

文章编号: 1000-0550(2006)06-0923-05

天然气伴生凝析油 M_{ango} 参数的成因内涵 ——以渤海湾盆地上古生界为例^①

马素萍^{1,2} 张晓宝¹ 宋成鹏^{1,2}

(1 中国科学院气体地球化学重点实验室 兰州 730000)

2 中国科学院研究生院 北京 100039)

摘要 研究表明,渤海湾盆地石炭—二叠系煤成天然气伴生凝析油和第三系天然气伴生凝析油之间, K_1 、 K_2 、 P_2 与 N_2 、 P_3 等轻烃 M_{ango} 参数存在较明显不同的变化规律, 这表明 M_{ango} 参数与源岩有机质类型密切相关, 可用于不同成因类型天然气的判识。

关键词 天然气伴生凝析油 M_{ango} 参数 渤海湾盆地

第一作者简介 马素萍 女 1978 年出生 助理研究员 博士研究生 地球化学 油气地球化学

中图分类号 P593 **文献标识码** A

1 引言

碳同位素地球化学特征的分析研究是进行天然气成因类型划分和气源对比的重要手段, 但笔者发现, 渤海湾盆地存在大量来源于第三系腐殖型母质的天然气, 应用碳同位素方法很难将其与石炭—二叠系煤成气区分开。自美国学者 M_{ango} 在 1987 年提出轻烃的稳态催化成因理论及其参数以来, 世界各地有机地球化学研究者极为关注该理论和有关参数在油气源对比和分类中的应用。国内外对原油轻烃 M_{ango} 参数的应用已进行了大量的探讨^[1~8], 但却较少涉及天然气伴生凝析油 M_{ango} 参数的研究。勘探实践表明, 在我国一些含油气盆地中, 许多天然气藏均伴生一定量的凝析油^[9], 天然气伴生凝析油中含有许多非常重要的地球化学信息, 本文在前人工作的基础上对渤海湾盆地一些气藏中的伴生凝析油的轻烃 M_{ango} 参数进行研究, 根据其 M_{ango} 参数特征进行了天然气伴生凝析油的成因分类和对比, 试图为研究区天然气气源判识指标提供新的方法。

渤海湾盆地位于我国东部, 包括华北平原北部、下辽河平原和渤海湾海域, 整体上盆的中部宽, 南北两端窄, 呈北东—南西向反“S”型展布, 总面积约 60 余万平方千米。盆地内发育辽河(辽河油气区)、黄骅(大港油气区和冀东油气区)、冀中(华北油气区)、济阳(胜利油气区)、临清和东濮(中原油气区)等大

型坳陷, 是我国重要的油气富集区。

渤海湾盆地深层烃源岩包含了三大套沉积岩系, 包括埋深大于 3 500 m 的新生界和中生界, 二是上古生界煤系, 三是以海相碳酸盐岩为主的下古生界和中新元古界。对于古生界来说, 所谓的“渤海湾盆地”范围只是华北地台古生代巨型克拉通坳陷盆地的一部分。其中, 上古生界煤系烃源岩有机质类型总体以 III 型为主, 但各地区差异较大, 在有机质丰度较高的黄骅坳陷南皮凹陷北缘孔西潜山及徐黑凸起一带、冀中坳陷苏桥地区及沧县隆起区的大城凸起等地区的煤和泥岩有机质类型以 II₂ ~ II₂ 型居多, 其它地区基本上都是 III 型, 并含一定数量的 II₂ 型。研究区新生界烃源岩有机质类型变化也较大, 不同层段有机质类型从 I ~ III 型均有^[10]。

2 样品和实验

本研究采用了 20 个渤海湾盆地黄骅块坳、冀中块坳和东濮块坳天然气伴生凝析油样品。凝析油轻烃气相色谱分析在中国石油勘探开发研究院 6890GC 色谱仪上进行。

测试条件: 配用的色谱柱为 50 m × 0.20 mm PO-NA 石英毛细柱; 汽化室柱室升温程序: 初温 35℃, 恒温 30 min, 然后 2℃/min 的速度升温至 60℃, 又以 10℃/min 的速度升温至 220℃; 分流: 20 ml/min 检测器为氢火焰离子化检测器。

^① 中国科学院资源环境领域知识创新工程重要方向项目(批准号: KZCX3 SW-128)、国家自然科学基金项目(批准号: 40472071)资助。
收稿日期: 2006-02-21; 收修改稿日期: 2006-04-03

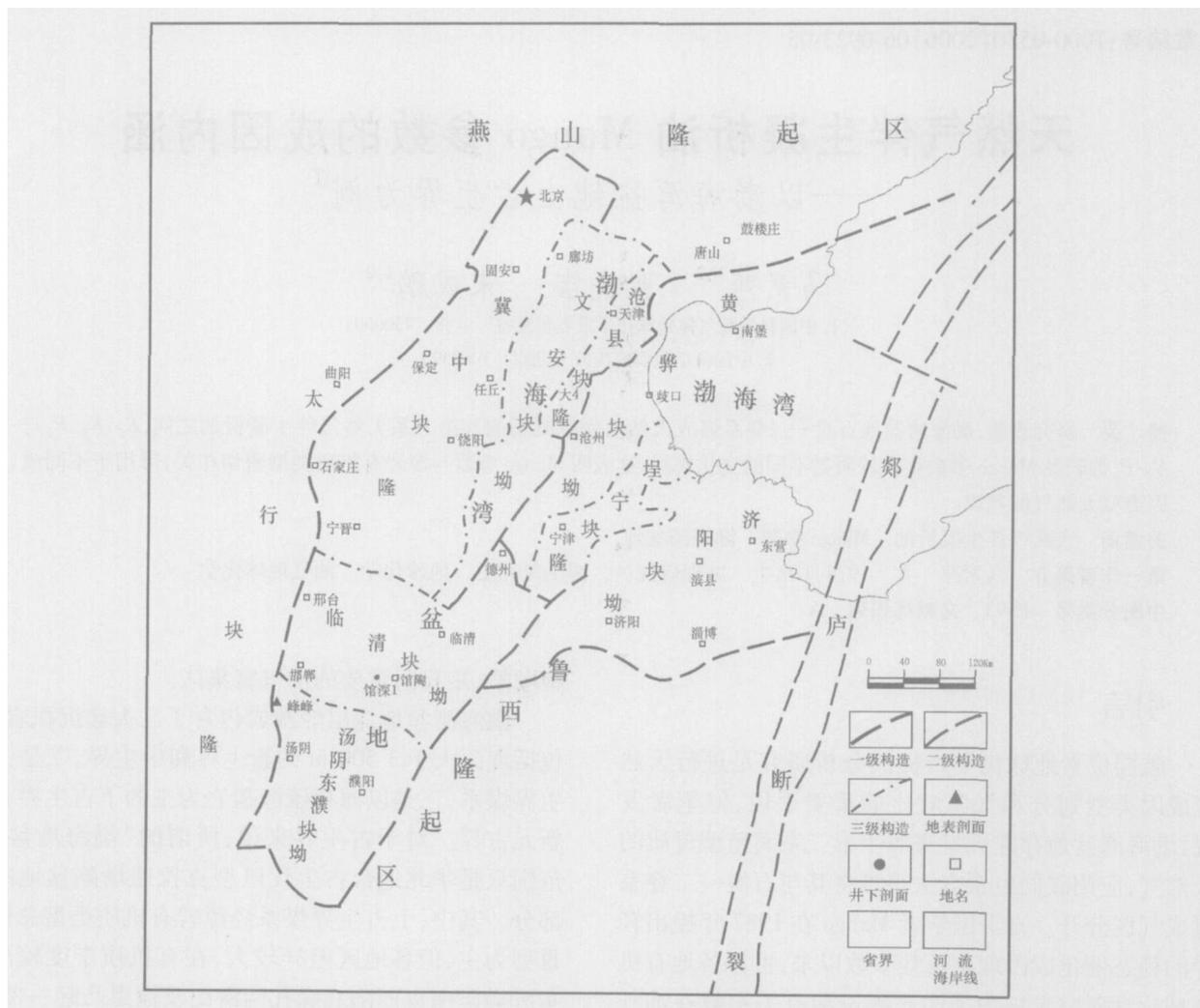


图 1 渤海湾盆地构造位置图

Fig 1 Structural location of the Bohai Bay

3 结果与讨论

3.1 问题的提出

从研究区天然气 $\delta^3 C_1$ 与 $\delta^3 C_2$ 的相关关系 (图 2) 可见, 点群的分布有明显的规律, 不同类型天然气各有其特征的值域。石炭—二叠系煤成气的点群分布在 A 区, 该组天然气 $\delta^3 C_1 > -40\text{‰}$, $\delta^3 C_2 > -28\text{‰}$ 。B 区主要为第三系天然气样品, 该组天然气分布在 $\delta^3 C_1 < -40\text{‰}$, $\delta^3 C_2$ 值整体上轻于石炭—二叠系煤成气的范围内, 体现了油型气的特征。A、B 两区天然气均有随甲烷碳同位素变重, 乙烷碳同位素也具变重趋势, 说明有机质演化程度对甲、乙烷碳同位素组成均有影响。值得注意的是, 黄骅坳陷和东濮凹陷第三系少数气样落入了 A 区块之中, 具典型煤成气的特征, 说明据同位素特征并不能完全区分渤海

湾盆地源于石炭—二叠系的煤成气与来自于第三系 II 型分散性有机质的天然气。

3.2 天然气伴生凝析油中的 Mango 参数成因分类研究

3.2.1 Mango 稳态催化轻烃成因模式

Mango^[11] 用色谱分析了全世界 2000 余个不同类型原油的轻烃, 发现 2-甲基己烷 (2MH)、3-甲基己烷 (3MH)、2,3-二甲基戊烷 (2,3-DMP) 和 2,4-二甲基戊烷 (2,4-DMP) 四个异庚烷化合物尽管在所分析的原油中的质量分数变化很大, 但它们之间无论是相对于样品的质量分数, 还是相对于这些化合物的质量分数均呈一种特定的比例, 即 $[(2MH) + (2,3-DMP)] / [(3MH) + (2,4-DMP)] \approx 1$ 。这个比值后来称之为 K_1 ^[11]。

Mango 认为有一种化学过程控制着轻烃的形成。

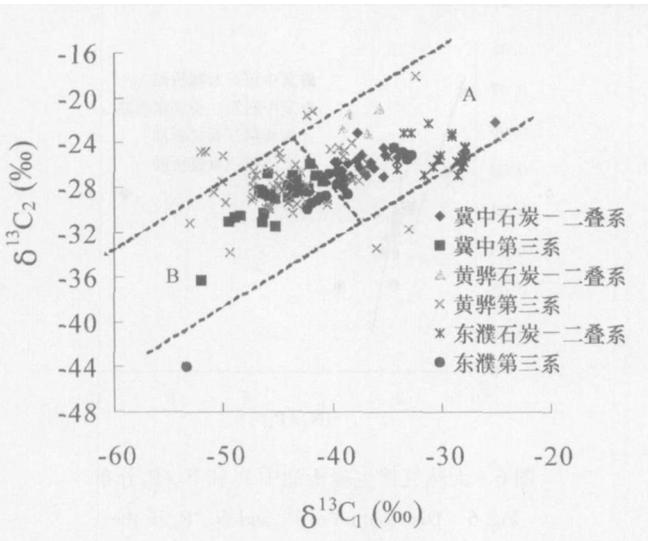


图 2 渤海湾盆地天然气 δ¹³C₁ 与 δ¹³C₂ 关系图

Fig 2 Relationship between the δ¹³C₁ and δ¹³C₂ in natural gas of the Bohai Bay

这就是稳态动力学机制, 只有这样的机制才能使产物形成比率随时间不变, 并认为这种机制中有催化剂介入。这样, 几经修正他提出了 C₇ 轻烃成因的稳态催化动力学模式 (图 3)。

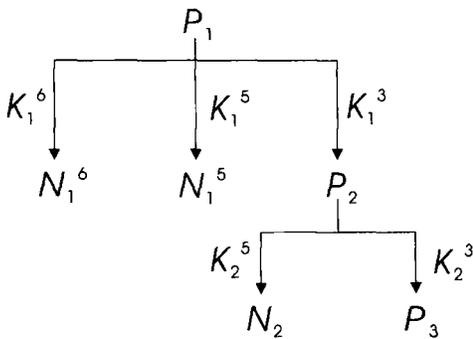


图 3 C₇ 轻烃稳态催化动力学演化模式示意图

Fig 3 Schematic representation of the steady state catalytic kinetic model for C₇

P₁=正庚烷; P₂=2 甲基己烷 + 3 甲基己烷; N₂=1 1-二甲基环戊烷 + 1 3-二甲
环戊烷 (顺、反); P₃=3 乙基戊烷 + 3 3-二甲基戊烷 + 2, 3-二甲基戊烷 + 2,
二甲基戊烷 + 2, 2-二甲基戊烷 + 2, 2, 3-三甲基丁烷; N₁⁵=乙基环戊烷 + 1,
二甲基环戊烷 (顺、反); N₁⁶=甲苯 + 甲基己烷

在该模式中 P₁、P₂ 表示母体, 最初是连接于干酪根中至少包含一个不饱和度的直链烃单元结构, 其下标数字表示母体的级数。N₁⁵、N₁⁶、N₂ 和 P₃ 为最终产物。K₁⁶、K₁⁵、K₁³、K₂⁵ 和 K₂³ 为轻烃不同演化途径的反应速率常数, 其上标数字表示直链烃发生成环反应时的成环碳原子数目, 下标数字表示反应母体的级数。

基于上述轻烃成因模式, M_{ango} 认为形成不同碳数环状化合物的反应速率相互独立, 而形成同碳数碳环 (等环) 的反应速率是成比例的, 因其控制着相似的动力学途径。这样就有: K₁³ / K₂³ = α, K₁⁵ / K₂⁵ = β (对于同源原油 α、β 应是一定的常数); 两式相除后经变换可得: (K₂⁵ / K₂³) × (K₁³ / K₁⁵) = α β; 由于来自相同母体的产物比值相等于各自反应速率常数的比值, 则有: N₂ / P₃ × (P₂ + P₃ + N₂) / N₁ = α / β; 简化得: (P₂ + N₂) / P₃ = (N₁⁵ α N₂ β) - 1。由于 N₁⁵ / N₂ 成正比例于 β 所以公式右边可认为是常数, 设其为 1 / K₂, 则有: P₃ / (P₂ + N₂) = K₂。这样就有: 如果轻烃的形成严格由上述稳态动力学模式控制的话, 那么同一种源岩在整个生油窗范围内生成的所有产物 (包括天然气和凝析油) 轻烃应有不变的 K₂。换言之, 产物中有多少环戊烷, 就会有相当量的异戊烷出现。对大量不同成因的天然气和凝析油来说, K₂ 有一定的变化范围, 但与 K₁ 一样 K₂ 也有相对的不变性 [12~15]。

3 2 2 样品 K₁、K₂ 值

一般认为, 在同一类原油或凝析油中 K₁、K₂ 有不变的常数值, 而在不同类型的原油或凝析油中它们之间有差别, 因而可利用这两项参数进行原油或凝析油分类。在具体应用中, K₁ 和 K₂ 的变化反映在其分子与分母代表的化合物含量相对分布上, 直观展示了不同成因天然气伴生凝析油之间在这些变量上的变化情况。图 4 为渤海湾盆地凝析油 [(2MH) + (2,3-DMP)] 与 [(3MH) + (2,4-DMP)] 分布图。由图 4 可知, 研究区天然气伴生凝析油的样品分布显著不同, 但样品的分布各自保持一定的比例, 具有不同的斜率的 K₁ 值, 其中 K₁ 值较大的一类代表石炭—二叠系煤成凝析油, K₁ 值较小的一类代表第三系凝析油。图 5 为研究区天然气伴生凝析油中 P₃ 和 (P₂ + N₂) 分布图。由图 5 可以看出, 图中也存在两条具有不同 K₂ 的趋势线, 其中 K₂ 值较大的一类为石炭—二叠系煤成凝析油, 而 K₂ 值较小的一类则为第三系凝析油。

3 2 3 样品 P₂ 与 N₂ / P₃

按照 M_{ango} 轻烃形成的演化模式, 不同结构类型的轻烃有不同的演化途径, 所涉及的关环反应不同, 其速率常数互相独立, 随源岩温度、压力和干酪根类型而变化, 因而不同原油轻烃的相应产物比值有明显区别。故也可利用这项参数进行原油或凝析油分类。例如, 由同一母体 P₂ 分别通过五环和三环关环反应形成的两个子体产物 N₂、P₃ 比值在渤海湾盆地不同

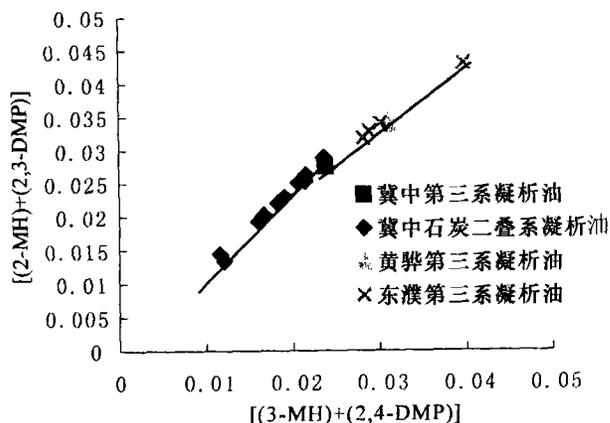


图 4 天然气伴生凝析油中 K_1 分布

Fig 4 Distribution of K_1 in the condensate with gases

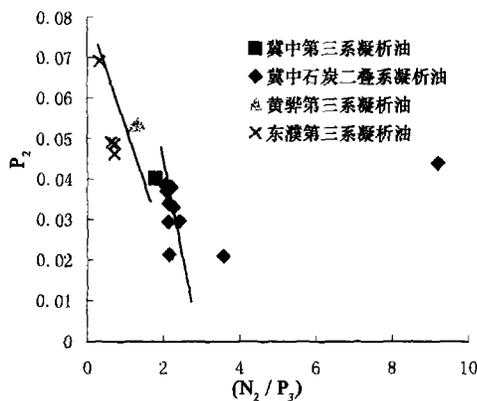


图 6 天然气伴生凝析油中 P_2 和 N_2/P_3 分布

Fig 6 Distribution of P_2 and N_2/P_3 in the condensate with gases

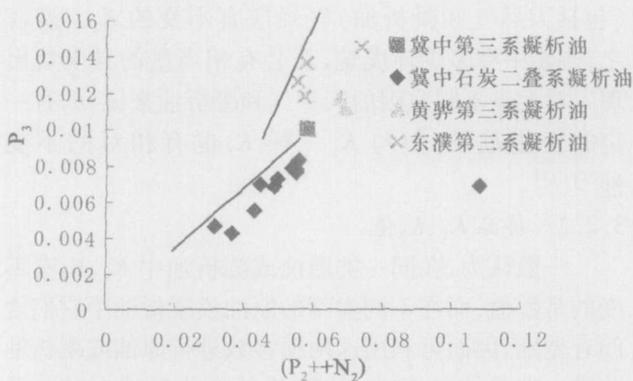


图 5 天然气伴生凝析油中 P_3 和 (P_2+N_2) 分布

Fig 5 Distribution of P_3 and (P_2+N_2) in the condensate with gases

成因凝析油中变化显著。

图 6 为研究区天然气伴生凝析油中第一级母体 P_2 和它形成的不同子体产物比值 N_2/P_3 的分布图。该图中也有两条不同斜率的趋势线，斜率较小的趋势线为石炭—二叠系煤成凝析油，而斜率较大的趋势线为第三系凝析油。

值得注意的是东濮块坳的样品在三个图中的分布均出现异常，这可能与该区样品受到火成岩的烘烤作用，成熟度异常高有关。

4 结论

渤海湾盆地石炭—二叠系煤成凝析油和第三系凝析油轻烃的 Mango 参数 K_1 值、 K_2 值以及 P_2 与 N_2/P_3 等来自同一母体的不同类型轻烃化合物含量之间

均存在较明显的差异，利用这些指标可将不同母质的天然气伴生凝析油区分开。这表明 Mango 参数与源岩有机质类型密切相关，该参数可以应用于天然气伴生凝析油的成因分类，但该参数可能会受到成熟度的影响。我们注意到，冀中凹陷和黄骅凹陷石炭—二叠系天然气的成熟度很接近，而东濮块坳石炭—二叠系气源岩成熟度较高，与这两个凹陷差别较大，其天然气伴生凝析油在 Mango 参数分布图上吻合得不好；而这三个凹陷第三系天然气成熟度也比较接近，故第三系天然气伴生凝析油 Mango 参数分布较有规律。因此对于轻烃 Mango 参数在天然气伴生凝析油成因分类中的应用还有待作进一步研究。总之，这种利用天然气伴生凝析油轻烃 Mango 参数进行凝析油成因分类的方法是尝试性的，仍然需要更多地质实际以及实验室数据来加以证实。

致谢 本研究在实验过程中得到了孟仟祥研究员的指导，在此表示感谢。

参考文献 (References)

- 1 蔡开平, 廖仕孟. 川西地区上三叠统轻烃的生成特征. 石油学报, 2002 23(1): 35~39 [Cai Kaiping, Liao Shimeng. Generation characteristic of light hydrocarbon of Upper Triassic in West Sichuan area. Acta Petroli Sinica, 2002 23(1): 35~39]
- 2 王廷栋, 王海清, 李绍基, 朱江. 以凝析油轻烃和天然气碳同位素特征认识气源. 西南石油学院学报, 1989 11(3): 1~15 [Wang Tingdong, Wang Haiqing, Li Shaoji, et al. Identifying the gas source by using light hydrocarbon of condensate and isotope of gas. Journal of Southwest Petroleum Institute, 1989 11(3): 1~15]
- 3 朱扬明, 张春明. Mango 轻烃参数在塔里木原油分类中的应用. 地球化学, 1999 28(1): 26~33 [Zhu Yangming, Zhang Chunming. Ap

- plication of Mango's light hydrocarbon parameters in classification of oils from Tarin Basin. *Geochimica* 1999 28(1): 26~33]
- 4 戴金星. 利用轻烃鉴别煤成气和油型气. *石油勘探与开发*, 1993 20(5): 26~32 [Dai Jinxing. Identification of coal formed gas and oil type gas by light hydrocarbons. *Petroleum Exploration and Development* 1993 20(5): 26~32]
 - 5 张敏, 张俊. Mango 轻烃参数的开发与应用. *石油勘探与开发*, 1998 25(6): 26~28 [Zhang Ming, Zhang Jun. Development and application of Mango's light hydrocarbon parameters. *Petroleum Exploration and Development* 1998 25(6): 26~28]
 - 6 张春明, 金迪威. 塔中地区轻烃特征及其意义. *石油与天然气地质*, 1997 18(4): 332~334 [Zhang Chunming, Jin Diwei. Characteristics of light hydrocarbons in Tazhong area and its significance. *Oil and Gas Geology* 1997 18(4): 332~334]
 - 7 Zhang Chunming, Zhao Hongjing, Mei Bowen. The variance of Mango's light hydrocarbon parameter K. *Chinese Journal of Geochemistry* 1998 17(2): 148~151
 - 8 Heven H L. Applications and limitations of Mango's light hydrocarbon parameters in petroleum correlation studies. *Organic Geochemistry* 1996 24(10/11): 957~976
 - 9 陈践发, 沈平, 文启彬. 我国凝析油的成因类型及其地球化学特征和意义. *沉积学报*, 1995 13(1): 32~40 [Chen Jianfa, Shen Ping, Wen Qibin. The genetic type and geochemical characters and their significance of the condensates in China. *Acta Sedimentologica Sinica* 1995 13(1): 32~40]
 - 10 曹代勇, 王廷斌, 唐跃刚, 杜美利. 渤海湾盆地深层烃源岩生烃条件研究. 北京: 地质出版社, 2001 [Cao Daiyong, Wang Tingbiao, Tang Yuegang, Du Meili. Study on Hydrocarbon generating Conditions of Deep Source Rocks in Bohai Bay Basin. Beijing: Geological Publishing House, 2001]
 - 11 Mango F D. An invariance in the isoeptanes of petroleum. *Science* 1987 237: 514~517
 - 12 Mango F D. The origin of light cycloalkanes in petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1990a 54: 23~27
 - 13 Mango F D. The origin of light hydrocarbons in petroleum: A kinetic test of the steady state catalytic hypothesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1990b 54: 1315~1323
 - 14 Mango F D. The stability of hydrocarbons under the time temperature conditions of petroleum genesis. *Nature* 1991 352: 146~148
 - 15 Mango F D. The light hydrocarbons in petroleum: a critical review. *Organic Geochemistry* 1997 26: 417~440

The Genetic Implications of the Mango Parameter of Condensate with Gas Take the upper Paleozoic in offshore Bohai bay basin as an example

MA Su ping^{1, 2} ZHANG Xiao bao¹ SONG Cheng peng¹

(1 Key Laboratory of Gas Geochemistry Institute of Geology and Geophysics Chinese Academy of Sciences Lanzhou 730009

2 Graduate school of Chinese Academy of Sciences Beijing 100039)

Abstract Based on the research of the light hydrocarbon of companion condensate of Permian-carboniferous coal-formed gas and Tertiary gas in Offshore Bohai Bay Basin, it is found that the Mango parameter is obvious varying between these two kinds of condensate. In other words, using the Mango parameter such as K_1 , K_2 , and the light hydrocarbon compounds contents as P_2 , N_2/P_3 , can divide different kinds of condensate. It indicates that Mango parameters have close relationship with its organic matter types. But this method is still growing which need more geological and experimental data to support its development, but it is valuable because that it may offer a new method to the gas genetic classification.

Key words gas companion condensate, Mango Parameter, Offshore Bohai bay basin