

吐哈盆地天然气轻烃地球化学特征与低熟气判识

沈平^①, 王晓锋^①, 王志勇^②, 孟仟祥^①, 徐永昌^{①*}

① 中国科学院油气资源研究重点实验室, 兰州 730000;

② 中国石油吐哈油田公司勘探开发研究院, 哈密 839009

* 联系人, E-mail: xuyc@lzb.ac.cn

2010-03-15 收稿, 2010-05-05 接受

国家油气重大专项(2008ZX05008-001)和国家自然科学基金(40703001)资助项目

摘要 低熟气是潜在天然气资源极为重要的领域, 对其的识别既有重要的理论意义也有重要的实际意义, 其鉴别除碳、氢同位素外, 轻烃参数是主要的指标. 在吐哈盆地采集了 20 个气样进行了轻烃分析, 结果表明, 天然气轻烃组分具有高甲基环己烷、高异构烷烃和低苯的特征, 这意味着成气母质为典型的腐殖型, 古环境为淡水沉积环境, 这些特征与盆地的地质背景一致. 对异庚烷值、庚烷值和天然气甲烷碳同位素组成等成熟度指标的对比研究说明, 吐哈盆地天然气主要是侏罗系煤系在低演化阶段形成的低熟气. 母质为 III 型, 成熟度处于低演化阶段, 这是低熟气最根本的特征. 即轻烃的研究结果进一步证实了吐哈盆地是我国的低熟气规模性气区. 这对我国低熟气进一步的勘探开发无疑有很好的促进作用.

关键词

吐哈盆地
低熟气
轻烃组分
腐殖质

经典的天然气形成理论认为, 有机质低演化阶段不会形成具有工业价值的天然气藏. 20 世纪 80 年代基于生产实际的进展, 国内外学者都提出有机质低演化阶段可以形成工业性天然气藏^[1~8]. 对于低熟气提供明确的鉴别标志, 并在实际中予以具体运用, 对于推动和促进低熟气的研究和生产实践有重大意义. 徐永昌等人^[9]对于低熟气的理念进行了梳理和厘定, 并论证了我国吐哈盆地的天然气为低熟气. 王晓锋等人^[10]在综合分析实际资料的基础上论证了西西伯利亚乌连戈伊等超大型气田的成因只有有机质低演化阶段形成才是最合理的解释. 这些研究都充分表明, 低熟气在国内外都存在很可观的规模性形成和储聚成藏, 而这一领域可能是天然气资源中目前未引起足够重视而又具有很大潜力的领域, 从理论上更好地阐明低熟气的形成机制并建立综合的、可信度高的鉴别体系就成为低熟气研究和实践的重要任务.

从“八五”煤成气攻关开始, 油气地球化学家就

利用凝析油和轻质油中轻烃组分特征探讨其母质类型、成烃环境及成熟度, 提出了烷-芳指数与成熟度的关系^[11], 轻烃中苯含量随着成烃环境水介质咸度的增加而增高等^[12,13]. 近年来, 随着分析技术的发展, 对天然气中的轻烃组分研究有了新的启示, 使我们能够利用天然气中的轻烃特征来讨论天然气的形成成藏过程.

1 地质背景

吐哈盆地位于新疆东部, 是呈东西向展布的含油气盆地, 东西长 600 km, 南北宽 60~100 km, 总面积约 $5.35 \times 10^4 \text{ km}^2$. 盆地地质构造被划分为 3 个单元: 中西部的吐鲁番坳陷、中东部的了墩隆起和东部的哈密坳陷. 吐鲁番坳陷是盆地的主体坳陷, 也是本文的主要研究地域. 吐哈盆地的主要烃源岩是侏罗系, 以八道湾组和西山窑组为主, 是一套含煤岩系. 煤化程度较低, 镜质体反射率 R_o 在 0.4%~0.9% 之间, 为低演化阶段的烃源岩.

英文版见: Shen P, Wang X F, Wang Z Y, et al. Geochemical characteristics of light hydrocarbons in natural gases from the Turpan-Hami Basin and identification of low-mature gas. Chinese Sci Bull, 2010, 55, doi: 10.1007/s11434-010-4011-9

2 样品和测试方法

在吐哈盆地共采集天然气样品 20 个, 为对比研究, 我们还将中原油田的文 31 井、塔里木盆地的牙哈 23-1-5 井以及部分三塘湖盆地天然气样品与吐哈盆地样品一起进行了 GC-MS 联用仪的测定.

具体条件: 轻烃分析是在 6890N 型气相色谱仪上分离. 采用 PONA 柱, 柱长 50 m, 内径 0.25 mm, 液膜厚 0.35 μm ; 载气为高纯氦气. 天然气直接进样, 进样口温度 150 $^{\circ}\text{C}$, 初始温度 40 $^{\circ}\text{C}$, 恒温 5 min, 程序升温以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至 120 $^{\circ}\text{C}$, 后以 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至 260 $^{\circ}\text{C}$; 质谱鉴定用 5973N 型仪, 接口温度 280 $^{\circ}\text{C}$, 离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$, 电离能 70 eV, 四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$, 氦气流量 1.2 mL/min, 线速度 40 cm/s, 谱库 NIST02L(美国).

采用一次直接进样可以分析 $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ 组分, 结果非常理想, 如图 1 所示. 被分析各个化合物名称列于表 1.

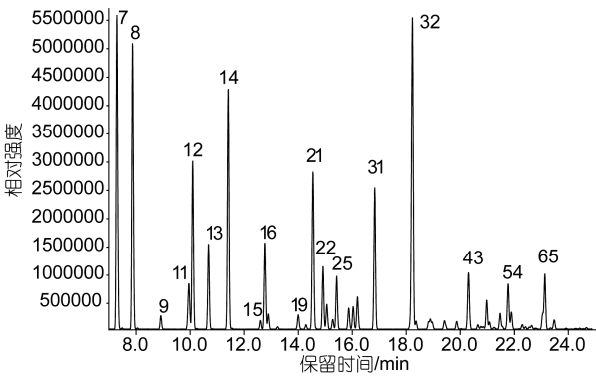


图 1 吐哈盆地红南 901 井天然气轻烃 GC/MS 图谱

表 1 吐哈盆地气相色谱-质谱轻烃鉴定结果

峰号	碳数	组分名称	峰号	碳数	组分名称
1	1	甲烷	34	8	2, 2-二甲基己烷
2	2	乙烷	35	8	1, 1, 3-三甲基环戊烷
3	3	丙烷	36	8	2, 5-二甲基己烷
4	4	异丁烷	37	8	乙基环戊烷
5	4	正丁烷	38	8	2, 4-二甲基己烷
6	5	2, 2-二甲基丙烷	39	8	1, 反 2, 顺 4-三甲基环戊烷
7	5	异戊烷	40	8	3, 3-二甲基环己烷
8	5	正戊烷	41	8	1, 反 2, 顺 3-三甲基环戊烷
9	5	2, 2-二甲基丁烷	42	8	2, 3, 4-三甲基戊烷
10	5	环戊烷	43	7	甲苯
11	6	2, 3-二甲基丁烷	44	8	2, 3-二甲基己烷
12	6	2-甲基戊烷	45	8	2-甲基, 3-乙基戊烷
13	6	3-甲基戊烷	46	8	1, 1, 2-三甲基环戊烷
14	6	正己烷	47	8	2-甲基庚烷
15	7	2, 2-二甲基戊烷	48	8	1, 顺 2, 反 4-三甲基环戊烷
16	6	甲基环戊烷	49	8	4-甲基庚烷
17	7	2, 4-二甲基戊烷	50	8	3, 4-二甲基己烷
18	7	2, 2, 3-三甲基丁烷	51	8	1, 顺 2, 顺 4-三甲基环戊烷
19	6	苯	52	8	3-甲基庚烷
20	7	3, 3-二甲基戊烷	53	8	3-乙基己烷
21	6	环己烷	54	8	1, 顺 3-二甲基环己烷
22	7	2-甲基己烷	55	8	1, 顺 2, 反 3-三甲基环戊烷
23	7	2, 3-二甲基戊烷	56	8	1, 反 4-二甲基环己烷
24	7	1, 1-二甲基环戊烷	57	8	1, 1-二甲基环己烷
25	7	3-甲基己烷	58	8	1-甲基, 顺 3-乙基环戊烷
26	7	1, 顺 3-二甲基环戊烷	59	8	2, 2, 5-三甲基环己烷
27	7	1, 反 3-二甲基环戊烷	60	8	1-甲基, 反 3-乙基环戊烷
28	7	3-乙基戊烷	61	8	1-甲基, 反 2-乙基环戊烷
29	7	1, 反 2-二甲基环戊烷	62	8	1-甲基, 1-乙基环戊烷
30	8	2, 2, 4-三甲基戊烷	63	8	2, 2, 4-三甲基己烷
31	7	正庚烷	64	8	1, 反 2-二甲基环己烷
32	7	甲基环己烷	65	8	正辛烷
33	7	1, 顺 2-二甲基环戊烷			

3 低熟气轻烃地球化学特征

3.1 轻烃组分特征及成因类型

应用轻烃 $C_5 \sim C_7$ 的正构烷烃、异构烷烃和环烷烃的组合关系可以判识天然气的成因类型. Leythaeuser 等人^[13]对原油的轻烃研究后认为源于腐泥型母质的轻烃组分含丰富的正构烷烃, 源于腐殖型母质的轻烃组分则富含异构烷烃和芳烃. 吐哈盆地天然气中的 C_5 , C_6 和 C_7 脂烃族组分特征如图 2 所示, 天然气样品主要分布在图左下侧, 富含异构烷烃(35%~65%), 其次是正构烷烃(25%~50%), 环烷烃含量最低(5%~25%). 天然气具富含异构烷烃的特征表明其成烃母质为腐殖型, 即从轻烃的组分说明盆地中天然气主要是煤系烃源岩形成的煤型气.

C_7 轻烃系列中正庚烷、甲基环己烷和各种结构的二甲基环戊烷可应用于天然气来源的判识. 甲基环己烷主要来自高等植物木质素、纤维素和醇类等, 其热力学性质相对稳定, 是指示陆源母质类型的良好参数; 各种结构的二甲基环戊烷主要来自水生生物类的脂化合物, 正庚烷主要来自藻类和细菌. 戴金星^[14]和张义纲等人^[15]都将这类化合物用于判识煤型气和油型气. 本文应用 C_7 轻烃化合物绘制三角图(图 3).

从图中可见, 吐哈盆地天然气中甲基环己烷含量最高, 约 45%~60%, 主要集中在 50% 左右, 而各种结构的二甲基环戊烷含量均较低, 在 25% 以下, 即吐哈天然气的生源主要来自陆源高等植物, 其母质为腐殖型, 天然气应是与煤系有关的煤型气. 另外文 31 井和三塘湖气体样品富含正庚烷则可能与它们的成烃母质的差异和成熟度影响有关.

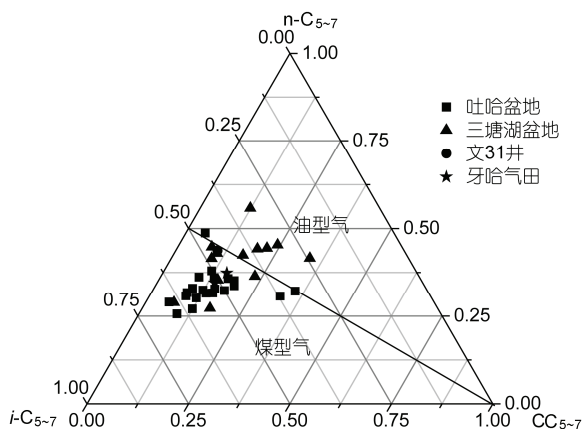


图 2 吐哈盆地天然气中的 C_5 , C_6 和 C_7 脂烃族组分特征

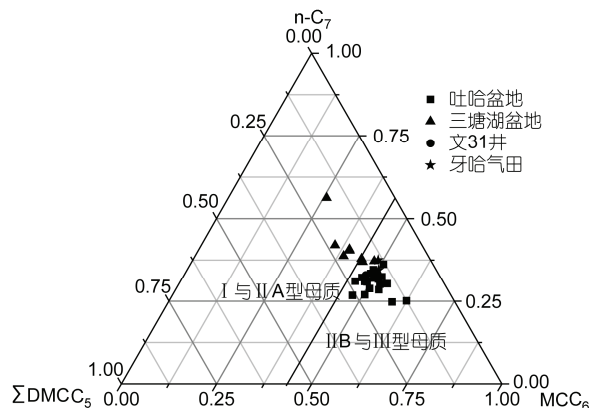


图 3 吐哈盆地天然气 C_7 轻烃化合物三角图

3.2 轻烃组分特征与天然气成熟度

轻烃组分中烷烃、环烷烃和芳烃对成熟度演化具有不同程度的敏感度, 因此可将其作为成熟度参数选择对象, 国内外许多学者常用正庚烷指数和异庚烷指数来判识油气的成熟度, 并划分出未熟、成熟和高熟 3 个阶段, 由于当时关于未熟、低熟阶段的轻烃资料极少, 故未熟阶段未能进一步予以划分. 近年来, 低熟油气生产实践和理论研究均有了长足的进步, 尤其是对天然气轻烃分析、测试技术的迅速发展, 促进了天然气轻烃地球化学的研究. 特别应提出徐永昌等人^[16]和肖芝华等人^[17]在研究云南保山盆地生物气($\delta^{13}C_1$ 在 -63.6‰ ~ -62.5‰)时得到了 $C_5 \sim C_8$ 的轻烃化合物. 它的庚烷值和异庚烷值分别为 16 和 0.8 左右, 这为我们尝试确定未熟和低熟之间的界限提供了依据.

据此, 我们将吐哈盆地及其他必要的参照对比地区天然气的轻烃数据换算为庚烷值和异庚烷值, 并将其绘制成图 4. 图中将异庚烷值和庚烷值以 0.8 和 16 确定为生物降解和低熟的初步划定界限, 2.2 和 22 为低熟和成熟的界限, 5 和 30 为成熟和高熟的界限. 图中可见, 云南保山的天然气在生物降解的范围. 吐哈盆地的天然气绝大多数样品分布在低熟阶段, 这与该区油气形成的地质背景相吻合, 个别样品落在成熟阶段. 塔里木盆地牙哈的天然在成熟阶段, 中原油田的文 31 井天然气成熟度最高, 为高演化阶段形成的天然气, 这些结论均与地质背景吻合.

为验证上述划分图表的可行性, 我们应用 Herbert^[18]提出的判识油气成熟度的指标, 即 $nC_7/\Sigma CyC_6 \sim MCyC_6 \times 100\%$ 和 $nC_7/MCyC_6$ 之间的关系. 将天然气的轻烃数据经换算后绘入图 5.

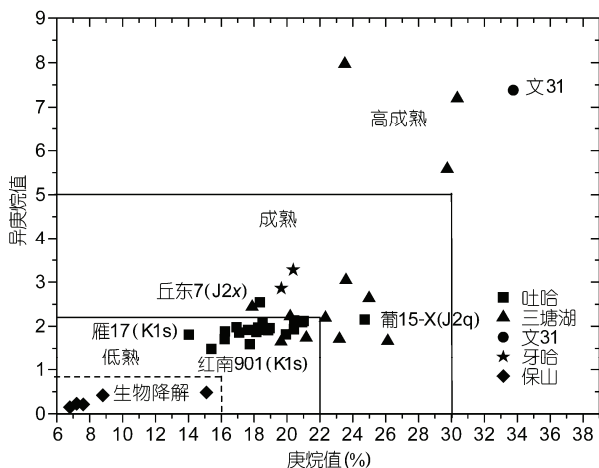
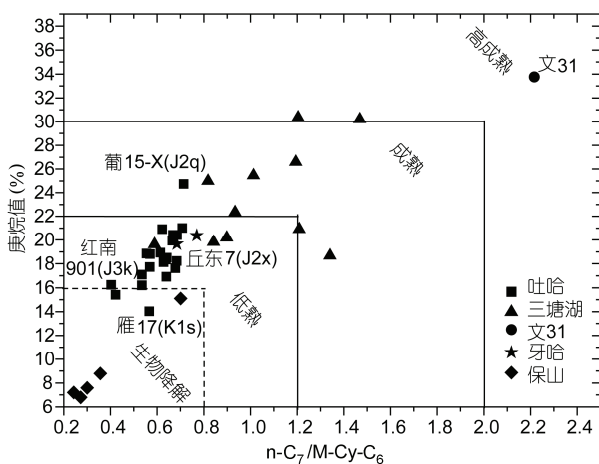


图4 吐哈盆地天然气庚烷值和异庚烷值相关关系图

图5 吐哈盆地天然气 $n\text{-C}_7/\Sigma\text{C}_6\sim\text{MCyC}_6\times 100\%$ 与 $n\text{-C}_7/\text{MCyC}_6$ 关系图

如图5所示,他所划分的降解区正是云南保山盆地天然气样分布的区域以及个别吐哈天然气的样品。而低成熟区主要分布着吐哈盆地的天然气,中原文31井天然气为高成熟阶段的天然气。

参考文献

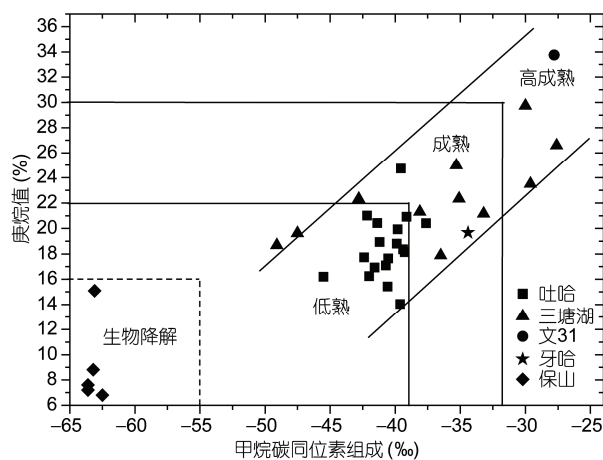
- 1 王万春, 刘文汇, 徐永昌, 等. 辽河盆地天然气地球化学特征. 见: 中国科学院兰州地质研究所, 编. 生物、气体地球化学开放研究实验室研究年报. 兰州: 甘肃科学技术出版社, 1988. 30—47
- 2 Galimov E M. Sources and mechanisms of formation of gaseous hydrocarbons in sedimentary Rocks. Chem Geol, 1988, 71: 77—95
- 3 徐永昌, 沈平. 一种新的天然气成因类型——生物-热催化过渡带气. 中国科学 B 辑, 1990, 20: 975—980
- 4 徐永昌. 天然气形成特征——多源复合、多阶连续. 科学通报, 1993, 38: 155—158
- 5 徐永昌, 沈平. 天然气成因新模式——I. 多源复合、主源定型. 中国科学 B 辑, 1993, 23: 632—636
- 6 徐永昌, 沈平. 天然气成因新模式——II. 多阶连续、主阶定名. 中国科学 B 辑, 1993, 23: 751—755

在成烃母质相同的条件下,天然气甲烷碳同位素组成是判识成熟度的主要指标,为近一步确定天然气的成熟度,将庚烷值与天然气中甲烷碳同位素组成作图(图6). 这样可以把轻烃成熟度判识参数和最常用的成熟度判识联系起来,从而更易于理解。

现将庚烷值为22与 $\delta^{13}\text{C}_1=-39\text{‰}$ 为低熟与成熟之间的界限,吐哈盆地天然气大多数样落在低熟阶段,部分气样和牙哈地区天然气位于成熟范围,中原文31井进入高成熟阶段。

4 结论

综上所述,对吐哈盆地天然气中轻烃地球化学的研究表明:(1)天然气轻烃中具有高甲基环己烷、高异构烷烃、低苯的特征,成气母质为典型的腐殖型,淡水成烃环境,与该区侏罗系煤系的成烃母质类型和沉积环境一致。(2)对异庚烷值、庚烷值和天然气中甲烷碳同位素值的对比研究说明,吐哈盆地天然气主要是侏罗系煤系在低演化阶段形成的。轻烃的研究结果进一步证实了徐永昌等人提出的吐哈盆地是我国低熟气大气田认识的正确性。

图6 吐哈盆地天然气庚烷值与 $\delta^{13}\text{C}_1$ 关系图

- 7 徐永昌. 天然气成因理论及应用. 北京: 科学出版社, 1994. 122—146
- 8 刘文汇, 徐永昌, 史继扬, 等. 生物-热催化过渡带气. 北京: 科学出版社, 1998. 42—163
- 9 徐永昌, 王志勇, 王晓锋, 等. 低熟气及我国典型低熟气田. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2008, 38: 87—93
- 10 王晓锋, 刘文汇, 郑建京, 等. 乌连戈伊气田形成机制及其启迪. 天然气工业, 2006, 26: 29—32
- 11 徐永昌, 沈平, 陈践发, 等. 凝析油的地球化学特征. 中国科学 B 辑, 1988, 18: 634—650
- 12 沈平, 陈践发, 彭韵硕, 等. 轻烃中 C_6 族组分和芴系化合物与沉积环境的关系. 沉积学报, 1992, 10: 68—74
- 13 Leythaeuser D, Schaefer R G, Corndord C. Generation and migration of light hydrocarbon(C_2-C_7) in sedimentary basin. Org geochem, 1979, 1: 191—204
- 14 戴金星. 各类烷烃气的鉴别. 中国科学 B 辑, 1992, 22: 187—193
- 15 张义纲, 章复康, 胡惕麟. 天然气的生成聚集和保存. 南京: 河海大学出版社, 1991. 23—49
- 16 徐永昌, 刘文汇, 沈平, 等. 陆良、保山气藏碳氢同位素特征及纯生物乙烷发现. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2005, 35: 758—764
- 17 肖芝华, 胡国艺, 李剑, 等. 云南保山、陆良和曲靖盆地低演化天然气轻烃分析特征及其意义. 天然气地球科学, 2006, 17: 173—177
- 18 Herbert V, Brian H, Ulrich M, et al. Variability of petroleum inclusions in vein, fossil and vug cements—A geochemical study in the Barrandian Basin (Lower Palaeozoic, Czech Republic). Org Geochem, 2002, 33: 1319—1341

· 动 态 ·

在水溶液和金界面构筑 Kagome 网格结构

二维 Kagome 网格结构因其独特的几何形状和潜在的应用价值受到广泛关注. 该结构虽在晶体中早有发现, 但在表面的形成和存在却鲜有报道. 中国科学院化学研究所北京分子科学国家实验室(筹)万立骏研究组以磺化硫杂杯[4]芳烃(TCAS)分子为基元, 在 Au(111)表面成功构筑了 Kagome 网格结构. 研究人员在溶液中使 TCAS 分子在 Au(111)表面吸附组装, 通过控制基底电位, 使每个分子采

取全杯式构象吸附在基底表面, 分子间通过范德华力形成具有三角形形状的分子三聚体. 该三聚体单元在固体表面外延生长, 最终形成二维 Kagome 结构. 并由于分子与基底的相互作用以及分子取向的变化, 分子的对称性被打破, 从而形成具有二维手性的组装结构. 相关研究论文发表在 2010 年 4 月 28 日 *Journal of the American Chemical Society*, 132(16): 5598—5599 上.

界面限域形成的亚铁离子中心可高效催化氧化反应

纳米尺度点阵中配位不饱和的亚铁离子(CUF)位点是很多酶和均相催化反应的活性中心. 在负载型催化剂上制备类似的活性位点对于多相催化反应非常重要, 但也是一个巨大挑战. 中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室包信和研究组与合作者, 基于表面科学测量和密度泛函计算, 研究发现界面限域效应能够通过利用氧化亚铁(FeO)与金属底物间的强吸附作用稳定 CUF 位点.

界面限域形成的 CUF 位点与金属载体一起形成分子氧活化催化活性, 产生活性氧原子. 他们的研究显示, 这种集成结构可在质子膜交换燃料电池典型工作条件的低温状态下高效催化一氧化碳(CO)氧化. 相关研究论文发表在 2010 年 5 月 28 日 *Science*, 328(5982): 1141—1144 上.

(信息来源: 科学技术部基础研究司《基础科学研究快报》)