

辽河坳陷东部凹陷低熟气地球化学特征

李孝甫^{1,2,3}, 王晓锋¹, 郑建京¹, 刘 鹏^{1,2}, 孟 强^{1,2}, 史宝光¹

(1. 甘肃省油气资源研究重点实验室/中国科学院油气资源研究重点实验室, 甘肃 兰州 730000;
2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 页岩气评价与开采四川省重点实验室, 四川省煤田地质局, 四川 成都 610072)

摘要:通过分析辽河坳陷东部凹陷29个天然气样品的地质和地球化学特征,探讨了研究区天然气成因类型的新认识。研究区主要烃源岩为古近系沙河街组和东营组,母质类型以偏腐殖型为主,热演化程度主体处于0.5%~1.0%之间。天然气组分以烃类气体占绝对优势,干气、湿气并存; $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为-46‰~-38‰、 $\delta^{13}\text{C}_2$ 值为-30‰~-25‰、 $\delta^2\text{H}_{\text{CH}_4}$ 值为-250‰~-210‰;C₅₋₇轻烃化合物中富含异构烷烃,庚烷值和异庚烷值均落在低演化区。对比分析吐哈低熟气特征,指出研究区探明天然气的主体属于低熟气范畴,满足其2个本质属性:母质为偏腐殖型、成熟度处于低演化阶段。气源对比表明,天然气主要来源于古近系沙三段(Es₃)陆相湖盆偏腐殖型源岩,它的成熟度(R₀)与基于“ $\delta^{13}\text{C}_1-\text{R}_0$ ”计算得出的天然气R₀值(0.50%~0.90%)的空间分布特征上相吻合。此外,微生物活动对气藏后期的改造作用也不容忽视:大部分C₂₊烃类被微生物消耗而使天然气组分变干;C₂、C₃含量降低至一定程度时, $\delta^{13}\text{C}_2$ 值、 $\delta^{13}\text{C}_3$ 值呈现异常高,甚至达到正值,而 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值受微生物活动影响较小;正庚烷容易被降解而使研究区天然气庚烷值相比吐哈低熟气更低。

关键词:低熟气;地球化学;生物降解;偏腐殖型;辽河坳陷

中图分类号:TE122.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-1926(2015)07-1365-11

引用格式: Li Xiaofu, Wang Xiaofeng, Zheng Jianjing, *et al.* Geochemistry of low maturity gases from the Eastern Sag of Liaohe Depression, China[J]. Natural Gas Geoscience, 2015, 26(7): 1365-1375. [李孝甫, 王晓锋, 郑建京, 等. 辽河坳陷东部凹陷低熟气地球化学特征[J]. 天然气地球科学, 2015, 26(7): 1365-1375.]

0 引言

低熟气是指有机质在较低热演化阶段形成的天然气,其R₀值主体分布于0.4%~0.8%之间^[1]。它强调在生物化学作用趋于结束、热解作用尚未大规模开始的这一特定层段可以形成工业性天然气藏^[2-4],而该层段曾被视为天然气生成和勘探的盲区^[5]。近年来,随着人们对清洁能源的重视和天然气勘探从常规向非常规领域扩展,低熟气的研究取得了许多重要进展^[6-11]。在国外,世界上最大的西

伯利亚乌连戈伊气田被一些学者^[12-15]相继论证为低熟气田;在国内,Xu等^[8-9]、徐永昌等^[10]对低熟气的概念和鉴别指标进行了明确的厘定,并根据天然气组分、碳氢同位素组成和轻烃特征,最后结合地质背景论证了吐哈盆地天然气主体应当属于煤型低熟气。由于该盆地内探明天然气的储量已经接近千亿立方米,因此,吐哈盆地是我国的低熟气大气田,它的存在对我国低熟气的研究和勘探具有重大意义。

辽河坳陷东部凹陷以古近系沙河街组、东营组为主要勘探目的层,是辽河油田重要的天然气产区。

收稿日期:2015-02-10; **修回日期:**2015-03-13.

基金项目:中国科学院西部行动计划项目“准噶尔盆地东部低熟气资源潜力与有利勘探区预测”(编号:KZCX2-XB3-12);国家重点基础研究发展计划(编号:2012CB214801);中国科学院“西部之光”人才培养计划项目“准东地区侏罗系各类烃源岩的生排烃特征及生烃潜力评价”(编号:Y404RC1);甘肃省重点实验室专项(编号:1309RTSA041)联合资助。

作者简介:李孝甫(1988-),男,甘肃靖远人,博士研究生,主要从事石油天然气地球化学研究. **E-mail:** xiaofu.lee88@outlook.com.

通讯作者:王晓锋(1979-),男,陕西岐山人,副研究员,博士,主要从事油气地球化学研究. **E-mail:** wangxf@lzb.ac.cn.

长期以来,前人依据该区天然气甲烷碳同位素组成和作为微量组分的轻烃指标,以及天然气产出状态主要为原油溶解气,将其按照母质类型定为以油型气为主,煤型气为辅;根据早期的生物—热催化过渡带气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 特征,按照热演化阶段划分定义为热解气^[16-17]。然而,随着低熟气理论的完善以及吐哈盆地被论证为我国的规模性低熟气区,笔者通过对比2个盆地天然气以及发育烃源岩的地质、地球化学特征,发现有必要对该区天然气成因类型进行重新厘定。本文通过对研究区29个天然气样品的地球化学特征进行详细的分析和研究,提出对该区天然气成因类型的新认识,以期为进一步天然气的勘探开发提供有利信息。

1 地质背景

辽河拗陷是在古隆起背景上发育的中、新生代裂谷型断陷盆地。古近系是该盆地发育的主要时期,明显形成了互相分割的3个凹陷,即东部凹陷、西部凹陷和大民屯凹陷;经历了张裂、初陷、深陷、扩张和收敛5个发育阶段,自下而上发育3个沉积旋回,即沙四段—沙三段(E_{s4} — E_{s3}),沙二段—沙一段(E_{s2} — E_{s1})及东营组旋回(E_d),形成了巨厚的富含有机质的陆相碎屑沉积^[18-19]。

东部凹陷作为辽河拗陷的一个次级构造单元,位于盆地东部,在平面上呈NE向狭长地带展布,长达130km,宽为10~20km,勘探总面积约为2600km²^[20],目前在中生界、古近系沙河街组(E_s)、东营组(E_d)等地层中发现了多套含油气层系。气藏主要分布在凹陷北部的牛居、青龙台和欧利坨子地区和中部的热河台、于楼和黄金带地区,以及南部的红星至荣兴屯地区(图1)。

古近系为研究区发育的主力烃源岩层系,有机质丰度和类型研究表明:① E_d 烃源岩主要为差烃源岩,含少量一般烃源岩,以Ⅲ型干酪根为主,其次为Ⅱ_B型干酪根,含极少量的Ⅱ_A型干酪根;② E_{s1} — E_{s2} 烃源岩主要为差—一般烃源岩,以Ⅱ_B—Ⅲ型干酪根为主,含少量Ⅱ_A型干酪根;③ E_{s3} 烃源岩主要为一般—好烃源岩,以Ⅱ_B—Ⅲ型干酪根为主,含少量Ⅱ_A型干酪根;④缺失 E_{s4} 烃源岩。整体来看,烃源岩有机质丰度和类型均呈现出随地层自上而下逐渐变好的趋势,母质类型以偏腐殖型为主,有机质输入以陆源高等植物为主。烃源岩热演化程度整体不高,大部分处于0.5%~1.0%之间,为低熟—部分成熟阶段^[21-22]。

2 样品采集与分析方法

本文研究在辽河拗陷东部凹陷各成藏单元共采集27个天然气样品(图1),主要来自古近系沙河街组(E_s)和东营组(E_d)储层,深度约为1292~3192m。样品全部采自生产井井口,并采用双阀高压钢瓶采集。

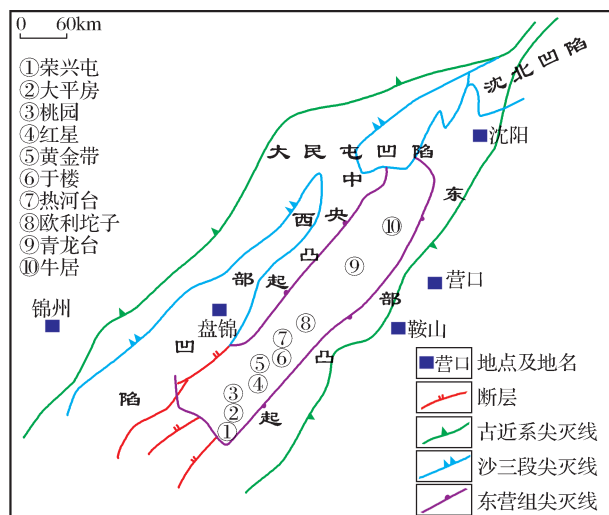


图1 辽河拗陷东部凹陷天然气成藏单元

Fig. 1 Location map of the investigated gas fields from the Eastern Sag of Liaohe Depression

天然气样品的组分、同位素组成分析均在中国科学院油气资源研究重点实验室完成。组分采用质谱与色谱结合分析的方法,其中,Finnigan MAT 271 磁质谱计测定永久性组分(H_2 、 He 、 CO_2 、 N_2 等非烃及 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 等烃类组分),南京科捷GC-5890A气相色谱仪主要测定烃类,尤其是丙烷以上(C_3+)的正、异构烷烃组分,最后通过甲烷含量进行数据归一化处理,实现天然气全组分分析^[23-24]。GC-5890A气相色谱仪配备有氢火焰离子(FID)和热导检测器(TCD),色谱分析条件如下:Al₂O₃石英毛细管色谱柱(50m×0.53mm×0.32μm);载气:高纯氦气;柱箱升温程序:起始温度35℃,保持5min,以10℃/min速率升温至200℃,保持10min;进样口温度:100℃。碳同位素组成分析采用配备有HP-6890A气相色谱仪的Finnigan DELTA Plus XP质谱仪(GC-IRMS),色谱分析条件如下:色谱柱:PLOT CP-CarboBOND(25m×0.53mm×10μm);载气:高纯氦气(流速5mL/min,恒流模式);分流比为1:4;柱箱升温程序:起始温度为50℃,保持3min,以15℃/min速率升温至200℃,保持10min;进样口温度:200℃;氧化炉温度:920℃。稳定碳同

位素比值采用 V-PDB 标准,以 δ 表示,单位为‰,分析精度为 $\pm 0.3\%$ 。氢同位素组成分析采用配备有 Trace GC ULTRA 气相色谱仪的 Thermo Scientific MAT 253 质谱仪(GC-IRMS),色谱分析条件如下:色谱柱:HP-Al/KCl(50m \times 0.53mm \times 15 μ m);载气:高纯氦气(流速 4mL/min,恒流模式);分流比为 1:10;柱箱升温程序:起始温度 50℃,保持 3min,以 15℃/min 速率升温至 200℃,保持 10min;进样口温度:200℃;裂解炉温度:1470℃。稳定氢同位素比值采用 V-SMOW 标准,以 δ 表示,单位为‰,分析精度为 $\pm 3\%$ 。

3 天然气地球化学特征

3.1 天然气组分特征

辽河盆地东部凹陷天然气组分以烃类气体占绝对优势(>96%),绝大多数样品烃类气体含量大于 98%(表 1);非烃气体含量较少,绝大部分小于 2%,以 CO₂ 和 N₂ 为主。烃类气体中以甲烷为主,甲烷百分含量为 63%~100%,大于 85%的样品占到总样品数的 4/5;乙烷含量为 0%~18%,主频为 0%~10%;丙烷含量为 0%~13%,主频为 0%~3%。烷烃气体基本是随着碳数的增大,百分含量逐渐减小,符合正常热成因天然气的组分特征,部分样品的丙烷含量高于乙烷,这可能与成藏过程中的物理作用有关。天然气干燥系数(C₁/∑C₁₋₅)分布在 0.60~1.00 之间,主频为 0.85~1.00,干气、湿气所占比例为 2:3。

3.2 天然气碳、氢同位素组成特征

气态烃的碳、氢同位素组成蕴含着丰富的母质来源以及母质和产物所经历的地质、地球化学历程方面的信息,尤其作为判定天然气成因类型及其成熟度最可靠的参数,已经被广泛应用于天然气地球化学研究中^[25]。本文研究中,由于个别样品(龙 26-20 井、黄 105 井)湿气组分含量很低,未测得其碳同位素组成,其余全部样品均测得了比较完整的甲烷碳、氢同位素组成,以及乙烷等湿气组分碳同位素组成(表 1)。

3.2.1 碳同位素组成

辽河坳陷东部凹陷天然气烷烃组分的碳同位素组成分布具有如下特征: $\delta^{13}\text{C}_1$ 值介于 -52.2‰~-36.2‰之间,主频为 -43‰~-38‰,显然大多数样品具有较低的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值; $\delta^{13}\text{C}_2$ 值介于 -39.7‰~-6.6‰之间,主频为 -30‰~-25‰; $\delta^{13}\text{C}_3$ 值介于 -27.8‰~3.3‰之间,主频为 -28‰~-23‰;

$\delta^{13}\text{C}_4$ 值介于 -27.3‰~-12.5‰之间,主频为 -28‰~-24‰。天然气碳同位素组成基本呈现正碳同位素序列,即 $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$ (图 2),表明研究区天然气主要为原生型有机热成因气,后期成藏过程中的混合作用不明显^[26]。此外,桃园地区 2 个浅层样品的重烃异常富集重碳同位素,导致其碳同位素组成曲线明显不同于其余地区的样品特征,造成这种结果的原因将在后文中予以讨论。

3.2.2 氢同位素组成

烷烃气氢同位素组成在研究烃源岩有机质的沉积环境和天然气热成熟度等方面正在引起人们更多的关注。Schoell^[27] 最早提出陆相淡水环境生成的生物成因甲烷 $\delta^2\text{H} < -190\%$,而海相咸水环境生成的甲烷 $\delta^2\text{H} > -190\%$,并且随着源岩热演化程度的增加而变高。王晓锋等^[1] 近期提出自然界影响甲烷氢同位素组成的主要因素有以下 3 个:①母质继承效应,即源岩有机质的氢同位素组成;②热演化程度;③天然气形成时期水介质条件。在以上 3 个因素中,水介质条件是关键制约因素,也是母质继承效应的重要内容之一,即 $\delta^2\text{H}_{\text{CH}_4}$ 值首先受制于沉积环境,成熟度的影响次之。研究区天然气 $\delta^2\text{H}_{\text{CH}_4}$ 值分布在 -272‰~-191‰之间,主频为 -250‰~-210‰,相对较低,表明气源岩有机质主要形成于陆相淡水沉积环境,且天然气成熟度整体偏低。

3.3 天然气轻烃特征

轻烃系指沸点小于 200℃,即分子碳数为 C₅₋₁₀ 的烃类,包括正、异构烷烃,环烷烃和芳烃类化合物^[26]。作为天然气的伴生烃类,目前应用于油气勘探研究的主要是 C₅₋₈ 轻烃化合物^[28],它们在研究区天然气烃类气体中含量较高,即使在以甲烷组分为绝对优势的干气中也可以检测到丰富的轻烃组分,而且各种组成分离效果良好(图 3)。

4 讨论

4.1 天然气成因类型

天然气组分特征在讨论天然气地球化学特征时有广泛的内涵:母质类型、成熟度、运移情况等;同位素组成成气母质同位素继承效应和其后各种地质历程的同位素动力学分馏的制约;轻烃化合物则蕴含了丰富的地球化学信息,如母质类型、成熟度、成烃环境、识别气藏遭受水洗或生物降解作用等^[29-31]。因此,本文基于以上 3 个方面来探讨研究区天然气成因类型。

表 1 辽河坳陷东部凹陷天然气地球化学特征

Table 1 Geochemical characterization of natural gas samples from the eastern Sag of Liaohe Depression

地区	井号	层位	深度/m	组分/%									C ₁ / ΣC ₁₋₅	δ ¹³ C/‰ (VPDB)					δ ² H/‰ (VSMOW)		
				N ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀	iC ₅ H ₁₂	nC ₅ H ₁₂		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
牛居	牛 22-022	Ed	1 894~1 908	1.62	0.19	87.74	8.26	1.28	0.14	0.44	0.09	0.16	0.89	-42.1	-26.4	-24.9	n. d.	-1.3	-240	-186	-163
	牛 23-22	Ed	1 935~2 076	0.86	0.11	63.24	12.76	12.94	2.78	3.65	1.42	1.28	0.64	-40.7	-27.3	n. d.	n. d.	n. d.	-217	n. d.	n. d.
	牛 23-23	Es ₁	2 257~2 276	2.75	0	90.34	1.43	3.35	0.71	0.91	0.28	0.24	0.93	-40.8	-27.3	-25.5	n. d.	n. d.	-218	n. d.	n. d.
茨榆坨	茨 48-G84	Es ₁	2 183~2 364	2.75	0.45	82.07	12.02	1.74	0.22	0.56	0.08	0.09	0.85	-42.4	-28.1	-26.7	-25.4	-0.8	-247	-206	-188
青龙台	龙 26-20	Es ₃	1 700~1 734	1.44	n. d.	96.79	1.03	0.28	0.16	0.17	0.06	0.06	0.98	-47.9	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	-224	n. d.	n. d.
欧利 坨子	欧 13	Es ₃	2 291~2 302	1.76	0.06	95.5	1.19	0.79	0.26	0.25	0.09	0.09	0.97	-41.0	-29.7	-27.8	-27.3	n. d.	-215	n. d.	n. d.
	欧 6	Es ₃	2 228~2 267	1.66	0.34	93.6	1.55	1.62	0.45	0.40	0.14	0.09	0.96	-40.4	-28.8	-27.0	-26.9	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
热河台	热 11	Es ₁	1 416~1 487	0.28	0.01	98.7	0.93	0.05	0.02	n. d.	n. d.	n. d.	0.99	-45.7	-26.6	-27.5	n. d.	n. d.	-231	-157	n. d.
	热气 2	Es ₁	1 594~1 661	0.46	0.04	98.63	0.80	0.05	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	0.99	-49.4	-38.7	-27.2	n. d.	n. d.	-234	-193	n. d.
	热 44	Es ₁	1 662~1 715	0.35	0.35	88.42	6.72	1.87	0.26	0.68	0.12	0.19	0.90	-49.3	-38.7	-27.2	n. d.	n. d.	-272	-229	-188
于楼	于 9	Es ₁	1 768~1 782	0.62	0.00	96.49	2.06	0.60	0.07	0.12	0.01	0.02	0.97	-52.2	-33.6	-27.4	-25.4	n. d.	-248	-227	-173
	于 22	Es ₁₊₂	1 935~2 792	1.71	0.51	89.05	6.70	1.19	0.24	0.42	0.07	0.09	0.91	-46.4	-31.1	-26.9	-25.3	-11.0	-255	-229	-181
黄金带	黄 23	Ed	1 700~1 786	0.78	0.07	93.93	4.93	0.14	0.04	0.05	0.03	0.02	0.95	-41.5	-26.5	-25.8	n. d.	-0.5	-235	-163	n. d.
	黄 105	Es ₁	1 380~1 384	0.38	0.02	99.51	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	1.00	-44.0	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	-221	n. d.	n. d.
	黄 24	Es ₁	2 287~2 502	0.67	0.09	98.26	0.48	0.03	0.01	0.01	0.07	0.29	0.99	-41.1	-26.0	-27.5	n. d.	-4.3	-224	n. d.	n. d.
	黄 202	Es ₃	2 768~3 152	0.83	0.85	89.05	8.80	0.27	0.00	0.02	0.02	0.09	0.91	-44.6	-29.5	-23.5	n. d.	-4.9	-250	-209	-106
红星	红 8-12	Ed	1 737~1 761	1.10	n. d.	68.67	17.23	7.93	1.22	1.85	0.62	0.64	0.70	-37.0	-27.5	-26.9	n. d.	n. d.	-202	n. d.	n. d.
	红 5	Ed	2 365~2 370	1.53	n. d.	72.94	12.09	7.26	1.45	2.30	0.80	1.56	0.74	-39.2	-28.8	-26.0	n. d.	n. d.	-192	n. d.	n. d.
	红 9	Es ₁	2 477~2 998	1.45	0.21	87.27	9.53	1.16	0.09	0.24	0.02	0.03	0.89	-40.1	-27.5	-25.3	-24.2	-8.8	-212	-176	n. d.
桃园	桃 7	Ed	1 270~1 273	0.16	n. d.	99.64	0.2	0.01	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	1.00	-40.8	-6.6	-6.1	n. d.	n. d.	-220	n. d.	n. d.
	桃 2	Ed	1 344~1 357	0.80	0.01	98.79	0.26	0.08	n. d.	0.10	n. d.	0.35	0.99	-40.4	-9.7	3.3	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
	桃 17	Es ₁	2 346~2 353	0.55	n. d.	87.08	7.15	3.53	0.56	0.51	0.10	0.05	0.88	-40.7	-27.6	-25.6	-25.9	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
大平房	大 11-16	Ed	1 887~1 907	0.59	0.06	86.93	6.46	2.86	0.95	1.02	0.70	0.43	0.87	-38.2	-26.8	-24.7	-25.7	n. d.	-207	n. d.	n. d.
	大 40	Es ₃	2 079~2 095	1.22	0.05	89.40	7.76	0.94	0.12	0.31	0.07	0.10	0.91	-36.2	-26.1	-23.4	-22.3	n. d.	-191	-154	-131
	大 32	Es ₃	3 011~3 019	n. d.	0.46	88.14	6.73	2.51	0.39	0.24	0.03	n. d.	0.90	-41.8	-26.8	-24.5	-25.1	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
荣兴屯	荣 64	Ed	1 292~1 295	0.04	n. d.	97.91	1.98	0.05	0.02	0.01	n. d.	n. d.	0.98	-41.9	-24.7	-24.7	-12.5	n. d.	-219	n. d.	n. d.
	荣 6	Ed	1 537~1 539	0.59	0.07	96.67	1.99	0.26	0.25	0.25	0.10	0.07	0.97	-38.4	-25.6	n. d.	n. d.	n. d.	-220	n. d.	n. d.
	荣 66	Es ₁	2 687~2 891	0.27	0.01	96.59	0.91	1.26	0.21	0.45	0.12	0.15	0.97	-38.3	-28.6	-25.4	-24.4	-5.3	-213	-188	-155
	荣 56	Es ₁	2 476~2 483	n. d.	0.49	84.56	8.23	4.75	0.83	0.74	0.13	0.05	0.85	-38.4	-28.6	-25.9	-26.4	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.

注:n. d. 为未检测到;桃 7 井、桃 2 井数据来自文献[32]

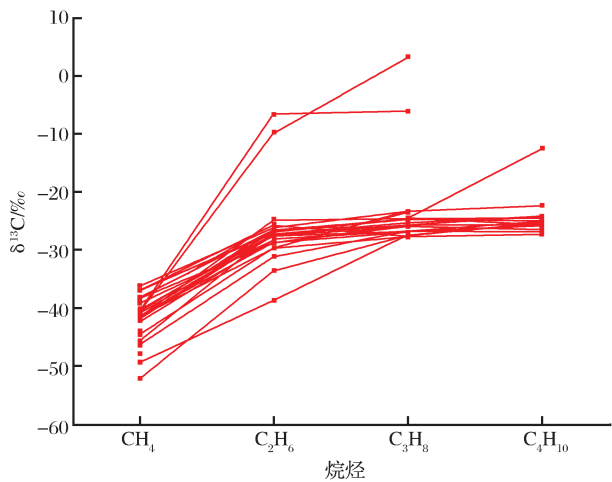


图 2 辽河坳陷东部凹陷烷烃气体碳同位素组成分布曲线

Fig.2 Carbon isotopic composition of individual C₁₋₄ hydrocarbons for natural gases from the Eastern Sag of Liaohe Depression

4.1.1 组分、同位素判识

从前文讨论可知,组分、碳同位素组成特征表明研究区天然气主要为有机热成因气,而乙烷碳同位素组成是划分有机热成因气来源类型的重要指标,尤其是在区分煤型气和油型气时更是如此^[33]。王晓锋等^[1]认为,虽然天然气 δ¹³C₂ 值受成熟度的影响较小,但是仍然存在一定程度的成熟度效应。因此,在基于我国吐哈盆地勘探实际的前提下,将偏腐殖型有机质在低演化阶段形成的天然气 δ¹³C₂ 下限值定为-29‰。研究区钻遇的 3 套烃源岩系大部分处于低熟一部分成熟阶段,天然气 δ¹³C₂ 值主要分布在-29‰~-25‰ 之间,体现了以煤型气为主的特征(图 4)。

天然气甲烷碳同位素组成是判识其母质类型和热演化程度最有效的方法之一。经典的“δ¹³C₁—R_o”数学模式是根据正常成熟阶段的天然气数据回

归而来,而研究区的地质背景决定了已发现天然气藏的主成气阶段是低成熟,因此不宜运用它来研究天然气的成因类型。依据刘文汇等^[34]提出的“腐殖型有机质 $\delta^{13}\text{C}_1\text{—R}_0$ 二阶模式”,即低演化阶段和正常成熟天然气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 分馏存在不同的趋势,Xu 等^[8]将低成熟煤型气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值上限定为 -39‰ ,笔者认为科学的、基本可行的。同时,由于研究区天然气藏主要分布在浅层($<2\,500\text{m}$),成烃后作用影响显著,因此,从源到藏的运移作用和气藏形成之后的微生物降解作用对天然气来源追溯造成的影响不容忽视。这里需要指出,其一,油气二次运移只通过有限的优势通道进行,处在优势通道上的圈闭容易富集油气形成油气藏,约有 70% 的油气藏位于优势通道上;而处在优势通道之外的圈闭,即便距离烃源岩层很近也很难成藏或形成油气藏的充满度较低^[35-36]。辽河拗陷自古近纪以来经历了早期的断陷—拗陷演化,并在东营晚期中国东部走滑应力场

中发育了压扭性和张剪性构造样式,导致盆地内不同规模、不同组合样式的断裂带广泛分布,构成了油气垂向二次运移有效且重要的优势通道,这也被视为断层的成藏贡献^[37-38]。一般地,天然气通过沉积地层孔隙系统和微裂隙等低孔渗输导层发生长距离运移时会发生组分和同位素分馏,而在穿过断裂带中的断层岩时则不然^[39-42]。因此,运移效应不会改变研究区天然气的原始地球化学特征,继而也不会影响其成因类型的判识。其二,微生物降解作用是指浅层气藏中的烃类被微生物消耗并转化为 CO_2 ,是一种更多地作用于湿气组分的选择性降解作用(顺序为丙烷 $>$ 正丁烷 $>$ 正戊烷 $>$ 异戊烷 $>$ 异丁烷—乙烷)^[43]。其产生的结果为:①天然气干燥系数增大;②被降解组分的丰度降低、碳同位素组成在降解作用进行到一定程度时才开始变重,天然气碳同位素组成曲线随即发生倒转;③甲烷在地质条件下被氧化的实例极为少见^[44-45]。所以,微生物降解

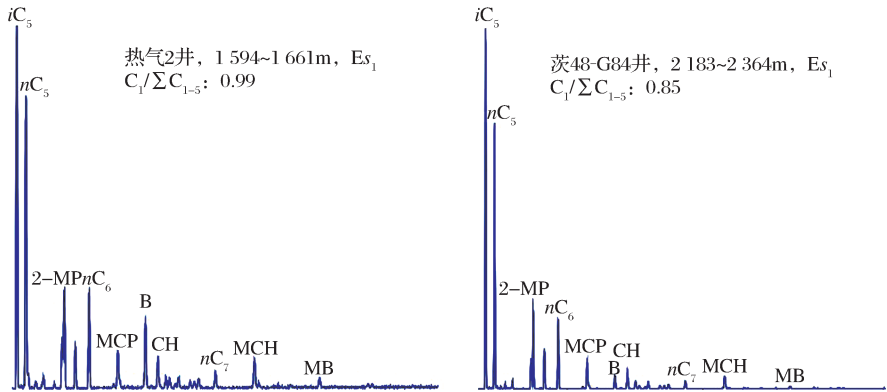


图 3 辽河拗陷东部凹陷天然气轻烃色谱

Fig. 3 Gas chromatograms of light hydrocarbons in the Eastern Sag of Liaoh Depression natural gases

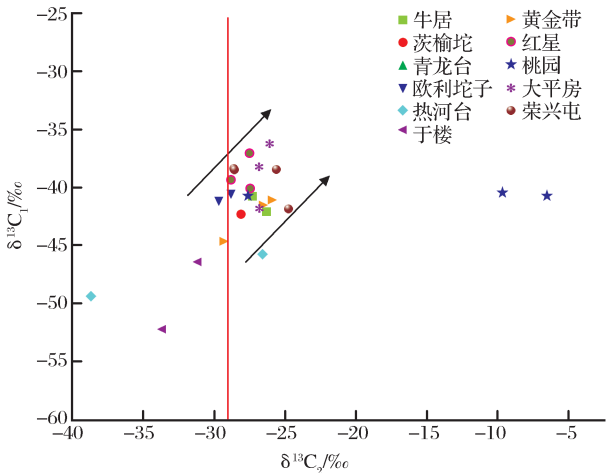


图 4 辽河拗陷东部凹陷天然气 $\delta^{13}\text{C}_1\text{—}\delta^{13}\text{C}_2$ 关系

Fig. 4 Plot of $\delta^{13}\text{C}_2$ versus $\delta^{13}\text{C}_1$ for natural gases from the Eastern Sag of Liaoh Depression

作用对 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值基本不造成分馏,它依然可以被用作判识天然气成因类型的有效参数。

根据上述讨论,将研究区天然气成因类型分为以下 4 类(图 5):①典型微生物降解型低成熟煤型气(A 区)。 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值处于低演化阶段,干燥系数 >0.95 ,大部分 C_2+ 烃类被微生物消耗而使天然气组分变干。②正常(含轻度微生物降解)低成熟煤型气(B 区)。 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值处于低演化阶段,干燥系数为 $0.7\sim0.95$,接近干气类型的样品体现了轻度的微生物降解作用。③正常(含轻度微生物降解)成熟煤型气(C 区)。 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值已达煤型气的正常热成熟阶段($>-39\text{‰}$),干燥系数也与之相符,个别样品与轻度的微生物降解作用有关。④典型微生物降解型成熟煤型气(D 区)。仅有 2 个样品,干燥系数均为 0.97 ,

为经历了微生物降解作用的成熟干气。从图 5 中不难发现, A 区和 B 区构成了研究区天然气的主体, 即煤型低成熟气是其主要的成因类型, 且多数样品经历了明显的微生物降解作用。

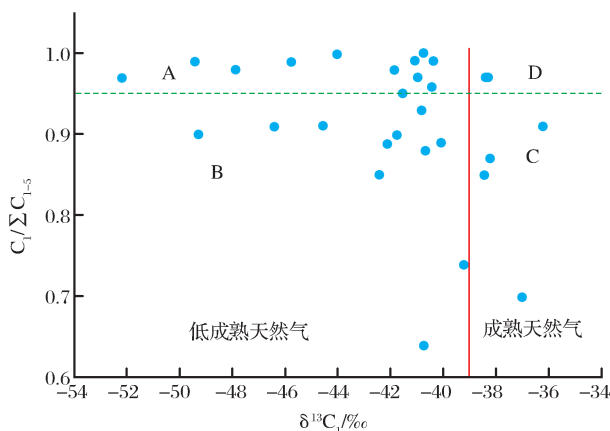


图 5 辽河坳陷东部凹陷煤型气 $\delta^{13}\text{C}_1 - \text{C}_1/\Sigma\text{C}_{1-5}$ 关系

Fig. 5 Plot of dryness ($\text{C}_1/\Sigma\text{C}_{1-5}$) versus $\delta^{13}\text{C}_1$ for the Eastern Sag of Liaohe Depression, coal-type gases

辽河坳陷东部凹陷天然气主体以煤型低熟气为主,但也有少数样品属于油型气的范畴,此外还有 2 个样品地球化学特征异常,在此笔者对它们的成因做简要讨论。有 6 个样品(分别是欧 13 井、热气 2 井、热 44 井、于 9 井、于 22 井、黄 202 井)的 $\delta^{13}\text{C}_2 < -29\text{‰}$,与油型气特征一致。其中,热 44、于 22、黄 202 共 3 个样品的 $\delta^{13}\text{C}_1 < -44\text{‰}$,根据戴金星^[26]提出的“油型气 $\delta^{13}\text{C}_1 - R_0$ 关系式”,得出其对应的热演化程度 $R_0 \approx 0.35\% \sim 0.70\%$,干燥系数为 $0.90 \sim 0.91$,属于正常油型低熟气(或称之为低熟油伴生气)。欧 13 井天然气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 -41.0‰ ,相对较高,相应的 R_0 值大约为 1.2% ,与该区的地质背景不符,故它应该是低成熟煤型气和油型气混合的结果。混合比例中以煤型气占优,混入的少量油型气最终使得混合气 $\delta^{13}\text{C}_2 = -29.5\text{‰}$ 。热气 2 井天然气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值、 $\delta^{13}\text{C}_2$ 值分别为 -49.4‰ 、 -38.7‰ ,相对较低,其干燥系数高达 0.99 ,几乎以纯甲烷气体存在,这与正常油型气存在巨大差别,因为油型气一般重烃含量较高,即使在高成熟阶段也很难形成甲烷含量如此高的天然气,除非天然气经受了强烈的次生改造,如 TSR 反应、微生物降解等。而根据后面的讨论可知,假如样品丙烷含量降低至 0.05% 为微生物降解所致,那么 $\delta^{13}\text{C}_3$ 值必然变高,碳同位素组成曲线出现倒转,然而它的碳同位素组成特征并未发生异常,因此可以排除它为天然气遭受微生物降解作用所致。综合各项地球化学指标,笔者分析

它可能属于原油菌解气,为原油遭受生物降解作用形成的次生生物成因型甲烷,其 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值通常介于 $-55\% \sim -45\text{‰}$ 之间,干燥系数可达到 0.99 ^[46]。此外,由于微生物降解原油过程中降低了原油的气/油值,导致部分热成因的溶解气逸出并混入到真正的原油菌解气中而使其常呈复合状态产出。于 9 井天然气的地球化学特征介于原油菌解气和油型低成熟气之间,应该是这 2 种类型天然气混合的结果,当然也可能是原生油型低熟气遭受微生物改造作用所致。

桃园地区桃 7 井($1\,270 \sim 1\,273\text{m}$)、桃 2 井($1\,344 \sim 1\,357\text{m}$)2 个浅层样品地球化学特征异常(表 1,图 2):① C_2 含量($0.2\%、0.26\%$)、 C_3 含量($0.01\%、0.08\%$)均为低值,干燥系数分别高达 $1.00、0.99$;② $\delta^{13}\text{C}_2$ 值($-6.6\text{‰}、-9.7\text{‰}$)、 $\delta^{13}\text{C}_3$ 值($-6.1\text{‰}、3.3\text{‰}$)均异常高。天然气甲烷、乙烷碳同位素组成 Δ_1 ($\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1$) 差值达到 $31\text{‰} \sim 34\text{‰}$,远高于 Galimov^[12] 和 James^[47] 通过理论计算和实际分析得出的同源热成因天然气甲烷、乙烷碳同位素组成分馏结果,这说明它们不可能仅为同一来源的热成因天然气。前人对于这种现象有不同的解释:陈践发等^[32] 认为可能是未成熟阶段的生物气或低成熟阶段的生物—热催化过渡带气经过细菌氧化产生的结果;孟卫工^[48] 指出应该是深源无机成因气和有机气混合所导致。由于这 2 组气体的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值(约为 $-41\text{‰} \sim -40\text{‰}$)与研究区其他样品如桃 17 井($2\,346 \sim 2\,353\text{m}$)一致,而该样品为典型的有机热成因气,因此,首先可以排除有无机气混入的可能,因为甲烷碳同位素组成明显与之不符。笔者认为,这 2 个样品为天然气后期遭受剧烈的微生物降解作用所致:一方面使湿气组分几乎全部消失而导致气藏中的天然气变为干气;另一方面,使微量、剩余的被降解组分($\text{C}_3、\text{C}_2$)的 $\delta^{13}\text{C}$ 值呈现异常高,甚至达到正值。可见,在这种剧烈的降解程度(C_2 含量大约降至 0.2%)下,判识天然气成因类型的重要参数—— $\delta^{13}\text{C}_2$ 值已经失效,而 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值基本不会发生分馏,这也证实了前文关于甲烷在地下储层中很难被氧化这一观点的正确性。

4.1.2 轻烃判识

目前,天然气成因类型判识的轻烃指标应用和研究方兴未艾。本文选用 $\text{C}_{5-7}、\text{C}_7$ 系列脂肪族化合物研究辽河坳陷东部凹陷天然气的母质来源和成熟度。Leythaeuser 等^[49] 研究认为源于腐泥型母质的轻烃组分富含正构烷烃,而腐殖型母质形成的轻烃组分富含异构烷烃和芳烃。Snowdon 等^[50] 研究指出富含环烷

烃的凝析物也是陆源母质的重要特征。研究区天然气样品 C_{5-7} 脂肪族烷烃组分特征如图 6 所示,天然气样品富含异构烷烃(35%~70%),正构烷烃占 20%~40%,环烷烃含量最低,表明其成烃母质为偏腐殖型,天然气属于煤系烃源岩形成的煤型气^[51]。

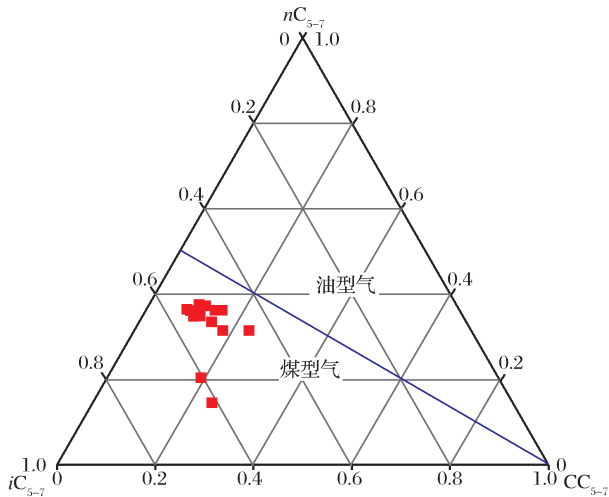


图 6 辽河拗陷东部凹陷天然气 C_{5-7} 烷烃组分特征

Fig. 6 Characterization of alkane C_{5-7} to indicate source(kerogen type) of natural gases from the Eastern Sag of Liaohe Depression

Thompson^[52] 最初根据轻烃的组成特征与沉积岩在埋藏史中经历的最高温度有关,即原油随着热演化程度升高而烷基化程度也增高的事实,提出了与干酪根类型有关的原油成熟度判识参数:庚烷值(H)和异庚烷值(I),并划分出未熟、成熟和高熟 3 个阶段。近年来,得益于天然气成因理论研究的长足进步,上述 2 个参数在天然气成熟度判识方面引起了研究人员的广泛兴趣。本文采用 Xu 等^[8] 最新厘定的煤型气庚烷值和异庚烷值指标,对研究区及其他必要的参照类比地区煤型气的热演化阶段进行了划分(图 7)。从图 7 中可见,辽河拗陷东部凹陷天然气样品的异庚烷值分布在低熟阶段,而庚烷值较低,似乎落在生物气的范围内。事实上,由于轻烃被认为是有机质经热作用过程形成的产物,故纯生物气基本不含轻烃^[1],图中左下角保山盆地生物气的轻烃特征,其本质是它所混入的少量低温热成因气的特征。因此,研究区天然气较低的庚烷值应该与生物气无关,而是由低成熟度和天然气藏遭受后期微生物降解作用所共同决定的; C_7 系列脂肪族化合物中,正庚烷对于生物降解的敏感度最高,容易被消耗,其次是异构烷烃、环烷烃^[31,53];生物降解致使天然气的正庚烷值降低,而对异庚烷值的影响相对较小。

综上所述,轻烃与主体组分、同位素组成特征判识结果一致:天然气母质类型为偏腐殖型、属于低熟阶段的产物,微生物对气藏的后期改造作用明显,这些都与该区的地质背景相吻合。

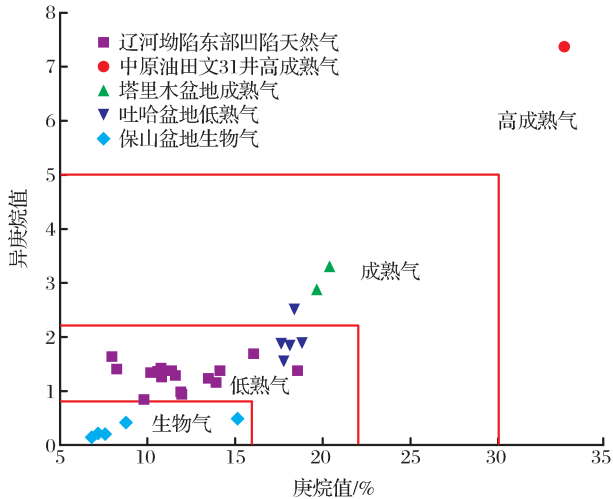


图 7 辽河拗陷东部凹陷煤型气庚烷值和异庚烷值关系

Fig. 7 Plot of heptane value versus isoheptane value to demonstrate the maturity of the Eastern Sag of Liaohe Depression coal-type gases

4.2 天然气成熟度及气源探讨

天然气甲烷碳同位素组成($\delta^{13}C_1$)和烃源岩热演化程度(R_o)之间的对应关系是进行气源对比的重要手段,不同学者提出的数学模式又与其各自的地质背景密切相关^[29]。辽河拗陷自古近纪以来连续沉降,因此,这里分别运用上文提及的“煤型气 $\delta^{13}C_1-R_o$ 二阶模式”^[34]和“油型气 $\delta^{13}C_1-R_o$ 关系式”^[26]计算与之对应的天然气成熟度。结果如下:北段(牛居、茨榆坨、欧利坨子) R_o 值大约为 0.60%~0.75%,中段(热河台、于楼、黄金带) R_o 值大约为 0.50%~0.70%,南段(红星、桃园、大平房、荣兴屯) R_o 值大约为 0.70%~0.90%。可以看出,绝大部分属于低熟气($0.4\% \leq R_o < 0.8\%$)的范畴,且从横向展布上看,具有南段最高,北段次之,中部较低的特征;从纵向沉积剖面上看,中部、北部地区东营组和沙河街组天然气均处于低成熟阶段,而南部地区从东营组开始已有部分样品进入成熟阶段,沙河街组则大部分已经成熟。

据前文所述,辽河拗陷东部凹陷烃源岩有机质主要形成于陆相淡水沉积环境,有机质类型以偏腐殖型为主,有机质丰度自东营组(Ed)至沙三段(E_{s3})由差变好。由此可见,沙三段烃源岩的生烃潜

力最好,而且从平面上看,南北两端基底埋深大,它的热演化程度高;中部埋深较浅,相应的热演化程度低,这与上文计算得出的天然气成熟度空间分布特征具有非常好的对应关系。因此,该区沙三段(E_{s3})湖相偏腐殖型烃源岩很有可能就是目前发现的、主要为煤型低成熟天然气的主力烃源岩,其中,南部地区热演化程度较高,为凹陷最主要的生气中心。

4.3 与吐哈盆地低熟气对比

2008年,Xu等^[8]对低熟气的概念进行了明确的厘定,并且通过一套综合的、可信度高的鉴别体系证实吐哈盆地为我国第一个规模性低熟气区,这一地质实例无疑对我国低熟气资源的研究起到“标杆”的作用。因此,这里将辽河拗陷东部凹陷天然气地球化学特征与吐哈盆地低熟气特征对比分析:辽河拗陷东部凹陷、吐哈盆地台北凹陷已发现天然气的

主力烃源均与低熟湖相烃源岩相关,从地质基础的角度看,二者都具有形成煤型低熟气的潜势;生物降解作用导致前者天然气组分变干,而后者天然气主体为湿气;二者天然气碳、氢同位素组成均符合煤型低熟气判识指标, $\delta^2H_{CH_4}$ 值主体介于 $-260\text{‰} \sim -210\text{‰}$ 之间, $\delta^{13}C_1$ 值主体介于 $-46\text{‰} \sim -39\text{‰}$ 之间, $\delta^{13}C_2$ 值主体介于 $-29\text{‰} \sim -25\text{‰}$ 之间,辽河拗陷东部凹陷有少数油型气样品($\delta^{13}C_2 < -29\text{‰}$),根据“多源复合、主源定型;多阶连续、主阶定名”的天然气成因理论^[54-55],并不影响整体为低熟煤型气的判识;轻烃指标中,二者 C_{5-7} 脂肪族组分均富含异构烷烃,庚烷值和异庚烷值均落在低演化区,而辽河拗陷东部凹陷天然气的庚烷值相比吐哈盆地台北凹陷更低,不仅与低成熟度有关,也是气藏遭受微生物降解作用的体现(表2)。

表 2 辽河拗陷东部凹陷与吐哈盆地天然气地球化学特征及成因对比

Table 2 Geochemistry and origin of natural gases from the Eastern Sag of Liaohe Depression and Turpan-Hami Basin		
	辽河拗陷东部凹陷	吐哈盆地 ^[8,56]
地质背景	中、新生代裂谷型断陷沉积、主要发育古近系,烃源岩有机质类型以Ⅱ _B —Ⅲ型为主	多期多类型叠置的复合型含油气盆地,主要发育 3 套烃源岩,以中下侏罗统煤系为主
天然气地球化学特征	组分	
	烃类气体占绝对优势,并且以甲烷为主,干、湿气并存,干气主要为后期微生物降解作用所致	烃类气体占绝对优势,并且以甲烷为主,干燥系数普遍介于 0.7~0.9 之间,主体为湿气
	碳、氢同位素组成	
	$\delta^{13}\text{C}_1$: -46‰~-38‰; $\delta^{13}\text{C}_2$: -30‰~-25‰;	$\delta^{13}\text{C}_1$: -44‰~-39‰; $\delta^{13}\text{C}_2$: -29‰~-26‰;
	$\delta^2\text{H}_{\text{CH}_4}$: -250‰~-210‰	$\delta^2\text{H}_{\text{CH}_4}$: -261‰~-228‰
	轻烃	
	C_{5-7} 脂肪族组分中富含异构烷烃(35%~70%)	C_{5-7} 脂肪族组分中富含异构烷烃(35%~65%)
	庚烷值和异庚烷值均落在低演化区(图 7),辽河拗陷东部凹陷天然气较低的庚烷值不仅与低成熟度有关,也是气藏遭受微生物降解作用的体现	
计算 R_{O} ^[34]	$R_{\text{O}}=0.57\%\sim0.90\%$	$R_{\text{O}}=0.66\%\sim0.83\%$
成因类型	低熟一部分成熟煤型气	低熟气
主力源岩	古近系沙三段($\text{E}_{\text{S}3}$)Ⅱ _B —Ⅲ型湖相烃源岩	中侏罗统西山窑组煤系

5 结论

- (1)经过地质背景、天然气组分及同位素组成,轻烃特征等3个方面的论证,并与吐哈盆地低熟气特征对比后,认为辽河拗陷东部凹陷古近系探明天然气的主体属于低熟气成因。
- (2)辽河拗陷东部凹陷天然气主体为煤型低熟气,局部还存在油型气、混合气、成熟煤型气、典型微生物降解型天然气以及原油菌解气等多种成因类型。
- (3)气源对比结果显示,辽河拗陷东部凹陷天然

气主要来源于古近系沙三段(E_{s3})陆相湖盆偏腐殖型烃源岩。南部地区热演化程度高,为凹陷最主要的生气中心。南部地区东营组烃源岩部分进入成熟阶段,可作为浅层天然气勘探的有利区域。总体而言,成熟—高成熟阶段是腐殖质的主力生气期,所以研究区天然气的勘探应该重点考虑南部地区。

(4)辽河拗陷东部凹陷天然气藏普遍经历了明显的微生物降解作用,致使天然气组分呈现干、湿气并存的特征,不同于吐哈盆地低熟气主体为湿气;在剧烈的降解程度(C_2 含量大约降至0.2%)下,判识天然气成因类型的重要参数—— $\delta^{13}C_2$ 值已经失效,

而 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值受微生物活动影响较小,证实了在地下储层中,甲烷作为天然气中最稳定的烃类组分很难被微生物所利用;天然气较低的庚烷值不仅与低成熟度有关,也是气藏遭受微生物降解作用的体现。

参考文献(References):

- [1] Wang Xiaofeng, Xu Yongchang, Shen Ping, *et al.* Geochemical characteristics and identification indexes of low-mature gases [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2010, 21(1): 1-6. [王晓峰, 徐永昌, 沈平, 等. 低熟气地球化学特征与判识指标[J]. *天然气地球科学*, 2010, 21(1): 1-6.]
- [2] Xu Y, Shen P, Liu W, *et al.* Natural gas of new genetic type: Bio-thermo-catalytic transitional zone gas [J]. *Science in China; Series B*, 1991, 34(9): 1113-1119.
- [3] Liu W, Xu Y, Shi J, *et al.* Evolution model and formation mechanism of bio-thermocatalytic transitional zone gas [J]. *Science in China; Series D*, 1997, 40(1): 43-53.
- [4] Liu Wenhui, Xu Yongchang. Bio-thermocatalytic transitional zone gas [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2005, 32(4): 30-36. [刘文汇, 徐永昌. 论生物—热催化过渡带气 [J]. *石油勘探与开发*, 2005, 32(4): 30-36.]
- [5] Tissot B P, Welte D H. *Petroleum Formation and Occurrence: A New Approach to Oil and Gas Exploration* [M]. New York: Springer Verlag, 1978: 50-70.
- [6] Rowe D, Muehlenbachs A. Low-temperature thermal generation of hydrocarbon gases in shallow shales [J]. *Nature*, 1999, 398(6722): 61-63.
- [7] He Jiaxiong, Xian Zhongyou, Chen Weihuang, *et al.* Characterization and exploration potential of biogenic gas and biogenic-undermatured transition gas in Yinggehai-Qiongdongnan Basin [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2001, 12(6): 1-11. [何家雄, 洗仲猷, 陈伟煌, 等. 莺—琼盆地生物气及生物—低熟过渡带气特征与勘探前景 [J]. *天然气地球科学*, 2001, 12(6): 1-11.]
- [8] Xu Y, Wang Z, Wang X, *et al.* Low-mature gases and typical low-mature gas fields in China [J]. *Science in China; Series D*, 2008, 51(2): 312-320.
- [9] Xu Y, Wang X, Shi B. Low-mature gases and their resource potentiality [J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2009, 28(3): 231-238.
- [10] Xu Yongchang, Wang Xiaofeng, Shi Baoguang. Low-mature gas: An extension of the concept of coal-formed gas [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2009, 36(3): 408-412. [徐永昌, 王晓峰, 史宝光. 低熟气—煤成气理念的延伸 [J]. *石油勘探与开发*, 2009, 36(3): 408-412.]
- [11] Lu Shuangfang, Wang Qiong, Li Jijun, *et al.* Evaluation method of low-mature gaseous and its application in north Songliao Basin [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2008, 19(1): 8-12. [卢双舫, 王琼, 李吉君, 等. 低熟气评价方法及其在松辽盆地北部的应用 [J]. *天然气地球科学*, 2008, 19(1): 8-12.]
- [12] Galimov E M. Sources and mechanisms of formation of gaseous hydrocarbons in sedimentary rocks [J]. *Chemical Geology*, 1988, 71(1-3): 77-95.
- [13] Galimov E M. Methane $\delta^{13}\text{C}$ and δD data on the origin of gases in northern west Siberia (in Russian) [J]. *Doklady Rossiyskoy Akademii Nauk*, 1995, 342(3): 371-374.
- [14] Nemchenko N N, Rovenskaya A S, Schoell M. Origin of natural gases in giant gas fields of northern west Siberia (in Russian) [J]. *Geologiya Nefti Gasa*, 1999, 99(1/2): 45-56.
- [15] Wang Xiaofeng, Liu Wenhui, Zheng Jianjing. Formation mechanism of Urengoy Gasfield in the west Siberia Basin and its implication [J]. *Natural Gas Industry*, 2006, 26(5): 29-32. [王晓峰, 刘文汇, 郑建京, 等. 乌连戈伊气田形成机制及其启迪 [J]. *天然气工业*, 2006, 26(5): 29-32.]
- [16] Zhang Zhanwen, Gao Qingsheng, Wu Tiesheng. Geochemical characteristics and origin of natural gas from the Eastern Sag of Liaohe Depression [J]. *Natural Gas Geoscience*, 1995, 6(2): 1-8. [张占文, 高庆胜, 吴铁生. 辽河盆地东部凹陷天然气的地球化学特征及成因分类 [J]. *天然气地球科学*, 1995, 6(2): 1-8.]
- [17] Li Jun, Hou Dujie, Li Jinghan, *et al.* Geochemical characterization and genetic types of natural gas in the Eastern Sag of Liaohe Depression [J]. *Natural Gas Industry*, 2011, 31(2): 43-47. [李军, 侯读杰, 李敬含, 等. 辽河坳陷东部凹陷天然气特征及成因类型 [J]. *天然气工业*, 2011, 31(2): 43-47.]
- [18] Wang Wanchun, Xu Yongchang. Chemical and isotopic compositions of gaseous hydrocarbons in Liaohe Basin [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1992, 10(2): 135-142. [王万春, 徐永昌. 辽河盆地烃类气体组分及同位素组成 [J]. *沉积学报*, 1992, 10(2): 135-142.]
- [19] Sun Hongbin, Zhang Fenglian. Tectonic and sedimentary evolution of Palaeogene in Liaohe Depression [J]. *Lithologic Reservoirs*, 2008, 20(2): 60-65. [孙洪斌, 张凤莲. 辽河坳陷古近系构造-沉积演化特征 [J]. *岩性油气藏*, 2008, 20(2): 60-65.]
- [20] Sun Hui, Zhou Xuhong, Li Jun, *et al.* Reservoir forming conditions and enrichment regularity of shallow gas field in the eastern Sag of Liaohe Depression [J]. *Natural Gas Geoscience*, 1997, 8(2): 27-32. [孙卉, 周旭红, 李军, 等. 辽河盆地东部凹陷浅层气成藏条件及富集规律研究 [J]. *天然气地球科学*, 1997, 8(2): 27-32.]
- [21] Sun Yongge, Sheng Guoying, Fu Jiamo, *et al.* Composition and significance of biomarkers in immature source rocks from the Eastern Sag of Liaohe Depression, China [J]. *Science in China; Series B*, 1995, 25(12): 1296-1302. [孙永革, 盛国英, 傅家谟, 等. 辽河盆地东部凹陷未成熟烃源岩中生物标记物组成特征及意义 [J]. *中国科学: B 辑*, 1995, 25(12): 1296-1302.]
- [22] Liang Mingliang, Wang Zuodong, Zheng Jianjing, *et al.* Organic geochemistry characteristics of source rocks in Liaohe Depression [J]. *Lithologic Reservoirs*, 2014, 26(4): 110-116. [梁明亮, 王作栋, 郑建京, 等. 辽河断陷烃源岩有机地球化学特征 [J]. *岩性油气藏*, 2014, 26(4): 110-116.]
- [23] Cao Chunhui, Li Zhongping, Du Li, *et al.* The analysis method of natural gas components by gas isotope mass spectrometer

- MAT 271[J]. *Modern Scientific Instruments*, 2011, (5): 103-106. [曹春辉, 李中平, 杜丽, 等. 气体同位素质谱仪 MTA271 分析天然气组分的方法研究[J]. *现代科学仪器*, 2011, (5): 103-106.]
- [24] Cao Chunhui, Li Liwu, Li Zhongping, *et al.* Composition analysis of natural gas by gas isotope mass spectrometer and chromatography[J]. *Chemical Analysis & Meterage*, 2011, 20(3): 36-39. [曹春辉, 李立武, 李中平, 等. 气体同位素质谱与色谱结合分析天然气组成[J]. *化学分析计量*, 2011, 20(3): 36-39.]
- [25] Liu Wenhui, Liu Quanyou, Xu Yongchang, *et al.* The gaining and application of data in natural gas geochemistry study[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2003, 14(1): 21-29. [刘文汇, 刘全有, 徐永昌, 等. 天然气地球化学数据的获取及应用[J]. *天然气地球科学*, 2003, 14(1): 21-29.]
- [26] Dai Jinxing. Characteristics of stable carbon and hydrogen isotopes of natural gas and identification of various natural gases[J]. *Natural Gas Geoscience*, 1993, 4(2/3): 1-40. [戴金星. 天然气碳氢同位素特征和各类天然气鉴别[J]. *天然气地球科学*, 1993, 4(2/3): 1-40.]
- [27] Schoell M. The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44(5): 649-661.
- [28] Hu G, Li J, Li J, *et al.* Preliminary study on the origin identification of natural gas by the parameters of light hydrocarbon[J]. *Science in China, Series D*, 2008, 51(supplement 1): 131-139.
- [29] Xu Yongchang. Discussion on natural gas geochemistry[J]. *Natural Gas Geoscience*, 1999, 10(3/4): 20-28. [徐永昌. 天然气地球化学研究及有关问题探讨[J]. *天然气地球科学*, 1999, 10(3/4): 20-28.]
- [30] Hu G, Zhang S. Characterization of low molecular weight hydrocarbons in Jingbian Gasfield and its application to gas sources identification[J]. *Energy, Exploration & Exploitation*, 2011, 29(6): 777-796.
- [31] George S C, Boreham C J, Minifie S A, *et al.* The effect of minor to moderate biodegradation on C₅ to C₉ hydrocarbons in crude oils[J]. *Organic Geochemistry*, 2002, 33(12): 1293-1317.
- [32] Chen Jianfa, Chen Zhenyan, Ji Dongmin, *et al.* Discussion about the isotopically heavy ethane & propane in natural Gases from Liaohe Basin[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1998, 16(2): 5-8. [陈践发, 陈振岩, 季东民, 等. 辽河盆地天然气中重烃异常富集重碳同位素的成因探讨[J]. *沉积学报*, 1998, 16(2): 5-8.]
- [33] Gang Wenzhe, Gao Gang, Hao Shisheng, *et al.* Carbon isotope of ethane applied in the analyses of genetic types of natural gas[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 1997, 19(2): 164-167. [刚文哲, 高岗, 郝石生, 等. 论乙烷碳同位素在天然气成因类型研究中的应用[J]. *石油实验地质*, 1997, 19(2): 164-167.]
- [34] Liu Wenhui, Xu Yongchang. A two stage model of carbon isotopic fractionation in coal gas[J]. *Geochimica*, 1999, 28(4): 359-366. [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): 359-366.]
- [35] Li Mingcheng. An overview of hydrocarbon migration research[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2000, 27(4): 3-10. [李明诚. 石油与天然气运移研究综述[J]. *石油勘探与开发*, 2000, 27(4): 3-10.]
- [36] Jiang Zhenxue, Pang Xiongqi, Zeng Jianhui, *et al.* Research on types of the dominant migration pathways and their physical simulation experiments[J]. *Earth Science Frontiers*, 2005, 12(4): 507-516. [姜振学, 庞雄奇, 曾溅辉, 等. 油气优势运移通道的类型及其物理模拟实验研究[J]. *地学前缘*, 2005, 12(4): 507-516.]
- [37] Chang Jinhuan, Zhao Limin. A Study of relationship between faults and petroleum migration & accumulation in Liaohe Basin[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2000, 11(3): 13-17. [常津焕, 赵立民. 辽河盆地断裂与油气运移和聚集[J]. *天然气地球科学*, 2000, 11(3): 13-17.]
- [38] Chen Zhenyan, Chen Yongchen, Chou Jintao, *et al.* Relationship between the Cenozoic faults and hydrocarbons in the Liaohe Basin[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2002, 24(5): 407-412. [陈振岩, 陈永成, 仇劲涛, 等. 辽河盆地新生代断裂与油气关系[J]. *石油实验地质*, 2002, 24(5): 407-412.]
- [39] Jenden P D, Newell K D, Kaplan I R, *et al.* Composition and stable-isotope geochemistry of natural gases from Kansas, Midcontinent, USA[J]. *Chemical Geology*, 1988, 71(1): 117-147.
- [40] Zhang Tongwei, Chen Jianfa, Wang Xianbin, *et al.* Isotopic geochemical traces of gaseous hydrocarbons for natural gas migration[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1995, 13(2): 70-76. [张同伟, 陈践发, 王先彬, 等. 天然气运移的气体同位素地球化学示踪[J]. *沉积学报*, 1995, 13(2): 70-76.]
- [41] Zhang T, Krooss B M. Experimental investigation on the carbon isotope fractionation of methane during gas migration by diffusion through sedimentary rocks at elevated temperature and pressure[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(16): 2723-2742.
- [42] Xia X, Tang Y. Isotope fractionation of methane during natural gas flow with coupled diffusion and adsorption/desorption[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 77: 489-503.
- [43] Boreham C J, Hope J M, Hartung-Kagi B. Understanding source, distribution and preservation of Australian natural gas: A geochemical perspective[J]. *APPEA Journal*, 2001, 41(1): 523-547.
- [44] James A T, Burns B J. Microbial alteration of subsurface natural gas accumulations[J]. *AAPG Bulletin*, 1984, 68(8): 957-960.
- [45] Head I M, Jones D M, Larter S R. Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil[J]. *Nature*, 2003, 426(6964): 344-352.
- [46] Head I M, Jones D M, Larter S R. Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil[J]. *Nature*, 2003, 426(6964): 344-352.
- [47] James A T. Correlation of natural gas by use of carbon isotop-

- ic distribution between hydrocarbon components[J]. AAPG Bulletin, 1983, 67(7): 1176-1191.
- [48] Meng Weigong. Origin of natural gas with abnormal carbon isotopic composition; A case study from the Eastern Sag of Liaohe Depression [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2004, 26(6): 585-589. [孟卫工. 碳同位素组成异常的天然气成因探讨—以辽河坳陷东部凹陷为例[J]. 石油实验地质, 2004, 26(6): 585-589.]
- [49] Leythaeuser D, Schaefer R G, Cornford C, *et al.* Generation and migration of light hydrocarbons (C_2 - C_7) in sedimentary basins[J]. Organic Geochemistry, 1979, 1(4): 191-204.
- [50] Snowdon L R, Powell T G. Immature oil and condensate: Modification of hydrocarbon generation model for terrestrial organic matter[J]. AAPG Bulletin, 1982, 66(6): 775-788.
- [51] Xie Zengye, Yang Wei, Hu Guoyi, *et al.* Composition and application of light hydrocarbons in natural gases from Sichuan Basin[J]. Natural Gas Geoscience, 2007, 18(5): 720-725. [谢增业, 杨威, 胡国艺, 等. 四川盆地天然气轻烃组成特征及其应用[J]. 天然气地球科学, 2007, 18(5): 720-725.]
- [52] Thompson K F M. Classification and thermal history of petroleum based on light hydrocarbons[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1983, 47(2): 303-316.
- [53] Halpern H I. Development and applications of light-hydrocarbon-based star diagrams[J]. AAPG Bulletin, 1995, 79(6): 801-815.
- [54] Xu Y, Shen P. A new model for the genesis of natural gases: multi-source overlap, multi-stage continuity, type controlled by main source and nomenclature by main stage (I); Multi-source overlap and type controlled by main source[J]. Science in China: Series B, 1994, 37(3): 336-336.
- [55] Xu Y, Shen P. A new model for the genesis of natural gases: multi-source overlap, multi-stage continuity, type controlled by main source and nomenclature by main stage (II); Multi-stage continuity and nomenclature by main stage[J]. Science in China: Series B, 1994, 37(4): 494-501.
- [56] Yuan Mingsheng, Liang Shijun, Xu Yongchang, *et al.* Low-Mature Gases and Corresponding Field in China: Turpan-Hami Basin[M]. Beijing: Science Press, 2011: 25-193. [袁明生, 梁世君, 徐永昌, 等. 低熟气及我国的低熟气区——吐哈油气区[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 25-193.]

Geochemistry of Low Maturity Gases from the Eastern Sag of Liaohe Depression, China

LI Xiao-fu^{1,2,3}, WANG Xiao-feng¹, ZHENG Jian-jing¹, LIU Peng^{1,2}, MENG Qiang^{1,2}, SHI Bao-guang¹

(1. Key Laboratory of Petroleum Resources, Gansu Province/ Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Key Laboratory of Shale Gas Evaluation and Exploitation, Sichuan Province, Sichuan Coalfield Geology Bureau, Chengdu 610072, China)

Abstract: A suite of natural gases from the Eastern Sag of Liaohe Depression were characterized by their molecular and isotopic composition. The gas samples are largely gaseous hydrocarbons, together with high dryness ($C_1/\sum C_{1-5}$ from 0.85 to 1.00), $\delta^{13}C_1$ (-46‰ to -38‰), $\delta^{13}C_2$ (-30‰ to -25‰), $\delta^2H_{CH_4}$ (-250‰ to -210‰). Isoparaffin is enriched in light hydrocarbons and heptane value (H) & isoheptane value (I) both display a low maturity feature. In contrast with the geochemical characteristics of low maturity gases in the Turpan-Hami Basin, the natural gas in this region mainly belong to low maturity gas because of humic source rock and low maturity. The source rock in the study area is mainly developed in the Eocene Shahejie Formation (Es) and Dongying Formation (Ed). The organic matter of the source rock is humic-type and its vitrinite reflectance (R_o) ranges from 0.5% to 1.0%. The R_o of source rocks which were calculated by the empirical relationship between the measured $\delta^{13}C_1$ and R_o ranges from 0.57% to 0.90%, which is in agreement with the actual R_o of source rocks in this region, suggesting that the natural gases are derived from the source rock of the third Member of the Eocene Shahejie Formation (Es₃). Additionally, most gas samples display clear geochemical evidence of biodegradation alteration. The majority of gases contain over 90% methane and small quantities of C_2^+ alkanes, carbon isotopic composition of C_2 and C_3 in two samples from shallow reservoirs are especially positive when the contents of them microbially decreased to a certain degree. High susceptibility to biodegradation of n-heptane leads to a lower heptane value (H) than the low maturity gas from Turpan-Hami Basin.

Key words: Lowmature gases; Geochemistry; Biodegradation; Humic-type; Liaohe Depression