

辽河盆地烃类气体组分及同位素组成

王万春 徐永昌

(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)

提要 辽河盆地是一新生代断陷盆地,盆地内天然气资源丰富,天然气成因复杂.本文通过对该盆地80个天然气样中烃类气体组分组成及同位素组成的分析研究,探讨了该盆地烃类气体的成因,为盆地天然气勘探提供了地球化学方面的信息.

关键词 辽河盆地 烃类气体 同位素组成 天然气成因

第一作者简介 王万春 女 28岁 助理研究员 同位素地球化学

一、地质背景

辽河盆地是自新生代发育起来的裂谷型断陷盆地.早第三纪是该盆地发育的主要时期,明显形成了互相分割的三个凹陷,即东部、西部和大民屯凹陷;经历了三次沉积旋回,即沙四—沙三段旋回,沙二—沙一段旋回及东营组旋回,形成了巨厚的富含有机质的陆相碎屑沉积.^①

辽河盆地发育多套成气岩系,有石炭—二叠系和侏罗系煤系地层,下第三系沙四段至东营组的深湖相、浅湖相、沼泽相及泛滥平原相沉积,为该盆地雄厚的生气母质基础.辽河盆地从浅层至深层源岩连续热演化的地质特征及多期次断裂活动,为各热演化阶段天然气生成、运移提供了条件.不同时期各种圈闭和相带形成了良好的天然气储层.

二、样品分析

对样品进行了气相色谱全组分分析和烃类气体碳、氢同位素分析.气相色谱全组分分析在SC-4型和1102型气相色谱仪上进行,分析精度5%.

同位素分析采用气相色谱分离、燃烧、收集的制备过程,将气态烃组分转化为CO₂和H₂O, H₂O用安瓶法还原成H₂, CO₂和H₂通过MAT251质谱测定,得到碳、氢同位素组成.碳、氢同位素标准分别为PDB和SMOW,测定精度分别为0.1%和5%.

三、结果与讨论

1. 烃类气体组分组成与分布

组分分析表明,辽河盆地天然气为富烃类气.第三系气藏中烃类气体占天然气总组成的

^①吴铁生, 1985, 辽河盆地及外围地区油气资源评价, 全国油气资源评价报告第31号.

96%以上; 中生界气藏中烃类气体占 81%; 古潜山气藏中烃类气体占天然气总组成的 92% 以上 (见表 1)

表 1 辽河盆地天然气组分及甲烷碳、氢同位素组成

Table 1 The compositions of natural gas and C、H isotopic compositions of methane in Liaohe Basin

| 井号 | 气藏埋深(m) | 层位 | 组分含量(%) | | | 甲烷同位素组成(‰) | |
|----------|-----------|-----------------------------|----------------|-----------------|-----------------|------------------------|----------|
| | | | N ₂ | CH ₄ | C ₂₊ | δ ¹³ C(PDB) | δD(SMOW) |
| 辽 12 | 1579—1591 | S ₁ ^中 | 1.82 | 97.81 | 0.32 | -60.65 | -204 |
| 热 36 | 1721—1764 | S ₁ ^下 | 1.07 | 98.51 | 0.39 | -53.26 | -234 |
| 曙 4-8-3 | 1016—1081 | S ₄ | 0.61 | 97.26 | 2.12 | -52.38 | -263 |
| 欢 2-9-21 | 1692—1728 | S ₁ ^中 | 0.52 | 98.81 | 0.57 | -50.17 | -233 |
| 新马 215 | 2410—2421 | S ₁ ^中 | 0.64 | 97.71 | 1.66 | -52.09 | -249 |
| 兴 28 | 1407—1522 | d | 0.92 | 98.24 | 0.80 | -49.06 | -222 |
| 兴气 1 | 1528—1577 | d | 0.88 | 97.64 | 1.39 | -44.01 | -208 |
| 兴 216 | 1756—1795 | S ₁ ^下 | 0.84 | 97.24 | 1.87 | -42.67 | -231 |
| 兴 42 | 1967—1976 | S ₃ ^下 | 0.61 | 94.90 | 4.50 | -42.52 | -241 |
| 兴 213 | 2196—2236 | S ₄ | 1.65 | 90.06 | 8.25 | -36.35 | -190 |
| 齐 2-20-8 | 2532—2590 | Ar | 0.61 | 87.62 | 11.77 | -39.60 | -210 |
| 齐 62 | 3398—3702 | S ₃ ^中 | 0.31 | 90.79 | 8.48 | -37.97 | -194 |
| 黄 105 | 1703—1804 | d | 1.30 | 95.84 | 2.66 | -43.78 | -229 |
| 黄 11-10 | 1947—2064 | S ₁ ^下 | 1.24 | 91.33 | 7.42 | -46.42 | -243 |
| 界 3 | 2009—2046 | J ₃ | 18.40 | 78.56 | 3.02 | -28.98 | -194 |

烃类气体的主要成分为甲烷, 甲烷含量随气藏埋深而变化. 埋深小于 2000m 的浅层气藏中, 烃类气体中甲烷含量大于 95%, 最高可达 100%, 重烃含量一般在 5% 以下. 埋深大于 2000m 的气藏中, 烃类气体中甲烷含量一般小于 95%, 乙烷以上重烃含量大于 5%, 甚至可高达 40%.

烃类气体组成也反映了成气母质的热演化程度. 从高成熟凝析气藏至成熟油型气藏及浅层生物气藏, 甲烷含量依次增高, 重烃含量依次降低. 原生气藏和次生气藏的烃类气体组成也有明显差异. 由于重烃组分在次生运移过程中部分丢失, 使次生运移气藏比原生气藏中富集甲烷.

2. 烃类气体组成与甲烷碳同位素组成的关系

图 1 为辽河盆地天然气甲烷与总烃比值 ($C_1 / \sum C_n$) 与甲烷碳同位素组成 ($\delta^{13}C$) 之间的关系图. 据此可将辽河盆地烃类气体划分为以下几种类型.

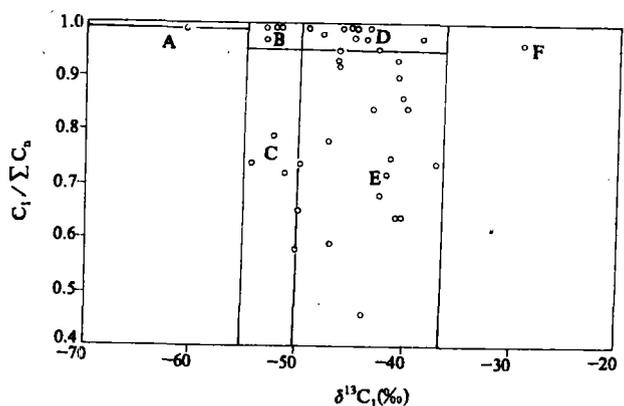


图 1 $\delta^{13}C_{CH_4} - C_1 / \sum C_n$ 关系图

Fig. 1 The relationship of

$\delta^{13}C_{CH_4}$ and $C_1 / \sum C_n$

类型 A: 甲烷碳同位素组成为 -60.7% , 甲烷与总烃比值为 0.99, 乙烷以上重烃含量 (C_{2+}) 为 0.3%. 该类型天然气为生物气.

类型 B: 甲烷碳同位素组成在 -50% 到 -55% 之间, 甲烷与总烃比大于 0.95, 乙烷以上重烃含量在 0.3%至 5.5%之间. 该类型天然气在辽河盆地三个凹陷中均有分布.

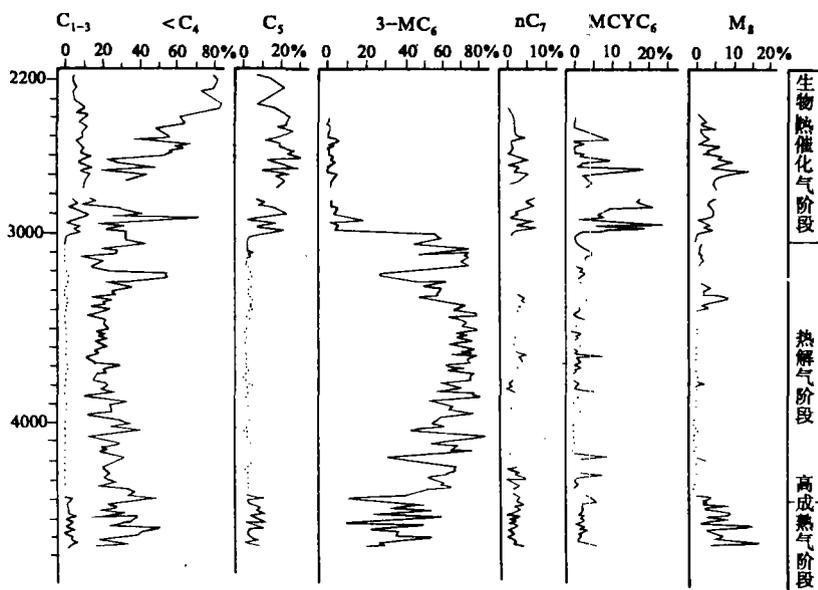


图 2 马深 1 井部分轻烃纵向分布图

Fig. 2 The vertical distribution of partial light hydrocarbons from Mashen No.1 Well

研究表明, 辽河盆地早第三纪源岩具有连续沉积及热演化特征, 因此该盆地烃类生成也具有连续性. 图 2 所示为西部凹陷马深 1 井烃烃纵向分布图. 可以看出, 从浅层未成熟阶段

至深层高成熟阶段, 烃类生成是一个连续过程. 笔者认为, 类型 B 这种具有介于生物气与热成因气之间的组成和同位素组成特征的天然气, 并不是一般所认为的生物气与热成因气的混合气, 而是源岩热演化的早期阶段, 即生物作用阶段之后, 热成因作用之前的成岩作用阶段的产物. 笔者将该类天然气定义为生物-热催化过渡带气.

将生物-热催化过渡带气列为一种独立的天然气成因类型, 在天然气成因理论及天然气勘探实践中都具有重要意义. 它表明从生物作用阶段至源岩热演化的过成熟阶段, 天然气生成是一个连续不断的过程, 因此, 在储层和盖层条件好的含油气盆地, 有可能在浅部 (2000m 左右) 找到一定储量的天然气.

类型 C: 甲烷碳同位素组成在 -50% 至 -55% 之间, 乙烷以上重烃含量高且变化大, 甲烷与总烃比值在 0.55 至 0.80 之间. 该类型天然气其甲烷同位素组成与生物-热催化过渡带气相同, 但重烃含量高 (27%–35%), 乙烷与丙烷碳同位素之间的分馏效应低 (见后述), 因此该类天然气可能是浅层生物气或生物-热催化过渡带气与深层热成因气的混合气.

类型 D: 甲烷碳同位素组成在 -35% 至 -50% 之间, 甲烷与总烃比在 0.45 至 0.95 之间. 该类型天然气是源岩热演化的成熟至高成熟阶段的产物, 与原油、凝析油伴生, 随母质成熟度增加, 天然气中重烃含量增高, 甲烷碳同位素组成变重.

类型 E: 甲烷碳同位素组成在 -35% 至 -50% 之间, 但天然气组成较干, 甲烷与总烃比值大于 0.95. 该类天然气亦应为源岩热演化的成熟至高成熟阶段的产物, 但在运移、聚集过程中丢失了部分乙烷以上重烃, 造成天然气组成偏干. 辽河盆地多期次断裂活动形成了一系列不同级别的断层, 为天然气多次运移、聚集提供了条件, 该盆地广泛存在次生运移天然气.

类型 F: 甲烷碳同位素组成为 -29% , 乙烷以上重烃含量小于 5%, 甲烷与总烃比为 0.96, 该类型天然气产自东部凹陷斜坡部位的中生界煤系地层中, 可能为煤型气.

3. 甲烷碳、氢同位素组成特征

图 3 为天然气甲烷碳、氢同位素组成的关系图. 据此可将辽河盆地天然气划分为五种不同的甲烷碳、氢同位素组合类型

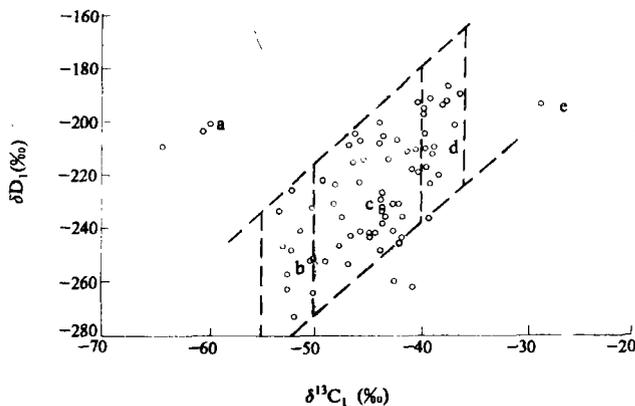


图 3 甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ — δD 关系图

Fig. 3 The relation of $\delta^{13}\text{C}$ and δD of methane

a 型: 甲烷碳同位素值为 -60.7% , 氢同位素值为 -204% , 与类型 A 一致, 为生物气.

b 型: 甲烷碳同位素值在-50‰至-55‰之间, 氢同位素值在-225‰至-275‰之间, 具有这一组成的天然气包括上节所划出的类型 B 和类型 C, 为生物-热催化过渡带气或混合气。

c 型: 甲烷碳同位素值在-40‰至-50‰之间, 氢同位素值在-200‰至-260‰之间, 为成熟阶段母质热解生成的天然气。该类天然气大多与原油伴生, 部分经次生运移进入了次生气藏。

d 型: 甲烷碳同位素组成在-35‰至-40‰之间, 氢同位素组成在-185‰至-235‰之间, 具有这种同位素组成的天然气, 主要分布于西部凹陷和东部凹陷。研究表明, 西部凹陷生油气母质主要为 I—II_A 型, 东部凹陷则主要为 II_B—III 型。由于在相同的热演化条件下, 腐殖型母质所生成天然气的碳同位素组成较腐泥型母质所生成的为重, 因此笔者认为西部凹陷具有这种碳、氢同位素组成的天然气为偏腐泥型母质在高成熟热演化阶段的产物, 多与凝析油伴生。东部凹陷该类型天然气由偏腐殖型母质所生成, 其母质热演化程度不一定高。

e 型: 甲烷碳同位素值为-29‰, 氢同位素值为-194‰, 与类型 F 一致, 为 III 型干酪根所生成的煤型气。

4. 天然气甲、乙、丙烷碳同位素组成特征

James (1983) 的研究表明, 仅考虑烃类气体碳同位素组成之间的差值而不考虑其绝对值, 就可判断成气母质的成熟度。其依据是, 随着成气母质成熟度升高, 甲烷与乙烷之间以及乙烷与丙烷之间的同位素分馏效应降低。

图 4 为辽河盆地天然气乙烷与丙烷碳同位素差值 $\Delta_2(\delta^{13}C_3 - \delta^{13}C_2)$ 与甲烷和乙烷碳同位素差值 $\Delta_1(\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_1)$ 之间的关系图。可以看出, 辽河盆地甲、乙、丙烷碳同位素之间存在以下组合特征。

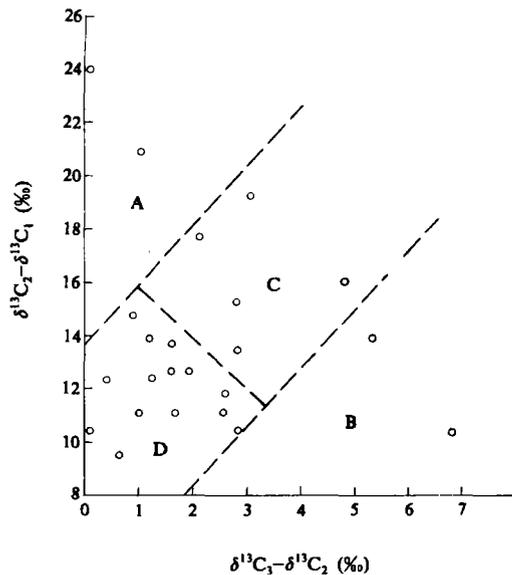


图 4 $\Delta_2(\delta^{13}C_3 - \delta^{13}C_2)$ 与 $\Delta_1(\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_1)$ 关系图

Fig. 4 The relationship between $\Delta_2(\delta^{13}C_3 - \delta^{13}C_2)$ and $\Delta_1(\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_1)$

(1) Δ_2 小于 1‰, Δ_1 大于 20‰。乙、丙烷之间的碳同位素分馏效应低, 反映其母质的热

演化程度较高. 但甲烷与乙烷之间的同位素分馏效应很高, 且甲烷碳同位素值偏轻 (-49 — -50%), 表明甲烷与乙、丙烷的成因可能不完全相同, 部分甲烷可能是未成熟阶段的产物. 因此, 具有这一碳同位素组成特征的天然气是未成熟阶段生成的干气与高成熟阶段段生成的湿气的混合气. 该结论与第二节中关于类型 C 为混合气的结论完全一致 (其同位素数据出自同一样品).

(2). Δ_2 大于 5% , Δ_1 在 10 — 14% 之间, 甲烷碳同位素值偏重 (-42 — -43%). 乙、丙烷之间的碳同位素分馏效应高, 反映其母质的热演化程度较低; 甲烷碳同位素值偏重, 表明成气母质类型较差. 具有这一特征的天然气主要分布于东部凹陷, 可能是偏腐殖型母质在热演化程度较低的阶段所生成的天然气. 这一结论与上节关于东部凹陷 d 型气的结论吻合.

(3). Δ_2 在 2 — 5% 之间, Δ_1 在 13 — 20% 之间. 甲烷与乙烷及乙烷与丙烷之间的碳同位素分馏效应都较高. 具有这一特征的天然气为母质在低至中成熟演化阶段的产物, 一般与原油相伴生. 与第三节 C 型一致, 为原油伴生气.

(4). Δ_2 在 0.1 — 3% 之间, Δ_1 在 9 — 15% 之间. 甲烷与乙烷及乙烷与丙烷之间的碳同位素分馏效应都较低. 具有这一特征的天然气为母质在高成熟演化阶段的产物, 一般与凝析油伴生. 此类天然气与第三节西部凹陷 d 型一致, 为凝析油伴生气.

以上按不同指标划分的天然气成因类型归纳于表 2.

表 2 辽河盆地烃类气体成因分类表

Table 2 The genetic types of gaseous hydrocarbons in Liaohe Basin

| 类 型 | 指 标 | $C_1 / \sum C_n$ | $\delta^{13}C_1(\%$) | $\delta D_1(\%$) | $\Delta_2(\%$) | $\Delta_1(\%$) |
|---------------|-----|------------------|-----------------------|-------------------|-----------------|-----------------|
| 生物气 | | 0.99 | -60 | -204 | | |
| 生物-热催化过渡带气 | | > 0.95 | -50—55 | -225—275 | | |
| (混合气) | | 0.55—0.80 | -50—55 | -225—275 | < 1 | > 20 |
| 原油伴生气 | | 0.45—0.95 | -40—50 | -200—260 | 2—5 | 13—20 |
| 凝析油伴生气 | | 0.45—0.95 | -35—40 | -185—235 | 0.1—3 | 9—15 |
| (偏腐殖型母质所生天然气) | | 0.45—0.95 | -35—40 | -185—235 | > 5 | 10—14 |
| (次生气) | | > 0.95 | -35—50 | | | |
| 煤型气 | | 0.96 | -29 | -194 | | |

注: 有 () 者不作为成因类型, 只表明该盆地有此类天然气.

结论

由以上讨论可以看出, 辽河盆地烃类气体是多种成因母质在不同热演化阶段所生成的. 其成因类型较多, 有生物气、生物-热催化过渡带气、原油伴生气、凝析油伴生气及煤型气. 其中生物-热催化过渡带气在该盆地有较广的分布, 其生、储层都较浅, 是该盆地今后的找气方向.

收稿日期: 1991 年 4 月 20 日

参 考 文 献

- (1) 王万春, 赵庆波等, 1987, 辽河盆地天然气地球化学特征, 《中国科学院兰州地质研究所气生物、气体地球化学开放研究实验室研究年报》, 甘肃科学技术出版社, 30-47 页.
- (2) Coleman D.D., J.B., J. B. Risatti, M. Schoell, 1981, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, V.45, p.1033-1037.
- (3) James A. T., 1983, *AAPG Bulletin*, V.67, p.1176-1191.
- (4) Rice D. D. and G. E. Claypool, 1981, *AAPG Bulletin*, V.65, p.5-25.
- (5) Schoell M., 1980, *Geochim. et. Cosmochim. Acta*, V.44, p.649-661
- (6) Schoell M., 1983, *AAPG Bulletin*, V.67, p.2225-2238
- (7) Stabl W. J., E. Faber, B. D. Carey and D. L. Kirker, 1981, *AAPG Bulletin*, p.1543-1549.

Chemical and Isotopic Compositions of Gaseous Hydrocarbons in Liaohe Basin

Wang Wanchun Xu Yongchang

(State Key Laboratory of Gas-geochemistry, Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences)

Abstract

Liaohe Basin is a fault basin of rift valley type formed in Cenozoic Era. In this basin there are several sets of natural gas source rocks and good geological circumstances for the origination of natural gases. It has been proven by geologic exploration that there are plenty of natural gas resources in this basin.

The result of the analysis of the chemical and isotopic compositions of 80 natural gas samples shows that the main components of the natural gases in Liaohe Basin are hydrocarbons. The proportion of hydrocarbons in the total natural gas components is higher than 90%. The carbon isotopic composition of methane ranges mainly from -35% to 55% (PDB), with the lightest -60.7% and heaviest -29% . The hydrogen isotopic composition of methane ranges from -185% to 275% (SMOW). The carbon isotopic compositions of ethane and propane range from -25% to -33% (PDB) and -24% to -30% (PDB), respectively.

Based on the analysis of the chemical compositions and isotopic compositions of the gaseous hydrocarbons, the geneses of the gaseous hydrocarbons is discussed and five genetic types of gaseous hydrocarbons have been identified as follows.

Type A: Biogenic gas, $C_1 / \sum C_n$ is 0.99, the component of ethane heavier hydrocarbons (C_{2+}) is

Carbon isotopic composition of the methane ($\delta^{13}C_{CH_4}$) is -60.7‰ (PDB), hydrogen isotopic composition of the methane (δC_{CH_4}) is -204‰ (SMOW).

Type B: Gas of transitional zone, $C_1 / \sum C_n$ is 0.95, $C_{2+} < 5\%$, $\delta^{13}C_{CH_4}$ ranges from -50‰ to -55‰ , $\delta^{13}C_{CH_4}$ ranges from -225‰ to -275‰ . Natural gas of these characteristics was considered as a mixture of biogenic and thermogenic gas in the past. In some areas it could be possible, but in Liaohe Basin, this type of gas was original both in generation and in reservation.

Type C: Low mature to mature oil-associated gas, $C_1 / \sum C_n$ ranges from 0.45 to 0.95, $\delta^{13}C_{CH_4}$ ranges from -40‰ to -50‰ , $\delta^{13}C_{CH_4}$ ranges from -200‰ to -260‰ , $\delta^{13}C_3 - \delta^{13}C_2 > 2\text{‰}$ and $\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_1 > 2\text{‰}$ value ranges from 10‰ to 20‰.

Type D: High mature and condensate generated gas, $C_1 / \sum C_n$ ranges from 0.45 to 0.95, $\delta^{13}C_{CH_4}$ ranges from -185‰ to -235‰ , $\delta^{13}C_3 - \delta^{13}C_2 < 2\text{‰}$ and $\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_1 < 14\text{‰}$.

Type E: Gas produced from kerogen of type III, $C_1 / \sum C_n$ is 0.96, $C_{2+} < 5\%$, carbon and hydrogen isotopic compositions of the methane are -29‰ and -194‰ , respectively. This type of gas was generated from the coal-bearing strata of Mesozoic Era.