

煤成气轻烃地球化学特征及其影响因素 ——以四川盆地须家河组为例*

胡国艺^{1,2} 汪为胜³ 廖凤蓉^{1,2}

HU GuoYi^{1,2}, WANG WeiSheng³ and LIAO FengRong^{1,2}

1. 中国石油勘探开发研究, 北京 100083

2. 中国石油油气地球化学重点实验室, 北京 100083

3. 江苏油田试采二厂, 淮安 211600

1. Research Institute of Petroleum Exploration & Development, PetroChina, Beijing 100083, China

2. Key Laboratory of Petroleum Geochemistry, PetroChina, Beijing 100083, China

3. The Second oil development Company, Jiangsu oil Field, Huai'an 211600, China

2010-12-11 收稿, 2012-01-12 改回.

Hu GY, Wang WS and Liao FR. 2012. Geochemical characteristics and its influencing factors of light hydrocarbon in coal-derived gas: A case study of Sichuan Basin. Acta Petrologica Sinica, 28(3):905-916

Abstract Light hydrocarbon in natural gas has been concerned widely in the study of the origin of natural gas due to its abundant geochemical information, although the content of light hydrocarbon in natural gas is very low. Authors considered coal-derived gas of Xujiahe Formation and oil-associated gas of Leisan Formation in Sichuan Basin as an example, and analyze the geochemical characteristics and influencing factors of light hydrocarbon in coal-derived gas by means of GC and GC-IR-MS technologies systematically. The content of methylcyclohexane among C_7 in coal-derived gas is of the maximum. Among the relative contents of methylcyclohexane, n-heptane and dimethylcyclopentane, methylcyclohexane has a content ranging from 48% ~ 73% with an average of 63.9%. Carbon isotope values of monomer hydrocarbon in light hydrocarbon in coal-derived gas are large with $\delta^{13}C$ ranging from -25.1‰ ~ -20.0‰, and most of them range from -23‰ ~ -21.0‰. The distribution of light hydrocarbon is influenced by various factors. The influence of maturity of natural gas on the content variation of aromatics is complex. When in the stage of maturity and high maturity, the content of aromatics in light hydrocarbon is low, and the maturity has little influence on the content of aromatics; but in the over maturity stage, the content of aromatics is high and the influence is obvious. Based on the comparison of compositions of light hydrocarbon in natural gas and condensate oil, evaporative fractionation affects the thermal evolution parameters, such as C_{temp} , the heptane value and toluene/n-heptane value obviously, but slightly on genetic type parameters such as (2-MH + 2, 3-DMP)/ C_7 , (3-MH + 2, 4-DMP) / C_7 , P2, N2/P3, n-heptane value and the relative content of methylcyclohexane and dimethylcyclopentane. The genetic type of natural gas has great influence on Mango parameters of light hydrocarbon such as K1 value, n-heptane and the relative content of methylcyclohexane and dimethylcyclopentane, which can be used to discriminate the genetic types of natural gas.

Key words Coal-derived gas; Light hydrocarbon; Carbon isotope; Genetic type; Sichuan Basin

摘要 轻烃在天然气中含量虽低,但因其含有丰富的地球化学信息,在天然气成因等研究方面引起了关注。作者以四川盆地须家河组煤成气和雷三段油型气为例,采用 GC 和 GC-IR-MS 技术对煤成气轻烃的地球化学分布特征及其影响因素进行了系统分析。煤成气 C_7 轻烃组成具有甲基环己烷分布优势,在甲基环己烷、正庚烷和二甲基环戊烷相对组成中,甲基环己烷含量最高,分布在 48% ~ 73%,平均为 63.9%,煤成气轻烃单体烃碳同位素重, $\delta^{13}C$ 分布在 -25.1‰ ~ -20.0‰之间,大部分分布在 -23.0‰ ~ -21.0‰。轻烃的分布受到多种因素影响,天然气成熟度对轻烃中芳烃含量变化影响复杂,在成熟和高成熟阶段,天然气轻烃中芳烃含量低,成熟度对芳烃的含量影响较小,而在过成熟阶段,芳烃含量高,成熟度对芳烃含量影响大。

* 本文受中国石油科技项目(2011B-0601)和国家油气专项(2011ZX05007-001)联合资助。

第一作者简介:胡国艺,男,1968年生,博士,天然气地质学和地球化学专业,E-mail: huguoyi69@petrochina.com.cn

通过凝析油和天然气轻烃组成对比,蒸发分馏作用对热演化参数 C_{temp} 和庚烷值、甲苯/正庚烷等影响较大,但对成因类型参数如 $(2-MH + 2,3-DMP)/C_7$ 与 $(3-MH + 2,4-DMP)/C_7$, $P2/C_7$ 与 $N2/P3$, 正庚烷、甲基环己烷和二甲基环戊烷相对含量关系等影响小。天然气成因类型对轻烃 Mango 参数 $K1$ 值、正庚烷、甲基环己烷和二甲基环戊烷相对含量关系以及轻烃单体烃碳同位素影响大,因此,可以利用这些参数进行天然气成因类型判识。

关键词 煤成气;轻烃组分;单体烃碳同位素;成因类型;四川盆地

中图法分类号 P618.13

1 引言

天然气甲烷和乙烷等组分及其碳、氢同位素已广泛应用于天然气成因、来源及其成熟度研究 (Dai, 1992; Dai *et al.*, 2005, 2009; Xu *et al.*, 2008; Schoell, 1983; Whiticar, 1994; Clayton, 1991; Chung *et al.*, 1988; Zhu *et al.*, 2005), 但对天然气中伴生的 C_6 - C_7 轻烃组成特征及其应用研究开展的研究工作较少。目前,对轻烃的研究仍主要集中在石油领域中,如石油来源、成熟度预测、生物降解作用、水洗和蒸发分馏作用等 (Thompson, 1987; Mango, 2000; Chung *et al.*, 1998; Whiticar and Snowdon, 1999; Canipa-Morales *et al.*, 2003; George *et al.*, 2002; Zhang *et al.*, 2005; Zhang and Zhu, 2008; 张水昌等, 2009)。天然气中轻烃含量很低,分析难度大,但由于轻烃化合物种类和数量较多,蕴含了丰富的地球化学信息 (Hu *et al.*, 2010; Hu and Zhang, 2011), 因此,天然气中轻烃在判别天然气成因类型,特别是在天然气混源性判识和成熟度等研究方面将会发挥越来越重要的作用。

中国具有丰富的煤成气资源,煤成气大气田储量和数量占中国天然气 70% 以上 (戴金星等, 2005; Zhu *et al.*, 2007), 因此,开展煤成气大气田天然气轻烃分布特征研究对天然气成因鉴别和成熟度研究具有重要的意义。目前,在四川盆地发现气源来自于须家河组煤系气田很多,邛西、中坝、广安和合川等大中型气田, Dai *et al.* (2009) 通过对全区须家河组天然气组分碳同位素研究后认为四川盆地须家河组天然气成因类型主要为煤成气,因此,本文在 Dai *et al.* (2009) 对须家河组煤成气组分碳同位素研究基础上,对不同成熟度系列天然气进行采样分析,并与采自中坝气田雷三气藏油型气进行了对比分析,研究不同成熟度系列的煤成气轻烃组分以及油型气和煤成气轻烃单体烃碳同位素分布特征,为天然气成因类型判识提供有效的方法。

2 地质概况

四川盆地上三叠统须家河组为一套以陆相为主兼有海相、海陆交互的陆源碎屑沉积,在沉积和改造过程中,具有早期沉积超覆,中晚期抬升剥蚀的特点。晚三叠世沉积古地貌总体呈东高西低的箕状,沉积厚度西部较大,可达 3000m 以上,北、东、南部相对较薄,一般约 200m。

四川盆地上三叠统须家河组烃源岩主要为须一、须三、

须五段的黑色泥岩、页岩及薄煤层 (图 1)。在须二段的中下部、须四段的中上部、须六段的中上部也发育一些暗色泥岩与煤层。须家河组烃源岩厚度分布具有西部厚度大 (可达 1000m) (图 1), 南、东和北部厚度薄 (小于 200m) 的分布特点。须家河组泥岩有机质丰度高,有机碳分布在 0.5% ~ 9.70%, 平均为 1.96%, 须一、须三和须五段以发育湖泊和三角洲沉积体系为特征,烃源岩有机质类型主要以 II_2 型和 III 型干酪根为主,是一套良好的气源岩 (Dai *et al.*, 2009)。

须家河组烃源岩成熟度分布范围广,在川西南部和川北须三段烃源岩成熟度 R_o 值大于 1.9%, 西北部和中东部等大部分地区烃源岩成熟度较低, R_o 值分布在 0.8% ~ 1.5% (图 1)。四川盆地中西部地区上三叠统烃源岩在中侏罗世末仍处于低成熟阶段, R_o 值一般在 0.5% 左右,到晚侏罗世末,盆地内一般都进入成熟期 (R_o 为 0.6% ~ 1.1%), 到白垩纪末,油气演化进一步增强,在高值区, R_o 为 1.35% ~ 3.5%, 已进入高-过成熟阶段,早第三纪末,其油气演化基本保持了白垩纪末的热演化格局。

上三叠统须家河组共发现 20 多个气田 (Dai *et al.*, 2009), 主要分布在川西北和川中地区,在盆地西部以构造气藏为主,气藏主要分布在须二段。中部和南部以地层气藏为主,在纵向上主要分布在须二、须四和须六段。

须家河组储层物性总体特征为低孔低渗,孔隙度大多数分布在 2% ~ 17% 之间,平均为 6.38%。渗透率大多数分布在 $0.1 \sim 1.0 \times 10^{-3} \mu m^2$ 之间,平均 $0.33 \times 10^{-3} \mu m^2$ 。储层的主要储集空间为粒间孔、粒间溶蚀扩大孔和长石、火山岩屑粒内溶孔。另外,发育少量的粘土矿物晶间微孔。

3 样品和实验条件

在 11 个气田共采集 47 个天然气样品和 7 个油样,样品均在井口分离器后采取,气样采用 1L 的双头阀钢瓶,凝析油样品采样用 10mL 的玻璃瓶,装样后进行密封。

天然气中轻烃 (C_5 - C_8) 分析采用 HP5890 II 型气相色谱仪,色谱柱为 HP-PONA 毛细色谱柱, $50m \times 0.2mm \times 0.5\mu m$ 。载气为氦气,轻烃在天然气中含量一般比较低,但轻烃分析可以采用天然气直接进样方法,进样量一般为 10 ~ 15mL,用液氮冷阱在色谱柱前富集轻烃 5min。色谱升温程序为初始温度 30℃,恒温 15min,然后分别以 1.5℃/min 程序升温至 70℃, 3℃/min 程序升温至 160℃ 和 5℃/min 程序升温至 280℃,恒温 20min。色谱仪进样口温度 120℃, FID 检测器温

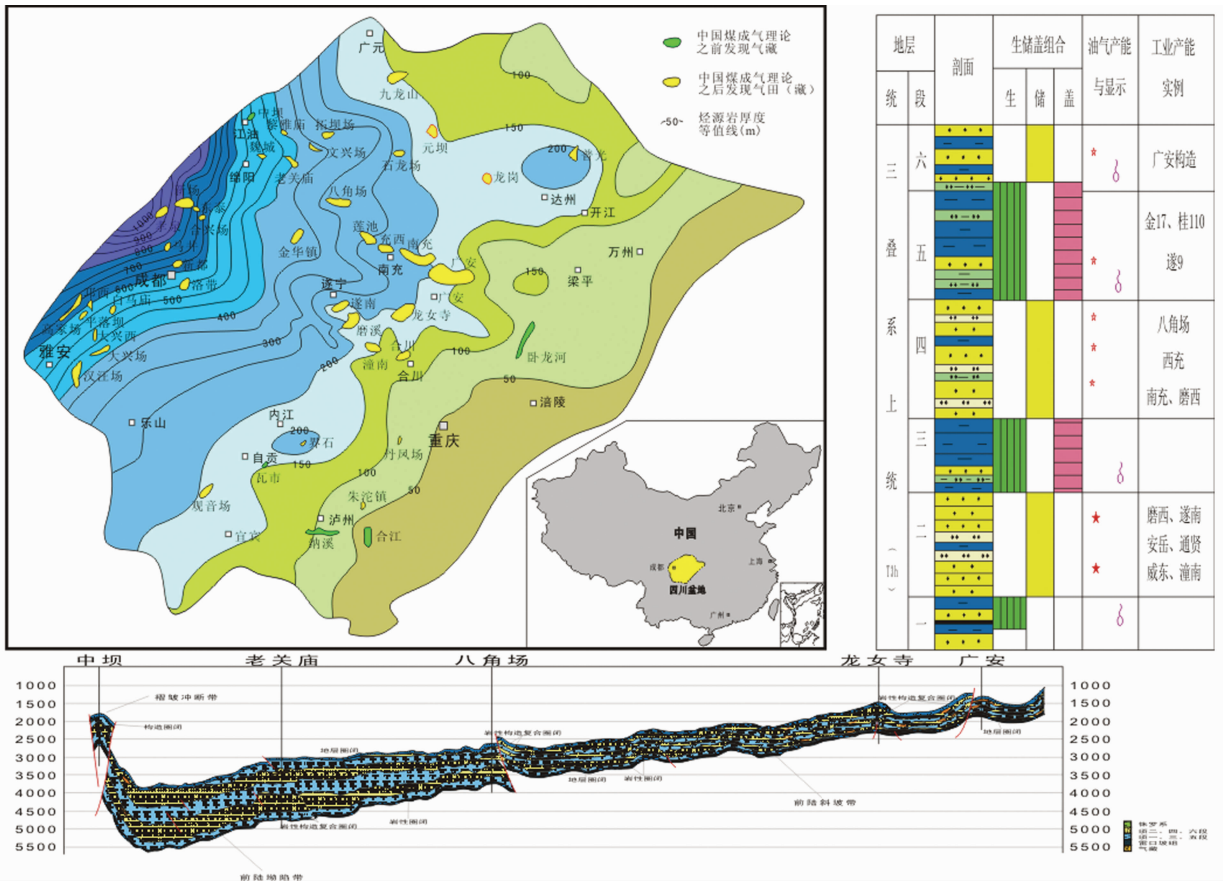


图1 四川盆地须家河组气藏、烃源岩分布及构造横剖面

Fig.1 Distribution of gas reservoirs and source rocks and structural profile of Xujiahe Formation, Sichuan Basin

度为 320℃。

天然气轻烃单体烃(C₆-C₇)碳同位素实验分析是在 GC-C-IRMS 仪器上完成的。该仪器是由 HP5890A 色谱仪通过微型燃烧炉与 Delta Plus XL 同位素质谱仪联接,色谱柱为 HP PONA 毛细柱(50m×0.25mm×25μm)。载气为氦气,进样室温度为 150℃。进样量为 5~20mL,冷阱冷冻 10~20min。初始炉温 30℃,保留 15min,程序升温到 70℃,升温速率为 1.5℃/min,然后从 70℃至 160℃,升温速率为 3℃/min,最后从 160℃升到 250℃,升温速率为 5℃/min,保留 20 分钟。化合物在热水炉中转化为 CO₂ and H₂O (CuO, 950℃),进行碳同位素分析。

4 结果

4.1 煤成气 C₇ 轻烃具有甲基环己烷分布优势而且环烷烃含量整体较高

四川盆地须家河组天然气轻烃组成的一个显著特点是甲基环己烷含量很高。图 2 为广安、邛西、中坝和遂南等气田须家河组天然气轻烃色谱图,可以看出,在各煤成气田中煤成气 C₇ 化合物分布(包括正庚烷、甲基环己烷、二甲基环

戊烷、甲苯和各个异构烷烃等多个化合物)均表现出以甲基环己烷为主峰的分布特点,具有甲基环己烷分布优势,而来源于腐泥型有机质的中坝气田雷三气藏天然气轻烃分布则以正庚烷为主峰,与煤成气轻烃分布具有明显的差别(图 2)。在甲基环己烷、正庚烷和二甲基环戊烷相对组成中(表 1),甲基环己烷含量最高,分布在 48%~73%,平均为 63.9%;正庚烷和二甲基环戊烷含量都比较低,正庚烷含量分布在 10.0%~32.0%,平均为 18.8%,二甲基环戊烷含量分布在 9.0%~27.0%,平均为 17.4%,而在中坝气田雷三气藏中,正庚烷含量分布在 47%~53%,甲基环己烷含量分布在 34%~42%,正庚烷含量高于甲基环己烷,与煤成气 C₇ 轻烃组成相比也存在明显的差别,煤成气具有甲基环己烷分布优势,而油型气则具有正庚烷分布优势。因此,在天然气 C₇ 轻烃组成中,甲基环己烷分布优势可能是煤成气的一个重要特征。

煤成气轻烃中环烷烃含量也较高,表 1 列出了四川盆地须家河组主要气田天然气轻烃各类化合物的相对含量组成,在 C₆-C₇ 正构烷烃、异构烷烃、环烷烃和芳烃相对体积含量组成中环烷烃含量最高,分布在 23%~60%,平均为 40.5%;其次为异构烷烃,含量分布在 10%~57%,平均为 32.5%;而正构烷烃和芳烃含量较低,正构烷烃含量分布在 6%~21%,平均为 15.7%,芳烃含量分布在 4%~39%,平均

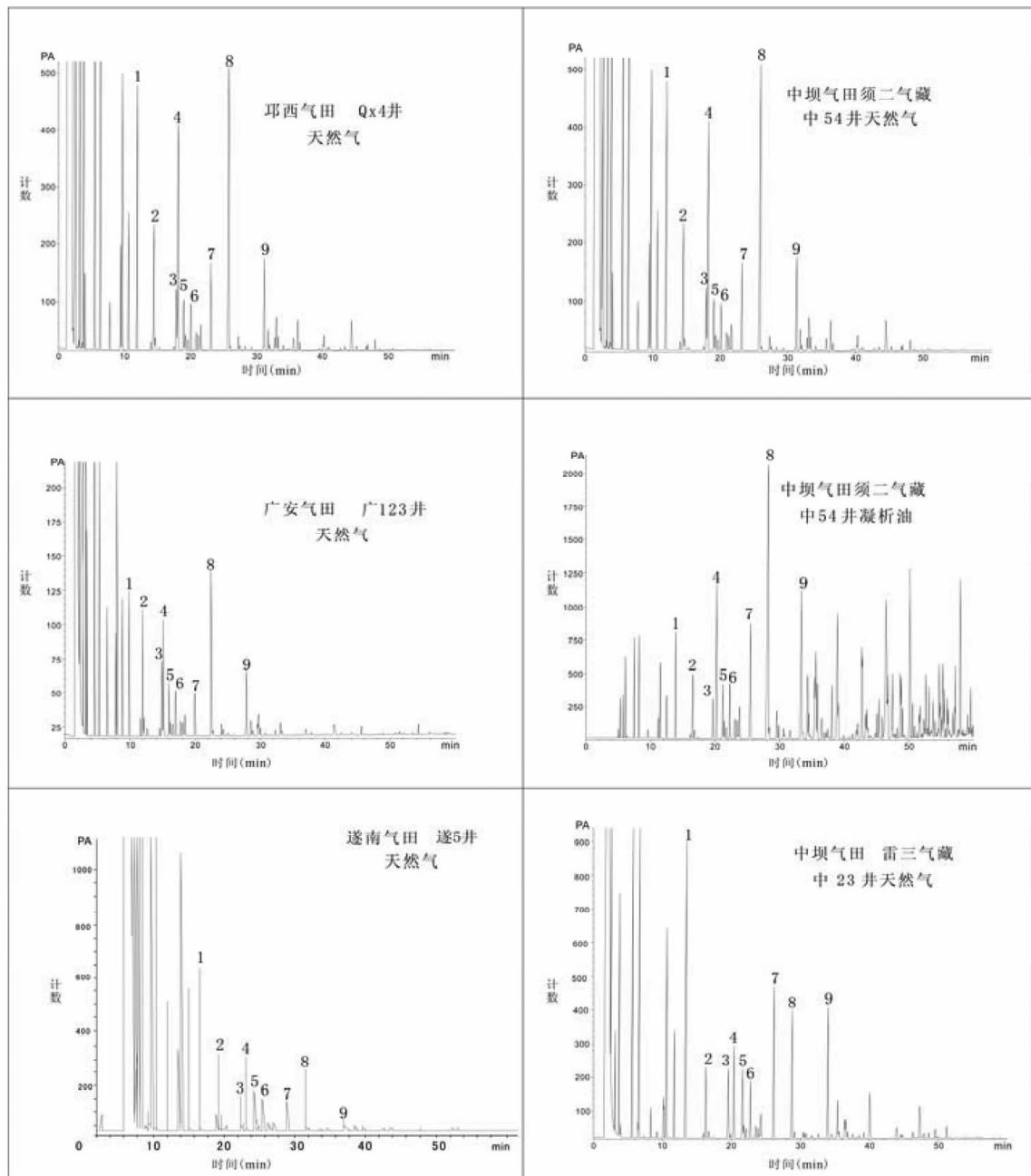


图2 四川盆地须家河组天然气轻烃色谱图

各数字代表:1:正己烷;2:甲基环戊烷;3:苯;4:环己烷;5:2-甲基己烷;6:3-甲基己烷;7:正庚烷;8:甲基环己烷;9:甲苯

Fig.2 Light hydrocarbon chromatogram of Xujiache Formation, Sichuan Basin

1: n-hexane; 2: methylcyclopentane; 3: benzene; 4: cyclohexane; 5: 2- methylhexane; 6: 3-methylhexane; 7: n-heptane; 8: methylcyclohexane; 9: toluene

为11.4%。而油型气则相反,如中坝气田雷三气藏天然气轻烃中则以正构烷烃含量最高,分布在30%~34%,明显比煤成气高,但环烷烃含量较低,分布在16%~25%,明显比煤成气低。

关于环烷烃的成因目前也有不同的观点。Leythaeuser *et al.* (1979)指出来源于腐泥型母质的轻烃组成中富含正构烷烃,而来源于腐殖型母质的轻烃组成中则富含异构烷烃和

芳烃;Snowdon and Powell (1982)认为富含环烷烃的凝析油也是陆源母质的重要特征。但 Kissin (1990)和 Mango (1990)认为轻烃中主要成份环烷烃可能不是先驱物多环烷烃的热降解产物,在轻烃生成过程中酸性粘土矿物(Kissin, 1990)或过渡金属(Mango, 1990)的催化作用可以形成三元环、五元环、六元环轻烃化合物。但是,从上面对比分析,中坝气田雷三气藏油型气和须二气藏煤成气在轻烃组成上存

在很大差异,母质类型可能是环烷烃含量差异的主要原因。

4.2 在 C₆-C₇ 轻烃中煤成气芳烃含量变化大

油气中轻芳烃含量变化的影响因素很多,与生成有关的主要有母质类型和成熟度两种控制作用。一般认为,煤成气轻烃中的苯和甲苯含量较油型气高(陈海树, 1987; Hunt *et al.*, 1980)。陈海树(1987)对四川盆地煤成气和油型气苯和甲苯含量测定后认为煤成气中苯和甲苯含量平均比油型气分别高 2.2 倍和 3.7 倍,因此,轻烃中苯和甲苯含量常被用来作为煤成气和油型气的鉴别指标(Dai, 1992)。

四川盆地须家河组煤成气轻烃中芳烃含量分布在 4% ~ 39%, 平均为 11.4%, 表明须家河组煤成气轻烃中芳烃含量一般都不高,但变化较大(表 1)。从芳烃在各气田分布来看,邛西气田芳烃含量最高,分布在 20% ~ 39%, 平均为 28.4%, 其它气田天然气轻烃中苯和甲苯含量都很低,分布在 4% ~ 15% 之间,平均为 8.1%, 而中坝气田雷三气藏天然气轻烃中的芳烃含量分布在 8% ~ 15% 之间,平均为 11.8%, 显示来自腐泥型有机质的天然气轻烃中芳烃含量甚至比部分煤成气还要高,因此,根据轻烃中芳烃含量判识天然气成因类型可能导致错误的结论。

表 1 四川盆地须家河组天然气 C₆-C₇ 轻烃化合物组成

Table 1 Compound composition of C₆-C₇ in natural gas of Xujiahe Formation, Sichuan Basin

气田	气藏	流体类型	井号	层位	$\delta^{13}C_1$ (‰)	C ₆ -C ₇ 各类化合物含量(%)				C ₇ 化合物含量(%)		
						正构烷烃	异构烷烃	环烷烃	芳烃	nC ₇	MCC ₆	DMCP
邛西气田	天然气		QX006-X1	T3x2	-31.6	6	15	40	39	10	73	17
			QX6	T3x2	-31.2	11	19	39	32	14	68	18
			QX14	T3x2	-30.5	16	19	36	29	20	62	18
			QX16	T3x2	-30.8	14	18	49	20	31	48	20
			QX4	T3x2	-32.9	9	21	42	28	11	69	21
			QX10	T3x2	-33.2	17	10	47	25	24	55	21
			QX3	T3x2	-33.1	7	23	43	26	10	70	20
须二气藏	天然气		Z2	T3x2	-35.5	18	34	40	9	18	71	10
			Z16	T3x2	-35.6	19	35	43	4	18	66	16
			Z34	T3x2	-35.4	16	22	50	12	18	69	12
			Z36	T3x2	-35.4	16	28	46	10	17	69	14
			Z44	T3x2	-35.0	16	26	47	11	18	73	9
			Z54	T3x2	-34.0	18	29	44	9	18	67	15
			Z48	T3x2	-36.2	18	32	42	9	18	67	15
			Z19	T3x2	-35.0	17	31	43	9	19	71	10
			Z4	T3x2	-35.3	18	34	42	7	18	71	11
			Z63	T3x2	-35.5	17	35	40	8	17	68	15
中坝凝析气田	凝析油		Z2	T3x2		21	23	34	23	15	73	12
			Z16	T3x2		14	15	54	16	18	72	10
			Z34	T3x2		14	16	54	15	18	71	11
			Z36	T3x2		14	15	56	15	18	72	10
			Z44	T3x2		15	16	55	15	18	71	11
			Z54	T3x2		16	17	53	13	18	71	11
			Z48	T3x2		15	16	54	15	19	70	11
雷三气藏	天然气		Z46	T31		31	31	25	13	47	42	11
			Z40	T31		32	32	24	12	48	41	12
			Z42	T31		30	31	24	15	48	40	12
			Z81	T31		32	35	21	11	50	37	13
			Z21	T31		33	39	16	12	53	34	13
			Z23	T31		34	39	19	8	48	37	15
			八角场气田	天然气		J47	T3x2	-39.5	15	24	49	12
J33	T3x2	-40.0				16	30	46	8	16	69	15
观音场气田	天然气		Y17	T3x6	-40.2	20	36	34	9	30	50	20
			Y10	T3x6	-38.5	20	36	34	11	32	51	17
			Y27	T3x4	-38.8	20	37	33	10	31	50	18

续表 1

Continued Table 1

气田	气藏	流体类型	井号	层位	$\delta^{13}C_1$ (‰)	C ₆ -C ₇ 各类化合物含量(%)				C ₇ 化合物含量(%)		
						正构烷烃	异构烷烃	环烷烃	芳烃	nC ₇	MCC ₆	DMCP
界石场气田		天然气	Jie6	T3x6	-39.2	19	36	39	7	26	55	19
			BQ1	T3x1-2	-40.2	13	57	25	5	15	73	12
包浅-丹凤场	天然气	B27	T3x2	-39.9	18	39	37	5	22	52	26	
		BQ4	T ₃ x4	-39.2	21	36	32	11	30	50	20	
		D2	T3x2	-37.2	13	18	60	9	13	70	17	
遂南气田	天然气	S56	T3x2	-42.5	17	53	25	5	23	53	24	
		S37	T3x2-4	-42.5	20	41	32	6	23	54	23	
莲深-充深	天然气	LS1	T3x4	-39.7	15	31	44	11	15	64	21	
		CS1	T3x4	-40.5	18	34	40	8	23	57	21	
		Xi51	T3x6	-39.5	15	39	41	5	14	59	28	
		X72	T3x4	-41.7	15	31	48	6	12	66	22	
		X20	T3x4	-43.8	15	31	43	10	16	64	20	
		X35-1	T3x2	-42.6	16	53	25	6	24	56	20	
合川气田	天然气	N103	T3x2	-39.9	15	53	27	5	21	57	23	
		TN1	T3x2-4	-41.8	18	54	23	5	27	49	24	
金华镇气田	天然气	Jing17	T3x4	-38.9	11	24	51	14	11	69	20	
		G51	T3x6	-39.5	15	40	41	4	15	59	27	
广安气田	天然气	XH1	T3x6	-38.5	15	32	47	5	15	61	24	
		GA123	T3X4	-42.5	11	40	37	12	15	61	23	

注:nC₇-正庚烷; MH-甲基己烷; DMP-二甲基戊烷

表 2 四川盆地中坝气田须家河组和雷口坡组天然气轻烃单体烃碳同位素值分布

Table 2 Carbon isotope data of monomer hydrocarbon in light hydrocarbon of Xujiahe and Leikoupo formations, Zhongba gas field in Sichuan Basin

气藏	井号	层位	2-MP	3-MP	nC ₆	MCP	Benz	CH	2-MH	3-MH	nC ₇	MCH	Tol
须二气藏	Z16	T3x2	-21.4	-23.4	-24.0	-22.7	-22.2	-22.8	-22.1	-23.2	-23.6	-22.7	-22.5
	Z19	T3x2	-23.5	-22.8	-23.2	-22.0	-21.8	-21.7	-22.0	-22.6	-22.7	-22.4	-22.6
	Z4	T3x2	-20.6	-22.3	-23.2	-21.6	-21.9	-22.0	-22.8	-21.9	-23.7	-22.2	-22.6
	Z63	T3x2	-23.9	-22.5	-24.1	-22.5	-21.8	-22.0	-21.1	n. d.	-24.2	-22.5	-22.5
	Z2	T3x2	-22.5	-23.3	-23.3	-21.4	-21.5	-21.9	n. d.	n. d.	-23.6	-22.4	-22.4
	Z34	T3x2	-20.0	-23.2	-23.1	-22.2	-21.3	-21.9	-22.7	-23.1	-24.2	-21.7	-22.5
	Z36	T3x2	-21.9	-21.3	-22.2	-20.4	n. d.	-22.1	n. d.	n. d.	-22.8	-21.0	n. d.
	Z44	T3x2	-21.3	-22.7	-23.9	-23.0	-22.4	-22.0	-22.4	-22.9	-25.1	-22.1	-22.5
	均值		-21.9	-22.7	-23.4	-22.0	-21.8	-22.1	-22.2	-22.7	-23.7	-22.1	-22.5
雷三气藏	Z81	T21	-28.8	-28.4	-25.8	-26.6	-24.8	-27.8	-27.9	-27.8	-30.2	-28.2	-27.3
	Z21	T21	-28.2	-28.7	n. d.	-27.8	-25.4	-28.4	-28.3	-28.3	-29.8	-29	-27.9
	Z23	T21	-28.9	-30	-28.7	-28.2	-25.3	-28	-28.5	-28.3	-28.4	-27.5	n. d.
	Z46	T21	-28.3	-28.6	-27.8	-26.6	-25.3	-27.2	-27.3	-28.4	-30.8	-27.4	-26.9
	Z40	T21	-29.1	-28.7	-30.2	-27	-24.1	-28.8	-27.6	-27.7	-30.1	-28.1	-27.7
	Z42	T21	-27.5	-28.1	n. d.	-27	-25.3	-27.4	-27.8	-27.1	-30.5	-28	-27.9
	均值		-28.5	-28.8	-28.1	-27.2	-25.0	-27.9	-27.9	-27.9	-30.0	-28.0	-27.5

注:n. d.: 没有检测; 2-MP: 2-甲基戊烷; 3-MP: 3-甲基戊烷; nC₆: 正己烷; MCP: 甲基环戊烷; Benz: 苯; CH: 环己烷; 2-MH: 2-甲基己烷; 3-MH: 3-甲基己烷; nC₇: 正庚烷; MH: 甲基己烷; Tol: 甲苯

4.3 煤成气轻烃单体烃碳同位素组成

轻烃单体烃碳同位素在油气成因、后生作用等研究中具有重要的作用 (Chung *et al.*, 1998; Hu *et al.*, 2008; George

et al., 2002; Whiticar and Snowdon, 1999)。为了便于对比分析, 本次对四川盆地中坝气田须二气藏煤成气和雷三气藏油型气轻烃单体烃碳同位素进行了对比分析, 结果如表 2 所示。

表3 中坝气田须二气藏天然气和凝析油轻烃参数对比

Table 3 Parameter comparison of light hydrocarbon between natural gas and condensate oil of Xuer gas reservoir, Zhongba gas field in Sichuan Basin

流体性质	井号	Ctemp (°C)	异庚烷值	庚烷值 (%)	甲苯/正庚烷	正庚烷/甲基环己烷
天然气	Z2	137.4	2.1	10.1	1.1	0.3
	Z16	136.9	2.1	10.4	1.1	0.3
	Z34	132.1	2.0	12.3	1.2	0.3
	Z36	134.7	1.9	10.5	1.2	0.3
	Z44	134.4	2.0	11.0	1.3	0.3
	Z54	135.4	2.0	10.6	1.0	0.3
	Z48	136.7	2.2	10.5	1.0	0.3
凝析油	Z2	129.6	2.0	13.1	1.5	0.3
	Z16	129.6	2.0	13.3	1.6	0.3
	Z34	130.0	2.0	13.0	1.5	0.3
	Z36	128.9	1.9	13.1	1.5	0.3
	Z44	130.1	2.0	12.9	1.4	0.3
	Z54	129.2	2.0	13.2	1.4	0.3
	Z48	129.9	2.0	13.2	1.4	0.3

中坝气田须二气藏与雷三气藏天然气轻烃单体烃碳同位素存在明显差别。须二气藏天然气轻烃单体烃碳同位素重, $\delta^{13}\text{C}$ 分布在 $-25.1\text{‰} \sim -20.0\text{‰}$ 之间, 大部分分布在 $-23.0\text{‰} \sim -21.0\text{‰}$ 。在各类化合物之间碳同位素也存在差异, 正庚烷和正己烷碳同位素最轻, 平均值分别为 -23.7‰ 和 -23.4‰ ; 其次是环己烷和甲基环己烷, 平均值分别为 -22.0‰ 和 -22.1‰ ; 在苯和甲苯碳同位素组成中, 一般情况下多一个甲基的甲苯碳同位素较苯轻, 平均约轻 0.7‰ 。

中坝气田雷三气藏天然气轻烃单体烃碳同位素较轻, $\delta^{13}\text{C}$ 值分布在 $-30.8\text{‰} \sim -24.1\text{‰}$ 之间, 大部分化合物碳同位素都小于 -27.0‰ 。在各化合物中碳同位素最轻的是正庚烷, $\delta^{13}\text{C}$ 值平均为 -30‰ , 最重的是苯, $\delta^{13}\text{C}$ 值平均为 -25‰ , 比甲苯约重 -2.5‰ 。

与雷三气藏相比, 中坝气田须二气藏天然气轻烃单体烃碳同位素明显偏重, 两者之间存在很大的差别, 这可能主要与天然气成因类型有关

5 讨论

5.1 蒸发分馏作用对轻烃组成影响

蒸发分馏作用主要是指油气分离过程 (Silverman, 1965; Price *et al.*, 1983; Thompson, 1987, 1988), Thompson (1987) 提出蒸发分馏作用影响甲苯/正庚烷等比值, Canipa-Morales *et al.* (2003) 通过模拟实验研究认为蒸发分馏作用对 C_7 轻烃组成的影响主要受单个化合物的挥发性影响, 但是也有不同观点, 如 Mango (1997) 认为甲苯/正庚烷指标对分馏作用不够敏感而不能作为明显的指标。本次同时对 7 口井在井

口对分离后的凝析油和天然气样品进行采样和室内轻烃分析, 通过对比同口井凝析油和天然气中轻烃分布, 研究了蒸发分馏作用对不同轻烃指标的影响。

5.1.1 热演化参数

2,4-DMP/2,3-DMP 比值与油气生成温度之间存在良好的相关关系 (Mango, 1987), BeMent *et al.* (1995) 提出了 Ctemp 参数 ($\text{Ctemp} = 140 + 15 (\ln [2,4\text{-DMP}/2,3\text{-DMP}])$) 确定轻烃生成的温度。相对于 2,3-DMP, 2,4-DMP 沸点低易于蒸发, 因此蒸发分馏作用使得原油中 2,4-DMP/2,3-DMP 降低。7 个原油和天然气轻烃的 Ctemp 值分布见表 3, 天然气轻烃 Ctemp 值比原油普遍高约 $2.1 \sim 7.6\text{°C}$ 。

庚烷值和异庚烷值常被用来判识油气的成熟度 (Thompson, 1983), 由于 2-MH, 3-MH 和 DMP 的沸点温度接近 (Canipa-Morales *et al.*, 2003), 蒸发分馏程度相似, 天然气和原油中异庚烷值分布在 $1.94 \sim 2.19$ 之间, 油气处于成熟-过成熟阶段, 但对天然气和原油异庚烷值对比发现两者相差仅为 $0.01 \sim 0.2$ (表 3), 说明蒸发分馏作用对异庚烷值基本没有影响。而对庚烷值来说, 天然气和原油轻烃中庚烷值相差较大, 天然气轻烃庚烷值分布在 $10.13\% \sim 12.27\%$, 原油轻烃庚烷值分布在 $12.9\% \sim 13.32\%$, 原油和天然气之间相差在 $0.74\% \sim 2.95\%$, 两者相差较大。

从同口井原油和天然气轻烃组成对比分析, 蒸发分馏作用对轻烃反映热演化程度的庚烷值和 Ctemp 两个指标具有明显影响。蒸发分馏作用使天然气轻烃 Ctemp 值高于原油, 庚烷值反映的成熟度低于原油, 而对异庚烷值来说, 蒸发分馏作用影响不大。因此在应用轻烃热演化成熟研究原油和天然气形成的成熟度时应谨慎使用。

5.1.2 成因类型参数

$(2\text{-MH} + 2,3\text{-DMP})/\text{C}_7$ 与 $(3\text{-MH} + 2,4\text{-DMP})/\text{C}_7$ 和 $\text{P}2/\text{C}_7$ 与 $\text{N}2/\text{P}3$ 可用来判识有机质母质类型 (Mango, 1987, 1990), 原油在实验室进行的蒸发分馏实验结果表明蒸发分馏作用不会改变这些比值关系, 仍然可以被用来进行油气源对比 (Canipa-Morales *et al.*, 2003)。四川盆地须家河组天然气和凝析油轻烃的 $(2\text{-MH} + 2,3\text{-DMP})/\text{C}_7$ 与 $(3\text{-MH} + 2,4\text{-DMP})/\text{C}_7$ 和 $\text{P}2/\text{C}_7$ 与 $\text{N}2/\text{P}3$ 分布关系如图 3 所示, 在 $(2\text{-MH} + 2,3\text{-DMP})/\text{C}_7$ 与 $(3\text{-MH} + 2,4\text{-DMP})/\text{C}_7$ 相关图上, 天然气和凝析油这两项比值基本分布在一条直线上, 天然气和凝析油 K1 均近似为 1.1, 蒸发分馏作用使得 $(2\text{-MH} + 2,3\text{-DMP})/\text{C}_7$ 与 $(3\text{-MH} + 2,4\text{-DMP})/\text{C}_7$ 两个参数呈现系统性变化。在 $\text{P}2/\text{C}_7$ 与 $\text{N}2/\text{P}3$ 相关性图上, 蒸发分馏作用对这两项比值虽有影响, 但是这种影响程度非常小, 各样品点分布在直线附近, 基本不影响对母质成因类型的判识。

正庚烷、甲基环己烷和二甲基环戊烷常被用来判识油气的成因类型 (胡惕麟等, 1990; Hu *et al.*, 2008; Hu and Zhang, 2011), 正庚烷、甲基环己烷和二甲基环戊烷沸点比较接近, 分布在 90°C 附近 (Canipa-Morales *et al.*, 2003), 因此, 蒸发分馏作用对这些化合物相对含量变化关系影响不大。

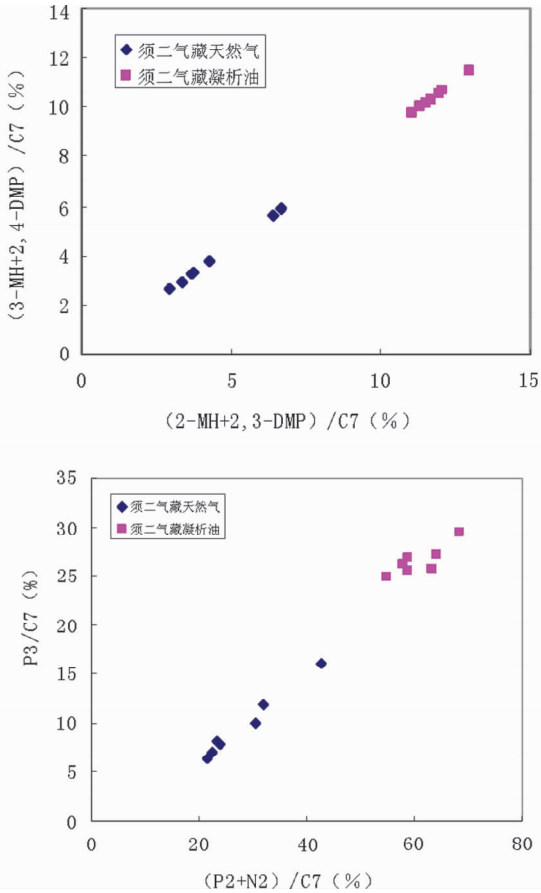


图3 中坝气田天然气和凝析油(2-MH+2,3-DMP)/C₇与(3-MH+2,4-DMP)/C₇(a)及(N₂+P₂)/C₇与P₃/C₇(b)关系对比图

2,3-DMP: 2,3-二甲基戊烷; 2,4-DMP: 2,4-二甲基戊烷; N₂: 1,1-二甲基环戊烷+1,反,3-二甲基环戊烷+1,顺,3-二甲基环戊烷; P₂: 2-甲基己烷+3-甲基己烷; P₃: 2,2-二甲基戊烷(DMP)+2,4-DMP+3,3-DMP+2,3-DMP+3-乙基戊烷(EP)+2,2,3-三甲基丁烷

Fig. 3 Plot of 2-MH+2,3-DMP vs. 3-MH+2,4-DMP (a) and (N₂+P₂)/C₇ vs. P₃/C₇ (b) between natural gas and condensate of Zhongba gas field in Sichuan Basin

2,3-DMP: 2,3-dimethylpentane; 2,4-DMP: 2,4-dimethylpentane; N₂: 1,1-dimethylcyclopentane + 1, trans, 3- dimethylcyclopentane + 1, cis, 3- dimethylcyclopentane; P₂: 2- methylpentane + 3- methylpentane; P₃: 2,2- dimethylpentane + 2,4- dimethylpentane + 3,3- dimethylpentane + 2,3- dimethylpentane + 3- ethylpentane + 2, 2,3- triptane

表1列出了同口井凝析油和天然气轻烃正庚烷、甲基环己烷和二甲基环戊烷相对百分含量组成,凝析油和天然气正庚烷、甲基环己烷和二甲基环戊烷组成存在差异,但变化较小,在三类化合物中,由于甲基环己烷沸点最高,其次是正庚烷,二甲基环戊烷沸点最低,因此在凝析油中一般表现出甲基环己烷含量最高,二甲基环戊烷含量最低分布特征。须家

河组天然气和凝析油轻烃中这三类化合物组成与这种规律性变化非常吻合,在凝析油中甲基环己烷含量一般比天然气高5%,而二甲基环戊烷含量一般低5%,正庚烷含量变化很小,但是,这种含量的变化不影响对油气成因类型的判识。

异构体(异构烷烃和环戊烷、甲苯和甲基环己烷、正庚烷)组成常被用来进行油气分类,由于甲苯和甲基环己烷沸点远高于C₇异构烷烃和环戊烷,蒸发分馏作用对这些化合物的相对组成影响较大,须家河组天然气和凝析油C₇异构体组成见表3,天然气与凝析油轻烃中甲苯/正庚烷比值差别较大,凝析油中甲苯含量较高,甲苯/正庚烷值比天然气约高0.12~0.44。但天然气和凝析油中正庚烷/甲基环己烷相差很小,小于0.02,因此,蒸发分馏作用对正庚烷/甲基环己烷比值影响较小。

5.2 成熟度对芳烃含量的影响

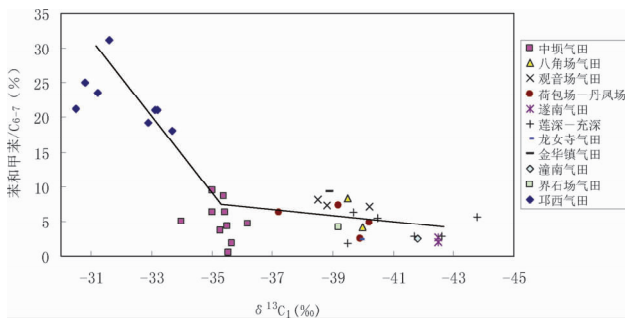
轻烃中芳烃含量变化受成因类型、成熟度和运移等多种因素影响。陈海树(1987)认为有机质类型对芳烃含量影响较大,煤成气轻烃中苯和甲苯含量高于油型气;Tissot and Welte(1984)和 Kissin (1990)指出芳烃含量与随埋深或成熟度增加而增高;Wang *et al.* (2008)在中国江汉盆地来源于盐湖相烃源岩的原油中检测到高含量的甲苯化合物,但导致这种原因目前还不是很清楚。

四川盆地各气田须家河组天然气主要来源于须家河组煤系烃源岩(Dai *et al.*, 2009),C₆-C₇轻烃中芳烃含量分布在4%~39%,变化很大,按照前面所述,煤成气轻烃中芳烃含量一般比较高,来源于须家河组煤系烃源岩天然气轻烃中芳烃含量理应也很高,但事实并非如此,除邛西气田外,大部分气田天然气轻烃中的芳烃含量都很低。而中坝气田雷三气藏来源于腐泥型有机质的天然气轻烃中芳烃含量分布在8%~15%之间,甚至比一些煤成气芳烃含量还高,因此,有机质类型可能并不是须家河组天然气芳烃含量变化的主要影响因素。

控制四川盆地须家河组天然气轻烃中芳烃含量的主要因素是成熟度。成因类型相似的天然气甲烷碳同位素分布与成熟度有很大的关系,并且碳同位素比值随着天然气成熟度的增加逐渐变重(Stahl and Carey, 1975; 戴金星等,1985; 徐永昌和沈平,1985),邛西气田天然气甲烷碳同位素分布在-30.5‰~-33.7‰,平均为-32.1‰,而其它气田甲烷碳同位素都比较轻,除中坝气田甲烷碳同位素值分布在-36.2‰~-34.0‰外,其它气田碳同位素值分布在-38.5‰~-43.8‰(表1、表4),明显轻于邛西气田,反映这些气田天然气成熟度要低于邛西气田。这些与煤系烃源岩交互的致密砂岩气田天然气来源大部分都是就近来源,因此,原地烃源岩成熟度在某种程度上也反映了天然气的成熟度,邛西气田烃源岩成熟度Ro值大于2.0%,处于过成熟阶段,而分布在川西的中坝气田和川中、川南地区气田原地烃源岩成熟度Ro值分布在0.9%~1.5%,处于成熟-高成熟阶

表4 四川盆地须家河组天然气中 C₆-C₇ 各类化合物含量分布Table 4 Compound content distribution of C₆-C₇ in natural gas of Xujiahe Formation, Sichuan Basin

气田	层位	$\delta^{13}C_1$ (‰)	C ₆ -C ₇ 链烷烃 (%)	C ₆ -C ₇ 环烷烃 (%)	C ₆ -C ₇ 芳烃 (%)	烃源岩成熟度 Ro (%)
邛西气田	须二段	-30.5 ~ -33.7 / -32.1	21.2 ~ 34.9 / 26.4	35.7 ~ 48.7 / 42.3	26.5 ~ 38.9 / 31.3	2.0
中坝气田	须二	-36.2 ~ -34.0 / -35.3	42.4 ~ 53.4 / 47.2	41.9 ~ 52.1 / 44.9	0.4 ~ 12.1 / 7.9	0.9
八角场气田	须二	-39.5 ~ -40.0 / -39.8	38.6 ~ 46.8 / 42.7	45.5 ~ 49.2 / 45.5	7.7 ~ 12.2 / 9.9	1.5
观音场气田	须四、六	-38.5 ~ -40.2 / -39.2	55.6 ~ 57.4 / 56.6	32.6 ~ 33.9 / 33.4	9.3 ~ 10.5 / 9.9	1.1
界石场气田	须六	-39.2	54.3	38.7	7.0	1.1
包浅-丹凤场	须二	-40.2 ~ -37.2 / -39.1	30.9 ~ 69.6 / 51.6	25.4 ~ 60.1 / 41.5	4.1 ~ 11.2 / 6.9	1.0
遂南气田	须二、四	-42.4 ~ -42.5 / -42.5	61.5 ~ 70.0 / 65.8	24.6 ~ 32.5 / 28.5	5.4 ~ 6.0 / 5.7	1.2
莲深-充深	须二、四、六	-43.8 ~ -39.5 / -41.3	45.8 ~ 69.2 / 52.2	24.8 ~ 48.1 / 40.3	3.9 ~ 10.6 / 7.6	1.2
金华镇气田	须四	-38.9	34.9	51.2	14.0	1.2
合川气田	须二、四	-41.8 ~ -39.9 / -40.9	67.8 ~ 71.8 / 69.8	22.8 ~ 27.1 / 24.9	5.2 ~ 5.4 / 5.3	1.1

图4 四川盆地须家河组各气田天然气 C₆-C₇ 轻烃中芳烃含量与甲烷碳同位素的分布关系Fig. 4 Distribution relation of aromatics content and methane carbon isotope of C₆-C₇ in natural gas of each gas field of Xujiahe Formation, Sichuan Basin

段,明显低于邛西气田烃源岩的成熟度。

天然气中 C₆-C₇ 轻烃中芳烃含量与甲烷碳同位素比值之间的关系如图 4 所示,从图中可以看出,除中坝气田外,天然气轻烃中芳烃的含量与甲烷碳同位素值之间呈正相关关系,随着甲烷碳同位素变重,芳烃含量逐渐增加,进一步说明成熟度对轻烃中芳烃含量具有重要的控制作用。中坝气田天然气轻烃中芳烃含量较低,偏离这种正相关关系,这可能与蒸发分馏作用有关,该气田是个凝析气田,在井口采样时气液分离,由于蒸发分馏作用原油中的苯和甲苯相对含量增加(Thompson, 1987),相应的天然气中苯和甲苯含量降低,致使中坝气田天然气中轻芳烃含量偏离正常的直线关系。

成熟度对轻烃中芳烃含量影响并不是呈简单的线性正相关变化关系。胡国艺等(2010)通过对煤热解生成的轻烃定量分析后指出在成熟阶段(Ro < 1.7%),煤系烃源岩生成的天然气轻烃中芳烃含量比较低,与成熟度之间没有正相关关系,而在 Ro > 1.7% 之后,链烷烃和环烷烃体积百分数很低,轻烃中芳烃含量增长很快,并占有较高的比例。对须家河组不同成熟度天然气轻烃中芳烃含量进行了分析,结果如

表 4 所示,在成熟度 Ro 值大于 2.0% 邛西气田天然气中芳烃含量最高,而在烃源岩成熟度 Ro 值小于 1.5% 的各气田中,轻烃中芳烃含量都很低。

通过以上分析,成熟度是轻烃中芳烃含量高的主要控制因素,在四川盆地来源于须家河组气田中芳烃含量低的煤成气广泛分布,因此,要谨慎使用芳烃含量判识天然气成因类型。

5.3 天然气成因类型对轻烃分布影响

成因类型对天然气轻烃具有重要的影响,下面主要从 Mango 参数、C₇ 各类化合物相对组成)和轻烃的碳同位素组成三个方面加以讨论。

5.3.1 Mango 参数

Mango(1990,1997)指出在同一类原油(气)中 K1 为不变的常数值,而在不同类型原油(气)中它们之间有差别。四川盆地须家河组来源于不同成熟度煤系烃源岩的天然气和来源于腐泥型有机质的天然气轻烃中(2-MH + 2,3-DMP)/C₇ 和(3-MH + 2,4-DMP)/C₇ 之间的分布关系。无论是煤成气还是油型气,两者之间均存在良好的正相关性,煤成气(2-MH + 2,3-DMP)/C₇ 和(3-MH + 2,4-DMP)/C₇ 之间的相关关系为 Y = 0.8747X + 0.08,相关系数为 0.9981,油型气相关关系为 Y = 0.7972X - 0.174,相关系数为 0.9861。另外,来源于腐泥母质的中坝气田雷三气藏天然气 K1 值约为 1.3,而来源于煤系烃源岩须家河组天然气 K1 值约为 1.1,两者之间存在显著的差别,可以看出天然气成因类型影响 Mango 参数 K1 值的分布。

5.3.2 C₇ 不同类型化合物

正庚烷、甲基环己烷和二甲基环戊烷是 C₇ 轻烃主要的化合物。表 1 列出了四川盆地须家河组和 中坝气藏雷三气藏天然气轻烃正庚烷、甲基环己烷和二甲基环戊烷相对含量分布,从图 6 可以看出,油型气轻烃组成中相对富含正构烷烃,C₇ 相对含量大于 35%,环烷烃含量相对较低,MCC₆ 小于 65%;而煤型气轻烃组成则相对富集 MCC₆,一般大于 50%,

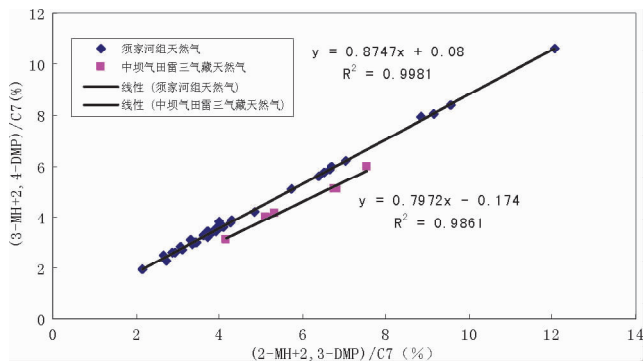


图5 四川盆地不同成因类型天然气轻烃(2-MH + 2,3-DMP)/C₇和(3-MH + 2,4-DMP)/C₇分布关系

Fig. 5 Distribution relation of (2-MH + 2,3-DMP)/C₇ vs. (3-MH + 2,4-DMP)/C₇ of light hydrocarbon in different genetic gases in Sichuan Basin

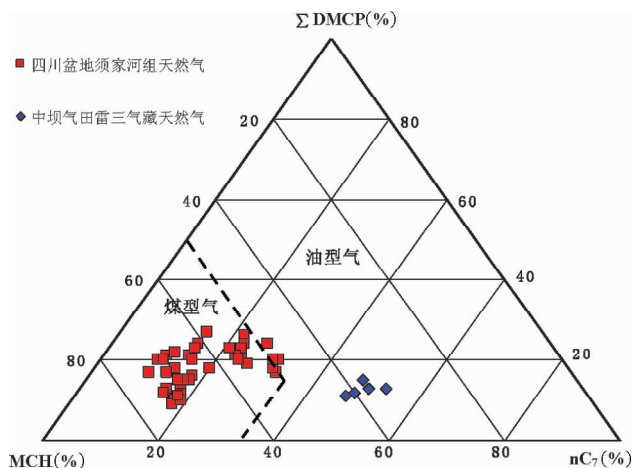


图6 四川盆地须家河组和中坝气田雷三气藏天然气轻烃中甲基环己烷、二甲基环戊烷和正庚烷体积百分数组成三角图

Fig. 6 Volume percentage triangular plot of methylcyclohexane, dimethylcyclopentane and n-heptane of light hydrocarbon in natural gas of Xujiahe gas reservoir and Leisan gas reservoir of Zhongba gas field, Sichuan Basin

C₇含量相对较低,小于35%。因此,天然气成因类型对C₇不同类型化合物分布具有重要影响。

5.3.3 轻烃单体烃碳同位素

从九十年中期开始在线同位素分析技术开始被应用到低分子量化合物的单体碳同位素测定 (Clayton and Bjoeroy, 1994; Whiticar and Snowdon, 1999; Simon et al., 2002)。并开展了对油气母源、成熟度、蒸发分馏作用、生物降解作用及水洗作用的轻烃碳同位素研究 (Clayton and Bjoeroy, 1994; Chung et al., 1998; George et al., 2002; Whiticar and Snowdon, 1999; Rooney et al., 1998)。中坝气田须二气藏 8

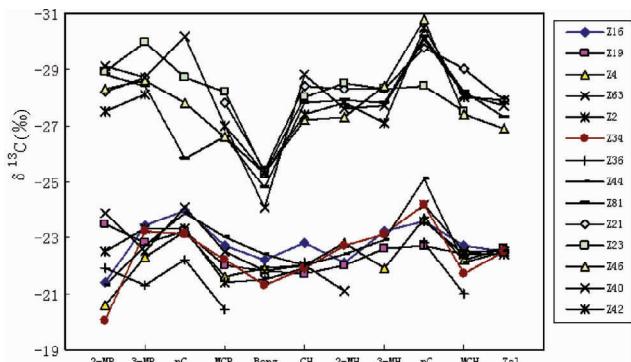


图7 中坝气田须二和雷三气藏天然气轻烃单体烃碳同位素对比

Z16、Z19、Z4、Z63、Z2、Z34、Z36和Z44气样取自须二气藏,为煤成气;其它气样取自雷三气藏,为油型气

Fig. 7 Carbon isotope comparison of monomer hydrocarbon in light hydrocarbon between Xuer and Leisan gas reservoirs in Sichuan Basin

Gas samples of Z16, Z19, Z4, Z63, Z2, Z34, Z36 and Z44 collected from Xuer gas reservoir are coal-derived gas; the other gas samples collected from Leisan gas reservoir are oil tape gas

个天然气样品轻烃单体烃碳同位素分布在 -25.1‰ ~ -20.0‰,苯、甲苯和甲基环己烷碳同位素比值与 Hu et al. (2008)提出的煤成气的分布范围接近,进一步证明其为典型的煤成气。另外,轻烃各化合物碳同位素比 Chung et al. (1998)报道的 Beryl 油田煤成油约重 2.0‰ ~ 5.0‰, Chung et al. (1991)认为成熟度变化可以导致碳同位素 2‰,因此这种变化可能与成熟度有关。

中坝气田雷三气藏天然气轻烃单体烃 δ¹³C 值分布在 -30.8‰ ~ -24.1‰之间,与须二段煤成气存在显著的差别 (图7),但与 Chung et al. (1998)报道的 Beryl 油田来源于海相烃源岩原油轻烃单体烃碳同位素接近,并且苯、甲苯和甲基环己烷碳同位素比值也落在 Hu et al. (2008)提出的油型气的分布范围内,轻烃同位素进一步证明了雷三气藏天然气为油型气。

因此,中坝气田须二和雷三气藏天然气轻烃单体烃碳同位素这种差异可能主要受母质类型的影响。

通过不同成熟度系列、不同相态、不同成因类型等轻烃的组成对比分析,煤成气轻烃的组成影响因素比较多。蒸发分馏作用使得煤成气 Ctemp 值增高,而对原油来说降低;对甲基环己烷、二甲基环戊烷和正庚烷相对含量也有影响,但是这种含量的变化不影响对油气成因类型的判识,对甲苯/正庚烷值影响较大。成熟作用对天然气轻烃中芳烃含量影响较大,在成熟度 (Ro 值) 小于 1.5% 的天然气中芳烃的含量比较低,因此,在利用芳烃含量指标进行天然气成因类型判识需要谨慎。在上述研究基础上,通过对各项天然气成因类型判识指标进行了对比分析,提出 Mango 参数 K1 值、正庚烷、甲基环己烷和二甲基环戊烷相对含量关系以及轻烃单体

烃碳同位素受其它影响较小,而与成因类型之间的关系较大,可以用来作为天然气成因类型的判识指标。

6 结论

通过研究得到以下结论:

(1)四川盆地须家河组煤成气轻烃组成具有环己烷含量高、甲基环己烷分布优势和单体烃碳同位素重的分布特征。

(2)煤成气轻烃分布影响的因素较多。蒸发分馏作用对热演化参数 C_{temp} 和庚烷值影响较大,而对异庚烷值影响作用不大。因此在应用轻烃研究原油和天然气形成的热演化程度时,对各参数要谨慎使用。对成因类型参数(2-MH + 2, 3-DMP)与(3-MH + 2, 4-DMP), P2 与 N2/P3, 正庚烷、甲基环己烷和二甲基环戊烷相对含量关系等影响不大,但对甲苯/正庚烷值影响较大。

(3)须家河组煤成气轻烃中芳烃含量变化大,成熟度与芳烃含量的关系复杂,在成熟和高成熟阶段,成熟度对芳烃含量的影响较小,但在过成熟阶段,随成熟度增加,芳烃含量最高。

(4)天然气成因类型对轻烃 Mango 参数 K1 值、正庚烷、甲基环己烷和二甲基环戊烷相对含量关系以及轻烃单体烃碳同位素影响较大,煤成气具有甲基环己烷含量高和单体烃碳同位素重的分布特点。因此,利用这些参数可以进行煤成气的判识。

致谢 本文是在戴金星院士指导下完成的,廊坊分院李志生高级工程师等为本文实验分析提供了帮助,在此表示衷心感谢。

References

BeMent WO, Levey RA and Mango FD. 1995. The temperature of oil generation as defined with C_7 chemistry maturity parameter (2,4-DMP/2,3-DMP ratio). In: Grimalt JO and Dorronsoro C (eds.). Organic Geochemistry: Developments and Applications to Energy, Climate, Environment and Human History. Proceedings of the International Meeting on Organic Geochemistry, San Sebastian, September, 505 - 507

Canipa-Morales NK, Galan-Vidal CA, Guzman-Vega MA *et al.* 2003. Effect of evaporation on C_7 light hydrocarbon parameters. Organic Geochemistry, 34: 813 - 826

Chen HS. 1987. New indexes to identify natural gas containing coal measure originated gas: Benzene and toluene. Coal Formed Gas Geological Study. Beijing: Petroleum Industry Press, 171 - 174 (in Chinese)

Chung HM, Gormly JR and Squires RM. 1988. Origin of gaseous hydrocarbons in subsurface environment; Theoretical considerations of carbon isotope distribution. Chem. Geol., 71: 97 - 103

Chung HM, Rooney MA and Claypool GE. 1991. Thermal maturity of oils. In: Manning D (ed.). Organic Geochemistry Advances and Applications in Energy and the Natural Environment, Organic Geochemistry. 15th Meeting of European Association of Organic Geochemists Poster Abstracts, 143 - 146

Chung HM, Walters CC, Buck S *et al.* 1998. Mixed signals of the source and thermal maturity for petroleum accumulations from light hydrocarbons: An example of the Beryl field. Organic Geochemistry, 29: 381 - 396

Clayton C. 1991. Carbon isotope fractionation during natural gas generation from kerogen. Mar. Petrol. Geol., 8: 232 - 240

Clayton CJ and Bjorøy M. 1994. Effect of maturity on $^{13}C/^{12}C$ ratios of individual compounds in North Sea oils. Organic Geochemistry, 21: 737 - 750

Dai JX, Qi HF and Song Y. 1985. Preliminary discussion to some indexes of identifying coal formed gas and oil type gas. Acta Petrolei Sinica, 6(2): 31 - 38 (in Chinese)

Dai JX. 1992. Identification of different alkane gas. Science in China (Series B), 22(2): 185 - 193

Dai JX, Li J, Luo X, Zhang WZ *et al.* 2005. Stable carbon isotope compositions and source rock geochemistry of the giant gas accumulations in the Ordos Basin, China. Organic Geochemistry, 36(12): 1617 - 1635

Dai JX, Qin SF, Tao SZ *et al.* 2005. Developing trends of natural gas industry and the significant progress on natural gas geological theories in China. Natural Gas Geoscience, 16(2): 127 - 142 (in Chinese with English abstract)

Dai JX, Ni YY, Zou CN *et al.* 2009. Stable carbon isotopes of alkane gases from the Xujiahe coal measures and implication for gas-source correlation in the Sichuan Basin, SW China. Organic Geochemistry, 40(5): 638 - 646

George SC, Boreham CJ, Minifie SA *et al.* 2002. The effect of minor to moderate biodegradation on C_5 to C_9 hydrocarbons in crude oil. Organic Geochemistry, 33: 1293 - 1317

Hu GY, Li J, Li J *et al.* 2008. Preliminary study on the origin identification of natural gas by the parameters of light hydrocarbon. Science in China (Series D), 51(Suppl. I): 131 - 139

Hu GY, Luo X, Li ZS *et al.* 2010. Geochemical characteristics and origin of light hydrocarbons in biogenic gas. Science China (Earth Sciences), 53(6): 832 - 843

Hu GY, Li J, Li ZS *et al.* 2010. Composition and carbon isotopic distribution characteristics of light hydrocarbon in coal-derived gas and natural gas exploration. Acta Petrolei Sinica, 31(1): 42 - 48 (in Chinese with English abstract)

Hu GY and Zhang SC. 2011. Characterization of low molecular weight hydrocarbons in Jingbian gas field and its application to gas sources identification. Energy Exploration & Exploitation, 29(6): 777 - 796

Hu TL, Ge BX, Chang YG *et al.* 1990. The development and application of fingerprint parameters for hydrocarbons absorbed by source rocks and light hydrocarbon in natural gas. Petroleum Geology & Expiment, 12(4): 375 - 379 (in Chinese)

Hunt JM, Huc AY and Whelan JK. 1980. Generation of light hydrocarbons in sedimentary rocks. Nature, 288: 688 - 690

Kissin YV. 1990. Catagenesis and composition of light cycloalkanes in petroleum. Org. Geochem., 15: 575 - 594

Leythaeuser D, Schaefer RG and Cornford C. 1979. Generation and migration of light hydrocarbon (C_2 - C_7) in sedimentary basin. Org. Geochem., 1: 191 - 204

Mango FD. 1987. An invariance in the isoheptanes of petroleum. Science, 273: 514 - 517

Mango FD. 1990. The origin of light cycloalkanes in petroleum. Geochimica et Cosmochimica Acta, 54: 23 - 27

Mango FD. 1997. The light hydrocarbons in petroleum; A critical review. Organic Geochemistry, 26(7-8): 417 - 440

Mango FD. 2000. The origin of light hydrocarbons. Geochimica et Cosmochimica Acta, 64(7): 1265 - 1277

Price LC, Wenger LM, Ging T *et al.* 1983. Solubility of crude oil in methane as a function of pressure and temperature. Organic Geochemistry, 4: 201 - 221

Rooney MA, Vuletic AK and Griffith CE. 1998. Compound-specific isotope analysis as a tool for characterizing mixed oils: An example from the west of Shetlands area. Organic Geochemistry, 29: 241

- 254

- Schoell M. 1983. Genetic characterization of natural gases. AAPG Bull., 67: 2225 - 2238
- Silverman SR. 1965. Migration and segregation of oil and gas. In: Young A and Galley GE (eds.). Fluids in Subsurface Environments. AAPG Memoir, 4: 53 - 65
- Simon GC, Christopher JB, Sandra AM *et al.* 2002. The effect of minor to moderate biodegradation on C₅ to C₉ hydrocarbons in crude oils. Organic Geochemistry, 33: 1293 - 1317
- Snowdon LR and Powell TG. 1982. Immature oil and condensate: Modification of hydrocarbon generation model for terrestrial organic matter. AAPG, 66(6): 775 - 788
- Stahl WJ and Carey JBB. 1975. Source-rock identification by isotope analysis of natural gases from fields in the Vol Verde and Delawares Basins, West Texas. Chemical Geology, 16(4): 257 - 267
- Thompson KFM. 1983. Classification and thermal history of petroleum based on light hydrocarbons. Geochimica et Cosmochimica Acta, 47: 303 - 316
- Thompson KFM. 1987. Fractionated aromatic petroleums and the generation of gas-condensates. Organic Geochemistry, 11: 573 - 590
- Thompson KFM. 1988. Gas-condensates migration and oil fraction in deltaic systems. Marine and Petroleum Geology, 5: 237 - 246
- Tissot BP and Welte DH. 1984. Petroleum Formation and Occurrence. Berlin: Springer, 389
- Wang PR, Zhang DJ, Xu GJ *et al.* 2008. Geochemical features of light hydrocarbons of typical salt lake oils sourced from Jiangnan Basin, China. Organic Geochemistry, 39: 1631 - 1636
- Whiticar MJ. 1994. Correlation of natural gases with their sources. In: Magoon LB and Dow WG (eds.). The Petroleum System: From Source to Trap. AAPG Memoir, 60: 261 - 283
- Whiticar MJ and Snowdon LR. 1999. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. Chemical Geology, 161(1-3): 291 - 314
- Xu YC and Shen P. 1985. A preliminary study on geochemical characteristics of coal-type gas in Zhongyuan-Huabei oil-gas area. Acta Sedimentologica Sinica, 3(2): 37 - 46 (in Chinese)
- Xu YC, Wang ZY, Wang SF *et al.* 2008. Low mature gas and low mature gas fields in China. Science in China (Earth Sciences), 38(1): 87 - 93
- Zhang CM, Li ST, Zhao HJ and Zhang J. 2005. Applications of Mango's light hydrocarbon parameters to petroleum from Tarim basin, NW China. Applied Geochemistry, 20(3): 545 - 551
- Zhang SC and Zhu GY. 2008. Natural gas origins of large and medium-scale gas fields in China sedimentary basins. Science in China (Earth Sciences), 51(Suppl. 1): 1 - 13
- Zhang SC, Mi JK, Liu LH *et al.* 2009. Geological features and formation of coal-formed tight sandstone gas pools in China: Cases from Upper Paleozoic gas pools, Ordos Basin and Xujiahe Formation gas pools, Sichuan Basin. Petroleum Exploration and Development, 36(3): 320 - 330 (in Chinese with English abstract)
- Zhu GY, Jin Q, Zhang SC *et al.* 2005. Character and genetic types of shallow gas pools in Jiyang depression. Organic Geochemistry, 36(11): 1650 - 1663
- Zhu GY, Zhao WZ, Liang YB *et al.* 2007. Discussion of gas enrichment mechanism and natural gas origin in marine sedimentary basin, China. Chinese Science Bulletin, 52(Suppl. 1): 62 - 76

附中文参考文献

- 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. 北京: 石油工业出版社, 171 - 174
- 戴金星, 戚厚发, 宋岩. 1985. 鉴别煤成气和油型气若干指标的初步探讨. 石油学报, 6(2): 31 - 38
- 戴金星, 秦胜飞, 陶士振等. 2005. 中国天然气工业发展趋势及其地质理论重要进展. 天然气地球科学, 16(2): 127 - 142
- 胡国艺, 李瑾, 李志生, 王淑英. 2010. 煤成气轻烃组分和碳同位素分布特征及应用. 石油学报, 31(1): 42 - 48
- 胡惕麟, 戈葆雄, 张义纲等. 1990. 源岩吸附烃和天然气轻烃指纹参数的开发和应用. 石油实验地质, 12(4): 375 - 379
- 徐永昌, 沈平. 1985. 中原, 华北油气区煤型气地化特征初探. 沉积学报, 3(2): 37 - 46
- 张水昌, 米敬奎, 刘柳红等. 2009. 中国致密砂岩煤成气藏地质特征及成藏过程——以鄂尔多斯盆地上古生界与四川盆地须家河组气藏为例. 石油勘探与开发, 36(3): 320 - 330