

利用甲烷碳同位素研究混合气的混合体积

高先志

(石油大学,北京 100083)

提要 自然界不同源天然气的混合是一种普遍现象。混合作用是一种物理过程,混合气中某一组份的含量为该组份在各种来源气中的含量以其体积比例为权的和。因此,根据混合气的碳同位素以及被混合的气的碳同位素丰度可确定出各种被混合的气的比例。文章根据这一原理对廊固凹陷河西务构造带天然气的混合比例进行了计算,结果表明混合气中有 24%~63% 是来自石炭-二叠系的煤成气。在实际应用中,确定典型气的甲烷碳同位素丰度是基础,根据天然气甲烷同位素丰度与其源岩热演化成熟度 R_o 有线性关系的原理,可利用研究区源岩的 R_o 来确定本区的煤成气或油型气甲烷碳同位素的丰度。

关键词 天然气成因 天然气混合作用 甲烷碳同位素 资源评价 廊固凹陷

分类号 P 618.13

第一作者简介 高先志 男 33岁 副教授(硕士) 石油与天然气地质学

1 引言

天然气成因的确定是一个地区天然气勘探研究中需要首先确定的重要工作。然而常常会出现所发现的天然气,依据其地球化学指标难以确定其成因的情况,这种现象多数是由于不同成因气混合的结果,实际上,自然界不同来源天然气的混合是一种普遍现象。确定出其中不同来源天然气的贡献大小,对研究区天然气勘探的定位及资源评价都是很有意义的。为此,本文讨论了利用混合气的同位素以及被混合的气的同位素确定各种被混合的气的数量的计算方法,并以廊固凹陷河西务构造带混合气为实例,计算了其中不同成因天然气的混合比例。

2 混合气中被混入气体积比例计算原理

不同成因来源的天然气有不同的甲烷碳同位素丰度^[1-4],如果不同成因气发生混合,则其 $\delta^{13}C_1$ 会发生改变,混合是一种物理过程,即混合后化学组成不发生变化。根据质量守恒原则,两种不同碳同位素浓度的甲烷混合,混合前后甲烷碳同位素总量不变,因此有

$$(W^{13}C_1)_{混} \cdot V = (W^{13}C_1)_1 \cdot V_1 + (W^{13}C_1)_2 \cdot V_2$$
$$V = V_1 + V_2$$

其中, $(\delta^{13}C_1)_{混}$ 为混合气的甲烷同位素丰度; $(\delta^{13}C_1)_1$ 、 $(\delta^{13}C_1)_2$ 分别为两种被混合的气的甲烷碳同位素丰度; V 为混合气的总体积; V_1 、 V_2 分别为两种被混合的气的体积。

当知道混合气及被混合气的甲烷碳同位素丰度即可计算出被混合气的体积比例

$$V_1/V = \frac{(W^{13}C_1) - (W^{13}C_1)_2}{(W^{13}C_1)_1 - (W^{13}C_1)_2}$$

例如,若已知其甲烷碳同位素为 -35‰ 的某混合气是由其甲烷碳同位素为 -50‰ 的石油伴生气与其甲烷碳同位素为 -25‰ 的煤成气混合形成的,则由上式可计算出混合气中石油伴生气的体积百分比为 40%;煤成气占 60%。

表 1 不同比例的煤成气和油型气混合后的碳同位素变化
Table 1 Carbon isotopic concentrations of gases mixed from different volumes of coal gases and gases associated with oil

混合比例	100: 0	75: 25	50: 50	25: 75	0: 25
$\delta^{13}C_1$ 实测值(‰)	-41	-38.2	-34.9	-32	-28.53
$\delta^{13}C_1$ 计算值(‰)	-41	-37.88	-34.77	-31.65	-28.53
绝对差	-	0.32	0.135	0.352	0

3 混合作用原理的验证

朱家蔚等曾在实验室进行过油型气与煤成气的

混合实验,其所选用的两种被混合的气的甲烷碳同位素分别为 -4‰ 和 -28.53‰ ,按不同比例进行混合,然后测定混合气的碳同位素。我们又根据 2 中的公式进行了计算,得到一组理论值,见表 1,从中可见理论计算值与实测值非常吻合,其差值有可能只是实验的误差。

由表 1 可见,我们对混合气的混合过程的假设及计算方法是正确的。

4 廊固凹陷河西务构造带天然气成因分析

4.1 天然气来源分析

廊固凹陷是冀中拗陷东北部一个次级沉积-构

造单元,河西务构造带为其中一个富含油气的古潜山构造带。在其中的奥陶系、石炭-二叠系下第三系沙四段等层位中都不同程度地有天然气产出。

根据河西务构造带的位置及烃源岩研究结果,河西务构造带的油气可能有两种来源,一是来自其西部紧邻的廊坊次凹的下第三系沙三段中下部至孔店组的生油型源岩,其中的沙四段-孔店组大部分地区已处入生湿气区;另一是来自石炭-二叠系煤系地层,河西务构造带残留有石炭-二叠煤系地层,其 $R_o > 0.5\%$, R_o 平均为 1.09% 。

与典型的天然气成因特征相比较^[1-5],河西务构造带的天然气其化学组成的含量有些不同(见表 2),因此,河西务构造带的天然气被认为是混合气

表 2 河西务构造带天然气组成

Table 2 Compositions of natural gases in the Hexiwu structure

井号	层位	深度 (m)	产状	C ₁ 含量 (%)	C ₂ 含量 (%)	$\delta^{13}\text{C}_1$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_1$ (‰)	δD_1 (‰)
京 30	O	2001~ 2037	伴生气	76.78	19.46	-44.64	-26.38	-228.5
永 25	C-P	2764~ 2780	伴生气	77.15	22.20	-40.21	-24.89	
永 29-1	O	2884~ 3010	伴生气	77.85	17.27	-39.50	-24.72	-185.4
永 34	O	3037~ 3264	伴生气	69.08	17.44	-39.77	-25.59	-158.4
京 39	Es ₄	1709~ 1714	纯气藏	78.61	19.8	-44.80	-25.50	-198.3
安 56	Es ₄	3048~ 3072	伴生气	71.67	23.36	-39.16	-26.61	-193.0

表 3 河西务构造带邻区油型气甲烷碳同位丰度

Table 3 Carbon isotopic concentrations of gases associated with oil from the adjoining zones of the Hexiwu structure

井号	安 69-35	安 39-6	安 69-6	京 16	安 40	泉 63
深度 (m)	2807~ 2847	2340~ 2348	2935~ 2979	1371~ 1385	172~ 173	2686~ 2702
层位	Es ₃	Es ₃	Es ₃	Es ₄	Es ₄	Es ₃
$\delta^{13}\text{C}_1$ (‰)	-46.49	-50.30	-49.46	-47.83	-46.72	-49.11

4.2 本区典型成因气碳同位素组成的求取

根据混合比例的计算方法,必需知道被混合的气的甲烷碳同位素丰度。本区油型气的甲烷碳同位素丰度可借用邻近构造带 6 个油型气样资料(见表 3),取其中值 -48.32‰ 。

廊固凹陷目前没有发现纯煤成气藏,但可根据本区煤系地层的热演化程度估算。天然气甲烷碳同位素丰度与其母岩的热演化程度 R_o 有线性关系^[1,5],根据本区 C-P 煤系的 R_o 资料(共 19 个测

点),取其平均为 1.09% ,利用戴金星(1985)所回归的我国典型煤成气的 R_o - $\delta^{13}\text{C}$ 关系

$$W^{13}\text{C}_1 = 14.1245 \log R_o - 34.392$$

得到本区 C-P 煤系所生的天然气的甲烷同位素丰度的估计值为 -33.86‰ 。

4.3 本区天然气混合比例估算

把上述获得的本区的油型气、煤成气的甲烷同位素丰度与混合气的实测值(表 1)代入 2 中的公式中,则得到河西务构造带混合气中煤成气或油型气

的混合体积, 见表 4

表 4 河西务构造带混合气中煤成气的混合体积
Table 4 The mixing volume of the coal gases in the natural gases of the Hexiewu area

井号	京 30	永 25	永 29-1	永 34	京 39	安 56
含煤成气体积 (%)	25.5	56.1	61.0	59.1	24	63

5 实际应用中的问题

上述的计算方法并不复杂, 事先知道各种混入气的甲烷碳同位素的丰度即可。由于自然界中所谓的某种成因气, 其甲烷的碳同位素丰度多为一区间, 如生物化学作用形成的甲烷碳同位素丰度 $\delta^{13}\text{C}_1$ 一般 $< -55\%$; 腐泥型有机质在热化学作用形成石油和凝析油阶段所伴生的气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 一般在 -55% ~ 40% , 腐泥型有机质在热裂解阶段所形成的干气的

$\delta^{13}\text{C}_1$ 一般在 40% ~ 30% , 腐泥型有机质和煤热裂解作用形成的干气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 一般在 30% ~ 20% 。选用不同的代表值便会得到不同的混合比例, 因此, 仔细分析研究区的天然气成因分布, 确定出代表性强的甲烷同位素丰度是计算结果可信的关键。

参 考 文 献

- [1] 戴金星, 戚厚发等. 鉴别煤成气和油型气若干指标的初步探讨. 石油学报, 1985, 6(2): 31~38.
- [2] 朱家蔚, 许化政等. 东濮凹陷煤成气地化指标及其与油成气的对比. 石油与天然气地质, 1985, 6(3): 272~279.
- [3] Schole M. The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins, *Geochim et Cosmochim Acta*, 1980, 44: 649~661.
- [4] Schole M. Genetic characterization of natural gases, *AAPG Bull.* 1983, 67: 2225~2238.
- [5] Stahl W J. Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration, *Chemistry Geology*, 1977, 20: 121~149.

Volume Evaluation of the Gas Mixed With Other Gases Using Carbon Isotopic Compositions

Gao Xianzhi

(University of Petroleum, Beijing 100083)

Abstract

Mixing of gases from different origins is a universal phenomenon in nature. The concentration of each component in the gas mixture is the sum of all the component mixed in the mixture weighted by its volume ratio. The relationship of isotopic compositions and ratios was verified in the laboratory. Its application to the Hexiwu structure zone in the Lang-Gu depression showed 24~63 percentage of the gases is from the Carboniferous and Permian coal system.

Key Words carbon isotope origin of gases mixing of gases resource evaluation Lang-Gu depression