

文章编号: 1000-0550(2002)04-0705-05

吐哈盆地水溶气组分与同位素特征形成机理及意义探讨^①

张晓宝 徐永昌 刘文汇 沈平 吉利明 马立元

(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 兰州 730000)

摘要 测量了吐哈盆地6个水溶气样品的组分和碳同位素值,并通过与盆地天然气的对比,探讨了水溶气组分及碳同位素特征形成机理及其应用的可能性。水溶气基本受制于于烃类气体溶解度的特征,与盆地天然气应属同源,但二者也存在明显的差异,如 C_1/C_{1-5} 值水溶气应大于天然气,实际反而较小,甲烷同系物碳同位素均较天然气富集 ^{13}C 。作者认为这些特征的形成与水溶气的溶解量小于扩散运移量相关,并认为水溶气与天然气组分和同位素差异的大小可用于探讨采样层位与天然气动态成藏体系关联的紧密程度。

关键词 水溶气 碳同位素 吐哈盆地

第一作者简介 张晓宝 男 1958年出生 博士 研究员 天然气地质地球化学

中图分类号 P593 **文献标识码** A

水溶气是指溶解于油田水中的气体,用热真空脱气法可以使它们从水中脱附,本文主要指烃类气体。水溶气是一种非常规天然气资源,此外,它也记录了天然气溶解于水中以后产生的各种次生变化,如氧化作用、细菌降解作用、混合作用和运移作用等^[1]。因此,研究水溶气地球化学特征及其控制因素对于勘探与开发水溶气资源,正确应用天然气地球化学指标及探讨天然气成藏条件等均具有一定的理论意义与应用价值。然而,目前水溶气地球化学特征,尤其是碳同位素特征研究比较薄弱,尚处于资料的积累与探讨阶段,缺乏系统深入的总结。本文以我国典型的煤成油气田—吐哈盆地油气田为例,通过水溶气与天然气烃类组分与碳同位素特征对比研究,探讨了吐哈盆地水溶气的组分和碳同位素特征形成机理及其在实践中应用的可能性。

1 石油地质背景

从区域构造位置上看,吐哈盆地属北天山缝合带与克拉美丽缝合带之间的缝合带间盆地^[2],从地貌上看为天山山系内的一个山间盆地。盆地为喀拉乌成山、博格达山、哈尔里克山和觉罗塔格山环抱。盆地内部存在上古生界和前寒武系双重基底及中新界盖层。根据中新界盖层的地质特征,吐哈盆地自北向南依次划分为北部拗陷、艾丁湖斜坡和南湖隆起。北部拗陷自东向西又可以分为黄田凸起、哈密凹陷、三道

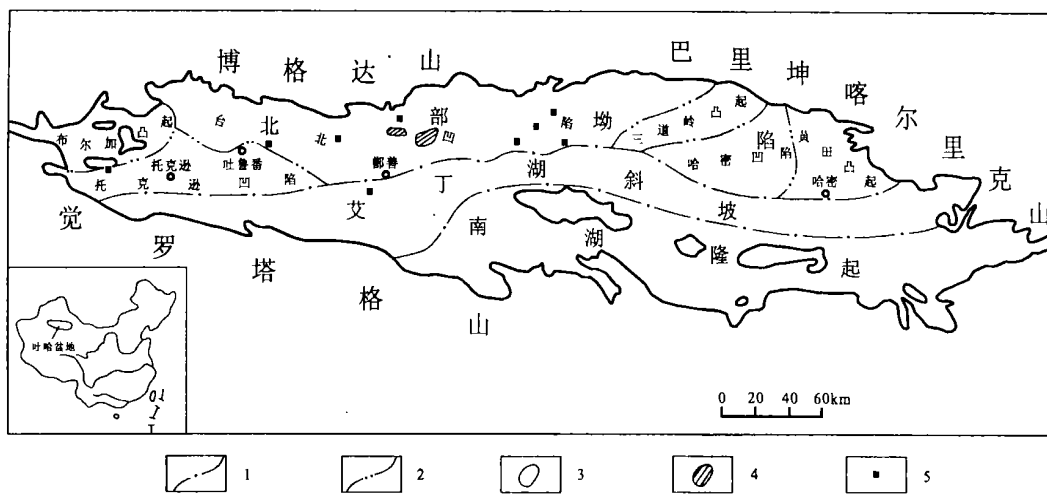
岭凸起、台北凹陷、托克逊凹陷和布尔加凸起^[3](图1)。

吐哈盆地自下而上发育二叠系、三叠系、侏罗系、白垩系、新生界等多套地层。北部拗陷和艾丁湖斜坡地层发育较齐全,而南湖隆起仅发育板块缝合带间杂岩。二叠、三叠系厚度650~2300m,为湖相碎屑沉积。侏罗系是北部拗陷发育最全、分布最广的一套沉积盖层,也是盆地中最主要的含油气层段,主要为河、湖相碎屑岩和河沼、湖沼相煤系建造,总厚约3660m左右。侏罗系自下而上可分为下侏罗统八道湾组、三工河组、中侏罗统西山窑组、三间房组、七克台组及上统齐古组和喀拉扎组。吐哈盆地存在三套烃源岩,即中侏罗统七克台组混合型湖相泥岩、中下侏罗统煤和煤系泥岩和二叠—三叠系混合型湖相泥岩^[4]。七克台组泥岩成熟度较低,相当部分泥岩未成熟。台北凹陷中下侏罗统煤和煤系泥岩镜质体反射率 R_o 。一般在0.5%~1.0%之间,处于低成熟到成熟阶段;但托克逊和哈密凹陷中上侏罗统煤系烃源岩 R_o 均小于0.6%,处于未熟到接近成熟阶段。台北凹陷二叠—三叠系源岩在台北凹陷热演化程度较高,大部分处于成熟—高成熟阶段(R_o 为1.0%~1.6%),部分达过成熟($R_o > 2.0%$);托克逊凹陷以低成熟—高成熟阶段为主;哈密凹陷一般处于成熟到高成熟阶段,仅局部达到过成熟。

吐哈盆地煤成油气田和含油气构造主要分布于台北凹陷,托克逊凹陷和哈密凹陷仅有零星分布。油气

^① 国家自然科学基金项目(批准号:49972051,40172053)和中国科学院资源环境领域知识创新工程重大(重要方向)项目(KZCX2-111)资助

收稿日期:2002-01-14 收修改稿日期:2002-03-17



1. 一级单元分界; 2. 亚一级单元分界; 3. 基岩出露区; 4. 油气田; 5. 含油气构造

图1 吐哈盆地侏罗系构造单元划分图^[3]

Fig. 1 Tectonic divisions of the Jurassic in the Turpan-Hami Basin^[3]

储层主要为中侏罗统三间房组砂岩, 西山窑组次之, 个别储层分布于七克台组、三叠系、上侏罗统喀拉扎组。台北凹陷区域盖层主要为上侏罗统齐古组紫色泥岩, 局部盖层为中侏罗统西山窑组和三间房组泥岩, 而在托克逊和哈密凹陷油气盖层主要为三叠系泥岩。气藏多为轻质油或凝析油伴生气藏, 少数为纯气藏。

2 样品与实验

据研究, 台北凹陷天然气主体为源于中下侏罗统的煤成气^[2, 4, 5]。为便于水溶气和煤成气地球化学特征的对比研究, 本文选择了天然气成因类型比较单一的台北凹陷进行采样。共采集了6个油田水样, 脱附了水溶气, 并对其进行了烃类组分与碳同位素分析。

水溶气脱附采用热真空脱气法, 即取油田水样300 ml, 抽真空至 3×10^{-5} 托, 加热至 80°C , 搅拌30分钟, 然后采用排水取气法, 得到20~40 ml不等的水溶气。

水溶气烃类组分分析在日本岛津GC-RIA型色谱仪上进行, 色谱柱为 Al_2O_3 PLOT(多孔层)色谱柱, 柱长42 m, 内径0.32 mm, 柱温初始温度 110°C , 保持1分钟后, 以 $30^\circ\text{C}/\text{min}$ 程序升温至 150°C 。进样口温度 150°C , 载气为氦气。检测器为FID。考虑到研究的需要, 我们仅测量了烃类气体的含量。

水溶气烃类组分碳同位素组成用气体地球化学国家重点实验室MAT-252同位素质谱仪进行测定, 分析精度为 $\pm 0.05\%$, 碳同位素值采用PDB标准标定。

3 结果讨论

表1为水溶气烃类组分与碳同位素分析数据表,

其中, 烃类组分含量用其在烃类总量中所占的百分比表示。为了便于分析讨论问题, 表2列了吐哈盆地水溶气和天然气组分与碳同位素对比数据。

3.1 组分分布特征

(1) 从表1和表2可以看出, 水溶气烃类组分相对含量随碳数增大逐渐降低。据模拟实验研究结果^[6], 水溶气中烃类含量的分布趋势, 主要受天然气烃类在地层水中溶解度的控制。由于随碳数增大, 正构烷烃分子在地层水中的溶解度降低, 因此, 其含量也依次降低。吐哈盆地水溶气烃类组分含量随碳数增大的分布趋势与上述模拟实验结果是一致的, 就大趋势而言, 与盆地天然气组分特征也相似, 说明总体上水溶气组分受控于溶解度特征。

(2) 干湿系数的异常: 从表2数据可知, 水溶气比天然气明显偏湿, 前者甲烷分布于 $53.06\% \sim 89.42\%$ 之间, 平均值 69.37% ; $\text{C}_1/\text{C}_{1-5}$ 分布于 $0.62 \sim 0.92$ 之间, 平均值0.77, 而后者甲烷含量分布于 $60.40\% \sim 98.40\%$ 之间, 平均值 85.42% ; $\text{C}_1/\text{C}_{1-5}$ 分布于 $0.65 \sim 0.98$, 平均0.87。根据烃气溶解的特征, 在同一气源的情况下, 水溶气由于重烃溶解度小, 干湿系数应大于天然气, 这种异常情况预示着水溶气的烃类气体在溶解—保存—扩散体系的动态平衡被破坏, 扩散量 $>$ 溶解量, 而扩散时甲烷的运移扩散速度大于重烃, 从而构成了水溶气的干湿系数本应大于天然气, 而实际水溶气 $\text{C}_1/\text{C}_{1-5}$ 都普遍小于天然气。

(3) 根据郝石生^[6]等的模拟实验, 天然气溶解于水前后各组分的变化为: $\text{C}_1/\text{C}_1^\circ$ (C_1 为水溶气甲烷含量, C_1° 为天然气甲烷含量) $= 0.9687$, $\text{C}_2/\text{C}_2^\circ =$

表 1 油田水溶气烃类组分与碳同位素分析数据
Table 1 Chemical composition and carbon isotope of hydrocarbons in water-dissolved gases

井号	井深/m	层位	C ₁ /%	C ₂ /%	C ₃ /%	iC ₄ /%	nC ₄ /%	iC ₅ /%	nC ₅ /%	C ₁ /C ₁₋₅	iC/nC	δ ¹³ C ₁ /‰	δ ¹³ C ₂ /‰	δ ¹³ C ₃ /‰
巴 24	1 500~1 700	J _{2q} -J _{3q}	68.65	14.69	5.28	3.14	3.47	2.81	1.98	0.73	1.09	-28.7	-24.2	-24.2
葡 1 井	2 209~2 214	J _{2q}	89.42	0.06	4.11	1.95	2.13	1.36	0.96	0.92	1.07	-34.3	-24.5	-24.3
红南 2 井	2 647~2 664	J _{2q}	53.46	10.39	7.70	5.50	6.80	8.08	8.02	0.62	0.91	-35.7	-26.0	-25.7
陵 9~12	280	J _{2q}	75.15	7.51	1.69	1.09	0.74	6.08	7.73	0.81	0.85	-35.6	-23.1	-22.1
温西 10~23	2 808	J _{2q}	72.65	7.40	1.75	7.75	1.67	6.58	7.19	0.85	3.71	-34.7		
陵 16~33	2 896~2 922	J _{2s}	56.90	15.52	3.45	6.90	5.17	6.90	5.17	0.66	1.33			

表 2 水溶气、天然气组分与碳同位素数据
Table 2 Chemical composition and carbon isotope of water-dissolved gases and natural gases

样品类型	范围平均	C ₁ /%	C ₂ /%	C ₃ /%	iC ₄ /%	nC ₄ /%	iC ₅ /%	nC ₅ /%	C ₁ /C ₁₋₅	iC/nC	δ ¹³ C ₁ /‰	δ ¹³ C ₂ /‰	δ ¹³ C ₃ /‰
水 溶 气	范围	53.06~ 89.42	0.06~ 15.53	1.69~ 7.70	1.09~7.55	0.74~ 6.80	1.36~ 8.08	0.96~ 8.08	0.62~ 0.92	0.17~ 1.22	-35.7~ -28.7	-26.0~ -23.1	-25.7~ -22.1
	平均值 (样品数)	69.37 (6)	9.26 (6)	4.00 (6)	4.39 (6)	3.33 (6)	5.30 (6)	4.35 (6)	0.77 (6)	0.78 (6)	-33.8 (5)	-24.5 (4)	-24.1 (4)
	范围	60.40~ 98.40	1.53~ 16.77	0.22~ 11.80	0.04~ 4.23	0.00~ 5.21	0.00~ 1.49	0.00~ 1.33	0.65~ 0.98	0.88~ 1.93	-44.8~ -36.8	-29.9~ -25.2	-28.2~ -21.5
天 然 气	平均值 (样品数)	85.42 (11)	5.69 (11)	5.19 (11)	1.49 (11)	1.46 (11)	0.44 (11)	0.35 (11)	0.87 (10)	1.15 (9)	-40.8 (39)	-27.2 (34)	-25.1 (35)

0.528 2, $C_3/C_3^\circ = 0.237 5$, $C_4/C_4^\circ = 0.077 9$ 。吐哈盆地上述比值分别为 0.812 1, 1.627 4, 0.770 7, 2.280 8, 对于甲烷而言, 明显低于模拟实验结果; 对于重烃而言, 又高于模拟实验结果, 说明水溶气中甲烷扩散速率较高, 而重烃扩散速率较低, 易于残留在水中。

总之, 从水溶气组分特征看, 可以认为与吐哈盆地天然气是同源的, 但属于溶解量小于扩散量的状况。

3.2 碳同位素特征

从表 1、表 2 可知, 水溶气 $\delta^{13}C_1$ 、 $\delta^{13}C_2$ 、 $\delta^{13}C_3$ 较天然气相应偏重 6.9‰、2.8‰ 和 1.7‰。水溶气烃类组分碳同位素较相应组分天然气偏重的主要原因与细菌降解作用^[7,8]、溶解作用^[9]和扩散作用等有关。

(1) 研究表明^[7], 经细菌降解作用, 残留甲烷富¹³C。戴金星在总结我国天然气地球化学特征时也得出烃气被细菌降解, 剩余组分碳同位素偏重结论^[8]。结合吐哈盆地实际, 由于所采水样主要与侏罗系相关, 采样深度一般大于 1 500~2 000 m, 可以认为细菌降解作用不是主要的。

(2) 甲烷溶解于水中的碳同位素分馏实验结果^[9]表明在甲烷溶解于水的过程中产生的碳同位素分馏是极其有限的, 分馏系数仅为 1.000 33, 不足以形成盆地内天然气与水溶气同位素的差异。

(3) 运聚动态平衡是天然气成藏的基本特征之一^[10 11], 正是这一特征使气藏中天然气的碳同位素特征与源岩具有可比性。在运聚动态平衡被破坏的情况下, 例如气藏的供给量小于扩散量, 即残留气藏, 则源岩与气藏之间碳同位素的可比性被破坏将观察到明显的同位素分馏, 残留气藏的碳同位素将较源岩富集¹³C^[12 13], 在特定情况时, 甚至可完全不具备可比性, 甚至产生甲烷同系物碳同位素组分的倒转系列。吐哈盆地水溶气与天然气相比较, 水溶气甲烷同系物普遍富集¹³C, 富集率随碳数增大减少, 这种同位素分馏效应, 如在讨论组分特征时所述, 我们认为这是由于水溶气的溶解—保存—扩散体系中扩散量>溶解量的结果。烃气扩散时, 气体分子穿过多孔介质的速度与质量有密切关系, 气体分子的平动速度等于质量反比的平方^[1]。对于水溶气中同一种烃类而言, 含¹²C 的化合物较含¹³C 的化合物扩散速度快; 对于不同烃类化合物而言, 低碳数化合物较高碳数化合物扩散速度快。因此, 扩散作用的结果, 对于同一种化合物而言, 使先行扩散部分具较轻同位素组成, 残余部分则富集较重的同位素; 较低碳数烃类化合物碳同位素分馏较强烈。总之, 在运聚平衡被打破的情况下, 扩散运移过程将导致明显的质量歧视效应, 结果, 运移残留于水中的烃气 $\delta^{13}C$ 值变大, 结合运移速率, 应是吐哈盆地水溶气

$\delta^{13}C_1$ 相对天然气重 7.0‰ 和 $\delta^{13}C_2$ 、 $\delta^{13}C_3$ 相对重 2.7‰ 和 1.0‰ 的内在制约因素。

水溶气的组分和同位素组成特征相互映证了关于水中烃扩散量大于溶解量的认识。

4 结论

(1) 盆地水溶气受控于烃气在水中溶解的特征, 从总体特征分析, 与盆地天然气为同源, 但也存在明显差异, 如干湿系数应大于天然气反而小于天然气, 同位素总体显示煤型气特征, 但 $C_1 \sim C_3$ 普遍富集¹³C, 组分和同位素组均互为映证地说明了水溶气中烃气处于溶解量小于扩散量的状态。

(2) 天然气动态成藏理论是气—源对比的重要理论基础。在运聚动态平衡的体系中, 溶于地层水中的烃气应处于溶解量—保存量—扩散量的动态平衡体系, 此时水溶气的组分特征应基本与天然气溶于水中的特征相吻合, 如 C_1/C_{1-5} 值相近而略大, 而 C_1 、 C_2 、 C_3 的碳同位素值的分馏很小, 水溶气与天然气应基本相似。因此, 可以利用二者组分和同位素组成的异同来讨论采样层与源—水—气动态成藏系统相关的紧密程度, 例如 $C_1(\text{气})/C_1(\text{水})$ 近于 1; 烃气碳同位素组成基本组同, 可以认为采样层与源—水—气动态平衡体系关系密切, 相反, 如本课题所揭示的状态, 则可以认为采样层与源—水—气动态平衡体系联系程度较差。

致谢 本文样品采集得到了吐哈石油勘探开发指挥部的大力支持与协助, 在此表示感谢。

参考文献(References)

- 1 陈荣书主编. 天然气地质学[M]. 北京: 石油工业出版社, 1989. 161~164[Chen Rongshu ed. Natural gas geology[M]. Beijing: Petroleum Industry Press 1989. 161~164]
- 2 王昌桂, 程克明, 徐永昌. 吐哈盆地煤成烃地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1998. 191~230[Wang Changgui, Cheng Keming, Xu Yongchang. Geochemistry of coal-derived hydrocarbons in the Turpan-Hami basin[M]. Beijing: Science Press, 1998. 191~230]
- 3 袁明生, 王武和, 曾晓明. 吐哈盆地成油条件及勘探方向[A]. 见: 王昌桂, 路锡良主编. 吐哈盆地石油地质研究论文集[C]. 北京: 石油工业出版社, 1995. 75~83[Yuan Mingsheng, Wang Wuhe, Zeng Xiaoming. Petroleum formation conditions and exploration direction in the Turpan-Hami basin[A]. In: Wang Changgui, Lu Xiliang, eds. Works of petroleum geological research in the Turpan-Hami basin[C]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1995. 75~83]
- 4 程克明主编. 吐哈盆地油气生成[M]. 北京: 石油工业出版社, 1994. 131~169[Cheng Keming ed. Petroleum formation in the Turpan-Hami Basin[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1994. 131~169]
- 5 徐永昌, 刘文汇, 沈平. 含油气盆地油气同位素地球化学研究概述[J]. 沉积学报, 2001, 19(1): 161~168[Xu Yongchang, Liu Wenhui,

- Shen Ping. An outline of petroleum isotopic geochemical research in petroleum-bearing Basins [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2001, 19 (1): 161 ~ 168]
- 6 郝石生, 张振英. 天然气在地层中的溶解度变化特征及地质意义 [J]. *石油学报*, 1993, 14 (2): 12 ~ 22 [Hao Shisheng Zhang Zhenying. Variance characteristics and geological significance of natural gas solubility in strata [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 1993, 14 (2): 12 ~ 22]
 - 7 Coleman D D, Risati J B, Schoell M. Fractionation of carbon and hydrogen isotopes by methane-oxidizing bacteria [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 45: 1 033 ~ 1 037
 - 8 戴金星, 裴锡古, 戚厚发. 中国天然气地质学 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1995. 42 ~ 43 [Dai Jinxing Pei Xigu, Qi Houfa. *Natural gas geology in China* [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1995. 42 ~ 43]
 - 9 Douglas A G, ed. *Advances in Organic Geochemistry* [C]. Oxford: Pergamon, 1979. 725 ~ 732
 - 10 戴金星, 王庭斌, 宋岩, 张洪年, 徐永昌, 张启明. 中国大中天然气田形成条件与分布规律 [M]. 北京: 地质出版社, 1997. 47 ~ 57 [Dai Jinxing, Wang Tingbin, Song Yan, Zhang Hongnian, Xu Yongchang, Zhang Qiming. *Formation conditions and Distribution of large to mediate sized natural gas fields in China* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1997. 47 ~ 57]
 - 11 王涛主编. 中国天然气地质理论基础与实践 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1997. 190 ~ 236 [Wang Tao ed. *Theoreticae foundation and practice of natural gas geology in China* [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1997. 190 ~ 236]
 - 12 Prinzhofer A, Pematón é. Isotopically light methane in natural gas: bacterial imprint or diffusive fractionation? [J]. *Chemical Geology*, 1997, 142: 193 ~ 200
 - 13 Prinzhofer A, Mello M R, Takaki T. Geochemical characterization of natural gas: a physical multivariable and its applications in maturity and migration estimates [J]. *AAPG Bulletin*, 2000, 84: 1 152 ~ 1 172

A Discussion of Formation Mechanism and Its Significance of Characteristics of Chemical Composition and Isotope of Water-dissolved Gas in Turpan-Hami Basin

ZHANG Xiao-bao XU Yong-chang LIU Wen-hui SHEN Ping JI Li-ming MA Li-yuan

(State Key Laboratory of Gas Geochemistry, Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract The chemical composition and carbon isotope of the six water-dissolved gas samples in the Turpan-Hami basin are measured and the characteristic of formation mechanism and the possibility of application of the composition and isotope to natural gas geology are discussed by comparison with the natural gas in the basin. The characteristic of the composition of the water-dissolved gas hydrocarbons is mainly controlled by dissolution degree of the hydrocarbons. They are derived from the same source rocks as the natural gases, but they are different from the natural gases. e. g., the C_1/C_{1-5} of the water-dissolved gas should be higher than that of the natural gas, but in fact it is lower; the homologue of the water-dissolved gas CH_4 is enriched in ^{13}C than that of the natural gas. the above characteristic was thought to be related with that the dissolved content of the natural gases in the dissolved-water was less than the migrated content. It is considered that the differences of the composition and isotope between the water-dissolved gas and the natural gas indicate the relation of between the sampling members and natural gas dynamics pool-forming system.

Key words water-dissolved gas, carbon isotope, Turpan-Hami basin