第 24 卷 第 1 期
2003 年 1 月

质 谱 学 报
Journal of Chinese Mass Spectrometry Society

Vol. 24 No. 1
Jan. 2003

四川盆地西部天然气碳同位素组成分析及应用

樊然学
(成都理工大学, 四川 成都 610059)

摘要: 测定了 14 种四川盆地西部南段平落坝气田和中段新场气田天然气样品的甲、乙烷碳同位素组成。这些样品的 $\delta^{13}C_1$ > -3.92‰, $C_{2+}/\sum C_n$ > 0.8%, 结果表明这两处气田的烃类气体是由沉积物有机质经热解作用生成的。由此两处气田的 $\delta^{13}C_1$、$\delta^{13}C_2$ 相对分馏值, 计算出气田的烃源岩生烃温度分别为 51～81 ℃、100～118 ℃; 并从两处气田各气藏的 $\delta^{13}C_1$、$\delta^{13}C_2$ 值同气藏深度的良好函数关系及其同位素分馏机理, 认识到平落坝气田和新场气田的烃类是从下伏烃源岩垂直向上迁移而聚集成藏的。

关键词: 质谱学; 碳同位素组成分析; 天然气; 四川盆地西部; 烃类
中图分类号: O 657.63; O 613.71　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 1004-2997(2003)01-257-04

四川盆地西部蕴藏着丰富的天然气资源, 区内有闻名遐迩的平落坝、新场、中坝等大中型工业气田, 还有孝泉、合兴场、大兴西、白马庙等众多很有开发远景的含气构造。这些气田与含气构造的天然气主要由甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、二氧化碳、氮、氢、氦、氩等气体组成。众所周知, 天然气中这些烃类的同位素组成是判识天然气的来源、成因类型、形成机制、二次迁移与聚集成藏的可靠地球化学示踪剂。

近几年来, 作者对上述气田及含气构造的天然气 C、He、Ar 等同位素进行了测试分析, 现仅就部分气田的碳同位素组成的分析及应用进行探讨。

1　样品位置与采样、分析方法

四川盆地西部是一个中新生代时期形成的山前盆地。它东邻龙泉山丘陵, 西靠龙门山高地, 北起绵阳, 南抵峨眉, 面积约 50 000 km^2。地质调查和钻探结果表明, 天然气的生烃源岩是上三叠统富含有机质的 1 200～4 000 m 厚黑色砂泥岩系, 储集岩是上三叠统部分岩段和侏罗系约 2 500 m 厚的红色砂泥岩系。

本工作分析样品是四川盆地西部中段的新场侏罗系气田和南段的平落坝上三叠统-中侏罗统气田不同深度气藏的天然气, 气藏埋藏深度 650～3 710 m。样品直接采集于这些气藏的钻井井头或气水分离器蒸汽气端, 采样前用井气对盛样钢瓶进行过反复冲洗, 以驱逐瓶内残留的气体与吸附气。样品的碳同位素组成用常规方法进行分析。其中, 大部分样品的甲烷、乙烷碳同位素组成在四川石油管理局勘探开发研究院应用 MAT-252 同位素质谱计进行测试, 它们的化学组成由四川石油管理局川西北矿区地质研究所进行分析和无偿提供测试结果; 部分样品的甲

收稿日期: 2002-09-24
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(49773188)
作者简介: 樊然学(1937～), 男(汉族), 贵州贵阳市人, 教授, 同位素地球化学专业
E-mail: frx@cdut.edu.cn

© 1994-2006 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

烷、乙烷碳同位素组成和化学组成在中国科学院兰州地质研究所气体地球化学国家重点实验室应用MAT-252同位素质谱计及MAT-271气体质谱计进行测试分析。样品的同位素比值测量精确度优于±0.01% (1 σ),化学组成测量精确度优于±0.1% (1 σ)。

2 结果与讨论

2.1 天然气化学成份和碳同位素组成

样品的天然气化学成份,甲烷、乙烷碳同位素组成(简写为 $\delta^{13}C_1$、$\delta^{13}C_2$)和钻井地质资料列于表1。对表1中天然气的含量作100%归一化处理。

表1 四川盆地西部气藏天然气的化学和同位素组成

Table 1 Chemical and isotope compositions of natural gas in the western Sichuan Basin

样品	平落坝气田										
	井号	地层时代	D_1/m	化学组成/%						同位素组成/‰	
				CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	N_2	CO_2	$\delta^{13}C_1$	$\delta^{13}C_2$
1	CX-136	J(U)	650	98.93	0.710 1	0.141 6	0.033 6	0.179 1	0.001 0	-3.486	-2.516
2	CX-134	J(U)	1 710	97.61	1.215 9	0.242 8	0.064 4	0.848 6	0.018 7	-3.281	n.d.
3	CX-129	J(M)	2 356	98.24	1.325 7	0.2 535	0.069 6	0.087 8	0.022 1	-3.303	-2.283
4	CX-152	J(M)	2 730	97.95	1.425 4	0.341 9	0.087 1	0.132 4	0.063 3	-3.272	-2.328
5	CX-135	J(L)	2 752	96.27	2.319 8	0.648 1	0.201 6	0.555 5	0.001 9	-3.272	-2.358
样品	新场气田										
	井号	地层时代	D_2/m	化学组成/%						同位素组成/‰	
				CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	N_2	CO_2	$\delta^{13}C_1$	$\delta^{13}C_2$
6	CS-2	J(M)	160 5	93.58	4.012 1	0.570 3	0.196 1	1.620 9	0.021 0	-3.921	-2.545
7	CS-1-1	J(M)	2 040	92.50	5.049 6	1.111 1	0.426 6	0.863 1	0.049 6	-3.825	-2.501
8	CS-1-2	T(U)	3 465	96.56	2.239 4	0.208 1	0.061 4	0.842 2	0.089 2	-3.431	-2.267
9	CS-1-3	T(U)	3 513	96.56	2.240 7	0.210 1	0.061 0	0.840 3	0.089 0	-3.382	-2.243
10	CS-10	T(U)	3 672	96.03	2.322 3	0.330 3	0.129 1	0.390 4	0.800 8	-3.370	-2.172
11	CS-6-1	T(U)	3 764	97.17	2.231 3	0.231 2	0.074 4	0.291 5	n.d.	-3.363	-2.199
12	CS-8	T(U)	3 594	96.47	1.991 1	0.240 1	0.085 0	0.480 3	0.730 4	-3.357	-2.164
13	CS-6	T(U)	365 0	96.09	2.351 8	0.310 2	0.113 1	0.370 3	0.760 6	-3.350	-2.170
14	CS-3	T(U)	3 710	96.43	1.961 2	0.240 1	0.080 0	0.540 3	0.750 5	-3.330	-2.166

注(Notes): J- 侏罗系; T- 三叠系; U- 上统; M- 中统; L- 下统; n.d. - 未测定

从表1看出,CH_4是所有样品天然气的主要组分,其体积百分含量(简称含量)高达93%～99%;C_2H_6、C_3H_8、C_4H_{10}具有可检测量,含量分别在0.03%～5.0%。其它烃类的含量甚微,因此将CH_4、C_2H_6、C_3H_8、C_4H_{10}四种成分统称为烃类(简写为$\sum C_n$),将C_2H_6、C_3H_8、C_4H_{10}三种成分称为重烃类(记为C_{2+})。甲烷、乙烷、丙烷、丁烷之间有着很好的含量相关性,其中,CH_4-C_2H_6、C_2H_6-C_3H_8、C_3H_8、C_4H_{10}和CH_4-C_{2+}三种成分含量的相关系数(r)分别为-0.980、0.842、0.989和-0.968。样品的非烃组份的含量很低,CO_2的含量为0.01%～0.8%,除个别气藏样品的N_2含量稍高(≥1.6%)外,所有样品中N_2的含量分布在0.1%～0.9%;N_2含量及(N_2+CO_2)含量和同CH_4含量有弱相关性,其相关系数r分别为-0.704和-0.666。

从表1还看出,在平落坝气田的各气藏中,最浅气藏(CS-2)的$\delta^{13}C_1$和$\delta^{13}C_2$值最轻,分别为-3.921%和-2.545%,最深气藏(CS-3)的$\delta^{13}C_1$和$\delta^{13}C_2$值为最重,分别为-3.330%和-2.166%;在新场气田的各气藏中,最浅气藏(CX-136)的$\delta^{13}C_1$和$\delta^{13}C_2$值最轻,为-3.486%和-2.516%),最深气藏(CX-135)的$\delta^{13}C_1$测量值最重(-3.272%)。两处气田的$\delta^{13}C_1$、$\delta^{13}C_2$值

© 1994-2006 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

均有随气藏埋藏深度增加而变重的趋势。

以上所有样品的化学成份和碳同位素组成分析结果表明, 四川盆地西部中段新场气田与南段平落坝气田虽然相距较远, 但它们的烃类组分却有着很好的含量相关关系, 并且其中的甲烷、乙烷碳同位素组成都有随深度变化而变化的趋势。这些特征可用来探讨两处气田中天然气的成因和聚集。

2 2　甲烷碳同位素组成与天然气成因

甲烷同系物是平落坝、新场气田天然气的最主要组分, 认识其成因对于该气田的勘探开发和远景评价有着重要的意义。甲烷碳同位素组成($\delta^{13}C_1$)和重烃(C_{2+})在烃类中所占比例($C_{2+}/\sum C_n$, 称湿度)是用于判识烃类成因的重要指标。通常, 由沉积物有机质经微生物菌解作用生成的烃类(主要是甲烷)的碳同位素组成最轻($\delta^{13}C_1 < -5\%$); 沉积物有机质受热力作用裂解生成的烃类的碳同位素组成较重($-5\% < \delta^{13}C_1 < -2\%$); 深源无机成因甲烷的碳同位素组成最重($\delta^{13}C_1 > -2\%$)。而生物成因的烃类气体湿度较小($C_{2+}/\sum C_n < 0.5\%$); 热解成因的烃类气体湿度较大($0.5\% < C_{2+}/\sum C_n < 30\%$)。从表 1 看出, 所有样品的 $\delta^{13}C_1 > -3.92\%$, $C_{2+}/\sum C_n > 0.8\%$, 因此平落坝气田和新场气田各气藏的烃类气体是由沉积物有机质经热解作用生成的。

2 3　甲、乙烷碳同位素组成与烃源岩成熟演化

所有样品的 $\delta^{13}C_1$、$\delta^{13}C_2$ 值之间存在相关性。其中, 平落坝气田各气藏和新场气田各气藏的 $\delta^{13}C1$、$\delta^{13}C_2$ 值分别有着很好的相关性, 示于图 1。其中, 平落坝气田的 $\delta^{13}C_2 = 0.652 \times \delta^{13}C_2 - 0.000\,94\%$ ($r = 0.988$), 新场气田的 $\delta^{13}C_2 = 0.889 \times \delta^{13}C_2 + 0.594\%$ ($r = 0.903$)。这两处气田的甲烷、乙烷碳同位素相对分馏值 $\triangle^{13}C_{2-1}$ ($\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_1$) 分别为 0.97%～1.02% 和 1.14%～1.38%。图中, 根据 James (1983) 的不同温度的甲烷、乙烷碳同位素分馏系数计算出这些 $\triangle^{13}C_{2-1}$ 值的相应温度(℃), 附在样品号的括号内。

平落坝、新场气田各气藏的 $\delta^{13}C_1$、$\delta^{13}C_2$ 值和 $\triangle^{13}C_{2-1}$ 温度值可直接反映其烃源岩成熟演化状况。从图 1 看出, 平落坝气田和新场气田的甲烷、乙烷在各自气田内是共生的, 平落坝气田的甲烷、乙烷共生温度是从 51～81 ℃, 新场气田的甲烷、乙烷共生温度在 100～118 ℃; 并看出, 两处气田的甲烷、乙烷碳同位素组成的演化特征虽

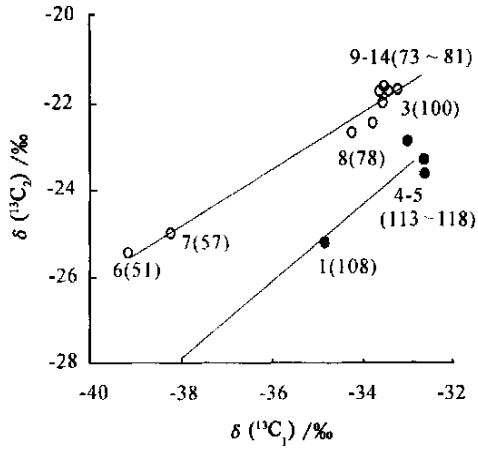


图 1　四川盆地西部甲烷、乙烷同位素组成关系图
(括号内数字为温度值, 根据 James 甲、乙烷碳同位素分馏系数计算)

Fig 1　Relationship between two isotope compositions in western Sichun Basin
(the figure in bracket is temperature value calculated according to fractionation coefficient of two carbon isotopes)

然不同, 但两者的 $\delta^{13}C_1$、$\delta^{13}C_2$ 值都分别随温度增大而升高、$\triangle^{13}C_{2-1}$ 值随温度增大而减小。此现象表明, 不同气田的甲烷、乙烷是分别在巨厚的上三叠统烃源岩的不同层段的不同演化阶段所形成的, 平落坝各气藏的甲烷、乙烷是由其烃源岩有机质在低温到中温阶段(或低成熟到成熟阶段)的热解产物, 新场气田各气藏的甲烷、乙烷是其烃源岩有机质在中温到高温阶段(或成熟到过成熟阶段)产生的。

2 4　天然气迁移和碳同位素组成变化

平落坝气田和新场气田的甲烷碳同位素组成分别同气藏的埋藏深度(D_1、D_2)有着很好的函数关系。在 $\delta^{13}C_1$-D 图中(示于图 2), 平落坝气田的 $D_1 = -357 \times \delta^{13}C_1 - 15\,651$ ($r = -0.996$); 新场气田的 $D_2 = -856 \times \delta^{13}C_1 - 30\,488$ ($r = -0.892$), 除 CX134 气藏外新场气田其余气藏的 $\delta^{13}C_1$-D_2 相关性系数高达 -0.999。两处气田的甲烷碳同位素组成均随气藏埋藏深度的减小(即离烃源岩越远)而变轻。这些现象证实, 每处气田的不同深度气藏的甲烷是分别从各自的烃源岩层段垂直向上迁移聚集的。在迁移过程中, 含 ^{12}C 核素的甲烷较富 ^{13}C 核素的甲烷迁移速度快, 迁移前锋甲烷的碳同位素组成越来越轻。图 2 还表明, 各气田的甲烷按各自的路径演化, 即

© 1994-2006 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

它们之间没有横向迁移混合。

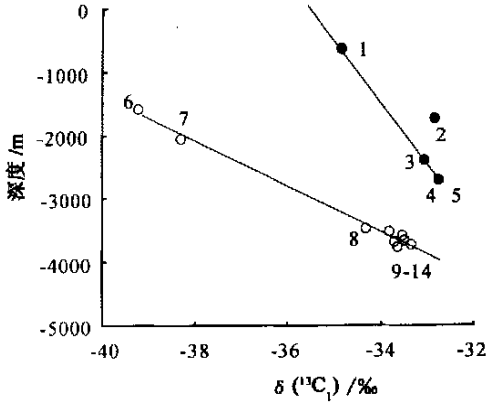


图 2 四川盆地西部甲烷碳同位素组成迁移变化

Fig. 2 Composition migration of methane carbon isotope in Western Sichuan Basin

平落坝气田和新场气田各气藏的 $\delta^{13}C_2$、D 值也具有类似图 2 的函数关系，平落坝气田的线性回归方程为 $D_1 = -534 \times \delta^{13}C_2 - 15\,341$ ($r = -0.982$)，两处气田(共有)的线性回归方程为 $D_2 = -645 \times \delta^{13}C_2 - 17\,719$ ($r = -0.921$)。这些特征揭示，不同气田的乙烷等重烃气体是同甲烷一道由不同的烃源岩层段形成的，并一道从各自气藏下面的烃源岩层段垂直向上迁移，以及一道在迁移过程中发生碳同位素分馏而组成越变越轻。

3 小 结

从以上四川盆地西部天然气碳同位素组成的测试及其特征分析，可看出碳同位素对于探索沉积盆地的天然气成因机制及其时空分布规律是十分有用的示踪剂。

参考文献:

[1] Fan Ranxue. Origin and Migration of Natural Gases in the Central Segment of Western Sichuan Depression: Evidence From Carbon Isotope Geochemistry[J]. Progress in Natural Science, 2000, 10(1): 47～53.

[2] James A T. Correlation of Natural Gas by Using Carbon Isotopic Distribution Between Hydrocarbon Components[J]. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 1983, 67: 1 176～1 191.

Analysis and Application of Carbon Isotopic Composition of Natural Gases in the Western Sichuan Basin

FAN Ran-xue

(*Chengdu University of Technology, Chengdu* 610059, *China*)

Abstract: The carbon isotopic compositions of methane and ethane have been determined in 14 gas samples taken from the Pingluoba and Xinchang gas fields in the Western Sichuan Basin. The $\delta^{13}C_1$ and $C_{2+}/\sum C_n$ values of the samples are higher than -3.92% and 0.8%, respectively. The results indicate that hydrocarbons of the both gas-fields entirely are generated from sedimentary organic matter during thermal cracking. The calculated hydrocarbon formation temperatures based on the fractionation values between $\delta^{13}C_2$ and $\delta^{13}C_1$ of the gas fields are 51～81 ℃ and 100～118 ℃, respectively. All $\delta^{13}C_1$ and $\delta^{13}C_2$ values of these gas fields display as a well function of depth, and results suggest that the hydrocarbons of Pingluoba and Xinchang gas fields have migrated vertically from deeply buried source rocks through sedimentary layers, and entered into overlying reservoirs.

Key words: mass spectrometry; analysis of carbon isotope compositions; natural gases; western Sichuan Basin; hydrocarbon

© 1994-2006 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net