

第一章 中国煤成大中型气田天然气组分和同位素特征

第一节 煤成大中型气田天然气组分特征

天然气由烃类气体和非烃类气体组成。烃类气体主要指甲烷和重烃气 (C_{2-4}) 非烃气体常见的有 CO_2 、 N_2 、 H_2S 和 Ar、He 等稀有气体。煤成气是指由腐殖型有机质 (包括腐殖煤和分散的 III 型和 II_B 型有机质) 形成的天然气。

在自然界中,不同类型的天然气组分不仅受气源的影响,也受气源岩的热演化程度、天然气在形成后经历的运移、聚集、成藏等作用的影响,这一点对煤成气来讲也不例外。因而,研究和分析煤成大中型气田天然气组分特征对于气源判识、探讨气藏成因及寻找煤成大中型气田都具有重要意义。

本章通过对全国主要煤成大中型气田 (分布在松辽盆地、渤海湾盆地、四川盆地、鄂尔多斯盆地、吐哈盆地、塔里木盆地、东海盆地和莺琼盆地) 的 335 个天然气组分数据的系统分析和研究,得出了我国煤成大中型气田天然气组分特征的规律。

一、烃类气体

1. 组分含量特征

煤成大中型气田烃类气平均含量见表 1-1,烃类气含量峰值分布于 95%~100% 其次为 90%~95% (图 1-1a) 绝大多数样品烃类气含量大于 80%,说明我国煤成大中型气田的天然气具有以烃类气为主的特征。

表 1-1 中国煤成大中型气田烃类气体平均含量及干湿程度

盆地	气田(藏)	总烃含量 (%)	CH ₄ (%)	C ₂ ⁺ (%)	C ₁ /∑C _n	C ₂ ⁺ /∑C _n
四川	磨溪	97.10	95.96	1.14	0.988	0.012
	中坝	98.93	89.22	9.71	0.902	0.098
	新场	98.79	94.36	4.44	0.955	0.045
	平落坝	98.79	96.38	2.41	0.976	0.024
松辽	汪家屯	96.16	93.64	2.52	0.974	0.026
吐哈	丘东	95.74	77.96	17.78	0.812	0.188
渤海湾	苏桥	97.05	79.19	17.87	0.816	0.184
	文留	98.32	93.11	5.21	0.947	0.053

续表

盆地	气田(藏)	总烃含量 (%)	CH ₄ (%)	C ₂ ⁺ (%)	C ₁ /∑C _n	C ₂ ⁺ /∑C _n
莺 琼	崖 13-1	90.89	86.30	4.59	0.950	0.050
	东方 1-1	61.28	59.83	1.45	0.976	0.024
	乐东 15-1	30.54	28.95	1.59	0.943	0.057
东 海	平 湖	95.85	80.49	15.36	0.838	0.162
塔 里 木	柯 克 亚	98.45	85.63	12.82	0.870	0.130
	牙 哈	92.19	80.87	11.32	0.875	0.125
	羊 塔 克	96.75	85.85	10.90	0.886	0.114
	英 买 7	84.78	73.32	11.45	0.848	0.152
鄂 尔 多 斯	长 庆	94.75	92.03	2.72	0.971	0.029

从图 1-1b 可见, 甲烷含量的峰值为 85%~90%; 而甲烷含量大于 80% 的样品占全部样品总数的 73% 以上。

重烃气含量的峰值在 0~2% 之间(图 1-1c) 其次分布在 2%~4% 和 8%~10% 说明煤成天然气藏的重烃含量很少。重烃气含量的多少主要取决于有机质的热演化程度, 热演化程度越高, 重烃气的含量越少, 天然气的干燥系数越大; 其次, 还与有机质类型、运移和细菌氧化等有关。

根据重烃气含量与甲烷组分含量, 可将天然气分为湿气 and 干气。一般把含 95% 或更多甲烷的天然气称为干气, 重烃气含量达 5% 或更多的则称为湿气。根据中国煤成大中型气田天然气组分具体特点, 把干燥系数定义为甲烷和总烃气含量的百分比 ($C_1/\sum C_n$), 湿度系数为重烃气与烃类气总量的比 ($C_2^+/\sum C_n$)。

煤成气生气母质为腐殖型有机质, 在不同的生烃阶段具有不同生烃特征, 并且显微组分不同的腐殖型有机质在不同演化阶段生成的天然气具有不同的组分特征。

我国煤成大中型气田天然气干燥系数分布的峰值为 0.95~1.00, 占样品总量的 40.9%, 其次为 0.85~0.90 和 0.90~0.95, 分别占样品总量的 22.1% 和 21.2%(图 1-2)。

不同盆地、不同气田的天然气干湿程度不同(表 1-1)。这是由于各气田的气源岩性质、热演化程度、天然气运聚成藏所经历的作用和过程不同所造成的。本书所统计的 17 个煤成大中型气田中, 平均干燥系数大于 0.95 的有 7 个气田 即长庆气田、磨溪气田、平落坝气田、新场气田、汪家屯气田、东方 1-1 气田和崖 13-1 气田, 其余气田的干燥系数均处于 0.80~0.95, 属于湿气。其中四川盆地的磨溪气田干燥系数最高, 达 0.988, 吐哈盆地的丘东气田干燥系数最低 只有 0.812。

天然气中异丁烷与正丁烷比值 (iC_4/nC_4) 和异戊烷与正戊烷 iC_5/nC_5 比值与有机质类型有关, 同时受有机质演化和天然气运移作用的影响。一般情况下, 相同母质类型条件下, 低成

熟、长距离运移的天然气该比值较高。我国煤成大中型气田 iC_4/nC_4 的主频率分布范围较宽，为 0.6~1.2 其次为 0.4~0.6 和 1.2~1.4(图 1-3a) 大于 1.6 和小于 0.4 的样品很少； iC_5/nC_5 的主频率分布区间为 1~1.2(图 1-3b) 约占样品数的 50% 左右。不同盆地、不同气田 iC_4/nC_4 、 iC_5/nC_5 比值的变化范围及平均值不同，如表 1-2 所示。东方 1-1 气田 iC_4/nC_4 平均值最高，为 1.66 柯克亚气田 iC_4/nC_4 比值平均值最低，为 0.5； iC_5/nC_5 比值长庆气田最高，为 3.00 柯克亚气田最低，仅为 0.42。

2. 烷烃的形成机制

煤成气中生物气的烃类组分是通过细菌对腐殖型有机质的改造而形成的，而煤成气中的热解气则是煤和腐殖型干酪根热降解形成的。按传统的天然气热裂解成因理论，在有机质热成熟度较低时，腐殖型干酪根的侧链可以直接断裂生成少量轻烃（凝析油和天然气）；在有机质热成熟度较高（达到生气高峰）时，干酪根可以大量生成天然气，已生成的碳数较大的烃类也会进一步裂解为凝析油和天然气。不过，近年研究发现，热裂解成因说在解释轻烃的成因时，难以说明以下问题：

如图 1-2 所示，不论成熟度的高低，煤成气藏的干燥系数均在 0.80 以上，但煤热模拟气产物的干燥系数一般小于 0.80，原油热模拟气产物的干燥系数更低；

对中国不同煤成油气田 17 个原油样品的分析结果表明，不同演化阶段的样品中一些异构烷烃存在基本稳定的比值，例如 [2-甲基己烷 (2-MH)+2,3-二甲基戊烷 (2,3-DMP)] 与 [3-甲基己烷 (3-MH)+2,4-二甲基戊烷 (2,4-DMP)] 的比值基本为 1 这一现象与 Mango(1987) 对 2000 余个原油（主要是海相原油）样品的分析结果一致，难以用热裂解机制来解释；

煤的热模拟产物中异构烷烃和环烷烃含量远高于分离出的干酪根热模拟产物^①，而地质体中油气轻烃的异构烷烃、环烷烃及苯同系物的含量也远高于原油模拟实验直接裂解所产生的轻烃；

天然气（湿气）的形成温度一般在 180~250℃ 凝析油形成的温度更低 在此温度下 碳数较高的烃类比较稳定，难以直接分解为轻烃；

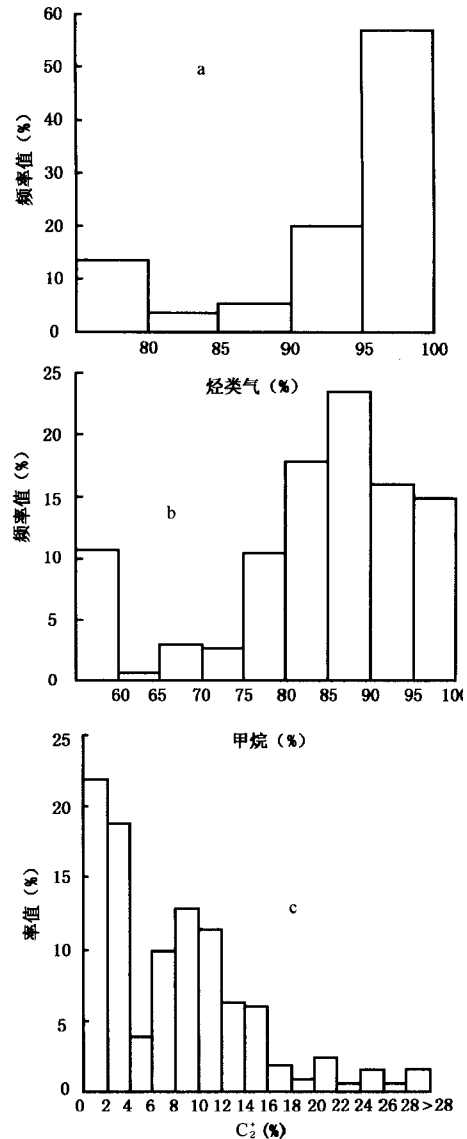


图 1-1 我国煤成大中型气田天然气组分含量频率图

① 夏燕青, 1998, 关于干酪根生烃作用的新发现, 见: 第七届全国有机地球化学学术会议论文摘要汇编。

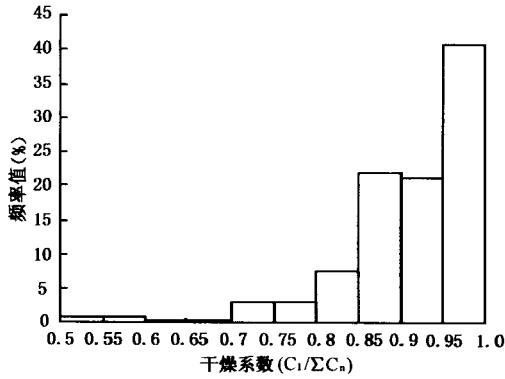


图 1-2 我国煤成大中型气田干燥系数分布图

⑤干酪根是在成岩过程中由沉积有机物缩合形成的，而原油中大量存在的轻烃，有许多并无对应的生源母质，在沉积物中也只以痕量存在。也就是说，这部分异构烷烃不能从干酪根上直接断裂下来。

近年提出的轻烃形成的稳态催化成因理论 (Mango, 1987) 能够对以上疑点作出比较合理的解释。该理论的要点是，轻烃中一些比例恒定的异构烷烃化合物实际是由共同的生物母质转化生成的产物，由于同一种母体化合物在生成不同的异构体时伴随着碳骨架的重排，这种反应必然

有催化作用的介入。因此，油气中的轻烃实际主要是烃源岩有机质在稳态催化作用下伴随着重排作用而形成的（动力学过程），并非直接由热裂解转变而来（热力学过程）。该理论很好地解释了轻烃的成因，以及轻烃中一些异构体比值恒定的现象，既得到了实验的验证 (Mango and Hightower, 1997)，又得到了动力学计算的支持 (Van Duin *et al.*, 1997)。图 1-4 表示了异庚烷的稳态催化形成机制。煤系中轻烃的形成也可能是依靠上述机制，而不完全是直接从干酪根上直接断裂下来。

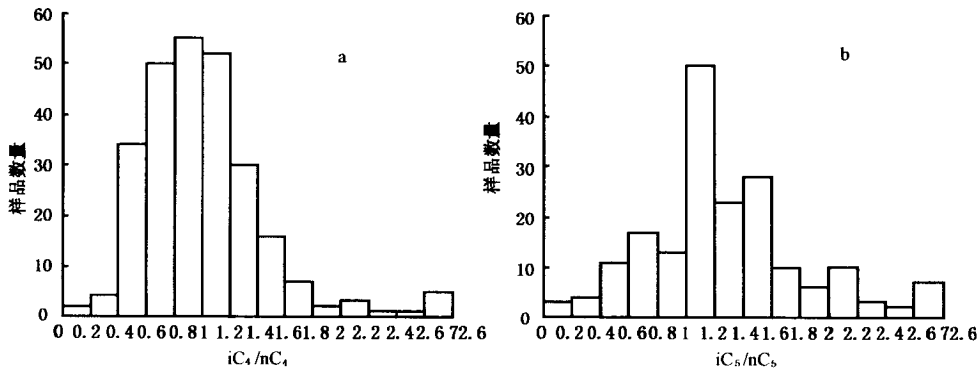


图 1-3 中国煤成大中型气田 iC_4/nC_4 、 iC_5/nC_5 比值分布频率图

表 1-2 中国煤成大中型气田 iC_4/nC_4 、 iC_5/nC_5 比值

气田	iC_4/nC_4	iC_5/nC_5
东方 1-1	$\frac{6.05 \sim 0.81}{1.66}$	$\frac{1.76 \sim 1.40}{1.59}$
柯克亚	$\frac{1.19 \sim 0.38}{0.50}$	$\frac{0.54 \sim 0.38}{0.42}$
乐东 15-1	$\frac{2.32 \sim 0.88}{1.52}$	2.00
磨溪	$\frac{1.07 \sim 1.00}{1.03}$	$\frac{2.76 \sim 2.48}{2.62}$
平湖	$\frac{1.59 \sim 1.22}{1.41}$	$\frac{2.00 \sim 1.89}{1.94}$
平落坝	$\frac{1.68 \sim 1.25}{1.46}$	$\frac{2.75 \sim 1.43}{1.98}$

续表

气 田	iC_4/nC_4	iC_5/nC_5
丘 东	$\frac{1.97 \sim 0.50}{1.14}$	$\frac{3.88 \sim 0.08}{1.50}$
苏 桥	$\frac{0.85 \sim 0.44}{0.69}$	$\frac{1.50 \sim 0.83}{1.18}$
汪 家 屯	$\frac{4.33 \sim 0.44}{1.28}$	$\frac{1.50 \sim 1.00}{1.25}$
文 留	$\frac{0.82 \sim 0.33}{0.56}$	$\frac{1.00 \sim 0.76}{0.88}$
新 场	$\frac{2.50 \sim 1.22}{1.81}$	
牙 哈	$\frac{1.73 \sim 0.17}{0.85}$	$\frac{2.00 \sim 0.04}{1.04}$
崖 13-1	$\frac{6.15 \sim 0.70}{1.37}$	$\frac{1.91 \sim 1.10}{1.54}$
羊 塔 克	$\frac{1.32 \sim 0.67}{0.94}$	$\frac{3.00 \sim 0.50}{1.50}$
英 买 7	$\frac{1.62 \sim 0.11}{0.78}$	$\frac{3.25 \sim 0.57}{1.18}$
中 坝	$\frac{0.92 \sim 0.67}{0.83}$	$\frac{1.36 \sim 1.03}{1.17}$
长 庆	$\frac{3.50 \sim 0.50}{1.18}$	3.00

注：最大值~最小值
平均值

稳态催化成因理论也可以很好地解释甲烷及其同系物的形成机制。图 1-5 中波折线为长链烷基，波折线加双键表示 α - 烯烃。双键到金属 (M) 之间的箭号表示弱共价键。图中的

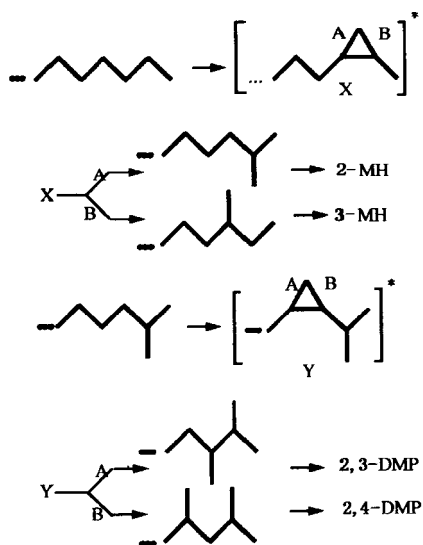


图 1-4 异庚烷稳态催化动力学
机制示意图 (Mango, 1987)

*表示亚稳态

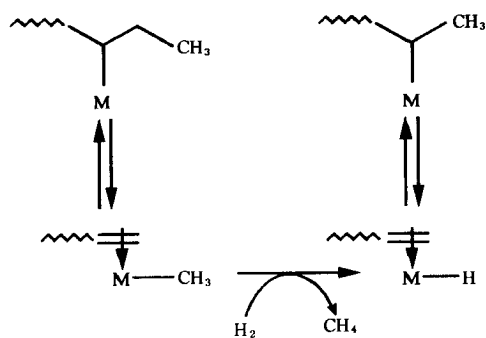


图 1-5 甲烷的催化形成机制
(据 Mango, 1997, 有修改)

四个中间体中，每个中间体的金属原子都通过一个 σ 键（图中的实线）与其它原子相连：在左上的中间体，与烷基的 3 位碳原子相连；在右上，与烷基的 2 位碳原子相连；在左下，与一个甲基相连；在右下，与一个氢原子相连。该图解释了烷基加氢形成甲烷的机制（氢由干酪根的富氢官能团分解而来）。由于 M 可以通过一系列的加成—消去反应来移动其在碳酸上的位置，该机制可以同样解释乙烷、丙烷等多碳烷烃的形成。由于 M 与位数较低的碳原子相连的概率更大（即 M 更易在干酪根侧链末端结合），因此形成的产物数量必然是甲烷大于乙烷大于丙烷。由此可见，该理论能够解释不同成熟度的天然气中为何甲烷总是占绝对优势。而金属 M 可推断为过渡金属中的 V、Ni、Co 等。

轻烃的稳态催化成因理论能够更好地解释烷烃形成过程中的碳同位素分馏效应，即甲烷碳同位素受热成熟度的影响较大，而乙烷碳同位素虽然也受成熟度的影响，但影响却非常小；到 C_5 以上的单体烃同位素，已很难看出热成熟度的影响（见下节）。在图 1-5 中左上中间体与左下中间体之间的重排反应，可以说明甲烷同系物形成过程的同位素分馏。对于甲烷的形成来说，由于 $-^{12}CH_3$ 比 $-^{13}CH_3$ 的质量轻 6.25%，其动力学活性更大，因此当重排的甲基为 $-^{12}CH_3$ 时，反应更易进行。所以 $-^{12}CH_3$ 将比 $-^{13}CH_3$ 优先重排并生成甲烷；结果在低演化阶段生成的甲烷更富 ^{12}C 。对于乙烷的形成来说，含一个 ^{13}C 的 $-C_2H_5$ 比不含 ^{13}C 的 $-C_2H_5$ 质量只轻 3.33%，这种动力学分馏效应应大为减弱。

轻烃形成的稳态催化机制还能够对烃源岩烃产物的油气比作出合理解释。例如，当碳酸盐岩中的镜状体和固体焦沥青所代表的成熟度已较高时（ $R_o = 1.1\% \sim 1.4\%$ ）其所包含的可溶重质沥青仍然保持着相当低的成熟度，生物标志化合物也未达到异构化的终点；相对于泥质岩，碳酸盐岩在较高的演化阶段其烃产物仍为石油^①。该现象也许可以归因于碳酸盐岩缺乏过渡金属对轻烃形成所起的稳态催化作用。类似地，由于煤富集过渡金属，所以在较低的演化阶段，其主要烃产物将是轻烃（包括凝析油和天然气）而不是石油，这也可能是煤系更易生气而不易生油的原因之一。

二、非烃气体

我国煤成大中型气田天然气组成中非烃气体以 CO_2 和 N_2 为主，其它成分甚微，故除 CO_2 和 N_2 外，其它气体在此不作阐述。从平均含量来看（表 1-3），多数煤成气田的非烃含量小于 10%，其中中坝气田最低，平均值仅为 0.89%，其次为平落坝气田（1.18%）和新场气田（1.19%）。莺琼盆地的乐东 15-1 气田非烃含量最高，为 69.23%。

表 1-3 中国煤成大中型气田非烃气含量 (%)

气 田	非 烃	CO_2	N_2
东方 1-1	$\frac{76.12 \sim 6.72}{38.80}$	$\frac{69.10 \sim 0.12}{25.90}$	$\frac{31.21 \sim 1.01}{12.89}$
柯克亚	$\frac{4.24 \sim 0.11}{1.33}$	$\frac{3.99 \sim 0.02}{1.82}$	0.01
乐东 15-1	$\frac{93.97 \sim 31.46}{69.23}$	$\frac{93.02 \sim 16.81}{62.35}$	$\frac{14.65 \sim 0.95}{6.87}$

① 黄第藩等,1995,塔里木盆地油气生成与演化

续表

气 田	非 烃	CO ₂	N ₂
磨 溪	$\frac{3.29 \sim 1.20}{1.70}$	$\frac{1.27 \sim 0.09}{0.36}$	$\frac{2.02 \sim 1.01}{1.36}$
平 湖	$\frac{3.02 \sim 2.12}{2.57}$	$\frac{1.71 \sim 1.53}{1.62}$	$\frac{1.31 \sim 0.57}{0.94}$
平落坝	$\frac{1.91 \sim 0.68}{1.18}$	$\frac{0.83 \sim 0.09}{0.53}$	$\frac{1.35 \sim 0.02}{0.50}$
丘 东	$\frac{29.84 \sim 0.12}{6.07}$	$\frac{7.59 \sim 6.21}{7.13}$	$\frac{29.84 \sim 0.12}{4.62}$
苏 桥	$\frac{4.76 \sim 1.09}{2.87}$	$\frac{2.99 \sim 0.95}{1.83}$	$\frac{1.88 \sim 0.15}{1.27}$
汪家屯	$\frac{6.75 \sim 0.26}{2.58}$	$\frac{1.07 \sim 0.06}{0.34}$	$\frac{6.64 \sim 0.18}{2.99}$
文 留	$\frac{3.39 \sim 0.65}{2.07}$	$\frac{0.99 \sim 0.46}{0.82}$	$\frac{2.34 \sim 0.08}{1.24}$
新 场	$\frac{2.24 \sim 0.60}{1.19}$	$\frac{1.41 \sim 0.40}{0.69}$	$\frac{1.27 \sim 0.09}{0.50}$
牙 哈	$\frac{65.67 \sim 1.40}{7.87}$	$\frac{14.38 \sim 0.01}{1.18}$	$\frac{61.25 \sim 1.12}{6.79}$
崖 13-1	$\frac{12.10 \sim 4.81}{9.13}$	$\frac{12.00 \sim 0.17}{8.12}$	$\frac{4.65 \sim 0.10}{1.08}$
羊塔克	$\frac{7.92 \sim 1.14}{3.25}$	$\frac{0.73 \sim 0.04}{0.20}$	$\frac{7.86 \sim 1.06}{3.06}$
英买7	$\frac{99.65 \sim 1.01}{15.65}$	$\frac{3.75 \sim 0.04}{0.75}$	$\frac{99.43 \sim 0.65}{14.98}$
中 坝	$\frac{1.70 \sim 0.35}{0.89}$	$\frac{0.76 \sim 0.03}{0.40}$	$\frac{0.90 \sim 0.03}{0.45}$
长 庆	$\frac{25.2 \sim 0.04}{5.21}$	$\frac{7.05 \sim 0.07}{1.67}$	$\frac{10.86 \sim 0.12}{2.41}$

注: $\frac{\text{最大值} \sim \text{最小值}}{\text{平均值}}$ 。

1. 氮气(N₂)

氮是地球上一种丰度较低的元素,在地球圈层中分布不均。各种类型的氮可在一定地质作用下相互交换,从而造成氮的局部分散或聚集。高含氮气藏就是氮局部聚集的结果。

天然气中 N₂ 有三种主要来源(戴金星等,1992)即生物来源、大气来源和岩浆来源,其中生物来源最为重要。

(1) 生物来源

生物来源 N₂ 是天然气中氮的主要来源,岩石中分散有机质或石油中的含氮化合物在生物化学改造过程或岩石中分散有机质的热催化改造过程中都会生成 N₂ 因此,天然气藏中常含有一定含量的生物来源 N₂。在含氮有机质含量高的地层或适宜 N₂ 形成的条件下,气藏中 N₂ 的含量会相对较高。

(2) 大气来源

N_2 是大气的主要成分之一，由于地表水与地下水的循环作用，大气中的 N_2 被地表水带入地下，然后从饱和空气的水中析出进入气藏或储层，这类成因 N_2 往往富集在浅部地层中。戴金星等(1992)认为，煤田天然气中的 N_2 基本上均为大气成因的，这是由于煤田中的煤层埋藏浅(我国二十多个煤矿中采集气样的煤层埋深几乎都介于 200m 至 800m 之间)处于气水交换带。大气中的主要成分 O_2 和 N_2 同时被地下水带入储层，而后 O_2 与其它物质发生氧化作用而消耗掉 N_2 则相对富集。

(3) 岩浆来源

是指在火山活动期或其后，与地下岩浆活动有关的地质过程所析出的 N_2 。在我国尚未发现岩浆成因的高含 N_2 气藏。

天然气藏中 N_2 含量变化较大。研究表明，世界上 83% 的气藏中 N_2 的浓度在 0.4% ~ 12.5% 之间。一般 N_2 含量达到 10% 以上的气藏称为高 N_2 气藏。古老的地台与年轻的地台相比前者含 N_2 量较高。高 N_2 分布带除与基底隆起带有关外，还常与煤成气藏(田)气有密切的关系。

通过对我国 17 个煤成大中型气田中 N_2 含量的研究发现 N_2 含量相差极大。其中英买 7 气田含 N_2 量最高，单井样品最高值可达 99.43% (表 1-4) 柯克亚气田含 N_2 平均值最低，仅为 0.01% 东方 1-1 气田含 N_2 平均为 12.89% 英买 7 气田含 N_2 平均值为 14.98% (表 1-3) 均属于高 N_2 气田。

表 1-4 我国煤成大中型气田天然气高含 N_2 的气井

盆地	气田	井号	层位	N_2 (%)
鄂尔多斯	长庆	陕 10	P	10.47
		陕 16	P	10.86
塔里木	牙哈	牙哈 3		11.37
		牙哈 301	N	61.25
		牙哈 302	N	59.17
		牙哈 401	E	16.27
	英买 7	英买 2	O	26.08
		英买 2	O	14.32
		英买 201	O	19.97
		英买 201	O	77.81
		英买 203	O	79.18
		英买 9	E	99.43
吐哈	丘东	丘东 9	J	29.84
莺琼	东方 1-1	东方 1-1-2	N	23.02
		东方 1-1-2	N	18.11
		东方 1-1-4	N	18.2
		东方 1-1-5	N	32.21
	乐东 15-1	乐 15-1-1	N	14.65
		乐 15-1-2	N	13.73

根据 300 个 N_2 数据绘制成频率图 (图 1-6), 可见中国煤成大中型气田 N_2 含量分布的主峰位于 0~2%, 约占样品总数的 40% 其次为 14%~16%、2%~4% 和 4%~6%, 均占样品总数的 20% 左右。其中属于高含 N_2 ($N_2 > 10\%$) 的样品占 27.2%。高含 N_2 天然气在塔里木盆地、莺琼盆地、鄂尔多斯盆地都有发现, 但主要分布于塔里木盆地的英买 7 气田、莺琼盆地的东方 1-1、乐东 15-1 气田(表 1-4)。

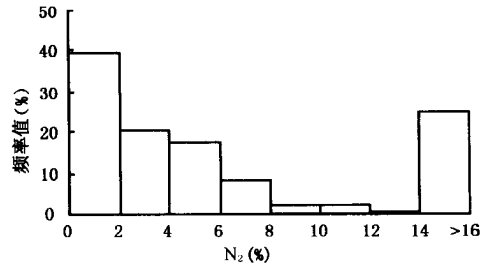


图 1-6 中国煤成大中型气田 N_2 分布频率图

2. 二氧化碳 (CO_2)

总体上看, 天然气中 CO_2 含量较 N_2 更低, 分布相对更集中。概括来说, CO_2 的成因分为有机成因和无机成因。

(1) 有机成因

是有机物石油、煤、泥炭和动植物残骸在细菌作用下, 遭受生物化学降解而生成的 CO_2 ; 干酪根特别是 III 型干酪根的热降解可形成一定量的 CO_2 此外, 有机质与无机矿物发生氧化还原反应也可形成 CO_2 。

(2) 无机成因

无机成因 CO_2 又包括两种成因机制, 即碳酸盐化学成因和幔源岩浆成因。

1) 碳酸盐化学成因 碳酸盐岩在高温热解、低温水解以及被地下水中的酸类 (主要为生烃过程中产生的有机酸) 溶解过程中都可以生成 CO_2 。在有水时, 不纯的碳酸盐在 75 就开始产生二氧化碳, 海相成因的石灰岩在地下温度达 150 时即可分解产生大量二氧化碳。在较高温度作用下, 碳酸盐岩与各种硅酸盐作用可以形成绿帘石或绿泥石, 同时释放出二氧化碳。

2) 幔源岩浆成因 在岩浆上涌过程中, 由于温度、压力降低, 可析出大量二氧化碳。国内外不少学者对火成岩所含气体进行了研究, 发现不同火成岩样加热后释放的气体主要是二氧化碳和水蒸气 (戴金星等 1992)。

从图 1-7 可见, 我国煤成大中型气田二氧化碳含量多寡不一, 总体上二氧化碳含量不高, 峰值为 0~0.5% 占样品总数的 42%, 主频率区间为 0~5%, 占样品总数的 83% 含量介于

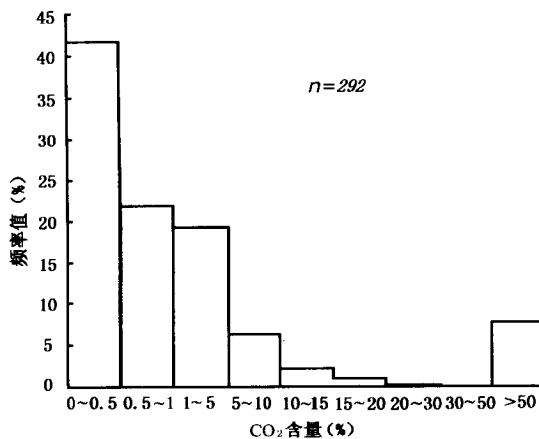


图 1-7 中国煤成大中型气田 CO_2 分布频率图

5%~20% 的样品只占较小的比例, 说明 CO_2 含量普遍较低。但部分样品具有高的 CO_2 含量 (表 1-5), 主要分布在莺琼盆地的东方 1-1 气田和乐东 15-1 气田。这两个气田中不同井 CO_2 含量相差极为悬殊。例如东方 1-1-5 井为 0.21% 而东方 1-1-2 井 CO_2 含量可达 66.66% 乐 15-1-1 井 CO_2 含量竟高达 93.02%。另外, 同一口井不同深度 CO_2 含量变化也很大, 例如东方 1-1-2 井在 1284~1296m 井段, CO_2 含量仅为 1.23%; 在 1331~1344m 井段平均为 53.6%; 1414~1452.5m 井段达到 66.66%。乐 15-1-1 井 1417~1557m 井段, CO_2 含量仅为 16.8%;

2200~2225m 井段为 78.72% ;2335~2340m 井段高达 93.02%。这两个气田中, 乐东 15-1 气田 CO₂ 平均含量较高 达到 62.35% 东方 1-1 气田 CO₂ 平均含量也达到 25.9%。

表 1-5 莺琼盆地天然气中 CO₂ 含量

气 田	井 号	深度(m)	CO ₂ (%)
东方 1-1	东方 1-1-2	1331~1361	61.26
	东方 1-1-2	1355~1361	57.32
	东方 1-1-2	1414~1452.5	66.66
	东方 1-1-3	1287~1307	55.03
	东方 1-1-3	1333.5~1372.5	69.10
乐东 15-1	乐 15-1-2	1371.5~1383.5	54.74
	乐 15-1-3	1425~1442.5	68.36
	乐 15-1-3	1449.3~1455	77.99
	乐 15-1-3	1572.0~1576.5	54.31
	乐 15-1-1	2335~2340	93.02
	乐 15-1-1	1414~1429	66.50
	乐 15-1-1	2200~2225	78.72

莺琼盆地天然气中 CO₂ 的来源问题引起众多学者的关注。何家雄 (1988) 认为 CO₂ 主要源于埋藏 3100m 以下 ($R_o = 0.8\%$) 的莺黄组二段及黄流组富含碳酸盐岩的砂泥岩; 朱岳年 (1997) 认为 CO₂ 是中新世和第四纪初期由盆地基底花岗岩系热脱气作用和 2000~5000m 及其以下第三系沉积岩系中碳酸盐矿物的热分解作用或低温水解作用联合贡献的, 两种机制形成的 CO₂ 贡献量分别为 15%~100% 和 0~85%; 孙玉梅等 (1998) 认为莺歌海盆地 CO₂ 气主要为深源无机成因, 来自第三系的可能性不大。

研究表明, 莺歌海盆地东方 1-1 气田和乐东 15-1 气田中, 高含 CO₂ 的样品 CO₂ 含量大于 55%) $\delta^{13}C_{CO_2}$ 值很重 东方 1-1 气田 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 值平均为 -3.29% , 乐东 15-1 气田 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 平均值为 -4.9% , 为典型的无机成因来源。同时, 这两个气田中稀有气体 He 和 Ar 含量甚微, 东方 1-1 气田 (高含 CO₂ 样品) He 含量平均为 5×10^{-6} , $^3He/^4He$ 平均为 2.5×10^{-7} , R/R_a 平均为 0.17, Ar 含量最高为 540×10^{-6} ; 乐东 15-1 气田 (高含 CO₂ 样品) He 含量为 $7.6 \times 10^{-6} \sim 19.2 \times 10^{-6}$, $^3He/^4He$ 平均为 3.5×10^{-7} , R/R_a 平均为 0.43, Ar 含量为 $200 \times 10^{-6} \sim 2500 \times 10^{-6}$, $^3He/^4He$ 和 R/R_a 明显低于空气, 并且与邻区珠江口盆地西部珠三坳陷及我国东部典型慢源稀有气体组成有明显差异, 属于典型的壳源变质成因气, 而不太可能属于深源无机成因气。

岩石化学分析资料显示, 莺歌海盆地上第三系梅山组普遍含钙, 含量为 10%~25% 该套地层在盆地中部埋深几乎都在 4000m 以下。该区的地温梯度平均为 $4.25^\circ C/100m$ 按这个值计算 在埋深 4000m 以下, 地温可达 $170 \sim 290^\circ C$, 如此高的地温足以使碳酸盐矿物发生热分解。所以莺歌海盆地的 CO₂ 可能是埋深大于 4000m 的梅山组碳酸盐矿物分解的产物。

第二节 煤成大中型气田天然气的同位素特征

一、煤成烷烃气碳同位素特征

1. 烷烃气碳同位素基本特征

在天然气诸多化合物的元素同位素中，研究程度较高、应用最广的是烷烃气的碳同位素。其中，甲烷碳同位素既与母质类型有关，又与热演化程度有关，但受热演化程度影响较大。乙烷碳同位素组成较甲烷具有较强的稳定性和母质类型的继承性，受热演化程度的影响较小，主要反映成烃母质类型。

从图 1-8 和表 1-6 可见，我国煤成大中型气田天然气烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 分布具有以下特征：甲烷碳同位素的分布范围为 $-44.1\text{‰} \sim -23.6\text{‰}$ 主频率段为 $-38\text{‰} \sim -32\text{‰}$ 峰值为 $-38\text{‰} \sim -34\text{‰}$ 乙烷碳同位素分布范围为 $-29.4\text{‰} \sim -17.9\text{‰}$ 主频率段为 $-28\text{‰} \sim -22\text{‰}$ 峰值为 $-26\text{‰} \sim -24\text{‰}$ ；丙烷碳同位素分布范围为 $-30.3\text{‰} \sim -14.6\text{‰}$ ，主频率段为 $-28\text{‰} \sim -20\text{‰}$ 峰值为 $-26\text{‰} \sim -24\text{‰}$ ；丁烷碳同位素分布范围为 $-18.0\text{‰} \sim -29.8\text{‰}$ 主频率段为 $-28\text{‰} \sim -18\text{‰}$ ，峰值为 $-24\text{‰} \sim -22\text{‰}$ 。而且，各盆地烷烃碳同位素值分布区间各不相同。就全国范围而言，随着烷烃气中碳分子数增加， $\delta^{13}\text{C}$ 的分布范围和众数范围一般都变窄。但具体到某一盆地，有时会出现与之相反的现象（表 1-6），这往往是由于甲烷同系物的碳同位素倒转所致。

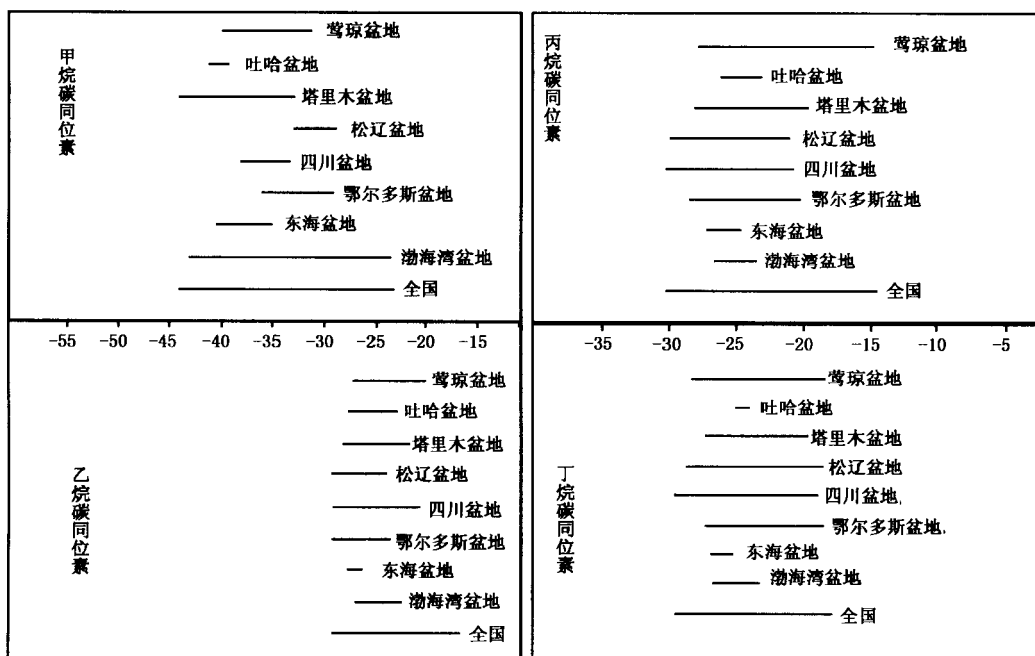


图 1-8 中国煤成大中型气田烷烃碳同位素分布范围 ($\delta^{13}\text{C}$, ‰, PDB)

表 1-6 中国煤成大中型气田烷烃气 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布情况

地区(盆地)	组分名称	$\delta^{13}\text{C}$, PDB(‰)	变化幅度(‰)
全 国	甲烷	-23.6 ~ -44.1	约 30
	乙烷	-17.9 ~ -29.4	约 23
	丙烷	-14.6 ~ -30.3	约 23
	丁烷	-18.0 ~ -29.8	约 12
渤海湾	甲烷	-23.6 ~ -43.2	约 21
	乙烷	-24.3 ~ -27.1	约 3
	丙烷	-23.7 ~ -26.6	约 3
	丁烷	-23.9 ~ -26.8	约 3
东 海	甲烷	-35.4 ~ -41.1	约 18
	乙烷	-27.0 ~ -27.8	约 1
	丙烷	-25.7 ~ -27.3	约 3
	丁烷	-26.1 ~ -26.9	约 1
鄂尔多斯	甲烷	-29.1 ~ -35.9	约 7
	乙烷	-22.0 ~ -29.3	约 7
	丙烷	-20.7 ~ -28.6	约 8
	丁烷	-19.0 ~ -27.4	约 8
四 川	甲烷	-33.4 ~ -38.0	约 5
	乙烷	-21.7 ~ -29.1	约 7
	丙烷	-21.6 ~ -30.3	约 9
	丁烷	-19.1 ~ -29.8	约 11
松 辽	甲烷	-28.7 ~ -33.0	约 4
	乙烷	-24.8 ~ -29.4	约 6
	丙烷	-21.6 ~ -30.0	约 8
	丁烷	-19.9 ~ -28.8	约 9
塔 里 木	甲烷	32.9 ~ -44.1	约 11
	乙烷	-21.3 ~ -28.1	约 7
	丙烷	-19.7 ~ -28.1	约 9
	丁烷	-19.7 ~ -27.4	约 8
吐 哈	甲烷	-39.3 ~ -41.2	约 2
	乙烷	-23.4 ~ -27.6	约 4
	丙烷	-23.4 ~ -26.1	约 3
	丁烷	-24.3 ~ -25.1	约 1
莺 琼	甲烷	-31.2 ~ -39.9	约 9
	乙烷	-17.9 ~ -27.1	约 9
	丙烷	-14.6 ~ -27.8	约 13
	丁烷	-18.0 ~ -28.4	约 10

一般认为在 R_o 为 0.5%~4.0% 间, 源岩成熟度相当时, 煤成气比油型气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 约重 7‰~8‰ (戴金星等, 1989)。但我国所有的大中型气田中, 油型气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 分布峰值反而比煤成气要偏重, 为 -34‰~-32‰ (图 1-9)。这可能与油型气的成因有关, 因为我国的油型气主要是海相油型裂解气, 往往成熟较高, 导致 $\delta^{13}\text{C}_1$ 较重。事实上, 从图 1-9 可以看出: ①总体来讲, 油型气碳同位素比煤成气轻; ②油型气田 $\delta^{13}\text{C}_2$ 值与煤成气田 $\delta^{13}\text{C}_2$ 值有较明显的区别, 油型气的 $\delta^{13}\text{C}_2$ 一般小于 -30‰ 而煤成气的 $\delta^{13}\text{C}_2$ 一般大于 -28‰。

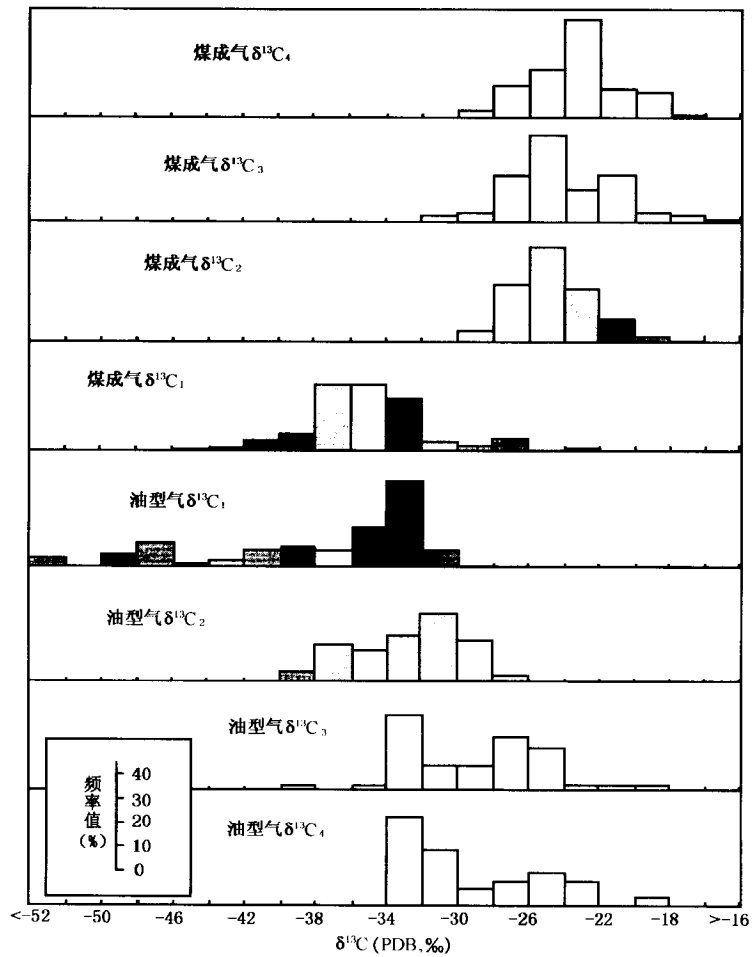


图 1-9 中国大中型气田煤成气和油型气烷烃气碳同位素组成频率分布图

2. $\Delta\delta^{13}\text{C}$ 展布特征

$\Delta\delta^{13}\text{C}$ (甲烷同系物之间碳同位素组成的差值) 分布特征反映了甲烷同系物碳同位素相对变化关系, 有助于了解中国煤成大中型气田天然气碳同位素系列演变规律。从图 1-10 中可以看出, $\Delta\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1$ 值一般较大, 主频率为 8‰~16‰。差值较小的样品主要来自汪家屯气田和文留气田。差值较大的样品主要是塔里木盆地的柯克亚气田、牙哈气田、吐哈盆地的丘东气田和渤海湾盆地的苏桥气田等。 $\Delta(\delta^{13}\text{C}_3 - \delta^{13}\text{C}_2)$ 差值变化区间为 -8‰~10‰, 主频率区间较窄, 0 到 2‰ 的样品就占 50% 以上。差值为负数的样品约占 30%, 并且几乎分布于所有的煤成气田中, 说明甲烷同系物碳同位素倒转 ($\delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_2$) 的现象普遍存在。

3. $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1$ 差值与甲、乙烷碳同位素关系

烷烃气碳同位素常用来识别天然气类型, 但由于天然气生成、运移及成藏过程的复杂性, 单纯用某一种烷烃气来判别天然气成因有时会产生偏差。因此, 有必要通过研究碳同位素系列之间的相互关系来揭示不同成因类型天然气的同位素特征。

(1) $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1$ 差值与甲烷碳同位素关系

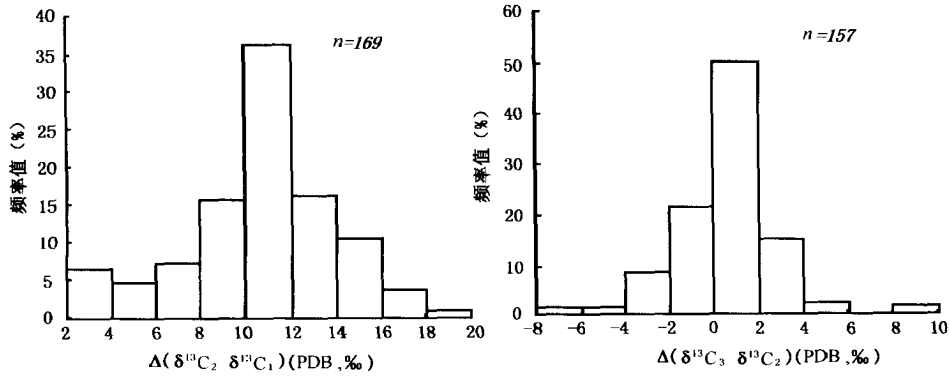


图 1-10 中国煤成气大中型气田 $\Delta\delta^{13}\text{C}$ 分布频率

$\Delta(\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1)$ 是反映成熟度的参数, 利用此值与甲、乙烷碳同位素的关系, 可以判别天然气的成因类型与热演化的差异。总的来讲, 中国煤成大中型气田中的烷烃气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 与 $\Delta(\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1)$ 有负相关关系 随 $\delta^{13}\text{C}_1$ 变重 $\Delta(\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1)$ 减小(图 1-11)。

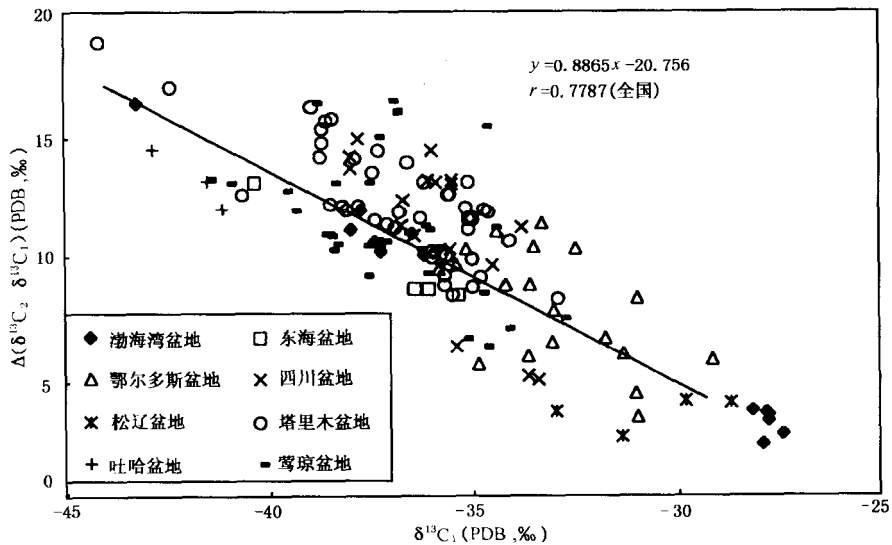


图 1-11 中国煤成气大中型气田 $\delta^{13}\text{C}_1$ 与 $\Delta(\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1)$ 关系图

全国：
$$y = -0.8865x - 20.756 \quad r = 0.7787$$

式中 y 代表 $\Delta(\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1)$, x 代表 $\delta^{13}\text{C}_1$, r 代表相关系数。

(2) $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1$ 差值与乙烷碳同位素关系

从 $\delta^{13}\text{C}$ 与 $\Delta(\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1)$ 关系图(图 1-12)上可以看出, 样品分布比较杂乱, 但仍有规律可寻。总的来说, 随 $\delta^{13}\text{C}_2$ 变重 $\Delta(\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1)$ 相应增大。对于某些盆地, 这种趋势十分明显, 并具有良好的相关性, 如:

四川盆地：
$$y = 1.2345x + 41.633 \quad r = 0.9082$$

鄂尔多斯盆地：
$$y = 0.7852x + 27.746 \quad r = 0.6470$$

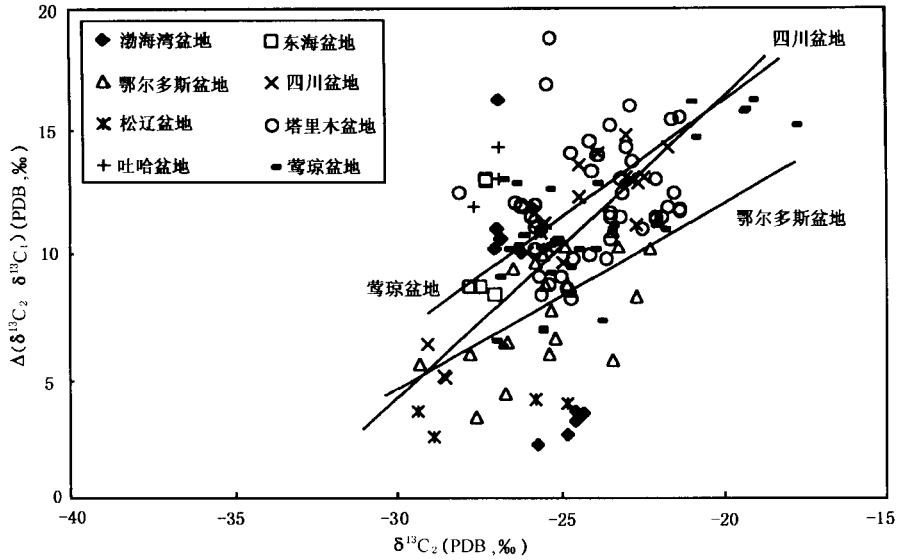


图 1-12 中国煤成气大中型气田 $\delta^{13}C_2$ 与 $\Delta \delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_1$ 关系图

莺琼盆地：
$$y = 0.8817x + 32.504 \quad r = 0.7424$$

与众不同的是，渤海湾盆地呈负相关的关系，即随 $\delta^{13}C_2$ 变重， $\Delta(\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_1)$ 相应减少，关系式为：

$$y = -3.5372x - 83.094 (r = 0.8291)$$

4. 甲烷同系物碳同位素系列特征

甲烷同系物碳同位素分布是指天然气中的甲、乙、丙、丁烷碳同位素组成随碳数增加的变化情况。不同类型天然气的甲烷同系物碳同位素组成具有不同的分布特征。通常有机成因烷烃气具有正碳同位素系列特征，即随分子中碳数的增加 $\delta^{13}C$ 值依次递增；无机成因烷烃气则相反，具负碳同位素系列特征。

虽然我国煤成大中型气田生烃母质均以腐殖型为主，但由于烃源岩显微组分组成和演化程度、天然气成藏机制等方面的不同，烷烃气系列碳同位素特征也存在差异。

表 1-7、表 1-8 和图 1-13 归纳整理了我国煤成大中型气田的甲烷同系物碳同位素的分布，从中可以看出以下特征。

正碳同位素系列和系列倒转都普遍存在。

在一般情况下，气源较单一的天然气，烷烃气为正碳同位素系列，即 $\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3 < \delta^{13}C_4$ 。甲烷同系物碳同位素分布倒转的情形也很常见，戴金星（1990）曾对烷烃气碳同位素倒转问题做了系统的研究，认为引起碳同位素分布倒转的原因主要有：

第一，有机烷烃气与无机烷烃气的混合。二者分别属正碳同位素系列与逆序碳同位素系列的典型，当二者混合时，很容易发生同位素倒转。但由于尚未发现无机烷烃气在沉积层中大量存在，此类倒转比较少见。

第二，煤成气和油型气的混合。在烷烃气碳同位素序列倒转中，由这种混合造成的倒转最为普遍。

表 1-7 中国煤成大中型气田天然气甲烷同系物正碳同位素系列 ($\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$)

盆地或气田	井号	层位	$\delta^{13}\text{C}_1$ (PDB, ‰)	$\delta^{13}\text{C}_2$ (PDB, ‰)	$\delta^{13}\text{C}_3$ (PDB, ‰)	$\delta^{13}\text{C}_4$ (PDB, ‰)
塔里木	YH6	E	-36.8	-23.9	-22.6	-21.8
	柯2	N	-38.2	-26.2	-25.9	
	YT1	J	-34.8	-25.7	-24.4	
	英买9	E	-33.0	-21.3	-19.7	
丘东	丘东3	J	-41.2	-26.9	-26.1	-25.0
四川	中34	T	-36.1	-26.0	-23.4	
	川孝254	J	-35.5	-22.6	-21.8	-20.9
	磨54	T	-33.4	-28.5		
长庆	林1	O	-33.7	-27.8	-25.6	
	陕117	O	-33.0	-25.3	-23.2	-22.6
松辽	升58	K	-29.8	-25.8	-21.6	-19.9
渤海湾	苏402	O	-37.7	25.9	-24.1	-23.9
	文23	E	-27.9	-25.7	-25.7	-26.2
东海	平2	E	-36.5	-27.8	-27.1	-26.8
莺琼	崖13-1-1	E	-35.8	-25.2	-24.2	
	东方1-1-2	N	-34.3	-24.1	-23.0	-22.4
	乐15-1-1	N	-34.5	-23.5	-21.4	-20.7

第三，同型不同源或同源不同期气的混合。同源的早期较低成熟度形成的天然气散失一部分后的剩余气，与晚期较高成熟度形成的天然气相混合，可导致烷烃气碳同位素倒转。

第四，生物降解。细菌选择性降解某些组分，致使该剩余组分同位素变重。

第五，地温增高也可使碳同位素系列发生倒转。

我国煤成气碳同位素系列的倒转，可能是上述一种或两种以上原因造成的。

甲烷与乙烷的碳同位素差值较大，而乙烷、丙烷、丁烷之间碳同位素的差值较小。

不同盆地或同一盆地不同气田的烷烃气碳同位素分布系列特征存在差别。前者如东海盆地、吐哈盆地和松辽盆地，三个盆地各有一个煤成大中型气田，即平湖气田、丘东气田和汪家屯气田（图 1-13b、e），重烃气碳同位素差别不大，但甲烷碳同位素差别较大，汪家屯气田 $\delta^{13}\text{C}$ 最重而丘东气田 $\delta^{13}\text{C}_1$ 最轻。而后者如渤海湾盆地的苏桥和文留两气田，甲烷碳同位素差别较大，反映它们源岩成熟度差别较大。文留气田甲烷碳同位素重（图 1-13a）表明具高的源岩成熟度；而苏桥源岩成熟度低，具低的甲烷碳同位素值。

表 1-8 中国煤成大中型气田天然气甲烷同系物碳同位素系列倒转

倒转类型	地或气田	井号	层位	$\delta^{13}C_1$ (PDB, ‰)	$\delta^{13}C_2$ (PDB, ‰)	$\delta^{13}C_3$ (PDB, ‰)	$\delta^{13}C_4$ (PDB, ‰)
$\delta^{13}C_2 > \delta^{13}C_3$	塔里木	YH5	N	-36.6	-22.8	-24.8	-24.2
		柯701	N	-38.1	-26.2	-28.1	
		YT101	E+K	-36.2	-23.2	-25.4	
		英买7	E	-33.5	-22.1	-23.9	
	四川	平1	T	-33.8	-22.7	-22.8	
		中37	T	-38.0	-24.4	-25.9	-22.3
		川孝96		-35.9	-22.9	-26.6	-22.3
	长庆	陕10	P	-31.0	-26.7	-28.6	-27.5
	松辽	升63		-33.0	-29.4	-30.0	-28.8
	渤海湾	文31	E	-27.8	-24.4	-25.1	-26.1
	莺琼	崖13-1-4	E	-37.1	-26.3	-27.7	-24.8
		东方1-1-2	N	-35.8	-25.3	-27.4	-23.8
乐15-1-2		N	-35.7	-21.0	-21.6	-23.0	
$\delta^{13}C_3 > \delta^{13}C_4$	塔里木	牙哈2	K	-38.7	-23.5	-22.1	-23.5
		柯30	N	-44.1	-25.3	-25.3	-25.5
		YT5	E	-37.9	-23.9	-26.5	-27.1
		英买9		-33.1	-21.3	-20.3	-22.3
	四川	平9		-35.5	-22.4	-21.7	-23.9
		中29	T	-36.7	-25.5	-23.2	-23.5
	渤海湾	文23	E	-27.9	-25.7	-25.7	-26.2
	莺琼	崖13-1-6	E	-39.9	-26.8	-25.4	-26.2
		东方1-1-2	N	-34.3	-24.8	-24.3	-28.4
		乐15-1-1	N	37.3	-21.1	-18.8	-19.2
乐22-1-1		N	-32.9	-21.9	-19.0	-20.9	

二、二氧化碳的碳同位素特征

在天然气同位素地球化学中，二氧化碳碳同位素的研究程度仅次于烷烃碳同位素，它能够反映二氧化碳的来源。一般认为 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 大于 $-8‰$ 为无机成因的二氧化碳，而 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 小于 $-10‰$ 为有机成因的二氧化碳。图 1-14 二氧化碳碳同位素分布特征表明我国煤成大中型气田 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 值变化范围从 $-2.16‰$ 至 $-24.27‰$ ，比全部 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 值变化区间 $+7‰$ 至 $-39‰$ 小些。

从 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 频率图中可见（图 1-14）煤成气田的 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 主频率段从 $-2‰$ 至 $-18‰$ ，没有明显的主峰；数值为 $-2‰ \sim -4‰$ 范围的样品略多，也仅约占样品总数的 19%。这说明我国煤成气田中 CO_2 的来源比较复杂，既有无机成因的，又有有机成因的。