低、被吸附能力小，因而在天然气运移过程中，甲烷运移的快和远，这就使上部气藏的天然气组分相对富集甲烷，即在纵向上，天然气组分自下而上甲烷含量逐渐增高，重烃气含量逐渐减少。这一现象在我国天然气分布区中不乏其例。例如，大庆长垣北部萨尔图油层和嫩江组浅层天然气，从萨三油层CH₄含量 $<90\%$ ，重烃气含量 $>10\%$ ，到嫩三、四段甲烷含量为93.36~95.20%，重烃气含量 $<3\%$ ，自下而上甲烷逐渐增加、重烃气逐渐减少的趋势非常明显，这可能是天然气组分在运移过程中分异的结果(表3-11)。由此可见，天然气中甲烷含量增多的方向可以用来判断天然气运移的方向，图3-16为孤岛油气田天然气甲烷含量与深度的关系图，箭头指向由深至浅甲烷含量增多的方向，也就是天然气运移的方向。

^①宋少英, 1980, 下辽河拗陷第三系油气水性质、分布规律及控制因素的分析

表 3-10 轻烃通过被饱和的页岩的扩散系数

烷 烃	扩散系数, cm^2/S	烷 烃	扩散系数, cm^2/S
甲 烷	2.12×10^{-6}	正戊烷	1.57×10^{-7}
乙 烷	1.11×10^{-6}	正己烷	8.2×10^{-8}
丙 烷	5.55×10^{-7}	正庚烷	4.31×10^{-8}
异丁烷	3.75×10^{-7}	正癸烷	6.08×10^{-9}
正丁烷	3.01×10^{-7}		

(据 Leythaeuser 等, 1982)

表 3-11 大庆长垣北部萨尔图油层和嫩江组浅层气天然气组分

层 位	天然气组分, %			
	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}
嫩三、四段	93.36-95.20	0.99-1.72	0.10-1.50	0.18-0.20
嫩二段	92.36	2.24	0.97	0.75
萨零上	90.00-93.63	1.80-2.47	1.01-2.04	0-0.81
萨零下	92.00-94.00	1.62-2.01	1.01-1.12	<0.81
萨一油层	89.00-90.47	4.06-5.91	2.80-3.05	0.61-1.21
萨二油层	81.00-88.41	2.63-6.54	2.62-6.54	1.20-5.23
萨三油层	78.00-89.61	3.82-8.07	3.41-7.80	1.40-5.79

运移和扩散作用造成天然气组分发生变化, 在国外也有实例, 如美国路易斯安那州的雷恩气田^[32], 雷恩气田天然气产自渐新统的五个砂岩层中, 从该气田天然气组分特征表(表 3-12)中看出, 甲烷/乙烷、乙烷/丙烷等比值由深向浅有规律地增大, 说明浅层较深层天然气轻组分富集, 这就是天然气在运移过程中, 由于轻、重组分扩散能力不同、被吸附率不一以及重力分异等影响, 而造成的组分分馏效应。

有人认为运移可以使 N_2 相对富集^[27], 由于 N_2 的分子直径比 CH_4 小 1/4 以上, 运移速度和规模都比 CH_4 大, 故可以在浅部地层富集, 因此, 在地下浅层发现高 N_2 天然气, 可能为寻找 CH_4 气藏提供线索。

表 3-12 雷恩气田天然气组分特征表

储 集 层	深度, m	C_1/C_2	C_2/C_3	$n\text{C}_5/n\text{C}_6$	$i\text{C}_4/n\text{C}_4$
克拉姆普 A 砂岩	3261	21.0	2.81	0.61	1.26
克拉姆普 D 砂岩	3414	19.2	3.02	0.61	1.15
霍姆锡克斯 D ₂ 砂岩	3749	17.2	3.05	0.59	1.07
霍姆锡克斯 E 砂岩	3840	16.9	2.47	0.39	1.09
诺多萨里亚 A 砂岩	4114	14.2	2.05	0.65	1.06

三、生物降解作用

已形成的天然气在细菌微生物的作用下, 使其发生降解称为生物降解作用。生物降解作用可以使天然气的原始组分发生变化, 1979 年 W.J.Stahl 在进行石油的细菌降解实验时, 曾详细地论述了溶解于石油的气态烃的细菌降解特征, 即: (1) 长链成分降解比短链快; (2) 正构烷烃比异构烷烃快; (3) 异构烷烃比环烷烃快, 1984 年 James 和 Burns 对澳大利亚和加拿大的生物降解型天然气研究发现, 乙、丙烷含量很少, 只有甲烷能保存下来^[33]。

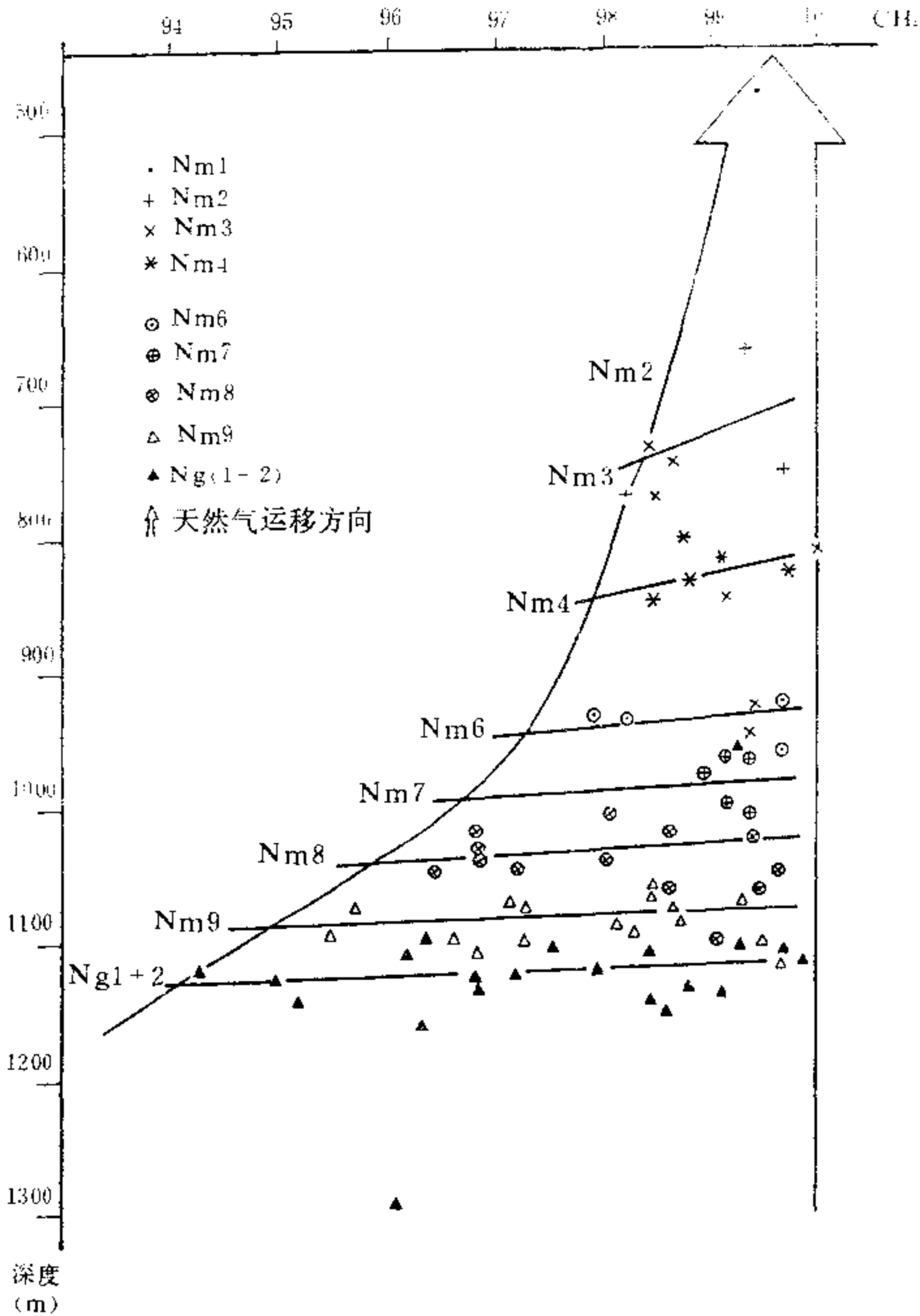


图 3-16 孤岛油气田天然气 $\text{CH}_4(\%)$ 与深度关系图

我国比较典型的生物降解天然气是在济阳坳陷孤岛地区。该区地表水直接将细菌带入油气层，地温适中，地层水矿化度低，造成了浅层气的严重生物降解。图 3-17 为孤岛油气田天然气的甲烷含量频率分布图，由该图可见，在统计的样品中，97% 为干气，而从孤岛油气田天然气的甲烷碳同位素值 ($\delta^{13}\text{C}_1$ 为 $-41.40 \sim -45.68\%$) 来看，其天然气组分不应该这样“干”，这就是生物降解所致。由此可见，生物降解气的组分特点是甲烷相对富集。

柱状图

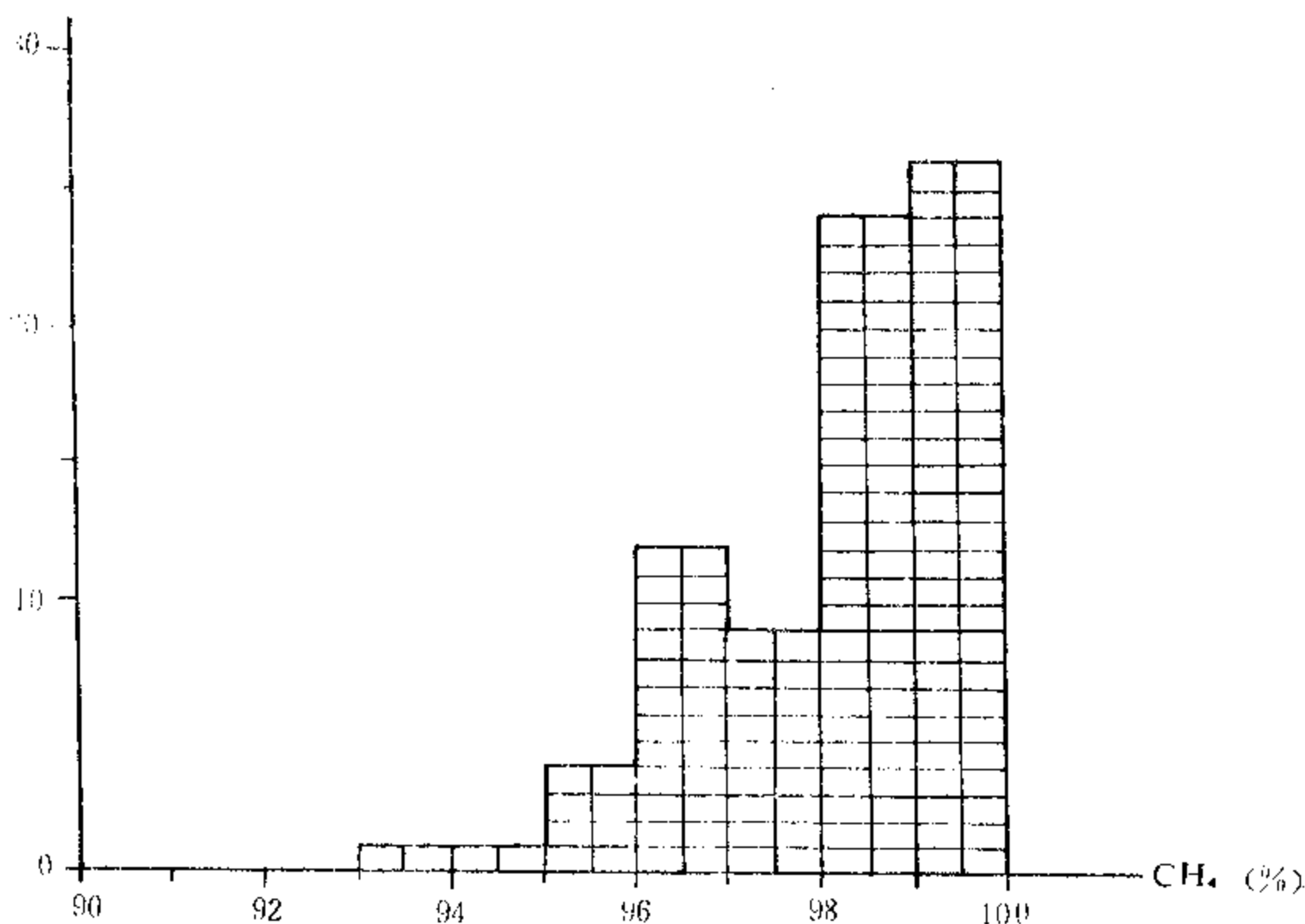


图 3-17 弧岛油气田天然气甲烷含量频率分布图

四、混合作用

我国气藏中天然气绝大部分或几乎全是多源成因的。这是由于在同一地区，往往有多种天然气来源，如多套母质类型或成熟度不同的生气源岩提供的有机气，或者是火山活动、岩石化学作用提供的无机气，这些不同成因、不同组成的天然气沿不同运移途径很可能聚集在同一构造、同一储层中，形成多源气藏，这就使气藏中天然气的组成变得更为复杂。

因此，在研究多源气藏成因时，天然气的组分将提供有利证据。例如，百色盆地百 51 井、法 1 井的天然气(表 3-13)，有人根据其甲烷碳同位素分别为 -58.35% 和 -58.53% ，认为是生物成因气，但是从其天然气组分来看，两口井重烃含量较高，分别为 11.79% 和 29.31% ，生物成因气不可能含有如此高的重烃，由此可见，这两口井的天然气是生物成因气和热降解气的混合。百色盆地其它井的天然气也有此类特征，如表 3-13 所示。

此外，松辽盆地万金塔气藏和苏北黄桥气田的天然气都高含 CO_2 ，含量分别为 99.77% 和 98.85% ，从甲烷碳同位素值 ($\delta^{13}\text{C}_1$ 分别为 $-42.07\sim -45.37\%$ 和 $-39.77\sim -39.96\%$) 来看，万金塔气藏和黄桥气田天然气中的甲烷都是有机成因的，但从 CO_2 含量来看，生气源岩中的有机质不可能生成如此高含量的 CO_2 ，很可能是无机成因的， CO_2 碳同位素值则证明了这一推断，万金塔气藏 CO_2 碳同位素值为 $-4.04\sim -8.83\%$ ，黄桥气田 CO_2 碳同位素值为 $-2.65\sim -9.06\%$ ，二者都是火山—岩浆成因的。

表 3-13 百色盆地生物气和热降解气混合型天然气

井号	层位	井深, m	气体组分, %				$\delta^{13}C_1, ‰$
			CH ₄	C ₂	CO ₂	N ₂	
百 51	E ₂ b	1502.5-1517	84.78	11.79		3.42	-58.35
法 1	T ₂ l	1384-1680	66.94	29.31		3.48	-58.53
21	E ₂ n	889-912	87.97	7.34		4.46	-59.16
2-3	E ₂ n	813-822	78.691	17.654	2.871	0.049	-59.99
4	T ₂ l	604-662	82.419	6.361	1.732	7.391	-64.78

第 4 节 我国天然气中稀有气体(Ar、He)含量及分布特征

稀有气体的研究是地球科学不可缺少的一部分, 它的研究逐步渗透到地球科学各个领域。如用以探讨地壳中气体的运移和富集及其相关的地质过程特征, 研究地质构造特征, 探索构造活动带同地震活动的关系, 并在水文、地热及其它矿产资源开发研究中起着重要的作用。在天然气地质研究中可应用稀有气体来阐明天然气的成因和运移规律, 利用稀有气体也是一种较有效的天然气地表地球化学勘探手段。

稀有气体的成因均是无机的, 可概括为三种类型, 即地幔成因、放射性成因和宇宙成因。自然界中稀有气体丰度普遍极微, 如氦在大气圈中的丰度为 5.239×10^{-6} , 在宇宙中丰度 $> n \cdot 10^{-4}$, 在地壳岩石中 $< n \cdot 10^{-6}$, 火山气中为 $n \cdot 10^{-5}$, 氦在大气的丰度为 0.93%, 地下气体是 $n10 \cdot 10^{-6}$, 约低于大气丰度的 100 倍。

天然气中或多或少含有稀有气体, 一般氦、氩、氙含量极微, 绝大部分天然气中不含氦, 含量相对比较大的是氦和氩, 氦在一些气藏中含量达 1-2%, 个别竟达 8%^[34]。因此, 目前对稀有气体的分析绝大部分也仅限于氦和氩。

我国对稀有气体研究是极其薄弱的, 目前只有四川石油管理局比较系统地分析了天然气的稀有气体氦和氩的含量, 而其它油气区没有或很少进行这个项目的分析工作, 故本节只能以四川盆地为主, 同时利用其它地区的现有不多的稀有气体资料, 作以概括性研究。我们对四川盆地 1965~1988 年天然气分析数据中的氦、氩含量进行数理统计, 总结出各层位天然气中氦、氩含量的最低值、最高值、平均值、分析次数和井次, 共统计了 60 个气田(包括近年来发现的板东气田, 大池干井气田和磨溪气田), 其中川西北 3 个, 川西南 14 个, 川东 14 个, 川南 26 个, 川中 3 个。统计总井次达 769 口, 总分析次数氦为 1787 个, 氩为 2800 个。统计的层位有侏罗系的沙溪庙组、自流井群、珍珠冲组, 大安寨组; 三叠系有香溪群(须家河组)、雷口坡组、嘉陵江组和飞仙关组; 二叠系有长兴组、龙潭组、茅口组和栖霞组; 以及石炭系、寒武系和震旦系。根据统计结果说明一下我国天然气组分中氦、氩含量及分布情况。

我国天然气中稀有气体氦、氩的含量和分布有以下几方面特点:

1. 氦、氩的分布具有一定的普遍性, 但一般含量较低。在四川盆地各气田的天然气中几乎都不同程度地含有氦、氩(表 3-14), 氦含量为 0~0.229%, 平均为 0.016%, 最高含量 0.229% 在威 18 井(井深 2411.75~2420.00m, 层位 P₁₁³); 氩在 0~0.586% 之间, 平均值约为 0.082%, 最高值 0.586% 在威 14 井(井深 3103.10~3106.10m, 层位 E₁²⁺¹), 氦、氩

含量的最高值均在威远气田，威远气田天然气中氩、氦含量相对而言比其它气田都高，其中灯影组气藏的氦已达工业开采价值，是我国目前唯一生产氦的气田。此外，鄂尔多斯盆地、汾渭盆地等其它地区的天然气中(进行过 Ar、He 分析的天然气)也都或多或少地含有氩和氦(表 3-15)。由表 3-14、3-15 可知，虽然大部分天然气井(苗)中含有氩、氦，但含量一般较低。氩的含量，除汾渭盆地高达 2.13~3.68%，湘鄂西地区大部分为 1.5~2.0% 外，其它地区一般不足 0.2%。氦的含量，四川盆地一般 <0.06%，国外一些气田的天然气中也含有氩或氦，如苏联第聂伯—顿涅茨盆地最大气田谢别林卡气田，其下二叠统天然气中氩的含量为 0.013~0.049%；荷兰格罗宁根气田，其天然气中氦平均含量为 0.04%；阿尔及利亚的哈西鲁迈勒气田其气组分氦平均含量为 0.19%。

2. 天然气中氩的含量普遍大于氦的含量(表 3-14、3-15) 四川盆地不同层系的天然气中氩、氦平均含量比值为 4.31~7.29,即氩、氦平均含量氩是氦的 4 倍以上。汾渭盆地天然气中氩含量是我国现有资料中最高的，高达 3.68%，但氦含量极微。天然气中氩的含量比氦的高，这可能是由于氩具有很强的扩散能力，地壳中的氩一旦被矿物析出就很容易在岩石基质中扩散，并向岩石中的孔隙及裂隙集中^[35]，况且稀有气体元素又是典型的亲气元素，氩比氦活泼，也就是说氩比氦更具亲气性。因此，地幔或放射性成因的氩和氦，氩更容易富集到天然气中。但是甘孜、广东丰顺县和五大连池(温)泉所取的气样与上述油气区的规律不符，是氩含量比氦低(表 3-15)，这可能是取样时充入了空气，因为对于稀有气体的分析，取样必须严格，只要气样中混入 10% 空气，氩含量将会成倍增加。

表 3-14 四川盆地气田天然气氩、氦含量统计表

层位	统计气田个数	Ar(%) 最低值—最高值(分析次数) 平均值(井次)	He(%) 最低值—最高值(分析次数) 平均值(井次)	He / Ar
侏罗系	5	0.002—0.005(3) 0.003(3)	0.004—0.065(32) 0.019(16)	6.33
三叠系	48	0—0.140(764) 0.007(216)	0—0.145(1249) 0.042(313)	6.00
二叠系	47	0—0.229(362) 0.008(132)	0—0.317(809) 0.039(277)	4.88
石炭系	10	0—0.059(118) 0.007(65)	0.015—0.164(125) 0.051(66)	7.29
寒武系	1	0.012—0.140(7) 0.059(3)	0.133—0.586(7) 0.254(3)	4.31
震旦系	1	0—0.173(413) 0.042(54)	0.169—0.482(418) 0.293(54)	6.98

3. 纵向上，由侏罗系到震旦系气藏的天然气中氩和氦的含量有自老至新由高变低的变化趋势(表 3-14) 按各地层层系将氩、氦平均含量作成图 3-18，则可直观地看出，从侏罗系到石炭系，氩、氦平均含量逐渐增加，到寒武系和震旦系则有较大幅度的增加，是其上覆地层气藏天然气中氩、氦含量的 5-8 倍，寒武系和震旦系氩、氦含量比较接近。这一特征是由氩、氦的成因所决定的。据一些学者对四川威远气田灯影组气藏氩、氦的研究^[36]： $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值为 2.8×10^{-8} 至 22.9×10^{-8} (据徐永昌)，氦具有壳源放射性成因的特征。 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值高达 4440~9255，平均值为 7000，比由灯影组白云岩下限年龄值 700~800 百万年逆算所得 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值 1200~1400 百万年高得多，即该气藏的 ^{40}Ar 过

剩, 过剩的 ^{40}Ar 是由地壳花岗岩中的 ^{40}K 蜕变而成的, 也就是说灯影组气藏的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值也能说明该气藏的氩是壳源放射性成因的。除此之外, 氩、氦其含量变化有自老至新, 自深至浅由多变少的特征是壳源成因的一大特征, 对整个四川盆地统计分析, 也明显地表现出这种变化规律, 因此, 四川盆地天然气中氩、氦可能是壳源成因的。

表 3-15 我国部分油气区和地表气苗天然气中氩、氦含量

地 区	井 号	井深, m	层 位	Ar, %	He, %
鄂 尔 多 斯 盆 地	城 3	1024-1038	J_{1-2y}	/	0.168
	城 9-28			0.034	0.02
	城 55			0.022	0.042
	华 27	1372-1396	J_{1-2y}	/	0.47
	庆 3	1231-1233	J_{1-2y}	/	0.56
汾 渭 盆 地	(Q_7)	1974.2		微	2.13
	(Q_{1d})	2341.0		微	3.68
	(Q_3)	2343.5-2344.5		微	2.40
	(Q_1)	2366.2-2371.6		/	3.41
湘 鄂 西	茅 3 ²	9.47-713.71	ϵ_{1-Z_2dy}	/	1.70
	新茅 2	8.85-478.36	ϵ_{1-Z_2dy}	0.58	1.50
	咸 2	1070-1230.14	Z_2dy	1.02	0.14
	宜 3	995-1018.0	Z_2dy	0.45-0.47	1.88-1.98
黄 桥 气 田	黄浅 2		下盐城组(Ny)	0.45	1.182
	苏 174		Dw	0.002	0.017
东 濮 凹 陷	濮 城	濮 3-16	Es_2^F	0.028	/
		"	Es_2^F	0.034	/
		濮 39	Es_4	0.037	/
		"	Es_4	0.038	/
	白 庙	白 3	Es_3	0.048	/
		"	Es_3	0.045	/
甘 孜 温 泉		地表		0.689	0.120
		地表		0.788	0.058
广 东 丰 顺 县		地表		0.578	0.143
		地表		1.554	0.162
黑 龙 江 五 大 连 池		地表		0.156	0.049

4. 从横向上看, 四川盆地三叠系天然气中氩、氦含量在平面上的分布总趋势是南部比北部含量高(表 3-16) 氩的平均含量相差不大, 这种变化规律不十分明显, 这里仅用氦含量来说明稀有气体在盆地的分布规律。川西南、川南氦的含量较高, 最高含量也是这两地区, 平均含量分别为 0.051%和 0.044%; 川西北和川中平均值分别为 0.018%和 0.007%, 含量相对较低; 川东的平均含量为 0.033%, 含量居中。氦在平面上的分布具有一定的规律性: 由盆地北部向南部氦含量是增高的。

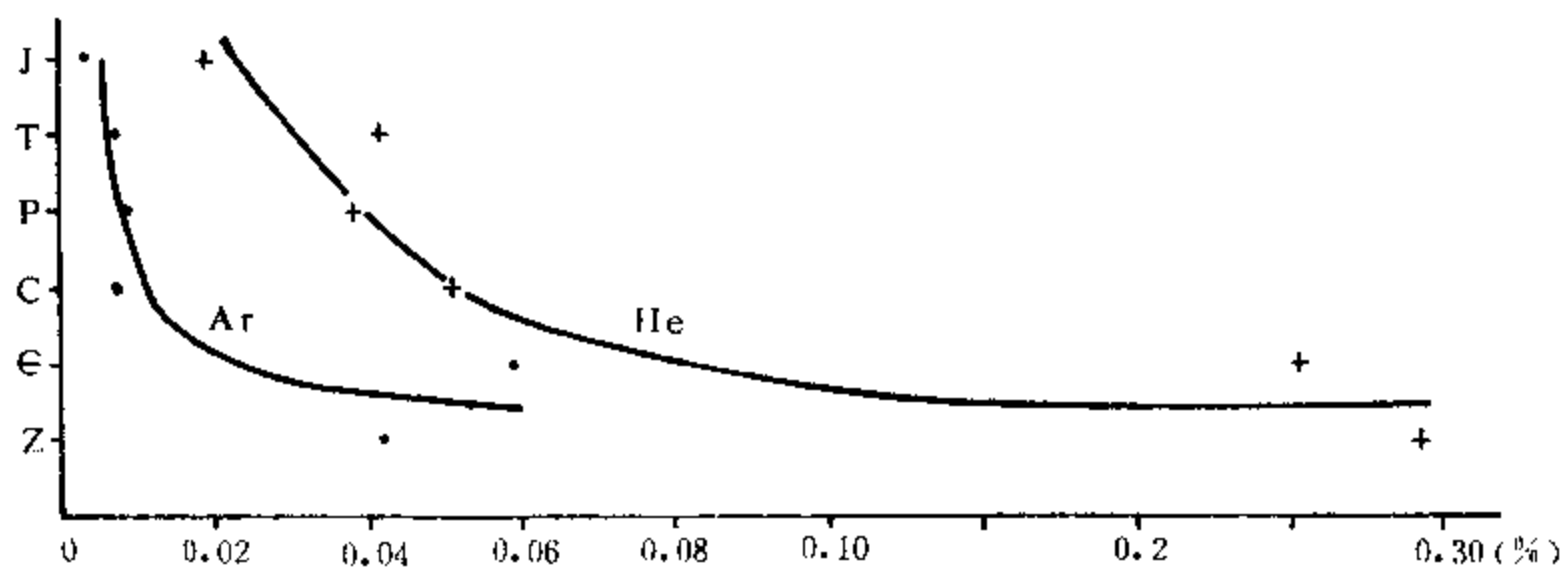


图 3-18 四川盆地 Ar、He 含量与地层新老关系图

表 3-16 四川盆地三叠系气藏天然气中氩、氦含量统计表

地 区	统计气田个数	Ar(%) 最低值—最高值(分析次数) 平均值(井次)	He(%) 最低值—最高值(分析次数) 平均值(井次)	最高值 所在井号
川西北	2	$\frac{0-0.046(53)}{0.004(43)}$	$\frac{0-0.067(134)}{0.018(46)}$	大 11, 中 42
川 中	3		$\frac{0.002-0.018(10)}{0.007(7)}$	角 49
川西南	11	$\frac{0-0.087(413)}{0.007(63)}$	$\frac{0.009-0.145(413)}{0.051(63)}$	音 5, 威阳 72
川 东	10	$\frac{0-0.140(286)}{0.008(95)}$	$\frac{0-0.120(330)}{0.033(96)}$	卧 30
川 南	22	$\frac{0.002-0.010(15)}{0.005(15)}$	$\frac{0.003-0.130(42)}{0.044(116)}$	纳浅 4, 阳 4

第四章 我国天然气主要组分的同位素组成

第1节 烷烃气的碳同位素特征

天然气是世界能源的三大支柱之一。一般天然气中烷烃气(C_{1-4})所占的比例最大，烷烃气是目前天然气中作为能源的最主要组分，也是化工上最重要的原料之一。研究烷烃气的碳同位素组成特征，不仅能为天然气成因提供最重要的依据，还可以为勘探天然气指明方向，故在理论上和实践上均有重要意义。

在天然气组分的诸同位素研究中，碳同位素的研究进展最好，应用最广。A.N.Fuex对本世纪七十年代中期之前，各种地质条件下形成和产出的甲烷及其同系物气体的 $\delta^{13}C$ 值作过很好的综合(图4-1)。

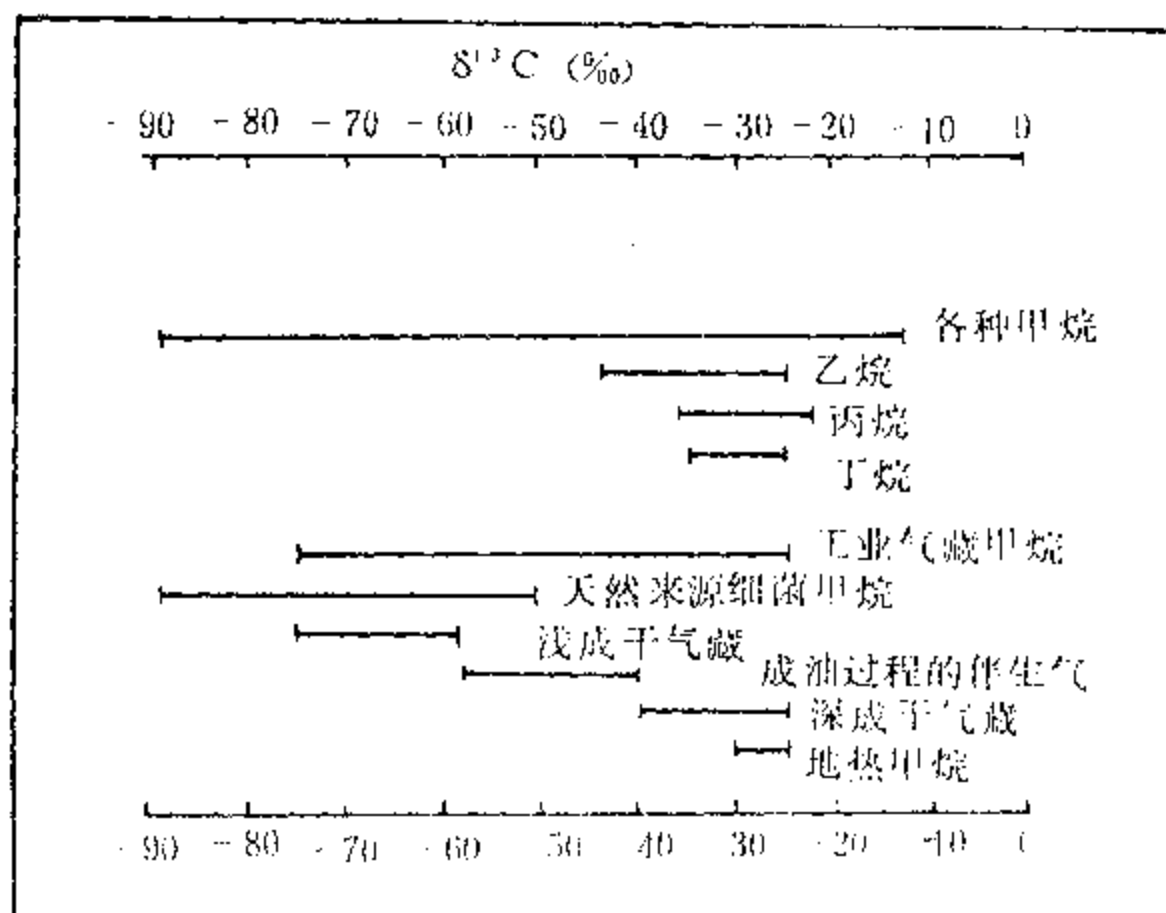


图4-1 天然气中甲烷及其同系物气体的 $\delta^{13}C$ 值分布(Fuex, 1977)

本节是在松辽盆地、渤海湾盆地、二连盆地、苏北盆地、三水盆地、江汉盆地、南襄盆地、四川盆地、鄂尔多斯盆地、柴达木盆地、塔里木盆地、准噶尔盆地、东海盆地、珠江口盆地、琼东南盆地、北部湾盆地以及其它10多个气苗点的812个气样 $\delta^{13}C_{1-4}$ 的1851个分析数据基础上，并参考了大量国外有关文献研究写成的。

图4-2总结了目前我国各种地质条件下，不同成因和产状的烷烃气 $\delta^{13}C$ 值区间展布特征。图4-3表示我国烷烃气 $\delta^{13}C$ 频率分布特征，由该图可知， $\delta^{13}C_1$ 主频率段为-30‰至-48‰，主频率峰为-32‰至-34‰； $\delta^{13}C_2$ 主频率段为-24‰至-38‰，主频率峰为-26‰至-28‰； $\delta^{13}C_3$ 主频率段为-22‰至-34‰，主频率峰为-24‰至-26‰； $\delta^{13}C_4$ 主频率段为-24‰到-32‰，主频率峰为-26‰至-28‰。由图4-3可见以下几个特点；其一，随烷烃气中碳分子数增加， $\delta^{13}C$ 频率区间值展布随之缩小；其二，随烷烃气中碳分子数增加， $\delta^{13}C$ 主频率段区间值展布随之缩小，例如甲烷的为18%，乙烷的为14%，丙烷的为12%，丁烷的为8%；其三，随烷烃气中碳分子数增加， $\delta^{13}C$ 最轻界限值随之变重。

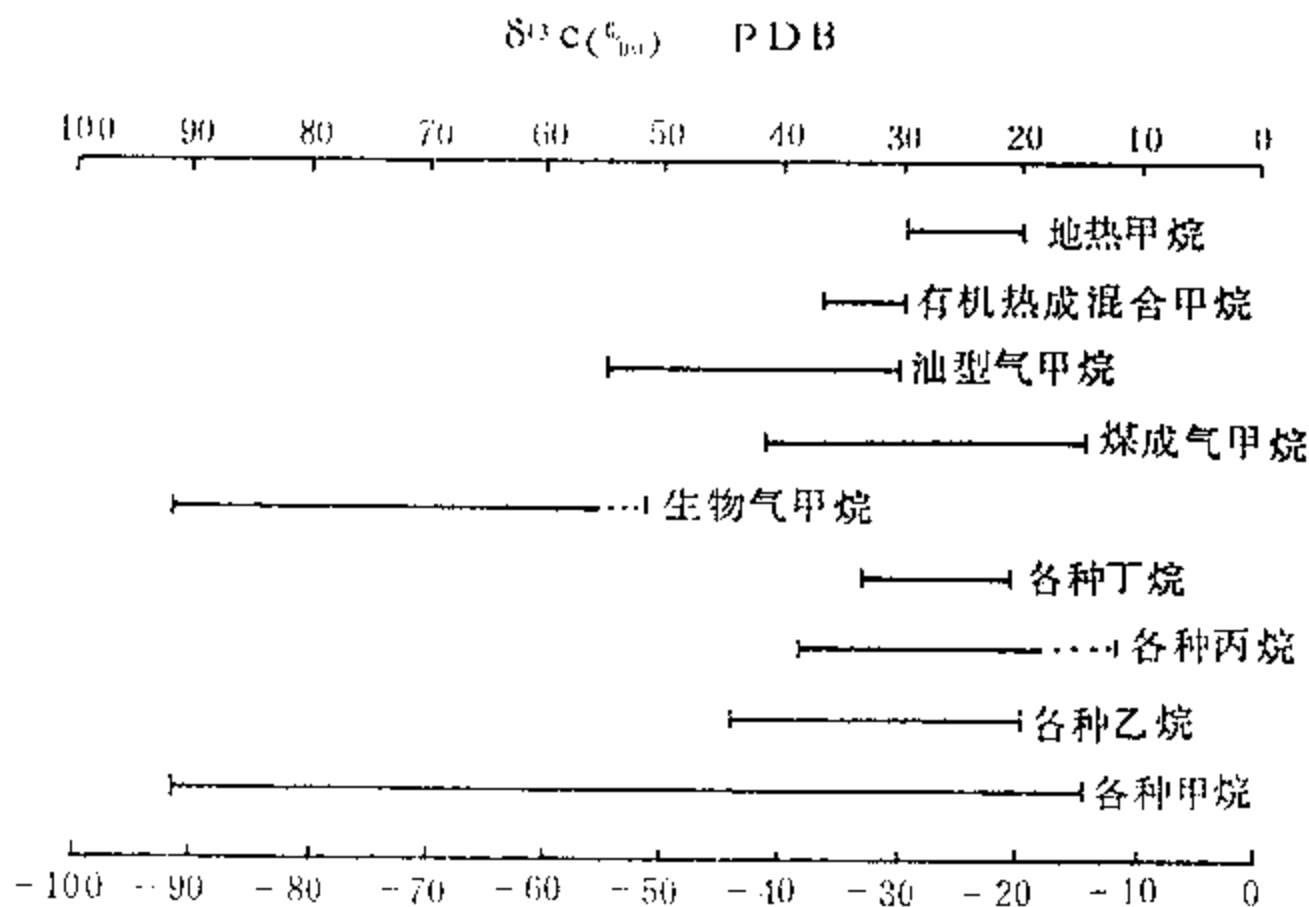


图 4-2 中国天然气中烷烃气 $\delta^{13}\text{C}$ 值展布特征

不同成因的烷烃气碳同位素的特征是不同的，其不同特征，是识别不同成因天然气的主要依据。

一、有机烷烃气碳同位素特征

有机烷烃气碳同位素的研究，比无机烷烃气碳同位素的研究深入得多，所取得的成果也丰富得多，这显然因一方面有机烷烃气长期来在生产中得到广泛利用；另一方面与有机烷烃气比，无机烷烃气在自然界中可见率低。在有机烷烃气碳同位素中，甲烷的碳同位素 ($\delta^{13}\text{C}_1$) 又是研究和应用取得效果最好者，这是由于其一，甲烷是有机天然气中最常见往往含量最多的组分，因可见率极高，故有利并便于研究与应用，其二，甲烷比烷烃气中任一其它气体，其 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化的数域最大(表 4-1)。有机成因甲烷 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值最轻者为 -100‰ ^[51]，最重的大概是苏联无烟煤的煤层气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 -10‰ ^[37](最近有报导，无机甲烷在浅层受细菌氧化结果， $\delta^{13}\text{C}_1$ 值重达 -0.6‰)。由此可见，有机甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 值数域变化至少达 90‰。我国有机成因的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值，目前发现最轻者为松辽盆地东南部农安一带浅层地表水中的生物气，其 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 -91.18‰ ^[39]，最重者可能是在松辽盆地芳深 1 井登娄库组中 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 -14.09‰ ，我国有机甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 值数域变化达 77.09‰，而甲烷同系物气体的 $\delta^{13}\text{C}$ 值数域变化仅为 12-27‰(表 4-1)。故在应用上 $\delta^{13}\text{C}_1$ 比其同系物气体 $\delta^{13}\text{C}$ 具有更好的明辨性和显著度。

表 4-1 我国烷烃气 $\delta^{13}\text{C}$ 值数域变化

气名称	$\delta^{13}\text{C}$, PDB	差 值
甲 烷	-91.18‰ 至 -14.09‰	约 77‰
乙 烷	-44.14‰ 至 -19.9‰	约 24‰
丙 烷	-38.72‰ 至 -11.76‰	约 27‰
丁 烷	-33.12‰ 至 -20.75‰	约 12‰

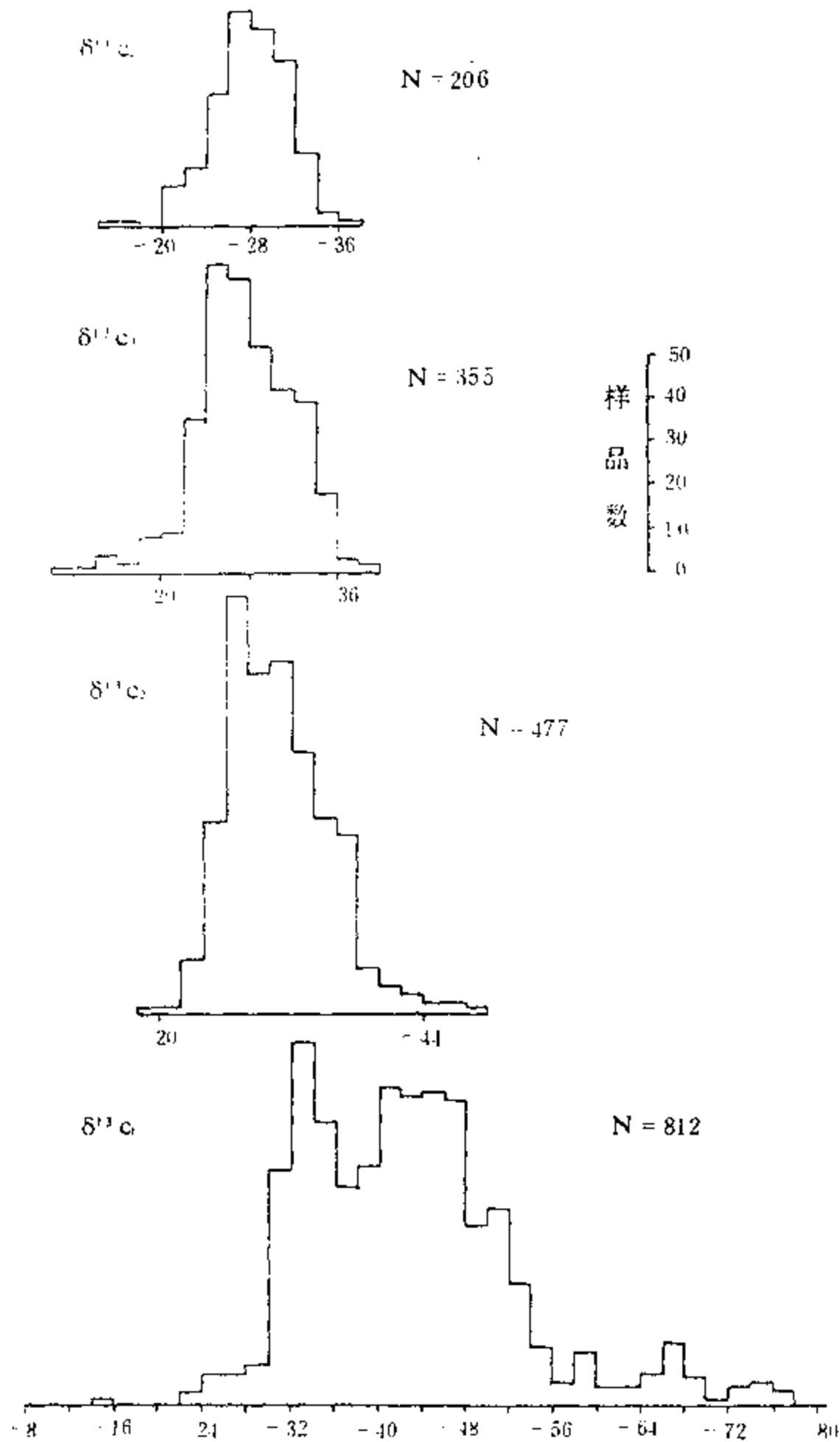


图 4-3 中国烷烃气 $\delta^{13}\text{C}$ 频率图

有机烷烃气碳同位素的主要特征有:

1. 有机烷烃气的 $\delta^{13}\text{C}$ 值随成熟度(R_0)增大而增加

甲烷的碳同位素随成熟度增大而增加的规律是十分明显的。

1985年, 我们曾根据四川、鄂尔多斯、渤海湾、松辽、琼东南、苏北、准噶尔和塔里木盆地和 14 个煤矿中 168 个原生煤成气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 和 252 个原生油型气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 资料, 从中选择出对应源岩成熟度(R_0)较可靠的 32 个煤成气 $\delta^{13}\text{C}_1-R_0$ 成组值, 和 20 个油型气的 $\delta^{13}\text{C}_1-R_0$ 成组值, 把这些数据输入微机, 作出了我国天然气的 $\delta^{13}\text{C}_1-R_0$ 关系图(图 4-4), 同时导出了我国煤成气和油型气 $\delta^{13}\text{C}_1-R_0$ 关系回归方程^[40]:

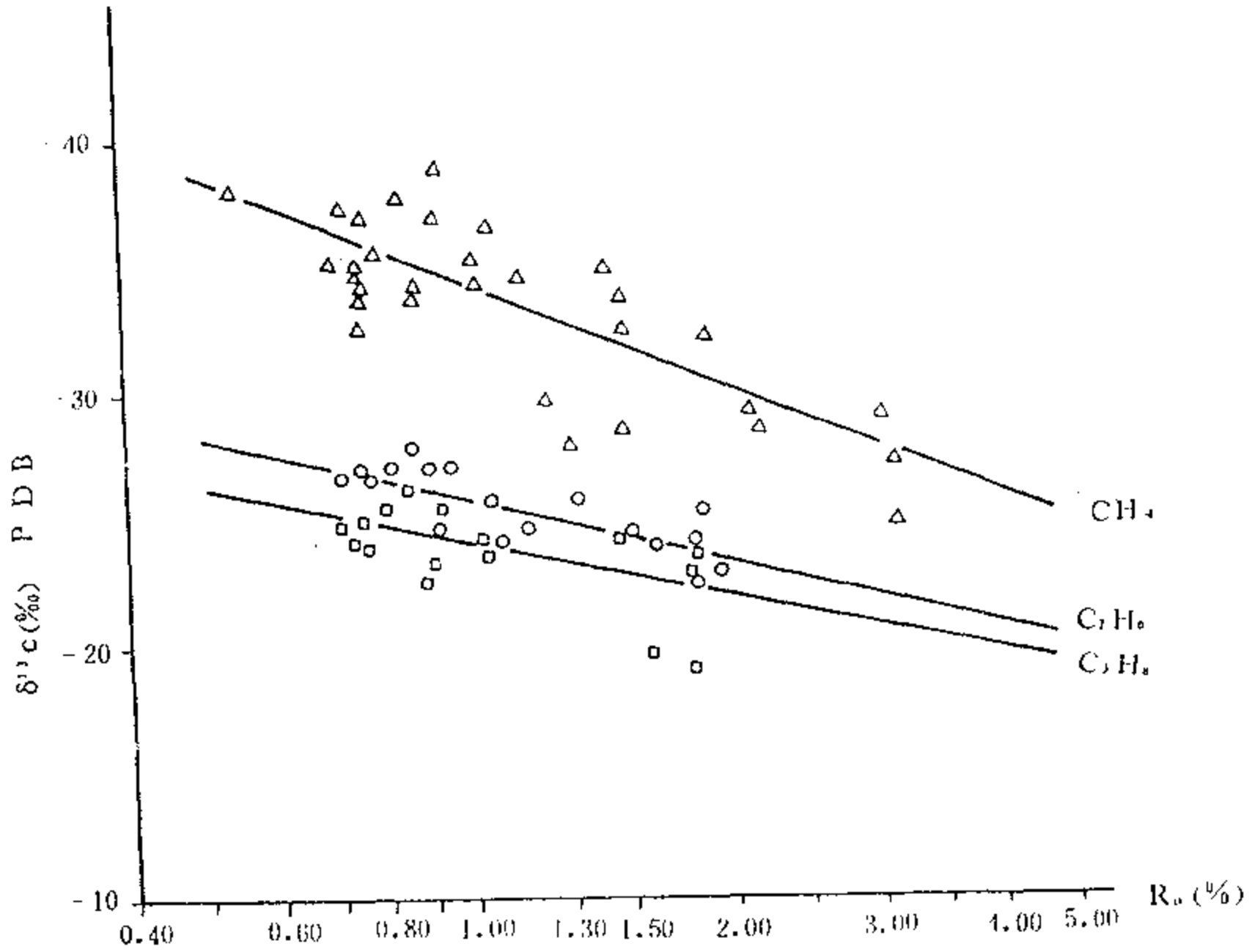


图 4-4 我国煤成气和油型气 $\delta^{13}C_1-R_0$ 关系图

$$\text{煤成气回归方程 } \delta^{13}C_1 \approx 14.12 \lg R_0 - 34.39 \quad (1)$$

$$\text{油型气回归方程 } \delta^{13}C_1 \approx 15.80 \lg R_0 - 42.20 \quad (2)$$

由图 4-4 和煤成气及油型气回归方程，明显看出 $\delta^{13}C_1$ 值随着 R_0 增大而增加的规律。

徐永昌等在研究东濮凹陷、鄂尔多斯盆地和四川盆地有机甲烷 $\delta^{13}C$ 和 R_0 关系后，编制了 $\delta^{13}C_1-R_0$ 图(图 4-5)，并以后两盆地资料为基础，提出了连续沉积没有大抬升侵蚀作用聚煤盆地的煤成(型)气回归方程^[41]：

$$\delta^{13}C_1 \approx 8.641 \lg R_0 - 32.8 \quad (3)$$

W.J.Stahl 和 B.D.Carey 综合研究西北欧和北美的天然气后，也编制了 $\delta^{13}C_1-R_0$ 图(图 4-6)，并得出以下回归方程^[6]：

$$\text{煤成气回归方程 } \delta^{13}C_1 \approx 14 \log R_0 - 28 \quad (4)$$

$$\text{油型气回归方程 } \delta^{13}C_1 \approx 17 \log R_0 - 42 \quad (5)$$

G.E.Claypool 在研究北美天然气 $\delta^{13}C_1-R_0$ 关系后，提出了：

$$\text{煤成气回归方程 } \delta^{13}C_1 \approx 15.1 \log R_0 - 35 \quad (6)$$

式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)和图 4-4、4-5、4-6 均说明了煤成气的和油型气的 $\delta^{13}C_1$ 值随 R_0 值增加而增大的共同特点。式(2)、(5)是油型气的回归方程，该二方程的 $\delta^{13}C_1$ 值相近，式(1)、(3)、(4)、(6)是煤成气回归方程，其中式(1)、(6) $\delta^{13}C_1$ 值相近，但比

式(4)的 $\delta^{13}C_1$ 值约轻 5‰。

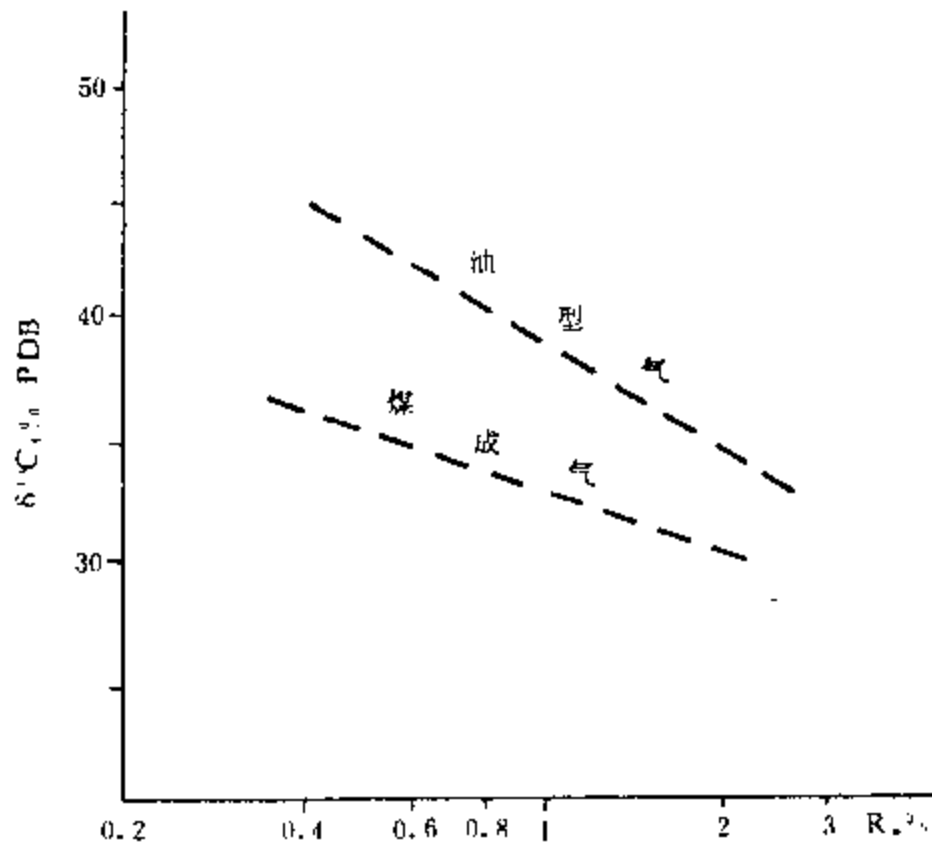


图 4-5 天然气的 $\delta^{13}C_1-R_0$ 图(徐永昌等, 1985)

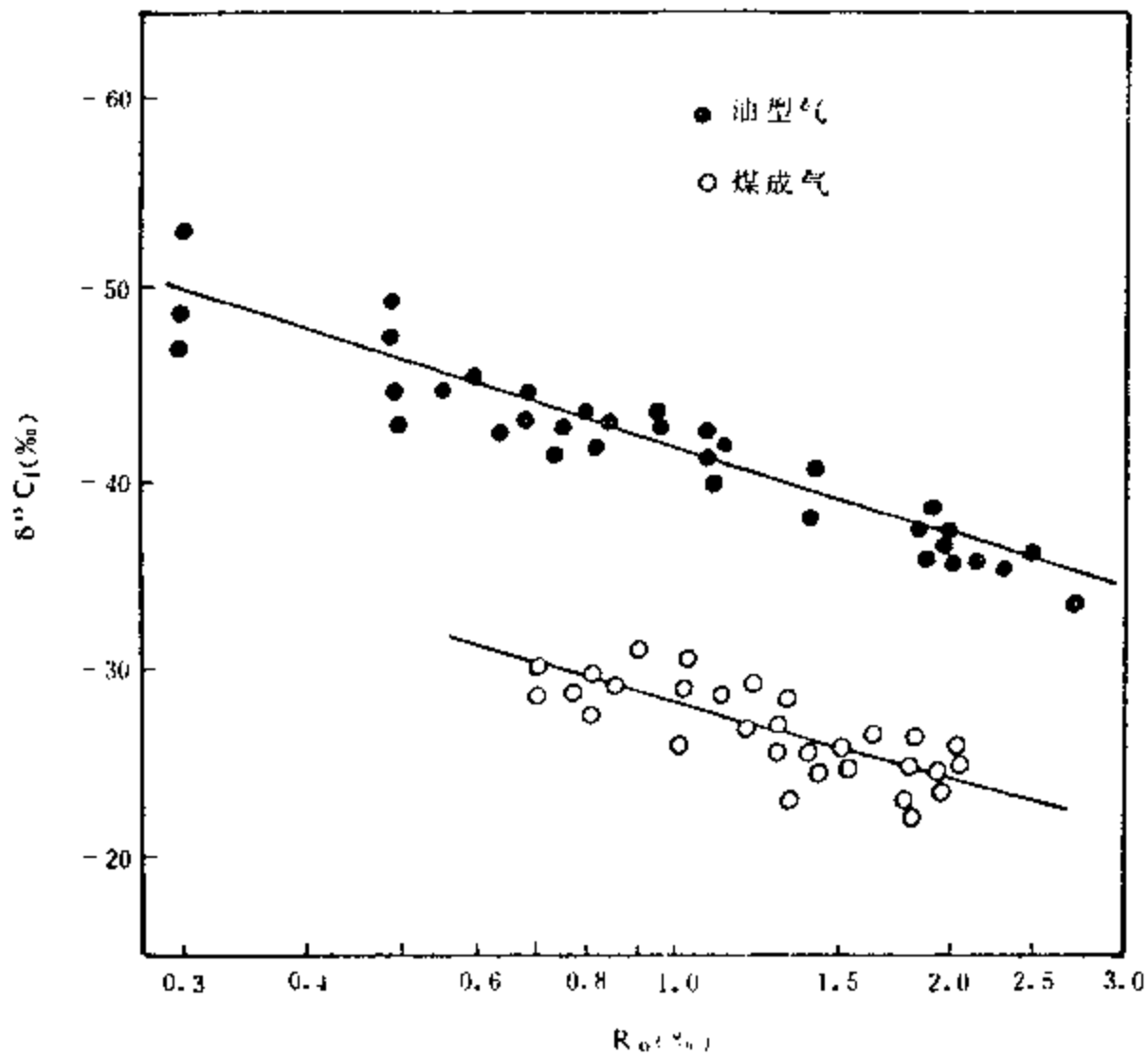


图 4-6 油型气和煤成气 $\delta^{13}C_1-R_0$ 关系图(Stahl, 1976)

近几年来, 我们综合研究了松辽、渤海湾、鄂尔多斯、四川、准噶尔、塔里木、楚雄、琼东南与东海 9 个盆地 65 个煤成气样获得的 141 个 $\delta^{13}C_2$ 、 $\delta^{13}C_3$ 、 $\delta^{13}C_4$ 分析成果,

从中测定了较可靠的源岩的成熟度值，结合以往煤成气 $\delta^{13}C_1-R_0$ 成果^[40]，利用微机绘制了我国煤成气的甲烷、乙烷和丙烷 $\delta^{13}C$ 值和 R_0 关系图(图 4-7)(由于 $\delta^{13}C_4$ 仅有不多数据，故未研究 $\delta^{13}C_4-R_0$ 关系)并得出:

$$\text{煤成乙烷回归方程 } \delta^{13}C_2 \approx 8.16 \lg R_0 - 25.71 \quad (7)$$

$$\text{煤成丙烷回归方程 } \delta^{13}C_3 \approx 7.12 \lg R_0 - 24.03 \quad (8)$$

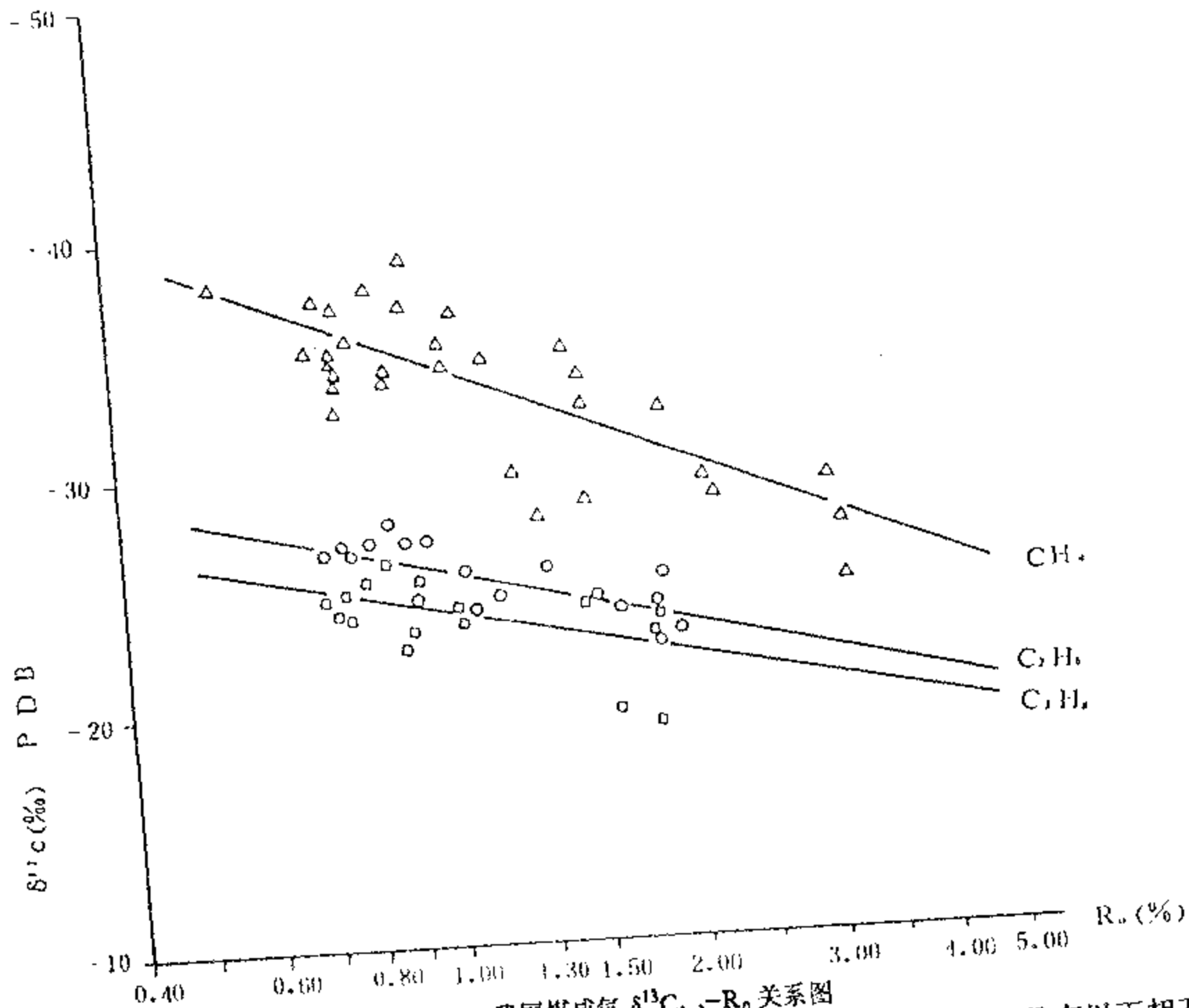


图 4-7 我国煤成气 $\delta^{13}C_{1-3}-R_0$ 关系图

分析图 4-7 和公式(1)、(7)、(8)，得知煤成甲烷及其同系物和源岩 R_0 具有以下相互关系：(1)甲烷碳同位素回归线和乙烷碳同位素回归线的差值，比乙烷碳同位素回归线和丙烷碳同位素回归线的差值大得多。在同一成熟度，前者是后者的五倍多；(2)甲烷碳同位素回归线和乙烷碳同位素回归线的差值，乙烷碳同位素回归线和丙烷碳同位素回归线的差值，均具有随成熟度增大而减小的特征；(3)原始资料点主要分布在 $\delta^{13}C_1$ 回归线两侧约 2.0‰， $\delta^{13}C_2$ 和 $\delta^{13}C_3$ 回归线两侧约 1.0‰ 范围内，这是判别气源许可范围，也就是说不仅落在回归线上点是煤成气，在许可数域内点群也是煤成气。同样， R_0 也有一个相应的许可范围区间值。

W.J.Stahl 等研究了美国德拉瓦尔盆地和瓦尔沃得盆地油型气的乙烷和丙烷的 $\delta^{13}C$ 和 R_0 关系，得出油型气的乙烷、丙烷的 $\delta^{13}C$ 值也有随 R_0 增大而增加的特征^[42]。A.T.James

综合了大量甲烷及其同系物的 $\delta^{13}\text{C}$ 资料，并进行了计算烷烃气组分之间的碳同位素分馏与源岩变质程度(成熟度)关系的研究，获得甲烷及其同系物各自的 $\delta^{13}\text{C}$ 的理论曲线(图 4-8)，显然也表述了烷烃气 $\delta^{13}\text{C}$ 值随 R_0 增大而增加的特征。对图 4-8 分析研究，可知其实际上是油型气的 $\delta^{13}\text{C}-R_0$ 关系。但遗憾的不论是 Stahl 或 James 均未提出油型气的乙烷和丙烷，以至丁烷的 $\delta^{13}\text{C}-R_0$ 回归方程。

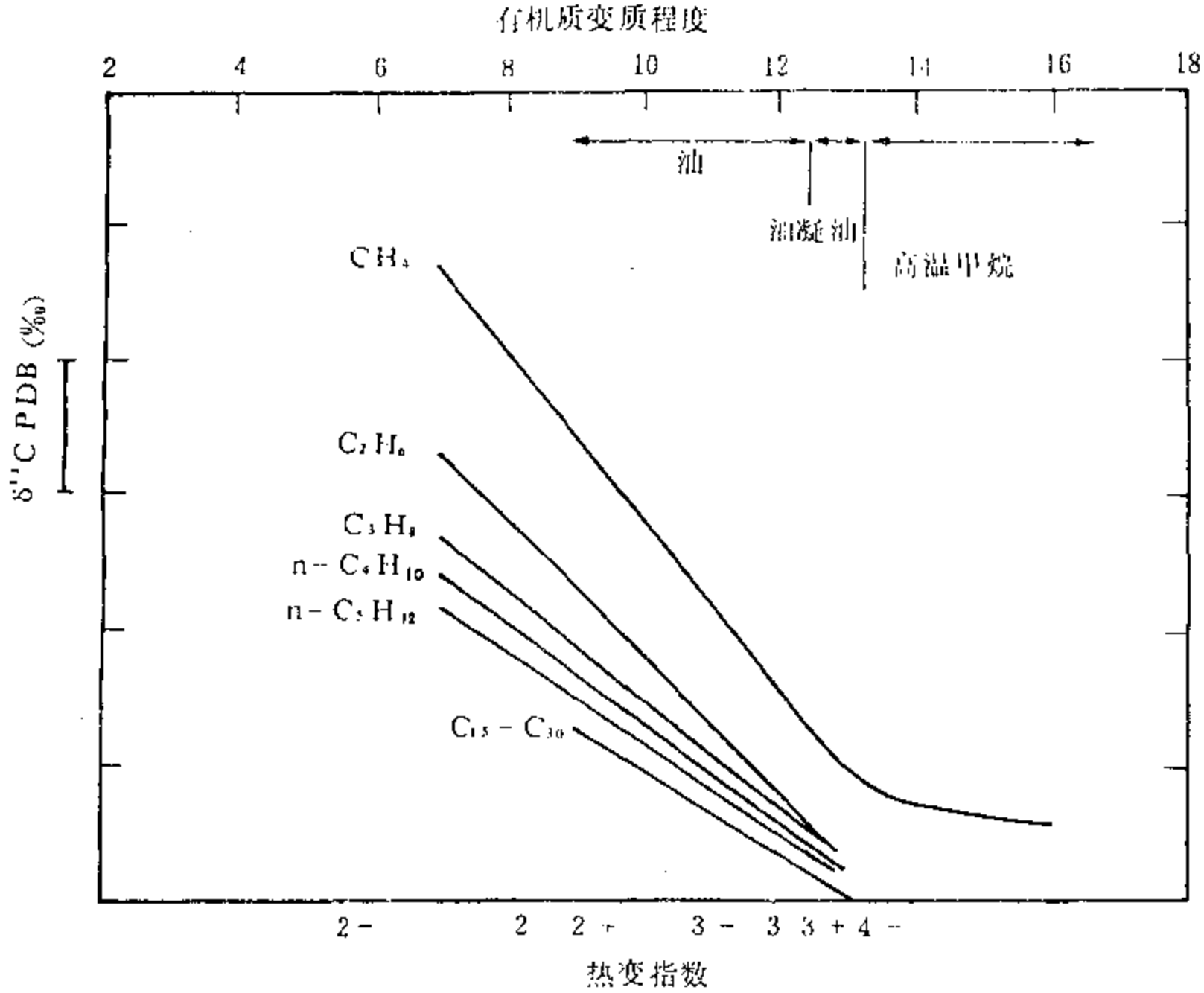


图 4-8 (油型气)甲烷及其同系物 $\delta^{13}\text{C}$ 值曲线和变质程度(成熟度)关系图(A.T.James)

利用公式(1)-(8)，已知 $\delta^{13}\text{C}$ 值就能解出 R_0 值，反之亦然，以此可以进行气源鉴定与对比，明了源岩成气史；利用图 4-4、4-5、4-6、4-7 可以图解方式来确定气源，进行气源对比和获知源岩成熟度；应用煤成气的 $\delta^{13}\text{C}_{1-3}-R_0$ 关系图(图 4-7)，可以进行有机热解气的⁴气源对比。后面将较详细阐述这些问题。

由于 $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$ 键能比 $^{13}\text{C}-^{12}\text{C}$ 键能小，故源岩中作为成气母质的有机碳的化合物或干酪根，在温度低的成气阶段，首先并主要是 ^{12}C 易从成气母质分离出来参与形成烷烃气，因此，低温阶段形成烷烃气的 $\delta^{13}\text{C}$ 就较轻。随着成气温度逐渐增高，作用于成气母质的热能也日益增大，于是键能较大的 ^{13}C 从成气母质分离出来逐渐增多，故由其形成的烷烃气含 ^{13}C 随之增加，这就是致使烷烃气的 $\delta^{13}\text{C}$ 值随成熟度增大而增加的原因。

2. 有机的同源同期的甲烷及其同系物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值随烷烃气分子中碳数增加而增大
它可由下式表示：

$$\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$$

这个规律对原生型的煤成气和油型气都适用。在我国的鄂尔多斯盆地、准噶尔盆地、塔里木盆地、柴达木盆地、四川盆地、渤海湾盆地、松辽盆地、苏北盆地、三水盆地、琼东南盆地、东海盆地和珠江口盆地，以及国外许多盆地均普遍存在这个规律(表 4-2)。图 4-7、4-8 也明显具有此特征。但是，有时我们发现一些天然气这个规律受到破坏，出现局部倒转或逆转现象，关于此问题，将要在后面进行专门的讨论。

表 4-2 国内外天然气 $\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3 < \delta^{13}C_4$

国家	盆地	井号	层位	PDB, ‰			
				$\delta^{13}C_1$	$\delta^{13}C_2$	$\delta^{13}C_3$	$\delta^{13}C_4$
中 国	松辽	乾 32-8	K_1g^3	-49.05	-36.77	-33.03	-32.16
		木 4-11	K_1g^4	-46.82	-40.94	-32.08	-31.23
	渤海湾	泉 63	$E_{2-3}s^4$	-51.52	-29.29	-28.43	-27.93
		文 63	$E_{2-3}s^1$	-50.42	-39.71	-34.21	-30.19
		京 257	$E_{2-3}s^4$	-45.63	-28.49	-24.27	-23.82
		桩 202-2	$E_{2-3}s^3$	-41.71	-29.46	-28.09	-26.89
	鄂尔多斯	任 6	P_1x	-35.343	-26.375	-24.333	-23.232
		塞 34	T_3y^3	-49.46	-37.58	-33.65	-32.91
	四川	角 37	J_1^4	-43.13	-32.94	-30.22	-29.34
		川 93	T_3xj^4	-34.99	-24.38	-21.62	-20.75
	柴达木	跃 11-6	E_3^1	-42.04	-28.69	-26.31	-26.21
		南 5	$N_1-E_3^2$	-38.57	-25.60	-24.06	-23.86
	准噶尔	二区 7518	C	-45.05	-39.18	-31.63	-30.77
		五 ₁ 5153	T_2^1	-33.89	-28.78	-28.25	-28.15
	大陆架	Y13-1-2	陵二	-35.60	-25.14	-24.23	-24.13
		P3	R	-36.08	-27.44	-27.27	-27.26
加拿大	阿尔伯达	Bindloss 气田	K	-64.7	-37.0	-30.5	-29.2
		provost 气田	K	-60.3	-33.3	-29.8	-29.6
苏	楚狄尔斯克油田	131	C_2	-42.6	-32.2	-29.7	-26.5
	诺绍夫斯克油田	8	C_1^b	-49.4	-39.7	-32.6	-29.3
联	阿雅日斯克油田	57	C_1^b	-39.1	-38.9	-35.6	-31.4
	图勒文斯克油田	55	D_3	-57.2	-43.0	-33.9	-31.5

3. 相同或相近成熟度源岩形成的煤成气的甲烷及其同系物的 $\delta^{13}C$ 值比油型气的对应组分的 $\delta^{13}C$ 值重

这个规律可由下式表示:

$$\begin{array}{cccccccc}
 \text{油型气} & \delta^{13}C_1 & < & \delta^{13}C_2 & < & \delta^{13}C_3 & < & \delta^{13}C_4 \\
 & \wedge & & \wedge & & \wedge & & \wedge \\
 & & & & & & & \text{相同或相近成熟度} \\
 \text{煤成气} & \delta^{13}C_1 & < & \delta^{13}C_2 & < & \delta^{13}C_3 & < & \delta^{13}C_4
 \end{array}$$

表 4-3 明显表示了这种特征，由表 4-3 可见：这个规律既对同一盆地相同或相近成熟度源岩形成的煤成气和油型气适用，例如：鄂尔多斯盆地华 11-32 井与色 1 井 R_0 在 1.04% 左右源岩形成的煤成气甲烷及其同系物的 $\delta^{13}C$ 值，比油型气的对应组分的 $\delta^{13}C$ 值

重约 8-14‰。同时也适用于构造性质不同的盆地，例如：琼东南盆地(陆缘活动型)崖 13-1-2 井和鄂尔多斯盆地(克拉通边缘型)阳 8 井， R_0 在 1.08-1.10% 左右源岩形成的油型气甲烷及其同系物的 $\delta^{13}C$ 值，比煤成气的对应组分的 $\delta^{13}C$ 值轻 7-12‰ 左右。

表 4-3 相同或相近成熟度源岩形成的煤成气的和油型气的甲烷及其同系物对应组分 $\delta^{13}C$ 值对比

盆地	井号	层位	气的类型	$R_0(\%)$	$\delta^{13}C$ (‰) PDB			
					$\delta^{13}C_1$	$\delta^{13}C_2$	$\delta^{13}C_3$	$\delta^{13}C_4$
鄂尔多斯	华 11-32	延 9	油型气	平均 1.038	-46.414	-35.945	-32.298	-31.163
鄂尔多斯	色 1		煤成气	1.04	-32.04	-25.58	-24.22	-23.14
鄂尔多斯	阳 8	长 2-8	油型气	1.08-1.10	-47.365	-37.204	-33.085	-31.678
琼东南	崖 13-1-2	陵 2	煤成气	1.09-1.10	-35.60	-25.14	-24.23	-24.13

制约这个规律是由于煤成气的甲烷及其同系物，主要是由气源岩中 III 和 IV 型干酪根形成，III 和 IV 型干酪根主要是由相对富集 ^{13}C 同位素的芳香结构组成，而油型气的甲烷及其同系物，主要由源岩中 I 型干酪根为主形成，I 型干酪根主要由相对富集 ^{12}C 同位素的脂肪族结构组成。源岩在相同或相近成熟度进行成气作用，I 型和 III、IV 型干酪根各自碳同位素发生继承作用，这就致使煤成气甲烷及其同系物，比油型气甲烷及其同系物的 $\delta^{13}C$ 值重。

4. 甲烷及其同系物中某或某些组分被细菌氧化致使该剩余组分的碳同位素变重

甲烷及其同系物由于细菌作用，可发生氧化或降解。由于菌种不同故引起被氧化降解组分也不一。存在甲烷氧化菌，天然气中甲烷就优先被降解消耗，致使剩余甲烷的 $\delta^{13}C$ 值变重；存在乙烷氧化菌，天然气中乙烷就优先被降解消耗，致使剩余乙烷的 $\delta^{13}C$ 值变重；存在丙烷或丁烷氧化菌，以此类推，致使剩余丙烷或丁烷的 $\delta^{13}C$ 值变重。据莱贝迪尤 (Lebedew) 的实验表明，细菌氧化甲烷使剩余甲烷 ^{13}C 增加 2-7‰^[43]。D.D.Coleman 等以 A 和 B 两种细菌分别在 11.5℃ 和 26℃ 下来氧化降解甲烷，发现剩余甲烷随其浓度减少 $\delta^{13}C_1$ 逐渐变重(图 4-9)。W.J.Stahl 在进行石油的细菌降解实验时，曾详细论述过溶解于石油的气态烃的细菌降解特征是：①长链成份降解比短链快；②正构烷烃比异构烷烃快；③异构烷烃比环烷烃快。

细菌可将甲烷及其同系物氧化为二氧化碳。在甲烷及其同系物的分子中，由于轻的碳

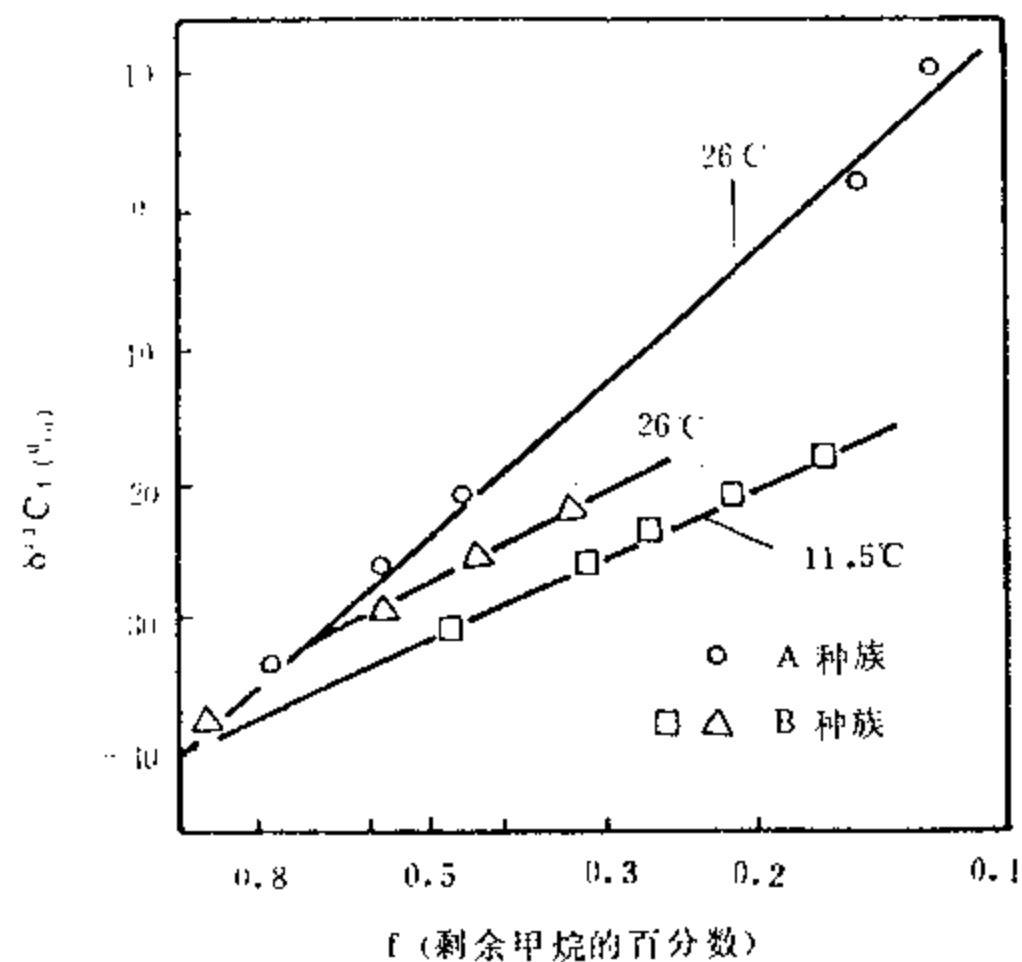


图 4-9 甲烷被细菌氧化过程的碳同位素分馏

(D. D. Coleman, 1981)

同位素(^{12}C)组成的分子($^{12}\text{CH}_4$, $^{12}\text{C}_2\text{H}_6$, $^{12}\text{C}_2^{13}\text{CH}_3$ 以及 $^{12}\text{C}_3^{13}\text{CH}_{10}$)中碳的键能比由重的碳同位素(^{13}C)组成的分子($^{13}\text{CH}_4$, $^{13}\text{C}_2\text{H}_6$, $^{13}\text{C}_3\text{H}_8$, $^{13}\text{C}_4\text{H}_{10}$)中碳的键能小,故细菌先氧化,或者说易氧化由轻的碳同位素组成的甲烷及其同系物的分子,从而使剩余的甲烷及其同系物中的重碳同位素组成的分子相对增多,故导致剩余甲烷及其同系物的碳同位素变重。这种作用(既可发生在气层气中,也可出现在伴生气中)结果,改变了甲烷及其同系物原始碳同位素组成,在自然界中不乏其例。

国内外发现许多甲烷被细菌氧化导致剩余甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 变重现象。我国云南保山县境内怒江上许多地段发现有气苗,在怒江的猛古地段气苗为含甲烷 90.30–94.04%、不含重烃气的干气,根据该区地质综合分析,这些气是生物气,这些气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 为–53.1%至–53.3%,比一般认为生物气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 小于–55%的为重,这是由于细菌氧化生物甲烷后所致。在苏联乌克兰科谢列夫斯卡地区,土壤深度大于 6m 时,甲烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为–70%左右,具有典型生物甲烷的特征,在这个深度范围内没有发现氧化甲烷的细菌,深度较浅时,氧化甲烷的细菌数目逐渐增加,土壤中甲烷的碳同位素变重,接近地表处 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值增加至–30%^[44]。D.D.Rice 等指出非洲湖相沉积的生物气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 为–45%,美国犹他州湖相沉积生成的生物气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 为–45.8%和加利福尼亚淤泥生物气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 为–47.1%,均是由于原来碳同位素轻的生物甲烷,由于接近地面被细菌氧化引起^[25]。原含一定量重烃气的原生干气,可因甲烷氧化菌大量氧化甲烷使甲烷含量逐渐减少,可使原生干气发生湿气化。

重烃气某组分被细菌氧化,使该剩余部分组分 $\delta^{13}\text{C}$ 变重。在细菌氧化重烃气作用中,乙烷氧化菌降解乙烷的作用出现概率较低,而丙烷氧化菌降解丙烷的出现概率较高,我国天然气也发现有这种现象(表 4-4)。渤海湾盆地大港油田 5-73 井,天然气中 CH_4 为 92.61%, C_2H_6 为 3.86%, C_3H_8 为 1.08%, C_4H_{10} 为 1.12%。按一般规律,烷烃气随分子中碳数增大顺序,其含量是依次递减的,但 5-73 井则出现 C_4H_{10} 含量比 C_3H_8 的多,如果结合该井 $\delta^{13}\text{C}_{1-4}$ 分析成果(表 4-4),发现 $\delta^{13}\text{C}_3$ 值为–22.126%,比 $\delta^{13}\text{C}_4$ 值为–24.304%还重,不具有有机成因烷烃气 $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$ 规律。此两现象有机地结合在一起,反映了该井 C_3H_8 具有被细菌氧化的特征。在澳大利亚伊恩特拉特气田和加拿大埃尔姆沃思气田也存在此现象(表 4-5)。与细菌氧化重烃气某组分使该剩余组分 $\delta^{13}\text{C}$ 值增大相伴随的,常出现天然气中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值明显降低。例如:阿尔伯达盆地埃尔姆沃思气田中,由于细菌氧化丙烷,致使剩余丙烷 $\delta^{13}\text{C}$ 变重(表 4-5),同时使天然气中伴生的 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值降低为–37.84%,这也是细菌氧化作用的一个重要佐证^[27]。

表 4-4 我国一些烷烃气被细菌氧化的某组分 $\delta^{13}\text{C}$ 值变重

油气田	井号	井深(m)	层位	气的主要组分, %						$\delta^{13}\text{C}$ (‰) PDB			
				N_2	CO_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	$\delta^{13}\text{C}_1$	$\delta^{13}\text{C}_2$	$\delta^{13}\text{C}_3$	$\delta^{13}\text{C}_4$
大港	5-73	1824–1826.5	Ng	0.13	1.20	92.61	3.86	1.08	1.12	–42.832	–26.355	–22.126	–24.304
古牧地	牧 3	528.6–532	J ₂	5.64	0.71	90.10	0.49	0.78	1.43	–44.322	–26.519	–21.966	–24.237
华北	京 230	1580–1614.2	Es ₄	0.77	0.60	95.42	2.62	0.36	0.23	–44.41	–27.19	–11.76	–23.63

胜利油田孤岛、孤东、呈东,单家寺和胜坨馆陶组和明化镇组的浅层气,都受到细菌降解作用。这些浅层天然气的甲、乙、丙、丁烷的碳同位素组成出现异常,都比正常天然气同位素偏重,而丙烷的碳同位素偏重的幅度更大,即丙烷的碳同位素比丁烷的碳同位素重,破坏了正常有机成因烷烃气随分子碳数增多而变重的规律,虽然这些气的丙烷组分并

未出现显著减低(表 4-6), 但是这些气中 2, 4-二甲基戊烷/正己烷比值区间为 1-3, 而正常演化油型气该比值一般小于 0.02; 以及 2,3-二甲基丁烷/环戊烷比值区间为 3-30, 而正常演化油型气该比值小于 0.6。这两项指标偏高, 说明这些气遭受过细菌降解, 因为 R.C.Schaefer 和 W.J.Stahl 的研究成果表明, 细菌降解作用可使在正常演化中仅为痕量成分的 2, 4-二甲基戊烷变得异常偏高, 由于正构烷烃比异构烷烃降解的快, 而异构烷烃比环烷烃降解的快, 这种降解的快慢顺序就造成了上述指标异常偏高^[45]。

表 4-5 国外一些烷烃气被细菌氧化的某组分 $\delta^{13}\text{C}$ 值变重

国家	盆地	气田	井深, m	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})\text{PDB}$			
				$\delta^{13}\text{C}_1$	$\delta^{13}\text{C}_2$	$\delta^{13}\text{C}_3$	$\delta^{13}\text{C}_4$
澳大利亚	海上	锡里厄斯 1 号井	3019	-43.45	-28.9	-20.98	-24.31
澳大利亚	海上	伊恩特拉特 1 号井	2651	-42.65	-28.95	-3.67	-17.41 (iC_4)
加拿大	阿尔伯达	埃尔姆沃思	2232	-40.58	-26.33	-22.66	-28.95

表 4-6 胜利油田细菌降解的浅层气的主要组分和碳同位素组成

井号	井深, m	层位	气的主要组分, %						$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}, \text{PDB}$			
			N_2	CO_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	$\delta^{13}\text{C}_1$	$\delta^{13}\text{C}_2$	$\delta^{13}\text{C}_3$	$\delta^{13}\text{C}_4$
孤东 7	1288.3-1324	Ng	1.75	0.16	96.98	0.82	0.22	0.07	-42.80	-29.17	-19.04	-23.15
孤东中 3-15	1386-1393	Ng	0.11	0.59	94.94	1.80	1.66	0.72	-40.54	-37.68	-19.05	-21.80
单 2-1	1140-1164.8	Es ₁	1.57	1.38	95.91	0.81	0.21	0.12	-48.68	-30.69	-24.27	-26.42
单 2-9	1136-1190	Es ₁	1.43	1.91	95.34	0.84	0.21	0.17	-48.97	-30.27	-22.31	-25.88

若重烃气被细菌氧化长期继续进行, 重烃气随之不断减少, 结果可使原为湿气的天然气干化。

二、无机烷烃气碳同位素特征

无机烷烃气碳同位素研究的广度和深度, 比有机烷烃气碳同位素的大为逊色。从现有资料归总, 初步获得无机烷烃气碳同位素具有以下两个特征。

1. 无机甲烷碳同位素组成大多比有机甲烷的重

无机甲烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -3.2‰ 至 -41‰ ^[48], 一般绝大部分大于 -30‰ (表 4-7)。根据 Э.加里莫夫(Голимов)等资料, 岩浆岩的游离气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值从 -8.0‰ 至 -18.0‰ 。П.М.佐里金(Зорькин)指出岩浆岩的封闭孔隙和洞穴中无机甲烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值从 -3.2‰ 到 -14.6‰ , 而岩浆岩的游离气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值由 -11.8‰ 至 -19.3‰ , 他并推测希宾烷烃气的形成, 是由于来自地幔的分散碳(石墨)的氢化作用的结果^[46]。

火山喷气孔的和温泉的无机甲烷与岩浆岩无机甲烷比较, 它们的碳同位素组成特征是较轻。我国首次研究的无机甲烷碳同位素组成, 是云南省腾冲县硫磺塘热泉天然气的无机甲烷(还有无机二氧化碳), 其 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值 -19.945‰ 至 -29.289‰ 。在腾冲县硫磺塘之南澡塘河瀑布之西 150m 地段河水中及其两侧, 与火山活动后期有关的喷气孔、硫质气孔、沸喷泉、沸泉和热泉分布众多, 喷冒出大量无机的天然气, 其组分 CO_2 为 96.00% 至 96.94% , CH_4 为 0.024% 至 0.396% (表 4-8)。根据该河段 150m 河水中 85 个不间断的大的出气点计算, 1 天内出气 901m^3 ^[47], 如果以 I、II、III 号气点平均含甲烷量为 0.255% 测算, 这些不间断出气点 1 天出无机甲烷气约 2.3m^3 (图 4-10)。最近, 我们对四川省甘孜县拖坝镇西南约 1 公里雅砻江畔阶地上的热气泉和该江旁水中的气苗, 进行了实地考察。

取样、气组分和碳、氢同位素研究。热气球和气苗位于甘孜盆地内隐伏断裂中部，储热带地层为上三叠统罗空松多组下段，岩性为板岩夹长石石英砂岩，上覆为第四纪砂土砾石、卵石层，厚达3-5m。热气球主体位于宽0.5m(窄处0.1m)、长8.6m的石缝(沟)中，石缝沿雅砻江边和阶地前缘向西南10°方向沿伸入江水中，在江边水中有多出气点。陆上热气球共有60多个冒气眼，集中分布在9个气点群中。热气球的主出气点靠石缝东部，气顶水向上冒高达0.3-0.4m，温度88.5℃，发出咕嘟咕嘟“开锅”声，热气可上升至3m多高，有H₂S味，在石缝其它出气群周围水的温度也较高，约70℃。江边水中的出气点水温与江水其它部分相同约为2℃。热气球周围砂土、砾石和卵石由热气球上带的石灰华固结起来。天然气的主要组分CO₂占93.00-98.72%，CH₄为0.90-3.64%，C₂H₆极微量，H₂0.013-0.602%，N₂0.00-2.72%，H₂S0.00-0.20%，Ar0.021-0.066%，He0.000-0.008%， $\delta^{13}C_1$ 值-23.84‰至-26.60‰(表4-7)，具有无机甲烷特征， $\delta^{13}C_{CO_2}$ 值-2.46‰至-4.20‰，也是典型无机成因。澡塘河和拖坝镇甲烷 $\delta^{13}C$ 值以国外许多相似地质环境下产出无机甲烷值相一致。例如：意大利拉德莱罗的图斯坎尼水蒸气喷口19个无机甲烷平均 $\delta^{13}C_1$ 值为-27.74‰，以及表4-7中多数无机甲烷的 $\delta^{13}C$ 值。福尔指出：绝大多数地热区甲烷的 $\delta^{13}C$ 值范围由-20‰至-30‰^[46]。

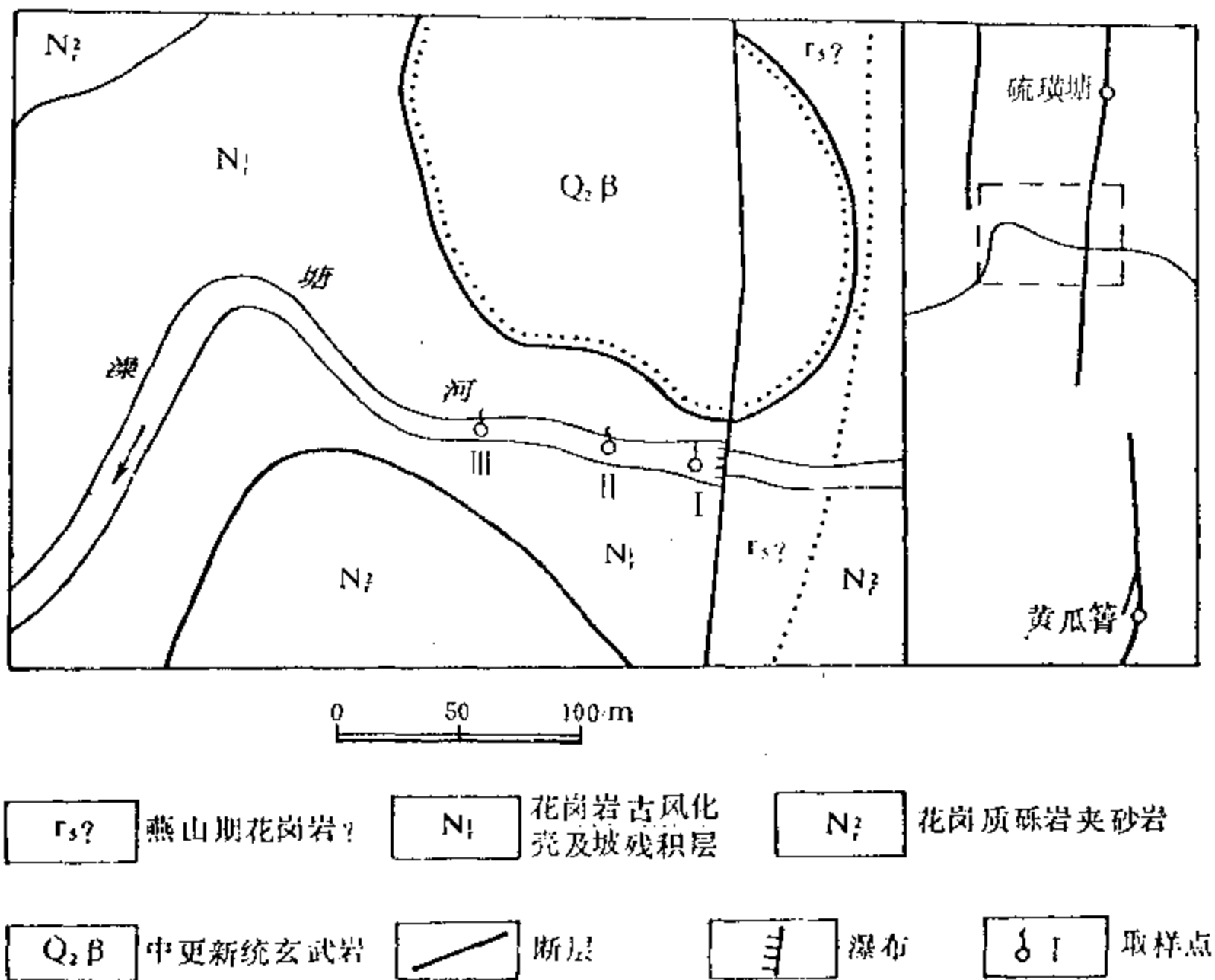


图4-10 腾冲县硫磺塘澡塘河无机天然气产状图

表 4-7 世界上一些无机甲烷碳同位素组成

地 点	$\delta^{13}C_1$ (PDB)
中国云南省腾冲县硫磺塘澡塘河	-19.945‰至-29.289‰
中国四川省甘孜县拖坝热气泉	-23.84‰至-26.60‰
加拿大安大略省萨德伯里 N3640A 等 5 个气样	-25.0‰至-28.4‰
苏联希比尼地块岩浆岩	-3.2‰
苏联勘察加热水天然气	-21.4‰至-32.6‰
美国加利福尼亚州索尔顿湖区深部高温(T)井	-26‰
美国黄石公园	-10.4‰至-28.4‰
东太平洋中脊热液喷出口	-15‰至-17.6‰
新西兰提科特雷地热区	-27.3‰至-29.5‰
新西兰布罗兰兹地热区	-25.6‰至-26.9‰

表 4-8 硫磺塘之南澡塘河天然气的组分和碳、氢同位素组成

编 号	天然气组分, %										$\delta^{13}C_1$, ‰ PDB	δD_{CH_4} , ‰ SMOW	$\delta^{13}C_{CO_2}$, ‰ PDB
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	He	H ₂	Ar	O ₂	N ₂	CO ₂			
I号气点	0.396	0.00	0.00	0.00	0.0043	0.0023	0.060	0.293	2.61	96.00	-29.289		-6.3
II号气点	0.345	0.00	0.00	0.00	0.0051	0.0026	0.072	0.012	2.54	96.81	-19.945	-130.448	-1.9
III号气点	0.024	0.00	0.00	0.00	0.0047	0.0020	0.062	0.016	2.17	96.94	含 CH ₄ 太少未分析		-2.3

必须指出：不是所有地热区产出的甲烷都是无机的。例如：我国广东省丰顺县丰良河谷长英质晶屑凝灰岩裂缝里溢出水温达 80℃ 多的天然气中，甲烷含量为 0.11% 至 0.58%， $\delta^{13}C_1$ 值为 -50.53‰ 至 -51.16‰，显然不是无机甲烷的特征，而具有生物气经细菌氧化降解 $\delta^{13}C_1$ 变重的特征。这些生物甲烷是深处热水上升过程中在浅层获取的。

2. 无机甲烷及其同系物的 $\delta^{13}C$ 值随烷烃气分子中碳数增加而减少。

由于无机甲烷及其同系物碳同位素组成研究薄弱，有关其许多性质、特征与规律有待今后研究发现。从现有资料出发，显然存在由下式表达的规律：

$$\delta^{13}C_1 > \delta^{13}C_2 > \delta^{13}C_3$$

我国目前未有关此规律的报导，国外有关这方面研究结果也是为数有限。在瑞典前寒武系地盾上，在首次直接试探地幔甲烷的 Gravberg-I 井的 1487.4m(4880 英尺)花岗岩岩屑解吸的天然气中，含有甲烷、乙烷、丙烷和极微量丁烷、戊烷，经碳同位素分析， $\delta^{13}C_1$ 值 -23.6‰， $\delta^{13}C_2$ 值 -23.8‰， $\delta^{13}C_3$ 值 -24.6‰^[19]。在苏联希比尼地块与岩浆岩有关的天然气中， $\delta^{13}C_1$ 值 -3.2‰， $\delta^{13}C_2$ 值 -9.1‰， $\delta^{13}C_3$ 值 -16.2‰。美国黄石公园泥火山天然气的 $\delta^{13}C_1$ 值 -21.5‰， $\delta^{13}C_2$ 值 -26.5‰^[20]。以上实例均说明无机甲烷及其同系物的 $\delta^{13}C$ 值随烷烃气分子中碳数增加而减少的特征。

三、烷烃气碳同位素系列倒转问题

所谓烷烃气碳同位素系列，是指烷烃气分子依碳顺序递增， $\delta^{13}C$ 值依次递增或递减。我们把递增者称正碳同位素系列，把递减者叫负碳同位素系列。如前所述，有机成因烷烃气碳同位素系列是属正碳系列，即为：

$$\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3 < \delta^{13}C_4$$

无机成因烷烃气碳同位素系列是属负碳同位素系列，即是：

$$\delta^{13}C_1 > \delta^{13}C_2 > \delta^{13}C_3$$

显然，利用正碳同位素系列和负碳同位素系列，很容易区别某种气是有机的或无机的。当烷烃气 $\delta^{13}\text{C}$ 值不按正或负碳同位素系列规律，出现混乱排列，称之碳同位素系列倒转或逆转，例如： $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$ ，或 $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 > \delta^{13}\text{C}_4$ 等。碳同位素系列倒转是次生或混合天然气的一个特征。

引起碳同位素系列倒转的原因有：

1. 有机烷烃气和无机烷烃气的混合 有机烷烃气正碳同位素系列和无机烷烃气负碳同位素系列两种气混合，当两者比例不一时最容易产生倒转。

2. 煤成气和油型气的混合 由于在相同或相近成熟度源岩形成的煤成气的甲烷及其同系物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值，比油型气的对应组分的 $\delta^{13}\text{C}$ 值重，同时相应成熟度源岩形成的煤成气比油型气的要“干”些。故当相同或相近成熟度源岩形成的煤成气和油型气混合，最易产生碳同位素系列倒转。例如：四川盆地二叠统是油型气源岩，上二叠统龙潭组是煤成气源岩，两者以东吴古侵蚀面上、下直接接触，故源岩成熟度相近。东吴古侵蚀面为两种气源相互运移提供了有利条件，所以凡是在该侵蚀面上下的上、下二叠统中，由煤成气和油型气混合形成的气藏就产生倒转(表 4-9)，这种现象出现相当普遍。当然，成熟度不同源岩形成的煤成气和油型气混合，也可产生碳同位素系列倒转。

表 4-9 四川盆地二叠统烷烃气碳同位素系列倒转

井号	井深(m)	产层	PDB, ‰		
			$\delta^{13}\text{C}_1$	$\delta^{13}\text{C}_2$	$\delta^{13}\text{C}_3$
自 3	2143~2153 2342~2352	P_3	-33.18	-35.42	-30.53
白 2	2915.5~2982	P_{12}^3 A-B	-32.211	-33.465	-29.852
付 11	2266~2326.2	P_{12}^3 A-B	-32.524	-33.667	-30.296
老 5	2341~2358	P_{12}^3 A-B	-33.179	-33.997	-29.847
纳 6	2300~2337.24	P_{12}^3 A-B	-32.25	-35.17	-31.89
纳 17	2051~2052.31	P_{12}^3 A	-32.91	-35.44	-31.88
寺 47	3052.7~3085	P_{12}^3	-31.42	-35.57	-31.64
合 4	2891~2897.2	P_{13}^3	-30.72	-34.67	-31.08

3. 同型不同源气的混合或同源不同期气的混合 四川盆地川东地区中石炭统天然气碳同位素系列的倒转，例如：卧 52 井 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值 -32.134‰， $\delta^{13}\text{C}_2$ 值 -35.336‰， $\delta^{13}\text{C}_3$ 值 -30.482‰，是由下伏志留系页岩和上覆下二叠统栖霞组深灰色灰岩及泥灰岩两种源岩产生的油型气混合的结果^[49]。同源的早期较低成熟度形成的天然气散失部分后的剩余气，与晚期较高成熟度形成的天然气的掺合，也可导致烷烃气碳同位素系列倒转^[50]。

4. 烷烃气某或某些组分被细菌氧化导致该剩余组分的碳同位素变重 故破坏了烷烃气、正碳同位素系列，这在表 4-4 和表 4-5 十分清楚，在此不赘述。

5. 地温增高使正碳同位素系列发生倒转 在碳同位素交换平衡作用下，若地温高于 100℃，则 $\delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$ ，地温高于 150℃，出现 $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2$ ；当温度高于 200℃ 时，则使正碳同位素系列改变成为负碳同位素系列，即 $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$ ^[51]。

烷烃气碳同位素系列倒转造成，可由上述五种原因之一，也可能是两种或两种以上原因所致。特别值得注意要识别由于某重烃气组分含量极低，不够分析量要求造成，或分析允许误差内原因致使的假倒转现象。

第2节 二氧化碳的碳同位素特征

二氧化碳是天然气中除烷烃气之外，最常见的组分之一。高含二氧化碳的天然气，在工农业上有广泛用途，因此，研究二氧化碳的碳同位素组成，在生产上和科学上均有重要意义。

二氧化碳的 $\delta^{13}\text{C}$ ，可缩写为 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 。不论是国内或国外，二氧化碳碳同位素研究比烷烃气碳同位素研究大为逊色。

本节是在松辽盆地、渤海湾盆地、苏北盆地、三水盆地、江汉盆地、南襄盆地、楚雄盆地、四川盆地、鄂尔多斯盆地、柴达木盆地、准噶尔盆地、东海盆地、珠江口盆地、琼东南盆地、北部湾盆地以及其它7个气苗点的207个气样的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 分析数据及其组分资料基础上，并综合了大量国外有关文献研究写成。

我国 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值变化范围从+7‰至-39‰(图4-11)，比世界上 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值变化区间从+27‰至-42‰^[25]小些。

我国二氧化碳碳同位素特征有：

一、有机成因的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 比无机成因的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 轻

由图4-11可见，我国有机成因的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 区间值在-8‰至-39‰多，主频率段在-12‰到-17‰，最轻的是安徽省繁昌三山街第四系生物气为-39.14‰，比П.К.Гуцоло指出生物气 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值最轻者为-36‰还轻3‰多。我国无机成因的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 区间值在+7‰至-16‰，主频率段在-3‰至-6‰，最重的是冀中坳陷梁村潜山宁古1井天然气的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值+6.98‰。从图4-11一目了然，有机成因的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 比无机成因的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 轻。我国有机成因 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 的主频率段比无机成因 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 的主频率段至少轻6‰。

在我国含油气盆地大多数井中 CO_2 是有机成因(表4-10)，这些 CO_2 主要是有机源岩在成油成气作用中与油、烷烃气及其他非烃气一起生成的，这一方面由与 CO_2 共生的烷烃气具有 $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$ 有机成因特征所证明(表4-10、4-11)；另一方面也由有机岩热模拟所获二氧化碳 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 区间值-15.35‰至-24.9‰(图4-12)，与我国有机成因的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 频率区间重叠所说明。热模拟实验获得的有机成因的二氧化碳 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 是轻的。

在构造稳定、大断裂和深断裂不发育、岩浆活动缺乏的含油气盆地，有利于有机成因的二氧化碳的普遍发育，这是因为这里没有幔源成因无机二氧化碳的通道，以及岩浆携带来的或岩浆使碳酸盐岩产生高温热解产生的二氧化碳的条件(详见后述)。例如，鄂尔多斯盆地，在分析二氧化碳碳同位素17个样品中，从与其共生烷烃气 $\delta^{13}\text{C}$ 组合特征与本身的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 组成组合分析，其中16个是有机成因的， $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 是轻的，即从-10.05‰至-24.24‰，仅只铺1井 CO_2 是无机成因(表4-11)(详见后述)。

在构造活动强烈、断裂发育、岩浆活动和火山喷发频繁的含油气盆地或地区，除形成

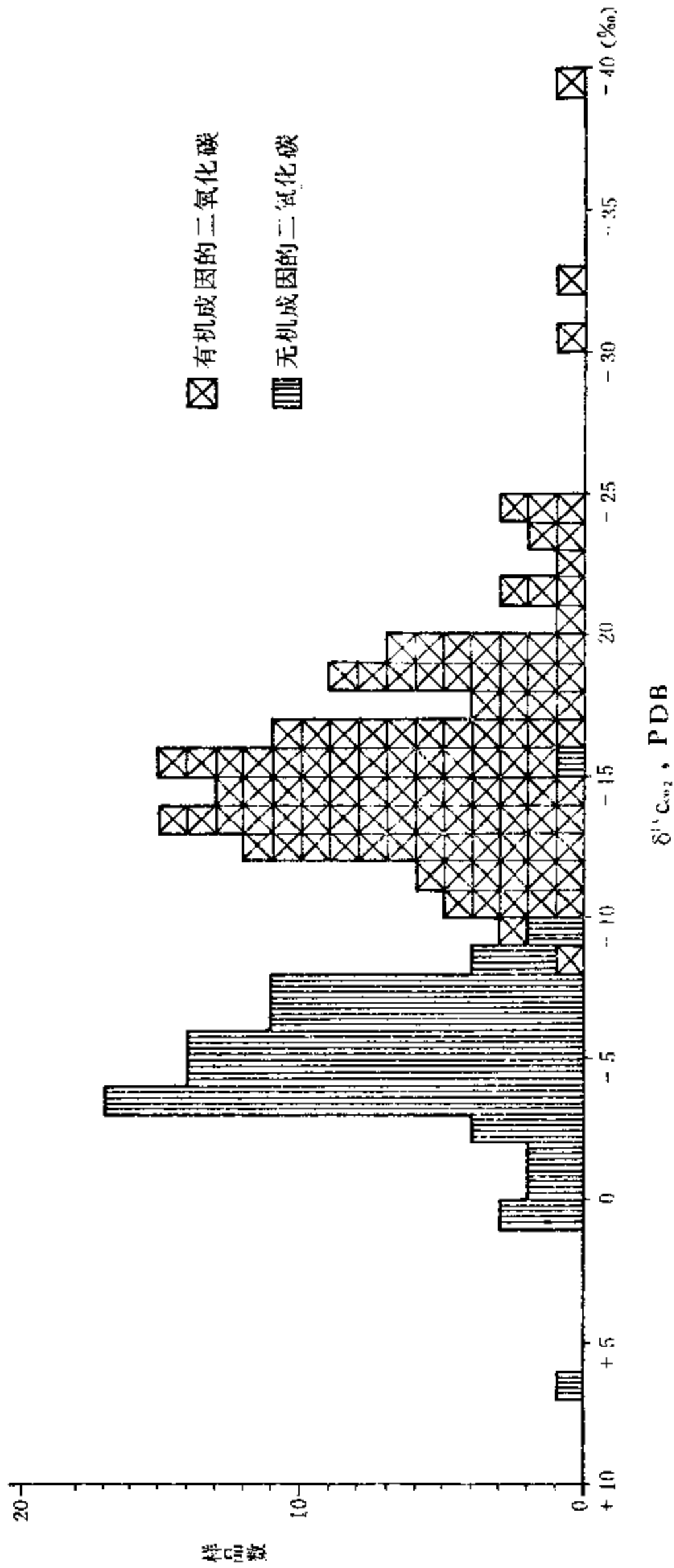


图 4-11 中国有机和无机成因的二氧化碳 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 频率图

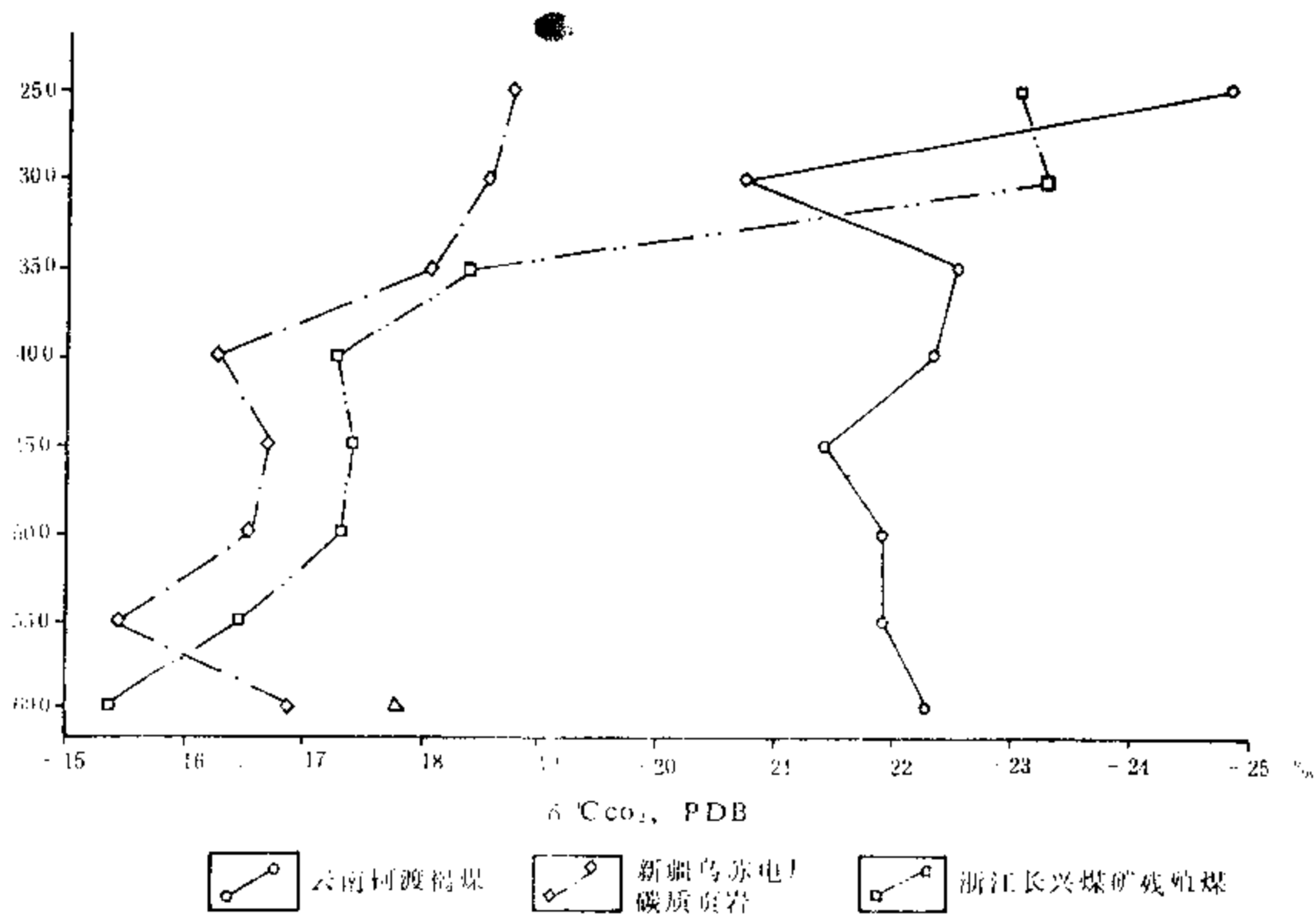


图 4-12 我国一些有机岩热模拟实验产生的二氧化碳 $\delta^{13}\text{C}$ 演变趋向

有机成因的二氧化碳外，同时也存在相当比例的无机成因的二氧化碳。例如：渤海湾盆地，在分析二氧化碳碳同位素 58 个样品中，无机成因的二氧化碳多达 24 个，比构造稳定含油气盆地无机二氧化碳所占比例大得多。

表 4-10 我国一些盆地有机成因的烷烃气和二氧化碳 $\delta^{13}\text{C}$ 组成

盆地	井号	井深, m	层位	同位素组成, ‰, PDB				
				$\delta^{13}\text{C}_1$	$\delta^{13}\text{C}_2$	$\delta^{13}\text{C}_3$	$\delta^{13}\text{C}_4$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$
松辽	朝 57	643.4-646.6	K_{1y}^1	-51.68	-48.51	-33.96	-30.87	-16.53
	红 201	1185.6-1216.0	K_{1g}^3	-50.64	-36.05	-29.51	-29.43	-11.37
渤海湾	泉 63	2147.2-2151.8	E_{53}	-51.52	-29.29	-28.43	-27.93	-11.53
三水	六排二		E_{1-2b}^3	-45.42	-34.50	-28.60	-28.54	-15.74
四川	纳 14	530.09-651.69	T_3h^{4-6}	-36.42	-30.66	-27.60		-16.92
	川 93	2525-2630	T_3x^4	-34.99	-24.38	-21.62	-20.75	-22.61
江汉	潭 32	618.4-625.2	N	-52.03	-33.77			-14.34
准噶尔	车 32		C	-45.34	-35.09	-27.67		-17.07
	二西区 2436		T_2^1	-41.71	-30.73	-29.84	-29.60	-13.24
苏北	王 4	1659-1718	E_2f^2	-53.23	-33.89	-32.56	-31.77	-13.19
柴达木	跃 11-6	3221.0-3414.4	E_1^1	-42.04	-28.69	-26.31	-26.21	-18.29

无机成因的二氧化碳主要有两种类型：

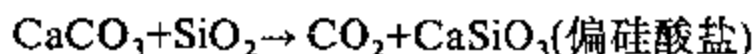
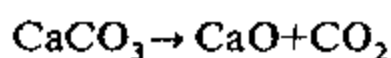
1. 幔源-岩浆成因 这种气或者来自地幔，或者来自地壳的岩浆、火山喷发和火山期后的活动，由其往往携带出大量无机的 CO_2 。例如：腾冲县硫磺塘澡塘河(图 4-10)各种泉

中喷出的大量 CO_2 , $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值为 -1.9% 至 -6.3% (表 4-8); 被誉为“火山博物馆”的东北五大连池, 是个著名火山区, 最后一次火山喷发在 1719-1721 年, 这里分布有许多泉(科研泉, 翻花泉, 南泉, 北泉等), 泉水携带出大量高含 CO_2 (83.06% 至 99.95%) 的气体, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值为 -3.83% 至 -6.84% 。科研泉天然气中 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 为 $(4.17 \pm 0.12) \times 10^{-6}$, 由于 $R/R_a = 2.98$, 这些气显然不是大气成因, 明显有别于 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 为 $n \times 10^{-9}$ 至 $n \times 10^{-8}$ 壳源气, 这从一个侧面证明了五大连池 CO_2 主要是幔源无机成因; 苏北盆地黄桥二氧化碳气田苏太 174 井(Dw) CO_2 含量 98.75%, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值为 -2.65% 至 -2.94% , $^3\text{He}/^4\text{He}$ 为 3.96×10^{-6} , 也明显主要具有幔源 CO_2 气的特征; 北京房山花岗岩体里的石英二长闪长岩的石英气液包体中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值为 -3.84% 、等粒花岗闪长岩的石英气液包体中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 为 -7.42% 、斑状花岗闪长岩的石英气液包体中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 为 -7.86% [52], 这些是岩浆成因的 CO_2 。

表 4-11 鄂尔多斯盆地一些井 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{1-4}$ 组成

井号	井深, m	层位	同位素组成, ‰, PDB				
			$\delta^{13}\text{C}_1$	$\delta^{13}\text{C}_2$	$\delta^{13}\text{C}_3$	$\delta^{13}\text{C}_4$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$
城 9-28	1281.4-1282.4	Y_9	-47.52	-36.72	-32.19	-31.00	-21.22
牛 1	2777-2786.8	0	-36.71	-29.30	-27.31		-15.08
兔西 2	2976-2979	P_{1s}	-33.92	-27.42	-26.28	-25.54	-15.67
洲 1	2446-2449	O_2	-32.17	-25.20	-23.87	-23.12	-16.72
铺 1			-31.93	-28.21	-27.22		-6.39

2. 岩石化学成因 又分两类: ①碳酸盐岩(包括泥灰岩)在高温作用下热分解或变质作用形成的二氧化碳。高温的出现, 一可由于碳酸盐地层的深埋, 二是岩浆活动影响, 其反应式如下:



我国三水盆地、平南油气田和冀中坳陷大王庄东潜山、梁村潜山一些二氧化碳属此成因, 这些天然气的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值 -7.99% 至 $+6.98\%$ (表 4-12)。国外由碳酸盐岩受岩浆热源分解产生二氧化碳实例不少; 墨西哥坦皮哥气田, 是目前世界上最大的二氧化碳气田, 其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 为 -5.7% 。美国加利福尼亚州帝国谷 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 为 -2.3% , 美国新墨西哥州犹特谷 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 为 1.2% [43]。鄂尔多斯盆地环 14 井平凉组(O_2)泥灰岩, 从 350°C - 550°C 热模拟实验中产生大量无机的二氧化碳, 其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值, 从 -0.23% 至 -2.51% (表 2-2)。W.J. Stahl 指出灰岩热解脱气作用形成二氧化碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -2.0% 至 $+2.0\%$ 。廖永胜曾根据灰岩热模拟实验结果指出: 碳酸盐岩受岩浆热影响分解产生二氧化碳的碳同位素与原灰岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 相差不大。C. П. 马克西莫夫指出海相石灰岩 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围在 -9.0% 到 $+6\%$, 故由石灰岩形

成 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值变化范围也应与其相似, 上述国内外此成因的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 也正在此数域值之内. ② 碳酸盐岩或碳酸盐矿物水解或被地下水中的酸类溶解生成的 CO_2 . 此种成因的二氧化碳, 由于不是象由于高温作用, 成气强度很大, 故其在天然气中占的比例不高, 这种气往往出现在碳酸盐岩和含碳酸盐成分较多的砂质岩储集层中, 或者天然气曾运移过这些岩石的储集层中. 前已述, 在鄂尔多斯盆地目前发现的 CO_2 绝大部分是有机成因的, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值从 -10.05% 至 -24.24% , 均落在有机成因 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 频率段内(图 4-11). 从表 4-11 可知铺 1 井虽 $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3$ 具有有机烷烃气的特征, 但 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值为 -6.39% , 落入我国无机成因 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 频率段内(图 4-11). 由于铺 1 井所在处及周围广大地区, 自早古生代以来没有岩浆活动, 无大断层, 显然该井 CO_2 不可能是幔源—岩浆成因和碳酸盐岩热解成因. 根据铺 1 井 CO_2 含量不高(4.32%)与产层主要是碳酸盐的特征, 推测铺 1 井 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 较重是因为这些二氧化碳气是碳酸盐水解或被地下水中酸类溶解形成的. 这种无机成因的二氧化碳在华北油田与准噶尔盆地均存在. 华北油田任 255 井, 晋古 1 井和晋古 2 井产自碳酸盐储层的二氧化碳 $\delta^{13}\text{C}$ 值 -6.45% 至 -8.51% , 与华北油田有机成因二氧化碳 $\delta^{13}\text{C}$ 值 -11.53% 到 -16.41% 明显有别.

表 4-12 我国一些碳酸盐岩受岩浆热源影响形成的 CO_2 及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$

盆地	油气田、井号	层位	井深, m	气体的主要组分, %				$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ‰	灰岩的碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$, ‰
				CH_4	C_2^+	CO_2	N_2		
三 水	坑田气藏水深 24 井	E_{1-2}b	1632-1735	0.29		99.35	0.36	+0.8 * -5.24	
	高岗气藏水深 44 井	E_{1-2}b^3	1161.4-1163.8	7.87	1.76	88.64	1.73	-7.99	-1.5
渤 海 湾	平南油田滨古 11 井	O	2290.0-2248.15	1.31	1.06	97.32	0.30	-5.9	-1.3
	聚村青山宁古 1 井	Z_1w	5361-5166	41.26	11.15	43.82	2.29	+6.98	
	大王庄东潜山留 58-(2)	Z_1w	4134.63-4220	45.71	16.01	35.55	2.61	-6.12	

* 据唐忠取

有机成因 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 轻, 无机成因 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 重, 这是因受各自原始碳同位素组成制约, 继承了原始碳同位素的特征, 也就是说有机成因 CO_2 的原始碳 $\delta^{13}\text{C}$ 是轻的, 而无机成因 CO_2 的原始碳 $\delta^{13}\text{C}$ 是重的(表 4-13). 例如: 煤是有机成因 CO_2 的原始碳来源之一, 根据我国 148 个煤统计, $\delta^{13}\text{C}$ 值从 -21.54% 至 -30.80% , 平均为 -24.57% ; 金刚石是无机成因 CO_2 的原始碳的来源之一, 金刚石是地幔来源的无机碳, H.J.Milledge 等指出大多数金刚石 $\delta^{13}\text{C}$ 值 -5% 至 -9% ^[54], Э. М. Галимов 根据 700 多个金刚石 $\delta^{13}\text{C}$ 值综合也指出: 大多数金刚石具有同位素组成在 -2% 至 -9% 范围内^[55]. 由上对比可知, 有机 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 轻, 无机 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 重是各自继承了其原始碳的同位素组成特征.

二、有机成因的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 随 R_0 增大而增加的趋势

由表 4-14 来看, 几乎看不出有机成因的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 随 R_0 增大而增加的特征, 例如: 同属

煤层气的苏 13 井和楼 1 井,前者 R_0 为 0.5435%, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值-15.5‰,后者 R_0 为 2.12%, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值-19.20‰; 又如同为油型气的天 1 井和威 28 井,前者 R_0 为 2.20%, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值-10.05‰,后者 R_0 为 3.3914%, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值-12.51‰. 即均是 R_0 小 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值则重. 但如果从图 1 井和镇川 2 井这两口相距深度不很大上下两个天然气的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值对比,显然存在 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值随 R_0 (深度)增大而增加的特征. 再从热模拟形成有机成因 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值与实验温度(R_0)增加关系对比,在总体上也存在 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值随 R_0 增大而增加的特征,长兴残殖煤热模拟实验结果这个特征尤为明显(图 4-12).

表 4-13 各种含碳物质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值

碳的类型	含碳物质	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	碳的类型	含碳物质	$\delta^{13}\text{C}$, ‰
有机碳	中国原油	-23.50‰至-34.57‰	无机碳	金刚石	-2‰至-9‰
	中国煤	-21.54‰至-30.80‰		海洋无机碳	-1.0‰至+2.0‰
	中国泥岩干酪根	-19.38‰至-30.86‰		淡水溶解的无机碳	-1.0‰至-11.0‰
	中国碳酸盐岩干酪根	-24.34‰至-35.04‰		白云岩	-2.29‰至+2.66‰
	陆地和淡水植物及动物	平均-25.5‰		海相灰岩	-9.0‰至+6.0‰
	海生有机物 (包括浮游动植物)	-9.0‰至-22‰		非海相碳酸盐岩	-3.0‰至-8.0‰

为什么图 1 井、镇川 2 井相邻井段和热模拟产生有机成因 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值具有随 R_0 增加而增大的特点,这是因为它们均是成气物质相似,并在比较相似(地质)环境中形成与存在. 由于 $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$ 键能比 $^{13}\text{C}-^{12}\text{C}$ 键能小,故源岩中作为成气母质的有机碳的化合物或干酪根,在低温(R_0 小)的成气阶段,首先并主要是 ^{12}C 从成气母质分离出来参与形成二氧化碳,因此,低温(R_0 小)阶段形成的二氧化碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 就较轻. 随着成气温度(R_0)逐渐增高,作用于成气母质的热能也日益增大,于是键能较大的 ^{13}C 从成气母质分离出来逐渐增多,故由其形成二氧化碳含 ^{13}C 随之增加,这就是致使二氧化碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值随 R_0 增大而增加的原因. 上述苏 13 井、楼 1 井和天 1 井、威 28 井的天然气显然不可能在比较相似的地质环境中形成、运移和聚集的,也就是说这些井的气在其形成初始阶段,其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值是随 R_0 增大而增加,但在其后由于各自经历不同的运移和聚集等等历程,并由于:①二氧化碳成因繁多:生物的、热解的、烃类氧化、地幔的、岩浆的、碳酸盐水解的成因;②二氧化碳在水中溶解度约是甲烷的 34 倍^[26],基于以上两个主要原因,尽管初始阶段的二氧化碳存在 $\delta^{13}\text{C}$ 随 R_0 增大而增加特点,但其以后经过运移、聚集等不同阶段,在这些地质过程中,作为二氧化碳运移最主要载体之一的水,是难于避免其它成因二氧化碳的混入,由此就破坏了初始阶段二氧化碳 $\delta^{13}\text{C}$ 值随 R_0 增大而增加的特点,但是如果初始阶段的二氧化碳,在其后经历和地质环境比较相似,乃可保持 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值随 R_0 增大而增加的特征,上述图 1 井与镇川 2 井就是例证.

表 4-14 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ - R_o 关系表

井号	井深, m	CO_2 , %	R_o , %	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, ‰
苏 13	2926.3-2926.4	9.28	0.5435	-15.5
图 1	1602.2	4.07	0.70	-19.5
	1623	5.36	(1618.2m)	-19.4
镇川 2	2255-2258	1.40	1.52 ±	-14.20
	2343	0.35	1.8 ±	-13.35
牛 1	2777-2786.8	0.46	1.9 ±	14.01
楼 1	1189.25-1189.45	3.13	2.12	-19.20
天 1		1.36	2.20 ±	-10.05
威 28	2988-3316	4.48	3.3914	-12.51

第 3 节 天然气的氢同位素特征

氢有氕 ^1H 、氘 ^2H (^2D) 和氚 ^3H (^3T) 三个同位素, 其中氚是放射性同位素, 半衰期为 12.46 年, 氚的相对丰度很低(约 $10^{-16}\%$), 天然氚是宇宙射线在大气圈上部作用于氮和氧原子的产物, 氕和氘是稳定同位素, ^1H 相对丰度为 99.9844%, ^2H 为 0.0156%。油气地质学中主要研究氢的稳定同位素氘和氕的丰度比值 $\text{D}/^1\text{H}$, 并常用 δD 来表示。 δD 是某样品与被选作“标准”的样品的 $\text{D}/^1\text{H}$ 相比的千分偏差值, 其代表式是

$$\delta\text{D}(\text{‰}) = \frac{\text{D}/^1\text{H}_{\text{样品}} - \text{D}/^1\text{H}_{\text{标准}}}{\text{D}/^1\text{H}_{\text{标准}}} \times 1000$$

常用的标准是标准海水中的 $\text{D}/^1\text{H}$ 值, 缩写成 SMOW。由上述可知, δD 值为正值说明样品比“标准”样品富集 D; 为负值时, 则表示样品富集 ^1H 。

天然气的氢同位素研究对象主要有二: 其一, 研究游离氢的同位素。尽管偶而也发现有含氢浓度很高的天然气, 例如: 四川盆地九龙山构造上龙 7 井雷口坡组三段 (3872-3869m 和 3842-3837m) 天然气中氢含量为 99.34%; 苏联斯塔士富斯等地区含钾盐及钾镁的地层中天然气含氢量为 30-50%。加拿大安大略省萨德泊里 CCS4000 样品氢含量 26.2-30.3%^[18]。但由于氢是比较活泼的挥发性物质, 它在地球中主要以化合物的形式存在, 故在绝大部分天然气中, 特别是有机成因天然气中几乎不含氢。在无机成因天然气中, 相对地说, 则较普遍含有少量氢, 例如: 四川甘孜县拖坝镇热气球中氢含量 0.013-0.602%; 新西兰提科特雷地热区氢含量大部分为 2.78-5.1%^[56]。因此, $\delta\text{D}_{\text{H}_2}$ 的研究, 目前主要是研究无机气中的氢。在所有元素中, 氢的两个稳定同位素之间相对质量差最大, 这致使氢气具有最大的稳定同位素比值变化范围(在地球上可达 926‰左右)。大气中游离氢的 δD 值为 $+70\text{‰} \pm 30\text{‰}$ 左右 (Scholy 等, 1974), 比地球上任何天然物质的 δD 值都高。美国裂谷系统堪萨斯剖面井中 $\delta\text{D}_{\text{H}_2}$ 值为 -826‰ 至 -740‰。其二, 研究烷烃气的同位素, 目前天然气的氢同位素研究, 主要是研究烷烃气中的氢同位素, 并绝大部分是研究有机成因烷烃气的氢同位素, 特别是甲烷的氢同位素研究得最好。世界上最重的甲烷

的氢同位素,恐怕是美国加利福尼亚州索尔顿湖区 CO₂ 井中 δD_1 值为-16‰^[38], 最轻的可能是加拿大魁北克省诺里塔 N256-1985 样品, 其 δD_1 值为-470‰^[18]. 我国目前发现最重的甲烷的氢同位素, 在四川盆地建南气田建 35 井飞三段天然气的 δD_1 值为-83.9‰, 最轻的鄂尔多斯盆地城壕油田延 6-8 井伴生气的 δD_1 值为-312.80‰.

正如 H.W.Yeh 等指出, 油气碳同位素研究成果发表了很多, 而仅见少量氢同位素文献. 天然气的氢同位素研究工作国内外作的都较薄弱, 对其变化情况与规律了解还不多. 1984-1985 年, 中国科学院贵阳地球化学研究所和兰州地质研究所, 分别首次正式公布了我国烷烃气和甲烷的及其同系物的 δD 成果, “七五”天然气科技攻关这几年, 胜利油田、四川石油管理局、北京石油勘探开发研究院、无锡中心实验室许多单位也先后建成 δD_{1-4} 分析项目, 为我国天然气的 δD 研究打下了良好的基础, 但由于标样初期未统一, 也对研究带来了不少困难. M.Schoell(1980)把世界上一些盆地不同演化阶段有机成因甲烷的 δD 值变化特征归纳在图 4-13 上.

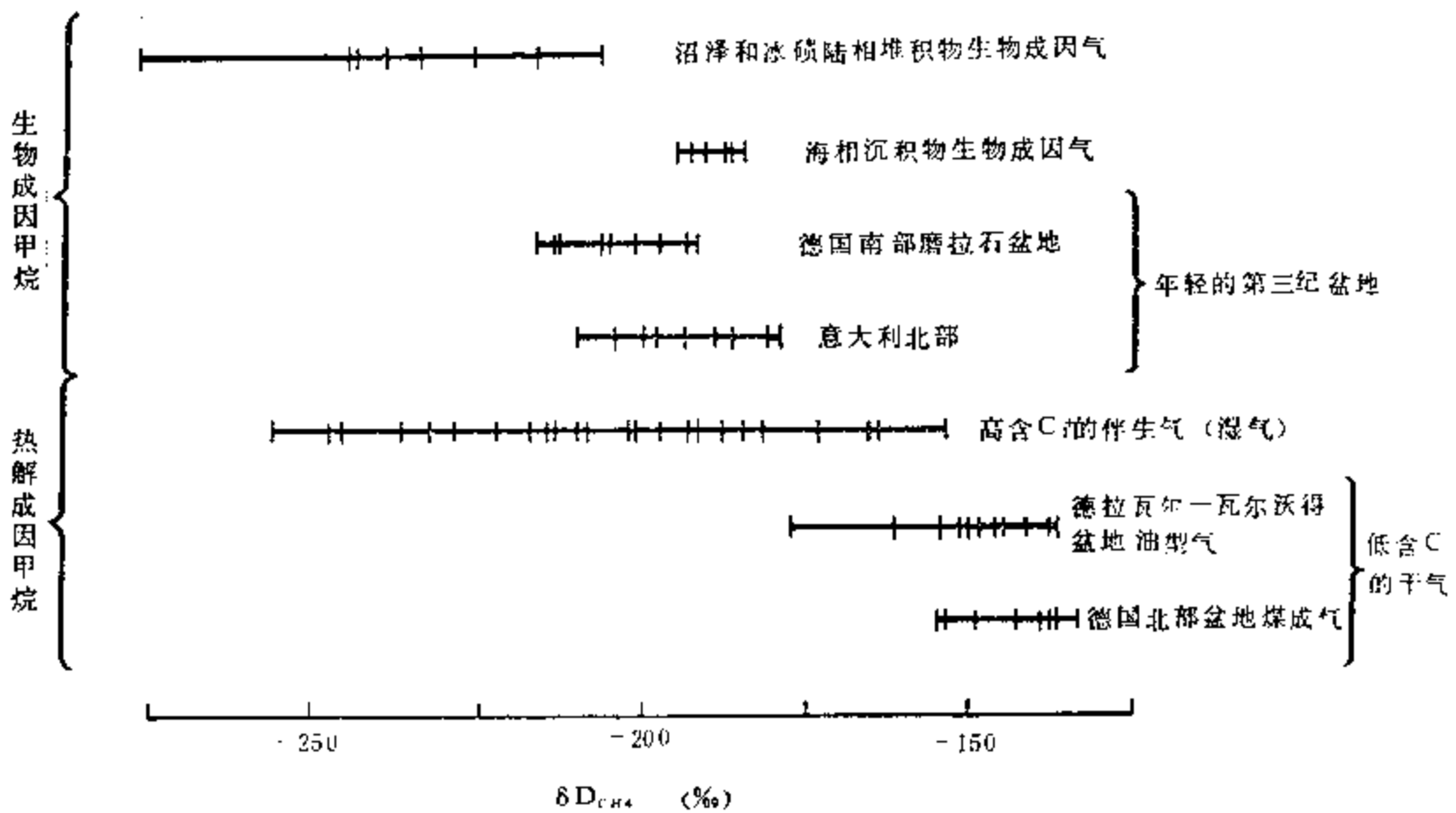


图 4-13 有机成因甲烷 δD 变化概况(据 M.Schoell, 1980)

本节是在松辽盆地、渤海湾盆地、苏北盆地、三水盆地、江汉盆地、四川盆地、鄂尔多斯盆地、柴达木盆地、塔里木盆地、准噶尔盆地、东海盆地和琼东南盆地 280 个气样 δD_{1-4} 的 580 个分析数据基础上, 并参考国外有关文献研究写成的. 图 4-14 表示我国天然气中烷烃气的各种气的 δD 值目前所知展布区间, 由该图可见各种甲、乙、丙、丁烷 δD 最轻的和最重的界限值, 整体上(除各种有机乙烷的 δD 最重界限值以外)来说随着烷烃气分子中的碳数的增加, 而逐渐加重. 图 4-15 为中国甲、乙、丙、丁烷 δD 值频率图. 由图 4-15 可见, δD_1 值主频率峰在-210‰至-215‰; δD_2 值主频率峰在-120‰至-125‰; δD_3 主频率峰在-155‰至-120‰; δD_4 主频率峰在-155‰至-160‰. 由图 4-15 可见以下几个特点: 其一: 随烷烃气中碳数增加, δD 频率区间值展布随之缩小; 其二, 随烷烃气中碳数增加, δD 最轻界限值随之变重.

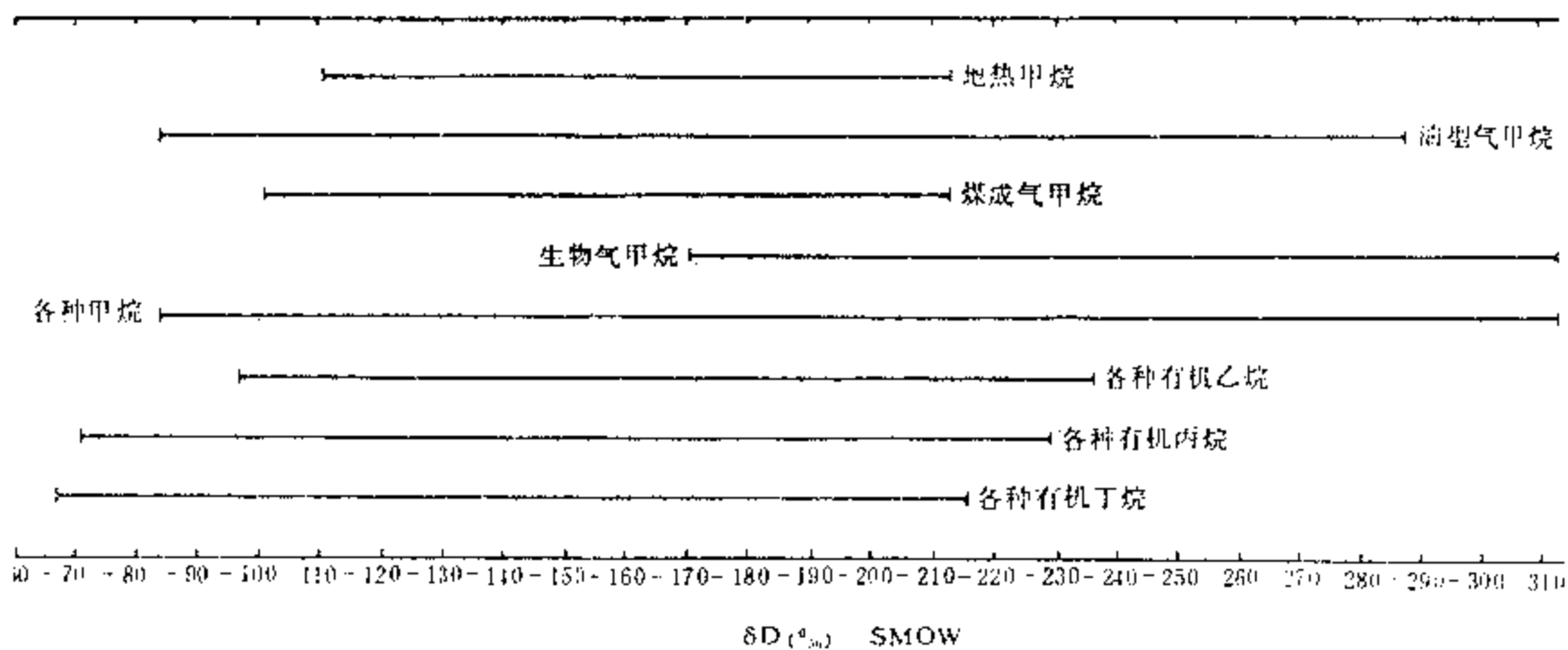


图 4-14 中国天然气中烷烃气 δD 值展布特征

以下对我国天然气中氢同位素组成作初步探讨。

一、有机烷烃气的氢同位素特征

天然气烷烃气的氢同位素特征与烷烃气的碳同位素特征有好些相似之处，其特征主要有：

1. 热解成因的烷烃气的 δD 值随烃气分子中碳数增加而增大

这种关系可由下式表示

$$\delta D_1 < \delta D_2 < \delta D_3 < \delta D_4$$

我们把这种顺序变化关系称氢同位素系列。

从表 4-15 可清楚看到我国各盆地的许多烷烃气具有这种特征，其对原生的煤成气和油型气均适用，国外烷烃气也同样具有这个特点(表 4-16)，J.F.Barker 等对加拿大安大略省南部志留系和中奥陶统油型气的甲烷及其同系物的 δD 进行了较详细的研究，从其公布数据中，明显具有 δD 值随烷烃气分子中碳数增加而增大的特点^[57]。

当烷烃气受到次生变化或改造时，该规律往往遭到破坏。

2. 热解成因烷烃气的 δD 值随源岩成熟度增大而增加的趋势

烷烃气的氢同位素组成主要受源岩沉积环境、成熟度和有机物类型三个因素制约，其中成熟度起着重要的作用，这就致使烷烃气的 δD 值有随源岩成熟度增大而增加的趋势。所谓“趋势”也就是说在部分情况下，由于源岩沉积环境和有机物类型两个因素综合影响，使 δD 值随源岩成熟度增大而增加的特点受到干扰。

当有机物类型基本相似时源岩生成的烷烃气 δD 值，明显具有随源岩成熟度增大而增加的特点，这从图 4-16 可见，例如华 11-32 井、葫 401 井和牛 1 井均为油型气，同位于鄂尔多斯盆地，其有机物类型主要为 I 型和 II 型偏腐泥型，尽管华 11-32 井和葫 401 井源岩是陆相的，牛 1 井源岩以海相为主，但三口井 δD_1 、 δD_2 、和 δD_3 明显表现出随源岩成熟度增大而增加的特征；伊 17 井(鄂尔多斯盆地)、文 31 井(渤海湾盆地)和文 9 井(四川盆地)均为煤成气，源岩均为含煤地层，前两井的为海陆交互相石炭二叠纪含煤地层，后

一井的为以陆相为主稍夹海相含煤地层。三口井的 δD_1 值明显具有随源岩成熟度增大而增加特征，而此特征在 δD_2 值文 9 井点则受到干扰，其原因可能是由于源岩沉积环境不同。

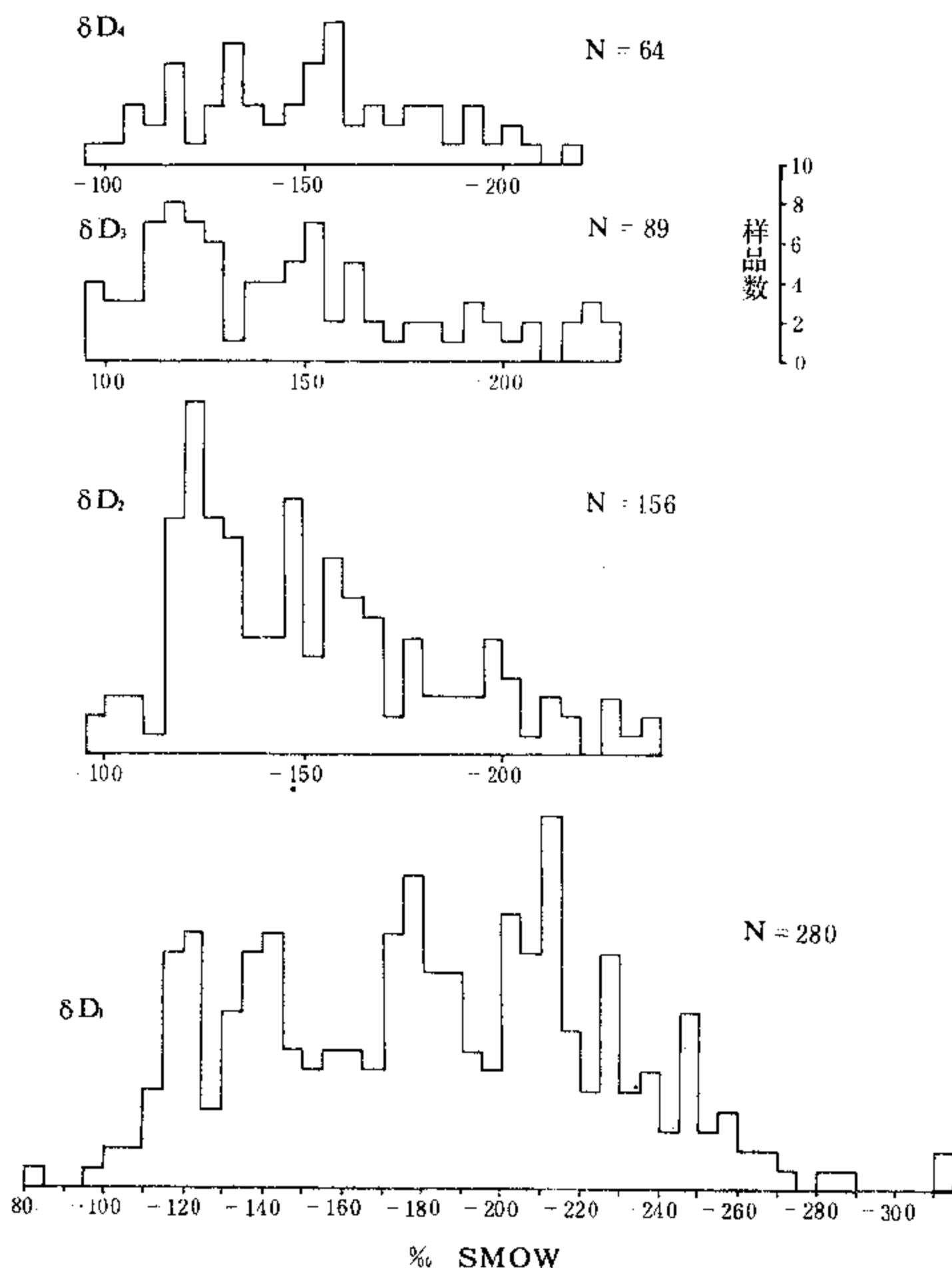


图 4-15 中国烷烃气 δD 值频率图

从图 4-16 还可见在整体上，相同或相近成熟度源岩形成的油型气的 δD 值比煤成气的轻，这在葫 401 井与文 31 井对比上一目了然，即葫 401 井油型气的 δD_1 值比文 31 井煤成气的轻约 79%， δD_2 值轻约 70%。M.Schoell(1980)在综合研究德国西北盆地煤成气和美国德拉瓦尔-瓦尔沃得盆地油型气源岩成熟度和 δD_1 值关系后，编制了 δD_1 随源岩 R_0 增加而增加图(图 4-17)，并导出了回归方程： $\delta D_1 = 35.5 \log R_0 - 152$ 。值得指出的这是未

表 4-15 中国烷烃气的 $\delta D_1 < \delta D_2 < \delta D_3 < \delta D_4$ 简表

盆地	井号	层位	井深, m	$\delta D, \text{‰}, \text{SMOW}$			
				δD_1	δD_2	δD_3	δD_4
四川	寺1	嘉一	2100-2110	-127.4	-126.0	-109.8	
鄂尔多斯	兔西2*	山西组	2976-2979	-175.59	-161.57	-150.82	-138.94
	苜401	长2	599.2-608.3	-229.92	-192.55	-172.78	-168.31
三水	南20	布心组	1055-1062	-194.70	-146.03	-122.26	-108.90
琼东南	崖13-1-2*	陵水组		-121.71	-118.70	-95.70	-95.10
渤海湾	京256	沙四段	1523-1591	-207.20	-157.26	-150.94	-134.84
松辽	升61*	扶余、杨 大城子油层	1708-1886	-205.16	-175.88	-168.43	-155.57
准噶尔	红116	石炭系	1197-1275	-217.27	-144.38	-143.53	
柴达木	跃11-6	下第三系	3221.0-3414.4	-210.84	-149.67	-138.03	-125.98

* 煤成气 其它为油型气

表 4-16 加拿大安大略省南部烷烃气的 $\delta D_1 < \delta D_2 < \delta D_3$ 简表

油气田	产层	$\delta D_1(\text{‰})$	$\delta D_2(\text{‰})$	$\delta D_3(\text{‰})$	油气田	产层	$\delta D_1(\text{‰})$	$\delta D_2(\text{‰})$	$\delta D_3(\text{‰})$
查赛因A	S ₃	-231	-180	-142	诺福克	S ₂	-258	-225	-149
莫珀斯		-171	-134	-130	多佛		-185	-166	-142
蒂伯里	S ₂	-168	-144	-125	阿克顿	O ₂	-182	-161	-106
翁纳迈德		-227	-142	-115	阿瑟		-161	-142	-123
伍福尔克		-205	-176	-132	埃格勒蒙特		-167	-151	-125

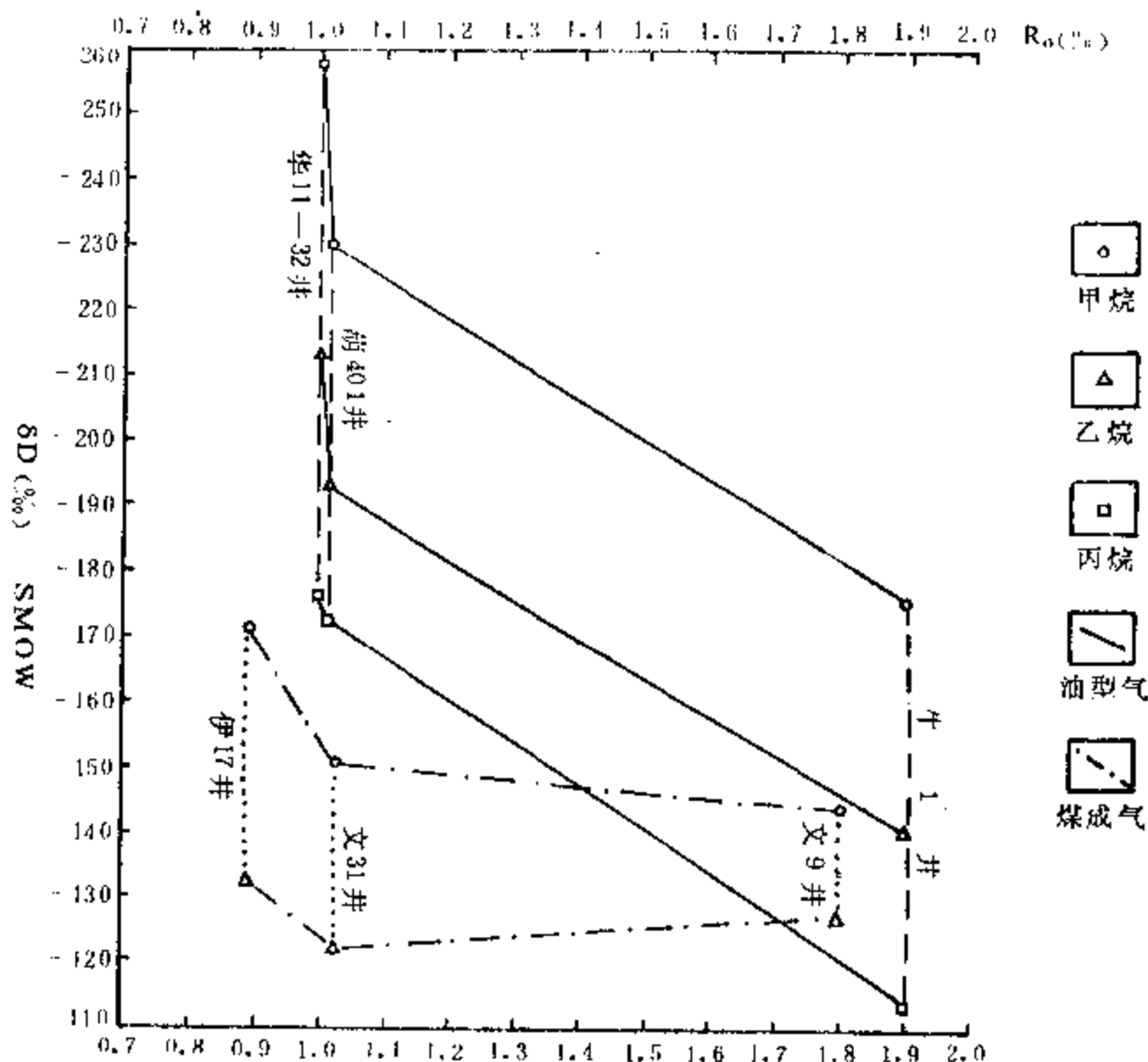


图 4-16 烷烃气源岩成熟度和 δD 值关系图

把煤成气和油型气加以区分的 δD_1 回归方程。由图 4-16、4-17 明显可以看出在总体上，相同或相近成熟度源岩形成的油型气 δD_1 值比煤成气的轻，故若分别导出油型气和煤成气 δD 值回归方程，将有更大的应用价值和效益。

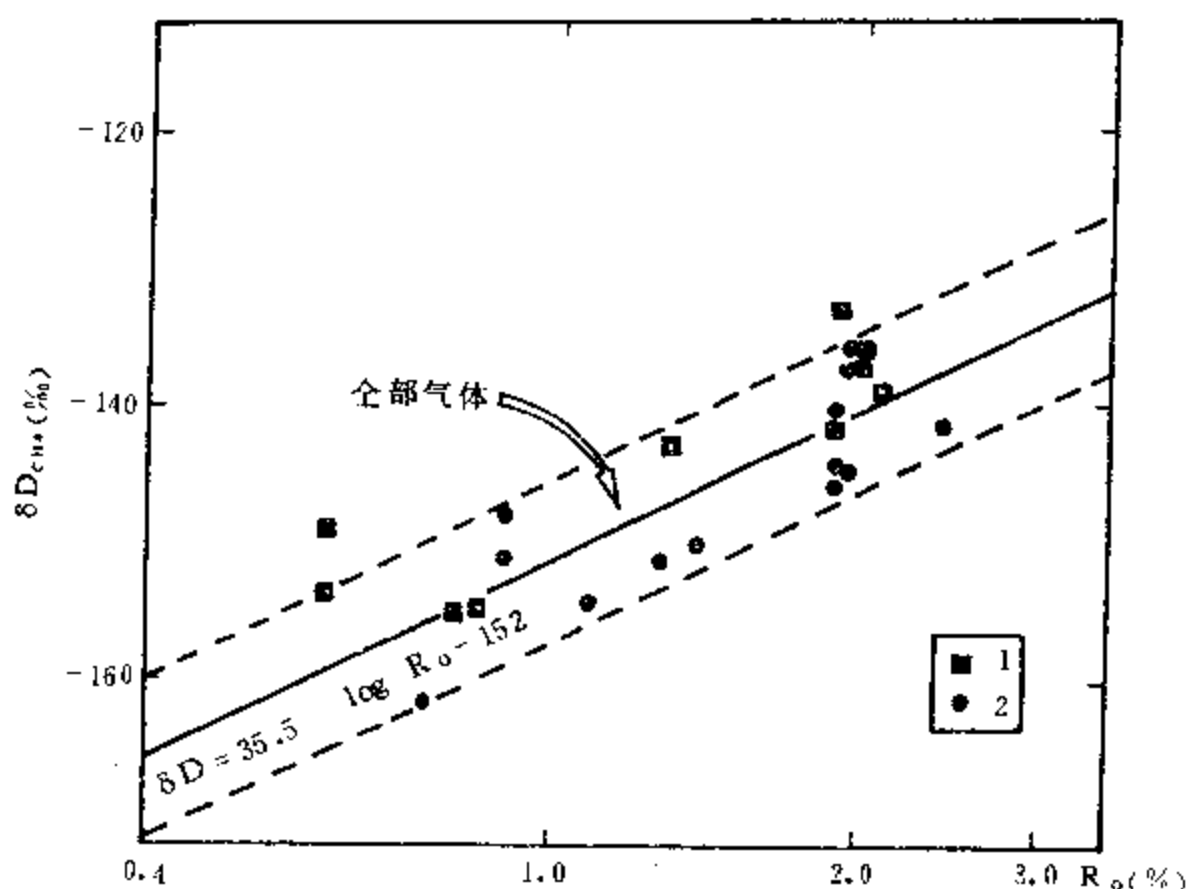


图 4-17 德国西北盆地和德拉瓦尔-瓦尔沃得盆地甲烷 δD 值与源岩 R_o 的关系(据 M.Schoell, 1980)

1-德国西北部石炭纪储集层中煤成气 2-德克萨斯州德拉瓦尔-瓦尔沃得盆地古生代储集层中油型气

3. 烷烃气中某或某些组分被细菌氧化致使其剩余组分的氢同位素变重

识别烷烃气中某或某些组分被细菌氧化的标志有两：其一，由于某或某些组分被细菌氧化其 δD 变重，结果往往破坏了 $\delta D_1 < \delta D_2 < \delta D_3 < \delta D_4$ 规律，导致氢同位素系列产生倒转或逆转。例如：若是 C_2H_6 受细菌氧化，结果 δD_2 变重，于是出现 $\delta D_1 < \delta D_2 > \delta D_3 < \delta D_4$ 倒转现象，以此类推；其二，由于某或某些组分被细菌氧化，便产生该组分气含量减少，当是 C_2H_6 、 C_3H_8 和 C_4H_{10} 较多的湿气时，特别是 C_2H_6 或 C_3H_8 受到细菌氧化时，往往破坏了天然气中烷烃气含量规律： $CH_4 > C_2H_6 > C_3H_8 > C_4H_{10}$ ，于是出现 $CH_4 > C_2H_6 < C_3H_8 > C_4H_{10}$ 含量程序倒转现象。当上述两个标志对应出现倒转，可认定该组分受到细菌氧化。根据这两个标志，对我国已作过气组分和 δD_{1-4} 分析的松辽、渤海湾、四川、鄂尔多斯等 11 个盆地的气样进行判识，在松辽盆地南部吉林油田，见到较多井天然气中烷烃气，主要是乙烷，部分是丙烷，受到细菌氧化产生 δD_2 和 δD_3 变重，同时渤海湾盆地泉 63 井乙烷受到细菌氧化也产生 δD_2 变重(表 4-17)。在应用第二个判别标志时，当是甲烷受细菌氧化，就不易用气组分含量标志来鉴别了，这时，可依据 δD_1 变重结合其它地质情况来决定。

D.D.Coleman 等(1981)进行了在 26℃ 和 11.5℃ 两组细菌氧化甲烷的实验研究，实验表明轻的氢同位素甲烷(C^1H_4)优先被氧化，随着氧化的进行，剩余甲烷的氢同位素越来越重，而剩余甲烷的含量则越来越少(图 4-18)^[58]。如果细菌氧化甲烷的作用继续进行下去，可使原为干气的天然气湿化。细菌为什么优先氧化轻的氢同位素甲烷，这是因为轻的

氢同位素与碳的结合键能(C-¹H), 比重的氢同位素与碳的结合键能(C-²D)小, 故前者首先被细菌氧化。同理, 乙烷、丙烷和丁烷中轻的氢同位素也是优先易被细菌氧化, 也是由此原因所致。

表 4-17 我国一些受细菌氧化 δD 变重的烷烃气

盆地	井号	井深, m	层位	气的主要组分, %							δD, ‰, SHOW			
				N ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	δD ₁	δD ₂	δD ₃	δD ₄
松辽	乾 32-8		K ₁ g ³	11.19	0.30	64.85	7.40	8.82	5.14	2.08	-283.2	-200.5	-223.1	-194.7
	乾 6-7		K ₁ gn ³	10.32	6.49	56.58	8.65	9.66	5.32	2.15	-266.5	-227.5	-228.8	-208.8
	农 5	562.00-566.00	K ₁ g ³	0.59	0.19	84.59	2.71	3.36	5.34	2.26	-255.9	-169.4	-208.6	-176.9
	农 28	458.00-567.00	K ₁ g ³	2.02		96.99	0.38	0.15	0.27	0.13	-248.1	-175.7	-144.5	-193.8
渤海湾	泉 63	2147.2-2151.8	E ₆ ³	0.81	1.07	78.01	5.54	6.53	4.95	2.29	-213.68	-190.10	-198.59	-191.30

4. 氢同位素系列倒转是次生气或混合气的一个特征

所谓氢同位素系列倒转, 系指烷烃气的 δD 值随烃气分子中碳数增加而增大(δD₁ < δD₂ < δD₃ < δD₄)规律, 出现混乱排列, 例如: δD₁ > δD₂ < δD₃ < δD₄, 或 δD₁ < δD₂ < δD₃ > δD₄ 等。这种现象时常发现, 据我们测定的我国 92 个分析 δD₁₋₃ 和 δD₁₋₄ 项目的气样统计, 其中 43 个有氢同位素系列倒转, 即产生倒转样品占总样品的 47%。

引起氢同位素系列倒转的原因主要有:

① 烷烃气受到细菌氧化的次生改造, 表 4-17 中 5 口井就是实例。

② 煤成气和油型气的混合。前面已阐述了四川盆地新统生成油型气和龙潭组形成的煤成气混合, 在上下二叠统形成许多混合气。在川南矿区我们分析上下二叠统 19 口气井有碳同位素系列倒转, 其中有 18 口井同时有氢同位素系列倒转, 说明川南地区二叠系天然气普遍发生混合作用。川南矿区一些井碳、氢同位素系列同时倒转从表 4-18 中明显可见。在渤海湾盆地坝 21 井、苏 1-7 井也同时出现碳、氢同位素系列倒转, 它们也极可能是由于油型气和煤成气混合的结果。

致使碳同位素系列倒转的同型不同源气的混合或同源不同期气的混合, 以及有机烷烃气和无机烷烃气的混合这两个原因, 从现有资料分析, 我国未发现氢同位素系列倒转与此有关, 推断将来会发现与其有关的氢同位素系列倒转。

二、无机天然气中氢同位素组成

无机成因天然气中氢同位素的研究还很薄弱。目前, 世界上无机成因天然气中氢同位

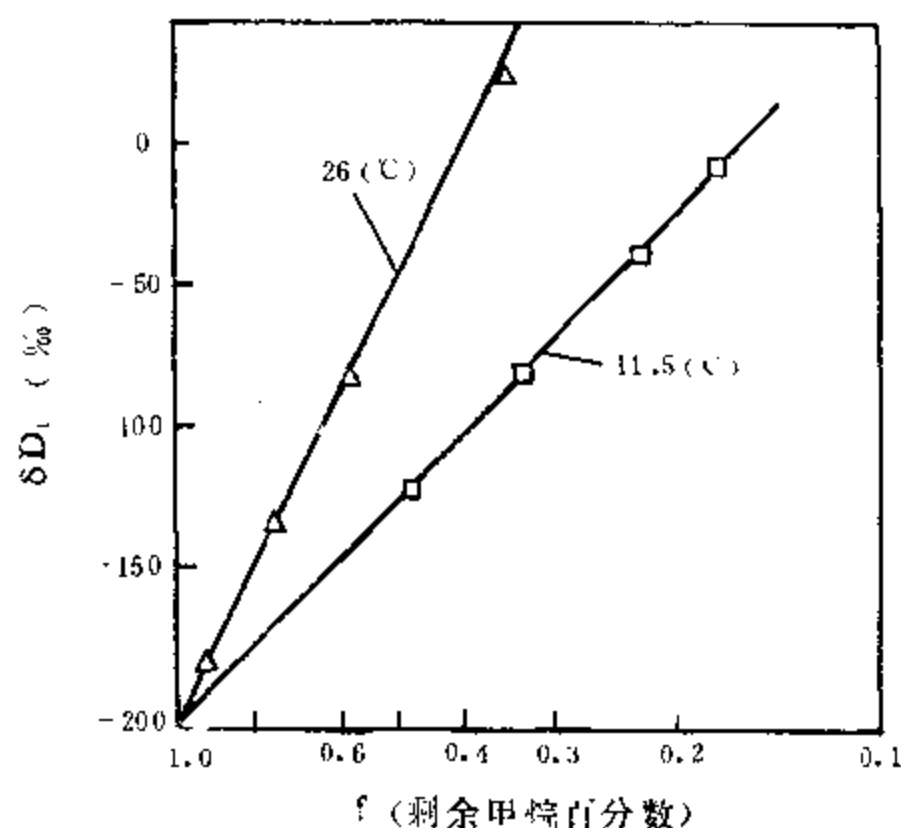


图 4-18 甲烷被细菌氧化剩余甲烷的氢同位素变重(据 D.D.Coleman)

素研究，几乎均在火山—地热区、俯冲带和裂谷带，主要是研究甲烷的和氢的氢同位素。

表 4-18 川南矿区二叠系天然气的碳、氢同位素系列倒转

井号	井深, m	层位	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$			$\delta\text{D}, \text{‰}$		
			$\delta^{13}\text{C}_1$	$\delta^{13}\text{C}_2$	$\delta^{13}\text{C}_3$	δD_1	δD_2	δD_3
纳6	2300.00-2339.24	$\text{P}_{1,2}^1 \text{A-B}$	-32.25	-35.17	-31.89	-116.4	-124.8	-121.5
纳17	2051.00-2052.31	$\text{P}_{1,2}^1 \text{A}$	-32.91	-35.44	-31.88	-121.4	-131.2	-129.4
纳21	2643-2649	$\text{P}_{1,2}^1 \text{B}$	-32.09	-35.14	-31.94	-123.4	-125.1	-109.0
寺47	3052.7-3085	$\text{P}_{1,2}^1$	-31.42	-35.57	-31.64	-124.4	-124.6	-118.5
合4	2891.0-2897.20	$\text{P}_{1,2}^1$	-30.72	-34.67	-31.08	-123.5	-137.6	-113.2

我国最早报导无机甲烷氢同位素研究是在云南腾冲硫磺塘， δD_1 值为 -130.448‰ ^[47]；最近我们研究分析了四川省甘孜县拖坝镇热气球 δD_1 值为 -110.8‰ 至 -212.7‰ 平均为 -165.6‰ 。迄今，未见其它有关我国无机 δD_1 的研究报导。G.L.Lyon 等对新西兰恩嘎瓦、怀拉基、布罗兰兹和提科特雷轩四个地热区 δD_1 作了较仔细研究^[59]，还有菲律宾三描礼士^[59]和美国黄石公园无机 δD_1 也有过报导，国内外无机 δD_1 值见表 4-19。

无机的 $\delta\text{D}_{\text{H}_2}$ 研究比无机 δD_1 研究更差，我国未见有关这方面的报导。研究较多较深入的还是上述新西兰四个地热区。世界上一些无机 $\delta\text{D}_{\text{H}_2}$ 值见表 4-19。

表 4-19 国内外无机天然气的氢同位素组成

国家	地区	$\delta\text{D}, \text{‰}, \text{SMOW}$	
		δD_1	$\delta\text{D}_{\text{H}_2}$
中国	云南省腾冲县硫磺塘	-130.448	
	四川省甘孜县拖坝镇	-110.8 至 -212.7	
新西兰	恩嘎瓦地热区	-142 至 -151	-310 至 -474
	怀拉基地热区	-148 至 -197	-396 至 -600
	布罗兰兹地热区	-144 至 -154	-327 至 -413
	提科特雷轩地热区	-147 至 -161	-497 至 -541
美国	黄石公园	-239	-661
	加利福尼亚州索尔顿湖	-270	-513 至 -590
	裂谷系统堪萨斯剖面井中		-740 至 -826
冰岛	地热区		-358 至 -632
阿曼	蛇绿岩层系咸水泉中		近-700

第五章 各类天然气的鉴别

以往鉴别天然气通常是仅只确定其中某种组分的成因，例如：甲烷或二氧化碳、或汞蒸气的成因，从该单一组分的成因，而推定天然气的属类。众所周知，绝大部分天然气是气体化合物与气体元素的混合物，只有个别特殊情况下，天然气才由单一气体组成。因此，从天然气中单一的某组分成因，来判定天然气属某类型，有时是正确，有时则出问题，这是由于气体分子小、运移距离远、扩散能力强和成因类型多等因素，往往使天然气成为几种类型成因气的混合体。

1. 天然气分子小、运移距离远

气体中各组分的分子是很小的(表 5-1)，而石油组分中沥青分子直径为 50-100Å，复合环烷结构分子直径为 10-30Å，即天然气分子大小一般不足石油分子的 1/5。由此，天然气就能通过孔隙很小的地层，运移通道比石油的多得多，运移距离比石油的大得多，这就大大提高了成因类型不同的气在运移中混掺的概率。

表 5-1 天然气分子直径

气 体	分子直径 Å	气 体	分子直径 Å	气 体	分子直径 Å
甲 烷	3.8	正戊烷	5.8	氩	2.9
乙 烷	4.4	二氧化碳	3.9	氮	2.0
丙 烷	5.1	氮	3.8	氢	2.8
异丁烷	5.3	硫化氢	3.6		

2. 气体扩散能力强

天然气的各组分的扩散能力比石油大得多。氮的分子直径在天然气各组分中是最小的(表 5-1)，故有很强的扩散能力。例如：储于密封玻璃瓶中的氮气，可经瓶壁扩散到大气中去，对石油来说这是完全不可能的。故即使一种封闭条件极好的单一成因的天然气，也不可能阻挡无机氮扩散进入而成为不同类型气的混合体，譬如：威远气田灯影组烷烃气是有机成因的，但由于下伏氮通过扩散与运移掺入成为多源气藏(详见后述)。从烷烃气及其扩散系数(D 值)可知(表 3-10)，扩散系数与烷烃的碳原子数呈指数关系。原油中最轻烷烃组分 n-C₆H₁₄ 的 D 值为 8.20 × 10⁻⁷ cm²/s，比烷烃气最轻组分 CH₄ 的 D 值 2.12 × 10⁻⁶ cm²/s 小 1 个数量级。故从扩散能力来看烷烃气比烷烃类油大得多，故致使不同成因类型烷烃气混掺概率大。

3. 气体成因类型多

第二章已详说，在此不再赘述。正因为气体成因类型多，就导致不同类型气体混掺率提高。

综上所述，鉴别出某组分的成因类型，只能说明该组分的类型，不能推断某组分所在的天然气中其它组分也同属某组分的类型。要确定天然气的类型，最科学的是对各组分都进行类型鉴别，才能综合判断类型。但这样要花很大人力与财力。所以，一般只鉴别天然气中几个主要组分的类型就够了。

第 1 节 有机气和无机气的鉴别

一、有机甲烷和无机甲烷的鉴别

1. $\delta^{13}C_1 > -10\%$ 是无机成因的甲烷

美国加利福尼亚州索尔顿湖区无机甲烷在浅层受细菌氧化碳同位素变重, 其 $\delta^{13}C_1$ 值为 -0.6% ^[38]; 苏联希比尼地块无机甲烷的 $\delta^{13}C_1$ 值为 -3.2% ^[46]; 菲律宾三描礼士无机甲烷 $\delta^{13}C_1$ 值为 -6.11% 至 -7.50% ^[59]。目前世界上已知有机甲烷, 其 $\delta^{13}C_1 \leq -10\%$, 例如: 苏联无烟煤层气的 $\delta^{13}C_1$ 值为 -10% ; 联邦德国普罗伊萨克煤矿的煤层气 $\delta^{13}C_1$ 值最重达 -12.9% ^[60]。

2. 除高成熟和过成熟的煤成气外, $\delta^{13}C_1 > -30\%$ 的是无机甲烷

表 4-7 罗列了国内外大量无机甲烷 $\delta^{13}C_1$ 值均大于 -30% 的实例, 但高成熟和过成熟的一些煤成气 $\delta^{13}C_1$ 值也大于 -30% , 例如: 在我国渤海湾盆地、松辽盆地、鄂尔多斯盆地、准噶尔盆地都发现少量高成熟与过成熟煤成气 $\delta^{13}C_1 > -30\%$, 并在四川盆地发现个别过成熟煤成气和过成熟油型气混合的 $\delta^{13}C_1$ 也大于 -30% (表 5-2 中的新 3 井)。

表 5-2 中国 $\delta^{13}C_1 > -30\%$ 过(高)成熟煤成气及其与过(高)成熟油型气的混合气

井号	产层	$\delta^{13}C_1(\%)$	类型	井号	产层	$\delta^{13}C_1(\%)$	类型
彩参 1	C ₂ b	-29.898	高成熟和过成熟的煤成气	文 23	ES ₄	-27.987	高成熟和过成熟的煤成气
麒参 1	O ₁	-29.229		升 61	K ₁ g ³⁺⁴	-28.33	
坝 21	O	-25.11		新 3	P ₁	-29.769	高成熟和过成熟的煤成气和油型气的混合气

识别 $\delta^{13}C_1 > -30\%$ 和 $\leq -10\%$ 是无机甲烷或煤成气甲烷, 有两种方法:

①地质综合分析法: 煤成气甲烷通常是产出在煤系地层中(例如库珀盆地)、或煤系地层之上(文留气藏、中欧盆地煤成气)、或煤系地层之下(苏桥气田)。无机甲烷产出处, 没有煤系发育, 并往往发育在地热区, 例如: 我国腾冲硫磺塘和甘孜拖坝镇以及新西兰地热区的无机甲烷。

②图解法: 我们综合研究了国内外大量 $\delta^{13}C_1 > -30\%$ 和 $\leq -10\%$ 天然气的 $\delta^{13}C_1$ 与之甲烷含量关系, 并编绘了关系图(图 5-1)。由图 5-1 明显可区分 $\delta^{13}C_1 > -30\%$ 和 $\leq -10\%$ 甲烷的类型从属, 即当甲烷含量小于 16% 者为无机甲烷, 大于 35% 为有机煤成气甲烷。

二、有机烷烃气和无机烷烃气的鉴别

天然气的碳同位素系列对比可鉴别有机和无机烷烃气, 有机烷烃气是正碳同位素系列, 即 $\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3 < \delta^{13}C_4$ (表 4-2); 无机烷烃气是负碳同位素系列, 即 $\delta^{13}C_1 > \delta^{13}C_2 > \delta^{13}C_3$, 例如: 苏联希比尼地块与岩浆岩有关的天然气中, $\delta^{13}C_1$ 值 -3.2% , $\delta^{13}C_2$ 值 -9.1% , $\delta^{13}C_3$ 值 -16.2% 。以正、负碳同位素系列对比, 就极易区分有机烷烃气和无机烷烃气。在第四章第 1 节已有详说, 在此不再赘述。

三、有机二氧化碳和无机二氧化碳的鉴别

可以用有机与无机二氧化碳鉴别图版(图 5-2)来识别有机二氧化碳(I 区)、无机二氧化碳

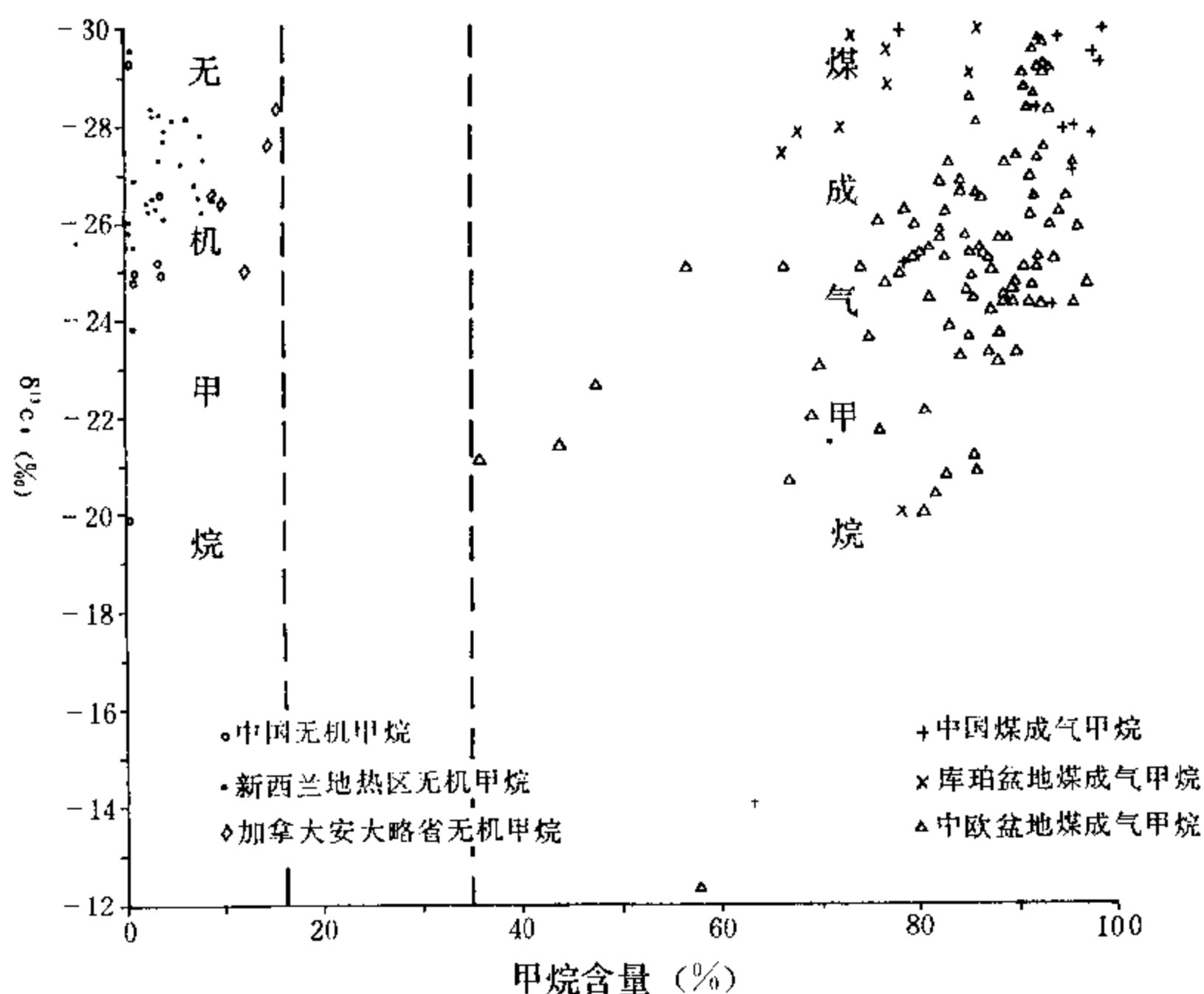


图 5-1 $-30\% < \delta^{13}C_1 \leq -10\%$ 的甲烷判别图

(II区)以及有机二氧化碳和无机二氧化碳的混合气(IV区)。该图是根据我国 207 个不同成因的 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 与对应组分,同时还利用了澳大利亚^[61]、泰国、新西兰^[56]、菲律宾^[59]、加拿大^[18]、日本和苏联 100 多个不同成因的 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 与对应组分资料编绘(由于一些数据重叠,现图上仅有 268 个点),故可信度和准确度高。关于有机二氧化碳与无机二氧化碳确定的原则问题,在第四章第 2 节已有详说,在此不再赘述。这里补充说一下怎样确定有机二氧化碳和无机二氧化碳的混合气。例如:苏北盆地黄桥气田以二氧化碳含量与 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 来划分,有两个性质不同的产气层系,一个是上第三系盐城组(Ny),一个是古生界(包括 D_3w, S_2f)(表 5-3),古生界层系含 CO_2 52-99.6%, $\delta^{13}C_{CO_2}$ 值为 -2.65‰ 至 -5.88‰,据此,费富安等认为“高纯二氧化碳可能主要来自海相灰岩的分解”的无机成因^[62];我们也根据 CO_2 含量、 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 值,同时又依据苏太 174 井(D_3w) $^3He/^4He$ 值为 3.96×10^{-6} ,认为这些高纯二氧化碳主要是来自幔源的无机二氧化碳。盐城组含 CO_2 8.8-11.65%, $\delta^{13}C_{CO_2}$ 值为 -8.56‰ 至 -10.62‰,据此,费富安等认为这些“二氧化碳主要与有机质分解作用有关”^[62],即是有机成因的二氧化碳。如果分析对比一下苏北盆地真 11 井等一些有

机成因的二氧化碳(表 5-3), 可以看出该盆地有机成因二氧化碳有二个特点: 其一, 二氧化碳含量很低, 即 0.56—1.80%; 其二, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 轻, 从 -13.19‰ 至 -30.73‰. 此两特征与黄桥气田古生界无机成因二氧化碳迥然不同, 也与该气田盐城组的二氧化碳显然有别, 也就是说从整个苏北盆地二氧化碳的特征对比, 把苏桥气田盐城组二氧化碳划为有机成因是值得商榷的. 我们认为不论从 CO_2 含量或 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值分析, 该气田盐城组二氧化碳若以无机二氧化碳与有机二氧化碳的混合气来解释更合理. 因为从幔源来的无机二氧化碳经过运移并聚集在古生界一些地层中, 同时一部分还继续向上运移, 并运移过苏北盆地主要生油岩阜宁组和部分有生油能力的戴南组而到达盐城组, 故在运移过程中不难设想会混进由阜宁组和戴南组生成的有机二氧化碳. 这样就能合理地说明了黄桥气田盐城组 CO_2 含量和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值为什么处于已知的有机二氧化碳和无机二氧化碳之间.

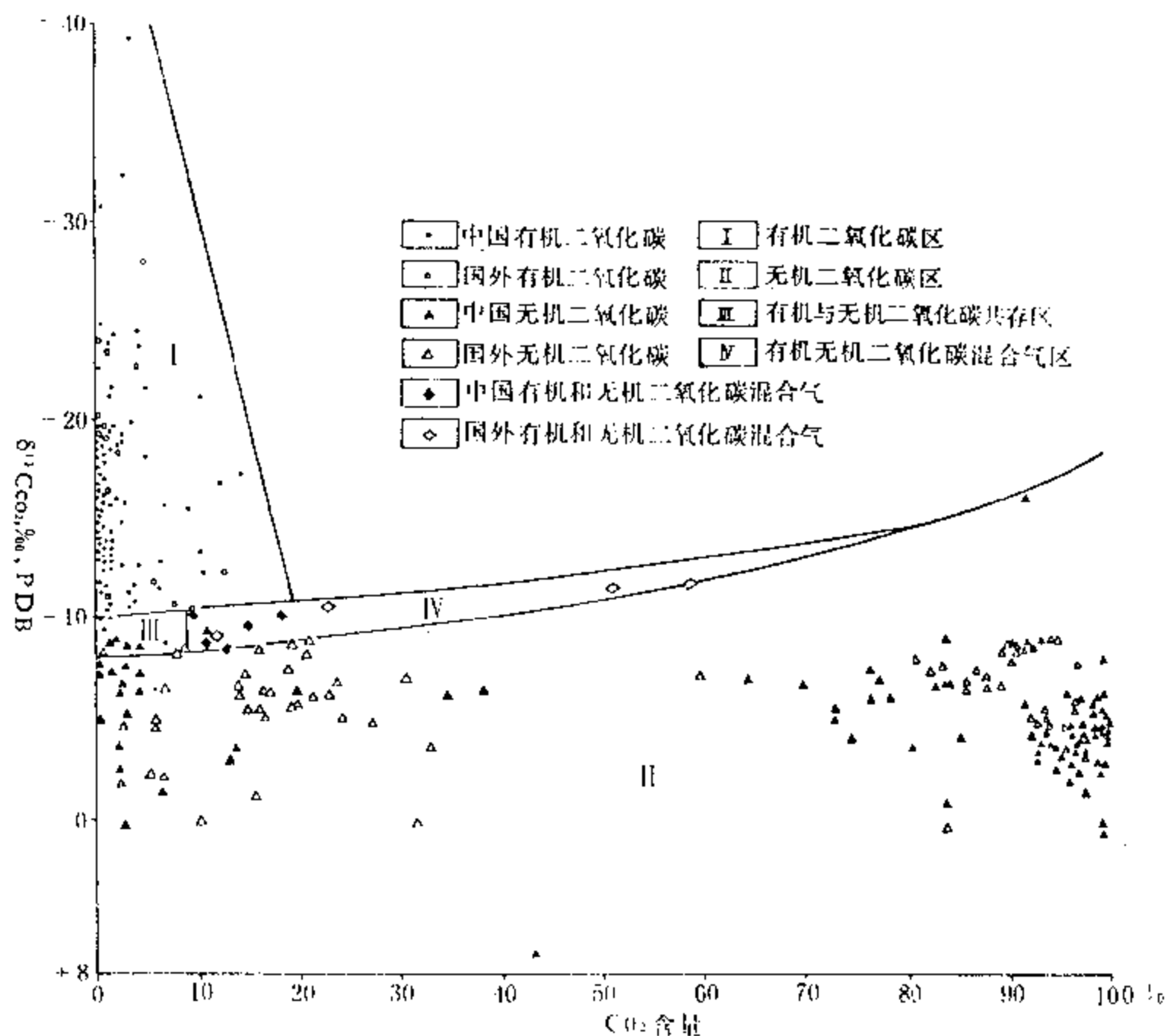


图 5-2 有机与无机二氧化碳鉴别图

表 5-3 苏北盆地不同成因二氧化碳的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$

油气田	井号	产层	气的主要组分, %						$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}, \text{‰}$	二氧化碳成因
			N_2	CO_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}		
黄	黄浅 2	盐城组	59.31	10.95	26.32	1.48	0.80	0.59	-9.06	混合成因
			58.24	11.65	25.28	1.50	0.74	0.53	-8.56	
			57.87	8.80	27.33	1.52	0.78	0.61	-10.62 *	
桥	苏太 174	D_3w	0.06	99.20	0.64	0.04	0.04	0.02	-2.65	无机成因
			0.36	98.85	0.68	0.05	0.02	微	-2.94	
			0-4.66	95.1-99.6	0.85-0.95	0.05-0.07			-4.06 *	
		S_2f	8.58-15.36	52-94.17	2.84-36.2	-0.13-0.82			-5.14 至 -5.88 *	
真武	真 11	三垛组	2.08	0.56	73.78	10.49	8.09	3.65	-15.54	有机成因
富民	富 18	戴二段	6.81	1.80	61.49	11.98	10.61	4.89	-16.36	
	富 31	垛一段	6.02	0.69	57.82	10.85	13.01	6.10	-30.73	
王龙庄	王 4	阜二段	18.14	1.79	62.20	4.70	7.74	3.84	-13.19	

* 据费富安等

从图 5-2 及以上所述可知,从整体上看,当 CO_2 含量小于 20%, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} < -10\text{‰}$ (更准确 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} < -11\text{‰}$) 是有机二氧化碳; 当 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} > -9\text{‰}$, 绝大多数是无机二氧化碳, 当 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} \geq -8\text{‰}$, 都是无机二氧化碳; 当 CO_2 含量大于 60% 都是无机二氧化碳。

Л.К.Гуцао(1981)提出的 CH_4-CO_2 图(图 5-3), 把二氧化碳分为三个成因区: I 区是幔源成因二氧化碳区; II 区是生物成因二氧化碳区; III 区是有机热解成因二氧化碳区。该图优点是指出三种成因的二氧化碳, 使鉴别不同成因二氧化碳简便化了。但该图也有严重的缺陷, 主要有: 其一, 自然界天然气中 CH_4-CO_2 共生, 可以是同成因的共生, Л.К.Гуцао 编制该图是基于同成因共生, 但实际天然气中 CH_4-CO_2 共生, 也有不同成因的共生, 例如: 我国楚雄盆地利乌场气苗含 CO_2 96.38%, CH_4 为 0.315%, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值 -1.2‰ 是火山-岩浆源成因的无机气, 而 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值 -46.4‰, 是有机成因的油型气^[63]。以此两值标在图 5-3 上, 落在 I 区和 II 区间成因不明区; 其二, 有机热解成因区 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值为 -16‰ 至 -30‰, 显然数值区间太小了, 特别是最重界限值为 -16‰, 太轻了, 另外幔源无机二氧化碳 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 最轻界限值为 -7‰, 太重了点; 其三, 无机二氧化碳气未包括碳酸盐高温热解和低温水解无机成因也是美中不足。

四、 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 辅助鉴别有机气和无机气

目前, 国内外有相当部分人认为 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 是有机气和无机气的良好鉴别指标, 这种认识的概念是错误的, 因为, 不论是 ^3He 或 ^4He 成因均是无机的, 因此, 就其本身而言, 无所谓有机所言。但就 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值, 在地球范围内, 可区分开是幔源成因、壳源成因、空气成因等等。幔源成因氦的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 为 $n \cdot 10^{-5} \sim n \cdot 10^{-4}$, 上地幔 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 为 $1.2 \cdot 10^{-5}$, 或在 $1.1 \cdot 10^{-5}$ 至 $1.4 \cdot 10^{-5}$ 之间, 下地幔 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值更高^[64], 壳源成因的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 为 $n \cdot 10^{-9}$ 至 $n \cdot 10^{-8}$; 大气成因 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 为 $1.3 \cdot 10^{-6}$ ^[54] 或 1.4×10^{-6} 。应用各种环境中 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比率的变化图(图 5-4), 可作为划分各种环境中氦的标志, 这对我们利用其来作为辅助鉴别氦共生气体的成因无疑是有益的。

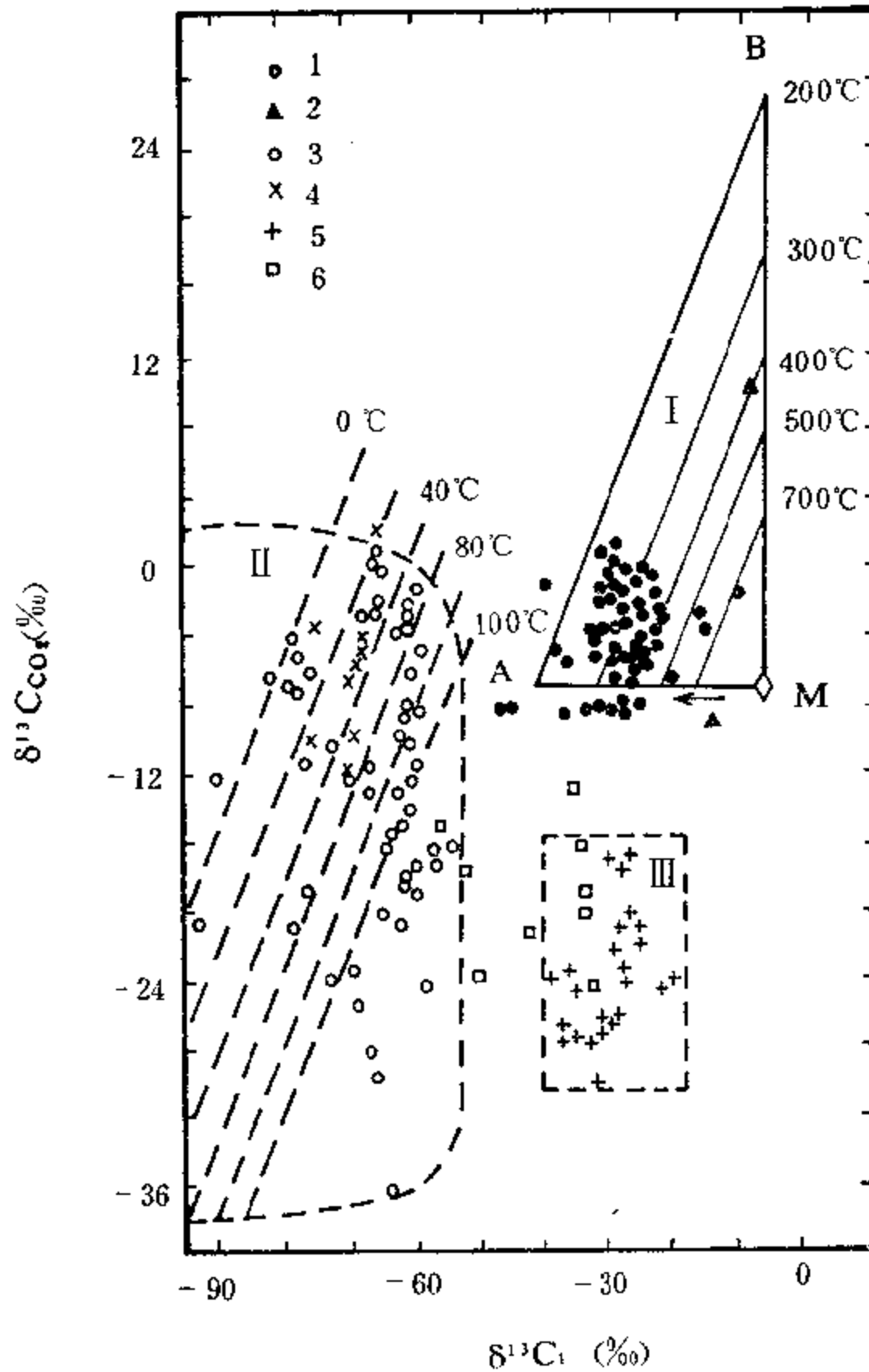
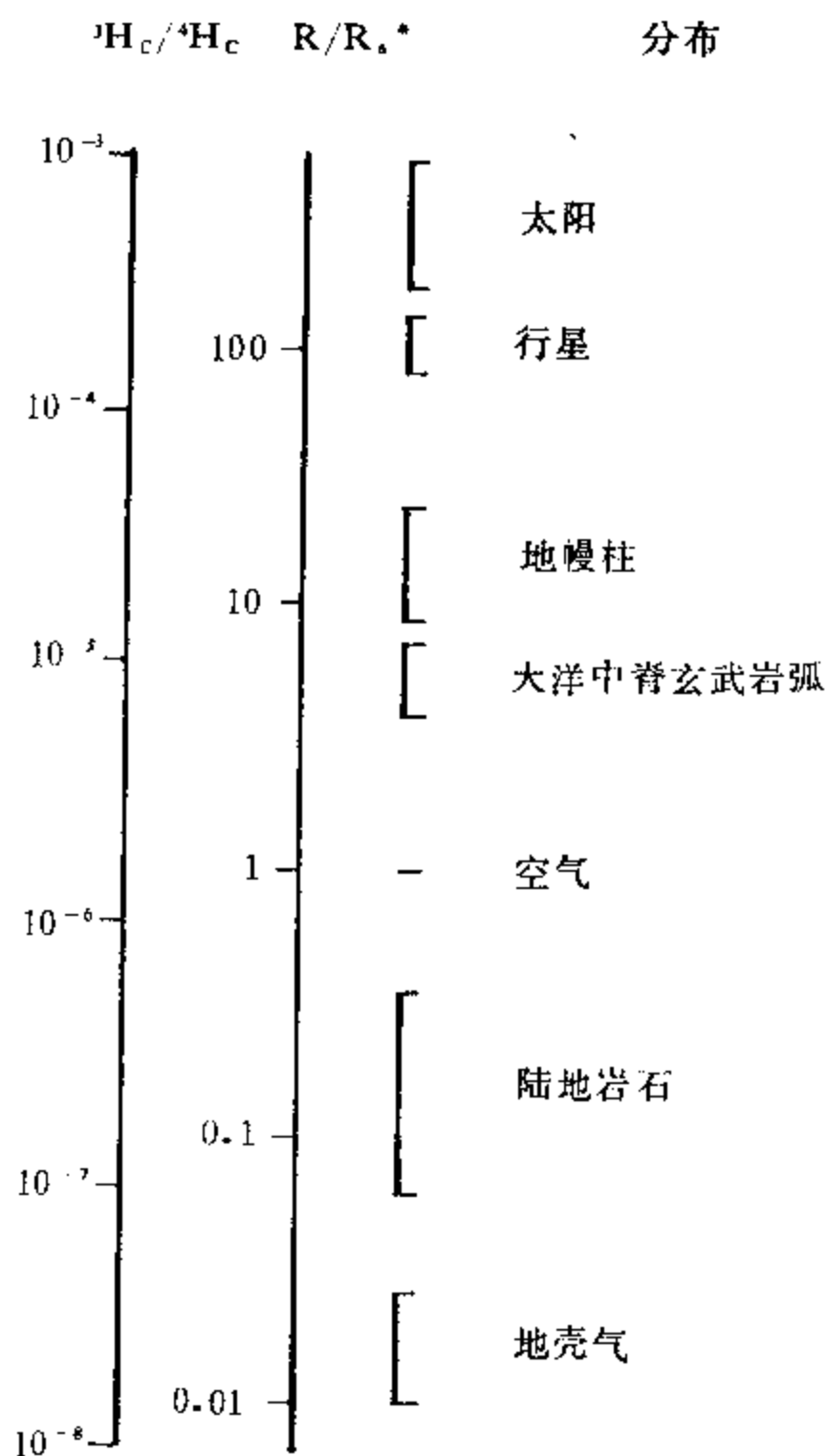


图 5-3 CH₄-CO₂ 成因鉴别图(Гуцало,1981)

1. 热液系统的气; 2. 火成岩矿物包裹体的气; 3. 陆相和海相淤泥以及冰川沉积中的气; 4. 日本水溶性气田气; 5. 有机质热解气; 6. 从煤和矿井解吸的气; I. 幔源甲烷和二氧化碳以及由幔源甲烷生成的二氧化碳区; II. 生物成因甲烷和二氧化碳区; III. 有机质热解生成的甲烷和二氧化碳区

下面将利用 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值和 R/R_a 值(R 为样品的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 测量值; R_a 为样品空气的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值)辅助鉴别其它气组分成因。例如: 苏北盆地黄桥气田, 上述我们根据苏太 174 井 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 为 3.96×10^{-6} , 认为氦气主要是幔源成因, 以此辅助认为其 CO_2 不是灰岩分解的无机成因的, 而是幔源成因的无机气。但千万不能认为黄桥气田五通组(D₃w)气的烧烃气也是无机成因的, 苏太 174 井 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 -39.963% , $\delta^{13}\text{C}_2$ 值为 -30.453% , 具有正碳同位素系列, 故是有机气。又如: 柴达木盆地涩北二号气田, $^3\text{He}/$

^4He 值为 $(4.19 \pm 0.65) \times 10^{-8}$, R/R_a 值为 0.03, 由此可知, 该气田氦是典型的壳源成因无机氦, 从一个侧面辅助说明该气不是由幔源来的。该气田 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 -67.20% , 说明甲烷是在地壳沉积圈形成的有机生物气, 不可能有深源无机气掺杂。



* 标准化的空气值 $R_a = 1.40 \times 10^{-6}$

图 5-4 各种环境中 $^3\text{H}/^4\text{He}$ 比率的变化(据 Mamyrin 等, 1970)

第 2 节 各种有机气的鉴别

一、一些有机成因甲烷的鉴别

1. 生物气甲烷和热解气甲烷的鉴别

近年来, 有人把生物气和热解气之间一种过渡型的或混合型的气叫低熟气, 其主要特

点是和或多或少的低熟油共生；湿度和 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值也介于上述两种气之间，但明显偏向生物气(图 5-5)，故我们称之亚生物气。

(1) 生物气 $\delta^{13}\text{C}_1 \leq -55\%$ (尽管对此值部分人有异议，但从我们研究我国 67 个生物气成果，认为该值较合理)，热解气 $\delta^{13}\text{C}_1 > -55\%$ ，大部分大于 -53% (图 5-5)。

(2) 生物气的烷烃气中，许多没有重烃气，仅有甲烷；有的仅有微量或痕量的乙烷和丙烷，没有丁烷，总重烃气小于 0.5%(柴达木盆地生物气平均重烃气小于 0.2%)， $\text{C}_1 / \text{C}_{2+3} > 170$ ，大部分在 200 以上，为干气(表 3-4、5-4)；相反，热解气中甲烷含量一般小于 90%，甲烷与乙烷、丙烷、丁烷共生， $\text{C}_1 / \text{C}_{2+3}$ 大部分小于 170，绝大部分小于 100，为湿气。

(3) 生物气甲烷与油不共生，热解气甲烷与油紧密共生。

表 5-4 我国一些生物气数据表

地点或井号	气的主要组分 (%)						$\delta^{13}\text{C}_1(\text{‰})$ PDB	$\text{C}_1 / \text{C}_{2+3}$
	N_2	CO_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}		
柴达木盆地台吉乃尔中 1 井	1.11		98.44	0.14	0.01		-68.54	656
云南省鹤庆中学	4.34	8.93	86.28	0.30			-67.97	288
安徽省颍上杨湖	6.06	3.35	90.39	0.20			-70.2	452
松辽盆地来 61 井	7.19	0.39	92.24	0.16			-57.47	577
二连盆地阿 452 井	9.05		89.75	0.44	0.02		-64.79	195
内蒙河套水 18 井	26.69	微量	73.31				-77.9	
杭州余杭县九堡 CK6 孔	0.29	1.28	98.43				-66.15	
上海川沙县庆星大队第九生产队	0.57	1.46	97.97				-69.6	

(4) 图解法：用 $\delta^{13}\text{C}_1 - \text{C}_1 / \text{C}_{2+3}$ 鉴别各种成因甲烷的图版(图 5-5)，可以区别生物气甲烷和热解气甲烷。

2. 原油伴生气甲烷和油型裂解气甲烷的鉴别

(1) 原油伴生气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值大于 -55% 至 -40% ，油型裂解气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值大于 -37% 至 -30% 。

(2) 原油伴生气甲烷与重烃气紧密共存，共存的气中重烃气含量均大于 5%，通常大于 8%， $\text{C}_1 / \text{C}_{2+3}$ 绝大部分小于 100，是湿气；油型裂解气甲烷，共存的气中重烃气含量大大减少，往往没有丁烷，重烃气含量小于 5%，通常在 3% 以下， $\text{C}_1 / \text{C}_{2+3}$ 大于 45，多数大于 100，是干气。

(3) 原油伴生气甲烷通常为原油附属物，溶解在原油中；油型裂解气甲烷往往存在于游离气中，即在气层气中。

(4) 图解法：用 $\delta^{13}\text{C}_1 - \text{C}_1 / \text{C}_{2+3}$ 鉴别各种成因甲烷的图版(图 5-5)，可以区别原油伴生气甲烷和油型裂解气甲烷。

利用 $\delta^{13}\text{C}_1 - \text{C}_1 / \text{C}_{2+3}$ 鉴别各种成因甲烷的图版(图 5-5)，除鉴别上述几种甲烷外，还可识别部分煤成气甲烷(IV 区)和部分无机甲烷(V 区)。从而可以辅助鉴别所在气的成因归属(如果甲烷所在气其它组分与甲烷是同源同成因的；若不为同成因，要进一步鉴别其它组分的成因)。

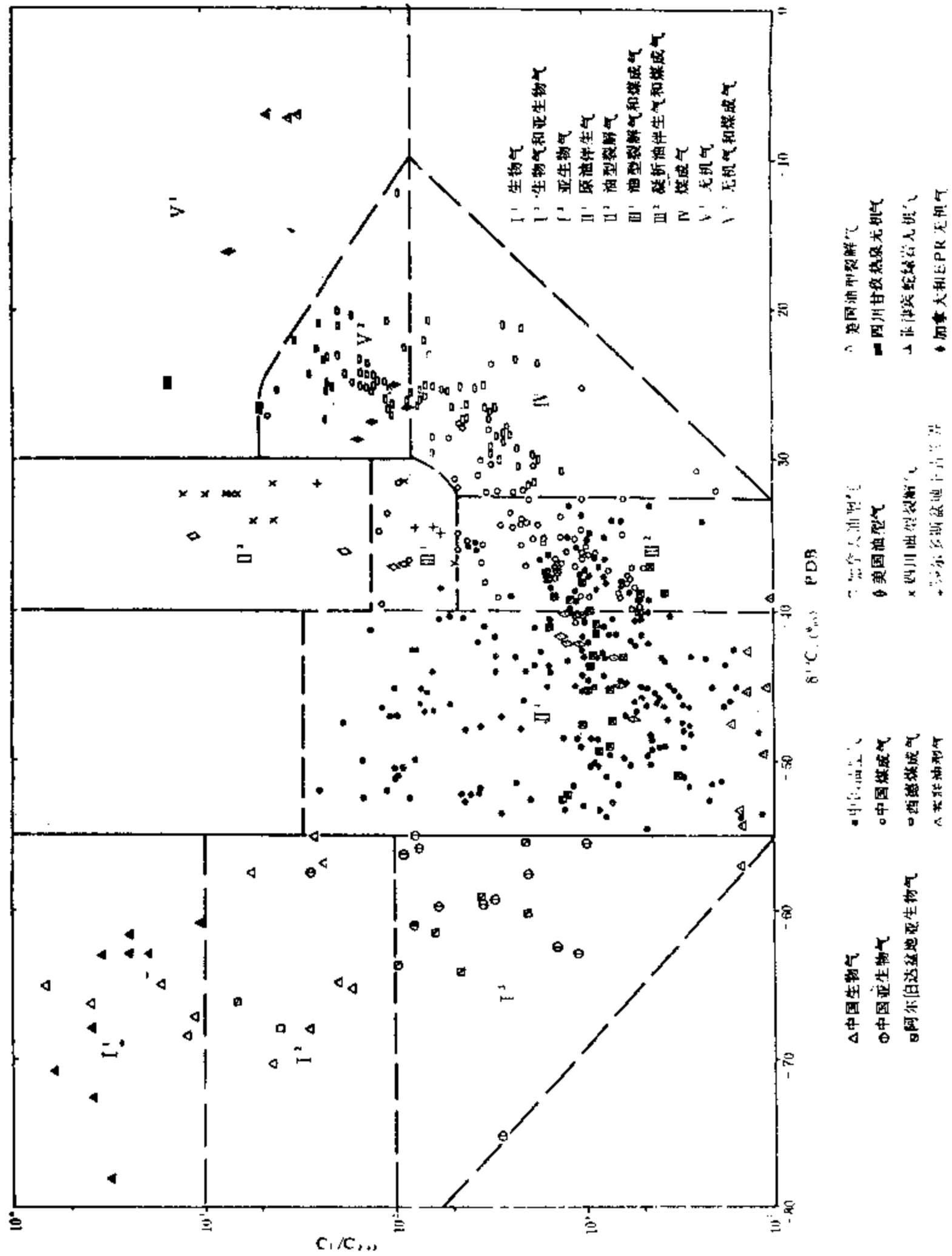


图 5-5 $\delta^{13}C_{1-C_1/C_{2+3}}$ 鉴别各种成因的甲烷

二、油型烷烃气和煤型烷烃气的鉴别

1. 油型甲烷和煤型甲烷的鉴别

(1) 图解法：利用我国 $\delta^{13}C_1-R_0$ 关系图(图 5-6)可鉴别油型甲烷和煤型甲烷。例如；鄂尔多斯盆地坊 25-21 井 1860.4~1870.4m 延长统天然气 $\delta^{13}C_1$ 值为 -42.559% ，在 $\delta^{13}C_1$ 纵坐标 $\delta^{13}C_1$ 轴线上读取 -42.559% 的 D 点，并以 D 点作与横坐标 R_0 轴线平行线，此平

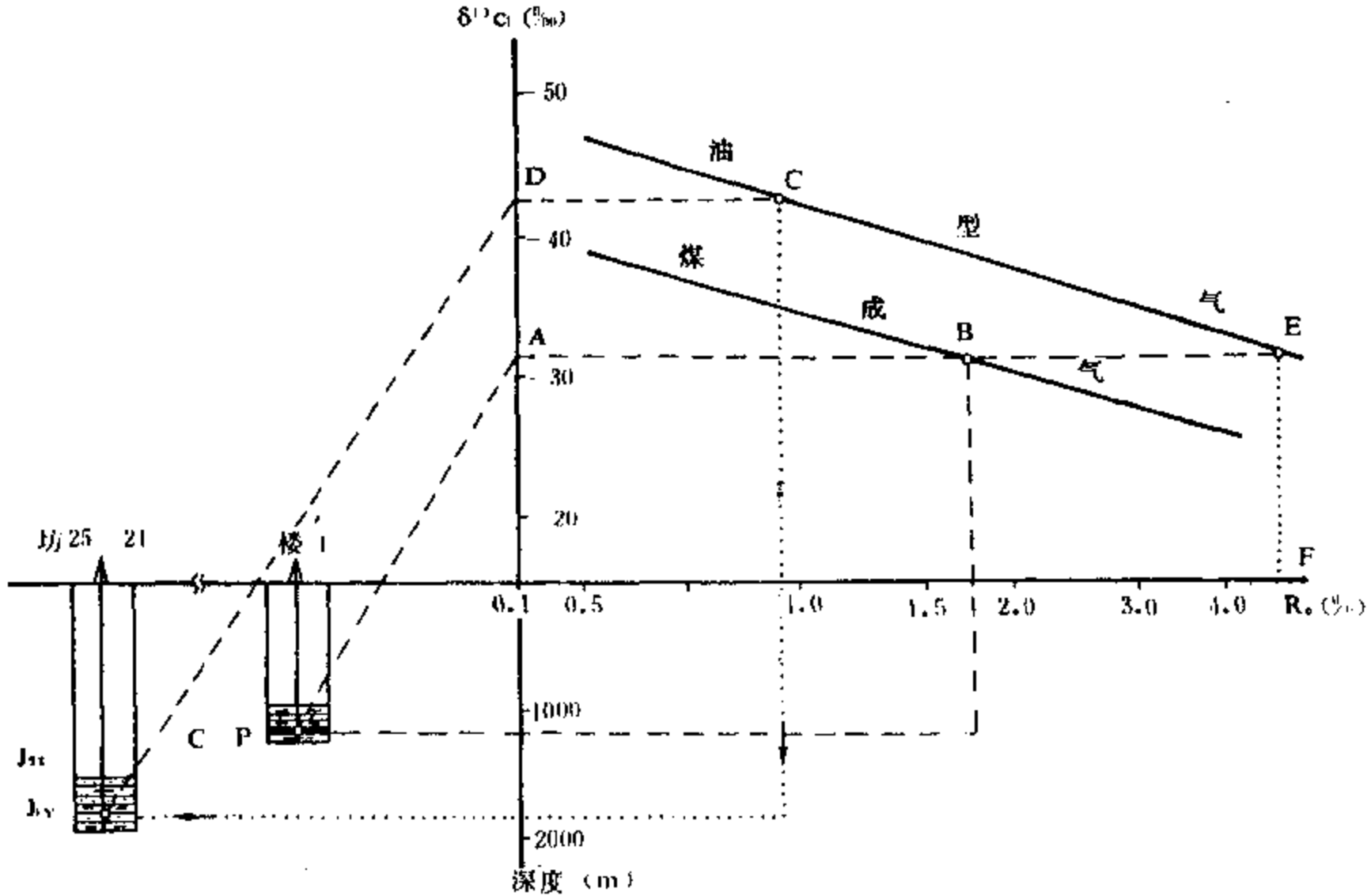


图 5-6 应用我国 $\delta^{13}C_1-R_0$ 图鉴别油型甲烷和煤型甲烷

行线不与煤成气回归线相交，而与油型气回归线交于 C 点，说明该气是油型气不是煤成气。实际上，坊 25-21 井的天然气是石油伴生气，故是油型气，这说明了鉴别的准确性。鄂尔多斯盆地东缘楼 1 井 1189.25~1189.45m 煤层获得煤层气， $\delta^{13}C_1$ 值为 -31.54% ，以该值在 $\delta^{13}C_1$ 轴线上取点 A，以 A 点作与 R_0 轴平行线，分别与煤成气回归线交于 B 点，油型气回归线交于 E 点。也就是说以 B 点来说，该气是煤成气，若以 E 点来看，该气应属油型气，但以 E 点作垂线可与 R_0 轴线交于 F 点，F 点读得 R_0 值为 5%，这就是说楼 1 井气若是从外部运移到煤层的油型气，形成该油型气源岩 R_0 必须大于 5%，这实际上是不可能的，因为 R_0 大于 5% 时，一般甲烷已分解不存在了，这说明楼 1 井的气不可能是油型气，而是煤层自生自储的煤成气。

1985 年之前，由于我国未编绘出 $\delta^{13}C_1-R_0$ 图，所以用 W.J.Stahl $\delta^{13}C_1-R_0$ 图来判别油型甲烷和煤型甲烷。在第四章第 1 节已经指出：虽然我国油型气的回归线与 W.J.Stahl 油型气的回归线差不多，但由于我国煤成气的回归线比 W.J.Stahl 煤成气的回归线轻约 5%，故用 Stahl $\delta^{13}C_1-R_0$ 图解鉴别我国煤型甲烷与油型甲烷，其中煤型甲烷问题较

多^[26]，因此，用我国 $\delta^{13}C_1-R_0$ 图来判别煤型甲烷与油型甲烷更为有效和适宜。

(2) 解方程法：例如：东濮凹陷文留沙四段气藏，2口井(文23、文31)3次测定的 $\delta^{13}C_1$ 值从-27.987‰至-30.3‰，平均为-28.929‰。假设该气藏的甲烷属油型的，可用平均值-28.929‰代入油型气甲烷回归方程 $\delta^{13}C_1 \approx 15.80 \lg R_0 - 42.20$ ，得其源岩 R_0 值为6.92%。公认东濮凹陷油型气的源岩为沙河街组。根据 TTI 法计算，该凹陷第三系生油层埋藏最深(7500m)的前梨园洼陷 R_0 为3.4%。由此可见，文留沙四段气藏的甲烷不可能是油型气型的。同时必须指出，当 $R_0 > 5\%$ ，甲烷就不复存在，因此通过油型气甲烷回归方程得出，只有 R_0 为6.29%油源岩才有可能向文留沙四段气藏提供油型气甲烷的假设，与客观条件不合，也就是说该气藏甲烷不是油型气甲烷。若设该气藏的甲烷为煤成气型，可将平均值-28.92‰代入煤成气甲烷回归方程 $\delta^{13}C_1 \approx 14.12 \lg R_0 - 34.39$ 得其源岩 R_0 为2.39%，接近或相当这样成熟度的作为煤成气甲烷的石炭—二叠纪煤系源岩，在东濮凹陷内是存在的(表5-5)。据此可确定该气藏甲烷是煤成气型。

表 5-5 东濮凹陷石炭—二叠系一些井 R_0 值

井号	井深,m	R_0 , %	井号	井深,m	R_0 , %
濮深1	4424	1.5	马古11	2978~2980	1.840
	4427~4428	1.237		3138~3140	1.849
	4514~4515	1.290	长1	3087~3089	3.883
	4514~4575	1.197		3092~3094	3.442
	4541~4542	1.301		3092~3094	3.418

2. 油型烷烃类气和煤型烷烃类气的鉴别

适用于湿气或湿气程度较大天然气的鉴别。

(1) $\delta^{13}C_1-\delta^{13}C_2-\delta^{13}C_3$ 有机不同成因烷烃气鉴别图(图5-7)，该图是在我国477个有机不同成因天然气的碳同位素系列组合的数据基础上，并利用了国外七个盆地(地区)已研究确定烷烃气成因类型129个碳同位素系列组合数据^[42, 50, 57, 64, 65]，即综合利用国内外 $\delta^{13}C_{1-3}$ 分析数据1515个基础上编制成图。只要取得天然气的 $\delta^{13}C_1$ 和 $\delta^{13}C_2$ 值，当然更好还有 $\delta^{13}C_3$ 值，可标在这图版上，便可知该烷烃气的成因从属。这里要说明一下，Ⅲ¹区和Ⅲ²区虽均为碳同位素系列倒转的混合气，但两者还有区别。Ⅲ¹区主要是由煤成气和油型气混合，形成碳同位素系列倒转的混合气，例如：我国四川盆地产在二叠系中的一些混合气。Ⅲ²区主要是同源不同期气的煤成气混合，形成碳同位素系列倒转的混合气，例如：德国西北盆地赤底统、蔡希斯坦统和斑砂岩统中的一些不同期煤成气的混合气。Ⅲ区混合气和分布在V区的混合气也不同，V区的混合气一般没有发生碳同位素系列倒转，例如：东濮凹陷一些由石炭二叠系煤成气和沙河街组油型气形成的混合气，即如：白3井2690.4~2701.2m的混合气 $\delta^{13}C_1$ 值-35.705‰， $\delta^{13}C_2$ 值-26.321‰和 $\delta^{13}C_3$ 值-25.056‰；以及柯克亚凝析气田的混合气。落在V区内的要鉴定的某种气，要进一步确定其属类，可利用该气所在盆地或凹陷的烷烃气碳同位素系列连线对比图，因为煤成气的烷烃气碳同位素系列连线最重，而油型气的烷烃气碳同位素系列连线最轻，混合气的则位于两者之间，这样就可区别开三种不同类型的烷烃气(图5-8)。其实，这也是鉴别有机不同成因烷烃气的一种方法。

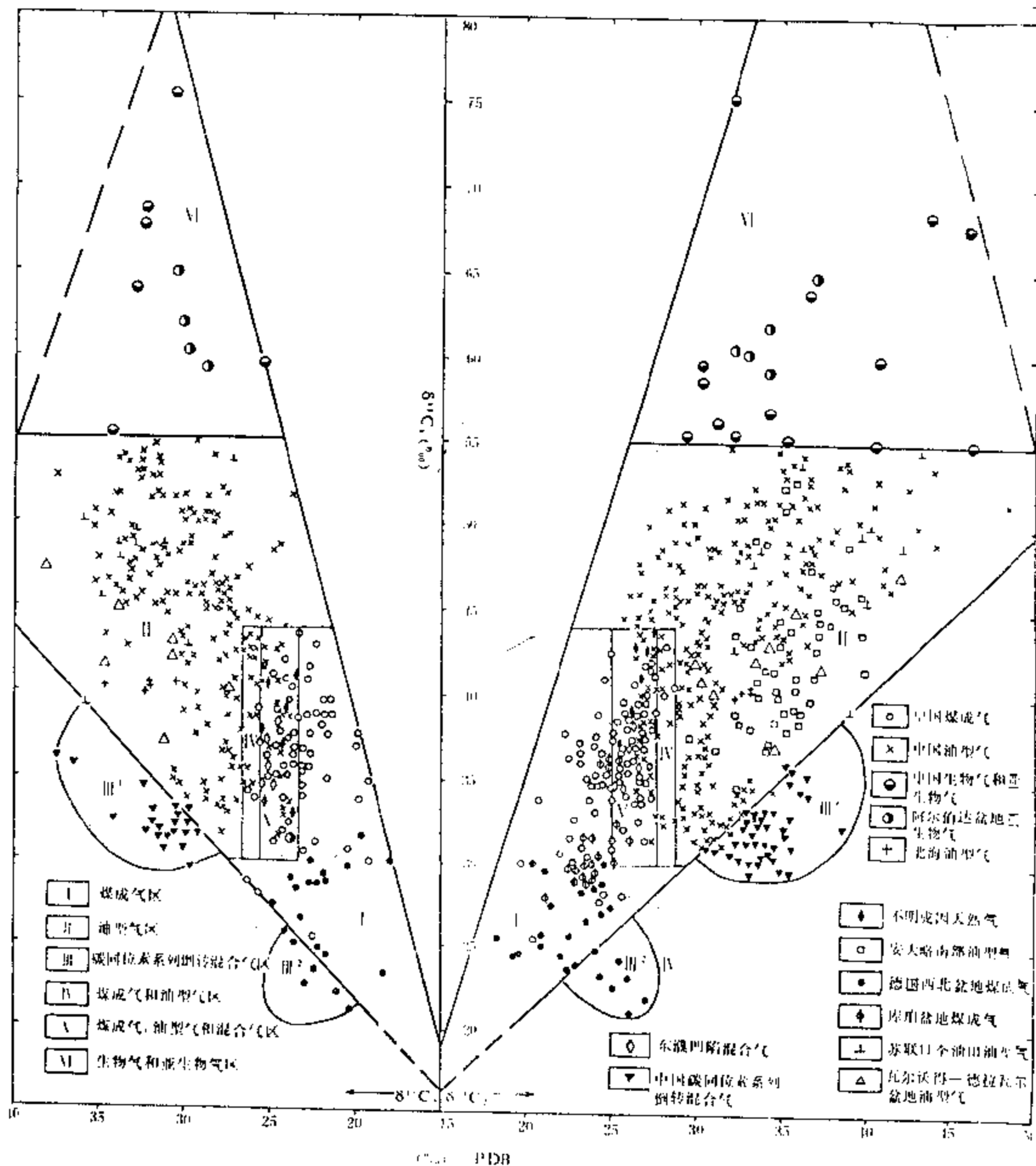


图 5-7 $\delta^{13}\text{C}_1$ - $\delta^{13}\text{C}_2$ - $\delta^{13}\text{C}_3$ 有机的不同成因烷烃气鉴别图

(2) 应用煤成气 $\delta^{13}\text{C}_{1-3}$ - R_0 关系图(详见第四章第 1 节), 可有效鉴别有机热解作用形成的烷烃气的属类。若知某天然气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 、 $\delta^{13}\text{C}_2$ 和 $\delta^{13}\text{C}_3$ 值, 用图解法, 在纵坐标上分别取三个点, 从该三点起作出与横坐标平行三条线, 三平行线若与对应的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 、 $\delta^{13}\text{C}_2$ 和 $\delta^{13}\text{C}_3$ 回归线相交, 则是煤成烷烃气; 若不相交或错位相交, 则不是煤成烷烃气。例如: 鄂尔多斯盆地胜利井气田任 6 井下石盒子组天然气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 -35.343% 、 $\delta^{13}\text{C}_2$ 为

-26.375‰、 $\delta^{13}C_3$ 为-24.333‰。在图 5-9 纵坐标上分别取-35.343‰点 A、-26.375‰点 B 和-24.333‰点 C，作 A、B、C 点与横坐标的平行线，而与 $\delta^{13}C_1$ 、 $\delta^{13}C_2$ 、 $\delta^{13}C_3$ 回归

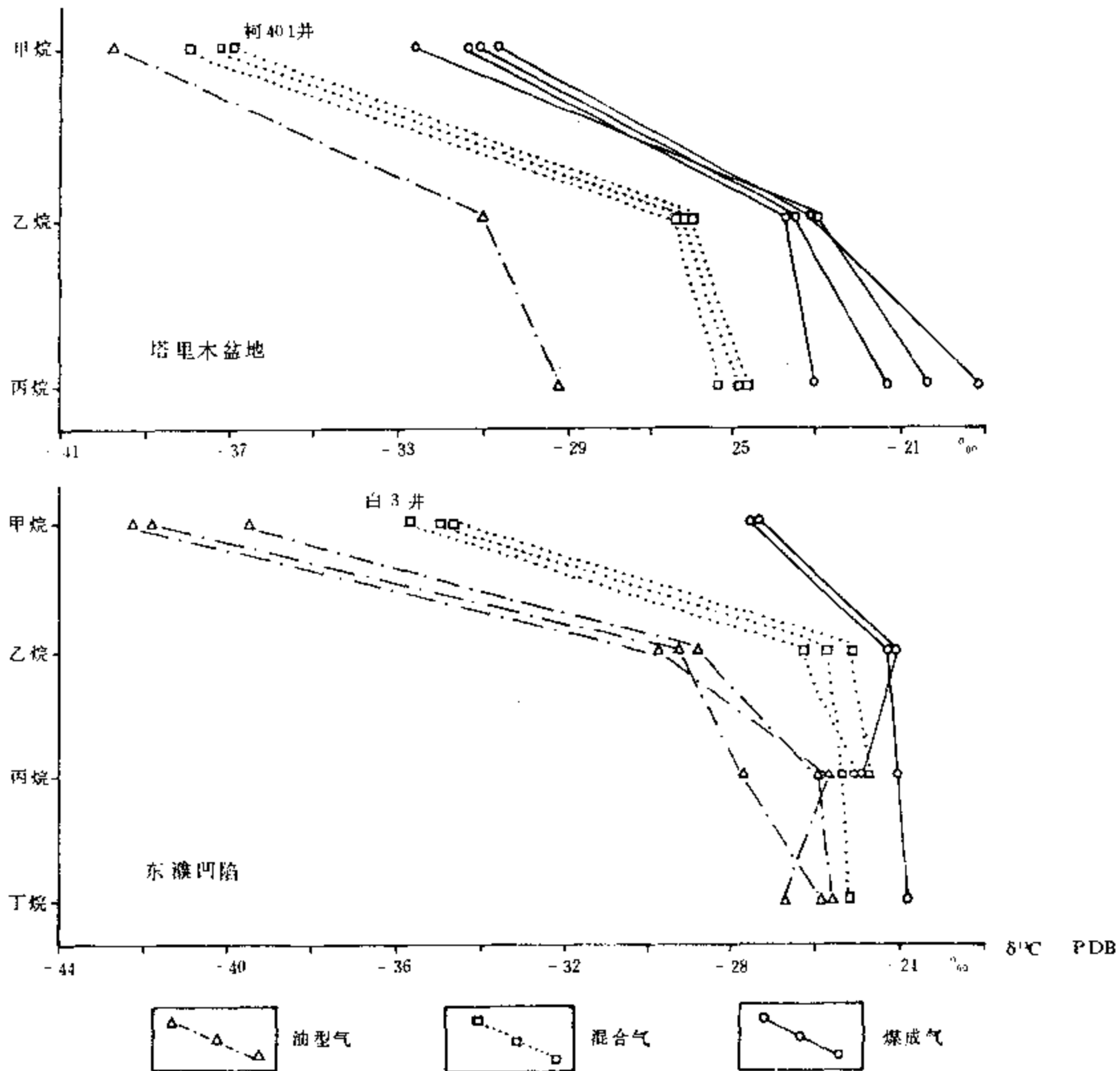


图 5-8 东濮凹陷和塔里木盆地烷烃气碳同位素系列连线对比图

线分别交于 A'、B'和 C'点，由此判定任 6 井的天然气的烷烃气是煤成气型，这与以其它依据研究确定其是煤成气的结论是一致的^[40]。鄂尔多斯盆地华池油田华 11-32 井延长统天然气的 $\delta^{13}C_1$ 值为-46.414‰， $\delta^{13}C_2$ 为-35.945‰和 $\delta^{13}C_3$ 为-32.298‰，在图 5-9 纵坐标上分别取-46.414‰点 D、-35.945‰点 E 和-32.298‰点 F，分别作 D、E、F 点与横坐标的平行线，D 平行线与 $\delta^{13}C_1$ 回归线没有交点，E 和 F 的平行线同 $\delta^{13}C_2$ 和 $\delta^{13}C_3$ 回归线没有交点，而和 $\delta^{13}C_1$ 回归线错位相交于 E'和 F'点，故其不是煤成烷烃气。由于华 11-32 井天然气具有正碳同位素系列特征，无疑是有机烷烃气，现已判别它不是煤成烷烃气，那便是油型烷烃气。因为，华 11-32 井天然气是华池油田的伴生气，故以上作为其烷烃气属于油型烷烃气的结论是正确的。四川盆地中坝气田雷三气藏中 24 井天然气的 $\delta^{13}C_1$ 为-34.96‰， $\delta^{13}C_2$ 为-29.03‰， $\delta^{13}C_3$ 为-27.84‰。在图 5-9 纵坐标上分别取 $\delta^{13}C_1$ 值、 $\delta^{13}C_2$ 和 $\delta^{13}C_3$ 值的 G、H、I 点，用上述相同方法作出该三点的横坐标平行线，G 平

行线与 $\delta^{13}\text{C}_1$ 回归线交于 G' 点，H 和 I 平行线则不与对应的 $\delta^{13}\text{C}_2$ 和 $\delta^{13}\text{C}_3$ 回归线相交，而与 $\delta^{13}\text{C}_1$ 和 $\delta^{13}\text{C}_2$ 回归线错位相交于 H' 和 I' 点，由此确定雷三气藏中烷烃气不是煤成烷烃气，但由于其具有正碳同位素特征，故与华 11-32 井的推论同理，雷三气藏中烷烃气应为油型烷烃气，这与有关研究确定雷三气藏的天然气是油型气^[40]的结论是吻合的。

利用煤成气 $\delta^{13}\text{C}_{1-3}-R_0$ 关系图，也可图解煤成烷烃气的成熟度，在此不赘述此问题。

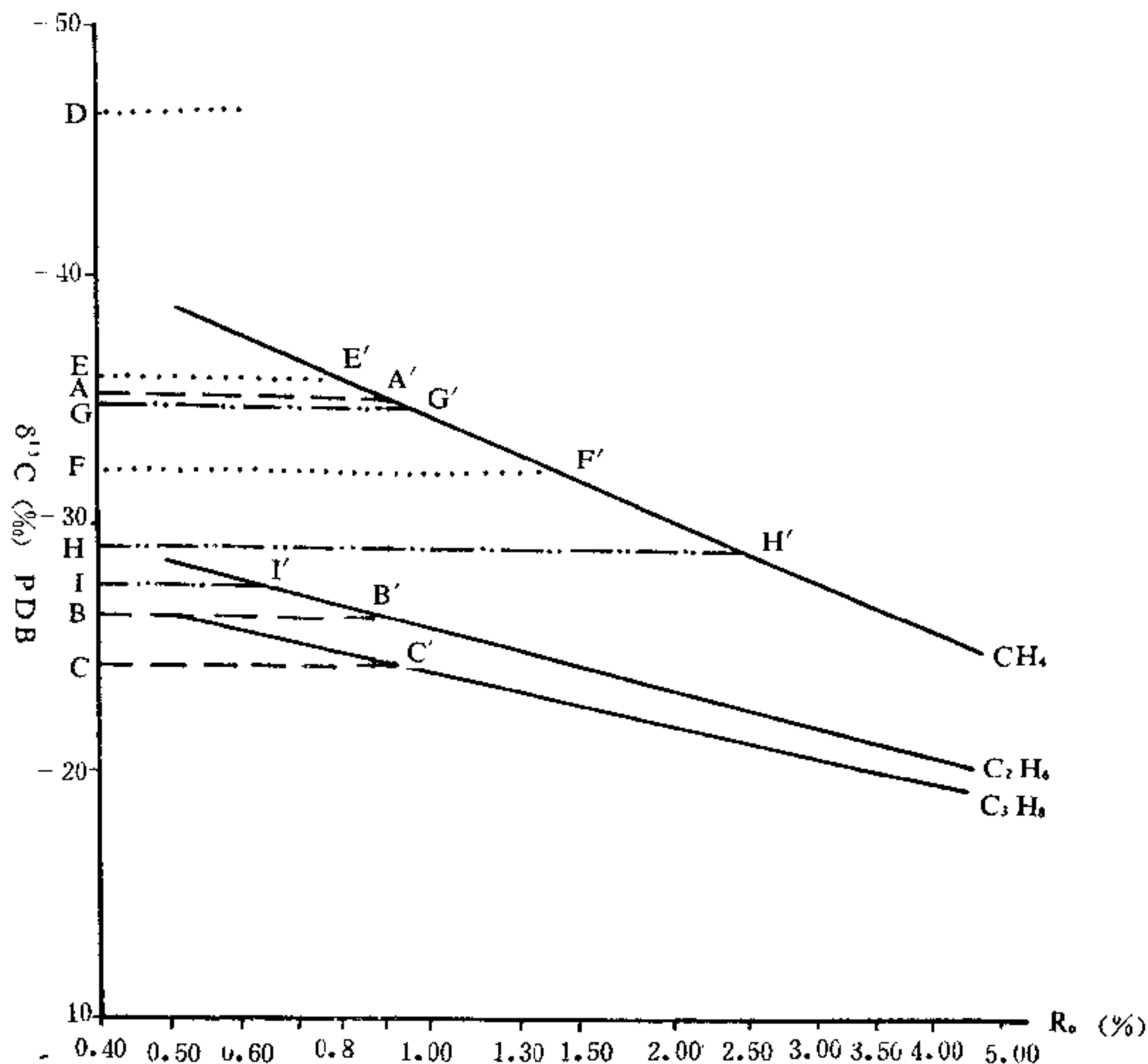


图 5-9 煤成气 $\delta^{13}\text{C}_{1-3}-R_0$ 图鉴别烷烃气类别

三、生油窗期油气产出比鉴别油型热解气和煤型热解气

如果源岩处于生油窗阶段(R_0 为 0.5~1.35%，相当长焰煤至焦煤前期阶段)，以生气作用为主，仅伴生少量石油，这种气主要是煤成热解气，这种油是煤成油；相反，若以成油为主，成气为辅，那么所生的气是油型热解气(伴生气)，这种气在我国和国外大量产油区普遍存在。

“六五”煤成气科技攻关初期我们已总结出此鉴别标志，经 7-8 年来实践证明，鉴别率极高。例如：四川盆地须家河组(香溪群)许多地区正处于生油窗阶段，但这些地区没有发现油田，只发现以气为主，油为辅自生自储的气藏(田)(中坝、八角场等)(图 5-10)。鄂

鄂尔多斯盆地和冀中拗陷苏桥地区石炭二叠系源岩和琼东南盆地陵水组源岩均处于生油窗阶段，但由前两者形成的胜利井气田等和苏桥气田，以及由后者形成的我国目前最大的气田(崖13-1气田)，均以产气为主，仅生成少量凝析油或轻质油，故这些气均属煤型热解气。在苏联卡拉库姆盆地、维柳伊盆地、澳大利亚库珀盆地和中欧盆地一些地区还处于生油窗阶段的源岩，也以成气为主，成油为辅，具有煤型热解气的特点，其它许多资料也证明它们属煤成气^[26]。

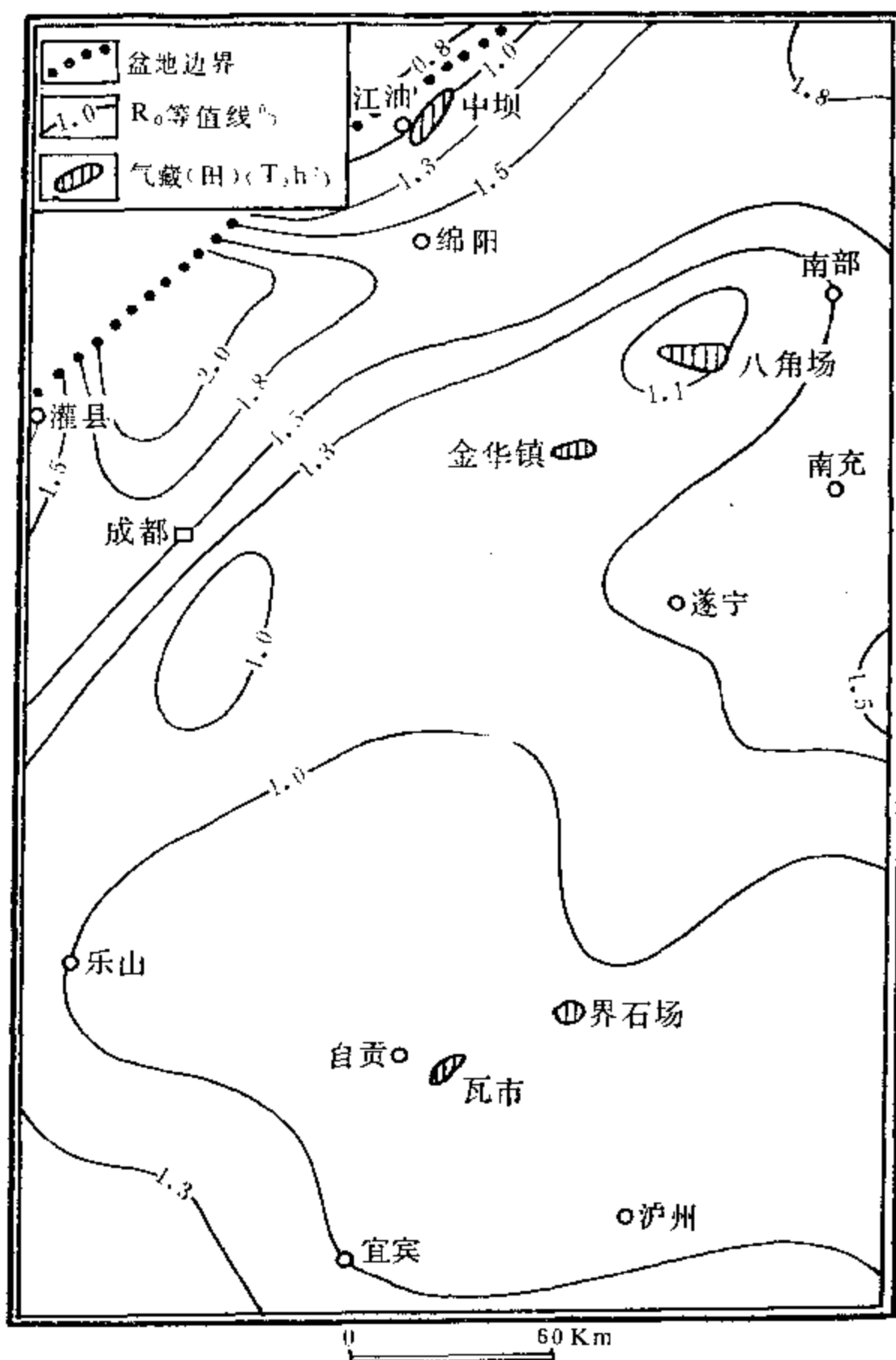


图 5-10 四川盆地须家河组(香溪群)处于生油窗阶段自生自储气田(藏)

表 5-6 综合了国内外生油窗阶段含煤源岩的气、油产出能量比，由其可知煤型热解气的气、油产出能量比大于 1，一般大于 10 或更大；而油型热解气该比则小于 1。但应当

表 5-6 0.5% < R₀ < 1.35 % 煤型热解气的气、油产出能量比

国家	盆地	气田或气井	产层层位	气、油产出能量比 (以 1000m ³ 气相当 1t 油能量折算)	源岩 R ₀ % 或煤种	
中 国	四川	中坝	须二段	24~36	<1.35	
		八角场	角 48 井	香六段	约 16	0.9314(角 13 井)
			角 13 井	香四段	100	0.88~0.994
	金华镇	金 17	香溪群五段	101	1.1~1.25	
	渤海湾	苏 桥	苏 1	奥陶系	1.1	0.85
			苏 4	奥陶系	1.9	0.85
			苏 20	上石盒子组	2.1	0.729
	琼东南	崖 13-1-1	陵水组二段	78~216	0.73~1.25	
		崖 13-1-2	陵水组二段	356~594	1.07~1.29	
	鄂尔多斯	任四井	石盒子组	670	0.76	
山西组			176			
任六井			石盒子组	42	0.75	
苏 联	卡拉库姆	古古尔特利	下、中侏罗统 (XVII、XVV)	51	气煤、肥煤	
		达亚哈蒂	中侏罗统 (XVIII)	33		
		南穆巴列克	中侏罗统 (XVIII)	19		
		北穆巴列克	中侏罗统 (XVIII)	17		
	维柳伊	中维柳伊	上二叠统 (P ₂ -1a)	16	气 煤	
		托隆-马斯塔赫气田 马斯塔赫高点	上二叠统 (P ₂ -1)	14		
		索鲍洛赫-涅热林 气田涅热林高点	上二叠统 (P ₂ -1)	14		
		索鲍洛赫-涅热林 气田涅热林高点	侏罗系 (I-0-1)	256	长焰煤	
荷兰	中欧	格罗宁根	赤底统	约 286	1.0	
澳大利亚	库珀	达拉因吉埃	帕拉查瓦拉组	约 9	0.8~1.10	

指出, 在一些特殊地质条件下, 煤型热解气的气、油产出能量比也有小于 1 的。如苏桥凝析气田, 苏 7 井和苏 20 井在同井场, 苏 20 井上石盒子组气藏在上, 其气、油产出能量比为 2, 但位于该气藏之下的奥陶系煤成气藏, 在苏 7 井气、油产出能量比则小于 1, 这是由于来自两气藏之间的石炭二叠系源岩的气源, 在运移聚集过程中发生油气重力分异的结果; 英格兰中部、东部石炭系煤区内广泛分布着油苗, 并有一些小油田, 这些油是煤成

油, 其本应与其东南相邻的北海上利曼气田等一样, 只是石炭系生成煤成气的伴生物, 但由于英格兰上升成陆, 储集层埋藏浅, 保存条件差, 大部分煤成气散失, 由于煤成油较煤成气相对要求保存条件低些而保存下来相对比气的多, 故形成以油为主的小油田; 再如: 澳大利亚东南部的吉普斯兰盆地, 源岩为含煤地层, 正处于生油窗阶段, 但以生油为主, 成气在次要地位, 这是因为该盆地生油气物质煤或Ⅲ型干酪根, 其有机显微组分与一般的不一样, 即角质组组分含量比一般煤或Ⅲ型干酪根高得多, 我国珠江口盆地一些煤系源岩, 似乎也具有吉普斯兰盆地相似的特点? 有待今后进一步研究。

四、利用苯和甲苯含量鉴别煤成气和油型气

单环芳烃苯和甲苯, 由于沸点低, 易挥发, 故常呈气态存在于天然气中, 研究四川盆地大安寨组、珍珠冲组和东岳庙组、三叠系嘉陵江组、二叠系阳新统和中石炭统天然气中的苯和甲苯含量^[66]、琼东南盆地崖 13-1 气田煤成气的苯含量以及我国煤层气中苯含量^[67], 发现煤成气比油型气富含苯和甲苯^[26]。

由表5-7可见, 油型气中苯含量为 53.7~292.3 $\mu\text{g}/\text{l}$, 17 个样品平均为 148.2 $\mu\text{g}/\text{l}$;

表 5-7 四川盆地煤成气和油型气中苯及甲苯含量对比表

气的类型	井号	层位	苯和甲苯含量($\mu\text{g}/\text{l}$)		甲苯/苯
			苯	甲苯	
煤成气	中 2 井	T_3x^2	480.4	533.6	1.11
	中 29 井		444.8	524.1	1.18
	中 34 井		478.3	560.2	1.17
	中 36 井		559.7	628.7	1.12
	中 39 井		453.3	502.6	1.11
	中 65 井		526.4	510.1	0.97
	角 13 井	T_3h^2	405.4	372.7	0.92
	遂 47 井		455.0	658.9	1.45
油型气	遂 33 井	J_1^1	206.7	112.4	0.54
	遂 48 井	J_1^1	226.7	196.8	0.87
	遂 121 井	J_1^4	142.4	99.6	0.70
	角 25 井		219.9	120.7	0.55
	角 56 井		184.2	160.0	0.87
	金 7 井		270.4	200.5	0.74
	金 15 井	T_c^{1-2}	292.3	186.4	0.64
	磨深 1 井		75.0	50.8	0.67
	白 1 井	T_c^1	138.2	118.4	0.86
	白 9 井		149.4	147.7	0.99
	寺 2 井		133.9	126.6	0.92
	寺 3 井		124.7	143.9	1.15
	家 23 井	P_{12}^1	83.6	59.3	0.71
	白 2 井		53.7	37.0	0.69
	卧 44 井	C_2	61.8	47.3	0.77
	卧 48 井		79.2	60.6	0.77
	卧 52 井		77.7	55.7	0.72

(据陈海树)

甲苯含量为 37.0~200.5 $\mu\text{g}/\text{l}$, 17 个样品平均为 113.2 $\mu\text{g}/\text{l}$ 。煤成气中苯含量为 405.4~559.7 $\mu\text{g}/\text{l}$, 8 个样品平均为 475.4 $\mu\text{g}/\text{l}$; 甲苯含量为 372.7~658.9 $\mu\text{g}/\text{l}$, 8 个样品平均为 536.4 $\mu\text{g}/\text{l}$ 。由上可见, 煤成气中苯和甲苯含量平均比油型气的分别高 2.2 倍和 3.7 倍。

同时从表 5-7 可知，煤成气的甲苯/苯一般大于 1，而油型气的甲苯/苯一般小于 1。对于同时存在煤成气和油型气的盆地或地区，这种含量对比法来鉴别区分两种气很有效。

煤成气比油型气富含苯和甲苯，这可能与各自源岩的原始有机母质类型不同有关。煤成气的生气母质腐殖型有机质，主要是由含大量木质素和纤维素的高等植物来的，富碳贫氢，在成烃作用中生成较多缩合结构的芳香烃类化合物，故挥发在煤成气中的苯和甲苯也多。油型气的生气母质腐泥型或腐殖腐泥型有机质，主要是由含大量蛋白质和脂肪的浮游生物及藻类来的，相对贫碳富氢，在成烃作用中生成较多饱和结构的烷烃类化合物，较少生成缩合结构的芳香烃类化合物，故挥发在油型气中的苯和甲苯也少。

五、C₇ 系统三角图版鉴别有机气

C₇ 系统的化合物包括三类：正庚烷(nC₇)、甲基环己烷(MCC₆)及各种结构的二甲基环戊烷(∑DMCC₅)。近几年来，国外提倡用庚烷指数、反异庚烷/三种二甲基环戊烷(ai-C₇/∑DMCC₅)及二甲基环戊烷指数来鉴别有机成因气^[68]。前两者仅可区分未成熟阶段的生物气与成熟阶段的热解气，后者实为一运移作用指标，真正适于有机成因气分类的还是以 nC₇、MCC₆ 和 ∑DMCC₅ 为顶点编制的三角图。甲基环己烷主要来自高等植物木质素、纤维素、醌类等，是反映陆源母质类型的良好参数，热力学性质相对稳定；各种结构的二甲基环戊烷主要来自水生生物类的脂化合物，并受成熟度影响；正庚烷主要来自藻类和细菌，对成熟作用十分敏感，是良好的成熟度指标。所以利用 C₇ 系统三角图版可区分腐泥气和腐殖气(图 5-11)。

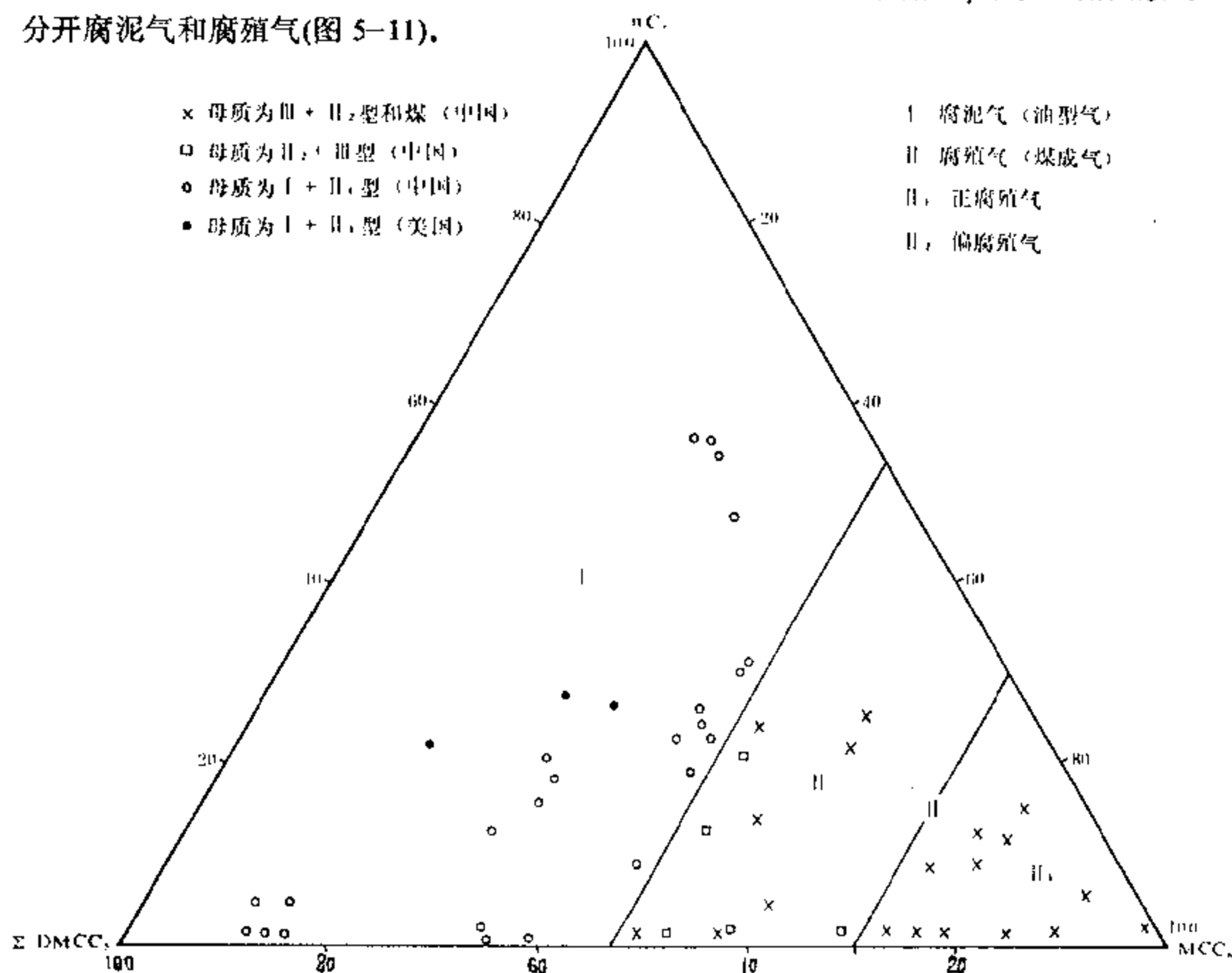


图 5-11 C₇ 系统三角图

第3节 综合鉴别

以归总本章第 1、2 节为基础, 并利用“六五”鉴别煤成气指标的研究成果^[14, 22, 40, 41, 69, 70, 71], 同时参考了国外有关文献^[2, 5, 6, 50], 概括出各类成因天然气综合鉴别表(表 5-8)。该表可用来鉴别天然气中某(些)组分, 以至天然气的成因属类。在鉴别时, 用多项指标综合确定某(些)组分或天然气的成因, 比用单一指标来鉴别更可靠, 同时, 要把用指标识别气的成因类型与具体地质条件结合起来更好。特别要指出的, 虽然我们分析了大量的氢同位素数据, 但基于我国前阶段氢同位素标样未统一, 对同一气样各分析单位出的分析数据相差大大超过允许偏差值。我们曾将同一气样由三个单位分析, 最大差值达 20% 以上, 基于以上原因, 本报告中仅只总结了天然气的氢同位素组成的若干特征(我们尽量利用一个分析单位的数据, 这对其特征总结基本影响不大), 而在鉴别指标方面, 若提出氢的指标来, 势必会得出一些混淆事非的“假”指标数据, 对今后研究和鉴别天然气造成混乱和不利。因此, 在综合鉴别表中(表 5-8), 不列入与氢同位素有关的鉴别指标, 尽管我们在这方面也进行了相当的研究, 编制了一些鉴别图版, 初步总结出一些指标数据。

表 5-8 天然气成因类型综合鉴别表

气的类型		有机气			无机气
		生物气	油型气	煤成气	
同位素	$\delta^{13}C_1$	$-55\% > \delta^{13}C_1 \geq -100\%$	$-30\% > \delta^{13}C_1 > -55\%$ $-10\% \geq \delta^{13}C_1 \geq -100\%$	$-10\% \geq \delta^{13}C_1 > -43\%$	一般 $> -30\%$
	$\delta^{13}C_2$		$< -28.8\%$	$> -25.1\%$	
	$\delta^{13}C_3$		$< -25.5\%$	$> -23.2\%$	
	碳同位素系列		$\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3 < \delta^{13}C_4$		$\delta^{13}C_1 > \delta^{13}C_2 > \delta^{13}C_3$
	$\delta^{13}C_1 - R_o$ 关系		$\delta^{13}C_1 \approx 15.80lgR_o - 42.21$	$\delta^{13}C_1 \approx 14.13lgR_o - 34.39$	
	$\delta^{13}C_{CO_2}$		绝大部分 $< -10\%$		$\geq -8\%$
	$\delta^{13}C_{1-4}$ 连线		轻	重	
	与气同源凝析油 $\delta^{13}C$		轻(一般 $< -29\%$)	重(一般 $> -28\%$)	
	凝析油对应组分 $\delta^{13}C$		轻	重	
	原油 $\delta^{13}C$		轻($-26\% > \delta^{13}C > -35\%$)	重($-23\% > \delta^{13}C > -30\%$)	
源岩沥青 A 对应组分 $\delta^{13}C$		轻	重		
气组分	$^3He / ^4He$	与 $n \cdot 10^{-8}$ 至 $n \cdot 10^{-9} ^3He / ^4He$ 共生			均为无机成因
	CO_2	多数 $< 4\%$			一般 $> 20\%$
	汞蒸气		$< 600ng/m^3$	$> 700ng/m^3$	
含油性	C_1 / C_{2+3}	> 170	大部分 < 170 , 绝大部分 < 100 (油型热解气)		大于 80, 绝大部分 > 100
	低熟($R_o = 0.4 - 1.0\%$)凝析油		无	有	无
	成熟期($R_o = 0.5 - 1.35\%$)气油产出能量比		< 1	一般 > 1 , 大部分 > 10	
	与气同源油的 Pr/Pb		一般 < 1.5	一般 > 2.1	
轻烃	与油共生关系		有油(热解气)	仅有少量油(热解气)	无油
	甲苯/苯		一般 < 1	一般 > 1	
	苯		$148\mu g/l \pm$	$475\mu g/l \pm$	
	甲苯		$113\mu g/l \pm$	$536\mu g/l \pm$	

第六章 天然气地球化学研究在气源对比和天然气运移上的应用

我国地质构造的多旋回性，决定了我国含油气盆地或含油气区也往往具有多源岩、多产层、构造断裂多期活动，断层发育，大大增加了气源对比和研究天然气运移的难度。

在多产层、多源岩、构造复杂、断层发育的油气区，比只有单一源岩、构造稳定而简单的油气区，确定某产层的气(油)从何源岩运移来困难得多。前者地区，用一般的石油地质原理推断和气(油)的组分等简单的对比方法，来确定油气运移方向，追踪油气源，往往不能得到正确的答案，甚至作出错误的结论。在多产层、多源岩的构造断裂发育的油气区，综合利用天然气(油)的地化资料，是探索天然气(油)运移方向，确定某气藏或产层的气来自何源岩最有效的手段之一，能直接为天然气勘探服务。

第1节 周庄气藏气源与运移问题的讨论

周庄气藏位于苏北盆地吴堡-博镇断裂带中段南侧吴堡低凸起北部边缘，吴堡-博镇断裂带是由一组北盘下掉的张性正断层组成，该断裂带之北的高邮凹陷，作为苏北盆地下第三系的主要生油岩的阜宁组较为发育，是个生油凹陷。气藏在吴堡-博镇断裂带主断棱上的断鼻构造中，鼻状构造上倾方向被正断层切割圈闭，构造的闭合面积 1km^2 ，闭合度 20m ，储集层为上第三系盐城组一段底部砂岩，盖层为砂岩之上的泥岩段，其厚度可达 $50\text{--}60\text{m}$ 。气藏上的周 2 井在井深 $950.4\text{--}962.4\text{m}$ 盐城组砂岩中获得工业气流 ($17 \times 10^4 \text{m}^3/\text{d}$)^[72]，天然气是干气(表 6-1)。

有人曾根据“气藏埋深”浅、“地层时代”新、气体为干气等，用一般的石油地质原理推测，认定“显然为生物成因气”，并命名为“苏北周庄式浅湖-滨海相生化气”^[72]，即认为周庄气藏是未成熟的盐城组自生的，仅经较短距离运移聚集起来的。

但天然气地化资料的综合对比，对周庄式生化气提出了异议。从表 6-1 可见，周 2 井天然气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 -45.884% ，比一般认为生物气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值小于 -55% 的重得多，却与苏北盆地高邮凹陷永安油田永 7 井由阜宁组生成的油型热解气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值 -44.817% 、真武油田真 98 井油型热解气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值 -44.46% 和富民油田富 18 井油型热解气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值 -44.89% 的非常接近，而与该盆地启东县惠乐村第四系生物气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值 -69.54% 相差悬殊。因此，从区域 $\delta^{13}\text{C}_1$ 对比，周庄气藏甲烷不是生物气，也就是否定了盐城组是生物气的源岩，该气藏可能来自高邮凹陷，主要是由阜宁组生成的油型热解气，通过吴堡-博镇断裂带，其次或还可能通过不整合面及断层，从吴堡低凸起南邻的溱潼凹陷阜宁组生成的油型热解气运移来聚集起来的(图 6-1)。为什么周庄气藏与永安油田永 7 井等三口井既同属油型热解气，前者为干气，后三口井为湿气呢？这是由于从高邮凹陷生成的油型热解气，运移至吴堡-博镇断裂带主断棱上的周庄气藏断鼻构造中距离较长，一方面由于从深处向浅处运移烷烃分子发生重力分异；另一方面因甲烷比重烃气分子小，同时被运移通道上围岩吸附率也比重烃气的小，从而导致重烃气在运移通道上不断被“截留”而日益减

少, 相对甲烷比例随之增加, 结果从湿气变为干气。

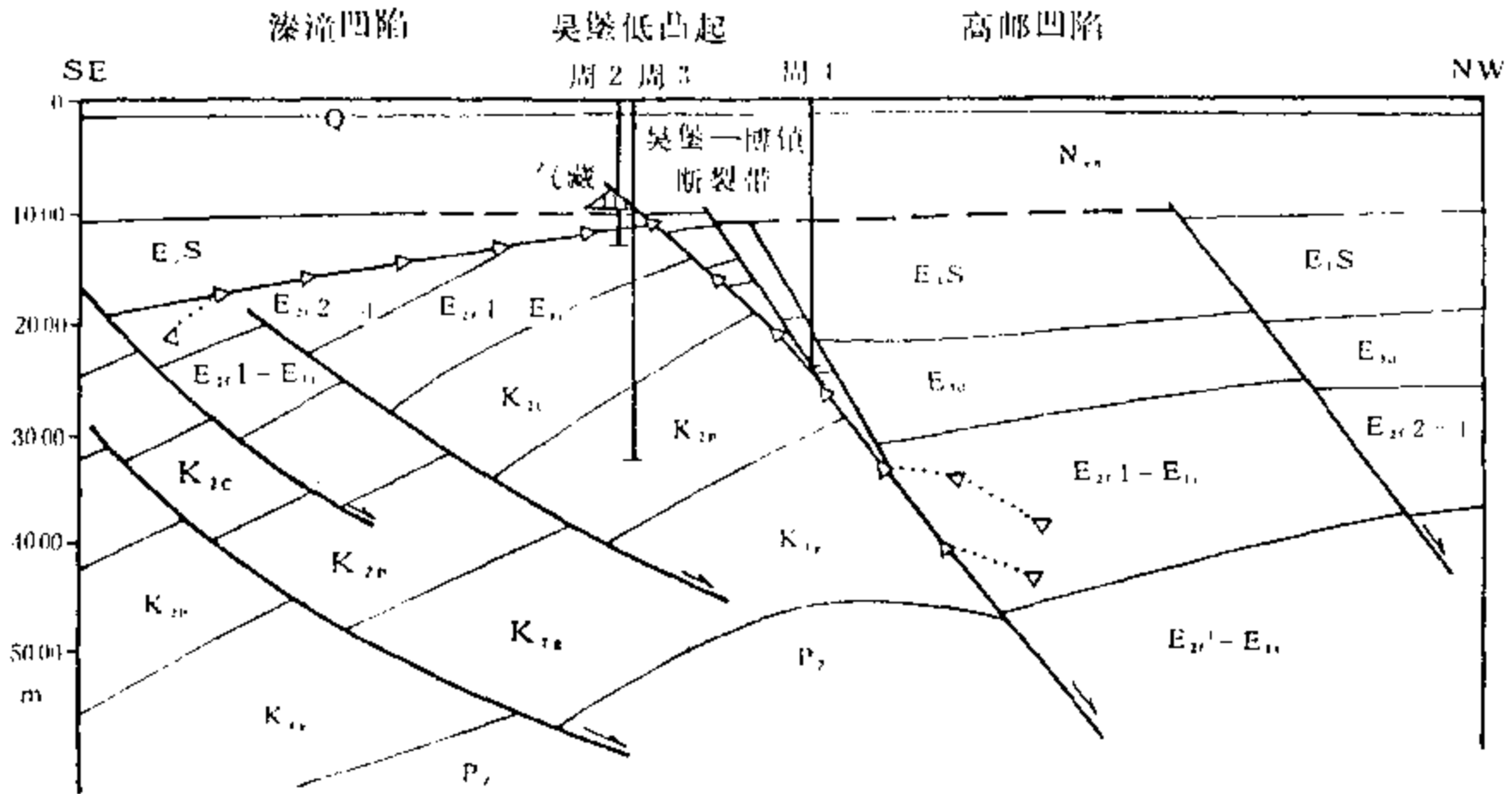


图 6-1 周庄气藏天然气运移聚集略图

第 2 节 摆宴井油田同产层不同源油气的确定

在地质构造稳定、简单、源岩单一的油气区, 一般同一产层的石油与其溶解的烷烃气是同源的, 或凝析烷烃气和凝析油是同源的, 即油与气是从同一源岩运移来的。但在构造复杂、断裂发育、有几套源岩的油气区, 油气运移错综复杂, 可发现同产层不同源的油气, 鄂尔多斯盆地摆宴井油田就是一例。

摆宴井油田位于鄂尔多斯盆地西缘马家滩断褶带的南延部分, 为一个由大逆掩断层覆盖而又为次一级断层复杂化的三个背斜(自北向南分别为摆 10、摆 9 和摆 1)组成, 三个背斜被近南北向纵逆断层及近东西向横平移断层分割成 13 个断块, 是个构造岩性油藏。含油层为延安组, 主力油层是延 10($J_{1-2}y^{10}$)。该油田纵向上存在三套源岩: 即以 II_1 和 I 干酪根为主的上三叠统延长组; 以石炭二叠系含煤地层 III 型干酪根为主的源岩和以马家沟组还可能更老下古生界 I 型干酪根为主的源岩。由上述可知, 摆宴井油田处在构造复杂、断层众多、有多套源岩地质环境中, 鄂尔多斯盆地勘探说明, 延长组源岩主要是生油的, 目前该盆地生产的油主要由其生成, 气生成量很少(油型热解气), 油气比低(一般为 20-30)。石炭二叠系源岩生成的主要是煤成气, 还有少量煤成油; 马家沟组还可能更老下古生界生成的为油型裂解气(例如: 产于麒参 1 井和牛 1 井奥陶系里的气), 有时含极少量凝析油。

摆 10 背斜上的摆 10-8 井延 10 油层的石油的 $\delta^{13}C_1$ 值为 -32.93‰, 它与该盆地马 13-9 井及铜川均产自延安组原油的碳同位素组成较接近, 同国内外(四川盆地、塔里木盆地和苏联的维柳伊盆地)由 I、 II_1 型源岩生成的原油一样具轻的碳同位素组成特征, 而与本盆地任 4 井、任 6 井和任 11 井由石炭二叠系源岩形成的煤成油, 具有重的碳同位素特

征($\delta^{13}\text{C}$ 值 $> -26.16\%$)迥然不同(表 6-2), 同时马家沟组及其以下源岩由于过成熟或高成熟, 不可能形成大量石油, 即形成是极少量的凝析油。基于这些分析, 无疑可以确定摆 10-8 井产自延安组原油只能从下伏延长组源岩运移来(图 6-2)。

表 6-1 苏北盆地油型热解气和生物气碳同位素组成对比

井号或地点	井深, m	产层	气的主要组分, %						$\delta^{13}\text{C}_1$ ‰, PDB
			CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	N_2	CO_2	
周 2	950.4-926.4	Nyn ¹	96.52				3.47		-45.884
永 7	2995.4-3029.4	E ₃ f ₂	84.05	8.04	2.93	1.65	1.36	1.22	-44.817
真 98	2569.6-2713.0		84.64	8.52	3.75	1.44	0.77	0	-44.46
富 18	2531.2-2673.6	E ₃ d ²	61.49	11.98	10.61	4.89	6.81	1.80	-44.89
启东县惠乐村		Q	85.36				11.66	2.98	-69.54

表 6-2 一般原油与煤成油 $\delta^{13}\text{C}$ 值对比

盆地	原油类型 项目	一般原油(I、II类源岩生成)			煤成油		
		井号或油气田 (地区)	层位	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ PDB	井号或油气田 (地区)	层位	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ PDB
		鄂尔多斯	马 13-9	J ₁₋₂ y ³	-34.2	任 4	P _{1s}
	铜川	J ₁₋₂ y	-31.9	任 6	石盒子组	-25.40	
	摆 10-8	J ₁₋₂ y ¹⁰	-32.93	任 11	石盒子组	-26.16	
四川	中 21	T ₂ j ³	-31.477	中 29	T _{3x1/2}	-26.058	
	中 24	T ₂ j ³	-31.824	中 34	T _{3x1/2}	-25.956	
	中 40	T ₂ j ³	-31.671	中 39	T _{3x1/2}	-25.350	
塔里木	沙参 2	O	-31.424	依 603	J _{2k2}	-26.099	
	曲 1	C	-34.57	东秋 1	N ₁ ²	-23.501	
维柳伊		E	-34.3	托隆气田 9号井	P ₂	-26.1	

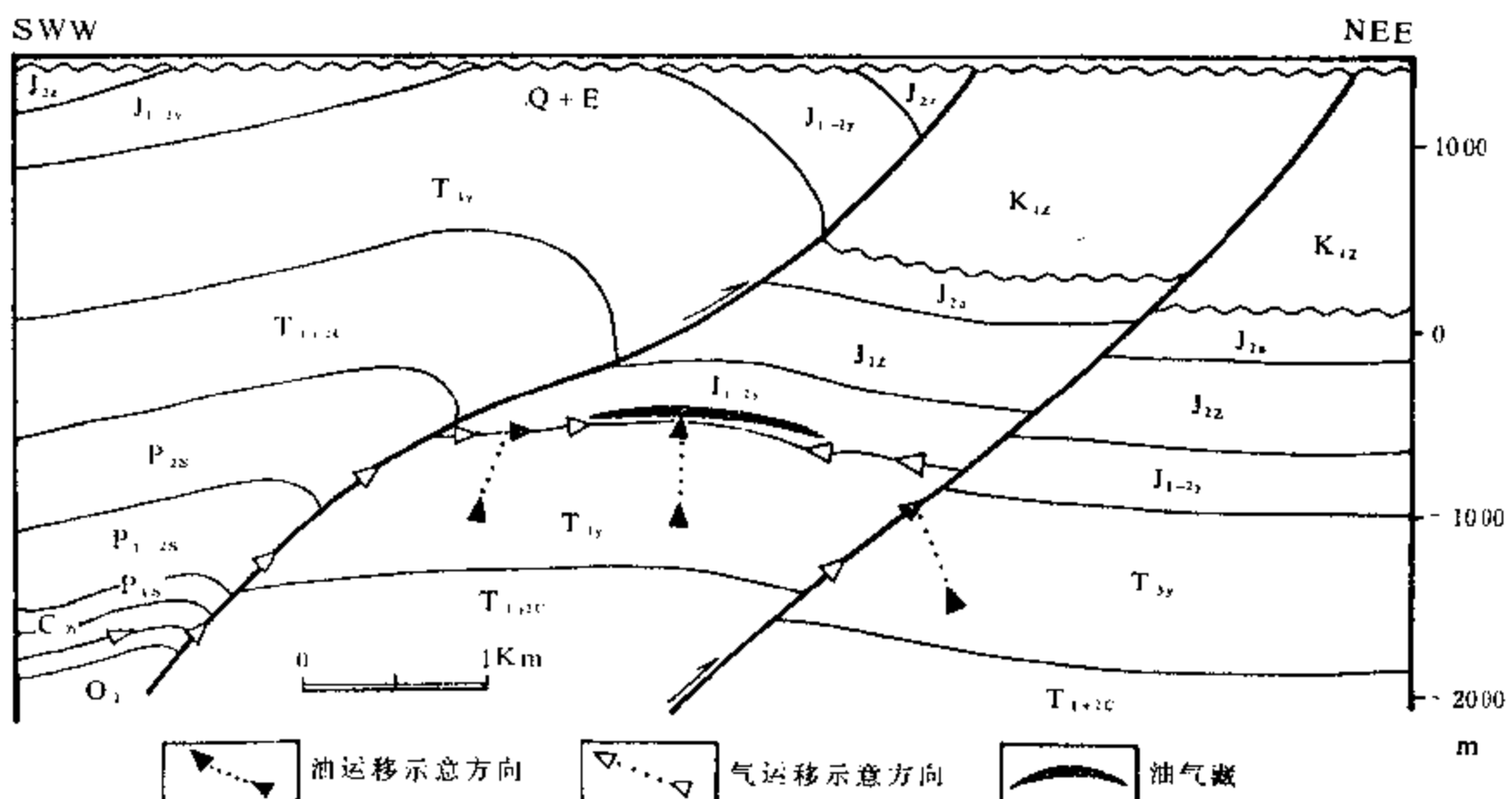


图 6-2 摆宴井油田油气源和运移示意图

摆 10-8 井延 10 油层溶解气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 -35.004% ， $\delta^{13}\text{C}_2$ 值 -25.255% 、 $\delta^{13}\text{C}_3$ 值 -28.565% 、 $\delta^{13}\text{C}_4$ 值 -29.158% 。从鄂尔多斯盆地 $\delta^{13}\text{C}_1-\delta^{13}\text{C}_2$ 图与 $\delta\text{D}_1-\delta\text{D}_2$ 图(图 6-3)可见，摆 10-8 井的甲烷与乙烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 组合点并没有落入若按一般地质原理推测由延长组源岩生成的油型热解气区，而落在煤成气和马家沟组等下古生界油型裂解气共同区内。这说明了摆 10-8 井的甲烷和乙烷，与由延长组源岩生成以后再运移到延 10 油层的原油是不同源的。从图 6-3 分析，这些甲烷与乙烷或者从石炭二叠系生成煤成气或者下古生界油型裂解气运移来。从表 6-3 可见，产于下古生界牛 1 井和陕参 1 井是干气，如果假设摆 10-8 井是由下古生界气源运移来的，天然气在向上运移受到重力分异，以及由于重烃气被吸附率大，故在向上运移至更新层位中，气的湿度越来越干，但实际上摆 10-8 井是湿气，故就排除了摆 10-8 井烷烃气不可能从下古生界源岩运移来，而主要是从石炭二叠系煤成气运移来的。表 6-3 中摆 10-8 井与任 6、镇川 1 井、兔西 2 等三口井均为湿气，烃气组分基本相似，从图 6-3 中与表 6-3 对比，说明这四口井气基本是同源的，特别是甲烷和乙烷同源性更明显。如果我们仔细分析一下，摆 10-8 井烷烃气碳同位素系列特征，不难发现 $\delta^{13}\text{C}_3$ 和 $\delta^{13}\text{C}_4$ 发生明显的倒转。从表 6-3 可知，除摆 10-8 井外，其它各井碳同位素都是正常的，这就说明了摆 10-8 井烷烃气并不是单一的由石炭二叠系来的煤成气。由于该井 $\delta^{13}\text{C}_3$ 值和 $\delta^{13}\text{C}_4$ 值介于华 11-32、城 9-28 和阳 8 三口井油型热解气和任 6、镇川 1、兔西 2 三口井煤成气之间，故可以认为摆 10-8 井丙烷和丁烷主要是由其延长组形成原油的油型热解气和下伏石炭二叠系运移来的煤成气混合而成的。表 6-3 中摆 10-8 井丙烷和丁烷含量也处于华 11-32 井等油型热解气和任 6 井等煤成气之间，从另一个侧面说明丙烷和丁烷是油型热解气和煤成气的混合气。

综上所述，以天然气地球化学综合资料解剖摆 10-8 井延 10 油层，该油层原油是来自延长统源岩，而其溶解气主要是由石炭二叠系源岩生成的煤成气运移来的，但溶解气中丙烷与丁烷则是上述两种气源的混合物。

表 6-3 鄂尔多斯盆地延长统、石炭二叠系和下古生界三套源岩形成天然气的组分和碳同位素组成

井号	产层	气的主要组分, %						碳同位素, ‰, PDB			
		N ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	$\delta^{13}\text{C}_1$	$\delta^{13}\text{C}_2$	$\delta^{13}\text{C}_3$	$\delta^{13}\text{C}_4$
华 11-32	延 9	5.42	0.69	57.94	10.05	10.02	5.51	-46.414	-35.945	-32.298	-31.163
城 9-28	延 9	5.85	1.43	65.21	12.75	10.28	3.56	-47.46	-36.29	-32.17	-31.64
阳 8	长 2-8	4.58	1.15	67.38	10.07	8.38	3.15	-41.557	-37.204	-33.085	-31.678
摆 10-8	延 10	5.67	0.31	85.50	4.95	2.48	1.60	-35.004	-25.255	-28.565	-29.158
任 6	下石盒子组	2.10	2.11	89.69	4.48	1.12	0.51	-35.375	-26.375	-24.333	-23.234
镇川 1	石盒子组	0.62	0	92.16	5.98	0.88	0.30	-34.93	-23.77	-21.77	-21.01
兔西 2	山西组	1.42	0.27	92.58	3.25	1.47	0.61	-33.92	-27.42	-26.28	-25.54
牛 1	马家沟组	1.28	0.46	96.09	1.81	0.28	0.06	-36.71	-29.30	-27.31	
陕参 1	马家沟组	0.36	1.47	96.76	1.17	0.10	0.02	-34.11	-27.22	-26.73	

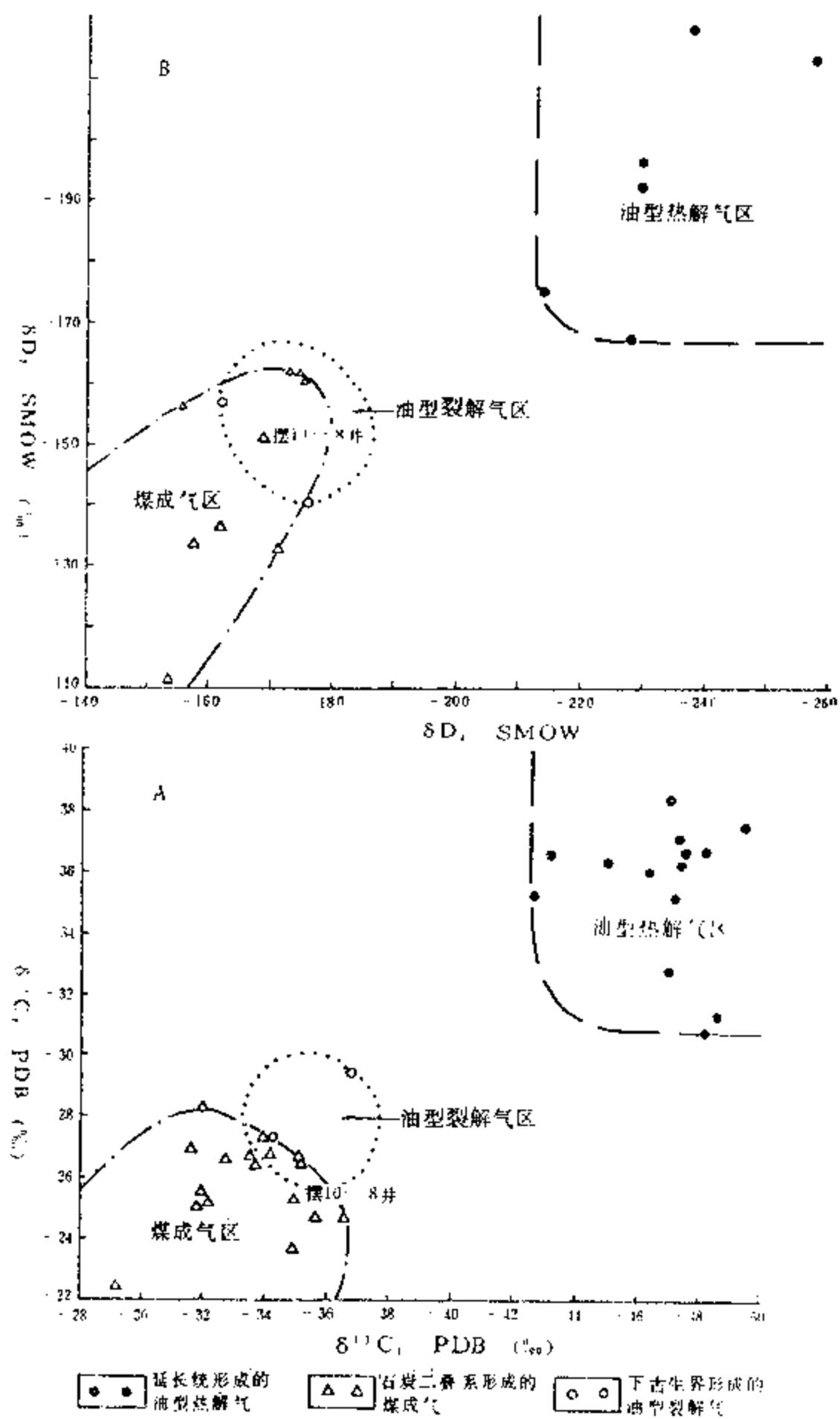


图 6-3 鄂尔多斯盆地油型热解气、煤成气和油型裂解气 $\delta^{13}C_1$ - $\delta^{13}C_2$ (A)和 δD_1 - δD_2 (B)图

第三节 鄂尔多斯盆地下古生界气源的确定及其重要意义

1985年11月鄂尔多斯盆地麒参1井钻达下古生界马家沟组完钻, 1986年2月和4月试油分别在上古生界石盒子组、山西组和太原组, 以及下古生界马家沟组获得工业气流。特别值得指出的是下古生界马家沟组是该盆地第一次获得工业性气流。长庆油田急需确定产自马家沟组的天然气是从上覆石炭二叠系运移来的煤成气, 或者是马家沟组本身或下古生界生成的气。若肯定马家沟组或下古生界是个气源, 这对鄂尔多斯盆地天然气勘探具有重大的意义, 即发现一个有巨大潜力的新气源和新的目的层, 同时为直接开展下古生界勘探部署和方案提供有重大决策意义的依据。

麒参1井完钻与试油获气期间, 正值“六五”煤成气科技攻关成果完成之际, 我们充分利用了“六五”煤成气科技攻关在天然气地球化学方面的成果^[40]。在麒参1井刚完钻与获气时, 其它地化资料成果未出来之前, 仅利用了天然气组分(表6-4)与碳同位素组成等有限的资料, 肯定指出马家沟组与上覆石盒子组等的天然气是不同源的, 即不是煤成气, 而是由马家沟组或下古生界形成的油型裂解气, 这及时为当时制定下古生界天然气勘探部署与方案服务。

表6-4 麒参1井石盒子组和马家沟组天然气组分、碳同位素组成对比

产层	井深, m	气的主要组分, %					$\delta^{13}\text{C}$, PDB, ‰		
		CO_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	$\delta^{13}\text{C}_1$	$\delta^{13}\text{C}_2$	$\delta^{13}\text{C}_3$
石盒子组	2608.2-2618.0	0.59	91.29	5.61	0.97	0.24	-29.227	-22.374	-22.972
马家沟组	2788-2792	1.00	97.57	1.15	0.15	0.05	-34.426		

当时确定的依据:

一、天然气组分对比

由表6-4可知, 石盒子组天然气为湿气, C_{2+4} 重烃气达6.82%, 而马家沟组天然气为干气, C_{2+4} 重烃气总和为1.35%。从简单的组分对比, 说明了石盒子组与马家沟组气是不同源的。这里必须指出, 在此两组气干、湿不同, 不是由于象周庄气藏干、湿度不同是由天然气运移重力分异等因素影响导致的同源气干、湿度不同。由运移造成同源气产生干湿度不一, 前提有两个: 其一, 干气的层位在上, 湿气的层位在下; 其二, 产干气层位与产湿气层位必须有相当距离, 足以在运移过程产生分异作用。从此两前提衡量, 麒参1井不具备, 第一, 正好相反, 它是产湿气层位在上, 产干气层位在下; 第二, 产干气和产湿气层位距离不大, 石盒子组产层底界为2618m, 马家沟组产层顶界为2788m, 两者相距仅170m, 这样距离的运移是难以产生充分的干气化作用, 造成同源气的干湿度不同。

二、烷烃气的碳同位素对比

1、由表6-4可知, 石盒子组天然气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值-29.22‰, 而马家沟组天然气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值-34.426‰, 两者相差约5‰, 因此不可能是同源的。前述煤成烃气和油型烃气的碳同位素特征时指出, 在相同或相近成熟度下, 煤成烃气的碳同位素比油型烃气的重。麒参1井石盒子组产层在上, 马家沟组产层在下, 而 $\delta^{13}\text{C}_1$ 上者重, 下者轻, 这只是认为前

者为煤成烃气，后者为油型烃气才能得到合理的解释。

2. 石盒子组天然气 $\delta^{13}C_1$ 值为 -29.227% 、 $\delta^{13}C_2$ 值 -22.374% ，因为分别大于煤成烃气 $\delta^{13}C_1$ 和 $\delta^{13}C_2$ 的界限值 -30% 和 -25.1% [40]而具有煤成烃气的特征。这种解释完全符合于地质规律，因为石盒子组之下的山西组与太原组含煤地层是鄂尔多斯盆地煤成气的源岩。

三、 $\delta^{13}C_1-R_0$ 图解

可以应用我国 $\delta^{13}C_1-R_0$ 关系图来判别马家沟组气源的属类。在图 6-4 纵坐标上取马家沟组天然气 $\delta^{13}C_1$ 值 -34.426% 点 A，从 A 点作平行横坐标(R_0)线 AB，AB 线与煤成甲烷回归线和油型甲烷回归线交于 C、D 点，从 C 点作垂线与横坐标交于 E 点，可读得 E 点 R_0 约为 1.0%，也就是说，假设马家沟组天然气是煤成气，则生成气的源岩成熟度 R_0 为 1.0%左右，这显然与地质事实不符，因为该井可作为煤成气的源岩石炭二叠系含煤地层中太原组 2711.47m 泥岩的 R_0 为 1.69%，2760-2769m 黑色泥岩的 R_0 为 1.80%，所以马家沟组天然气不是煤成气；AB 线与油型甲烷回归线交于 D 点，从 D 点作垂线与横坐标交于 F 点，可读得 F 点 R_0 约为 3.12%，该井 2835m 马家沟组 R_0 为 2.31%，麒参 1 井周围一带没有钻穿马家沟组探井。本井之东盆地边缘的柳林县三川河下古生界地面剖面，上、下马家沟组厚度约为 240m，整个下古生界厚 500m 左右，是一套以碳酸盐岩为主的地层，上部的马家沟组以灰岩为主，下部的亮甲山组、冶里组和风山组则以白云岩为主。根据三川河剖面下古生界厚度推算，本井在下古生界下部，甚至马家沟组下部 R_0 可达 3%或更大，同时，马家沟组有机碳丰度已具生烃能力(2833.91m 井深粉晶白云岩有机碳含量为 0.64%)，因此，麒参 1 井马家沟组天然气是马家沟组自生自储的或是下古生界产的。由于麒参 1 井马家沟组源岩类脂类占 90%以上，属腐泥型，同时推断源岩已处于过成熟，因此，马家沟组天然气属油型裂解气。

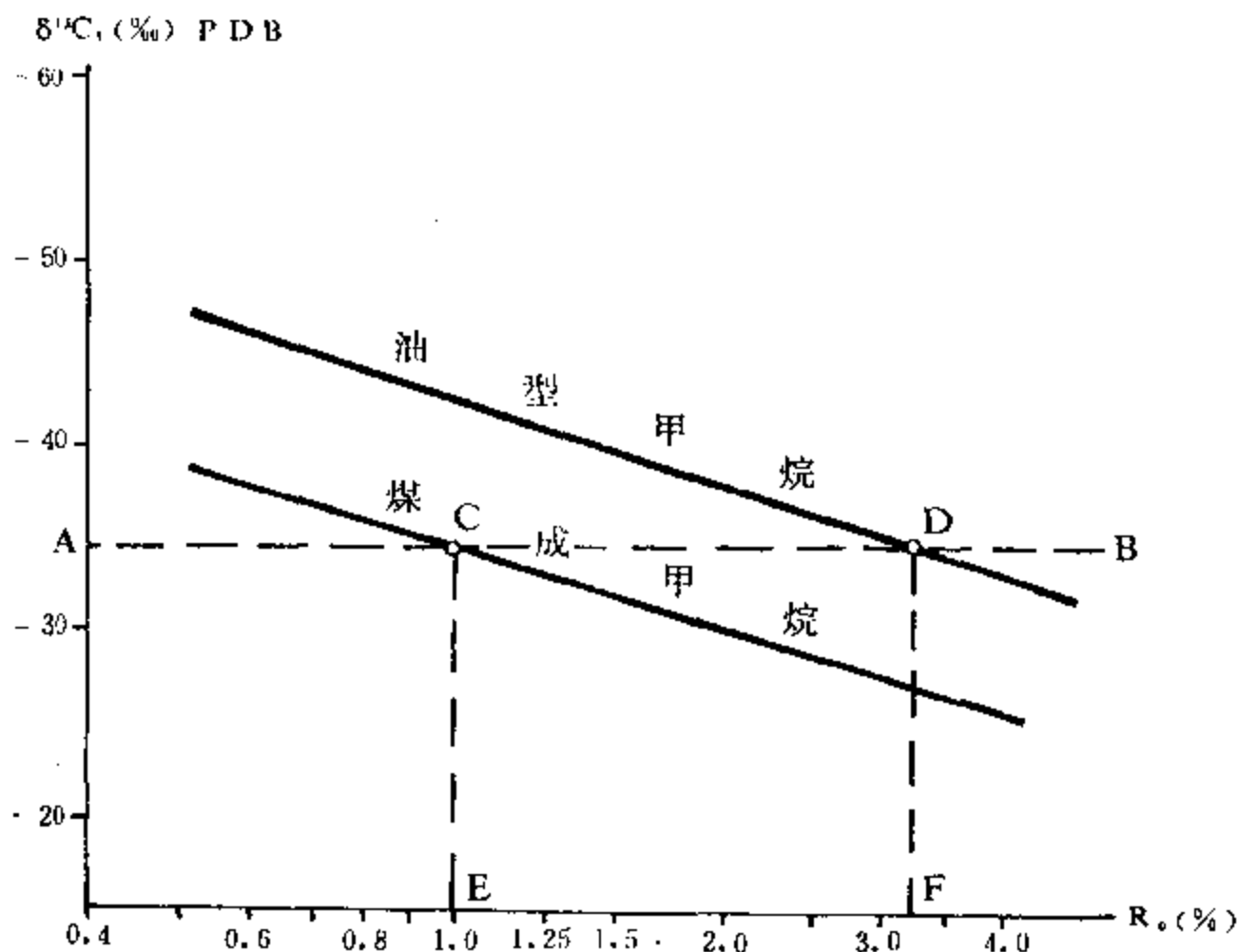


图 6-4 利用 $\delta^{13}C_1-R_0$ 图鉴别麒参 1 井气源

由于确定麒参 1 井马家沟组气源来自下古生界，故从 1986 年以来，长庆油田把下古生界天然气勘探作为重点勘探层系之一，几年以来在天池构造、林家湾构造以及榆林、绥德、镇川一带打出了一批下古生界工业气井，推进了鄂尔多斯盆地天然气勘探。由此可见，天然气的地球化学研究对天然气勘探有重要的意义。

第七章 我国多源气藏剖析及其形成条件研究

我国气藏中天然气绝大部分或几乎全是多源的,单一气源的气藏罕见。这里所谓多源气藏,系指由无机来源(幔源成因、壳源放射性成因和宇宙源成因等)和有机来源(煤成气源成因和油型气源成因)的两大类中诸亚类气中两个或两个以上亚类气混合聚集起来的异岩两源气或同岩两源气的气藏,也就是说聚集在气藏中天然气的各组分成因不同,即为多源气藏。多源气藏不仅说明了气藏聚集和形成是个复杂过程,同时对进一步阐明气藏分布与富集规律具有重要意义。我们利用天然气组分、稳定碳同位素及稀有气体同位素等地化资料,对我国比较典型的多源气藏——威远震旦系气藏、东濮白垩气藏、松辽万金塔 CO₂ 气藏、塔里木柯克亚凝析气田及苏北黄桥 CO₂ 气田进行剖析,系统总结了我国多源气藏的形成条件及富集规律。在此只以威远气藏和万金塔 CO₂ 气藏为例予以剖析。

第 1 节 威远震旦系气藏

威远震旦系灯影组气藏是四川盆地产层最老的气藏,也是该盆地主要开采的气藏。产层的年龄为 $600 \pm 20 \sim 700 \pm 20$ 百万年^[73],灯影组白云岩下界年龄值为 $700 \sim 800$ 百万年^[74]。灯影组气藏有四个白云岩产气层,由上而下为:灯四顶层、灯四²层、灯四¹层和灯三上部层。由于穿层缝和断层切割,这些气层纵向上相互连通,有统一的水动力系统。灯影组气藏为缝-洞(孔)型背斜圈闭底水衬托的块状气藏,含气面积为 216 km^2 ,气藏高度 244 m ,平均高度 84.35 m ,充满度为 27% ,原始气水界面海拔为 -2434 m (图 7-1),原始地层压力为 295.33 巴。

关于灯影组气藏的气源问题,以往有三种认识:其一,认为气藏中过剩的 He、Ar_非 和 N₂ 可能来自地球深部,属上地幔的脱气作用的产物,故天然气主要组分甲烷的来源也应如此,即认为该气藏的 He、Ar、N₂ 和 CH₄ 是无机成因的^[27, 74];其二,气源为有机的,源岩有两种可能:一是灯影组本身的藻白云岩层(含残余藻团块、曲线藻和藻结核),为自生自储气藏^[29],其有机碳含量最高可达 0.79% ,最低 0.01% ,平均为 0.13% ,二是气藏上覆盖层筇竹寺组的黑色泥岩,厚 320 m ;其三,灯影组气藏中诸组分气体有有机成因,也有无机成因^[63]。

一、烷烃气的成因

1、甲烷碳同位素特征

国内外许多研究指出,无机成因甲烷的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 绝大部分大于 -30% ^[63],由表 7-1 可见灯影组所有井 $\delta^{13}\text{C}_1$ 均小于 -32% ,不具无机成因甲烷的特征。表 7-1 中威 28 井元古界花岗岩中天然气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 也小于 -31% ,与其上覆地层灯影组气藏的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 接近,也不是无机成因的,与灯影组气藏具有同一性。将上述天然气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值与二叠系阳新统气藏 $\delta^{13}\text{C}_1$ (威 5 井)进行对比,可见阳新统气藏比灯影组气藏轻约 2% ,故两者不是同气源。阳新统气藏源岩是二叠系的,而灯影组的天然气来自较二叠系老的地层,即灯影组本身或寒武系筇竹寺组,故其甲烷同位素偏重。

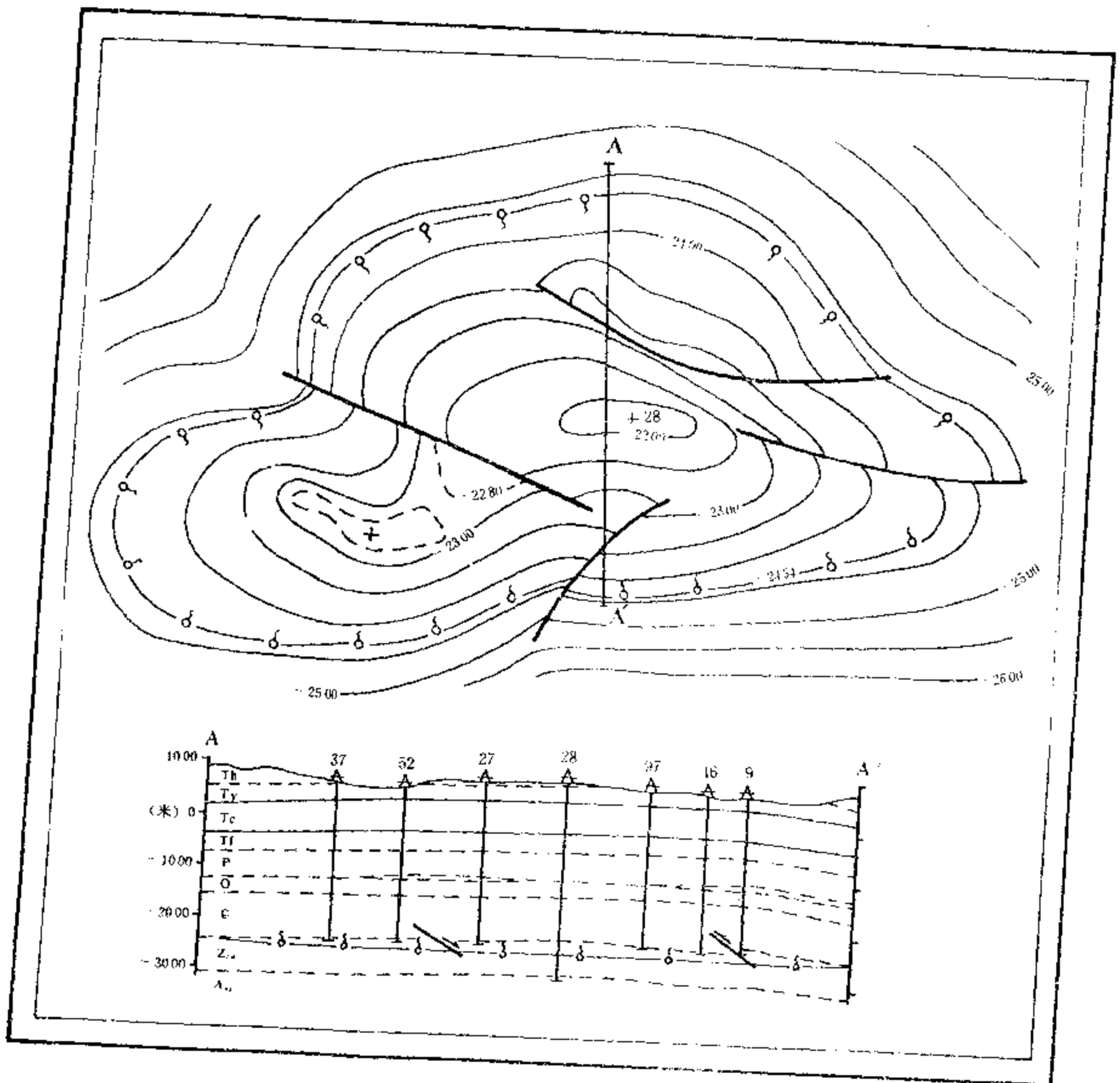


图 7-1 威远震H系灯影组气藏剖面图

2. 烷烃气的碳同位素系列特征

无机成因烷烃气 $\delta^{13}\text{C}$ 系列是: $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3 > \delta^{13}\text{C}_4$, 但有机成因烷烃气 $\delta^{13}\text{C}$ 系列正相反, 为 $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$. 由表 7-1 可知, 除威 39 井之外, 灯影组气藏均具有 $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2$ 和二者都小于 -30‰ 的有机成因烷烃气的特征。至于在威 39 井出现 $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2$, 与绝大多数井的 $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2$ 系列反转, 可能是因不同时期(高成熟期与裂解期)形成的有机 CH_4 和 C_2H_6 在该井区混合比例失调所致, 故该井 $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2$ 系列不说明是无机成因, 因为其 $\delta^{13}\text{C}_1$ 和 $\delta^{13}\text{C}_2$ 均小于 -30‰ , 证明这些烃气是有机成因的。

表 7-1 威远气田天然气组分和同位素组成

井号	井深 (m)	产层	气体组份, %									同位素组成, ‰						
			N ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	H ₂	H ₂ S	Ar	He	δ ¹³ C ₁	δ ¹³ C ₂	δD ₁	δD ₂	δ ¹³ C _{CO₂}	δ ¹⁸ O	³ He/ ⁴ He (× 10 ⁻⁶)
威 2	2836.5~ 3005	Zd ₁ ⁺ ~ Zd ⁺	8.33	4.86	85.07	0.11		0.023	1.31	0.053	0.250	-32.54	-30.95	-139		-11.16	-7.51	2.9 *
威 5	1318.5~ 1345.5	P ₁₃ ⁻ P ₁₃ A	3.36		94.28	0.21	0.01	0.015		0.048	0.108	-34.27	-37.20	-138.83	-124.12	-15.81	-7.65	3.03 *
		Z										-32.53	-31.61	-138.59	-115.25	-12.51	-7.74	
威 28	3226~ 3736	Pt	26.7	1.23	67.03	0.21	0.03	4.337	0.01	0.205	0.248	-31.9	(据陈文正)					
威 39	2833.5 ~2986	Zd ₂ ⁻ Zd ⁻	7.08	4.53	86.74	0.12		0.00	1.22	0.017	0.273	-32.42	-33.91	-140.82	-103.53	-14.60	-7.92	
威 100	2939~ 3041	Zd ₂ ⁻	6.47	5.07	86.80	0.13		0.011	1.18	0.046	0.298	-32.52	-31.71	-137.22		-11.56	-7.60	
威 106	2788.5 ~2875	Zd ₂ ⁻ Zd ⁻										-32.54	-31.40	-138.60	-100.24	-12.45	-7.09	

* 据徐永昌

3. 元古界花岗岩包体气和灯影组气的组分对比

在威 117 井和威 28 井 5 个花岗岩样中, 包体发育, 主要分布于石英中, 部分在长石里。包体沿裂缝发育(威 28 井 2628m 和威 117 井 3269.77m), 说明形成包体热液活动受断裂和裂缝控制。包体中气体主要记载无机气的特征, 因此研究这些包体气的性质和特征, 可能对阐明灯影组天然气是有机或无机成因提供的重要依据, 因为, 倘若灯影组存在无机气, 特别是烷烃气, 唯一途径只能通过下伏花岗岩来自地壳深部, 故灯影组天然气组分应该与包体气组分相似。表 7-2 是威远气田花岗岩中包体的气组分, 由于未分析稀有气体和氮组分, 故不能了解稀有气体组分有无及含量多少。删除了表 7-2 中 H₂O 组分外, 包体气组分主要特征是: a、碳氢化合物气体中, 烷烃气和烯烃气均存在, 并多数气体中烯烃气含量大于烷烃气含量, 说明了包体气是在缺 H₂ 环境中存在与形成的; b、扣除了分子量增加因素外, 总体上(除 CH₄ 和 C₂H₆ 外), 碳数多的比碳数少的碳氢化合物气体的含量高得多。如果从烷烃气类中各组分比例来分类, 包体气体明显为湿气型; c、CO₂ 是包体气中含量最高的的组分。表 7-1 灯影组气的碳氢化合物气体的特征是: a、仅有烷烃类气, 没有烯烃类气, 这说明两者气源不同, 成气环境差异; b、在烃类气体中碳数少的气(CH₄)含量远大于碳数多的气(C₂H₆)属于干型气, 这与包体气的特征正相反。由上对比可知, 灯影组中烷烃气与花岗岩中无机成因包体烃类气组分迥然不同, 由此认为灯影组中烷烃气是有机成因的。

此外, 从气体运移和扩散原理分析, 甲烷含量较高的灯影组天然气不可能来自甲烷含量极低的下部无机气。图 7-2 是威 28 井花岗岩中产出天然气、包体气和灯影组气的甲烷含量对比图, 从图中可见, 花岗岩中产出气和包体气占各自天然气组分比灯影组的低得多, 理论上允许气体运移和扩散的方向只能是从浓度高的方向向浓度低的方向, 即从灯影

组向外运移和扩散，反之则不成立，说明灯影组气不可能来自下伏花岗岩。上述已指出花岗岩产出天然气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值与灯影组气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值相近，对此作了支持。

表 7-2 威远气田花岗岩包体中气相组分

样品号	井深 (m)	岩 石	包体所在 的矿物	气相组分, $\mu\text{g/g}$											
				CO_2	H_2O	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10} C_3H_8	$i\text{C}_4\text{H}_{10}$ $n\text{C}_4\text{H}_{10}$	$\text{trC}_4\text{H}_{10}$	$\text{cisC}_4\text{H}_{10}$	$i\text{C}_5\text{H}_{12}$	$n\text{C}_5\text{H}_{12}$	H_2
威 117-1	3629.77	粗粒花岗岩	石英+长石	11.57	809.6	0.085	0.025	0.004	0.150	0.310	0.110	0.100	0.280	0.035	/
威 117-2	3630.64	细粒花岗岩	石英+长石	13.87	722.2	0.020	0.035	0.010	0.305	0.435	0.125	0.125	0.695	0.100	/
威 117-3	3639.31	粗粒花岗岩	石英+长石	未分析											
威 117-4	3679	细粒花岗岩	石英+长石	19.35	782.0	0.260	0.015	0.002	0.120	0.555	0.165	0.165	0.390	0.065	/
威 28	2628	粗粒花岗岩	花岗岩	22.63	961.4	0.070	0.025	0.010	0.190	0.395	0.355	0.380	0.415	0.085	0.026

样品由北京铀矿地质研究所分析，未分析稀有气体和氮组分

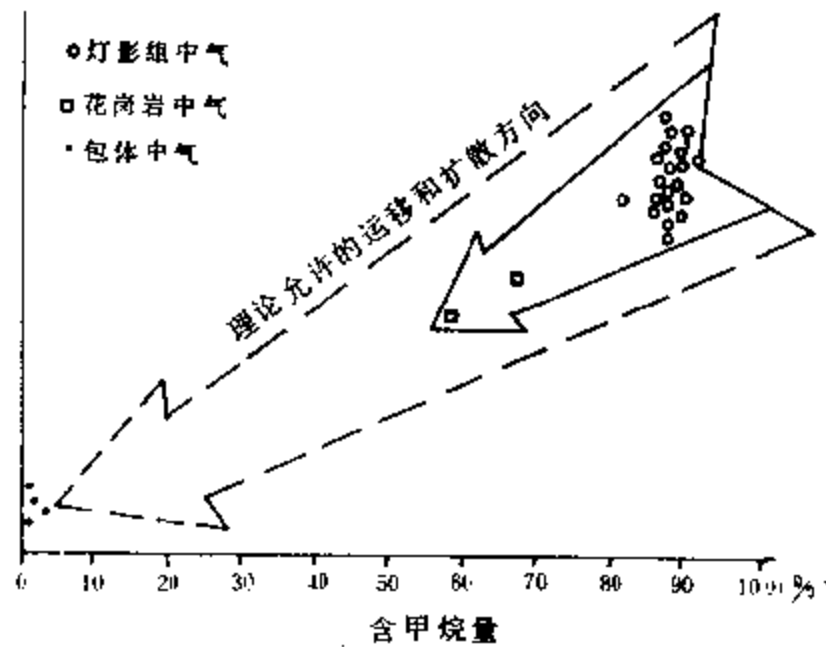


图 7-2 威远气田灯影组、花岗岩中理论允许的运移和扩散方向

二、 CO_2 的成因

从表 7-1 可见灯影组气的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值为 -11.6% 至 -14.6% ，此区间值一方面与威 5 井二叠系的阳新统气藏有机成因的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值 -15.81% 相近(表 7-1)，同时在四川盆地一些已知为有机成因的二氧化碳 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值从 -11.67% 至 -24.78% (表 7-3)区间值内，另一方面轻于 -10% ，故说明灯影组的二氧化碳也是有机成因的。

表 7-3 四川盆地有机成因 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$

井号	层位	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ‰, PDB	井号	层位	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ‰, PDB
角 37	Jt ⁴	-19.09	川 42	J ₁ ⁴	-18.78
遂 121	J	-15.50	川 35	T ₁ X ₃ ⁴	-24.78
纳 14	Th ⁴⁻⁶	-16.92	川 93	T ₁ X ⁴	-22.61
纳 1	TC ¹	-14.85	川 96	T ₃ X ⁵	-11.67

三、He 的成因

氦在工业上有多种用途。天然气中氦含量大于 0.05% 就有工业价值。由表 7-1 可见，灯影组气藏 He 含量大于 0.2%，是我国天然气藏中含 He 量最高的气藏之一，是我国目前唯一生产氦的气藏。

灯影组气藏的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值为 2.8×10^{-8} 至 22.9×10^{-8} ，(据徐永昌)，具有壳源放射性成因的特征。与 B.П.雅库查尼研究的古老地台上古生界一般气藏的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值为 0.5×10^{-8} 至 36×10^{-8} 结论吻合。显然，灯影组气藏中的氦不是幔源的，而是壳源成因的。

四、Ar 的成因

灯影组气藏 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值高达 4440-9255，平均值为 7000，比由灯影组白云岩下限年龄值 700-800 百万年逆算所得 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值 1200-1400 百万年高得多，表明该气藏的 ^{40}Ar 过剩。同时根据 He-Ar 空气法和 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 法计算所得 Ar 的“表面年龄”分别为 1300-3160 百万年和 1927-4207 百万年^[74]比震旦系灯影组下界年龄值 700-800 百万年大得多。有人认为，以上特征很难用从白云岩储集层和基底花岗岩获得如此大量放射性成因的 ^{40}Ar 致使 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值大大过剩来解释，而用地球深部富含稀有气体的气沿断裂运移上升和扩散加入气藏起主导作用解释更为合理，因为地幔岩石中 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 的比值高达 8000-16000^[74]，我们认为灯影组气藏中的氩主要是壳源成因的，其依据有三：(1)由图 7-3 可见，威远气田天然气中 Ar 含量在层位和深度上明显具有自老至新、自深至浅由多变少的特征，元古界花岗岩中 Ar 含量比三叠系高 1-2 个数量级，这说明了 Ar 主要来自灯影组之下元古界花岗岩；(2)花岗岩化学全分析 K_2O 含量高达 4.91% 至 5.99%，其中

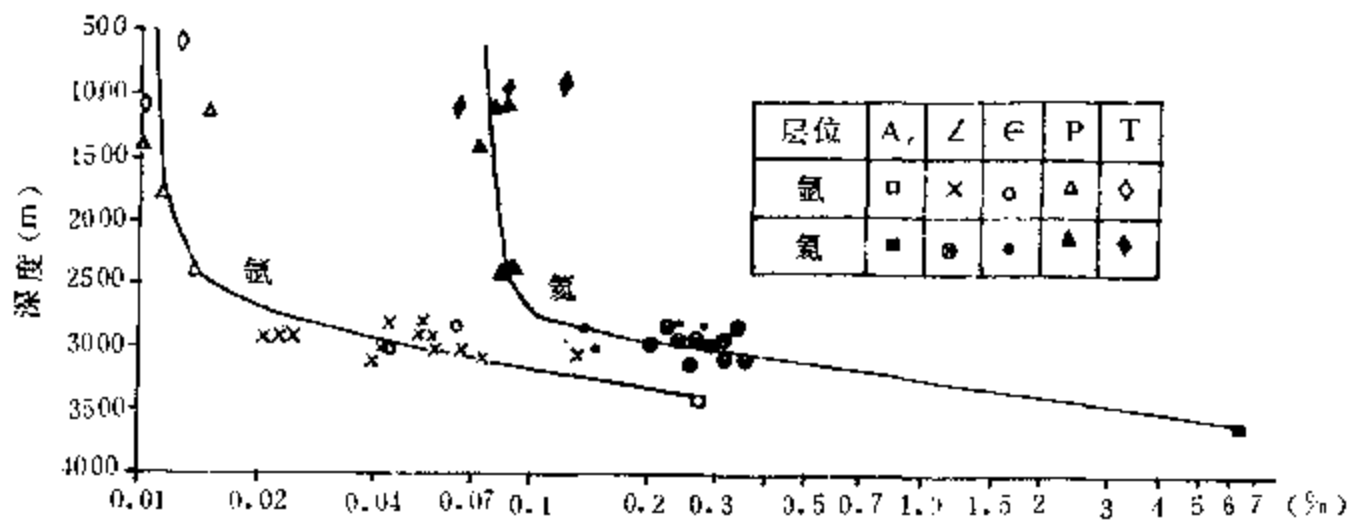


图 7-3 威远气田氩、氦含量与埋深关系图

^{40}K 丰度当然不低。在漫长的地史时期，可由其蜕变形形成大量 ^{40}Ar ，过剩的 ^{40}Ar 使 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 具高比值；(3)假若灯影组的 Ar 是幔源的，应该有其它幔源气组分的伴生，上述已分析灯影组的烷烃气和二氧化碳气是有机成因的，He 是壳源成因的，由此可以认为，灯影组气藏的 Ar 主要是壳源放射性成因。

综上所述，灯影组气藏中烷烃气、二氧化碳气是有机成因的，而氦和氩则主要是壳源放射性成因的，故该气藏是由多源气聚集而成。

第 2 节 松辽万金塔气田

一、气田梗概

万金塔气田位于松辽盆地东南隆起区德惠凹陷西缘，是一赋存在白垩系泉头组砂岩中、受万金塔断块短轴背斜控制的 CO_2 气藏。自 1964 年以来，先后钻探了 7 口井，均见 CO_2 显示，其中万 2、万 4、万 5 井获工业性 CO_2 气流，测试产量 20000 至 $130000\text{m}^3/\text{d}$ ， CO_2 含量一般大于 90%。 CO_2 气主要赋存在下白垩统泉头组泉二、泉三段河流-泛滥平原相砂岩中，上部泉四段棕色泥岩为直接盖层，以湖相泥岩为主的青山口组地层为良好的区域盖层。该气藏由下至上分为多个气层，各气层之间互不连通，有各自独立的水动力系统，其表现为各气层之间气水界面高度不一，这说明各储集砂岩层之间的泥岩夹层具有一定的封闭性，同时断层也起一定的封闭作用。从图 7-4 可以看出， CO_2 分布明显受 I、III 号断层控制， CO_2 气主要分布在 I 号断层以西，其中一、三、五气层又分布在 III 号断层以东。除此之外，还受构造圈闭及岩性的控制，气水界面的展布与构造等高线基本一致。由此可见， CO_2 气的聚集和分布受断层、构造及岩性多重条件的控制^[75]。

万金塔气田除含量一般大于 90% 的 CO_2 气外，还含烃类气体、少量凝析油及氮气和氦气(表 7-4)。各气层气体组分的分布具有由下向上烃类气体含量相对增加的趋势，例如，万 5 井在深度为 1072-1011m 的泉二段气层中， CO_2 含量为 99.48%， CH_4 含量只有 0.52%，而在万 2 井深度为 785m 泉三段气层中， CO_2 含量为 59.79%， CH_4 含量则高达 34.56%，并含有少量重烃气和凝析油。 N_2 气在万金塔气田各气层中分布不均一，泉二段的气层中基本不含 N_2 ，泉三段只在万 2、万 5 井中测出。

表 7-4 万金塔气藏天然气组分和碳同位素数据表

井号	层位	井段, m	气组分, %							碳同位素, ‰		
			CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	CO_2	N_2	He	$\delta^{13}\text{C}_1$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$	凝析油
万 2	q ³	785	34.56	0.98			57.79	6.67				
万 2	q ³	863.4-838.8	0.23				99.77				-4.04	
万 2	q ³	840	0.22				99.77		0.07			
万 4	q ³	788.5-774.5	9.68	0.39			89.92			-45.37	-8.83	-2.48
万 5	q ³	811-806	7.98	0.37	0.1	0.03	82.49	5.0				
万 5	q ³	952-948 942-939	0.13	2.12			97.75					
万 5	q ²	1072-1011	0.52				99.48			-42.07	-4.60	-24.11

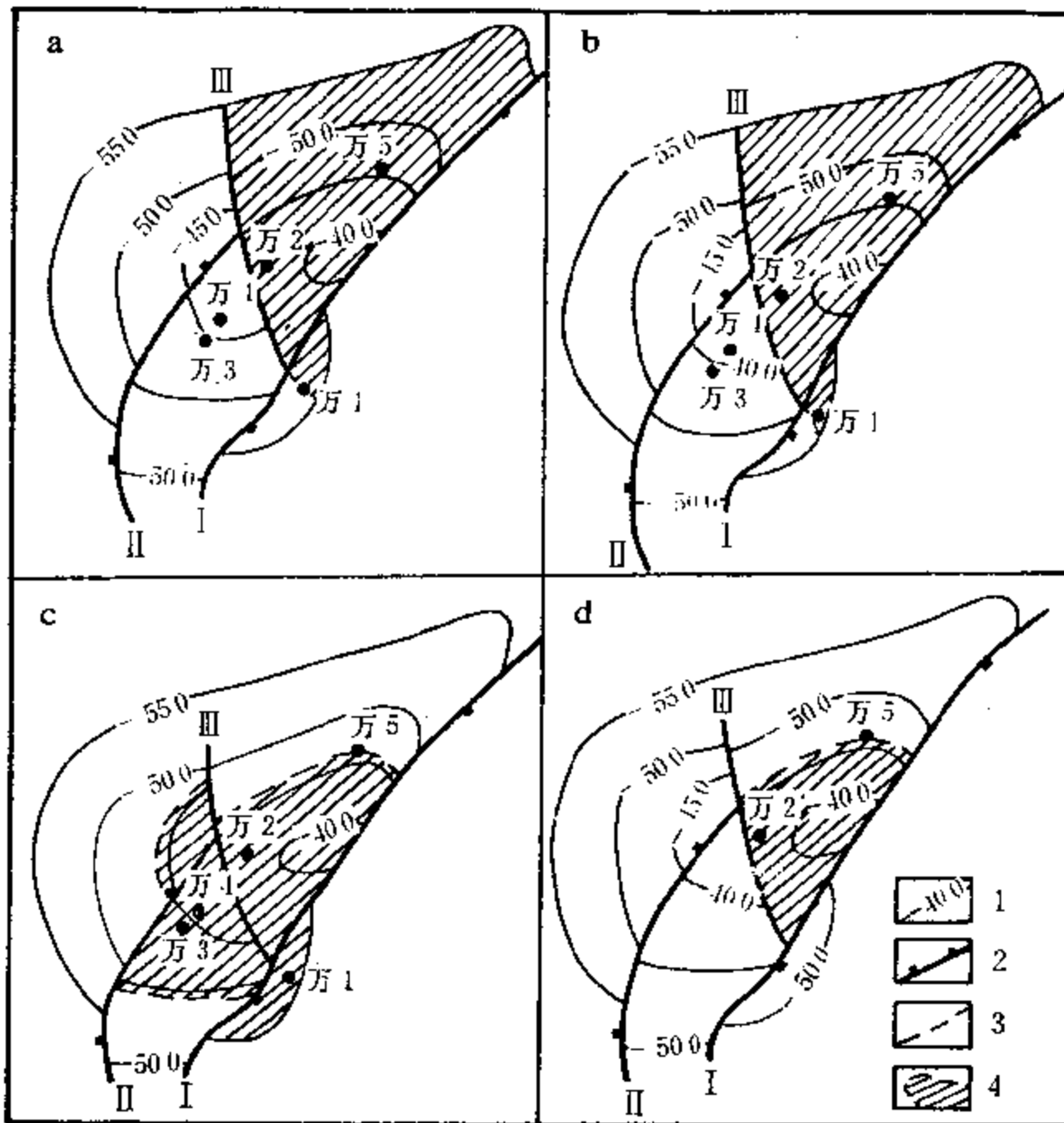


图 7-4 万金塔 CO₂ 气田构造及含气范围略图(据裘松余等)

a. b. c. d 分别为第一、三、四、五气层含气面积

1. 等深线(米); 2. 断层; 3. 含气边界; 4. 含气面积

从整个松辽盆地南部来看, CO₂ 只富集在万金塔、乾安、红岗及营城煤田等地, 而来自下伏侏罗系的农安、梨树地区的煤成气和来自上部白垩系的各油田的油型气, 其 CO₂ 含量一般都小于 3%(表 7-5)。这说明万金塔等地的高含 CO₂ 天然气的成因与侏罗系煤成气和白垩系油型气的成因是有差异的。

二、CO₂ 成因

下面主要从 CO₂ 碳同位素特征及含量来分析万金塔气田 CO₂ 的成因。

从气体组分来看, 万金塔气藏 CO₂ 含量高达 90% 以上, 比松辽盆地南部新立、新北、木头等油田的油型气和梨树、农安构造的煤成气的 CO₂ 含量高 30 倍左右(表 7-4)、表 7-5)。特别是万金塔构造与农安构造同属一个构造带, 两者相距不过几公里, 后者则以甲烷为主, CO₂ 含量小于 1%(表 7-6), 说明二者成因是有差异的, 也就是说, 有机成因的天然气中不可能有如此高含量的 CO₂ 气体。从碳同位素特征来看, 万金塔构造 CO₂ 的碳同位素为 -4.04‰ ~ -8.03‰, 与红岗地区 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 为 -2.85‰ ~ -9.08‰) 和乾安地区 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 为 -3.73‰ ~ -12.74‰) 基本相近, 而与盆地南部其他地区差异较大。如梨树地区梨

参2井L²组煤成气中CO₂的碳同位素为-18.93‰；新北油田的新23-3井的嫩江组油型气中CO₂碳同位素为-13.69‰；大安构造大109井黑帝庙组的生物成因气中的CO₂碳同位素为-17.70‰。用CO₂含量和碳同位素值双因素作图(图7-5)，由图7-5可见，大致可分为两个区域：I区--CO₂含量>5%，δ¹³C_{CO₂}值>-10‰；II区--CO₂含量<5%，δ¹³C_{CO₂}<-10‰。万金塔、乾安、红岗地区的样品分析数据落在了I区，与广东平远县火成岩分布区的典型的无机成因CO₂气及日本南长冈地区火山气落在同一区。而梨树煤成气、新北油型气和大安生物气以及鄂尔多斯盆地的煤成气、四川纳溪油型气样品全部落在II区，显然，万金塔等地的CO₂气不是有机成因的。另外，本文第四章第2节在讨论CO₂碳同位素时指出，我国无机成因的δ¹³C_{CO₂}区间值为+7‰~-16‰，主要分布区间为-3‰至-6‰，万金塔δ¹³C_{CO₂}值恰好在此区间内。

表7-5 松辽南部天然气组分和碳同位素数据表

井号	层位	井段, m	气组分, %						碳同位素, ‰	
			CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄	CO ₂	N ₂	δ ¹³ C ₁	δ ¹³ C _{CO₂}
红7	q ₂ ²⁺³	1537.8-1518.0	59.90	0.43	0.16	0.10	35.37	3.86	-54.11	-2.85
红119	q ₂ ²⁺³	1536.0-1527.0	59.47	0.61	0.48	0.24	17.64	21.16		
红35	q ₂ ³	1434.0-1560.0	82.89	1.20	0.68	0.43	13.94	0.75	-52.83	-3.72
乾深10	q ⁴	2117.5-2156.0	0.99	0.15	0.04	0.01	80.73	16.16		-3.73
乾深8	q ⁴	2108.0-2089.8	1.95			0.06	82.55	13.39		-3.93
营9	J	778-509	0.78				15.53	66.72		-9.97
乾深2	q ²	2156.0-2144.0	11.59	0.97	0.37		79.81	6.96		
扶48-15	f		97.78	0.03			1.28	0.90	-50.56	
木4-15			91.29	0.71	0.56	1.09	1.26	5.09	-46.32	
木4-11	q ⁴		95.09	0.91	0.64	0.4	0.22	2.71	-46.82	
新北23-3	n ³	511.6-504.0	86.50	3.83	3.67	1.57	0.68	3.74	-52.64	
新141	y	1198-1305.4	67.89	6.42	7.0	5.12	0.28	13.72	-46.30	
新11-11			96.65	0.66	0.59	0.39	0.07	1.64	-50.0	
梨参1	q ¹	1467	94.70	1.10	0.06	0.02	1.40	3.10	-28.65	-11.61
梨参2	L ²	4120.10-5403.15	41.00	0.37	0.01		2.84	55.79		

表7-6 农安构造天然气组分及碳同位素特征

井号	层位	井段, m	气组分, %						碳同位素, ‰		
			CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ ⁺	N ₂	CO ₂	δ ¹³ C ₁	δ ¹³ C _{CO₂}	凝析油
农10	q ³	708-760	94.45	2.67	0.63	0.67	1.38	0.19	-39.1		
农5	q ³	562-566	84.59	3.36	3.13	5.03	0.59	0.19	-48.48		-28.4
农28	q ³	458-657	96.99	0.38	0.15	0.44	2.02		-46.48		
农101	J	2348.8-2360	92.34	2.64	0.94	0.21	1.58		-34.98		
农26	J	1080-864									-28.9

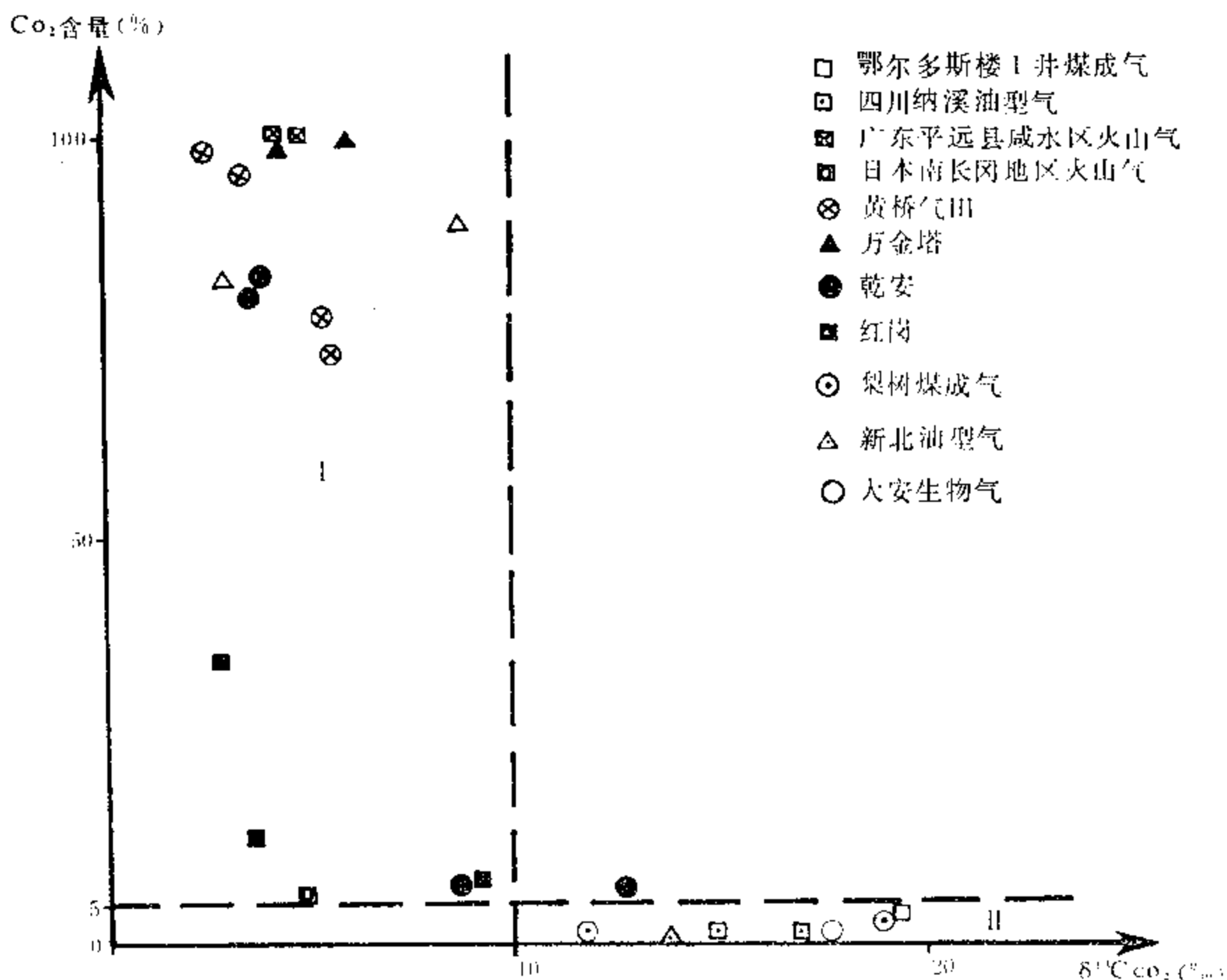


图 7-5 火山气、油型气、煤成气 CO₂ 含量及其碳同位素值双因素图

通过上述万金塔 CO₂ 气与松辽南部及其他盆地典型的煤成气、油型气及火山气在 CO₂ 含量及其碳同位素值方面的对比可见，万金塔的 CO₂ 气是无机成因的是无疑了。从地质上分析，万金塔地区在侏罗纪晚期火山活动频繁，就有可能通过大断裂作为通道把幔源 CO₂ 运移到上部储集层聚集。断层附近 CO₂ 富集的现象，可作为 CO₂ 沿断层运移的旁证。除 CO₂ 碳同位素外，³He/⁴He 比值也是证明万金塔气田与幔源成因有关的指标之一。徐永昌等认为，与幔源相关的无机成因 CO₂ 气其特点是 ³He/⁴He 比值 > 1.4 × 10⁻⁶，CO₂ 的碳同位素 > -7‰，地幔原始 ³He/⁴He 比值较高，为 n × 10⁻⁵，但在成藏过程中，总会有部分大气氦和壳源低 ³He/⁴He 氦的加入，所以在天然气藏中与幔源相关的天然气 ³He/⁴He 比值常落于幔源氦(n × 10⁻⁵)，在幔源氦与壳源氦(n × 10⁻⁸)之间。万金塔构造天然气的 ³He/⁴He 值为 6.8 × 10⁻⁶，恰在此范围内。可以断定该气主要是地幔成因。

三、CH₄ 成因

万金塔构造天然气中 CH₄ 含量一般小于 10%，个别样品高达 34.56%，碳同位素值为 -42.07 ~ -45.37‰(表 7-4)。CH₄ 的 δ¹³C 值在纵向上分布具有上轻下重的特点。例如，万 4 井在 788.3-774.5m δ¹³C₁ 为 -45.37‰，而万 5 井，在 1072-1011m δ¹³C₁ 稍重，为 -42.07‰。此外，CH₄ 含量由下向上逐渐增高。

从地质上分析，万金塔的甲烷来源有三：(1)火山活动析出的 CH₄，沿断裂向上运

移；(2)下伏侏罗系含煤地层生成的 CH_4 运移至上覆地层；(3)白垩系未成熟—低成熟生油岩自生自储的甲烷。从甲烷碳同位素值上看，万金塔气藏的甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 为 $-42.07 \sim -45.37\%$ ，比无机气 $\delta^{13}\text{C}_1 > -30\%$ 轻许多，所以，不可能是无机成因的。

万金塔气藏甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 值较煤成气偏轻，如农 101 井侏罗系煤成气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 为 -34.98% ，但与农安构造泉三段煤成气和低成熟油型气混合而成的天然气的甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 值 ($\delta^{13}\text{C}_1$ 为 $-48.48 \sim -38.33\%$) 基本相似，说明二者成因相同。将松辽盆地南部天然气的甲烷碳同位素值投在图 7-6 中，基本分为三个区域： $\delta^{13}\text{C}_1 > -35\%$ 为煤成气区； $\delta^{13}\text{C}_1 < -55\%$ 为生物成因气区；中间区域则是油型气以及混合气区，油型气的区间基本为 $-46 \sim -50\%$ ，偏轻为与生物气混合区，偏重为与煤成气混合区。万金塔气藏的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值恰好落在油型气与煤成气混合区间。这可能是当深部 CO_2 气经过侏罗系向上运移时，以它高渗透性、可溶性将侏罗系中烃类气及轻质油带入泉头组储集层中。由于 CH_4 分子较小，较容易向上运移，所以储集在储集层上部。同时，泉头组上部地层中含有机质的暗色泥岩生成的烃类气体也储集在储集性能较好的泉头组，其结果使得 CH_4 含量由下向上逐渐增加。另外，由于泉头组上部生油层埋深较浅，成熟度较低，生成的甲烷气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 较轻，与下伏 $\delta^{13}\text{C}_1$ 较重的煤成气混合，所以造成了甲烷的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 较煤成气偏轻，并且有上轻下重的分布特征。万金塔气藏中的凝析油的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 $-24.8 \sim -24.11\%$ ，显然是煤系生成的。

综上所述，万金塔气藏是一个多源的混合气藏。其 CO_2 主要是幔源成因的；甲烷及其它烃类气体则是有机成因的，是上部白垩系低成熟生油岩生成的油型气和下伏侏罗系含煤地层生成的煤成气混合而成，凝析油则主要来自侏罗系。上述不同来源的气体沿着各自不同的运移途径运移至万金塔构造泉头组储集层中而形成了该气田。

第 3 节 多源气藏形成条件

多源的油藏是极其罕见，但多源的气藏则极普遍。多源气藏的形成除具备形成油藏的条件外，还有一些特殊条件。

一、天然气分子小，运移距离远，扩散能力强是形成多源气藏重要的基本条件。

天然气中各组分的分子是很小的(表 5-11)，由此，天然气就能通过孔隙很小的地层，运移通道比石油广得多，运移距离比石油的大得多，这就大大提高了成因不同的气在运移中混掺的概率，在其它成藏因素具备时，便聚集为多源气藏。

同时，在第五章中已指出，天然气的各组分扩散能力比石油大得多(表 3-10)，从扩散能力来看烷烃气比烷烃类油大得多，故致使不同成因烷烃气混掺概率大，易形成多源气藏。

二、多气源条件

尽管一些学者积极倡导无机成油，但有确切地球化学依据的无机石油未见报导，目前世界探明石油主要是油型油与少量煤成油两种，由于石油运移距离相对近，扩散能力弱，故形成两源油藏概率低。但无机形成的气到处存在，如我国各气田普遍存在无机成因稀有气体，黄桥气田幔源成因的二氧化碳，我国与世界上无机成因烷烃气发现也不少，例如：云南省腾冲县硫磺塘无机甲烷^[47]；在加勒比海—深大断裂附近每天逸出 $10 \times 10^4 \text{m}^3$ 以甲烷为主，并伴有 0.5% 乙烷和少量丙烷无机气。凡是有生油岩和煤系的地方就可形成油型气

和煤成气。由此可见，自然界存在多气源，这为多源气藏形成提供了客观条件，特别是在沉积盆地里，形成多源气藏条件最优越。例如：塔里木盆地西南坳陷存在侏罗系含煤地层，故有煤成气源，又有石炭-下二叠统油型气源，还有壳源放射性无机成因氦和氡。这就为柯克亚气田多源气藏形成提供了多气源条件。

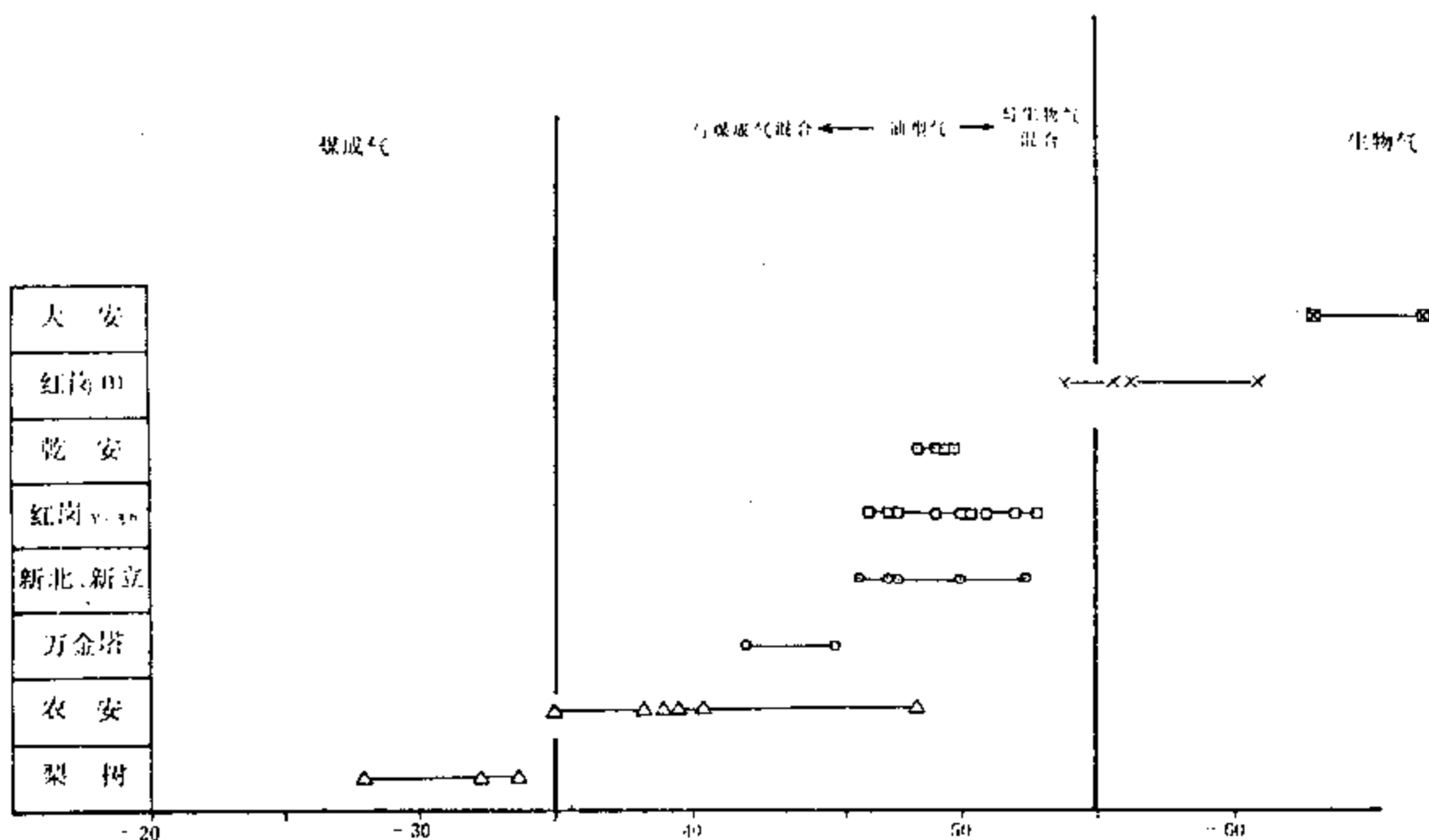


图 7-6 松辽南部不同类型天然气 $\delta^{13}C_1$ 分布图

三、隐伏深断裂和大断裂条件

许多多源气藏的形成与其圈闭下伏深断裂与大断裂密切相关。例如柯克亚气田石炭-下二叠统生成油型气和侏罗系生成煤成气的混合，以后聚集到西河甫组形成多源气藏，与柯克亚构造隐伏大断裂切穿二种气源岩起了重要作用(图 7-7)。此外，万金塔气田和黄桥气田无机二氧化碳向上运移与有机烷烃气混合形成多源气藏也与其下伏大(深)断裂有关。

四、同岩两源多源气藏

在第二章论述同岩两源混合气时已指出，凡是含有碳酸盐较多的源岩(如碳酸盐岩、泥灰岩和泥质岩)，在成气作用中，不仅可形成有机的天然气，也可产生碳酸盐水解作用无机的二氧化碳；凡是含钾矿物泥质源岩、一些含铀钍矿物的沥青质泥页岩，在成气作用中，不仅可形成有机的天然气，同时可以形成 ^{40}Ar 、 4He 等无机稀有气体。这些同岩两源混合气，运移出来若在圈闭中聚集起来，便可形成同岩两源多源气藏。

此外，与油藏形成一样，圈闭条件与盖层条件也是形成多源气藏不可缺少的，在此不赘述。

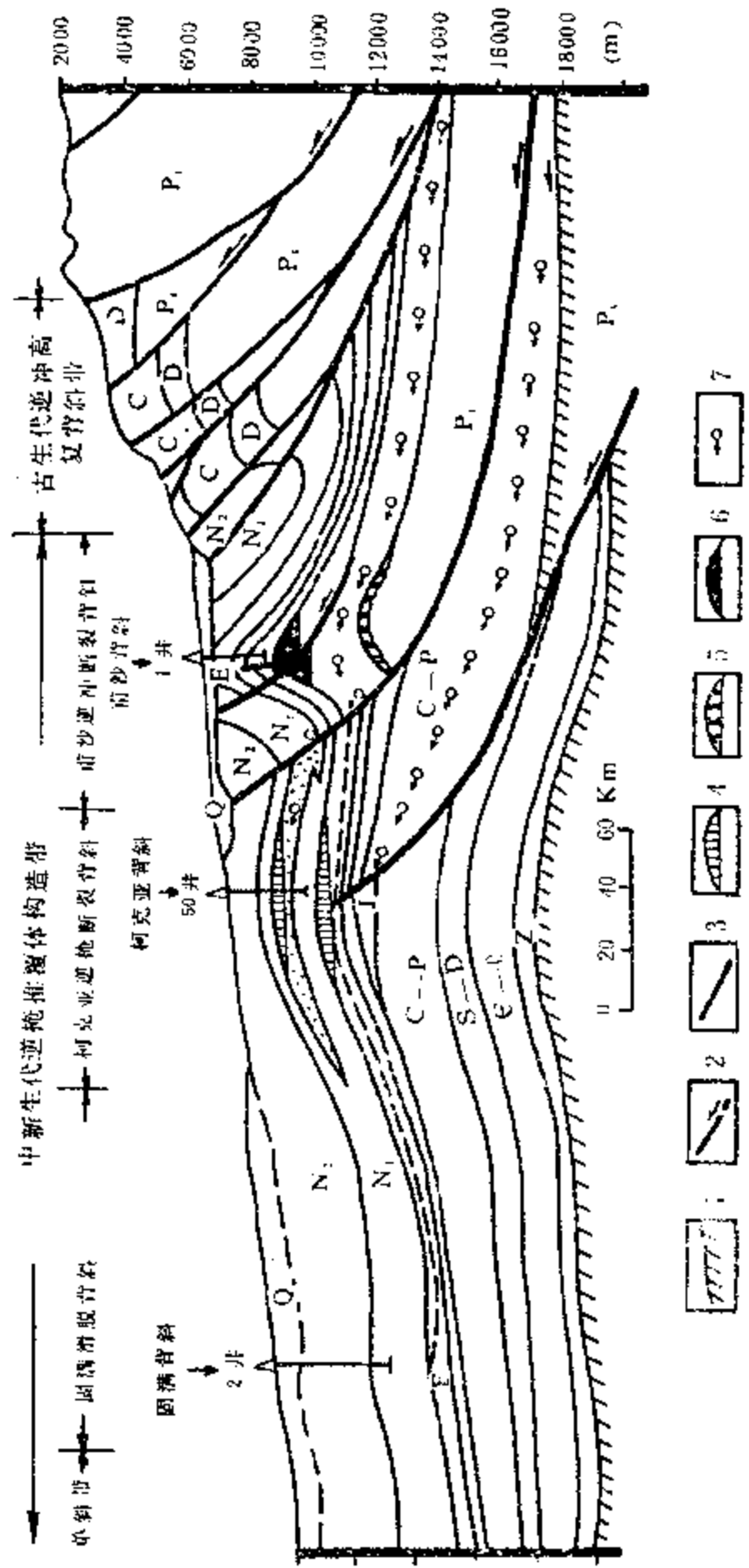


图 7-7 前沙-柯克亚固满推覆体横剖面图(据于清河)

- 1、基岩； 2、逆断层； 3、滑脱断层； 4、次生油气藏； 5、风化壳-古潜山油气藏；
- 6、原生油气藏； 7、油气转移方向

参 考 文 献

- [1] Stahl W.J., 1974, Carbon isotope fractionations in natural gases, *Nature*.
- [2] Stahl W.J., 1977, Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration, *Chem.Geol.* 20, 121-149.
- [3] Stahl W.J., 1979, Carbon isotopes in petroleum geochemistry, *Lectures in Isotope Geology*, Springer-Verlag.
- [4] Stahl W.J., et al, 1981, Near-surface evidence of migration of natural gas from deep reservoirs and source rocks, *AAPG*, Vol.65, No. 9, 1543-1550.
- [5] Schoell M., 1980, The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 44, 649-661.
- [6] Schoell M., 1983, Genetic characterization of natural gases, *AAPG*, Vol.67, No.12, 2225-2238.
- [7] Соколов В.А., 1971 *Геохимия природных газов* м., М. Недра.
- [8] Гуцало Д.К., 1981, Доклады АН СССР, Том 259, No.2.
- [9] Высоцкий, И.В., 1979, *Геология природного газа* м., Недра.
- [10] Kaplan I.R. (Ed), 1974, *Natural gases in marine sediments*, Plenum Press, New York.
- [11] James A. T., 1983, Correlation of natural gas by use of carbon isotopic distribution between hydrocarbon components, *AAPG*, V.67, 1176-1191.
- [12] James A.T., et. al., 1984, Microbial alteration of subsurface natural gas accumulations, *AAPG*, Vol.68, No.8, 957-960.
- [13] Hitchon B., 1974, Occurrence of natural gas in Sedimentary basins, *Natural Gases in Marine Sediments*, Vol.3, 195-225
- [14] 戴金星、戚厚发等, 1985, 鉴别煤成气和油型气若干指标的初步探讨, *石油学报*, 第6卷, 第2期.
- [15] 徐永昌、王先彬等, 1979, 天然气中稀有气体同位素, *地球化学*, 第4期.
- [16] 廖永胜, 1981, 应用碳同位素探讨油气成因, *石油学报增刊*.
- [17] Wethan J. A & Lupton J.E., 1987, Light hydrocarbon gases in Guaymas Basin hydrothermal fluids: Thermogenic Versus abiogenic origin, *AAPG*, Vol.71, No.2. 215-223.
- [18] Sherwood B. et al., 1988, Methane occurrences in the Canadian Shield, *Chem. Geol.* 71, 223-236.
- [19] Jeffrey A.W. A & Kaplan I.R., 1988, Hydrocarbons and inorganic gases in the Gravberg-1 well, Siljan Ring, Sweden, *Chem. Geol.* 71, 237-255.
- [20] 戴金星, 1982, 煤成气涵义及其划分, *《地质评论》*, 第28卷, 第4期.
- [21] 戚厚发, 1985, 煤系天然气与煤层瓦斯甲烷碳同位素的差异及影响因素的初步探讨, *《石油实验地质》*, 第7卷, 第2期.

- [22] 徐永昌等, 1985, 中原、华北油气区《煤型气》地化特征初探, 沉积学报, 第3卷, 第2期.
- [23] Rice D.D. & Claypool G.E., 1981, Generation, accumulation, and resource potential of biogenic gas, AAPG, Vol.65, No.1, 5-25.
- [24] Tissot B.P. & Welte D.H., 1984, Petroleum formation and occurrence, Ed.2, Springer-Verlag.
- [25] Barker C., 1983, Petroleum generation and occurrence for exploration geologists, Textbook, of OGCI.
- [26] 戴金星、戚厚发等, 1989, 天然气地质学概论, 石油工业出版社.
- [27] 陈荣书等, 1986, 天然气地质学, 武汉地质学院出版社.
- [28] 应维华等, 1989, 湘西北桑植-石门复向斜下古生界天然气保存条件研究, 石油与天然气地质, 第10卷, 第2期.
- [29] 包茨等, 1988, 天然气地质学, 科学出版社.
- [30] 戴金星, 1985, 中国含硫化氢的天然气分布特征、分类及其成因探讨, 沉积学报, 第3卷, 第4期.
- [31] Hunt J.M., 胡伯良译, 1986, 石油地球化学和地质学, 石油工业出版社.
- [32] Leythaeuser D. et al., 1982, Role of diffusion in primary migration of hydrocarbons, AAPG, Vol.66, No.4.
- [33] James A.T and Burns B.J., 1984, Microbial alteration of Subsurface natural gas accumulations, AAPG, Vol.68, No.8, 957-960.
- [34] 徐永昌, 1976, 稀有气体及其同位素在石油地质学上的运用, 石油地质学译文集(第三集), 科学出版社.
- [35] 刘英俊等, 1986, 元素地球化学, 科学出版社.
- [36] 戴金星、宋岩等, 1989, 四川威远气田多源气藏的成因分析, 天然气地质研究论文集, 石油工业出版社.
- [37] Алексеев Х.А. и др., 1978, Метан, Недр, 230-236.
- [38] Welhan J.A., 1988, Origins of methane in hydrothermal systems, Chem Geol, 71, 183-198.
- [39] 张金来等, 1985, 农安构造水化学异常及其找油意义, 石油与天然气地质, 第6卷, 第4期.
- [40] 戴金星等, 1987, 煤成气地质研究, 石油工业出版社, 156-170.
- [41] 沈平等, 1987, 气态烃同位素组成特征及煤型气判别, 中国科学(B辑), 第6期.
- [42] 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., Vol. 16, No.4, 257-267.
- [43] 郑淑蕙等, 1986, 稳定同位素地球化学分析, 北京大学出版社, 68-81.
- [44] Stahl W. J., 1983, 沉积矿床有机地球化学(译文集), 科学出版社, 146-154.
- [45] Schaefer R. C., 1980, Analysis of trace amounts of hydrocarbon(C₂-C₆) from rocks and crude oil samples and its application in petroleum, Geochemistry Physics and

Chemistry of the Earth, Vol.12, P149-156.

- [46] Зорькин Л. М. и др., 1984, Геология Природных газов негасимых бассейнов и др. Недр.
- [47] 戴金星, 1988, 云南省腾冲县硫磺塘天然气碳同位素组成特征和成因, 科学通报, 第33卷, 第15期.
- [48] 福尔.G., 潘曙兰译, 1983, 同位素地质学原理, 科学出版社.
- [49] 陶庆才等, 1989, 四川盆地天然气成因类型判别与气源探讨, 天然气工业, 第9卷, 第2期.
- [50] Fuchs A.N., 1977, The use of stable carbon isotopes in hydrocarbon exploration, Journal of Geochemical Exploration, Vol.7, No.2, 155-188.
- [51] Галимов Э.М. 1976, 碳同位素和石油起源问题, 石油地质译文集(第三集), 科学出版社.
- [52] 郑斯成等, 1987, 房山花岗岩岩体氧氢碳的同位素研究, 岩石学报, 第3期.
- [53] 唐忠取, 1983, 天然气, 二氧化碳气藏的地质特征及其利用, 天然气工业, 第3卷, 第3期.
- [54] Milledge H.J. et al., 1983, Carbon isotopic variation in spectral type II diamonds, Vol. 303, No. 5920, 791-792.
- [55] Галимов Э.М., 1984, Вариации изотопного состава алмазов в связи с условиями алмазообразования No.8, 1091-1117.
- [56] Lyon G.L. et al., 1984, Carbon and hydrogen isotopic compositions of New Zealand geothermal gases, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol.48, No.6, 1161-1171.
- [57] Barker J.F. et al., 1984, The geochemistry and origin of natural gases in Southern Ontario, Bulletin of Canadian Petroleum Geology, Vol.32, No.3.
- [58] Coleman D.D. et al., 1981, Fractionation of carbon and hydrogen isotopes by methane-oxidizing bacteria, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol.45, 1033-1037.
- [59] Abrajano T.A. et al., 1988, Methane-hydrogen gas seeps, Zambales Ophiolite, Philippines: Deep or shallow origin? Chem. Geol. 71, 211-222.
- [60] 戴金星、戚厚发等, 1986, 我国煤层气组分、碳同位素类型及其成因和意义, 中国科学(B辑), 第12期.
- [61] Rigby D. et al., 1981, An isotopic study of gases and hydrocarbons in the Cooper Basin, APEA, Vol.21, part I, 222-228.
- [62] 费富安等, 1987, 江苏黄桥地区天然气地球化学特征及成因探讨, 中国科学院兰州地质研究所生物、气体地球化学开放研究实验室研究年报(1986), 甘肃科学技术出版社.
- [63] 戴金星, 1986, 试论不同成因混合气藏及其控制因素, 石油实验地质, 第8卷, 第4期.
- [64] 王先彬, 1987, 自然界中稀有气体, 中国科学院兰州地质研究所生物、气体地球化学开放研究实验室研究年报(1986), 甘肃科学技术出版社.
- [65] Stahl W.J. et al., 1979, Geochemische dete nordwest-deutsches Oberkarbon,

- Zechstein und Buntsandsteingase, Erdöl und Kohle- Erdgas-Petrochemie, 32, Hefl 2, 65-70.
- [66] 陈海树, 1987, 含煤岩系成因天然气识别的新指标—苯和甲苯, 煤成气地质研究, 石油工业出版社, 171-174.
- [67] 吴俊等, 1989, 中国煤层烃类气体组份及地球化学特征的研究, 中国科学(B辑); 第9期, 971-981.
- [68] Simoneit, B.R.T, et al., 1988, Origin of gases and condensates in the Guaymas Basin hydrothermal system (Gulf of California), Chem.geol.71,169-182.
- [69] 史训知, 1987, 煤成气的研究和发展, 煤成气地质研究, 石油工业出版社, 1-8.
- [70] 张士亚等, 1988, 利用甲、乙烷碳同位素判别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), 地质出版社.
- [71] 邵建军, 1988, 我国腐泥型和腐殖型天然气的碳同位素特征, 中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放研究实验室研究年报(1987), 科学出版社, 249-257.
- [72] 熊寿生等, 1984, 试论我国天然气多源成因作用与多种成气模式, 石油实验地质, 第6卷, 第3期.
- [73] 李国玉等, 1987, 中国气田图集, 石油工业出版社.
- [74] 王先彬, 1982, 地球深部来源的天然气, 科学通报, 第27卷, 第17期.
- [75] 裘松余, 1985, 松辽盆地南部万金塔二氧化碳气田的地质特征及其成因, 石油与天然气地质, 第6卷, 第4期.

[G e n e r a l I n f o r m a t i o n]

书名 = 我国天然气地球化学特征及其成因类型

作者 =

页数 = 109

SS号 = 0

出版日期 =