

天然气组分、同位素分馏机理及实例分析

林会喜¹, 程付启^{2,3}, 金 强³

(1. 中国矿业大学(北京)博士后流动站, 北京 100083;

2. 胜利油田地质科学研究所, 山东 东营 257015;

3. 中国石油大学(华东), 山东 东营 257062)

摘要:天然气组分、同位素的分馏伴随其生成、运移及保存的整个过程, 生成过程中组分、同位素分馏效应由反应基团活化能的差异引起, 表现为随成熟度升高, 产物同位素组成逐渐接近母质; 天然气运移过程中的分馏机制与运移方式有关, 以溶解相、游离相和扩散相运移的天然气, 其组分、同位素分馏分别由组分或同组分不同同位素分子的溶解、吸附及扩散能力差异引起, 均可用动力学理论进行解释; 除扩散作用外, 微生物降解是天然气藏内天然气组分、同位素分馏的重要机制, 其过程受微生物种类及动力学过程控制。在此基础上, 对国内外天然气运移、保存分馏实例进行了分析。

关键词:天然气组分; 同位素组成; 分馏机理; 实例分析

中图分类号: TE135

文献标识码: A

文章编号: 1672-1926(2011)02-0195-06

引用格式: 林会喜, 程付启, 金强. 天然气组分、同位素分馏机理及实例分析[J]. 天然气地球科学, 2011, 22(2): 195-200.

0 引言

天然气组分、同位素特征是划分天然气类型、判识天然气成因、追索气体来源及确定母质成熟度的有效指标^[1-7]。在天然气生成及其后从源到藏和从藏内散失的过程中, 由于各组分之间及同组分不同同位素分子之间生成特征、运移和散失速率的差异, 将导致天然气组分和同位素特征的不断变化, 即发生天然气组分、同位素分馏效应^[8]。天然气生成及其后组分、同位素分馏效应, 不仅为各成熟阶段天然气提供了相应的特征参数, 也为天然气运移、聚集、散失等成藏过程示踪提供了有益的地球化学信息^[9]。揭示天然气组分、同位素分馏机理, 对准确判识天然气成因类型、追索气体来源、示踪运移、聚集、散失过程具有重要意义。笔者在前人相关研究的基础上, 通过对天然气生成、运聚成藏及散失过程的物理化学过程分析, 揭示了天然气成藏各阶段的组分、同位素分馏机理, 并结合国内外实例进行了分析。

1 天然气组分和同位素分馏机理

天然气组分和同位素分馏作用可以发生在其生成、运聚及保存等各成藏阶段, 不同阶段促使其组分、同位素分馏的方式和机制不同。

1.1 生成过程中同位素分馏效应

天然气生成过程中分馏效应可以用化学反应活化能的概念来解释, 在有机质演化生烃过程中, 总是反应活化能较低的基团(短链、碳同位素组成轻的基团)优先断裂, 使得产物和母质的分子组成与同位素组成产生差异(分馏效应), 随着温度增加、有机质演化程度不断升高, 复杂有机体中高活化能的基团逐渐断裂、脱落, 使产物的组分、同位素特征逐渐与母质接近。Clayton^[10]以瑞利蒸发理论为基础, 阐述了生成烃类产物碳同位素和母质碳同位素的分馏效应。由于 ^{12}C — ^{12}C 的键能比 ^{13}C — ^{13}C 的键能小, 气体生成时 ^{12}C — ^{12}C 键优先断裂, 导致产物的碳同位素组成较轻而母质碳同位素组成变重。随着反应的进行, 在分馏系数恒定时, 气体产物碳同位素组成将逐

渐变重(图 1)。

Cramer 等^[11]将同位素分馏效应(KIE)定义为含轻同位素分子与含重同位素分子的反应速率之比:

$$KIE = (A_o \exp(-E_a/RT)) / (A_o^* \exp(-E_a^*/RT))$$

式中: E_a 、 E_a^* 分别为含轻、重同位素分子活化能;

A_o 、 A_o^* 分别为它们的前置因子; R 为气体常数; T 为绝对温度。

通过模拟实验,Cramer 等发现甲烷碳同位素分馏系数 KIE 随温度升高而减小(图 2),即同位素分馏效应减弱。

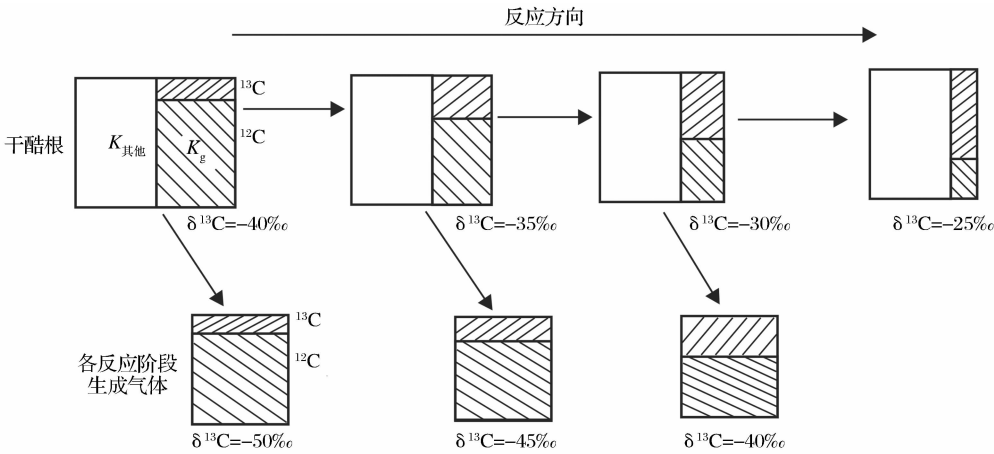


图 1 天然气生成过程中碳同位素分馏过程示意(据 Clayton^[10],1991,修改)

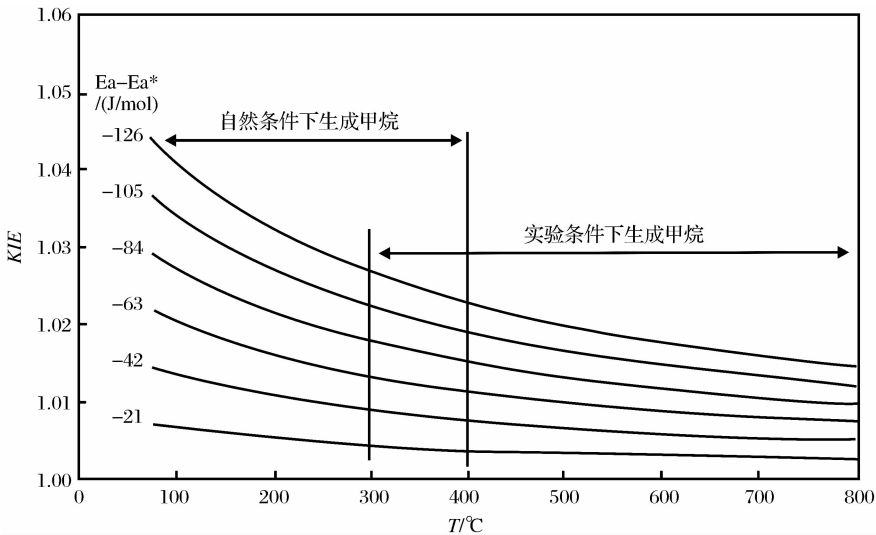


图 2 甲烷同位素分馏系数(KIE)与温度的关系(据 Cramer 等^[11],1998)

受反应活化能的控制,有机质在不同演化阶段降解脱落的分子基团不同。杂原子基团烷基首先降解,随后是脂肪族羟基等,高演化阶段时芳环和大分子烷烃也逐渐降解。由于不同基团参与反应所需的活化能不同,分馏系数(随温度)变化的规律也不同,表现为不同演化阶段同位素组成随成熟度变化规律的差异。刘文汇等^[12]通过对我国煤成气的系统研究,发现了甲烷碳同位素随成熟度分布的“二阶段模式”,即:

$$\begin{aligned} \delta^{13}C_1 &= 48.77 \log(R_0) - 34.1 & (R_0 < 0.9\%) \\ \delta^{13}C_1 &= 22.42 \log(R_0) - 34.8 & (R_0 > 0.9\%) \end{aligned}$$

实际上,有机质在整个生气过程中甲烷碳同位素分馏系数升、降变化很大^[13],对于具体的气源岩还有许多工作有待深入研究。此外,有机质生烃过程受多种因素影响,不同条件下进行模拟实验,所表现出来的分馏效应不同,不可能完全反映自然条件下生气过程中的分馏规律。例如,Lorant 等^[14]在进行恒温、无水封闭系统Ⅱ型干酪根的热解实验时,发现气态烃产物在高成熟阶段同位素分馏更明显, C_2-C_5 碳同位素组成比干酪根的还要重。实际观测到的同位素分馏常呈现随反应进行而减弱的趋势,即随有机质成熟度增加,气体产物同位素组成与

有机母质的差别减小。他认为,有机质生烃的同位素分馏效应除了受母质类型和成熟度控制之外,还受烃类生成和排出速率比值的影响。

1.2 运移过程中组分、同位素分馏效应

溶解相、扩散相与游离相运移是天然气运移的3种方式,任何一种方式的运移均能导致天然气组分、同位素分馏效应的发生,只是其分馏机理与分馏特征存在差异。

1.2.1 溶解相运移中的溶解分馏效应

天然气水溶性的差异是导致其溶解运移过程中组分和同位素分馏的重要因素。天然气在水中的溶解度主要取决于温度和压力,其中压力的影响最大。不同烃类组分在水中的溶解度不同,例如碳数相同时芳香烃溶解度最大,环烷烃次之,链烷烃最小;同类烷烃的溶解度随碳数增加而减小。天然气以水溶相运移并且遇到压力降低时,甲烷等小分子组分大量析出,使气藏中甲烷等的含量相对较高。在生油窗内油气同时生成,气态烃主要以油溶相运移,与水溶相运移相似,压力降低可使从油中析出的天然气中甲烷等小分子组分更加富集。

天然气的溶解组分、同位素分馏效应,已得到前人水溶实验证实,例如郝石生等^[15]通过天然气溶解前、后组分测试对比,发现溶解气中更富集易溶组分,秦胜飞等^[16]也曾通过水溶实验,证明了天然气组分、同位素溶解分馏效应的存在。笔者曾以 Henry 定律为基础,建立了天然气溶解分馏计算模型,根据该模型,溶解分馏可使天然气中甲烷含量增加10%以上^[9]。

1.2.2 游离相运移中的吸附分馏效应

当高于饱和压力后,天然气将以游离的方式运移。此时天然气的组分和同位素变化与岩石的吸附作用有关。气体被岩石的吸附量(x)可用 Freundlich 吸附等温式表示:

$$x = k \cdot p^{1/n}$$

式中: p 为气体的平衡压力; k 和 n 是与温度、吸附剂、吸附气体有关的经验常数。

研究表明,温度和吸附剂(岩石)一定时,吸附量的大小与气体组分的沸点有关,沸点越高的组分吸附量越大。例如,甲烷、乙烷和丙烷的沸点依次升高,在砂岩和粘土中的吸附量也依次增加(表1)。因此,天然气以游离相运移过程中重烃损失,气体组成变干。

1.2.3 扩散相运移中的扩散分馏效应

扩散相运移是天然气运移的重要方式,扩散分

馏效应是天然气不同组分、同一组分不同同位素分子之间扩散能力的差异引起,气体的扩散能力可用扩散系数定量描述。扩散系数可由爱因斯坦—斯托克斯方程求取^[17]:

$$D = KT/6\pi r\mu$$

式中: K 为波尔兹曼常数, $\text{g} \cdot \text{cm}^2/(\text{s}^2 \cdot \text{K})$; T 为扩散系统的温度, K ; r 为气体的分子半径, cm ; μ 为介质的粘度系数。

表 1 常温常压下烷烃的沸点及其在砂岩和粘土中的吸附量(据郝石生等^[17],1995)

烷烃	沸点/℃	砂岩中吸附量 /(cm ³ /kg)	粘土中吸附量 /(cm ³ /kg)
甲烷	-161.4	29.6	71.8
乙烷	-88.6	600.6	1 012.9
丙烷	-42.2	1 152.3	1 643.9

相同地质条件下分子越小扩散系数越大。天然气气态烃组分中甲烷分子最小,扩散系数最大(图3);扩散分馏使天然气的组成变干。容易知道,同一组分重同位素分子比轻同位素分子半径大,则其扩散系数比轻同位素分子的小。又因为重同位素分子的数密度小,所以其扩散能力差,分馏使同位素组成变重。

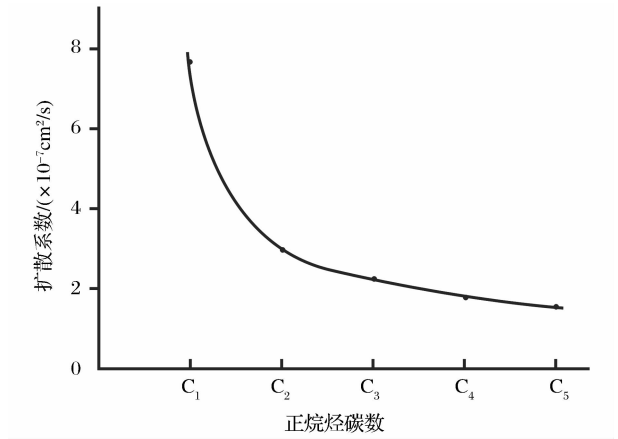


图 3 饱和盐水孔隙中 C₁₋₅ 扩散系数
(据戴金星等^[3],1992)

天然气运移时的同位素分馏效应可以用动力学理论来解释,气态烃从溶液中析出时,析出速率 k 可用指数定律表示为:

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

式中: E_a 为分子析出所需要的能量; A 为析出分子的频率因子; R 为气体常数; T 为系统温度。

同一组分中含¹³C的分子比含¹²C的分子析出时需要的能量大,使含轻同位素¹²C的分子先析出,所

以随着运移距离增大,气藏中甲烷等同系物碳同位素组成变轻。笔者曾对柴达木盆地三湖地区生物气的扩散分馏进行了计算,结果显示扩散分馏效应可使 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值降低5‰。

1.3 保存过程中组分、同位素分馏效应

天然气在保存过程中,无时不发生着扩散散失^[18],与扩散运移成藏作用结果相反,扩散散失导致藏内天然气组成变干、同位素组成变重^[6]。除此之外,天然气保存过程中还发生微生物降解分馏作用。微生物对烷烃的降解是微生物以烷烃为底物的自我生长过程,其机理是脱氢作用、羟化作用和氢过氧化等作用^[19]。微生物对烃类降解过程遵循反应动力学理论,即键能较小的 $^{12}\text{C}\text{—}^{12}\text{C}$ 键比键能较大的 $^{12}\text{C}\text{—}^{13}\text{C}$ 键容易断裂。含 ^{12}C 的分子比含 ^{13}C 的分子易降解,使残留烷烃同位素组成变重。例如,甲烷氧化菌降解甲烷时,含轻同位素 ^{12}C 的甲烷比含重同位素 ^{13}C 的甲烷消耗得快,使残留甲烷的碳同位素组成变重。

微生物对烷烃的降解具有很强的专门性。甲烷氧化菌只能氧化甲烷,氧化乙烷的分枝杆菌能够利用乙烷、丙烷和更高级链烷烃,而不能利用甲烷,氧化丙烷的分枝杆菌不能利用甲烷或乙烷^[19]。研究发现,生物对天然气的改造更多地作用于湿气组分,强烈的微生物降解作用能使湿气组分大量损失而导致天然气变干。丙烷是最易被降解的组分,所以气藏内残余气体中丙烷明显减少,且丙烷碳同位素组成变重^[20]。这可能与微生物的选择性降解有关。

需要说明的是,由于同位素分子之间的扩散系数、溶解度等差别不大,因此,与组分分馏相比,同位素分馏效应往往很小,只有在天然气扩散、溶解量很大时,才能发生易于观察的同位素分馏效应。

2 实际观察到的组分和同位素分馏作用

天然气组分、同位素的分馏现象在中外含油气盆地中普遍存在,其中不同盆地或同一盆地不同成熟阶段天然气组分、同位素组成的差别,大多是生成分馏作用的结果,而同一含气系统运移路径上天然气组分、同位素组成变化,以及气藏中天然气组分、同位素特征的异常,常常是由天然气运移、保存分馏作用等引起。由于生成分馏较为常见,这里仅就运移、保存分馏进行实例说明。

2.1 天然气组分、同位素运移分馏实例

运移过程引起天然气组分和同位素分馏的现象在我国的鄂尔多斯盆地、塔里木盆地、莺琼盆地及国

外多个盆地均有发现。例如,鄂尔多斯盆地城川1井3 080~3 560 m段,由深到浅天然气变干, C_1/C_{2+} 、 $\text{C}_1/\text{C}_{\text{总}}$ 、 C_2/C_3 向上增加(图4),正是天然气向上运移时,轻重组分运移效率的差异所致^[21]。另外,盆地中部天然气甲烷、乙烷碳同位素组成在平面上的分布变化明显。例如,陕5井甲烷碳同位素组成 $\delta^{13}\text{C}_1=-33.85\text{‰}$,向东边的陕2井 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值变为 -35.87‰ 、陕21井 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值变为 -36.01‰ ,这一现象应主要与下古生界油型气运移分馏作用有关。根据该区天然气混源成藏作用的研究结果^[22],陕5井区、陕2井区、陕21井区上古生界煤成气的比例逐渐增大。由于煤成气的同位素组成较油型气高,正常情况下混源气同位素组成应随煤成气比例增加而变重,所以陕5井、陕2井、陕21井 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值逐渐降低的现象,只能是下古生界油型气由西(陕5井区)向东(陕21井区)运移分馏的结果。

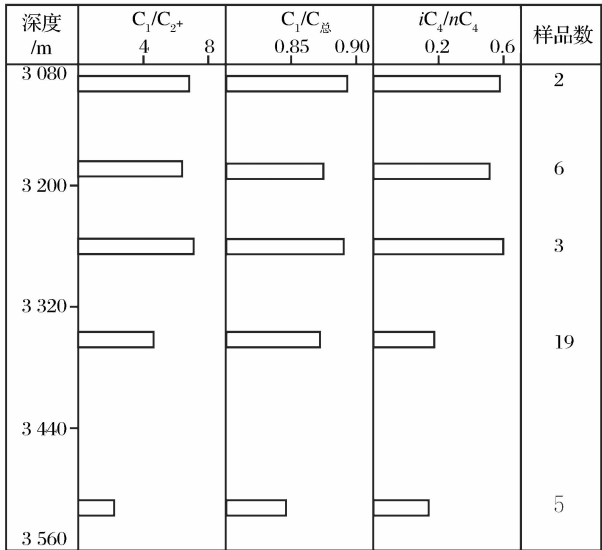


图4 城川1井天然气组分变化
(据张同伟等^[21],修改,1999)

另外,塔里木、莺琼等盆地均有运移引起天然气分馏的现象。例如,塔里木盆地和田河气田天然气甲烷以水溶相从东向西运移,西部压力低导致溶解度较大的甲烷等小分子组分大量析出,使气藏中甲烷等组分百分含量相对较高^[23]。又如莺琼盆地崖13-1气藏,其中陵三段甲烷碳同位素组成从西向东逐渐变轻:西部崖13-1-1井 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值分布在 $-35.5\text{‰}\sim-35.8\text{‰}$ 之间,东部崖13-1-4井 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值分布在 $-36.9\text{‰}\sim-37.8\text{‰}$ 之间。陈践发等^[6]综合崖13气藏凝析油中极性、弱组分含量的变化,认为该气藏油气主要来自一号断层西侧的莺歌海盆地,气藏西东部天然气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值的差异,是由天然气

自西向东运移时,岩石对含 $^{13}\text{C}_{\text{甲烷}}$ 的选择性吸附分馏所致。

德国西北部二叠系 Rotliegend 砂岩天然气来自石炭系煤层,但是甲烷碳同位素组成比煤层甲烷的轻,Schoell^[24]认为是天然气向外运移过程中同位素分馏的结果。

2.2 天然气组分、同位素降解分馏实例

微生物作用引起天然气分馏的现象多出现在浅层天然气藏,我国柴达木、渤海湾、莺琼等盆地均发现经微生物降解的天然气藏^[25-26],主要表现为 C_4 — C_{12} 正烷烃减少,丙烷碳同位素组成变重,且相对丁烷大量损失等。此外,James^[20]对澳大利亚 Sirius 天然气进行色谱分析,发现 C_4 — C_{12} 之间的正烷烃显著减少,丙烷碳同位素组成变重,且相对丁烷有大量损失,研究证明已被微生物降解。

3 结论

模拟实验和气藏(田)测试分析都证明,天然气组分、同位素分馏不仅在生成过程发生,在运聚成藏过程和成藏之后也普遍存在。天然气在生成过程中的组分、同位素分馏由反应基团的活化能差异引起,表现为随成熟度升高,产物同位素特征逐渐接近母质;运移过程的分馏机制与运移方式有关,以溶解相、游离相和扩散相运移的天然气,其组分、同位素分馏分别与组分、同位素分子的溶解、吸附和扩散能力有关,均可用动力学理论来解释;除扩散作用外,微生物降解是藏内天然气分馏的重要机制,分馏特征受微生物种类与动力学理论控制,结果常使同位素组成变重、丙烷含量降低。天然气组分、同位素各种分馏现象在中外含油气盆地中均普遍存在。

值得注意的是,天然气的成藏过程非常复杂,往往在以扩散、溶解等方式充注成藏的同时还以各种方式散失,从而导致天然气组分、同位素组成增加、降低的分馏效应同时发生。另外,由于同位素分子的分馏效应较弱,在实际分析时还应该排除测试分析误差的影响。

参考文献:

- [1] Galimov E M. Sources and mechanisms of formation of gaseous hydrocarbons in sedimentary rocks[J]. Chemical Geology, 1988, 71: 77-95.
- [2] Shen Ping, Xu Yongchang, Wang Xianbing, *et al.* Studies on Geochemical Characteristics of Gas-source Rock and Natural Gas and Mechanism of Genesis of Gas[M]. Lanzhou: Gansu Science and Technology Press, 1991. [沈平, 徐永昌, 王先彬, 等. 气源岩和天然气地球化学特征及成气机理研究[M]. 兰州: 甘肃科学技术出版社, 1991.]
- [3] Dai Jinxing, Pei Xigu, Qi Houfa. Natural Gas Geology of China: Series 1[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1992. [戴金星, 裴锡古, 戚厚发. 中国天然气地质: 卷一[M]. 北京: 石油工业出版社, 1992.]
- [4] Whiticar M J. Correlation of Natural Gases with their Sources [M]//Magoon B, Don W G. The Petroleum System from Source to Trap. AAPG Memoir 60, 1993: 261-284.
- [5] Xu Yongchang. Genetic Theory of Natural Gas and It's Application[M]. Beijing: Science Press, 1994. [徐永昌. 天然气成因理论及应用[M]. 北京: 科学出版社, 1994.]
- [6] Chen Jianfa, Shen Ping, Huang Baojia, *et al.* Application of contents of chemical components and isotopic composition of oil-gas to research on the secondary migration of Ying-qiong basin in China[J]. Journal of the University of Petroleum, China, 2000, 24(4): 91-94. [陈践发, 沈平, 黄保家, 等. 油气组分及同位素组成特征在莺琼盆地油气二次运移研究中的应用[J]. 石油大学学报: 自然科学版, 2000, 24(4): 91-94.]
- [7] Liu Wenhui, Zheng Jianjing, Guan Ping, *et al.* Three-end-members Geochemical Tracing System of Natural Gas Generated and Reservoiring and Its Application[M]. Lanzhou: Gansu Science and Technology Press, 2009. [刘文汇, 郑建京, 关平, 等. 天然气成烃、成藏三元地球化学示踪体系及实践[M]. 兰州: 甘肃科学技术出版社, 2009.]
- [8] Cheng Fuqi, Jin Qiang. Composition and isotope fractionations of accumulated natural gas and their significance[J]. Natural Gas Geoscience, 2005, 16(4): 522-525. [程付启, 金强. 成藏后天然气组分与同位素的分馏效应研究[J]. 天然气地球科学, 2005, 16(4): 522-525.]
- [9] Cheng Fuqi, Jin Qiang, Lin Huixi, *et al.* Dissolution fractionation model of natural gas components and its application[J]. Geological Journal of China Universities, 2008, 14(1): 120-125. [程付启, 金强, 林会喜, 等. 天然气溶解过程中组分分馏模型及其应用[J]. 高校地质学报, 2008, 14(1): 120-125.]
- [10] Clayton C. Carbon isotope fractionation during natural gas generation from kerogen[J]. Marine and Petroleum Geology, 1991, 8: 232-240.
- [11] Cramer B, Krooss B M, Littke R. Modelling isotope fractionation during primary cracking of natural gas: A reaction kinetic approach[J]. Chemical Geology, 1998, 149: 235-250.
- [12] Liu Wenhui, Xu Yongchang. A two-stage model of carbon isotopic fractionation in coal-gas[J]. Geochemistry, 1999, 28(4): 359-365. [刘文汇, 徐永昌. 煤型气碳同位素演化二阶段分馏模式及机理[J]. 地球化学, 1999, 28(4): 359-365.]
- [13] Patience R L. Where did all the coal gas go? [J]. Organic Geochemistry, 2003, 34: 375-387.
- [14] Lorant F, Prinzhofer A, Beher F, *et al.* Carbon isotopic and molecular constraints on the formation and the expulsion of thermogenic hydrocarbon gases[J]. Chemical Geology, 1998, 147: 249-264.
- [15] Hao Shisheng, Zhang Zhengying. The characteristic of the sol-

- ubility of natural gas in formation waters and it's geological significance[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 1993, 14(2): 12-21. [郝石生, 张振英. 天然气在地层水中的溶解度变化特征及地质意义[J]. *石油学报*, 1993, 14(2): 12-21.]
- [16] Qin Shengfei, Tang Xiuyi, Song Yan, *et al.* Distribution characteristics and fractionation mechanism of carbon isotopic of methane in coal formation[J]. *Science in China: Series D*, 2006, 26(12): 1092-1097. [秦胜飞, 唐修义, 宋岩, 等. 煤层甲烷碳同位素分布特征及分馏机理[J]. *中国科学: D 辑*, 2006, 26(12): 1092-1097.]
- [17] Hao Shisheng, Chen Zhangming, Gao Yaobin, *et al.* Formation and Conservation of Natural Gas Reservoirs[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1995. [郝石生, 陈章明, 高耀斌, 等. 天然气藏的形成和保存[M]. 北京: 石油工业出版社, 1995.]
- [18] Li Mingcheng. Immigration of Oil and Gas[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2004. [李明诚. 石油与天然气运移[M]. 北京: 石油工业出版社, 2004.]
- [19] Ardles R M. Petroleum Microbial[M]//Huang Difan, Translate. Beijing: Petroleum Industry Press, 1991. [阿特拉斯 R M. 石油微生物学[M]. 黄第藩, 译. 北京: 石油工业出版社, 1991.]
- [20] James A T, Burns B J. Microbial ateration of subsurface natural gas accumulations[J]. *AAPG Bulletin*, 1984, 68(8): 957-960.
- [21] Zhang Tongwei, Wang Xianbing, Chen Jianfa, *et al.* Chemical composition of gases as a geochemical tracer of natural gas migration[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1999, 17(4): 627-631. [张同伟, 王先彬, 陈践发, 等. 天然气运移的气体组分的地球化学示踪[J]. *沉积学报*, 1999, 17(4): 627-631.]
- [22] Cheng Fuqi, Jin Qiang, Liu Wenhui, *et al.* Formation of source-mixed gas reservoir in Ordovician weathering crust in the central gas-field of Ordos basin[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2007, 28(1): 38-42. [程付启, 金强, 刘文汇, 等. 鄂尔多斯盆地中部气田混源气成藏特征分析[J]. *石油学报*, 2007, 28(1): 38-42.]
- [23] Qin Shengfei, Jia Chengzao, Li Mei. The difference in geochemical characteristics of natural gases between eastern and western parts in Hetianhe gas field of Tarim basin and its origin[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2002, 29(5): 16-18. [秦胜飞, 贾承造, 李梅. 和田河气田天然气东西差异及原因[J]. *石油勘探与开发*, 2002, 29(5): 16-18.]
- [24] Schoell M. Multiple origins of methane on the earth[J]. *Chemical Geology*, 1988, 71: 1-10.
- [25] Zhang Linye, Li Juyuan, Li Xiangcheng, *et al.* Light hydrocarbon constituents of the biodegradation gas and gas-source correlation[J]. *Experimental Petroleum Geology*, 1996, 18(1): 88-96. [张林晔, 李钜源, 李祥臣, 等. 细菌降解气轻烃组成及气源对比[J]. *石油实验地质*, 1996, 18(1): 88-96.]
- [26] Pan Xianzhuang, Zhang Guohua, Huang Baojia, *et al.* Biodegradation and mixed sources of shallow gasfields in Yinggehai basin[J]. *China Offshore Oil and Gas*, 2002, 16(3): 189-195. [潘贤庄, 张国华, 黄保家, 等. 莺歌海盆地浅层天然气生物降解及混源特征[J]. *中国海上油气: 地质*, 2002, 16(3): 189-195.]

Fractionation Mechanism of Natural Gas Components and Isotopic Compositions and Sample Analysis

LIN Hui-xi¹, CHENG Fu-qi^{2,3}, JIN Qiang³

(1. *China University of Mining and Technology(Beijing), Beijing 100083, China;*

2. *Research Institute of Geological Sciences of Shengli Oil Field, Dongying 257015, China;*

3. *Petroleum University of China (Huadong), Dongying 257062, China)*

Abstract: Hydrocarbon component and isotope composition would be fractionated during the generation, immigration and conservation of natural gas. During the generation of natural gas, the fractionation effect is caused by the activating energy difference of base groups which could break off from parent materials and translate into hydrocarbon gas. At low maturity stage, base groups with low activating energy could break off and translate into hydrocarbon gases with light isotopic. At high maturity stage, base groups with high activating energy translated into hydrocarbon gases with weight isotopic similar to parent material. During the immigration of natural gas, the fractionation effect is caused by the differences of dissolution, adsorption and diffusion abilities among different components or same component with different isotopic molecules, corresponding to dissolving, dissociating and diffusing immigration models respectively. Microbial degradation is an important fractionation cause of natural gas in gas reservoirs. Microbial degradation process is controlled by the microbial types and kinetics mechanism. Samples of gas reservoirs with the fractionation effects of natural gas during immigration and conservation are given.

Key words: Natural gas component; Isotopic compositions; Fractionation mechanism; Sample analysis.