

## 天然气地球化学

# 天然气中丁烷地球化学特征及应用

王 鹏<sup>1</sup>, 沈忠民<sup>2</sup>, 何崇康<sup>3</sup>, 王君泽<sup>3</sup>, 黄 飞<sup>1</sup>, 潘树林<sup>1</sup>, 尹 帅<sup>4</sup>

(1. 宜宾学院资源与环境工程学院, 四川 宜宾 644000;

2. 油气藏地质及开发工程国家重点实验室(成都理工大学), 四川 成都 610059;

3. 中国石油长庆油田分公司, 陕西 西安 710000;

4. 中国地质大学能源学院, 北京 100083)

**摘要:** 在分析内因(有机质类型、有机质成熟度)与外因(生物降解、运移)对天然气中丁烷地球化学特征影响的基础上, 探讨了丁烷在天然气研究中的应用。首先明确了内因、外因对丁烷地球化学特征的影响: 腐殖型有机质生成的煤型气  $iC_4/nC_4$  值、 $\delta^{13}C_4$  值均高于腐泥型有机质生成的油型气;  $iC_4/nC_4$  值随成熟度增加而降低, 且在成熟阶段快速降低、进入高成熟阶段后缓慢降低; 微生物降解会使得天然气中  $iC_4/nC_4$  值增大, 且降解作用越强  $iC_4/nC_4$  值越大。而目前有关运移是否会影响  $iC_4/nC_4$  值及如何影响  $iC_4/nC_4$  值还存在较大争议。发现丁烷在天然气生物降解、天然气成因、天然气成熟度等研究中都有较好的应用:  $iC_4/nC_4$  值能有效判识天然气是否发生生物降解, 生物降解气  $iC_4/nC_4$  值大于 2、普遍大于 3,  $iC_4/nC_4$  值大于 3 可以判定天然气发生生物降解, 未降解气  $iC_4/nC_4$  值小于 3、普遍小于 2,  $iC_4/nC_4$  值小于 2 可以判定天然气未发生生物降解;  $iC_4/nC_4$  值、 $\delta^{13}C_4$  值均能有效判识受外因影响较小天然气的成因, 其判别标准分别为油型气  $iC_4/nC_4$  值小于 0.8、煤型气  $iC_4/nC_4$  值大于 0.8 与油型气  $\delta^{13}C_4$  值小于  $-26\text{\textperthousand}$ 、煤型气  $\delta^{13}C_4$  值大于  $-26\text{\textperthousand}$ ;  $iC_4/nC_4$  值对天然气成熟度判识也有重要作用。  $iC_4/nC_4$  值示踪天然气运移存在多解性, 其有效性也明显不如其他指标, 应慎重选择其示踪天然气运移。

**关键词:** 丁烷地球化学特征;  $iC_4/nC_4$ ; 生物降解; 运移示踪; 天然气成因

**中图分类号:** TE122.1<sup>+13</sup>      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1672-1926(2017)04-0529-10

**引用格式:** Wang Peng, Shen Zhongmin, He Chongkang, et al. The geochemical characteristics of butane and its application[J]. Natural Gas Geoscience, 2017, 28(4): 529-538. [王鹏, 沈忠民, 何崇康, 等. 天然气中丁烷地球化学特征及应用[J]. 天然气地球科学, 2017, 28(4): 529-538.]

## 0 引言

天然气中含量最高、用途最广、经济价值最高、蕴含科学信息最丰富的是烷烃气, 烷烃气包括甲烷( $CH_4$ )、乙烷( $C_2H_6$ )、丙烷( $C_3H_8$ )、丁烷( $C_4H_{10}$ )<sup>[1]</sup>。而目前油气研究中应用最广的烷烃气则主要是甲烷与乙烷, 它们被广泛应用于天然气成因分析、天然气成熟度估算、天然气气源追踪、天然气运移示踪、天然气次生改造识别等研究<sup>[1-4]</sup>。由于丁烷通常是天

然气中含量最低的烷烃气, 在部分高成熟或过成熟天然气中其体积分数不足 0.01% (低于检测浓度下限), 组分分析获取其数据困难, 所以天然气中丁烷的研究明显不如其他烷烃气深入, 其应用明显不如其他烷烃气广泛。但是相对于其他烷烃, 丁烷具有异丁烷( $iC_4H_{10}$ , 简写  $iC_4$ )与正丁烷( $nC_4H_{10}$ , 简写  $nC_4$ )2 个同分异构体, 其同分异构体含量、同位素特征及差异, 也使得其在油气研究中具有一定的应用<sup>[4-8]</sup>。同时, 由于丁烷同分异构体自身分子直径、

分子极性、溶解性、扩散能力、热力学性质、抗氧化能力等差异<sup>[9-13]</sup>,使得有机质类型、有机质成熟度、天然气运移分异(分馏)、生物氧化作用等容易对  $i\text{C}_4$ 、 $n\text{C}_4$  含量及同位素产生影响。因此,与其他烷烃相比,利用丁烷进行油气研究更加复杂、困难,这也使得丁烷应用于油气研究存在了一些不同的认识,例如  $i\text{C}_4/n\text{C}_4$  值判识天然气成因类型的标准及有效性<sup>[4-6]</sup>、天然气运移过程中  $i\text{C}_4/n\text{C}_4$  值增大还是降低等<sup>[10,14]</sup>,这些问题的解决都有待于丁烷地球化学特征研究的深入。

所以,本文拟从影响天然气中丁烷地球化学特征的主要因素着手,剖析内因与外因对天然气中丁烷地球化学特征的影响,探讨丁烷地球化学特征在

天然气研究中的应用,进一步明确天然气中丁烷地球化学特征及其应用。

## 1 天然气中丁烷含量特征

对国内外 500 余件天然气样品中丁烷含量特征进行了统计(部分数据引自文献[7,8,15-41])。统计结果表明(图 1),天然气中异丁烷、正丁烷及总丁烷含量普遍较低,约 83% 的天然气样品中异丁烷体积分数不足 1%,约 80% 的天然气样品中正丁烷体积分数不足 1%,约 66% 的天然气样品中总丁烷含量不足 1%。天然气中异丁烷与正丁烷含量以小于 0.1% 与 0.1%~0.5% 最为普遍,总丁烷含量则以小于 0.1%、0.1%~0.5%、0.5%~1%、大于 2% 较为普遍。

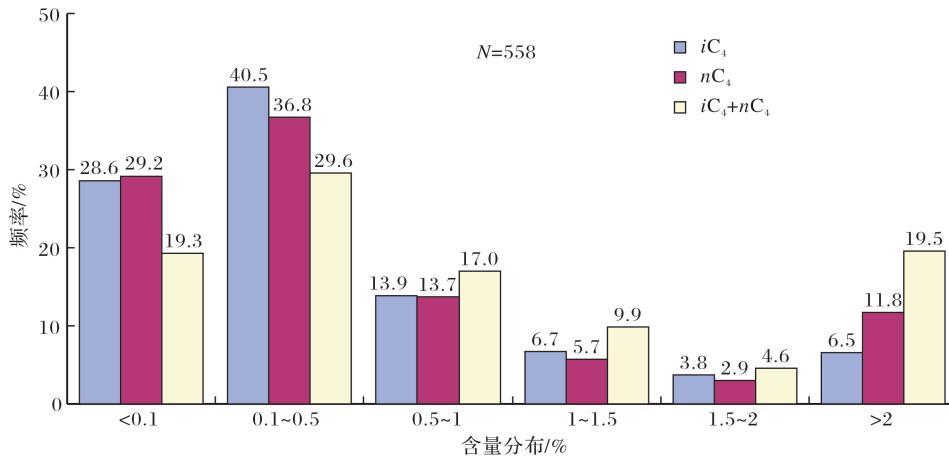


图 1 天然气中异丁烷、正丁烷与总丁烷含量分布特征

Fig.1 The content distribution characteristic of iso-butane,  $n$ -butane and total butane in natural gas

## 2 影响丁烷地球化学特征的主要因素

丁烷与天然气中其他组分一样,其地球化学特征同样受多种因素控制,概括起来可以分为内因与外因两大类<sup>[2,14]</sup>。内因是天然气生成过程中控制天然气地球化学特征的内在因素,主要包括有机质类型、有机质成熟度。外因是天然气生成后影响天然气地球化学特征的外界因素,主要包括生物降解作用、运移作用。本文将在分析这些因素对天然气中丁烷地球化学特征影响的基础上,对丁烷地球化学特征在天然气降解、天然气成熟度、天然气运移、天然气成因等研究中的应用进行探讨。

## 3 丁烷地球化学特征及应用

### 3.1 丁烷判识天然气生物降解

在深部生成的油气运移至浅部或深部油气藏受构造抬升至浅部时,容易遭受微生物降解作用,而使

其组分及碳同位素特征发生显著变化<sup>[7,42]</sup>。在中国鄂尔多斯盆地、吐哈盆地以及国外 Bowen 盆地、Browse 盆地等,都有关于生物降解气的报道<sup>[2,6-9,43-47]</sup>。天然气受到生物降解后,其组分及碳同位素发生变化主要是由于<sup>[42]</sup>:微生物选择性降解天然气中烷烃组分,从而造成被降解烷烃组分含量降低,导致烷烃组分异常;轻碳同位素( $^{12}\text{C}$ )组成的烷烃组分,其分子中碳的键能较由重碳同位素( $^{13}\text{C}$ )组成的分子小,从而导致由 $^{12}\text{C}$  组成的烷烃气分子易被微生物降解,进而使得剩余烷烃气中的 $^{13}\text{C}$  组成的分子相对增多,剩余烷烃气的碳同位素组成变重,而表现为烷烃气碳同位素异常。烷烃气组分含量与碳同位素异常是目前判别天然气是否发生降解及降解强弱程度的最重要指标,但是目前有关天然气中各烷烃组分抗降解能力、遭受微生物氧化难易度的认识还存诸多争议(表 1)。同时除生物降解外,有机质自身差异、运移等也可能导致烷烃气组分与碳同位素异常<sup>[42,43]</sup>。

这给利用烷烃气组分与碳同位素异常判别天然气的生物降解带来困难。

相对于天然气中各烷烃组分抗降解能力的较大争议(表1),学者们对天然气中正丁烷与异丁烷抗降解能力则有较为一致的认识。实验模拟与实例分析都肯定了异丁烷较正丁烷具有更强的抗降解能力、正丁烷较异丁烷更容易遭受生物降解<sup>[7,8,44-47]</sup>。异丁烷与正丁烷抗降解能力的差异,使得发生生物降解天然气的*iC<sub>4</sub>/nC<sub>4</sub>*值大于未发生降解天然气,且降解程度越高天然气*iC<sub>4</sub>/nC<sub>4</sub>*值越大。因此,理论上*iC<sub>4</sub>/nC<sub>4</sub>*值是判识天然气是否生物降解及降解程度高低的有效指标。但是,目前并没有明确的*iC<sub>4</sub>/nC<sub>4</sub>*值判识天然气是否发生生物降解的指标。

为此,笔者通过分析与文献收集<sup>[7,8,15-41]</sup>,共获得了国内外发生生物降解与未发生降解天然气*iC<sub>4</sub>/nC<sub>4</sub>*值数据476件。未发生降解样品数452件,来自中国塔里木盆地、鄂尔多斯盆地、四川盆地、准噶尔盆地等11个盆地与澳大利亚、巴西、加拿大

等地区,包括了不同成因气(生物气、生物—热催化过渡带气、热成因油型气、热成因煤型气)、不同成熟阶段气(未成熟气、成熟气、高成熟气、过成熟)、发生了不同程度迁移气。受微生物降解样品共计24件,来自中国的松辽盆地、吐哈盆地、准噶尔盆地、鄂尔多斯盆地以及国外的澳大利亚、巴西、加拿大。获得的降解气样品数量明显较未降解气样品数量少,一方面是由于国内及国外的天然气均以未降解气为主,降解气比例相对较小,另一方面降解气重烃含量更低,获得正丁烷与异丁烷数据更加困难,所以很多有关细菌降解气研究中没有丁烷数据。

从遭受生物降解与未遭受生物降解天然气的*iC<sub>4</sub>/nC<sub>4</sub>*值分布特征来看(图2):未发生生物降解的各类天然气(包括了不同成因、不同成熟度、不同迁移程度天然气),*iC<sub>4</sub>/nC<sub>4</sub>*值小于3、主体分布在0~2之间;发生生物降解天然气样品*iC<sub>4</sub>/nC<sub>4</sub>*值大于2,普遍大于3。所以,从国内外降解与未发生降解天然气*iC<sub>4</sub>/nC<sub>4</sub>*值分布特征,可以看出*iC<sub>4</sub>/nC<sub>4</sub>*值

表1 天然气中烷烃组分抗降解能力的不同观点

Table 1 Different points about the prior biodegradation of natural alkane gas

观点	代表
甲烷比重烃优先降解	陶小晚等 <sup>[34]</sup> 、陈践发等 <sup>[45]</sup> 、Barker and Fritz 等 <sup>[46]</sup>
重烃比甲烷容易降解,尤其是丙烷更是优先降解	James 等 <sup>[17]</sup> 、Prinzhofe 等 <sup>[21]</sup>
烷烃碳数越小越易发生降解	高岗等 <sup>[44]</sup>
正丁烷比丙烷易降解,丙烷比乙烷易降解	Boreham 等 <sup>[7]</sup> 、王万春等 <sup>[47]</sup>
丙烷、正丁烷比其他烷烃更容易降解	Kinnaman 等 <sup>[48]</sup>

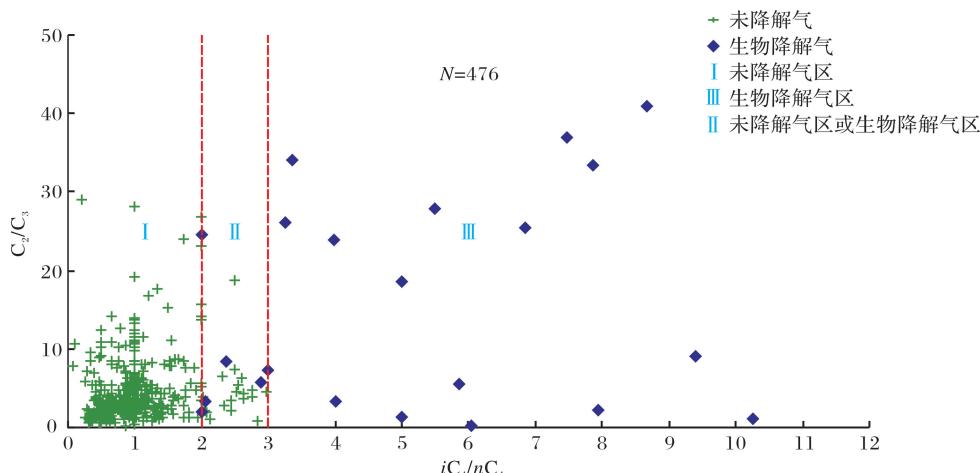


图2 未降解气与生物降解气*iC<sub>4</sub>/nC<sub>4</sub>*值分布特征

Fig.2 The *iC<sub>4</sub>/nC<sub>4</sub>* ratio of biodegraded gas and normal gas

能有效判识天然气是否发生生物降解。生物降解天然气*iC<sub>4</sub>/nC<sub>4</sub>*值大于2、普遍大于3,*iC<sub>4</sub>/nC<sub>4</sub>*值大于

3可以判定天然气为生物降解气。未降解天然气*iC<sub>4</sub>/nC<sub>4</sub>*值小于3,普遍小于2,*iC<sub>4</sub>/nC<sub>4</sub>*值小于2可

以判定天然气为未降解气。

### 3.2 丁烷分析天然气成熟度

在有机质成熟过程中,有机质热演化生成正构烷烃与异构烷烃存在不同的机制,前者主要来自自由基断裂反应、后者主要来自碳阳离子反应。通常,自由基断裂反应在相对高成熟阶段占优势,而碳阳离子反应则在相对低成熟阶段占优势<sup>[9]</sup>。所以,理论上*C<sub>4</sub>*/*nC<sub>4</sub>*值会受到成熟度的影响,使得*C<sub>4</sub>*/*nC<sub>4</sub>*值随成熟度增加而降低。

为了深入认识丁烷与天然气成熟度关系,笔者进一步探讨了不同有机质热模拟过程中*C<sub>4</sub>*/*nC<sub>4</sub>*值的变化特征。根据腐殖型有机质热模拟过程中气态烃产物生成特征<sup>[49]</sup>:在成熟阶段(*R<sub>o</sub>*值为0.87%~1.28%),*C<sub>4</sub>*/*nC<sub>4</sub>*值随成熟度增加而快速降低,在进入高成熟阶段后(*R<sub>o</sub>*值大于1.28%),*C<sub>4</sub>*/*nC<sub>4</sub>*值随成熟度增加而缓慢降低。根据腐泥型有机质热模拟生成气态烃数据<sup>[50~52]</sup>,笔者绘制了不同地区腐泥型有机质的*C<sub>4</sub>*/*nC<sub>4</sub>*与成熟度(*R<sub>o</sub>*)关系(图3),图3清晰地反映出在成熟阶段(*R<sub>o</sub>*值低于1.3%),*C<sub>4</sub>*/*nC<sub>4</sub>*值随成熟度增加而快速降低,在高成熟阶段(*R<sub>o</sub>*值大于1.3%),*C<sub>4</sub>*/*nC<sub>4</sub>*值随成熟度增加而缓慢降低。

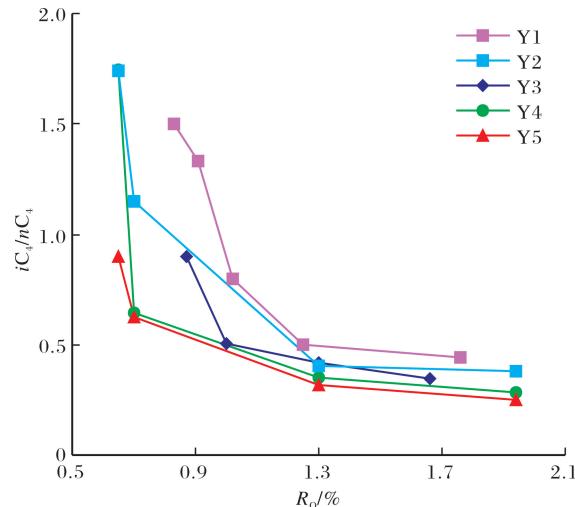


图3 有机成熟度与其生成天然气*C<sub>4</sub>*/*nC<sub>4</sub>*值关系

Fig.3 The relation between organic matter maturity and gas *iC<sub>4</sub>*/*nC<sub>4</sub>* ratio

所以,不论是来自腐泥型有机质还是腐殖型有机质的天然气,天然气中*C<sub>4</sub>*/*nC<sub>4</sub>*值都随成熟度的增加而降低,且在成熟阶段*C<sub>4</sub>*/*nC<sub>4</sub>*值是快速降低,在过成熟阶段*C<sub>4</sub>*/*nC<sub>4</sub>*值则是缓慢降低。所以,根据*C<sub>4</sub>*/*nC<sub>4</sub>*值与天然气成熟度变化的关系,能对同一烃源岩不同阶段生成天然气进行判识,并能定性

确定它们成熟度差异。同时对于同一成因类型天然气,*iC<sub>4</sub>*/*nC<sub>4</sub>*值也能判识其成熟度差异。

本文利用*C<sub>4</sub>*/*nC<sub>4</sub>*值来探讨了川西坳陷上三叠统天然气成熟度差异(图4),为了更好地反映*C<sub>4</sub>*/*nC<sub>4</sub>*值与成熟度关系,选取了另一项成熟度判别指标异庚烷值作为对照。异庚烷值是良好的成熟度判识指标<sup>[53]</sup>,其值随成熟度增加而增加,成熟天然气异庚烷值通常为1~3,高成熟天然气异庚烷值通常为3~8。从川西坳陷上三叠统天然气*C<sub>4</sub>*/*nC<sub>4</sub>*值分布特征来看:异庚烷值小于3的这部分天然气,*C<sub>4</sub>*/*nC<sub>4</sub>*值相对较大,且随着异庚烷值增加(即成熟度增加),*C<sub>4</sub>*/*nC<sub>4</sub>*值迅速降低,根据异庚烷值判识天然气成熟度标准,这部分天然气为成熟气;异庚烷值大于3的这部分天然气,*C<sub>4</sub>*/*nC<sub>4</sub>*值相对较小,随着异庚烷值增加,*C<sub>4</sub>*/*nC<sub>4</sub>*值缓慢降低,根据异庚烷值判识天然气成熟度标准,这部分天然气为高成熟气。显然,川西坳陷上三叠统天然气*C<sub>4</sub>*/*nC<sub>4</sub>*值分布特征,进一步证实了*C<sub>4</sub>*/*nC<sub>4</sub>*值随成熟度变化的阶段性变化规律,同时证明了*C<sub>4</sub>*/*nC<sub>4</sub>*值能有效地判识天然气成熟度及区分不同成熟度天然气,对天然气成熟度研究有帮助。

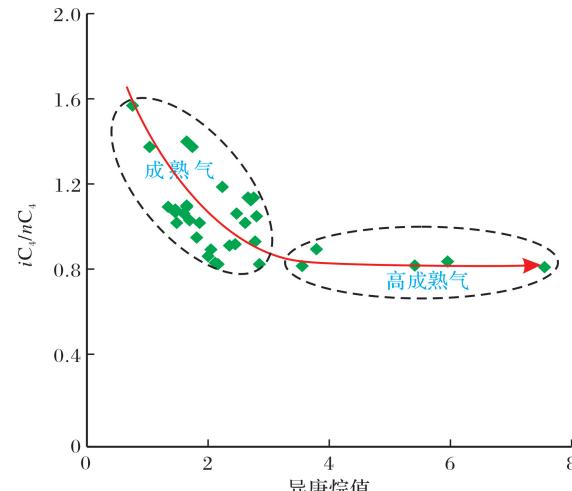


图4 川西坳陷上三叠统天然气*C<sub>4</sub>*/*nC<sub>4</sub>*值与异庚烷值关系

Fig.4 The relation between *iC<sub>4</sub>*/*nC<sub>4</sub>* ratio and isoheptane value of the Upper Triassic natural gas in West Sichuan Depression

### 3.3 丁烷示踪天然气运移

由于正丁烷、异丁烷的分子直径、分子体积、分子形态、分子溶解度、分子极性等均存在一定的差异<sup>[9~11]</sup>。所以,在天然气运移过程中,受运移分异作用影响,天然气可能出现富集异丁烷或富集正丁烷的趋势,即随运移距离增加,天然气中*C<sub>4</sub>*/*nC<sub>4</sub>*值可能逐渐增加或逐渐降低。所以,*C<sub>4</sub>*/*nC<sub>4</sub>*值也被用

来示踪天然气的运移<sup>[10-13]</sup>。

### 3.3.1 天然气运移示踪多解性

对国内外利用  $iC_4/nC_4$  值示踪天然气运移相关研究进行分析,发现  $iC_4/nC_4$  值示踪天然气运移的机理仍存在较大争议:不论是游离相运移为主还是水溶相运移为主的天然气,对其运移过程中  $iC_4/nC_4$  值变化规律都存在逐渐增加<sup>[11,12]</sup> 与逐渐降低<sup>[13]</sup> 2 种截然不同的观点。在实际天然气运移示踪过程中,研究者也选择了不同的示踪机理示踪天然气运移过程<sup>[12,13]</sup>,而这些研究中  $iC_4/nC_4$  值示踪结果与其他地球化学指标示踪结果吻合。所以,不难发现现有研究与应用中  $iC_4/nC_4$  值作为天然气运移指标时表现出多解性。

通过对  $iC_4/nC_4$  值示踪天然气运移相关实例与实验研究的分析,笔者认为造成对天然气运移示踪多解的主要原因是对其示踪机理认识的不足,主要存在以下方面:地层对异丁烷、正丁烷吸附强弱认识不统一,地层对丁烷同分异构体的主要吸附方式(物理吸附还是化学吸附发挥的作用更大)认识不足<sup>[9-13]</sup>;水溶相运移过程中  $iC_4/nC_4$  值变化机制认识不统一<sup>[13,54]</sup>;在致密地层运移中,控制  $iC_4/nC_4$  值变化的主要因素不明确(是丁烷同分异构体分子体积差异、分子结构差异还是分子形态差异)<sup>[54,55]</sup>;在疏松地层运移过程中,  $iC_4/nC_4$  值是否会发生变化,是逐渐增加或是逐渐降低,有不同的认识<sup>[9,10,54,55]</sup>。所以,目前对  $iC_4/nC_4$  值示踪天然气运移机理认识的不足及认识的较大差异,造成了  $iC_4/nC_4$  值示踪天然气运移的多解性。

### 3.3.2 天然气运移示踪有效性

为了进一步论证  $iC_4/nC_4$  值示踪天然气运移的机理及有效性,笔者选取了川西坳陷孝泉—新场气田侏罗系天然气  $iC_4/nC_4$  值进行分析。选取川西坳陷孝泉—新场气田侏罗系天然气来探讨  $iC_4/nC_4$  值示踪天然气运移有效性,主要基于以下几方面考虑:首先,该区侏罗系天然气主要来自上三叠统煤系烃源岩,经垂向运移进入中侏罗统与上侏罗统储集层,天然气运移距离长,运移分异显著,便于探讨天然气运移过程中组分变化;其次,该区侏罗系天然气有相同的气源,内因不会导致侏罗系天然气  $iC_4/nC_4$  值运移方向的差异;再次,该区天然气未遭受生物降解,外因中也只有运移作用控制天然气  $iC_4/nC_4$  值垂向变化,所以该区  $iC_4/nC_4$  值更能反映天然气运移过程;最后,中侏罗统天然气水溶相与游离相都存在,水溶相更占优势,上侏罗统以游离相运移为

主<sup>[53,56]</sup>,这为探讨不同运移相态下,  $iC_4/nC_4$  值示踪天然气运移规律创造了条件。

从川西坳陷孝泉—新场气田侏罗系天然气的  $iC_4/nC_4$  值来看(图 5),不论是中侏罗统还是上侏罗统,天然气  $iC_4/nC_4$  值随深度均没有较明显的变化规律,  $iC_4/nC_4$  值并没有反映出明显的天然气运移特征。同时,笔者对该气田侏罗系天然气中甲烷含量随深度特征进行了分析(图 6),不论是在中侏罗统还是上侏罗统、不论是在水溶相还是游离相运移过程中,甲烷含量都有效地反映了天然气垂向向上

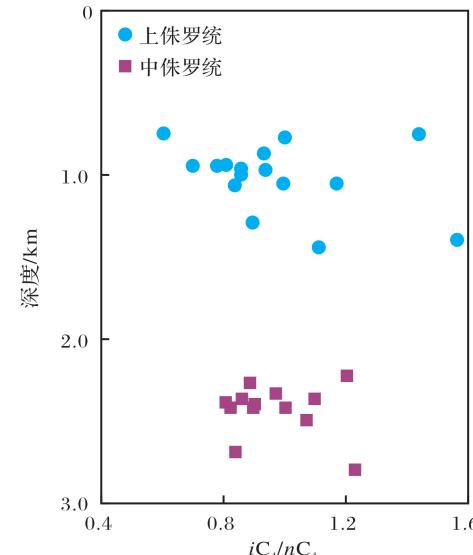


图 5 孝泉—新场气田侏罗系气天然气  $iC_4/nC_4$  值特征

Fig.5 The  $iC_4/nC_4$  ratio of Jurassic natural gas in Xiaoquan-Xinchang Gasfield

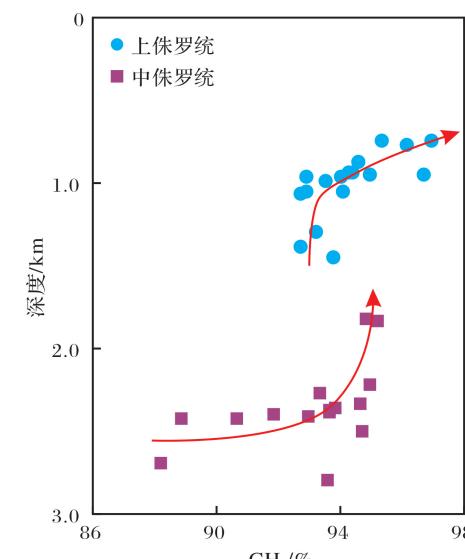


图 6 孝泉—新场气田侏罗系气天然气  $CH_4$  含量特征

Fig.6 The  $CH_4$  content of Jurassic natural gas in Xiaoquan-Xinchang Gasfield

的运移特征。显然,在研究区  $iC_4/nC_4$  值未能有效示踪天然气运移。同样,在白云凹陷天然气运移示踪过程中,  $iC_4/nC_4$  值示踪效果远不如其他地球化学指标,  $iC_4/nC_4$  值在部分层段也未能有效示踪天然气运移过程<sup>[57]</sup>。

所以,就目前来看,  $iC_4/nC_4$  值示踪天然气运移过程仍存在较多争议,其示踪天然气运移有效性不如其他示踪指标。选择其作为天然气运移示踪指标时应结合其他指标辅助,慎重判断。

### 3.4 丁烷分析天然气成因

生烃热模拟实验证实,  $iC_4/nC_4$  值与烃源岩母质类型密切相关<sup>[49-51]</sup>:腐泥型有机质生成的油型气  $iC_4/nC_4$  值通常较低,腐殖型有机质生成的煤型气  $iC_4/nC_4$  值通常较高。所以,有学者提出利用  $iC_4/nC_4$  值来判别油型气与煤型气,主要有以下 3 种观点:张厚福等<sup>[4]</sup>认为煤型气  $iC_4/nC_4$  值大于 0.8,油型气  $iC_4/nC_4$  值小于 0.85;王世谦等<sup>[5]</sup>认为煤型气  $iC_4/nC_4$  值大于 1.0,油型气  $iC_4/nC_4$  值小于 1.0;苗忠英等<sup>[6]</sup>认为煤型气  $iC_4/nC_4$  值大于 0.8,油型气  $iC_4/nC_4$  值小于 0.8。

为进一步明确  $iC_4/nC_4$  值判识天然气成因类型指标及其有效性,本文以四川盆地(川西、川中)上三叠统与下侏罗统天然气、鄂尔多斯盆地(苏里格气田)二叠系天然气、塔里木盆地(塔中)奥陶系天然气为研究对象,来探讨  $iC_4/nC_4$  值与天然气成因类型关系。其中四川盆地天然气样品以自生自储为主,鄂尔多斯盆地与塔里木盆地天然气样品的储集层与烃源层临近,即所选取天然气样品  $iC_4/nC_4$  值受运移分异作用影响较小。同时,这些样品均未发生生物降解,即这些样品  $iC_4/nC_4$  值受外因影响较小,天然气  $iC_4/nC_4$  值主要受内因控制。这些天然气样品包括了成熟、高成熟、过成熟天然气,便于考虑  $iC_4/nC_4$  值判别天然气成因的有效性。从这些样品的  $iC_4/nC_4$  值与  $\delta^{13}C_2$  值分布特征来看(图 7),数据较为集中的分布在  $\delta^{13}C_2$  值小于  $-28\text{‰}$ 、 $iC_4/nC_4$  值小于 0.8 的左上角区域与  $\delta^{13}C_2$  值大于  $-28\text{‰}$ 、 $iC_4/nC_4$  值大于 0.8 右下角区域。 $\delta^{13}C_2$  值是常用的天然气成因判识指标<sup>[1-3]</sup>,煤型气  $\delta^{13}C_2$  值通常大于  $-28\text{‰}$ ,而油型气  $\delta^{13}C_2$  值通常小于  $-28\text{‰}$ 。依据  $\delta^{13}C_2$  值判识天然气成因类型:左上角区域天然气为油型气,其  $iC_4/nC_4$  值小于 0.8;右下角区域天然气为煤型气,其  $iC_4/nC_4$  值大于 0.8。显然  $iC_4/nC_4$  值

能有效判识受外因影响较小的天然气的成因类型,其判识标准为:油型气  $iC_4/nC_4$  值小于 0.8,煤型气  $iC_4/nC_4$  值大于 0.8。

$iC_4/nC_4$  值除受内因控制外,同时也受外因控制,外因可能改变天然气中  $iC_4/nC_4$  值,从而使得天然气中  $iC_4/nC_4$  值不能有效反映其成因信息。例如,松辽盆地未降解油型气  $iC_4/nC_4$  值小于 0.8,而发生降解油型气  $iC_4/nC_4$  值最高值接近 9<sup>[19]</sup>。

同时,对这些受外因影响较小的天然气丁烷同位素特征进行了研究(图 8)。根据它们的  $\delta^{13}C_4$  值

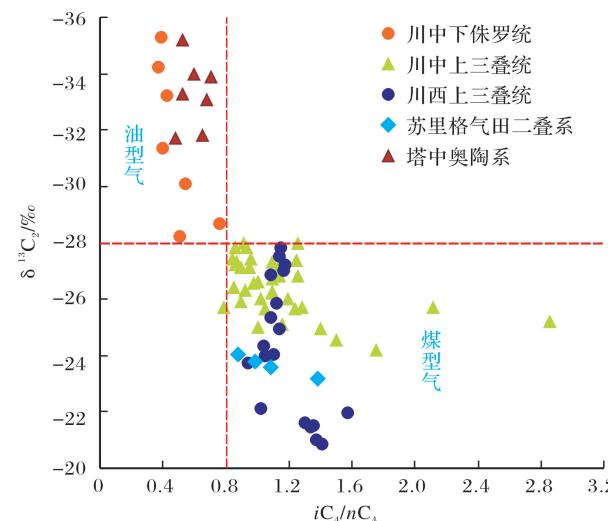


图 7  $iC_4/nC_4$  值与  $\delta^{13}C_2$  值关系

Fig.7 The relation between  $iC_4/nC_4$  ratio and  $\delta^{13}C_2$  value

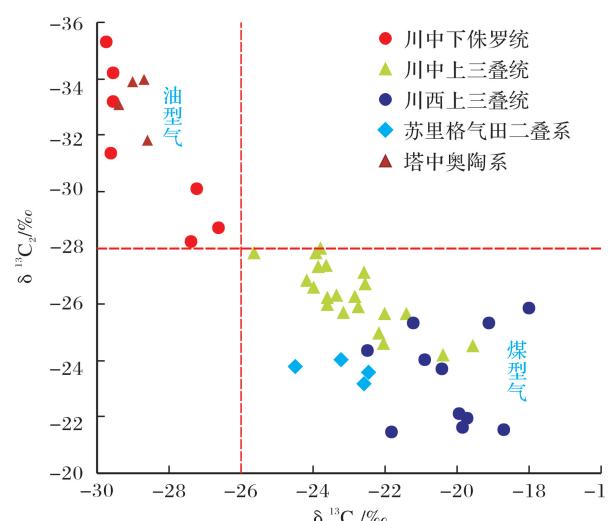


图 8  $\delta^{13}C_4$  值与  $\delta^{13}C_2$  值关系

Fig.8 The relation between  $\delta^{13}C_4$  value and  $\delta^{13}C_2$  value

与  $\delta^{13}C_2$  值分布特征,可以发现油型气的  $\delta^{13}C_4$  值明显小于煤型气,说明有机质类型同样影响丁烷同位素,腐泥型有机质生成天然气  $\delta^{13}C_4$  值较腐殖型低。

同时还可以发现,  $\delta^{13}\text{C}_4$  值也能有效判别油型气与煤型气: 油型气  $\delta^{13}\text{C}_4$  值小于  $-26\text{\textperthousand}$ , 煤型气  $\delta^{13}\text{C}_4$  值大于  $-26\text{\textperthousand}$ 。

丁烷遭受生物降解, 其碳同位素必然增加, 所以遭受过生物降解油型气  $\delta^{13}\text{C}_4$  值则有可能超过  $-26\text{\textperthousand}$ 。运移过程中的同位素分馏, 可能使得丁烷同位素组成变轻, 造成煤型气  $\delta^{13}\text{C}_4$  值低于  $-26\text{\textperthousand}$ <sup>[58]</sup>。

所以, 对受外因影响较小天然气,  $i\text{C}_4/n\text{C}_4$  值、 $\delta^{13}\text{C}_4$  值都能有效判识其成因类型, 对于受外因影响较大天然气,  $i\text{C}_4/n\text{C}_4$  值、 $\delta^{13}\text{C}_4$  值容易受到外因影响发生较大变化, 而导致  $i\text{C}_4/n\text{C}_4$  值、 $\delta^{13}\text{C}_4$  值不能有效判识天然气的成因。

## 4 结论

(1) 天然气中丁烷含量较低, 异丁烷、正丁烷含量普遍不足 1%。

(2) 异丁烷抗降解能力大于正丁烷, 所以生物降解会使得天然气中  $i\text{C}_4/n\text{C}_4$  值增大, 降解作用越强烈,  $i\text{C}_4/n\text{C}_4$  值越高。 $i\text{C}_4/n\text{C}_4$  值能有效判识天然气是否发生生物降解: 生物降解天然气  $i\text{C}_4/n\text{C}_4$  值大于 2、普遍大于 3,  $i\text{C}_4/n\text{C}_4$  值大于 3 可以判定天然气发生生物降解, 未降解天然气  $i\text{C}_4/n\text{C}_4$  值小于 3、普遍小于 2,  $i\text{C}_4/n\text{C}_4$  值小于 2 可以判定天然气未发生生物降解。

(3)  $i\text{C}_4/n\text{C}_4$  值随成熟度增加而降低, 且在成熟阶段快速降低、进入高成熟阶段后缓慢降低。 $i\text{C}_4/n\text{C}_4$  值能有效判识天然气成熟度差异。

(4) 目前对  $i\text{C}_4/n\text{C}_4$  值示踪天然气运移机理认识不够深入, 对其示踪机理存在较多争议, 造成了  $i\text{C}_4/n\text{C}_4$  值示踪天然气运移的多解性。 $i\text{C}_4/n\text{C}_4$  值示踪天然气运移有效性明显不如其他指标, 选择其示踪天然气运移应慎重。

(5) 腐殖型有机质生成天然气  $i\text{C}_4/n\text{C}_4$  值与  $\delta^{13}\text{C}_4$  值均较腐泥型有机质生成天然气高。受外因影响较小的天然气,  $i\text{C}_4/n\text{C}_4$  值与  $\delta^{13}\text{C}_4$  值均能有效判识其成因: 油型气  $i\text{C}_4/n\text{C}_4$  值小于 0.8, 煤型气  $i\text{C}_4/n\text{C}_4$  值大于 0.8; 油型气  $\delta^{13}\text{C}_4$  值小于  $-26\text{\textperthousand}$ , 煤型气  $i\text{C}_4/n\text{C}_4$  值大于  $-26\text{\textperthousand}$ 。受外因影响较大天然气,  $i\text{C}_4/n\text{C}_4$  值不能有效反映其成因类型。

## 参考文献(References)

[1] Dai Jinxing.Significance of the study on carbon isotopes of alkanes gases[J].Natural Gas Industry,2011,31(12):1-6.[戴金星.天然气中烷烃气碳同位素研究的意义[J].天然气工业,2011,31(12):1-6.]

- 星.天然气中烷烃气碳同位素研究的意义[J].天然气工业,2011,31(12):1-6.]
- [2] Dai Jinxing,Pei Xigu,Qi Houfa.Geology of Natural Gas in China[M].Beijing:Petroleum Industry Press,1992.[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,1992.]
- [3] Liu Wenhui,Xu Yonghang.Genetic indicators for natural gases[J].Acta Sedimentologica Sinica,1996,14(1):110-115.[刘文汇,徐永昌.天然气成因类型及判别标志[J].沉积学报,1996,14(1):110-115.]
- [4] Zhang Houfu,Lv Fuliang.Genetic indicators for Natural Gas (taking Bohaiwan basin as an example)[C]// Geological Research Papers on the Natural Gas by Editorial Board.The Proceedings of Studying Natural Gas Geology.Beijing:Petroleum Industry Press,1989:90-100.[张厚福,吕福亮.天然气成因类型及其识别标志(以渤海湾盆地为例)[C]//天然气地质研究论文集编委会编.天然气地质研究论文集.北京:石油工业出版社,1989:90-100.]
- [5] Wang Shiqian.Geochemical characteristics of Jurassic-Sinian gas in Sichuan Basin[J].Natural Gas Industry,1994,14(6):1-5.[王世谦.四川盆地侏罗系-震旦系天然气的地球化学特征[J].天然气工业,1994,14(6):1-5.]
- [6] Miao Zhongying,Chen Jianfa,Guo Jianjun,*et al.*Geochemical characteristics of butane gas in Tarim Basin[J].Journal of China University of Mining and Technology,2011,40(4):592-597.[苗忠英,陈践发,郭建军,等.塔里木盆地天然气中丁烷的地球化学特征[J].中国矿业大学学报,2011,40(4):592-597.]
- [7] Boreham C J,Edwards D S.Abundance and carbon isotopic composition of neo-pentane in Australian natural gases[J].Organic Geochemistry,2008,39(5):550-566
- [8] Katza B J,Narimanov A,Huseinzadeh R.Significance of microbial processes in gases of the South Caspian basin[J].Marine and Petroleum Geology,2002,19(6):783-796.
- [9] Li Guangzhi,Wu Xianghua.The petroleum geological significance of somerization rates  $\varphi i\text{C}_4/\varphi n\text{C}_4$  and  $\varphi i\text{C}_5/\varphi n\text{C}_5$  [J].Geophysical & Geochemical Exploration,2002,26(2):135-139.[李广之,吴向华.异构比  $\varphi i\text{C}_4/\varphi n\text{C}_4$  和  $\varphi i\text{C}_5/\varphi n\text{C}_5$  的石油地质意义[J].物探与化探,2002,26(2):135-139.]
- [10] Lu Jialan,Fu Jiamo,Zhang Huiyi,*et al.*Study on simulation of natural gas migration in different conditions[J].Oil & Gas Geology,1991,12(2):153-160.[卢家烂,傅家摸,张惠之,等.不同条件下天然气运移影响的模拟实验研究[J].石油与天然气地质,1991,12(2):153-160.]
- [11] Chen Anding,Li Jianfeng.Study on geochemical index during natural gas migration[J].Natural Gas Geoscience,1994,24(5):38-67.[陈安定,李剑锋.天然气运移的地球化学指标研究[J].天然气地球科学,1994,24(5):38-67.]
- [12] Fu Jiamu,Liu Dehan.The Migration,Eservoir Conditions and Sealing Condition of Natural Gas[M].Beijing:Science Press,1992:80-85.[傅家摸,刘德汉.天然气运移、储集及封盖条件[M].北京:科学出版社,1992:80-85.]

- [13] Wang Tingdong, Yang Yuancong. Geological chromatograph and natural gas migration in Upper Triassic in the central part of Sichuan[J]. Natural Gas Industry, 1986, 6(1): 15-20. [王廷栋, 杨远聪. 地质色层作用与川中上三叠统天然气的运移[J]. 天然气工业, 1986, 6(1): 15-20.]
- [14] Wang Peng, Liu Sibing, Shen Zhongmin, et al. Mechanism and effectiveness of geochemical index trace natural gas migration: A case study of Jurassic natural gas in western Sichuan Depression[J]. Natural Gas Geoscience, 2015, 26(6): 1147-1155. [王鹏, 刘四兵, 沈忠民, 等. 地球化学指标示踪天然气运移机理及有效性分析——以川西坳陷侏罗系天然气为例[J]. 天然气地球科学, 2015, 26(6): 1147-1155.]
- [15] Hu Anping, Li Jian, Zhang Wenzheng, et al. Chemical characteristics and origin of gases from the Upper, Lower Paleozoic and the Mesozoic reservoirs in the Ordos Basin, China[J]. Science in China: Series D, 2007, 37(supplement2): 157-166. [胡安平, 李剑, 张文正, 等. 鄂尔多斯盆地上、下古生界和中生界天然气地球化学特征及成因类型对比[J]. 中国科学:D辑, 2007, 37(增刊2): 157-166.]
- [16] Huang Futang. Geochemical characteristics of natural gas in northern Songliao Basin[J]. Natural Gas Geoscience, 1992, 3(3): 15-19. [黄福堂. 松辽盆地北部不同成因类型天然气地球化学特征[J]. 天然气地球科学, 1992, 3(3): 15-19.]
- [17] James A T, Burns B J. Microbial alteration of subsurface natural gas accumulations[J]. The American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 1984, 68(8): 957-960.
- [18] Zhao Hongjing. The Origin of Gas in Taihei Depression Tu-pan-Hami Basin and Gas-Source Correlation[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2013: 115-123. [赵红静. 吐哈盆地台北凹陷天然气成因及气源对比[M]. 北京: 石油工业出版社, 2013: 115-123.]
- [19] Sun Hao, Zhang Min, Li Sumei. Geochemical characteristics and genetic analysis of shallow-buried natural gas in south Songliao Basin[J]. Geoscience, 2013, 27(5): 1173-1179. [孙浩, 张敏, 李素梅. 松辽盆地南部浅层天然气地球化学特征及其成因分析[J]. 现代地质, 2013, 27(5): 1173-1179.]
- [20] Gao Yuan, Wang Yongli, Zheng Guodong. Geochemical characteristics of natural gas from Dushanzi mud volcano in Junggar Basin, Xinjiang[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2012, 33(6): 989-994. [高苑, 王永莉, 郑国东, 等. 新疆准噶尔盆地独山子泥火山天然气地球化学特征[J]. 地球学报, 2012, 33(6): 989-994.]
- [21] Prinzhofner A, Santos Neto E V, Battani Anne. Coupled use of carbon isotopes and noble gas isotopes in the Potiguar Basin (Brazil): Fluids migration and mantle influence[J]. Marine and Petroleum Geology, 2010, 27(6): 1273-1284.
- [22] Li Meijun, Wang Tieguan, Liu Ju, et al. Genesis source of natural gas in the Fushan Sag, Beibuwan Basin[J]. Natural Gas Geoscience, 2007, 18(2): 260-265. [李美俊, 王铁冠, 刘菊, 等. 北部湾盆地福山凹陷天然气成因与来源[J]. 天然气地球科学, 2007, 18(2): 260-265.]
- [23] Lin Liangbiao, Lin Hongbin, Hou Mingcai, et al. Geochemistry and accumulation of the Upper Palaeozoic natural gas in the Sulige Gasfield, Ordos Basin[J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 2009, 29(2): 77-82. [林良彪, 蔡宏斌, 侯明才, 等. 鄂尔多斯盆地苏里格气田上古生界天然气地球化学及成藏特征[J]. 沉积与特提斯地质, 2009, 29(2): 77-82.]
- [24] Qian Zhihao, Chen Zhengfu. The origin of natural gas in the northern Tarim Basin[J]. Petroleum Geology & Experiment, 1992, 14(3): 217-226. [钱志浩, 陈正辅. 塔里木盆地北部天然气成因类型研究[J]. 石油实验地质, 1992, 14(3): 217-226.]
- [25] Wang Qiang. Geochemical Characteristics of Natural Gas of  $T_{3-x}x_2$  Gas Reservoirs in Bimamiao, Qiongxi and Pingluoba of West Sichuan[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2006. [王强. 川西白马庙—邛西—平落坝地区须二段天然气成藏地球化学研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2006.]
- [26] Liu Dawei. The Comparative Analysis of the Hydrocarbon Generation Kinetics Characteristics of Marine Carbonate Rocks and Marine Mudstone[D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2012. [刘大为. 海相碳酸盐岩和泥岩生烃动力学特征对比分析[D]. 大庆: 东北石油大学, 2012.]
- [27] Jia Cunshan. Studies on Origins and Migration Direction of Petroleum in Shaya Uplift of Tarim Basin[D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2012. [贾存善. 塔里木盆地沙雅隆起油气成因及运移方向研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2012.]
- [28] Yu Yong. Origin of Natural Gas and Natural Gas Accumulation from Middle-shallow Layer in South Songzhan[D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2010. [于勇. 松辽盆地宋站南地区中浅层天然气来源与成藏条件[D]. 大庆: 东北石油大学, 2010.]
- [29] Shi Yingmin. Volcano Edifices and Gas Pool Formation in Changling Faulted Depression, Songliao Basin, China[D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2011. [时应敏. 松辽盆地长岭断陷火山机构及天然气成藏特征研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2011.]
- [30] Zhao Jie. Study on Natural Gas Origin and Effective Source Rock of Nanpu Depression[D]. Beijing: China University of Petroleum, 2011. [赵杰. 南堡凹陷天然气成因及有效烃源岩研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2011.]
- [31] Wen Nuan. Signature of Volcanic Reservoirs of Xujiawezhi Fault Depression, North Songliao Basin, NE China [D]. Changchun: Jilin University, 2004. [温暖. 徐家围子断陷火山岩天然气藏研究[D]. 长春: 吉林大学, 2004.]
- [32] Kotarba M J, Nagao K. Composition and origin of natural gases accumulated in the Polish and Ukrainian parts of the Carpathian region: Gaseous hydrocarbons, noble gases, carbon dioxide and nitrogen[J]. Chemical Geology, 2008, 255 (3-4): 426-438.
- [33] Cai C F, Hu G Y, He H, et al. Geochemical characteristics and origin of natural gas and thermochemical sulphate reduction in Ordovician carbonates in the Ordos Basin, China[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2005, 48(3): 209-226.
- [34] Tao Xiaowan, Li ming, Zhang Xinxin, et al. Influence of mi-

- crobial oxidation on  $\delta^{13}\text{C}$  values of hydrocarbon gases[J]. Petroleum Exploration and Development, 2014, 19(3): 41-49. [陶小晚,李明,张欣欣,等.微生物氧化作用对有机烷烃气碳同位素的影响[J].石油勘探与开发,2014,19(3):41-49.]
- [35] Guo Jianjun, Chen Jianfa, Zhu Lei, et al. Geochemical characteristics and genesis of the natural gas in the Tazhong Uplift, the Tarim Basin[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2007, 29(6): 577-582. [郭建军,陈践发,朱雷,等.塔里木盆地塔中天然气的地球化学特征及其成因[J].石油实验地质,2007,29(6):577-582.]
- [36] Qin Shengfei, Li Xianqi, Xiao Zhongyao, et al. Geochemistry, origin and distribution of natural gases in Tarim Basin, NW China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2005, 32(4): 70-78. [秦胜飞,李先奇,肖中尧,等.塔里木盆地天然气地球化学及成因与分布特征[J].石油勘探与开发,2005,32(4):70-78.]
- [37] Xu Yongchang, Shen Ping, Zheng Jianjin, et al. Geochemical characteristics of lower mature natural gas in Small and Medium basin of Yunan[J]. Chinese Science Bulletin, 1999, 44(8): 887-889. [徐永昌,沈平,郑建京,等.云南中、小盆地低演化天然气地球化学特征[J].科学通报,1999,44(8):887-889.]
- [38] Sun Ping'an, Wang Xulong, Tang Yong, et al. Geochemical constraints on the multiple origins of shallow-buried natural gases in the Junggar Basin[J]. Geochimica, 2012, 41(2): 109-121. [孙平安,王绪龙,唐勇,等.准噶尔盆地浅层天然气多种成因地球化学研究[J].地球化学,2012,41(2):109-121.]
- [39] Guo Yingqiang. Characteristics and genetic types of oil-gas of Chaiwopu Depression in Xinjiang[J]. Xinjiang Geology, 1997, 15(1): 59-68. [郭英强.新疆柴窝堡凹陷油气特征及成因类型探讨[J].新疆地质,1997,15(1):59-68.]
- [40] Zhang Xiaobao, Hu Yong, Ma Liyuan, et al. The gas carbon isotope characteristics, causes and distribution in western Qaidam Basin Tertiary salt lake[J]. Science in China: Series D, 2002, 32(7): 598-608. [张晓宝,胡勇,马立元,等.柴达木盆地西部第三系盐湖相天然气碳同位素特征、成因与分布[J].中国科学:D辑,2002,32(7):598-608.]
- [41] Miao Z Y, Chen J F, Wang J, et al. Application of butane geochemistry of natural gas in hydrocarbon exploration[J]. Petroleum Science, 2012, 9(4): 455-462.
- [42] Song Yan. Main factors affecting the changes in compositions of natural gas[J]. Petroleum Exploration and Development, 1991, 18(2): 42-49. [宋岩.影响天然气组分变化的主要因素[J].石油勘探与开发,1991,18(2):42-49.]
- [43] Dai Jinxing, Xia Xinyu, Qin Shengfei, et al. Causation of partly reversed orders of  $\delta^{13}\text{C}$  in biogenic alkane gas in China[J]. Oil and Gas Geology, 2003, 24(1): 1-6. [戴金星,夏新宇,秦胜飞,等.中国有机烷烃气碳同位素系列倒转的成因[J].石油与天然气地质,2003,24(1):1-6.]
- [44] Gao Gang, Huang Zhilong, Liang Hao, et al. Analysis on selectivity biodegradation of natural gas in Yanmuxi Oilfield of Tuha Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2008, 29(4): 494-498. [高岗,黄志龙,梁浩,等.吐哈盆地雁木西油田天然气的选择性生物降解作用[J].石油学报,2008,29(4):494-498.]
- [45] 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.]
- [46] Barker J F, Fritz P. Carbon isotope fractionation during microbial methane oxidation[J]. Nature, 1981, 293(5830): 289-291.
- [47] Wang Wanchun, Li Nengshu, Liu Wenhui, et al. Simulating test of microbial degradation of natural gas[J]. Natural Gas Industry, 2008, 28(11): 34-37. [王万春,李能树,刘文汇,等.微生物降解天然气模拟试验[J].天然气工业,2008,28(11):34-37.]
- [48] Kinnaman F S, Valentine D L, Tyler S C. Carbon and hydrogen isotope fractionation associated with the aerobic microbial oxidation of methane, ethane, propane and butane[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71(2): 271-283.
- [49] Gao Gang, Gang Wenzhe, Hao Shisheng, et al. The evolution characteristics of gaseous products of humic coal and its geological significance[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1998, 16(2): 30-33. [高岗,刚文哲,郝石生,等.腐殖煤气态产物演化特征的模拟实验研究[J].沉积学报,1998,16(2):30-33.]
- [50] Chen Qin, Lei Xumei, Zhang Yuancheng, et al. A pyrolysis experiment of organic matter with a program of slowly rising temperature[J]. Journal of Jianghan Petroleum Institute, 1997, 19(4): 29-34. [陈沁,雷绪梅,张远成.有机质加压慢速程序升温条件下的生气模拟实验[J].江汉石油学院学报,1997, 19(4):29-34.]
- [51] Wang Zhaoyun, Cheng Keming, Zhang Bosheng, et al. The study on the characteristics and evolution regularity of product of gas under pyrolysis simulation experiments[J]. Petroleum Exploration and Development, 1995, 22(3): 36-40. [王兆云,程克明,张柏生.加水热模拟实验气态产物特征及演化规律研究[J].石油勘探与开发,1995,22(3):36-40.]
- [52] Yuan Dongshan, Zhang Zhihuan, Zeng Yangtao, et al. Evolution characteristics of gaseous hydrocarbon during thermal simulation of deep source rocks[J]. Natural Gas Geoscience, 2006, 17(6): 833-836. [袁东山,张枝焕,曾艳涛,等.深层烃源岩热模拟过程中气态烃产物变化特征[J].天然气地球科学,2006,17(6):833-836.]
- [53] Shen Zhongmin, Wang Peng, Liu Sibing, et al. Geochemical characteristics of light hydrocarbon in natural gas of west Sichuan Depression, China[J]. Journal of Chengdu University of Technology: Science & Technology Edition, 2011, 38(5): 500-506. [沈忠民,王鹏,刘四兵,等.川西坳陷中段天然气轻烃地球化学特征[J].成都理工大学学报:自然科学版,2011,38(5):500-506.]
- [54] Liu Zhaolu, Li Jian, Fang Jiahu, et al. Experimental investigation on physical simulation of gas dissolved in water during migration[J]. Natural Gas Geoscience, 2004, 15(1): 32-36. [刘朝露,李剑,方家虎,等.水溶气运移成藏物理模拟实验技术[J].天然气地球科学,2004,15(1):32-36.]
- [55] Shi Ji'an, Sun Xiujian, Wang Jinpeng, et al. Physical simula-

- ting experiment of natural gas migration and its characteristics of composition differentiation and carbon isotope fractionation[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2005, 27 (3): 293-298.[史基安,孙秀建,王金鹏,等.天然气运移物理模拟实验及其组分分异与碳同位素分馏特征[J].石油实验地质,2005,27(3):293-298.]
- [56] Xu Guosheng, Liu Shugen, Li Guorong, et al. Phase state evolution in the cross formation flow of natural gas in the west Sichuan Foreland Basin, China[J]. Journal of Chengdu University of Technology, 2001, 28(4): 383-389.[徐国盛,刘树根,李国蓉,等.川西前陆盆地碎屑岩天然气跨层运移过程中的相态演变[J].成都理工大学学报,2001,28(4):383-389.]
- [57] Hou Dujie, Pang Xiong, Xiao Jianxin, et al. The geological and geochemical evidence on the identification of natural gas migration through fault system, Baiyun Sag, Pearl River Mouth Basin, China[J]. Earth Science Frontiers, 2008, 15(4): 81-87.[侯读杰,庞雄,肖建新,等.白云凹陷断裂作为天然气运移通道的地质—地球化学证据[J].地学前缘,2008,15(4): 81-87.]
- [58] Fu Ning, Li Youchuan, Liu Dong, et al. Geochemical characteristics of natural gas migration in Pinghu Gasfield, East China Sea[J]. Petroleum Exploration and Development, 2005, 32 (5): 34-37.[傅宁,李友川,刘东.东海平湖气田天然气运移地球化学特征[J].石油勘探与开发,2005,32(5):34-37.]

## The geochemical characteristics of butane and its application

Wang Peng<sup>1</sup>, Shen Zhong-min<sup>2</sup>, He Chong-kang<sup>3</sup>, Wang Jun-ze<sup>3</sup>, Huang Fei<sup>1</sup>, Pan Shu-lin<sup>1</sup>, Yin Shuai<sup>4</sup>

(1. College of Mining and Safety Engineering, Yibin University, Yibin 644000, China;

2. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploration,

Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China;

3. Changqing Oilfield Company, PetroChina, Xi'an 710000, China;

4. School of Energy Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Based on comprehensive analysis of internal factors (i.e., organic matter type and organic matter maturity) and external factor (i.e., biodegradation and migration) on characteristics of butane, the application of geochemical characteristics of butane was studied. The paper cleared the effects of internal factors on characteristics of butane. The coal type gas derived from humic organic matters, which had the higher  $i\text{C}_4/n\text{C}_4$  ratio and  $\delta^{13}\text{C}_4$  value than the oil type gas from sapropellic organic matters. The  $i\text{C}_4/n\text{C}_4$  ratio decreased with the increase of maturity, and it decreased quickly at the mature stage and slowly at the high-mature stage. The  $i\text{C}_4/n\text{C}_4$  ratio would increase as the biodegradation increases, and the stronger the biodegradation, the higher the  $i\text{C}_4/n\text{C}_4$  ratio. Whether the migration would affect the  $i\text{C}_4/n\text{C}_4$  ratio and how it affects, both are uncertain. It is found that the butane can provide information about the biodegradation, genesis and maturity of natural gas. The  $i\text{C}_4/n\text{C}_4$  ratio can be used to effectively determine the gas is biodegraded or normal. The  $i\text{C}_4/n\text{C}_4$  ratios of biodegraded gas were higher than 2 and most of them were higher than 3. If the  $i\text{C}_4/n\text{C}_4$  ratio is higher than 3, the natural gas is biodegraded gas. The  $i\text{C}_4/n\text{C}_4$  ratios of normal gas were lower than 3 and most of them were lower than 3, if the  $i\text{C}_4/n\text{C}_4$  ratio is lower than 2, the natural gas is normal gas. For the gas suffered less influence by external factor, the oil type which has  $i\text{C}_4/n\text{C}_4$  ratios lower than 0.8 and  $\delta^{13}\text{C}_4$  value lower than  $-26\text{\textperthousand}$ , the coal type gas which has  $i\text{C}_4/n\text{C}_4$  ratios higher than 0.8 and  $\delta^{13}\text{C}_4$  value higher than  $-26\text{\textperthousand}$ . The  $i\text{C}_4/n\text{C}_4$  ratios can help analyze the maturity of natural gas. For the  $i\text{C}_4/n\text{C}_4$  as trace index, there are still more controversial and poor effectiveness, and should be carefully to choose it for tracing migration.

**Key words:** Geochemical characteristics of butane;  $i\text{C}_4/n\text{C}_4$ ; Biodegradation; Trace migration; Natural gas origin