

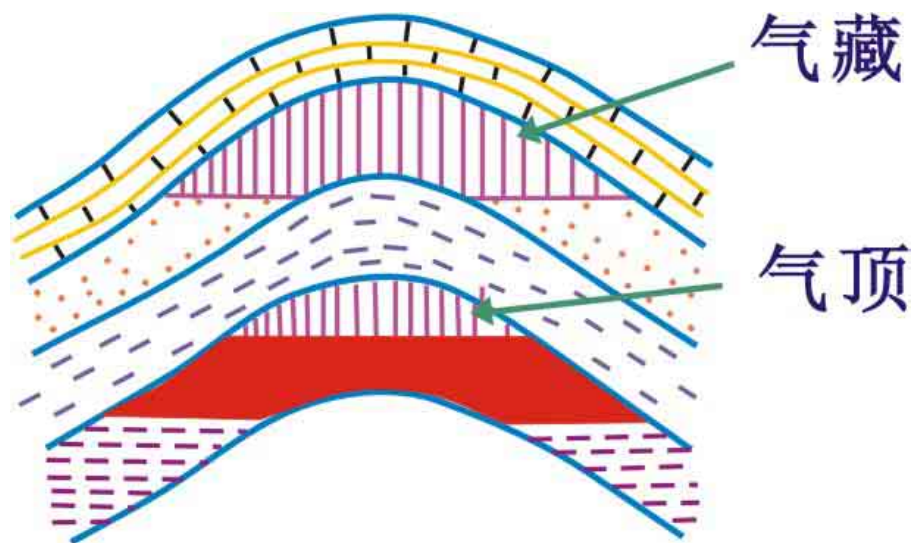
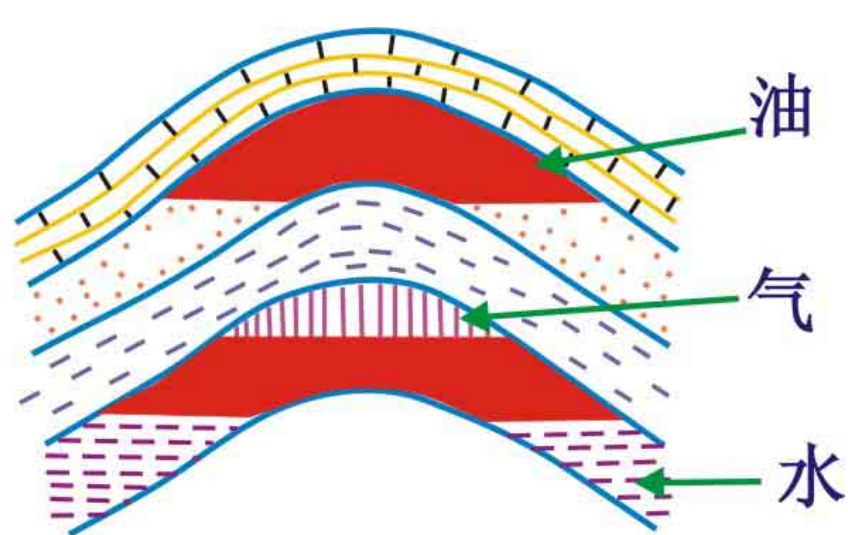
# 石油与天然气地质学



## 第一章 油气藏中的流体



一个油气藏中的流体包括油、气、水。纯气藏中的流体只有气和水。这些流体存在于储集层的孔隙裂缝中，在圈闭范围内按重力分异，气居顶部，油居中，水在下面。三者以一定的关系共存于储集层的孔隙系统中。





## 第一章 油气藏中的流体

### 教学重点：

重点是石油的组成和特征，天然气的产出类型，油田水的类型。

### 思考与练习题：

- 1、石油的概念及其组成？
- 2、天然气的概念及其产出状态是什么？
- 3、油田水的类型及其油气藏的关系？
- 4、什么是同位素，碳同位素和氢同位素的作用



# 第一章 油气藏中的流体

## Liquid of hydrocarbon reservoir

- 一、石油的成分和性质
- 二、天然气的成分和性质
- 三、油田水的成分和性质
- 四、油气中的碳氢稳定同位素



# 一、石油的成分和性质

- (一) 石油的概念
- (二) 石油化学成分
  - 1、石油的元素组成
  - 2、石油的馏分、组分与化合物组成
  - 3、石油的化合物及特征 (本节重点)
- (三) 石油的物理性质
- (四) 石油的分类



## 一、石油的成分及性质

### （一）石油（或原油Crude oil）的概念

一种存在于地下岩石孔隙介质中的由各种碳氧化合物与杂质组成，呈液态和稠态的油脂状天然可燃有机矿产。 “ 混合物 ”



# 一、石油的成分和性质

## ● (一) 石油的概念

## ● (二) 石油化学成分

### ■ 1、石油的元素组成

### ■ 2、石油的馏分、组分与化合物组成

### ■ 3、石油的化合物及特征 (本节重点)

## ● (三) 石油的物理性质

## ● (四) 石油的分类

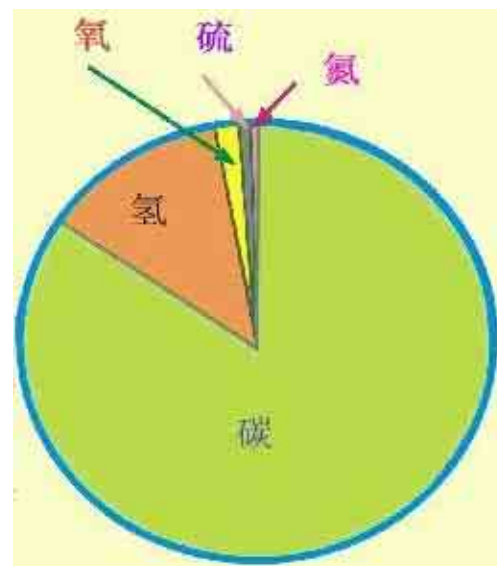


## 1、石油的元素组成 (element composition)

石油没有确定的元素组成，但主要由5种元素组成，即**碳**(Carbon)、**氢**(hydrogen)、**硫**(sulfur)、**氮**(Nitrogen)、**氧**(Oxygen)。尤其是**碳**、**氢**两元素在石油中一般占95~99%，平均为97.5%。除上述五种元素外，在石油中还发现其他微量元素，构成了石油的**灰分**。

**碳、氢主要以烃类化合物的形式存在，构成了石油的主体。而O、S、N常存在于含杂原子的化合物中，主要是重馏分。**

{	硫 < 1% : 低硫原油	{	氮 < 0.25% : 贫氮原油
	硫 > 1% : 高硫原油		氮 > 0.25% : 高氮原油







## 1、石油的元素组成 ( Elemental composition )

石油已发现33种微量元素，按其含量多少和常见程度列举如下：铁(Fe)、钙(Ca)、镁(Mg)、硅(Si)、铝(Al)、钒(V)、镍(Ni)、铜(Cu)、锑(Sb)、锰(Mn)、锶(Sr)、钡(Ba)、硼(B)、钴(Co)、锌(Zn)、钼(Mo)、铅(Pb)、锡(Sn)、钠(Na)、钾(K)、磷(P)、锂(Li)、氯(Cl)、铋(Bi)、铍(Be)、锗(Ge)、银(Ag)、砷(As)、镓(Ga)、金(Au)、钛(Ti)、铬(Cr)、镉(Cd)。构成了石油的灰分。

石油灰分中的V、Ni含量及其比值 ( $V/Ni$ ) 已被用来确定生油岩相、油源对比以及研究油气运移等问题。



# 一、石油的成分和性质

- (一) 石油的概念
- (二) 石油化学成分
  - 1、石油的元素组成
  - 2、石油的馏分、组分与化合物组成
  - 3、石油的化合物及特征 (本节重点)
- (三) 石油的物理性质
- (四) 石油的分类



## 2、石油的馏分、组分与化合物组成

### (1) 石油的馏分组成 (Fractional composition)

**石油的馏分**：是利用组成石油的化合物具有不同沸点的特性，加热蒸馏，将石油切割不同沸点范围（即馏程）的若干部分，每一部分就是一个馏分。

#### 石油的馏分组成

馏分	轻 馏 分		中 馏 分			重 馏 分	
	石油气	汽油	煤油	柴油	重瓦斯油	润滑油	渣油
温度(℃)	<35	35-190	190-260	260-320	320-360	360-530	>530 (500)



## 2、石油的馏分、组分与化合物组成

### (2) 石油的组分组成(Constituent composition)

石油化合物的不同组分对**有机溶剂**和**吸附剂**具有选择性溶解和吸附性能，选用不同有机溶剂和吸附剂，将石油分成若干部分，每一部分就是一个组分，分别为**油质**、**苯胶质**、**洒精苯胶质**及**沥青质**。

**油质**：能溶解于中性有机溶剂，不被硅胶所吸附，浅黄色粘性油状物。

**苯胶质**：能溶解于中性有机溶剂，被硅胶所吸附，主要溶于苯，属暗色的油状物。

**洒精苯胶质**：溶于酒精和苯，同时也被苯所吸附。

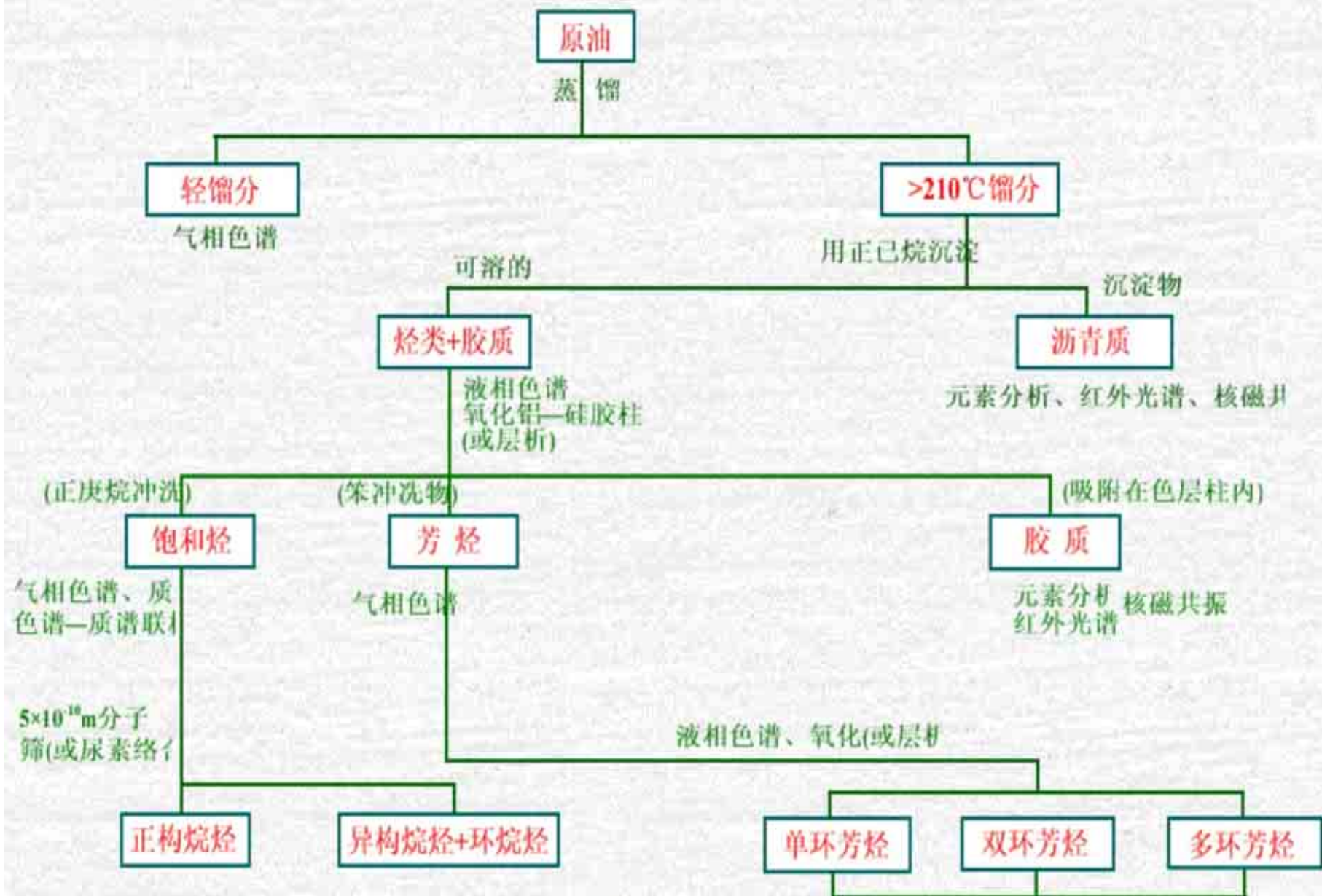
**沥青质**：用石油醚分离，得到一种不溶于石油醚的物质暗黑色-黑色沥青状无定形的固体。



## 2、石油的馏分、组分与化合物组成

### (3) 石油的化合物组成(chemical compound)

在近代实验室中，用液相色谱可将石油划分为**饱和烃**、**芳烃**、**非烃及沥青质**。

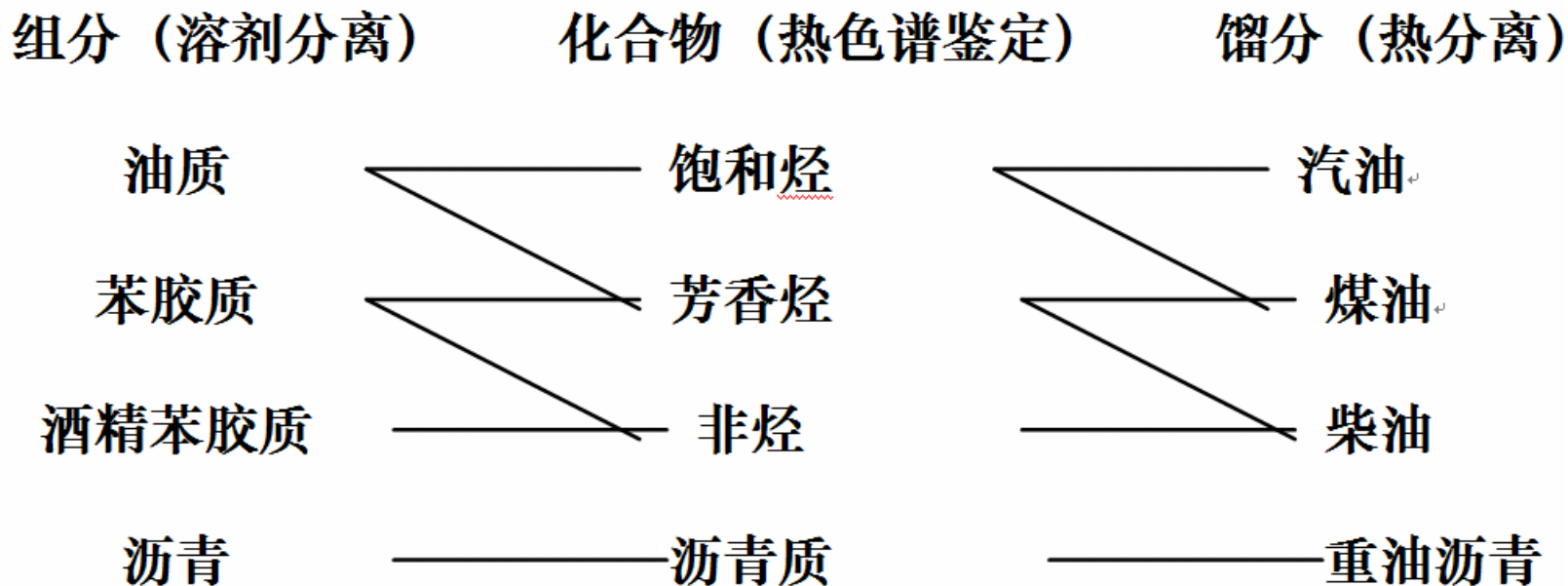




## 2、石油的馏分、组分与化合物组成

### (4) 三者的关系

石油的组分、化合物和馏分的大致对应关系如下：





# 一、石油的成分和性质

- (一) 石油的概念
- (二) 石油化学成分
  - 1、石油的元素组成
  - 2、石油的馏分、组分与化合物组成
  - 3、石油的化合物及特征 (本节重点)
- (三) 石油的物理性质
- (四) 石油的分类





## 3、石油的化合物及特征（本节重点）

石油中的化合物分为两类：烃类化合物和非烃化合物

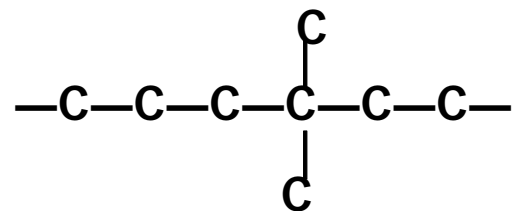
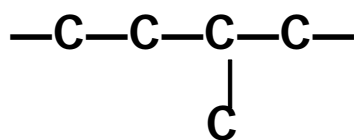


## 3、石油的化合物及特征（本节重点）

### 烃类化合物（hydrocarbon compound）

#### （1）烷烃

正构烷烃  
异构烷烃



#### （2）环烷烃

#### （3）芳香烃



## ( 1 ) 正构烷烃(normal paraffin hydrocarbon)

属饱和烃，在常温常压下，1 ~ 4个碳原子 (C1 ~ C4) 的烷烃为气态，5 ~ 16个碳原子 (C5 ~ C16) 的烷烃为液态，17个碳原子以上 (C17 + ) 的高分子烷烃皆呈固态。

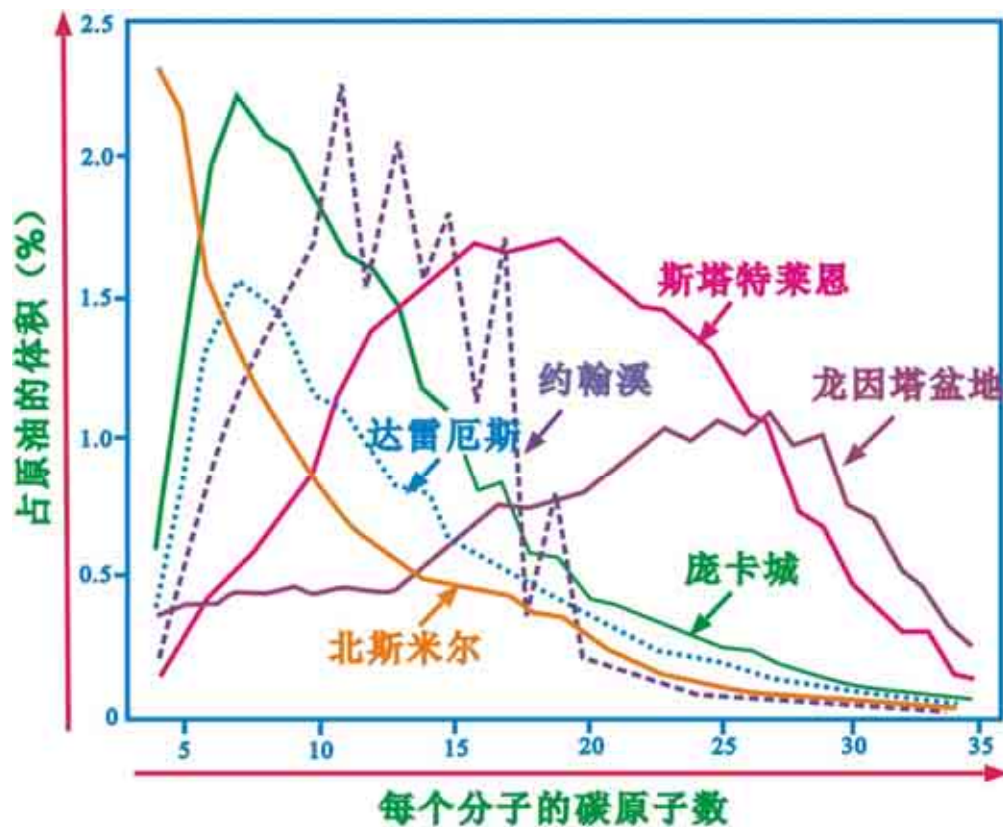
石油中已鉴定出的正烷烃有C1 ~ C45，个别报导曾提及见到C60正烷烃，但大部分正烷烃碳数 C35。石油中多数占15.5% ( 体积 )，轻质石油可达30%以上，而重质石油可小于15%。在石油中含量主要取决于：生成石油的原始有机质的类型 原油的成熟度



## (1) 正构烷烃(normal paraffin hydrocarbon)

在石油中，不同碳原子数正烷烃相对含量呈一条连续的分布曲线，称为正烷烃分布曲线。

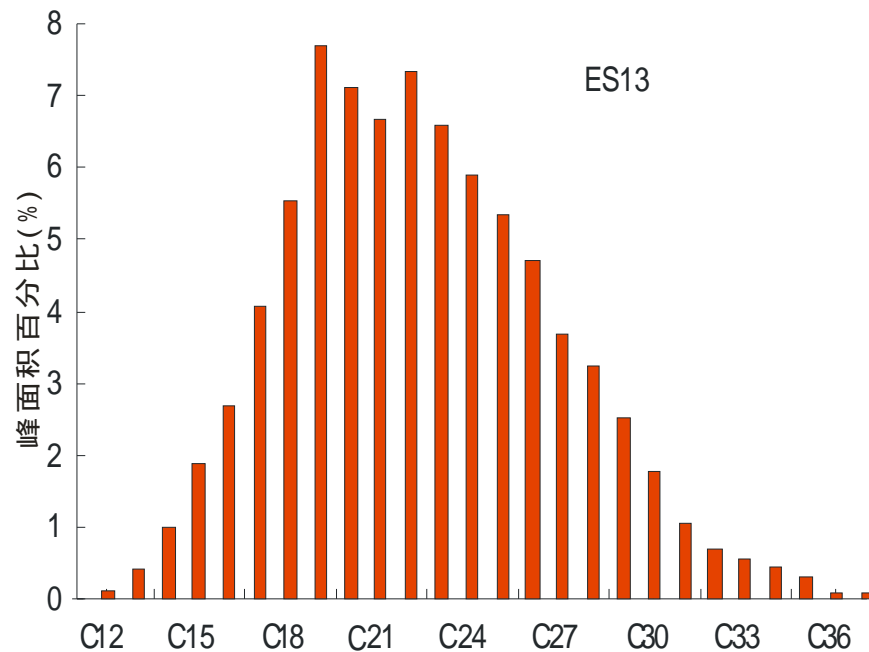
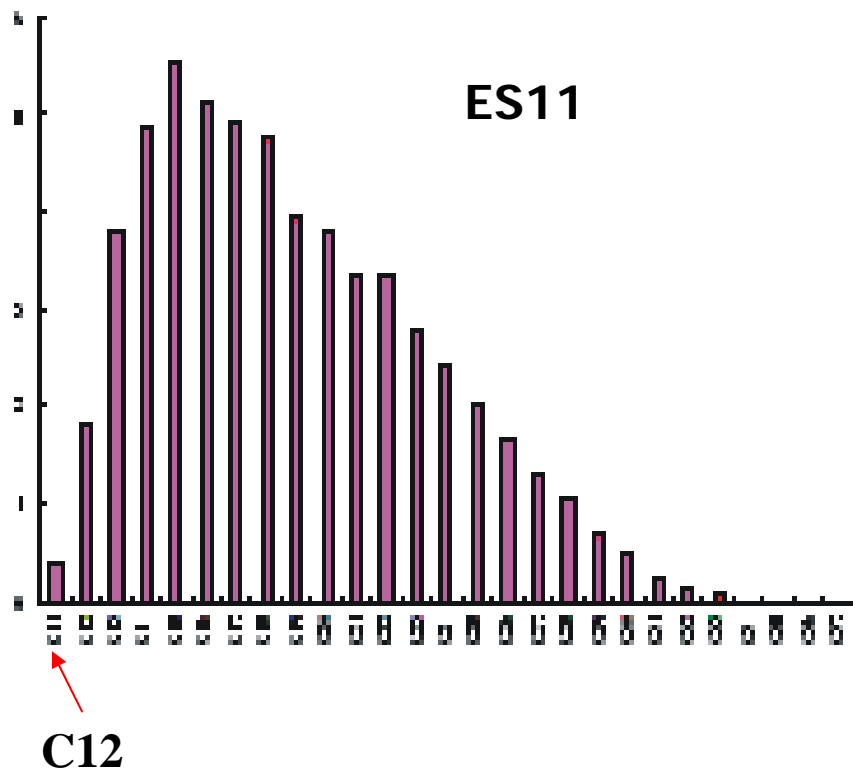
正烷烃分布曲线的应用：判断成油原始有机质类型、有机质成熟度、油源对比。



不同类型石油的正构烷烃分布曲线



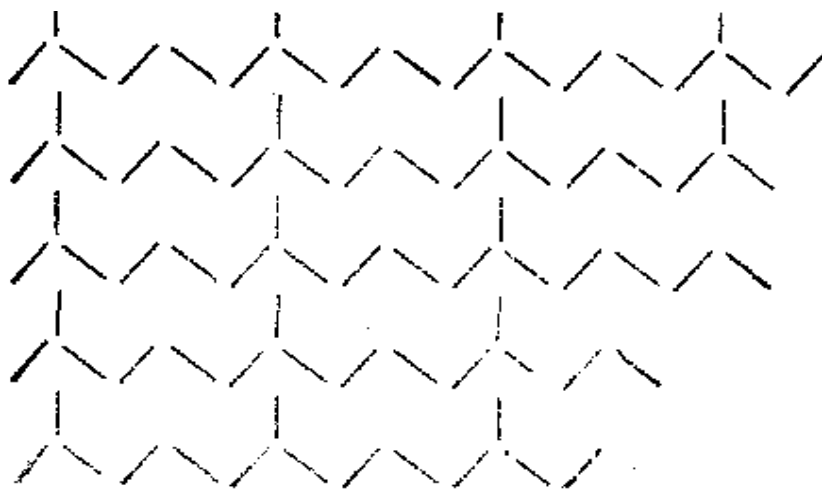
## ES11、ES13井原油正构烷烃碳数分布特征





## (2) 异构烷烃 (Isoalkane)

以**异戊间二烯烷烃**最重要，研究和应用最多的是植烷和姥  
鲛烷，来源于植物的叶绿素的侧链——**植醇或色素**，为生物  
标志化合物。常用于**油源对比**和**沉积环境**研究。



2, 6, 10, 14-四甲基十六烷 (植烷)

2, 6, 10, 14-四甲基十五烷 (姥鲛烷)

2, 6, 10-三甲基十五烷 (降姥鲛烷)

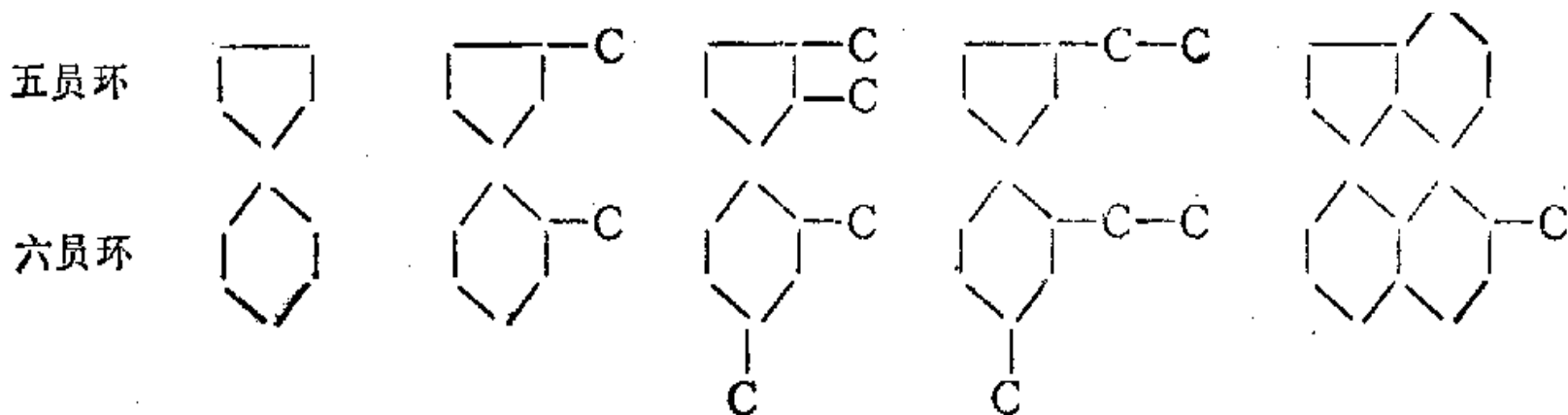
2, 6, 10-三甲基十三烷 (异十六烷)

2, 6, 10-三甲基十二烷 (法呢烷)



## (3) 环烷烃

石油中的环烷烃多为**五员环**或**六员环**。随着成熟度的增高，由多环向单、双环转化，一般，单、双环占环烷烃的50—55%；三环占环烷烃的20%；



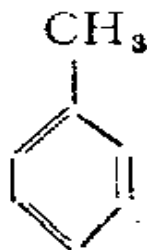


## (4) 芳香烃

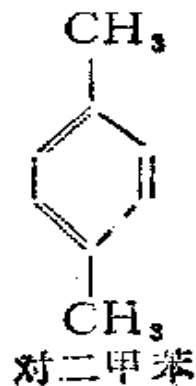
芳香烃包括苯及其同系物，有多环芳香烃和稠环芳香烃



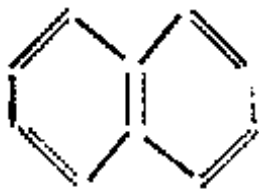
苯



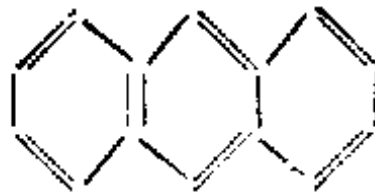
甲苯



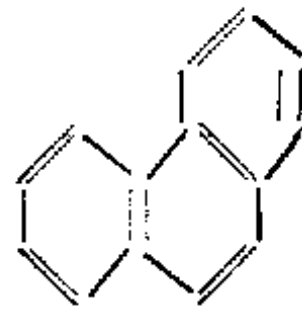
对二甲苯



萘



蒽



菲





上述三种烃类在世界石油烃组成中所占的比例（%）

烃类名称	范围	通常范围	平均含量
烷烃	0 ~ 70	5 ~ 55	30
环烷烃	20 ~ 80	25 ~ 75	46
芳香烃	5 ~ 60	10 ~ 40	24



## 2、非烃化合物

非烃化合物主要包括含硫化合物、含氮化合物和含氧化合物

### ( 1 ) 含硫化合物：

主要有硫醇 ( $\text{—SH}$ )、硫化物 ( $\text{—S—}$ ) (包括硫醚  $\text{R—S—R}$ 、环硫醚)、二硫化物 ( $\text{—S—S—}$ ) 以及噻吩衍生物。



## 2、非烃化合物

### ( 2 ) 含氮化合物

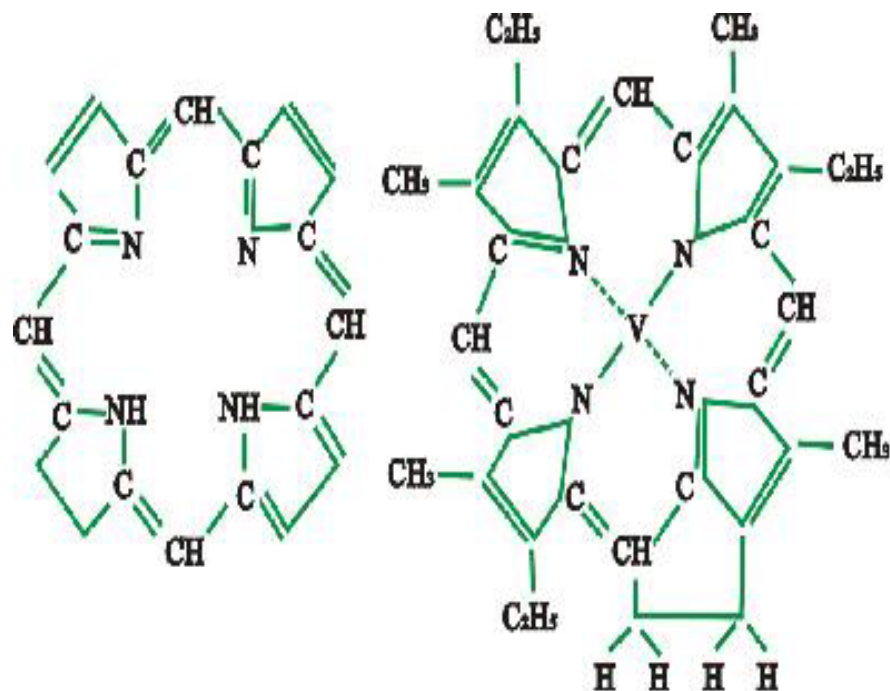
可分为**碱性**和**中性**两大类。碱性含氮化合物主要是**吡啶**、**喹啉**、**异喹啉**及**吡啶的同系物**。中性含氮化合物有**吡咯**、**吲哚**、**咔唑**的同系物及**酰胺**等。

原油中含有具有重要意义的中性含氮化合物为**卟啉化合物**，它是石油有机成因的重要生物标志物。



卟啉是以4个吡咯环为基本结构，由4个次甲基（ $-\text{CH} =$ ）桥键连接的**含氮化合物**。在石油中卟啉常与金属V、Ni络合形成**有机络合物**，它比较稳定，易保存，具有极强的吸光性和荧光性。

**卟啉**本身在高温或氧化条件下易分解，说明石油是在温度不高、还原环境下形成，卟啉**还易被粘土吸附**，可应用于油气运移研究。



**卟啉和钒卟啉的结构式**



## 2、非烃化合物

### ( 3 ) 含氧化合物

主要有酸性和中性两大类。酸性含氧化合物中有**环烷酸**、**脂肪酸**及**酚**，总称**石油酸**；中性含氧化合物有**醛**、**酮**等，其含量较少。



# 一、石油的成分和性质

- (一) 石油的概念
- (二) 石油化学成分
  - 1、石油的元素组成
  - 2、石油的馏分、组分与化合物组成
  - 3、石油的化合物及特征 (本节重点)
- (三) 石油的物理性质
- (四) 石油的分类



## (三) 石油的物理性质

**颜色：**从白色、淡黄、黄褐、深褐、墨绿色至黑色。

**比重：**是指一大气压下，20℃石油与4℃纯水单位体积的重量比，用 $d_4^{20}$ 表示。一般介于0.75～0.98之间。通常把比重大于0.90的称为重质石油；小于0.90的称为轻质石油。美国通常用API度、西欧用波美度来表示石油的比重。

关系如下：

$API = 141.5 / 15.5C \text{时比重}$

$-131.5$

$波美度 = 140 / 15.5C \text{时比重}$

$-130$

15.5℃时的比重	波美度	API度	15.5℃时的比重	波美度	API度
1.00	10.0	10	0.8485	35.0	35.3
0.9655	15.0	15.1	0.8325	40.0	40.3
0.9333	20.0	20.1	0.8000	45.0	45.4
0.9032	25.0	25.2	0.7778	50.0	50.4
0.8750	30.0	30.2			



**石油的粘度**：代表石油流动时分子之间相对运动所引起的内摩擦力大小。有**动力粘度**，又称绝对粘度，用SI表示，单位为帕斯卡秒 (Pa.s)。 动力粘度 / 同温下密度称为**运动粘度**，其单位称二次方米每秒( $\text{m}^2/\text{s}$ )，不同温度下的运动粘度用 $V_t$ 表示。

**相对粘度**又称恩氏粘度，是在恩氏粘度计中200ml原油与20 同体积蒸馏水流出时间的比值。常用 $E_t$ 表示。

石油颜色深浅和比重、粘度的大小主要取决于石油的化学组成，胶质、沥青质含量愈高，颜色愈深，比重愈大，粘度增加。





**荧光性：**石油在紫外光照射下可产生延缓时间不足 $10^{-7}$ 秒的发光现象，称为荧光性。石油中的多环芳烃和非烃具有荧光性。荧光色随不饱和烃的浓度及分子量增加而加深。轻质石油显浅蓝色，胶质较多显绿黄色，沥青质为褐色。

**旋光性：**石油能将偏振光的振动面旋转一定角度的能力。石油的旋光性与含有结构不对称的生物成因标志物有关，因此旋光性常作为石油有机成因的证据。

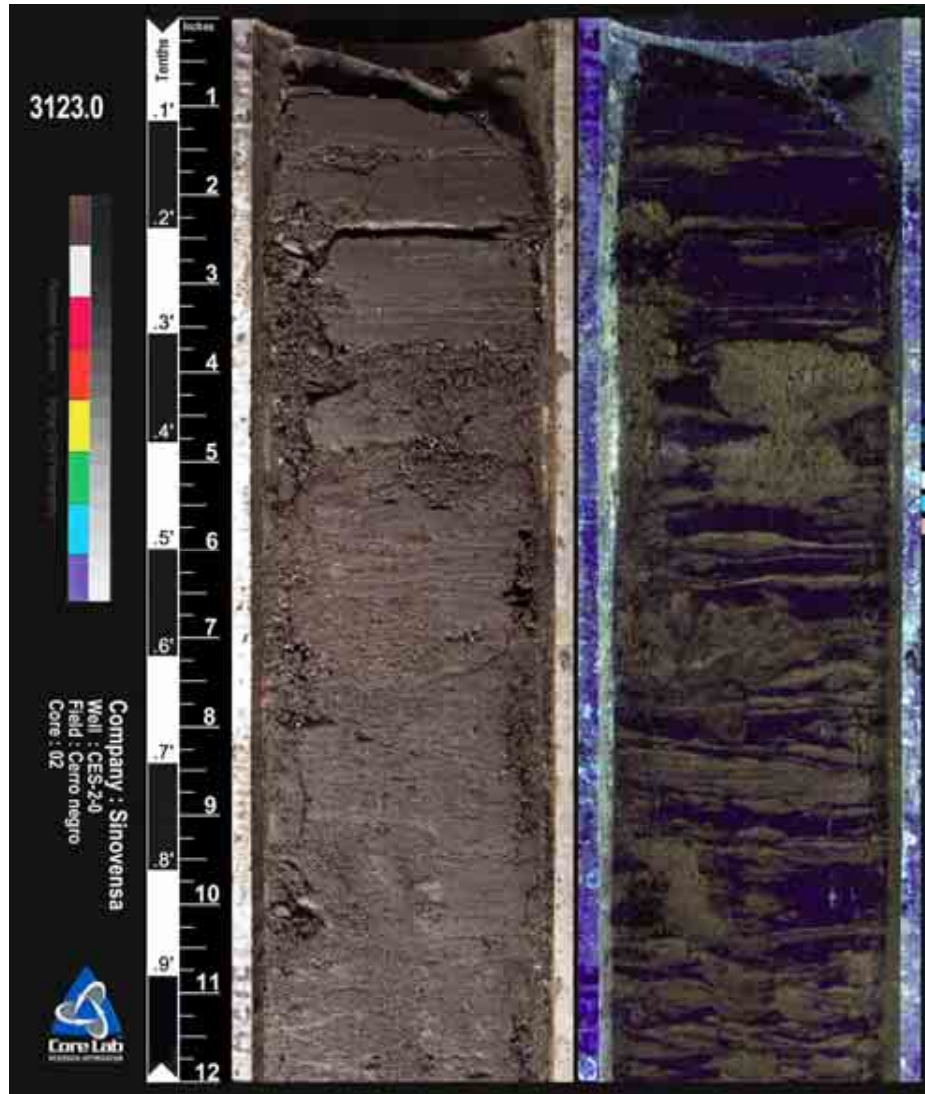
**溶解性：**石油难溶于水，但却易溶于多种有机溶剂。

**凝固和液化：**石油凝固和液化的温度范围是随其组成而变化的，无固定数值。凝固点：原油失去流动能力的最高温度称为凝固点。含高分子的烃越多，凝固点越高。

**导电性：**石油是不良导体，在地下属高电阻。



# 石油与天然气地质学





# 一、石油的成分和性质

- (一) 石油的概念
- (二) 石油化学成分
  - 1、石油的元素组成
  - 2、石油的馏分、组分与化合物组成
  - 3、石油的化合物及特征 (本节重点)
- (三) 石油的物理性质
- (四) 石油的分类

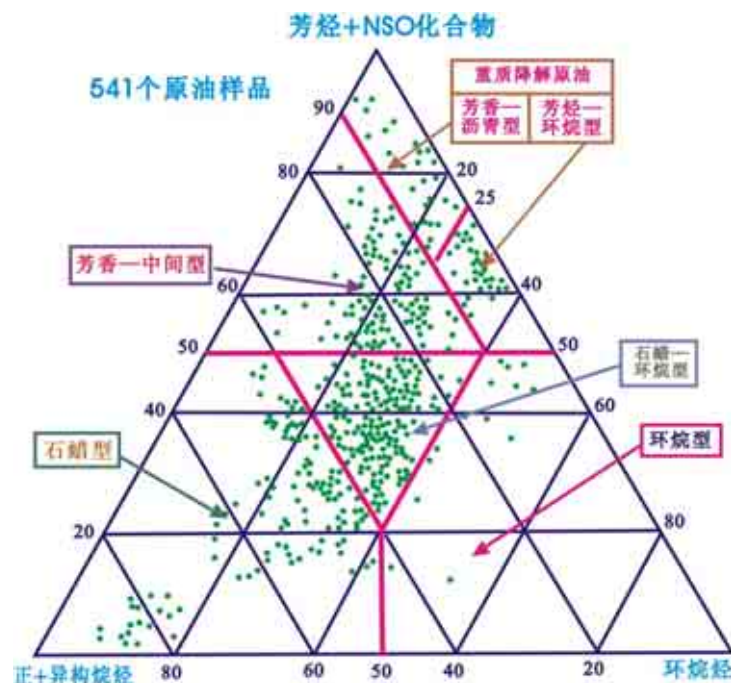


## (四) 石油的分类

Tissot和Welte(1978)提出的三角分类法，该方案中的原油组成数据是指沸点 > 210 的馏分分析数据。

该分类采用三角图解，以**烷烃**、**环烷烃**、**芳烃 + N、S、O化合物**作为三角图解的三个端元。

分为：石蜡型、环烷型、石蜡环烷型、芳香—中间型、芳香—环烷型和芳香—沥青型六种类型。



石油类型的三角图解

根据统计出现的频数，大多数正常石油属于**芳香—中间型**、**石蜡—环烷型**和**石蜡型**；而若以石油的产储量大小论，则**芳香—沥青型**最重要，其次是**芳香—环烷型**和**芳香—中间型**



## (六) 海、陆相石油的基本区别

内容	海相石油	陆相石油
石油类型	芳香—中间型、石蜡—环烷型为主	以石蜡型为主，部分为石蜡—环烷型
石蜡含量	低（ $< 5\%$ ）	高（普遍 $> 5\%$ ）
硫含量	高	低
微量元素	V、Ni 含量高，且 $V/Ni > 1$	V、Ni 含量低，且 $V/Ni < 1$
C 同位素	$^{13}C > -27\text{‰}$	$^{13}C < -29\text{‰}$

三高一低



# 第一章 油气藏中的流体

## Liquid of hydrocarbon reservoir

- 一、石油的成分和性质
- 二、天然气的成分和性质
- 三、油田水的成分和性质
- 四、油气中的碳氢稳定同位素





## 二、天然气的成分和性质

- (一) 天然气的概念
- (二) 天然气的产出状态
- (三) 天然气的化学组成
- (四) 天然气的物理性质



## （一）天然气（Natural Gas）的概念

天然气：广义上指岩石圈中存在的一切天然生成的气体。

石油地质中研究的主要是沉积圈中以烃类为主的天然气。





## （二）天然气的产出类型

按天然气的成因可分为**有机成因气**和**无机成因气**

按天然气存在的相态可以分为**游离气**、**溶解气**、**吸附气**和**固态气水化合物**

依天然气分布特征可分为**聚集型**和**分散型**

依天然气与石油产出的关系分为**伴生气**和**非伴生气**

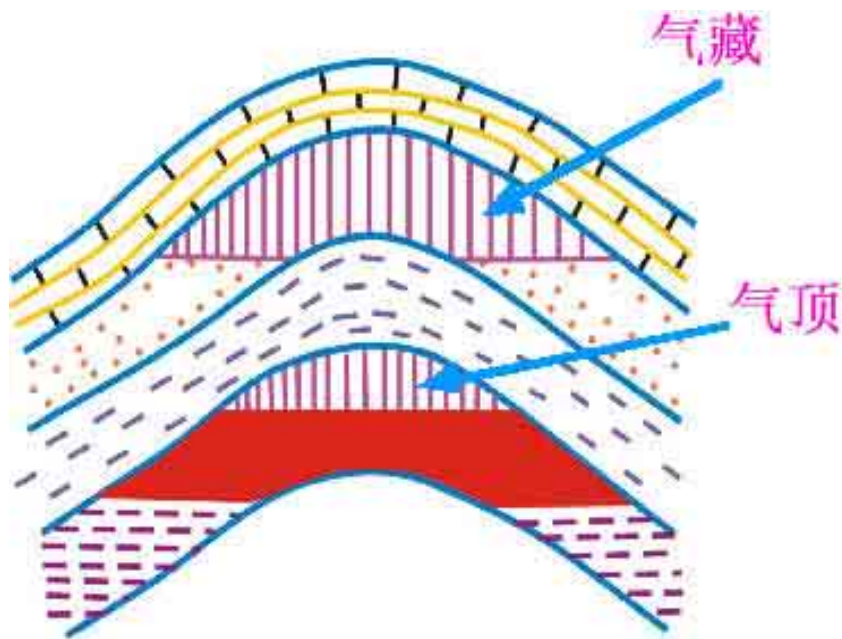
按照天然气的成分可分为**烃类气体**和**非烃类气体**



## 1、聚集性天然气

**(1) 气顶气：**与石油共存于油气藏中呈游离气顶状态产出的天然气。以烃类为主，除大量的甲烷外，还有重烃气体和轻组分的液态烃，少量氮气和二氧化碳

**(2) 气藏气：**单独聚集的天然气。可分为干气气藏和湿气气藏。



油气藏中油、气、水分布示意图



**干气气藏**：甲烷含量大于95%，重烃气体含量少，采到地表也是气体。

**湿气气藏**：含较多的甲烷，还有乙、丙、丁烷液态烃，还溶解了戊、己烷等，重烃含量大于5%，采到地表除含较多气体外，还凝结出许多液态气体。

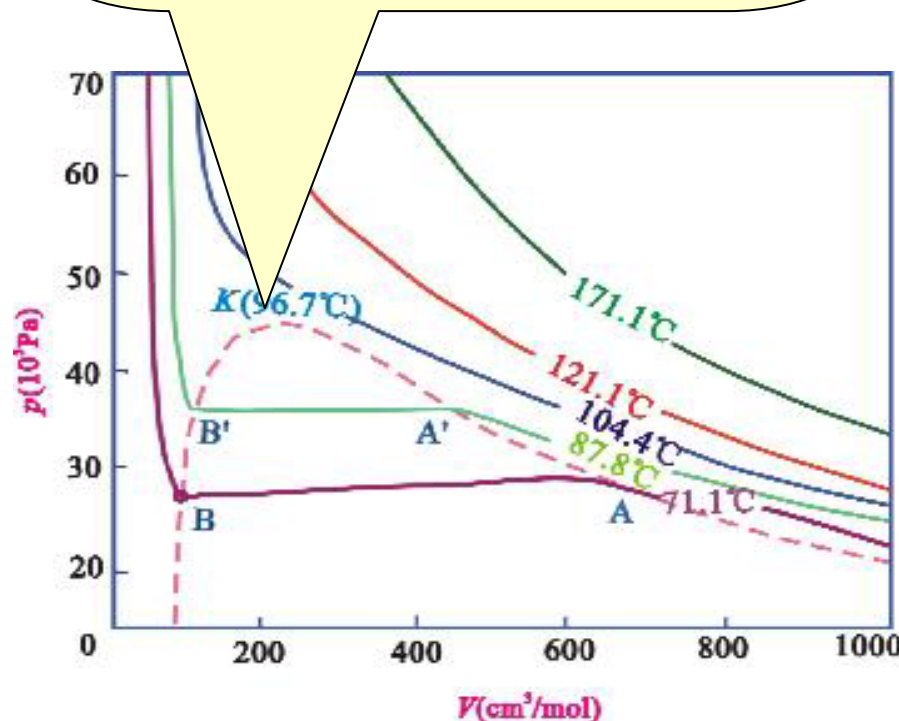


**(3) 凝析气**：当地下温度、压力**逆蒸发**而形成的气体。开采出来后按照**逆凝**结规律而逆凝为轻质油

**凝析气藏的形成**：

**烃类纯物质的相态**：温度一定，随压力增加，体积缩小，达露点A后，压力不变而体积继续缩小，直到泡点B后，压力增大体积变化甚微，露点A为开始液化的点，泡点B为完全液化的点，A-B为气液两相共存区段，其对应的压力为饱和蒸汽压，大小取决与温度，温度升高，A-B线段逐渐缩小，直到临界点K。

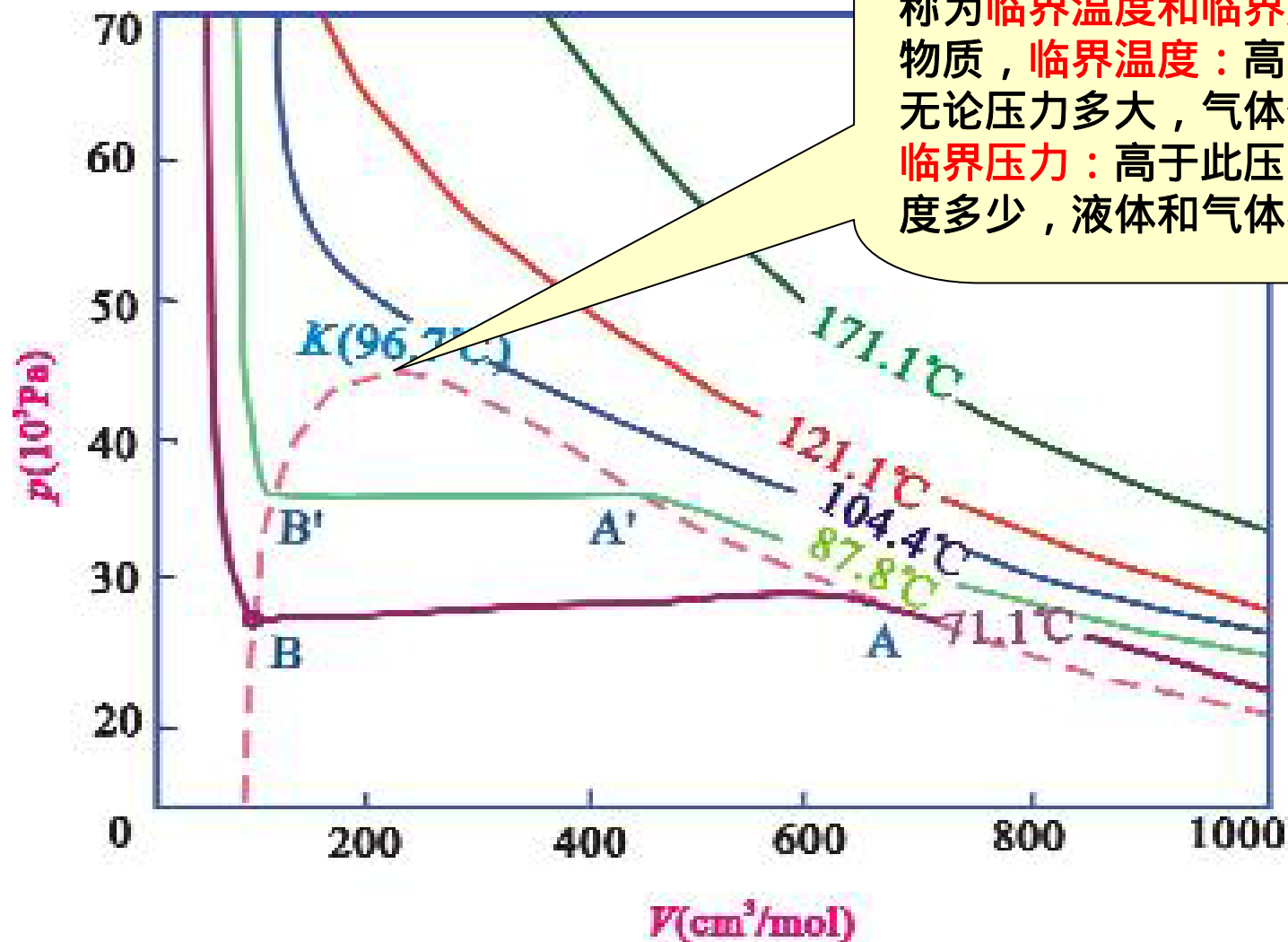
临界点K所对应的温度和压力称为**临界温度和临界压力**。对于纯物质，**临界温度**：高于该温度时，无论压力多大，气体仍不可液化。**临界压力**：高于此压力时，无论温度多少，液体和气体不会共存。



丙烷两相系统等温的压力—体积关系

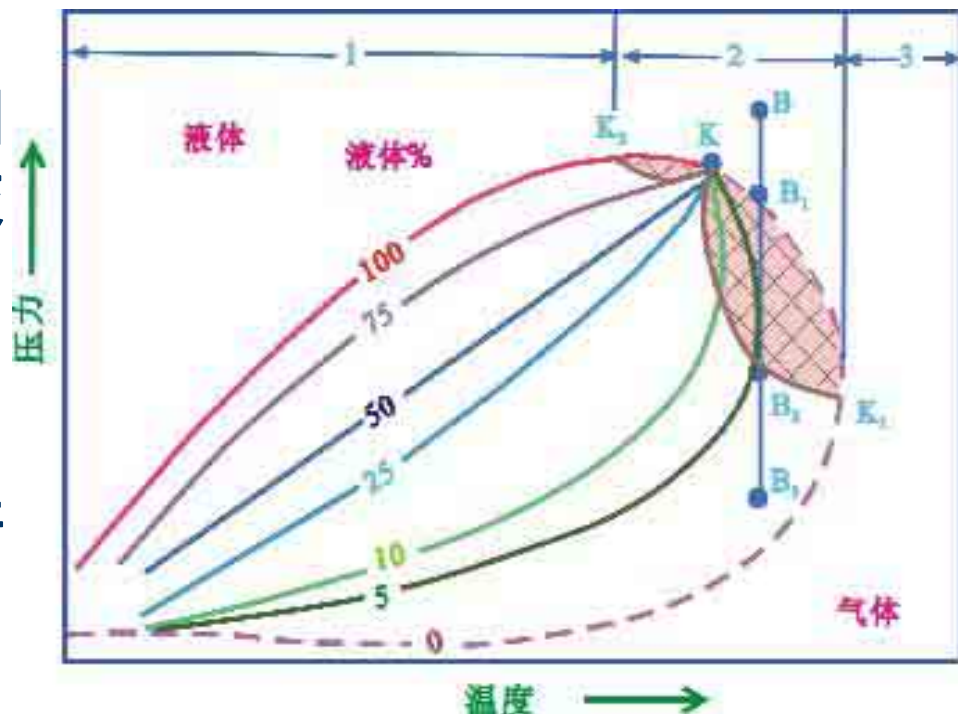


# 石油与天然气地质学





**多组分烃类相态：**多组分烃类物系相态图与烃类纯物质的相态图不同，其露点线和泡点线交汇于临界点K，所围区域为气液两相共存区，临界凝析压力点 $K_2$ 和临界凝析温度点 $K_1$ 之间为逆凝析区，在该区内，低压条件下（ $B_3$ ）为气态，压力增大到（ $B_2$ ）后，压力增大液相反而减小，到 $B_1$ 点则完全气化，这与正常蒸发概念完全相反，称为**逆蒸发**，相反的过程称为**逆凝结**，凝析气（油）藏的形成正是**逆蒸发（逆凝结）**相态转变的结果。



多组分烃类物系相态图

临界凝析温度点 $K_1$ ：多组分相态中，不管压力多大，凡高于此温度便不能形成液体。

临界凝析压力点 $K_2$ ：多组分相态中，不管温度高低，凡高于此压力便不能形成气体。



## 2、分散性天然气

(1) 油内溶解气：溶解于石油中的天然气。

(2) 水内溶解气：溶解于水中的天然气。

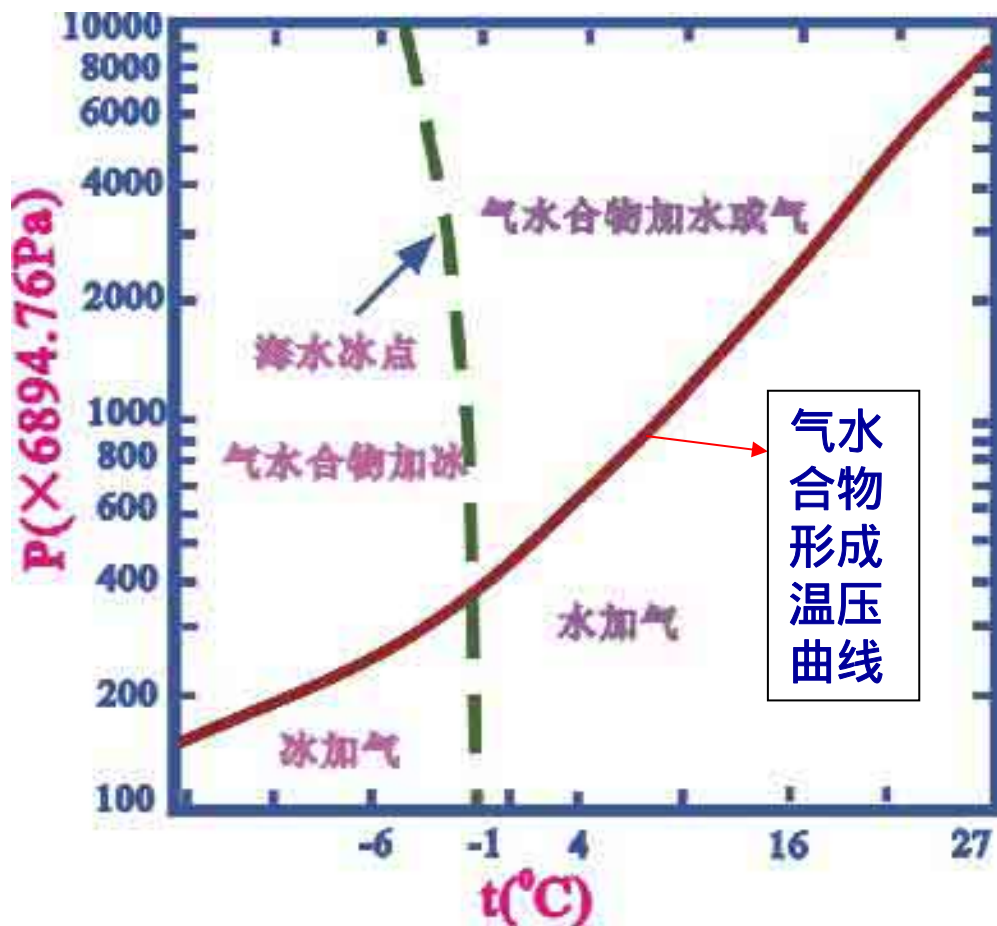
(3) 煤层气：煤层中所含的吸附和游离状态的天然气。

(4) 固态气水合物：是在冰点附近的特殊温度和压力条件下形成的固态结晶化合物。主要分布在冻土、极地和深海沉积物分布区。





**固态气水合物**是在温度高于水本身的固化温度的时候，天然气和水结合而形成的一种固态。气体分子和水分子的数目是固定的，一个甲烷分子需要5.75个水分子，一个乙烷分子需要7.66个水分子，一个丙烷或丁烷分子需要17个水分子。



海水与甲烷形成气水合物的相图





## 二、天然气的成分和性质

- (一) 天然气的概念
- (二) 天然气的产出状态
- (三) 天然气的化学组成
- (四) 天然气的物理性质



## (三) 天然气的化学组成

**元素组成**，以碳、氢为主，碳占65 ~ 80%，氢占12 ~ 20%，另有少氮、氧、硫及其它微量元素。

**化合物组成**以甲烷为主，其次为重烃气，并含有数量不等的 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  及其它惰性气体。

世界上绝大多数气藏的成分是以烃气为主。烃含量高于80%的气藏约占气藏总数的85%以上，90%以上的储量会集中于烃含量在90%以上的气藏中；氮气含量为主的气藏仅占气藏数的百分之几，含量在90%以上的不到1%；以 $\text{CO}_2$ 、或 $\text{H}_2\text{S}$ 为主的气藏占气藏总量的1%以下。



## 二、天然气的成分和性质

- (一) 天然气的概念
- (二) 天然气的产出状态
- (三) 天然气的化学组成
- (四) 天然气的物理性质



## （四）天然气的物理性质

**比重：**在标准状态下，单位体积天然气与同体积空气的重量比，即天然气的比重。一般为0.65 ~ 0.75，高者可达1.5，湿气的比重大于干气。

**粘度：**天然气的粘度与其化学组成及其所处的环境有关。一般随分子量增加而减小，随温度、压力增大而增大（因分子间的运动加快，碰撞增多）。

**蒸气压力：**气体液化时所需施加的压力称蒸气压力。蒸汽压力随温度升高而增大。在同一温度条件下碳氢化合物的分子量越小，则其蒸气压力越大。



**溶解性：**在相同的条件下，天然气在石油中的溶解度远大于在水中的溶解度。当天然气重烃增多，或者石油中的轻馏份较多时，都可增加天然气在石油中的溶解度。

**热值：**每立方天然气燃烧时所发出的热量称为热值。单位每千卡/米<sup>3</sup> 或千卡/千克。湿气热值较高，可达210千卡/米<sup>3</sup>，而煤和石油的热值分别为4103千卡/千克及104千卡/千克。热值是评价燃料质量的重要指标。



# 第一章 油气藏中的流体

## Liquid of hydrocarbon reservoir

- 一、石油的成分和性质
- 二、天然气的成分和性质
- 三、油田水的成分和性质
- 四、油气中的碳氢稳定同位素



## 油田水

**油田水**：从广义上理解，油田水是指油田区域（含油构造）内的地下水，包括油层水 and 非油层水。狭义的油田水是指油田范围内直接与油层连通的地下水，即油层水。



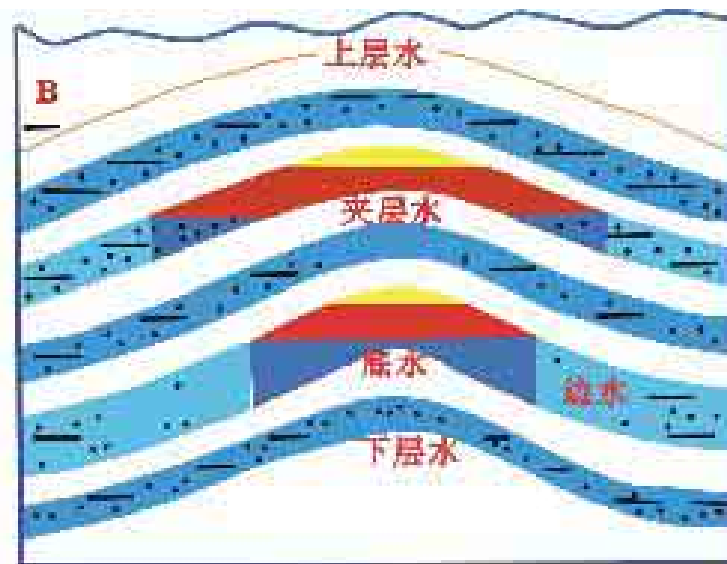
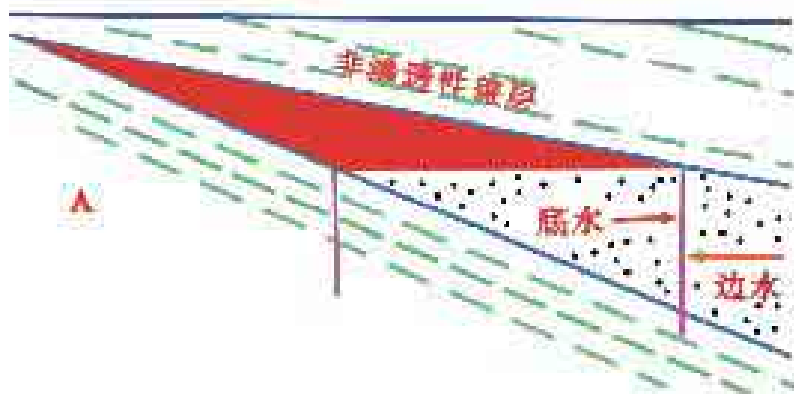
## (一) 油田水的产状

根据水与油、气分布的相对位置，分为底水和边水。

**底水**是指含油（气）外边界范围以内直接与油（气）相接触，并从底下托着油气的油层水。

**边水**是指含油（气）外边界以外从侧面流动的油层水，实际是底水的外延。

油田范围内非油层水，分别称之为是**上层水**、**夹层水**和**下层水**。



油田水和油气藏在分布上的相互关系





油田水存在于储集层的孔隙—裂缝中，按照水在其中的存在状态，可分为吸附水、毛细管水和自由水三种。

**吸附水**：呈薄膜状被岩石表面颗粒所吸附，在一般温度和压力下不能自由运动。

**毛细管水**：存在于毛细管孔隙—裂缝中，当作用于水的外力超过毛细管时才能运动。

**自由水**：是存在于超毛细管孔隙、洞和缝隙中，在重力作用下能自由运动。



## (二) 油田水的来源和形成

油田水来源于水盆地的沉积水、大气的渗入水、粘土矿物的初生水和地球深处的深成水。

油田水的形成与多种天然过程有关。最初，雨水与风化的岩石、土壤和有机物质反应，多余的水不断渗入岩石或土壤而引起岩石和土壤侵蚀，形成槽沟以后，水通过它们更易流动，重力使水从高势区向低势区流动，随着水的流动，水中溶解固体的浓度逐渐增加，某些水汇集后流向湖泊和大海，由于矿物溶解度的不同，改变了原来水的离子组合，水和油气的相互作用，也使得油田水具有一般地下水中不常见的组分。



## (三) 油田水的化学组成

油田水的化学组成，包括：

**无机组成**：以 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  6种阴、阳离子为代表以及**碘、硼、钡、锶、铵等微量元素**，其组合特征及异常值能反应油田水的地质特征。

**有机组成**：油田水中含有气态烃、液态烃、苯、酚及环烷酸等有机组分，其含量及比值可作为**找油的水化学标志**。

**溶解气**：常见的有 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CH}_4$ 、He等。



## （四）油田水的矿化度

**油田水的矿化度**：即水中各种离子、分子和化合物的总含量，以水加热至105℃蒸发后所剩残渣重量或离子总量来表示，单位ml/l、g/l或ppm。

### 分布和特征：

（1）海相沉积**油田水矿化度**比陆相高，多数海相油田水总含盐量在 $5 \times 10^4 \sim 6 \times 10^4$ ppm以上，最高可达642,798ppm。陆相油田水的矿化度一般为 $5 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ ppm，最高可达148,900ppm。

（2）碳酸盐岩储层油田水矿化度比碎屑岩储层高。

（3）保存条件好的储层水矿化度比开启程度高的储层高。

（4）埋藏深的比埋藏浅的地层水矿化度高。



## (五) 油田水的类型

苏林 (Sulin) 分类：

分类原则： $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 6种阴、阳离子的相对含量，以 $\text{Na}/\text{Cl}$ 、 $(\text{Na}-\text{Cl})/\text{SO}_4$ 和 $(\text{Cl}-\text{Na})/\text{Mg}$ 这三个成因系数，把天然水划分为四种基本类型。

Sulin的油田水成因分类表 (据Sulin,1946)

水的类型		成因系数 (浓度比)		
		$\text{Na}/\text{Cl}$	$(\text{Na}-\text{Cl})/\text{SO}_4$	$(\text{Na}-\text{Cl})/\text{Mg}$
大陆水	硫酸钠型	$>1$	$<1$	$<0$
	重硫酸钠型	$>1$	$>1$	$<0$
海水	氯化镁型	$<1$	$<0$	$<1$
深层水	氯化镁型	$<1$	$<0$	$>1$



# 第一章 油气藏中的流体

## Liquid of hydrocarbon reservoir

- 一、石油的成分和性质
- 二、天然气的成分和性质
- 三、油田水的成分和性质
- 四、油气中的碳氢稳定同位素



## 四、油气中碳氢稳定同位素

**同位素**：指元素周期表中原子序数相同，原子量不同的元素。

**稳定同位素**：指原子核的结构不是自发的发生改变。

稳定同位素有两个最显著的属性：

**(1) 稳定性**：经过复杂的化学反应之后，原子核结构不发生变化。

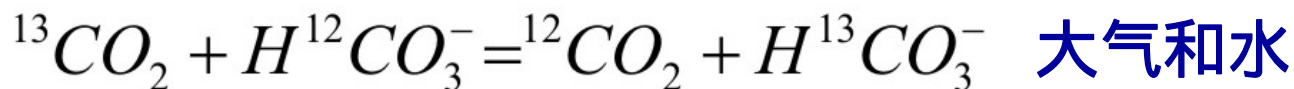
**(2) 分馏作用**：指同位素在两种同位素比值不同的物质之间进行分配。



## (一) 同位素的概念及碳稳定同位素分馏机理

### 1. 同位素的交换反应

指不发生化学反应，只是化学物质间，不同相或单个分子发生的同位素重新分配所引起的分馏作用。



### 2. 光合作用的动力效应

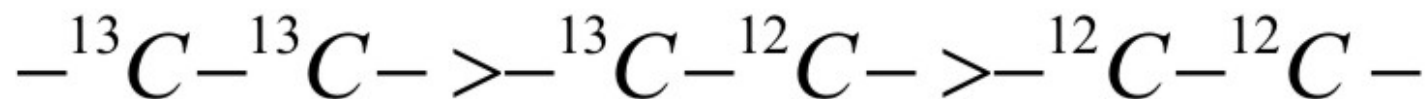
植物在光合作用过程中，合成的有机质中富集 $^{12}\text{C}$ ，而使 $^{13}\text{C}$ 进一步减小， $^{13}\text{C}$ 值减少 6%。





## 3. 热力和化学反应的动力效应

-C-C-键的稳定性顺序：



在低温条件下，形成的烃类，富集 $^{12}\text{C}$ ；在高温条件下形成的烃类，富集 $^{13}\text{C}$ 。

## 4. 同位素的物理化学效应

蒸发：气相富集轻同位素 $^{12}\text{C}$ ，液相富集 $^{13}\text{C}$ 。

扩散：先扩散 $^{12}\text{C}$ ，残余 $^{13}\text{C}$ 。



## (二) 稳定同位素在自然界的分布、比值符号和标准

自然界中碳、氢稳定同位素的符号、丰度、比值及标准表

原子序数	同位素丰度 (%)	同位素比	比值	标准及符号	比值符号
1	${}^1\text{H}$ 99.985 ${}^2\text{H}$ 0.015	${}^2\text{H}/{}^1\text{H}$	$1.5 \times 10^{-4}$	标准平均大洋水缩写号SMOW	D (‰, SMOW)
6	${}^{12}\text{C}$ 98.892 ${}^{13}\text{C}$ 1.108	${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$	$1.12 \times 10^{-2}$	南卡罗来纳州白垩系皮狄组美洲拟箭石缩写号PDB	${}^{13}\text{C}$ (‰, PDB)



同位素比值的测量和对比单位一般是用千分数（‰）表示

$$\delta (\text{‰}) = \frac{R_s - R_r}{R_r} \times 1000\text{‰} = \left( \frac{R_s}{R_r} - 1 \right) \times 1000\text{‰}$$

$R_s$  : 为样品的同位素比值 ;  $R_r$  : 为标准的同位素比值。

各国用各自的标准计算 $R_r$  , 再换算成POB标准。  
我国是用周口店灰岩和四川福一井甲烷为标准。



标准之间的换算公式：

$$\delta^{13}C_B = \left[ \frac{R_{Ar}}{R_{Br}} (\delta^{13}C_A + 1) - 1 \right] \times 1000\text{‰}$$

式中： $\delta^{13}C_B$ ：为求取对B标准的值；

$\delta^{13}C_A$ ：为测得对A标准的值；

$R_{Ar}$ 、 $R_{Br}$ ：为A、B标准  $^{13}C/^{12}C$  的比值。

$^{13}C$ 值越小， $^{13}C$  含量越少， $^{12}C$ 越多，同位素较轻；

若  $\delta^{13}C > 0$ ，说明样品中  $^{13}C/^{12}C$  比标准样品多。



## (三) 油气中碳同位素组成特征

### 1. 原油

-22‰ ~ -33‰ ; 平均值 : -25‰ ~ -26‰。

海相 :  $^{13}\text{C}$  值较高 : -27‰ ~ -22‰ ;

陆相 :  $^{13}\text{C}$  值偏低 : -29‰ ~ -33‰。

随组分分子量的增大 , 急剧增大。

烷烃 < 芳烃 < 胶质 < 沥青质 ; 烷烃 < 环烷烃 ;  
异构烷烃 > 正构烷烃 ; 芳烃随环数增加值增大 ; 可溶沥青 < 干酪根。



## 2. 天然气

随天然气成熟度的增高而增大：

生物成因气：  $-60‰ \sim -95‰$  低

热解成因气：  $-50‰ \sim -20‰$  高

以上两种气的混合气：  $-50‰ \sim -60‰$

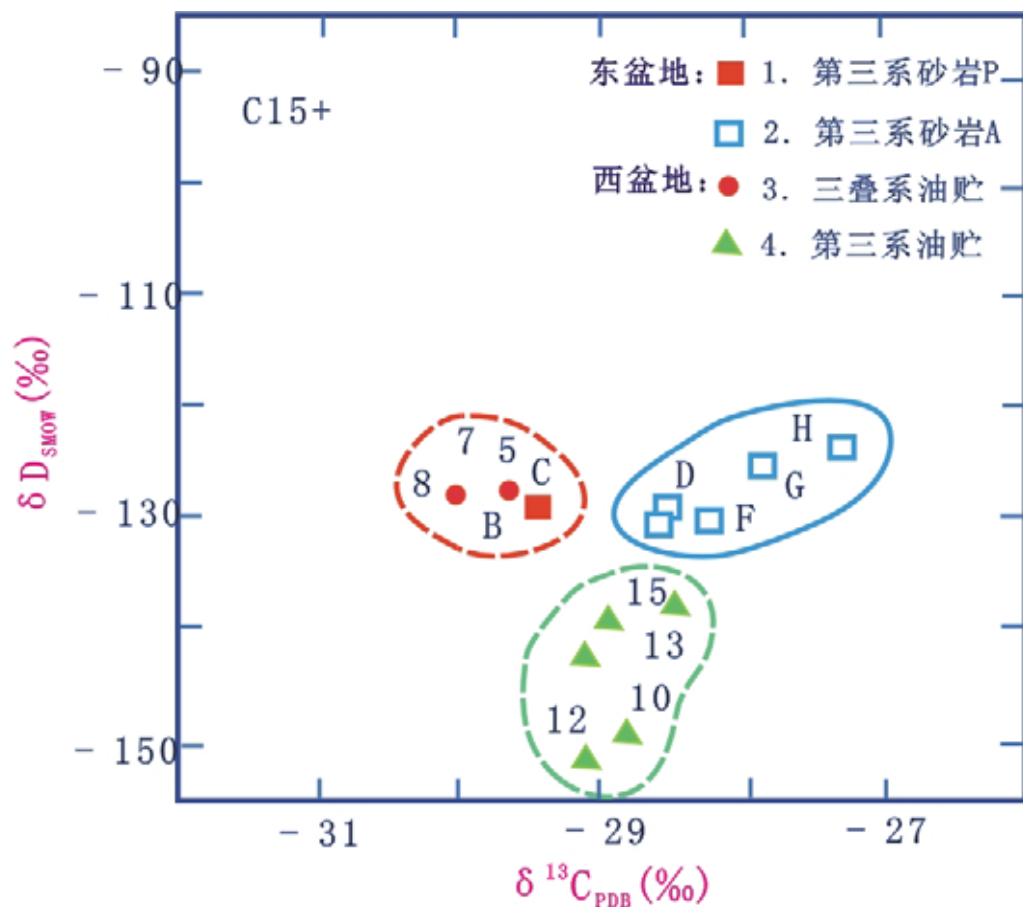
天然气成份中：  $^{13}\text{C}_1 < ^{13}\text{C}_2 < ^{13}\text{C}_3 <$

$^{13}\text{C}_4$ ，分子量增加，增大。



## (四) 氢同位素与碳同位素组成的关系

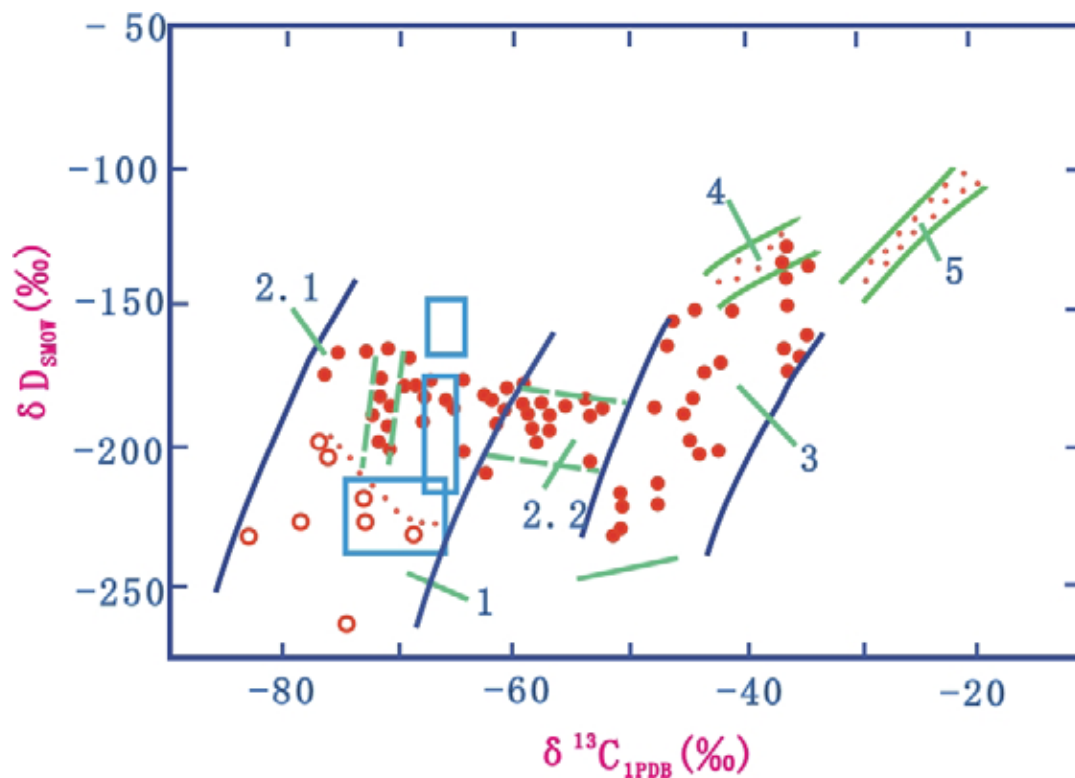
石油的  $\delta D$  与  $\delta^{13}C$  值没有明显的关系。



西德南部两个亚阿尔卑斯盆地原油的  $\delta D - \delta^{13}C$  关系图



天然气的  
D与  
 $^{13}\text{C}$ 值存  
在不很明  
显的关  
系。



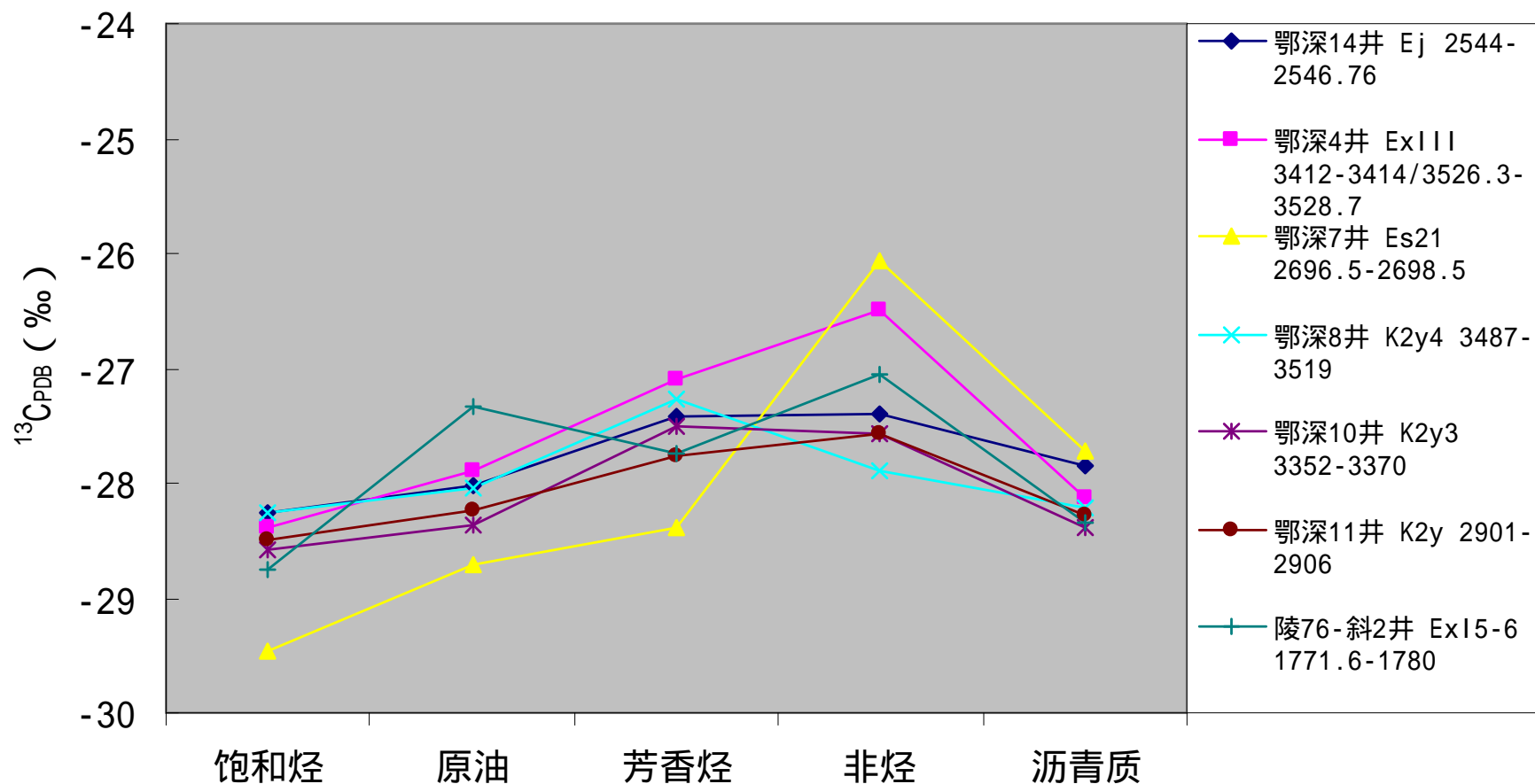
天然气中甲烷的  $\delta\text{D}$  (SMOW) 与  $\delta^{13}\text{C}_1$  (PDB) 关系图

1区为冰碛沼气；2.1区为阿尔卑斯盆地上第三系生物成因气；  
2.2区为混合成因气；3、4、5区为热降解和热裂解成因气





## 江汉盆地西南缘原油稳定碳同位素特征



ES7、陵7与其它井明显不同，其余井不尽相同



## 第一章 思考题

1. 简述石油的元素组成。
2. 简述石油中化合物组成的类型及特征。
3. 何谓正构烷烃分布曲线？在油气特征分析中有哪些应用？
4. 简述Tissot和 Welte 三角图解的石油分类原则及类型。
5. 简述海陆相原油的基本区别。
6. 描述石油物理性质的主要指标有哪些？
7. 简述天然气依其分布特征在地壳中的产出类型及分布特征。
8. 油田水的主要水型及特征。
9. 碳同位素的地质意义。