

气田水对甲烷氢同位素分馏作用

秦胜飞,周国晓

(中国石油勘探开发研究院,北京 100083)

摘要:水对甲烷碳同位素有明显的分馏作用,但对甲烷氢同位素是否也有分馏作用目前还未见报道。采用自然脱气和真空水浴加热脱气的方法对四川盆地安岳大气田龙王庙组气藏中的气田水进行分步脱气,开展水溶气与游离气中甲烷氢同位素对比研究。发现气田水中脱出的甲烷氢同位素值比游离气的明显偏高。分步脱气研究表明,先后脱出的甲烷氢同位素有依次增高的趋势,说明气田水对甲烷氢同位素组成有明显的分馏作用。由此推断,在气藏形成过程中如果经历了大幅度的构造抬升,就会有较多的天然气从水中释放出来混入到游离气中,会使气藏中的甲烷氢同位素值增高。

关键词:气田水;水溶气;甲烷;氢同位素;分馏

中图分类号:TE122.1⁺13

文献标志码:A

文章编号:1672-1926(2018)03-0311-06

引用格式:Qin Shengfei,Zhou Guoxiao.The effect of gas field water on hydrogen isotope fractionation of methane[J].Natural Gas Geoscience,2018,29(3):311-316.[秦胜飞,周国晓.气田水对甲烷氢同位素分馏作用[J].天然气地球科学,2018,29(3):311-316.]

0 引言

水溶气是重要的非常规资源,其资源量是常规天然气的100倍^[1]。近半个世纪人们对常规天然气地球化学特征及其鉴别研究得比较深入,近年来开始对煤层气、页岩气等非常规天然气也加大了研究和开发力度,但对水溶气地球化学方面的研究开展得却很少。

几年前,笔者开始对水溶气中甲烷碳同位素进行了研究,发现水对甲烷碳同位素组成有明显的分馏作用^[2]。随着分析仪器和测试技术的发展,天然气氢同位素的研究逐渐兴起,在中国的主要含油气盆地,诸如塔里木盆地、鄂尔多斯盆地、四川盆地等,进行了大量的研究工作^[3-8],包括页岩气^[9]。国外学者^[10-13]也开展了许多类似的工作。但气田水中溶解的甲烷氢同位素研究还未见报道,水对甲烷氢同位素是否同样也有分馏作用?分馏趋势如何?这些问题尚未有人给出答案。

另外,在气藏形成并最终定型过程中,如果地层发生较大幅度的抬升,水溶气释放出的天然气较多,混入到游离气藏中对甲烷氢同位素是否会产生影响?这些问题的研究都处于空白状态,也是本文将要回答的问题。

为了研究水对甲烷氢同位素组成的分馏作用,研究气田水在脱气过程中释放出的天然气甲烷氢同位素的变化规律,本文选择大家高度关注的安岳大气田龙王庙组气藏为研究对象,把取自开发井的气田水样品采用特殊的方法进行分步脱气,把先后脱出的气体进行甲烷氢同位素测定,与同一时间取自相同钻井、相同层位的游离气甲烷氢同位素组成进行对比分析,来研究水溶气中甲烷氢同位素组成特征,判断水对甲烷氢同位素分馏作用及分馏趋势。

1 样品采集

气田水和游离气样品主要采自安岳气田龙王庙组气藏,安岳气田灯影组气藏还未规模化开采,开发

收稿日期:2017-07-12;修回日期:2017-12-15.

基金项目:国家自然科学基金项目(编号:41372150);中国石油天然气股份有限公司科技项目(编号:2014B-0608);中国石油勘探开发研究院科技创新项目(编号:2012Y-001)联合资助.

作者简介:秦胜飞(1969-),男,安徽五河人,高级工程师,博士,主要从事天然气地质与地球化学、油气成藏研究.

E-mail:qsf@petrochina.com.cn.

井很少,只取了高石 2 井的天然气样和气田水样品。为了进行更好地对比研究,还采集了安岳气田附近的磨溪气田雷口坡组和嘉陵江组气藏中 3 口井的天然气和气田水样品(图 1)。同一口井的气样和水样都采自同一层位单层开采的钻井。为了排除外界因素对天然气和气田水的干扰,尽可能地保证第一手资料的准确性,所选取的取样钻井都是经过较长时间正常开采的开发井,选取日出水量较多、且近期没

有加入泡排剂等化学助采剂的钻井。

游离气样品是用双阀钢瓶在井口压力表位置进行取样。取样前把连接压力表的管线阀门关闭,拆下压力表,用带压力表的不锈钢取样管线连接钢瓶和井口管线,打开井口阀门和钢瓶另外一端阀门,用天然气把钢瓶内的空气排驱干净,然后关闭钢瓶排气口阀门,把钢瓶充满天然气至所需要的压力,关闭钢瓶进气口阀门,游离气取样完毕。

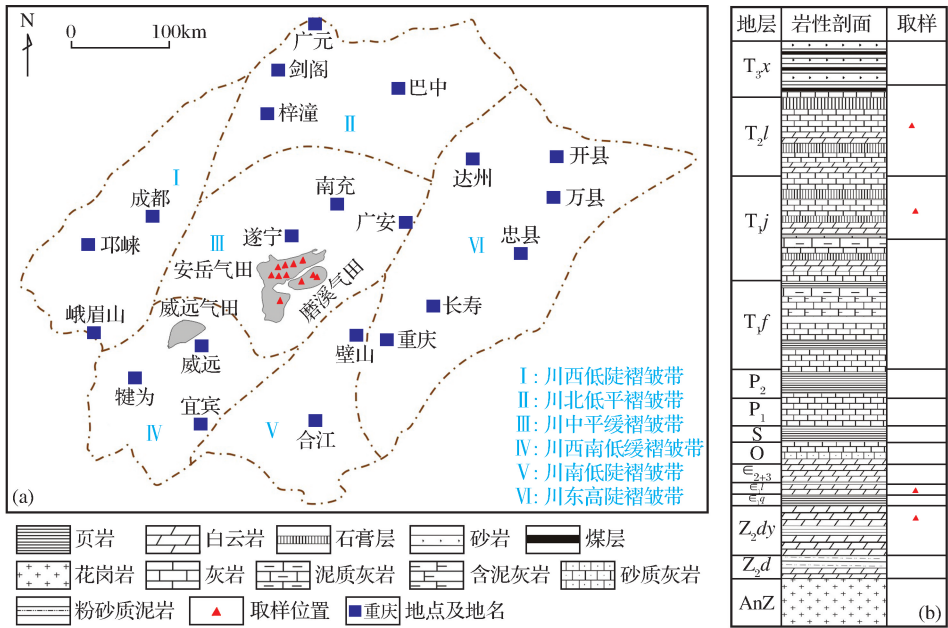


图 1 样品采集位置和层位分布

Fig.1 Sample location and strata distribution

气田水样的取样位置是位于井场的气—水分离器排水口,或气田水的排放口。取样设备是崭新的 500mL 玻璃瓶和橡皮塞,取样前用纯净水把玻璃瓶和瓶塞先进行冲洗,晾干。取样时把气田水装入玻璃瓶中,使瓶中的液面至瓶口保留 2~3cm 的距离,在瓶口上方保留一小段空气,最后用比玻璃瓶大一号的翻盖橡皮塞把瓶口密封,倒置,阻断外界的空气与瓶内的流体系统接触(图 2)。

2 实验方法

2.1 气田水分步脱气流程

气田水样品取完后,在运往实验室过程中,随车辆的颠簸,盐水瓶中的气田水不断地进行自然脱气,把这视为分步脱气中的第一次脱气,脱出的气体与瓶中的空气混合(图 2)。所以,样品运输至实验室后,盐水瓶上面的空气已经混有自水中脱出的甲烷气。在保持盐水瓶内的流体温度和压力不变的情况

下,把液面之上混有甲烷的空气取出,把它视为水溶气第一次脱出的气体,然后再把盐水瓶中的水用真空水浴加热的方法进行二次脱气。

第二次脱气是委托中国石化勘探开发研究院勘查地球化学实验室采用真空水浴加热法进行,脱气设备如图 3 所示。先打开活塞 7 往 U 型管(11)中注入 NaOH 饱和溶液,使液体通过 U 型管流入气体收集管(12)中,使管液面达到图中 A 的位置同时确保液面的水平线略低于 U 型管与蛇形管交叉的位置 C,关闭活塞 7。用真空泵(1)先把脱气系统抽真空,使系统内的真空度降低不超过 -0.099 9MPa。将 200mL 气田水样品经过分液漏斗 4 放置于平底烧瓶(3),通过水浴锅(2)加热至 60℃,并保持 20min,使溶解在水中的天然气充分释放出来。重新打开活塞 7 往系统内注入 NaOH 饱和溶液,把烧瓶装满,把脱出的气体通过蛇形管(10)驱赶到气体收集管(12)中,用针管扎入橡皮塞(13)将气体抽出,

得到二次脱气脱出的气体。

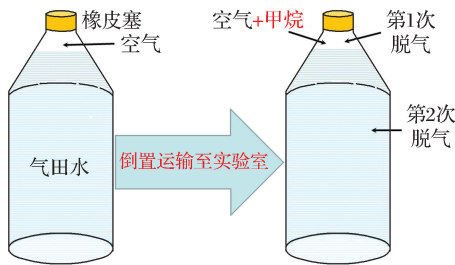
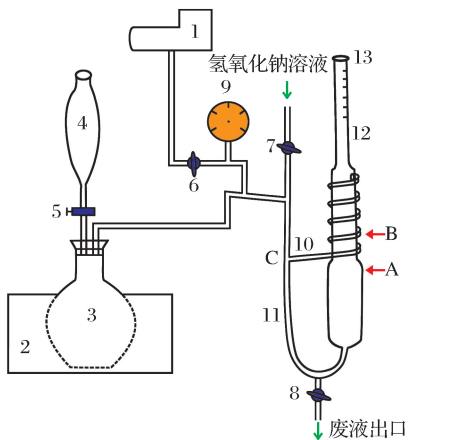


图 2 气田水第一次脱气流程示意

Fig.2 The process diagram of the first time degassing on gas field water



1.真空泵;2.水浴锅;3.平底烧瓶;4.分液漏斗;5~8.活塞
9.真空表;10.蛇形管;11.U型管;12.气体收集管;13.橡皮塞

图 3 气田水第二次脱气流程示意

Fig.3 The process diagram of the second time degassing on gas field water

2.2 气体组分和氢同位素组成分析

游离气的组分以及游离气和水溶气氢同位素组成分析是在中国石油勘探开发研究院石油地质实验研究中心进行。天然气组分分析所用的仪器是 Agilent 公司生产的双通道 7890 系列天然气色谱分析仪,仪器顶端配备加热炉。仪器配有 2 根毛细管柱,6 根分析柱,配有火焰离子检测器(FID)和双热导检测器(TCD),2 种检测器分别以 He 和 N₂作为载气。

天然气氢同位素组成检测是在 GC/TC/IRMS 质谱仪上进行。分析系统包括配有微型裂解炉的微量气相色谱仪,与 Finnigan MAT253 同位素质谱仪联机。气体组分的分离采用 HP-PLOT 石英柱(30m×0.32mm×20mm)进行分离,用氦气作为载气。裂解炉的温度为 1 450℃,气体经过高温炉裂解为 C 和 H₂,然后把 H₂注入质谱仪中进行测定,检测误差不超过±3%。

3 结果与分析

本文所采集的游离气和气田水中都含有少量 H₂S,H₂S 含量需要在井上用化学方法得到,本文在实验室只测定了烃类气体及主要的非烃气体 CO₂ 和 N₂的含量。由于游离气和水溶气中烃类气体的重烃气含量很低,测出的氢同位素误差会较大,所以本文只进行了游离气和水溶气甲烷氢同位素测定。测试结果见表 1。

3.1 游离气组分特征

无论是安岳气田还是磨溪气田,游离气都以烃类气体占绝对优势,非烃气体 CO₂ 和 N₂ 含量都很低(表 1)。烃类气体中几乎全为甲烷,重烃气含量很低并且只检测出了乙烷。其中乙烷含量最低的为安岳气田高石 2 井灯影组气藏,仅为 0.04%,其他样品乙烷含量在 0.09%~0.21%之间。

3.2 游离气甲烷氢同位素特征

本文分析的安岳气田各钻井中游离气甲烷氢同位素组成比较一致,样品之间的测量值差异较小,最低值为-139‰,最高值为-136‰,平均值为-137‰。分析数据与前人^[14]的分析数据比较相似,也说明本文的分析与前人的工作具有很好的可比性;磨溪气田雷口坡组和嘉陵江组甲烷氢同位素值与安岳气田的相当,介于-138‰~-134‰之间,平均为-136‰。

3.3 水溶气甲烷氢同位素特征

把气田水进行 2 次分步脱气后,分别对脱出的气体进行氢同位素测试,得到第一次和第二次脱气的氢同位素值(表 1)。第一次脱出的气体经过测试甲烷氢同位素值在-136‰~-129‰之间,平均为-132‰;第二次脱气得到甲烷氢同位素值在-134‰~-121‰之间,平均为-128‰。

3.4 气田水对甲烷氢同位素的分馏作用

从表 1 和图 4 可以看出,同一台分析仪在相同的时间段内分析出的水溶气甲烷氢同位素组成与游离气中甲烷有明显差异。无论是第一次还是第二次脱出的气体,甲烷氢同位素值都高于取自同一口开发井相同层位的游离气中甲烷氢同位素,说明气田水对甲烷氢同位素有较明显的分馏作用,气田水中更倾向于保留重氢同位素的甲烷。从图 4 还可以看出,不同的钻井,游离气与水溶气氢同位素之间的差值波动比较明显。有的钻井,例如磨溪 008-7-H1 井、磨溪 204 井、磨溪 009-3-X1 井、磨溪 13 井等,游离气与水溶气甲烷氢同位素差异较大;有些钻井,例

如磨溪 140 井、磨溪 11 井和高石 2 井等,游离气与水溶气甲烷氢同位素差值较小。游离气和水溶气甲烷氢同位素差值的大小可能与气田水取样过程中水溶气散失的程度有关。气田水取样持续的时间快、慢有别,取样持续的时间越长,水溶气散失程度越大,最后留在水中的甲烷氢同位素值偏高的程度可能较大;相反,取样时间短,水溶气散失程度相对较

小,最后留在水中的甲烷氢同位素值偏高的程度可能较小。

3.5 气田水分步脱出的甲烷氢同位素值逐渐增高

从表 1 和图 4 还可以看出,除了个别样品外,第二次脱气得到的气体甲烷氢同位素值高于第一次脱出的气体。也就是说,从气田水中不断脱出的气体,甲烷氢同位素值有增高的趋势。

表 1 四川盆地安岳气田和磨溪气田游离气与水溶气甲烷氢同位素对比

Table 1 Comparison of methane hydrogen isotopes of free and water soluble gases in Anyue Gasfield and Moxi Gasfield,Sichuan Basin

气田	井号	层位	游离气主要组分/%				$\delta D_1/\text{‰}$ (VSMOW)			
			CH ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	N ₂	游离气	水溶气 ^①	水溶气 ^②	平均值*
磨溪	磨 140	T ₂ l	99.54	0.17	0.00	0.23	-134	-130	-128	-129
	磨 005-H10	T ₁ j	99.24	0.21	0.00	0.44	-137	-132	-126	-129
	磨 005-H9	T ₁ j	98.81	0.19	0.00	0.81	-138	-130	-126	-128
	磨溪 008-7-H1	∈ ₁ l	99.11	0.13	0.25	0.41	-139	-130	-123	-126
	磨溪 008-H1	∈ ₁ l	99.25	0.13	0.22	0.33	-137	-131	-131	-131
	磨溪 10	∈ ₁ l	98.71	0.11	0.14	0.84	-139	-133	-130	-131
	磨溪 16C1	∈ ₁ l	99.05	0.13	0.13	0.56	-136	-130	-127	-128
	磨溪 204	∈ ₁ l	99.87	0.13	0.00	0.00	-138	-135	-121	-128
	磨溪 205	∈ ₁ l	99.04	0.16	0.13	0.55	-136	-132	-129	-131
	磨溪 11	∈ ₁ l	98.52	0.12	0.20	0.94	-138	-133	-133	-133
安岳	磨溪 12	∈ ₁ l	98.83	0.11	0.35	0.58	-136	-133	-131	-132
	磨溪 009-3-X1	∈ ₁ l	99.02	0.12	0.16	0.57	-138	-129	-124	-126
	磨溪 13	∈ ₁ l	98.94	0.11	0.15	0.65	-138	-131	-125	-128
	磨溪 8	∈ ₁ l	98.92	0.14	0.21	0.60	-137	-130	-131	-131
	磨溪 9	∈ ₁ l	98.97	0.09	0.05	0.73	-136	-133	-129	-131
	高石 2	Z ₂ dn	98.78	0.04	0.38	0.66	-138	-136	-134	-135

注:①为第一次脱气;②为第二次脱气;*为 2 次脱气甲烷氢同位素平均值;T₂l 为中三叠统雷口坡组;T₁j 为下三叠统嘉陵江组;
∈₁l 为下寒武统龙王庙组;Z₂dn 为上震旦统灯影组

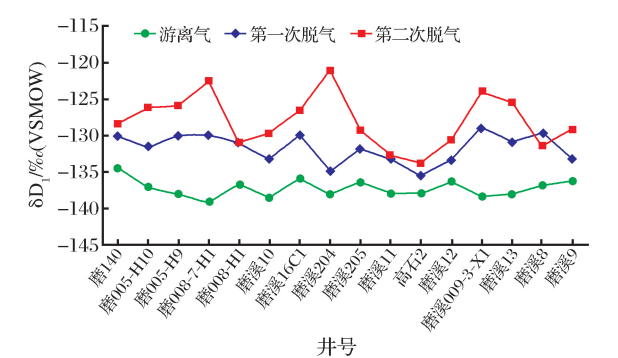


图 4 安岳气田和磨溪气田游离气与分步脱出的水溶气甲烷氢同位素对比

Fig.4 Comparison on hydrocarbon isotopes between free and water-soluble gases in Anyue and Moxi Gasfields

3.6 水对甲烷氢同位素分馏机理

研究表明,在原油裂解过程中,各种过渡金属以及黏土矿物的催化作用下,水体可以为甲烷的生成提供氢源^[15],但水体提供的氢原子对甲烷氢的贡献只

占甲烷氢的 1/4,因此它对甲烷氢同位素组成的影响要小于原油提供的甲基^[16]。在自然条件下,生成的烃类与水之间的氢同位素交换反应非常缓慢^[17]。

所以,水溶气中甲烷氢同位素的分馏机理,笔者认为有 2 个方面:一是不同氢同位素的甲烷在水中的溶解度有差异,CD₄在水中的溶解度比 CH₄ 的大约 1.5%^[18],造成地层水中富集含重氢同位素的甲烷;二是水在地下高温、高压条件下是以气—液两相共存^[19],液相水中更富集重水和半重水,溶于液相水中的甲烷与重水、半重水存在氢同位素交换反应也会导致水溶气甲烷氢同位素值增高。

4 地质意义

天然气在生成、运移和成藏过程中始终都有地层水的参与^[20],在地下高温、高压状态下甲烷在水中的溶解度很大,并随温度、压力和矿化度的变化而改变^[21-26]。饱含甲烷的地层水在构造抬升过程中,甲烷

会随压力和温度的降低发生减压脱溶,释放到储集层中。脱溶出的水溶气不仅促进了天然气藏的形成,也可造成气藏中天然气地球化学特征变化。随着水溶气不断脱溶,释放出的甲烷氢同位素值逐渐增高。

中国地处印度板块、太平洋板块和西伯利亚陆块之间的三角地带,新近纪以来构造活动比较活跃,使中国气藏主要形成并定型于新近纪^[27]。新构造运动在多数地区造成的地层抬升促使地层水减压,水溶气脱溶。水溶气的研究也越来越多的受到研究人员的重视^[28-31]。受新构造运动影响且构造抬升较大的含油气盆地,随着水溶气的减压脱溶,水溶气对游离气藏的贡献会比较明显,天然气甲烷氢同位素组成会受此影响从而变重,可能会影响天然气成因及烃源岩成熟度等的判识。在甲烷氢同位素值明显偏高的地区,可以考虑把水溶气脱气成藏作为气藏形成有利因素来进行研究。

5 结论

气田水对甲烷氢同位素组成有明显分馏作用,与游离气相比,自水中脱气得到的甲烷氢同位素值明显偏高。并且随着气田水不断脱气,脱出的甲烷氢同位素值有逐渐增高的趋势。中国主要气藏都受到喜马拉雅期构造的影响,储集层受到不同幅度的抬升。在后期构造抬升幅度较大地区,气田水脱出的气体较多,混入到游离气藏中,会影响气藏中甲烷氢同位素组成,使氢同位素值增高。

参考文献(References)

- [1] Wang Xuewu, Liu Jiming. Analysing and predicting the resources of water-soluble gas in China[J]. Natural Gas Industry, 1994, 14(4): 18-21.
王雪吾, 刘济民. 我国水溶性天然气资源分析与预测[J]. 天然气工业, 1994, 14(4): 18-21.
- [2] Qin S F. Carbon isotopic composition of water-soluble gases and their geological significance in the Sichuan Basin[J]. Petroleum Exploration and Development, 2012, 39(3): 335-342.
- [3] Chen Jianfa, Li Chunyuan, Shen Ping, *et al.* Carbon and hydrogen isotopic characteristics of hydrocarbons in coal type gas from China[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1995, 13(2): 59-69.
陈践发, 李春园, 沈平, 等. 煤型气烃类组分的稳定碳、氢同位素组成研究[J]. 沉积学报, 1995, 13(2): 59-69.
- [4] Shen P. Characteristics of carbon and hydrogen isotopic compositions of light hydrocarbons[J]. Science in China: Series B, 1995, 38(2): 211-220.
- [5] Dai J X, Xia X Y, Li Z S, *et al.* Inter-laboratory calibration of natural gas round robins for $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{13}\text{C}$ using off-line and on-line techniques[J]. Chemical Geology, 2012, (310/311):

49-55.

- [6] Dai J X, Ni Y Y, Zou C N. Stable carbon and hydrogen isotopes of natural gases sourced from the Xujiahe Formation in the Sichuan Basin, China[J]. Organic Geochemistry, 2012, 43(2): 103-111.
- [7] Ni Y Y, Dai J X, Zhu G Y, *et al.* Stable hydrogen and carbon isotopic ratios of coal-derived and oil-derived gases: A case study in the Tarim Basin, NW China[J]. International Journal of Coal Geology, 2013, (116/117): 302-313.
- [8] Ni Y Y, Zhang D J, Liao F R, *et al.* Stable hydrogen and carbon isotopic ratios of coal-derived gases from the Turpan-Hami Basin, NW China[J]. International Journal of Coal Geology, 2015, 152(part A): 144-155.
- [9] Dai J X, Zou C N, Liao S M, *et al.* Geochemistry of the extremely high thermal maturity Longmaxi shale gas, southern Sichuan Basin[J]. Organic Geochemistry, 2014, 74(9): 3-12.
- [10] Dos Santos Neto E V, Hayes J M. Use of hydrogen and carbon stable isotopes characterizing oils from the Potiguar Basin (Onshore), northeastern Brazil[J]. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 1999, 83(1): 496-518.
- [11] Tang Y, Jenden P D. Theoretical modeling of carbon and hydrogen isotope fractionation in natural gas[C]// Grimalt J O, Dorronsoro C. Organic Geochemistry: Developments and Applications to Energy, Climate and Human History. European Association of Organic Geochemists, 1995: 1067-1069.
- [12] Tang Y, Huang Y, Ellis G S, *et al.* A kinetic model for thermally induced hydrogen and carbon isotope fractionation of individual n-alkanes in crude oil[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 69(18): 4505-4520.
- [13] Dawson D, Grice K, Alexander R. Effect of maturation on the indigenous δD signatures of individual hydrocarbons in sediments and crude oils from the Perth Basin (Western Australia)[J]. Organic Geochemistry, 2005, 36(1): 95-104.
- [14] Caineng Zou, Guoqi Wei, Chunchun Xu, *et al.* Geochemistry of the Sinian-Cambrian gas system in the Sichuan Basin, China[J]. Organic Geochemistry, 2014, 74(9): 13-21.
- [15] Liu Wenhui, Zhang Dianwei, Wang Xiaofeng. Influence of hydrocarbon and TSR (Thermochemical Sulfate Reduction) to natural gas isotopic composition[J]. Acta Petrologica Sinica, 2006, 22(8): 2237-2242.
刘文汇, 张殿伟, 王晓锋. 加氢和 TSR 反应对天然气同位素组成的影响[J]. 岩石学报, 2006, 22(8): 2237-2242.
- [16] Wang Xiaofeng, Liu Wenhui, Xu Yongchang, *et al.* Influences of water media on the hydrogen isotopic composition of natural gas/methane in the processes of gaseous hydrocarbon generation and evolution[J]. Science China: Earth Science, 2012, 42(1): 103-110.
王晓锋, 刘文汇, 徐永昌, 等. 水介质对气态烃形成演化过程氢同位素组成的影响[J]. 中国科学: 地球科学, 2012, 42(1): 103-110.
- [17] Li M, Huang Y, Obermajer M, *et al.* Hydrogen isotopic compositions of individual alkanes as a new approach to petroleum correlation: A case studies from the Western Canada sedimen-

- tary basin[J]. *Organic Geochemistry*, 2001, 32(12): 1387-1399.
- [18] Bacsik Z, Canongia Lopes J, Costa Gomes M, *et al.* Solubility isotope effects in aqueous solution of methane[J]. *Jornal of Chemical Physics*, 2002, 116(24): 10816-10824.
- [19] Zhang Chunlin, Pang Xiongqi, Tian Shicheng, *et al.* Phase state changes of formation water in gas accumulation process: A case study from the Upper Paleozoic, Ordos Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 2013, 34(5): 640-645.
- 张春林, 庞雄奇, 田世澄, 等. 天然气成藏过程中地层水相态变化——以鄂尔多斯盆地上古生界为例[J]. *石油与天然气地质*, 2013, 34(5): 640-645.
- [20] Liu Chongxi. Hydrogeochemical characteristics of non-marine oil-field basin in China[J]. *Geochimica*, 1982, 11(2): 213-216.
- 刘崇禧. 我国陆相盆地油田水文地球化学特征[J]. *地球化学*, 1982, 11(2): 213-216.
- [21] Bonham L C. Solubility of methane in water at elevated temperatures and pressure[J]. *AAPG*, 1978, 62(12): 2478-2481.
- [22] Colin Barker. Development of abnormal and subnormal pressures in reservoirs containing bacterially generated gas[J]. *AAPG*, 1987, 71(11): 1404-1413.
- [23] Hao Shisheng, Zhang Zhenying. The characteristics of the solubility of natural gas in formation waters and it's geological significance[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 1993, 14(2): 12-22.
- 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): 12-22.
- [24] Fu Xiaotai, Lu Shuangfang, Wang Zhenping, *et al.* Dissolving characteristics for the components of natural gas and its significance[J]. *Geochimica*, 1997, 16(3): 60-66.
- 付晓泰, 卢双舫, 王振平, 等. 天然气组分的溶解特征及其意义[J]. *地球化学*, 1997, 16(3): 60-66.
- [25] Zhang Yunfeng. Modeling experiment of the amount of released water-soluble gas controlled by temperature and pressure[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2002, 24(1): 77-84.
- 张云峰. 温、压控制水溶气释放的模拟实验方法研究[J]. *石油实验地质*, 2002, 24(1): 77-84.
- [26] Duan Z H, Moller N, Greenberg J, *et al.* Prediction of methane solubilities in natural waters to high ionic strength from 0 to 250°C and from 0 to 1600 bar[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56(4): 1451-1460.
- [27] Wang Tingbin. Gas pools in China have mainly been formed and finalized during tectonic movements since Neogene[J]. *Oil & Gas Geology*, 2004, 25(4): 126-132.
- 王庭斌. 中国气藏主要形成、定型于新近纪以来的构造运动[J]. *石油与天然气地质*, 2004, 25(4): 126-132.
- [28] Qin Shengfei, Li Mei, Hu Jianfeng, *et al.* Implication to Kela 2 Gasfield from water-soluble gas accumulation in Hetianhe Gasfield[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2007, 18(1): 45-49.
- 秦胜飞, 李梅, 胡剑峰, 等. 和田河气田水溶气成藏特点对克拉2气田的启示[J]. *天然气地球科学*, 2007, 18(1): 45-49.
- [29] Zhou Guoxiao, Qin Shengfei, Hou Hua, *et al.* The evidence of water soluble gas contribution to gas reservoir of Longwangmiao Formation in Anyue Gasfield, Sichuan Basin[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2016, 27(12): 2193-2199.
- 周国晓, 秦胜飞, 侯华, 等. 四川盆地安岳气田龙王庙组气藏天然气有水溶气贡献的迹象[J]. *天然气地球科学*, 2016, 27(12): 2193-2199.
- [30] Wu Xiaochun, Pang Xiongqi, Yu Xinghe, *et al.* Discussion on main control factors and evaluation methods in the concentration of water soluble gas[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2003, 14(5): 416-421.
- 武晓春, 庞雄奇, 于兴河, 等. 水溶气资源富集的主控因素及其评价方法探讨[J]. *天然气地球科学*, 2003, 14(5): 416-421.
- [31] Zhang Zhanguo, Bian Congsheng. Category features of water-soluble gas and main controlling factors for its accumulation[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2008, 19(6): 876-881.
- 张占国, 卞从胜. 水溶气的类型特征及成藏的主控因素探讨[J]. *天然气地球科学*, 2008, 19(6): 876-881.

The effect of gas field water on hydrogen isotope fractionation of methane

Qin Sheng-fei, Zhou Guo-xiao

(PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Beijing 100083, China)

Abstract: Water has obvious fractionation on carbon isotope composition of methane, but there is little study on the hydrogen isotope fractionation of methane caused by water. By means of the method of natural degassing and vacuum water-heating degassing, step by step degasification on gas field water from Longwangmiao gas reservoir of Anyue Gasfield in Sichuan Basin was carried out in this paper. Comparative studies were also carried out on hydrogen isotope between water-soluble methane and free gas. It is found that the hydrogen isotope of methane from the gas field water is obviously less negative than that of free gas. Step by step degassing studies show that the hydrogen isotopic value of methane got from gas field water became less and less negative. It indicates that the gas field water has obvious fractionation on methane hydrogen isotope composition. In the process of gas accumulation, if the reservoir experienced significant tectonic uplift, much natural gas released from the water will become free gas, so that the hydrogen isotopic composition of methane in the gas reservoir will become less negative.

Key words: Gas field water; Water-soluble gas; Methane; Hydrogen isotope composition; Fractionation