

文章编号:1672-9854(2008)-02-0017-05

川东北天然气单体烃氢同位素组成特征

钱志浩,曹寅,张美珍

(中国石化勘探开发研究院无锡石油地质研究所)



摘要 采用气-水平衡法及同位素分馏平衡方程技术标定工作标准气,测定样品的氢同位素比值,使误差控制在5‰以内。采取川东北、鄂西和川西三个地区的天然气样品,分别测定它们的单体烃氢同位素比值。分析表明,川东北普光气田海相成因天然气甲烷氢同位素 δD 平均值为-126‰(SWOM),比新疆塔河油田海相环境生成的天然气甲烷氢同位素 δD 平均值-164‰重约40‰。对比研究认为,这与其共存地层水的 δD 值密切相关,也与这些天然气的成熟度有直接关系。

关键词 气-水平衡法;海相成因;甲烷;地层水;氢同位素;同位素法;四川东北
中图分类号:TE125.4 **文献标识码**:A

钱志浩 1936年生,教授级高级工程师。1960年毕业于复旦大学化学系。原地矿部石油地质中心实验室测试室主任,地球化学研究室副主任。主要从事石油地质实验测试与有机地化研究及技术管理。获地质矿产部科技进步二等奖1项和科技进步三等奖2项;中国石化科技进步三等奖1项和国家发明专利3项。著有《石油地质实验测试技术新进展》等专著3部,国内外发表论文30多篇。通讯地址:214151 江苏省无锡市惠钱路210号

川东北宣汉地区普光气田是中国石化近年来在我国南海相地区发现的最大油气藏。马永生等^[1]、蔡立国等^[2]根据有机地化资料以及该气田成藏模式与成藏过程的研究认为,普光气田上二叠统长兴组—下三叠统飞仙关组的气源来自中—下寒武统、下二叠统和上二叠统烃源岩,属海相过成熟裂解天然气,本文根据该地区天然气的单体烃氢同位素组成特征,对比研究后认为普光气田天然气的甲烷氢同位素组成要比新疆塔河油田海相环境生成的天然气的甲烷氢同位素组成重40‰。这可能与共存地层水的氢同位素 δD 值密切相关,也与这些天然气具有高—过成熟度有关。

1 仪器设备与实验分析方法

本文采用气—水平衡法及氢同位素分馏平衡方程技术^[3],来标定工作标准气,使分析误差控制在

5‰,从而得到稳定、可靠的单体烃氢同位素组成的分析结果。仪器装置为色谱仪GASBENCH与同位素质谱仪MAT253的联机(图1)。

GASBENCH色谱仪的配备 Combi PAL自动进样器;PoraPLOT Q色谱柱;恒温样品盘;反应瓶(12 mL);进样针和充气针;He+2% H_2 混合气;铂金催化剂。

检测器MAT253的配备 高灵敏度电子轰击离子源;真空系统;高压10kV的离子束传输系统;含H/D法拉第杯以及配套放大器。

设定恒温样品盘温度为27℃,电子能量为90eV,He气压力为120 kPa。取16支玻璃瓶于恒温样品盘,移取样品(含V_{SMOW}/SLAP国际标准水各1份)于5~12号反应瓶中,恒温10 min,加入铂金催化剂,拧紧瓶盖。固定进样针和吹气针,设定自动进样器工作程序。充气6 min,带走瓶中的空气。

收稿日期:2007-11-28;改回日期:2008-01-23

本文为“第十一届全国有机地球化学学术会议”(2007.10.20—28)分会宣讲论文

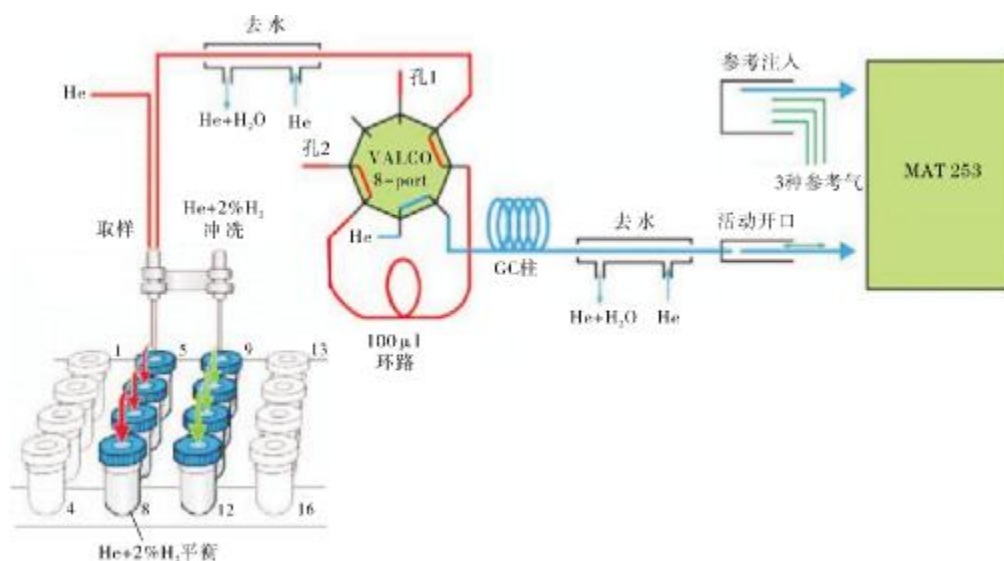


图1 色-质谱联用装置示意图

样品充气与样品分析时间间隔为40 min, 使之达到同位素交换平衡。用质谱仪测定同位素分馏平衡后的 H_2 同位素比值。用国际标准水样校正测量样品水同位素组成。

2 样品采集与分析

我们采集了川东北宣汉—达县地区普光气田普光7井下三叠统飞仙关组一段 (T_1f^1) 和双庙1井嘉陵江组二段 (T_1j^2) 两个层位的2个天然气样品。为作对比研究, 又在该气田附近的具不同地质背景的鄂西建南气田上石炭统黄龙组 (C_2h) 到下三叠统飞仙关组三段 (T_1f^3) 采集了8个天然气样品, 以及在川西地区气田中的白垩系、侏罗系、三叠系须家河组 (T_3x) 采集了12个天然气样品。地质资料表明, 鄂西建南气田采样地层的天然气都属于海相成因。在川西地区采集的天然气样虽然来自不同的埋藏, 深的达四五千米 (如新856井上三叠统须家河组二段, 4812 m), 浅的仅有六七百米 (如龙9井上侏罗统蓬莱镇组二段, 668 m), 取样地层的地质年代跨度大, 但各项指标表明它们都属陆相成因的天然气。

同时在建南气田采集了2个气田水样, 在川西地区采集了3个气田水样。

对上述天然气样品以及气田水样分别进行了单体烃氢同位素 (δD) 组成分析, 其结果分别列于表1、表2、表3和表4之中。此外, 新疆塔河油田8

口井的天然气样品数据 (表5) 和塔河油田24个油气田水样数据 (见表4) 分别由中石化无锡石油地质研究所测试室的王杰等和饶丹提供。

表1 川东北地区普光气田部分天然气单体烃氢同位素组成

井号	层位	井深 (m)	$\delta D(\text{‰}, \text{SMOW})$		H_2S (%)
			CH_4	C_2H_6	
普光7	飞仙关组一段 (T_1f^1)	5572~5590	-123	—	—
双庙1	嘉陵江组二段 (T_1j^2)	3356~3580	-129	-109	—
平均值			-126		

表2 鄂西地区建南气田部分天然气单体烃氢同位素组成

井号	层位	井深 (m)	$\delta D(\text{‰}, \text{SMOW})$		H_2S (%)
			CH_4	C_2H_6	
建平1	飞仙关组三段 (T_1f^3)	3618~4646	-121	-135	0.51
建68	飞仙关组三段 (T_1f^3)	3805~3867	-121	-108	0.35
建31	嘉陵江组一段 (T_1j^1)	—	-119	-130	—
建43	长兴组三段 (P_2ch^3)	3456~3483	-119	-123	2.05
建平2	长兴组二段 (P_2ch^2)	3846~4604	-113	-105	0.91
建44-1	长兴组 (P_2ch)	3147~3600	-119	-108	4.34
建10	黄龙组 (C_2h)	2927~2941	-122	-133	0.41
建32-1	黄龙组 (C_2h)	3732~3741	-132	-145	—
平均值			-121		

表3 川西地区部分天然气单体烃氢同位素组成

井号	层位	井深 (m)	$\delta D(\text{‰}, \text{SMOW})$	
			CH ₄	C ₂ H ₆
川马 602	白垩系(K)	1850~1860	-160	-134
龙 9	蓬莱镇组二段(J ₃ p ²)	668~676	-165	-126
川孝 260	蓬莱镇组(J ₃ p)	884~891	-159	-136
合蓬 1	蓬莱镇组(J ₃ p)	1203~1212	-167	-128
龙遂 27D	遂宁组(J ₃ sn)	1736~1759	-167	-128
川孝 455	沙溪庙组(J ₂ s)	2287~2406	-174	-133
都沙 8	沙溪庙组(J ₂ s)	2662~2672	-168	-129
马沙 1	沙溪庙组(J ₂ s)	3151~3175	-164	-132
川孝 152	千佛崖组(J ₂ q)	2204~2209	-171	-133
新 882	须家河组(T ₃ x ⁴)	3384~3406	-171	-137
川合 127	须家河组二段(T ₃ s ²)	4388~4645	-163	-161
新 856	须家河组二段(T ₃ s ²)	4812~4862	-157	-152
平均值			-166	

表4 建南气田、塔河油田和川西地区部分油田水氢同位素(δD_{H_2O})值

地区	井号	层位	$\delta D_{H_2O}(\text{‰})$	备注
建南气田	建 44-1	P ₂ ch	-5.1	海水
	建 68	T ₁ f ³	-27.6	海水。有少量淡水注入
塔河油田*	TK409	O	-49.3	海水。有淡水注入
	TK443H	O	-53.2	
	T402	O	-51.1	
	TK404	O	-58.4	
	TK424	O	-52.3	
	TK408	O	-45.9	
	TK426	O	-42.3	
	TK428CH	O	-54.6	
	TK413	O	-50.6	
	TK407	O	-51.5	
	TK458H	O	-58.6	
	TK416	O	-60.8	
	S74	O	-44.7	
	TK621CH	O	-50.1	
	TK650	O	-44.2	
	TK648	O	-45.0	
	TK604	O	-61.3	
	TK606	O	-59.3	
	T7-633CH	O	-53.2	
	T7-615	O	-60.3	
川西地区气田	马沙 1	J ₂ s	-59.7	陆相湖泊淡水
	都沙 8	J ₂ s	-56.3	
	新 856	T ₃ x ²	-59.6	

* 塔河油田的数据由中石化无锡石油地质研究所饶丹提供。

表5 塔河油田 8 口井的天然气氢、碳同位素组成*

井区	井号	$\delta D(\text{‰})$		$\delta^{13}C(\text{‰})$		
		CH ₄	C ₂ H ₆	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
塔河二区	S79CH	-171	-159	-40.3	-39.1	-35.0
	TK211	-170	-168	-39.6	-39.0	-35.2
	TK235	-162	-131	-38.9	-35.7	-33.7
塔河三区	S23CH	-154	-116	-39.9	-34.5	-32.4
评价一区	S14	-145	-125	-34.4	-34.1	-32.0
塔河八区	T702b	-176	-155	-42.1	-38.2	-34.2
塔河十区	TK827	-179	-163	-46.7	-38.6	-34.4
评价二区	S112-1	-156	-127	-42.2	-36.7	-32.9
平均值		-164				

* 数据由中石化无锡石油地质研究所王杰等提供。

3 结果与讨论

通过对以上全部分析数据的对比研究,得到如下认识。

3.1 川东北地区天然气的甲烷氢同位素组成特征

普光气田普光7井T₁f¹和双庙1井T₁j²的天然气样品,其甲烷(CH₄)氢同位素比值 δD 分别为-123‰和-129‰(表1),平均为-126‰。另据王晓锋等^[4]所测塔中和塔东的7个天然气样品,其甲烷 δD 值分布范围为-165‰~-150‰,平均为-159‰;所测轮南地区的10个天然气样品,其甲烷 δD 值分布在-190‰~-149‰之间,平均为-164‰。而王杰等所测的塔河油田8口井的甲烷 δD 值分布在-179‰~-145‰之间,平均为-164‰(表5)。对比可知,普光气田T₁f¹和T₁j²海相成因天然气中的甲烷氢同位素 δD 比塔里木盆地海相环境生成的甲烷 δD 重33‰~38‰。

鄂西建南气田从C₂h到T₁f³采集的8个气样,大多数含有H₂S气体,如建44-1井天然气中的H₂S含量高达4.34%(表2)。所测的鄂西海相成因天然气中甲烷 δD 值分布在-132‰~-113‰,平均为-121‰,与普光气田的天然气一样,都比塔河油田海相天然气中的甲烷 δD 值要重(重38‰~43‰)。

所测的川西地区12个陆相成因天然气样品中,甲烷 δD 值分布在-171‰~-157‰之间,平均为-166‰(表3)。它们也比新疆库车地区陆相天然气的甲烷 δD 平均值-177‰来得重。这可能与四川和

鄂西地区天然气成熟度高以及它们共存的地层水有关。

3.2 与共存地层水的关系

刘文汇等^[5]研究认为,天然气的氢同位素(δD)组成首先受制于沉积环境,即与其共存水的 δD 值密切相关。据鄂西建南气田的两个气田水样分析(表4),它们的氢同位素值(δD_{H_2O})分别为 -5.1‰ (建44-1井)和 -27.6‰ (建68井),都非常重;特别是前者,只比标准平均大洋水($\delta D_{H_2O} = 0 \text{ SMOW}$)轻 5‰ 。天然气与这些油气田水共生或溶解在其中,通过不断交换,天然气也就越来越富集氘同位素了。

塔里木盆地塔河油田的情况有所不同。所测塔河油田24个奥陶系油气田水样的 δD_{H_2O} 分布在 -61.3‰ ~ -42.3‰ 之间,平均值为 -52.2‰ (表4),显然比建南气田的 δD_{H_2O} 要轻许多。这可能不是原生的油气田水样,而是该地区在海西晚期抬升以后,长期暴露剥蚀,与大气连通后而形成的油气田水样。塔河油田天然气长期与这种具有较轻 δD_{H_2O} 的油气田水共生或溶解在其中,通过不断交换,原生海相环境生成天然气的 δD_{H_2O} 就可能会变轻。

川西地区所采3个油田水样,其 δD_{H_2O} 分布在 -59.7‰ ~ -56.3‰ 之间,平均值为 -58.5‰ (表4),明显比鄂西建南气田2个油田水样的 δD_{H_2O} 轻,而与塔河油田水样的 δD_{H_2O} 值相仿。

对比以上的数据可发现一个现象——海相环境生成的塔里木塔河油田天然气的 δD_{CH_4} 平均值

(-164‰)与川西地区陆相环境生成的天然气的 δD_{CH_4} 平均值(-166‰)十分接近。由此引发了一个值得探讨的问题——如何来划分海相和陆相环境生成的天然气甲烷氢同位素的界限?

Schoell^[6]对不同成因类型的天然气甲烷氢同位素组成进行研究后提出,天然气同位素组成随源岩热演化程度的增加而变重。陆相淡水环境生成的热成因甲烷的氢同位素组成小于 -190‰ ,海相环境生成的甲烷氢同位素组成大于 -190‰ 。王晓峰等^[4]对塔里木盆地海相和陆相环境生成的天然气甲烷氢同位素进行研究后发现,二者基本上以 -170‰ 为界限。笔者对四川盆地和鄂西地区海相和陆相环境生成的天然气甲烷氢同位素进行研究后认为,该地区的划分界限以 -160‰ 为宜。由此可见,地区不同,与天然气共存的地层水也不同,后者直接影响到该地区天然气的甲烷氢同位素比值,因此很难有统一的划分标准。

3.3 与成熟度的关系

天然气甲烷碳同位素组成 δC 随母岩成熟度增加而增大的特点是人们所熟知的。天然气甲烷氢同位素组成 δD 也与源岩成熟度密切相关。戴金星^[7]研究表明,由于有机母质上 CH_2D 官能团C—C键的亲合力要比 CH_3 官能团的C—C键强,所以只有在热力增加到一定强度的条件下,才可使C— CH_2D 键断开,D的浓度会相对富集,使得甲烷氢同位素组成变重。

在四川盆地,无论是海相天然气,还是陆相天然

表6 川东北和鄂西地区部分天然气组成数据

地区	井号	层位	井深 (m)	天然气组成 (mol%)					$C_4/(C_1-C_5)$
				CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	
川东北 普光气田	普光7井	T_1f^1	5572	90.80	0.49	—	—	—	0.995
	双庙1井	T_1j^2	3356	98.22	0.85	0.006	—	—	0.991
	平均值								0.993
鄂西 建南气田	建平1井	T_1f^3	3618	96.69	0.74	0.010	0.001	—	0.992
	建68井	T_1f^3	3805	97.37	0.72	0.007	0.001	—	0.993
	建31井	T_1j^1	—	98.41	0.75	0.008	0.001	—	0.992
	建43井	P_2ch^3	3456	92.75	0.65	0.006	—	—	0.993
	建平2井	P_2ch^2	3846	95.13	0.71	0.007	—	—	0.993
	建44-1井	P_2ch	3147	91.62	0.65	0.004	—	—	0.993
	建10井	C_2h	2927	95.84	0.71	0.008	0.001	—	0.993
	建32-1井	C_2h	3732	94.68	1.81	0.280	0.008	—	0.978
平均值									0.991

气,它们的甲烷 δD 特别重,我们认为另一个原因是与它们都属高一过成熟天然气有直接关系。

首先,四川盆地包括鄂西建南气田的天然气都十分干燥。普光气田 2 个天然气样品划分干气和湿气参数的平均值 $C_1/(C_1+C_5)$ 为 0.993;而建南气田 8 个气样的该平均值也有 0.991(表 6)。通常,把 $C_1/(C_1+C_5)$ 等于 0.950 作为界线,大于此值为干气,小于此值为湿气。这一界线在地质上大致相当于热演化程度达到镜质体反射率 R_o 大于 2.0%,干酪根 H/C 原子比小于 0.4 的界限;高于这一界限,乙烷以上烃类都会被裂解为甲烷,只有干气才能存在。

另一方面,也可从这些气样的甲烷碳同位素组成 δC_{CH_4} 来判别它们的成熟度。据戴金星^[7]的甲烷碳同位素($\delta^{13}C_1$)与成熟度(R_o)的如下关系式:

$$\delta^{13}C_1 = 15.80 \lg R_o - 42.20 \quad (1)$$

计算推断,普光气田 2 个天然气样品成熟度 R_o 相当于 5%。鄂西建南气田天然气 R_o 相当于 4%,都属过成熟的气体。而所测塔河油田天然气的成熟度,推算出 R_o 分布在 1.3%~2.0%之间,仅属成熟天然气。普光气样和建南气样,它们与塔河气样在成熟度方面

的巨大差别,直接造成了川东北和建南的天然气氢同位素组成与塔河海相天然气氢同位素组成的严重差异,前者比后者要重约 40‰。

致谢:本文在撰写过程中参考了《石油有机地化新技术方法研究与应用》项目^①的有关资料,在此对该项目组深表感谢。

参考文献

- [1] 马永生,傅强,郭彤楼,等.川东北地区普光气田长兴—飞仙关气藏成藏模式与成藏过程[J].石油实验地质,2005,27(3):455-461.
- [2] 蔡立国,饶丹,潘文蕾等.川东北地区普光气田成藏模式研究[J].石油实验地质,2005,27(5):462-467.
- [3] 陶成,张美珍,杨华敏,等. Gasbench-IRMS 水平衡氢同位素分析方法研究及应用[J].质谱学报,2006,27(4):215-220.
- [4] 王晓锋,刘文汇,徐永昌,等.塔里木盆地天然气碳、氢同位素地球化学特征[J].石油勘探与开发,2005,32(3):55-58.
- [5] 刘文汇,刘全有,徐永昌,等.天然气地球化学数据的获取及应用[J].天然气地球化学,2003,14(1):21-29.
- [6] Schoell M. The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1980,44:649-661.
- [7] 戴金星.天然气碳同位素特征和各类天然气鉴别[J].天然气地球科学,1993,4(2-3):1-10.

编辑:赵国宪

Feature of Hydrogen Isotope Composition of Individual Hydrocarbon in Natural Methane Gas from Northeast Part of Sichuan

Qian Zhihao, Cao Yin, Zhang Meizhen

Abstract: The analysis samples of natural methane gas were collected from three gas field areas of marine sedimentary environments, i. e. from the northeast and west parts of Sichuan Province and the west part of Hubei Province. Ratios of hydrogen isotope composition of Individual hydrocarbon are determined and compared with each other under the control of the error less than 5‰ with the standard gas by a gas-water equilibrium method. An analysis result is worthy to pay attention that the hydrogen isotope in methane from Puguang Gas Field in the northeast part of Sichuan has an average δD value of -126‰(SWOM), which is about 40‰ heavier than that of -164‰(SWOM) of the hydrogen isotope in methane available from Tahe Oil Field in Tarim Basin. This phenomenon is deemed to be closely relative with the δD value of coexisting formation water and also directly associated with the maturity of natural methane gas.

Key words: Gas-water equilibrium method; Marine Origin; Methane; Formation water; Hydrogen isotope; Isotope determination; Northeastern Sichuan

Qian Zhihao: Male, Professor of Geochemistry. Add: Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SEPRI, 210 Huiqian Rd., Wuxi, Jiangsu, 214151 China

① 张美珍,张渠,蒋启贵,等.石油有机地化新技术方法研究与应用.中石化股份公司石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所,2006.