



· 青年编委专刊(地球科学) ·

烃类分子相态分异过程的化学分馏机理与 油气示踪意义

王晓锋¹, 刘 鹏¹, 王 杰², 王志勇², 李孝甫¹, 郑嘉树¹

(1. 西北大学 地质学系/大陆演化与早期生命国家重点实验室, 陕西 西安 710069;

2. 中国石油吐哈油田公司勘探开发研究院, 新疆 哈密 839009)

摘要 作为地壳中重要的地质流体之一, 烃类的生成演化与运聚过程与规模油气藏的形成具有密切关系。干酪根裂解生烃是油气形成的主要化学反应途径。不同碳数的烃类分子自形成后将经历差异运聚而进入不同相态, 从而分别形成油气藏。然而, 目前对烃类从形成后至进入气液两相中的化学分馏表征缺乏有效手段, 从而影响对干酪根裂解生烃后的初次运移中相分离和气液相平衡过程的深入理解。该文以建立的烃源岩热脱附烃在线获取装置为基础, 以近源成藏的吐哈盆地深层致密油气藏为研究对象, 系统开展了短距离运移的致密油气系统中烃类形成后在气液两相间的化学分异。结果表明, 相同碳数的不同类型烷烃分子在不同相态之间也存在化学分馏。与异构烷烃相比, 正构烷烃倾向于在液相(原油与地层水)中富集, 而芳香烃则更倾向于富集于地层水中。而对于烃源岩而言, 热脱附烃的相关参数介于富集相态与亏损相态之间。基于质量守恒定律建立的数学模型进一步证实了相对封闭的油气系统中烃源岩形成原始烃类、原油、天然气与地层水相应正构/异构和芳香烃/烷烃比值之间应具有线性关系。该理论和相应的实验测试技术将为烃类初次运移中相分离和气液相平衡机理研究提供理论基础, 同时为直接气源对比技术提供新的思路与方法。

关键词 轻烃; 相态分异过程; 化学分馏; 致密油气藏; 油气源对比**中图分类号**: TE122.1 **DOI**: 10.16152/j.cnki.xdxbr.2025-03-009

Chemical fractionation during the phase separation of hydrocarbons and its applications in tracing petroleum origins

WANG Xiaofeng¹, LIU Peng¹, WANG Jie², WANG Zhiyong²,
LI Xiaofu¹, ZHENG Jiashu¹

(1. State Key Laboratory of Continental Evolution and Early Life/Department of Geology, Northwest University, Xi'an 710069, China;

2. Exploration and Development Research Institute of PetroChina, Tuha Oilfield Company, Hami 839009, China)

Abstract As one of the important geological fluids within the Earth's crust, the generation, evolution, and migration of hydrocarbons are related to the formation of large-scale petroleum reservoirs. The cracking of kerogen to generate hydrocarbons is the primary pathway for petroleum formation. After generation, hydrocarbon with different carbon numbers have differential migration pathways, entering different phase states, thereby

收稿日期: 2024-12-31

基金项目: 国家自然科学基金(41972134); 中国石油长庆油田分公司重大科技专项(ZDZX2021-03)。

第一作者: 王晓锋, 男, 研究员, 博士生导师, 从事石油天然气地球化学研究, wangxf@nwu.edu.cn。

forming petroleum reservoirs. However, no effective approach can characterize the chemical fractionation of hydrocarbons from their formation to their entry into the gas-liquid phases, which impedes the in-depth understanding of phase separation and gas-liquid phase equilibrium processes during the initial migration after kerosene cracking. In this study, based on an established online thermal desorption hydrocarbon extraction method for mudstone, we investigate the chemical fractionation of hydrocarbons between the gas and liquid phases in a short-distance migration within a tight oil and gas system. The results show that hydrocarbons of the same carbon number also exhibit chemical fractionation between different phases. Compared with isomeric alkanes, normal alkanes tend to enrich in the liquid phase (oil and formation water), while aromatic hydrocarbons are more inclined to concentrate in formation water. For source rocks, the parameters of thermally desorbed hydrocarbons lie between the enriched and depleted phase states. A mathematical model based on the law of mass conservation further confirms that, in relatively confined petroleum systems, there should be a linear relationship between the normal/isomeric and aromatic/alkane ratios in the original hydrocarbons, oil, natural gas, and formation water. This result, along with corresponding experimental methods, provides a theoretical foundation for the study of phase separation and gas-liquid phase equilibrium mechanisms in the initial migration of hydrocarbons, and offers new approach for direct source rock identification.

Keywords light hydrocarbons; phase separation process; chemical fractionation; tight oil and gas reservoirs; source rock identification

烃类是地壳中重要的地质流体之一,其形成与降解过程与全球碳循环密切相关^[1-3]。前人研究表明,烃类流体的成因主要包括微生物成因、有机热成因与无机成因,而具有经济价值的规模油气聚集多与干酪根的热分解过程直接相关^[4-6]。干酪根的化学结构复杂且具有高度交联,其通过热裂解、重排、环化和脱氢等一系列过程将大分子结构转化为小分子烃类^[7-9],而干酪根不同裂解阶段形成的烃类化合物经历运聚过程而进入不同相态,进一步形成油气藏。

轻烃(C_4-C_{10})组分是油气藏中重要的组成部分,其一般指沸点低于 200 ℃ 的烃类化合物,主要包括正构烷烃、异构烷烃、环烷烃和芳烃化合物。轻烃沸点较低,其会以痕量成分存在于天然气中。前人应用原油和天然气中轻烃的化学组成开展大量油气成因与来源研究^[10-12]。同时,原油中也存在一定比例的以溶解态保存的轻烃化合物。此外,部分轻烃化合物具有较好的亲水性,其会随着地层水进行扩散迁移。因此,轻烃化合物从形成后便以不同形式在气液相中迁移,从而可作为示踪剂对烃类在气液两相间的物理化学行为进行追溯,明确其相态分异机制。然而,前人虽建立了不同的方法对烃相态分异后的气液相的轻烃组分开展了研究^[13-14],但由于无法获取烃源岩中烃类形成后未经分异的初始化学组成特征,造成无法开展干酪根裂解生烃过程中烃类不同相态之间的量

化分异研究,从而影响对于酪根裂解生烃后的初次运移过程中相分离和气液相平衡过程的深入理解。

本研究以烃源岩热脱附烃在线获取装置为基础,建立了获取干酪根裂解生成烃类原始化学组分的方法。在此基础上,以近源成藏的吐哈盆地深层致密油气藏为研究对象,系统开展了短距离运移的致密油气系统中固相(烃源岩)、油相(油藏)、水相(地层水)和气相(天然气藏)中典型烃类化合物的化学组成特征,明确了其在不同相态间的分异规律并建立了相应的烃类相态分异模型。研究成果将为烃类初次运移中相分离和气油相平衡机理研究提供理论基础,并为直接油气源对比研究提供新的思路与方法。

1 地质背景

吐哈盆地是我国典型的含煤盆地之一^[15-16],其位于新疆东部,西起喀拉乌成山,北面与博格达山、巴里坤山以及哈尔里克山,与觉罗塔格山南面相邻^[17](见图 1)。盆地整体为两坳一隆的构造格局,了墩隆起自北向南贯穿盆地中部,将盆地分为吐鲁番和哈密两个坳陷^[18-19](见图 1)。其中吐鲁番坳陷的主体沉降区位于北部的台北凹陷,地层发育最为齐全,是吐哈盆地油气勘探主战场,区内又分为胜北、丘东、小草湖 3 个次级洼陷^[20-21]

(见图1)。

吐哈盆地分布3套烃源岩层系,包括石炭下二叠海陆过渡相泥岩和灰岩、二叠三叠系湖相烃源岩和中下侏罗统煤系烃源岩^[22]。其中,侏罗系水西沟群是油气勘探的主要目标层,自下而上发育八道湾组(J₁b)、三工河组(J₁s)和西山窑组(J₂x)地层^[23-24]。其中,J₁b是以河流、三角洲和沼泽相为主的下粗上细的含煤碎屑岩沉积,是盆

地煤成烃的主要贡献者之一。J₁s是以三角洲和湖相沉积为主的细碎屑岩。J₂x组是以河流、三角洲、湖泊和沼泽相为主的含煤碎屑岩建造,为水西沟群第二套含煤层系。本研究主要以台北凹陷的下侏罗统三工河组发现致密砂岩油气藏为研究对象,前期研究不仅证实洼陷区存在源内致密砂岩气成藏模式也证实洼陷区源内致密砂体具备大面积成藏条件^[25-27]。

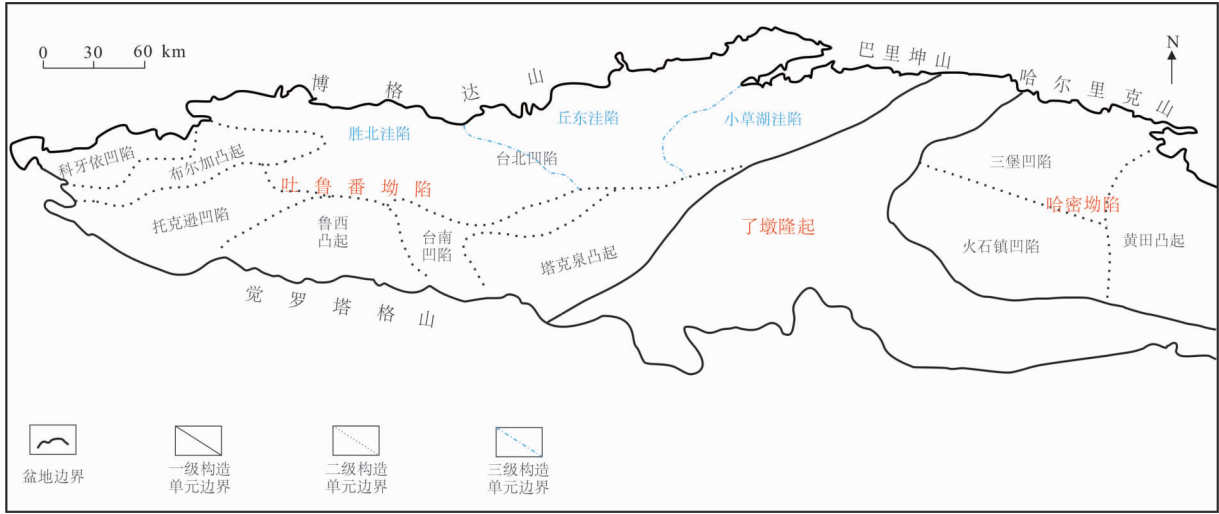


图1 吐哈盆地构造单元划分

Fig.1 Division of tectonic units in the Turpan-Hami Basin

2 样品与实验

本研究采集了吐哈盆地台北凹陷丘东洼陷区深层致密气样品8个,其中产层为J₂x砂岩的天然气样品5个,产层为J₁s砂岩的天然气样品3个;采集了原油样品6个,其中J₂x原油样品2个,J₁s原油样品4个;采集了地层水样品2个,其中J₁s和J₂x样品各1个;采集了烃源岩样品8个,其中J₂x泥岩样品1个,J₁s泥岩样品7个。针对上述不同类型和层位的地质样品,开展了系统的轻烃化学组成分析,不同地质体中的轻烃化学组成测试方法详述如下。

1) 烃源岩。本研究建立的在线烃类热脱附提取装置和原理如图2所示。在线烃类热脱附提取装置主要包括吹扫控制系统、烃源岩热解系统与组分分析系统。吹扫控制系统包括高纯氦气(纯度:99.999%)、质量流量控制器(阿斯特气体质量流量控制器AST10,量程:0~10 SCCM)与流量控制软件。质量流量控制器由软件控制。烃源岩热解系统包括热解炉(合肥科晶1200℃

多工位管式炉)、石英管、连接法兰、压力表(量程:0~0.2 MPa)、两通针阀与热解炉控制软件。热解炉升温由软件控制。其中热解炉至组分分析系统的气体管路用硅胶加热带包裹用于保持恒定温度;组分分析系统包括气动六通阀与气相色谱(浙江福立仪器公司9790 PLUS型气相色谱仪)。该气相色谱配有FID检测器,所选用色谱柱为安捷伦HP-PONA柱(50 m×0.20 mm I. D.)。

烃源岩热脱附烃提取过程中,将粉碎至20~40目的烃源岩样品放置于石英管中。为减小自由空间,烃源岩样品两头放置实心石英棒。将装有样品的石英管放置于热解炉中,并用10 mL/min的氦气对样品表面吸附空气吹扫10 min后关闭所有阀门并使装有样品的石英管保持密闭。对石英管进行程序升温所采用升温程序为从室温以20℃/min升至180℃,保持120 min。热解炉至六通阀的气体管路用硅胶加热带包裹,保持温度为120℃。打开出口处阀门,烃源岩脱附烃将进入六通阀中的定量环(0.5 mL)并通过气动阀的驱动而进入气相色谱进行烃类组分分析,色谱柱箱的初始温度为40℃并保持2 min,以2℃/min

的升温速率升高至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 以 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率升高至 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保持 20 min 。

2) 天然气、原油与地层水。天然气、原油与地层水轻烃化学组成测定均由浙江福立仪器公司 9790 PLUS 型气相色谱仪完成, 其配有 FID 检测器, 所选用色谱柱为安捷伦 HP-PONA 柱 ($50\text{ m} \times 0.20\text{ mm I. D.}$), 柱箱的初始温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保持 2 min , 以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升高至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 以

$20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率升高至 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保持 20 min 。天然气轻烃测试采用定量环进样, 为避免轻烃组分流经进样气路由温度变化导致的化学分馏, 本次研究中对气体管路进行加热处理, 其在测试过程中保持恒温 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。对原油与地层水样品则采用直接注射进样, 原油与地层水样品均经 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温加热 30 min 后进样。

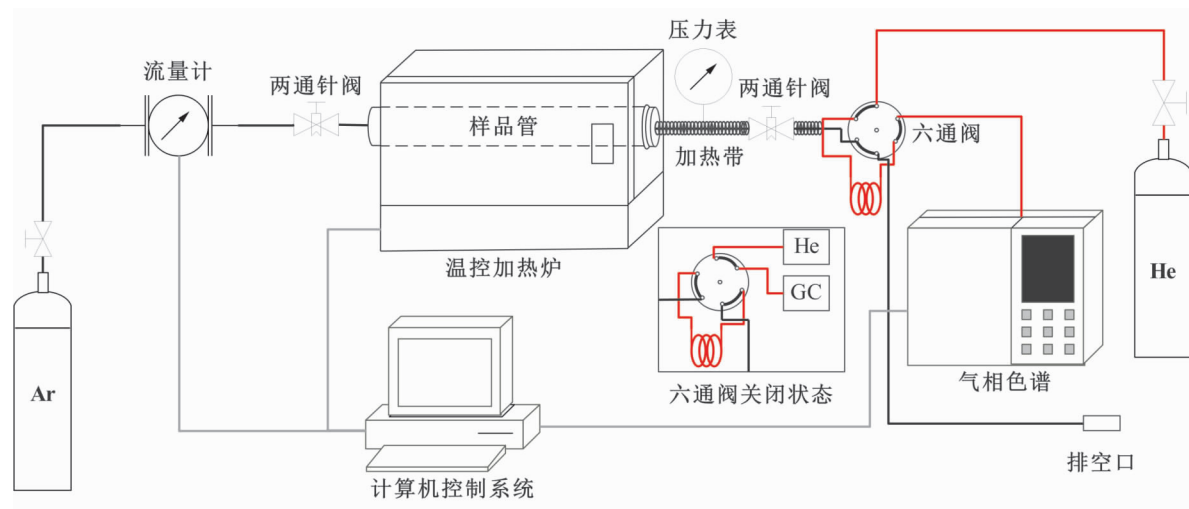


图 2 烃源岩烃类热脱附提取装置与在线检测原理

Fig. 2 Hydrocarbon source rock hydrocarbon thermal desorption extraction device and online detection principle

3 结果与讨论

3.1 油气藏中的轻烃化学组分分馏特征

干酪根是沉积地层中烃类物质形成的主要母质^[28-29], 其通过热裂解反应形成烃类分子^[30], 继而通过一系列迁移过程进入油气藏, 其流动机制受控于岩石孔渗、温压条件与烃类流体的化学性质。在油气藏中, 气态烃和液态烃常具有气油界面, 形成明显的垂向分异特征。本研究针对气藏和油藏中轻烃参数特征开展了系统分析与研究。图 3 为典型研究区致密油气生产井中原油与天然气样品的色谱图。结果表明, 烃类物质沸点的差异会导致小分子烃类在气相中富集, 而大分子烃类会富集于液相物质。此外, 相同碳数的烷烃的不同异构体, 由于分子结构的差异, 其不同相态中也存在明显的化学分馏。本研究对不同地质体中轻烃组成特征与相应的特征参数进行了计算(见表 1), 结果表明相同碳数的烷烃异构体在不同地质体中存在明显的差异性富集, 从而导致一定程度的化学分馏。图 4 为不同地质体中 $\text{C}_4\text{-C}_7$

正构烷烃与异构烷烃比值的分布特征, 表明了正构烷烃与异构烷烃在不同类型地质体中存在明显的化学分馏行为。天然气、原油、地层水和烃源岩中 $n\text{C}_4/i\text{C}_4$ 平均值分别为 1.001 、 2.051 、 1.843 和 1.477 , $n\text{C}_5/i\text{C}_5$ 平均值分别为 0.698 、 1.073 、 1.029 和 0.978 , $n\text{C}_6/i\text{C}_6$ 平均值分别为 0.590 、 1.059 、 0.855 和 0.904 , $n\text{C}_7/i\text{C}_7$ 平均值分别为 0.778 、 1.452 、 1.385 和 1.217 。液相(原油和地层水)明显更富集正构烷烃, 而气相(天然气)中更富集异构烷烃, 而烃源岩热脱附烃的比值介于气液两相之间, 这可能与同分异构体之间的物理化学性质差异有关。

此外, 芳香烃也是油气藏中重要的烃类物质之一^[31]。苯系化合物分子中含有苯环, 具有对称的非极性结构, 这种结构使得它们与水(极性溶剂)之间没有明显的相互作用力, 因此亲水性较差。但是, 苯系化合物的溶解度往往稍高于烷烃。图 5 为不同地质体中芳香烃与烷烃比值的分布特征, 结果表明苯系化合物强烈富集于地层水中。天然气、原油、地层水和烃源岩中 $\text{Benz}/n\text{C}_6$ 平均值分别为 0.081 、 0.163 、 3.149 和 0.677 , $\text{Toluene}/$

nC₇ 平均值分别为 0.334、0.923、7.629 和 4.167, Benz/CC₆ 平均值分别为 0.166、0.189、2.045 和 0.859, Toluene/MCC₆ 平均值分别为 0.164、0.409、2.175 和 1.407。液相(地层水)明显更富

集苯系化合物,而气相(天然气)和液相(原油)中更富集烷烃。与正异构烷烃之间的化学分馏类似,烃源岩中苯系化合物相关参数介于液相(地层水)与液相(原油)和气相(天然气)样品之间。

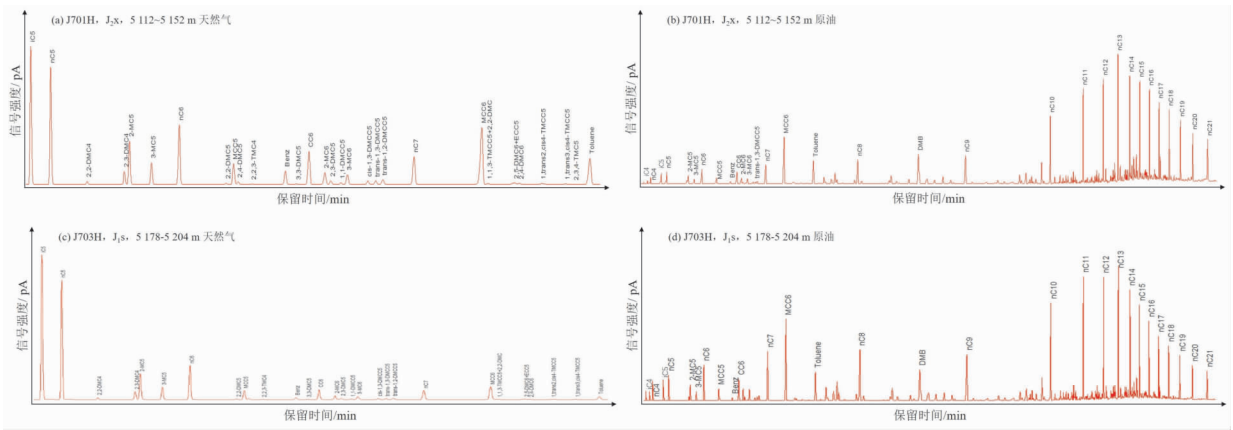


图 3 研究区典型油气藏样品气相色谱图

Fig. 3 Typical gas chromatogram of oil and gas reservoir samples in the study area

表 1 吐哈盆地台北凹陷丘东洼陷不同类型地质体中轻烃组分与相关特征参数的分布特征

Tab. 1 The distribution characteristics of light hydrocarbon components and related characteristic parameters in different types of geological bodies in Qudong subsag Taibei sag Turpan-Hami Basin

样品类型	样品名	层位	深度/m	轻烃化学参数							
				nC ₄ /iC ₄	nC ₅ /iC ₅	nC ₆ /iC ₆	nC ₇ /iC ₇	Benz/nC ₆	Tol/nC ₇	Benz/CC ₆	Tol/MCC ₆
天然气	J7-2-3-钢瓶	J ₁ s	5 231 ~ 5 281	1.180	0.881	0.787	1.008	0.105	0.511	0.252	0.288
	J701H-钢瓶	J ₂ x	5 112 ~ 5 152	1.174	0.886	0.823	1.036	0.280	1.031	0.376	0.431
	J703H-钢瓶	J ₁ s	5 178 ~ 5 204	1.213	0.833	0.727	0.937	0.072	0.386	0.211	0.248
	J7H-盐水瓶	J ₁ s	/	1.025	0.767	0.690	1.459	0.026	0.071	0.091	0.058
	J703H-盐水瓶	J ₂ x	/	1.202	0.787	0.564	0.540	0.016	0.069	0.048	0.031
	J701H-气袋	J ₂ x	/	1.049	0.749	0.595	0.677	0.115	0.438	0.292	0.224
	J10-气袋	J ₁ s	5 410	0.226	0.094	0.071	0.088	0.006	0.135	0.004	0.019
原油	J9H-气袋	J ₁ s	/	0.935	0.591	0.465	0.482	0.024	0.029	0.052	0.014
	J703H	J ₁ s	5 178 ~ 5 204	2.092	1.250	1.195	1.661	0.105	0.603	0.148	0.343
	J7-2-3	J ₂ x	5 231 ~ 5 281	1.980	1.237	1.170	1.644	0.133	0.796	0.178	0.378
	J701H	J ₂ x	5 112 ~ 5 152	2.008	1.164	1.017	1.507	0.187	1.224	0.200	0.464
	J702H	J ₁ s	5 484 ~ 6 228	1.854	1.028	1.003	1.326	0.121	0.665	0.159	0.363
	J7H	J ₁ s	5 403 ~ 6 113	2.071	1.114	0.982	1.277	0.144	0.741	0.216	0.404
	J 9	J ₁ s	5 610 ~ 5 906	2.299	0.645	0.989	1.296	0.285	1.507	0.230	0.502
地层水	J 703H	J ₁ s	5 178 ~ 5 204	1.812	1.081	0.887	1.503	2.962	7.672	1.955	2.106
	J701H	J ₂ x	5 112 ~ 5 152	1.873	0.977	0.823	1.268	3.336	7.586	2.136	2.245
烃源岩	J702H-2	J ₁ s	5 313.40	1.725	0.948	0.816	1.070	0.622	3.504	0.673	1.114
	J7-5	J ₁ s	5 315.50	2.372	1.619	1.465	2.141	1.012	6.014	1.953	3.405
	J10H	J ₁ s	5 327.19	1.393	0.830	0.689	0.855	0.609	3.707	0.647	0.780
	J7-7	J ₂ x	5 108.80	0.953	0.873	0.882	1.342	0.772	5.320	0.763	1.527
	J10H-2	J ₁ s	5 328.99	1.530	0.822	0.728	0.899	0.650	3.861	0.702	0.857
	J10H-3	J ₁ s	5 330.80	1.573	0.957	0.887	1.108	0.840	5.493	0.955	1.506
	J7-13	J ₁ s	5 337.60	0.791	0.796	0.860	1.101	0.232	1.272	0.318	0.660

注: Benz 为苯(Benzene), Tol 为甲苯(Toluene)。

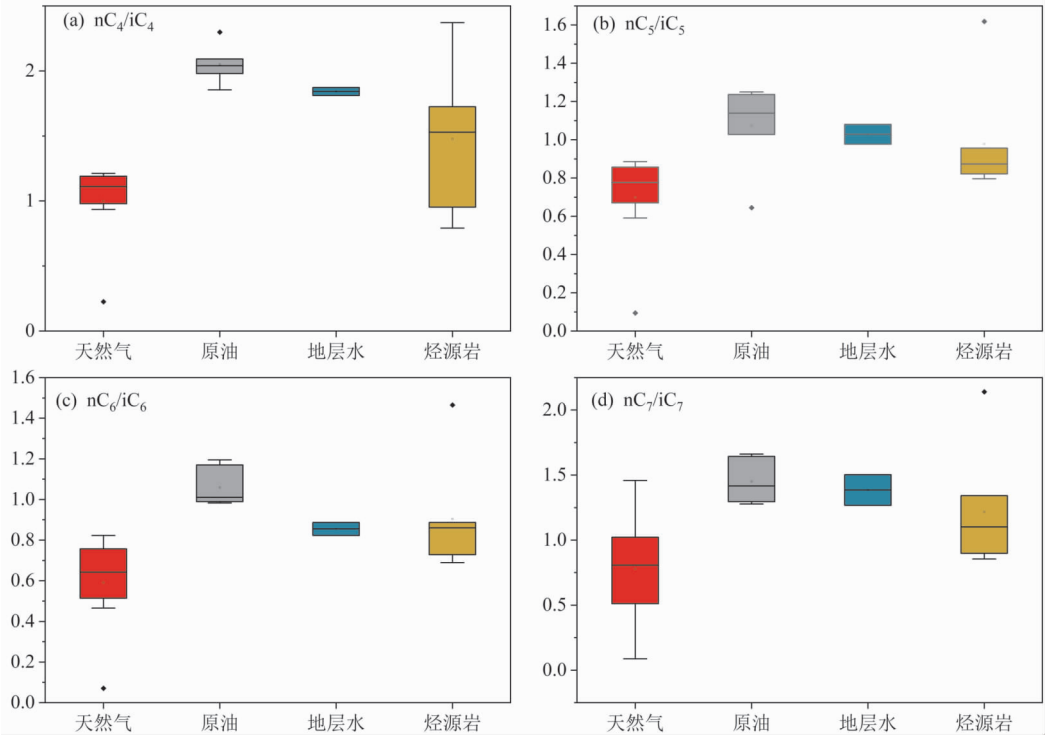


图 4 不同地质体中 C₄-C₇ 正构烷烃与异构烷烃比值分布特征

Fig. 4 The distribution characteristics of the ratio of normal C₄-C₇ alkanes to isomeric alkanes in different geological bodies

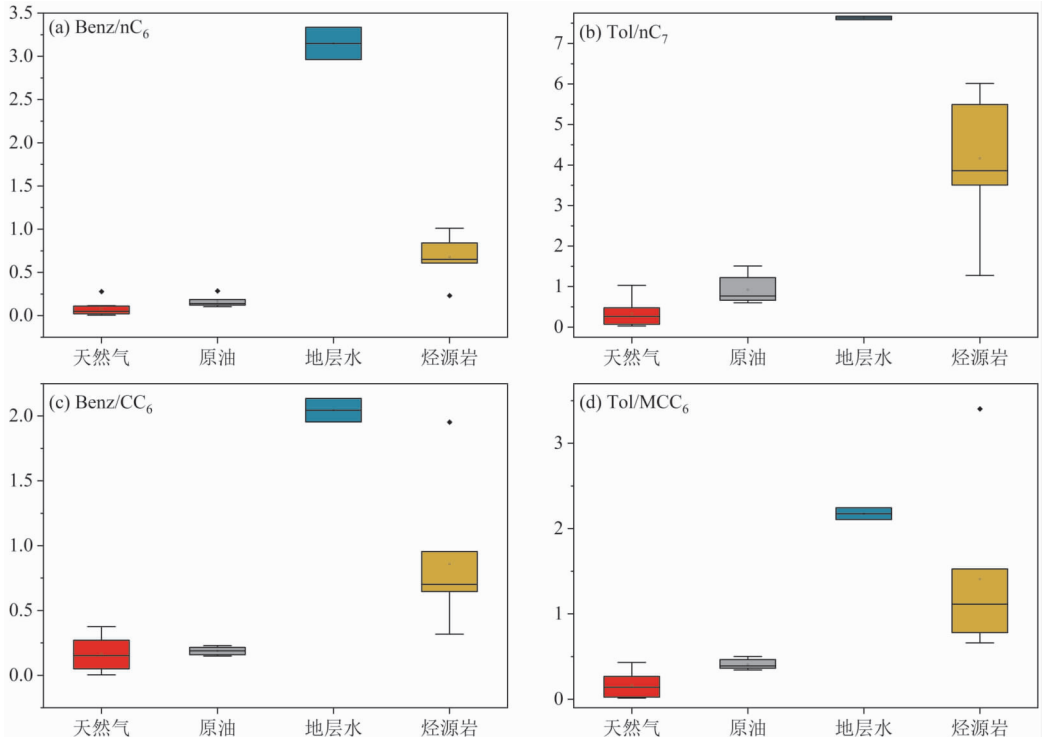


图 5 不同地质体中芳香烃与正构烷烃和异构烷烃比值分布特征

Fig. 5 The distribution characteristics of the ratio of aromatic hydrocarbons to n-alkanes and isoalkanes in different geological bodies

3.2 地质体中轻烃组分的分异模型与机理

油气藏中轻烃的化学分馏研究表明了不同碳数的烃类分子在气液两相中存在化学分馏,碳数的差异导致了气液两相间的差异富集。此外,相同碳数的不同类型烷烃分子在不同相态之间也存在化学分馏。与异构烷烃相比,正构烷烃倾向于在液相(原油与地层水)中富集,而芳香烃则更倾向于富集于地层水中。而对于烃源岩而言,热脱附烃的相关参数介于富集相态与亏损相态之间。本研究通过烃源岩热脱附技术获取的轻烃化合物实质上为烃源岩生烃过程中被吸附在烃源岩表面与孔隙内的烃类,其化学组成更接近烃源岩累积生成烃类的化学组成。因此,烃源岩热脱附烃化学组成可代表干酪根裂解后未经初次运移的原始烃类化学组成。

烃源岩中干酪根在热成熟过程中形成不同碳数的烃类,其赋存形式主要包括天然气与原油,极少部分可溶解于地层水中进行扩散迁移。相对于烃源岩干酪根裂解形成的初始产物,进入不同相态的分异过程会导致不同化学结构的烷烃分子存在明显的化学分馏。本研究针对上述原始烃类分异过程中轻烃的化学分馏开展了详细的理论研究。为了避免热脱附烃绝对含量的干扰,本研究对不同类型烷烃取二者之间的比值开展相应的理论计算。

假设烃源岩形成的原始态烃类物质中 nC_m/iC_m 的比值为 $K_{original,m}$, 经过相态分异后,原油中 nC_m/iC_m 的比值为 $K_{oil,m}$, 分异比例为 $n_{oil,m}$; 天然气中 nC_m/iC_m 的比值为 $K_{gas,m}$, 分异比例为 $n_{gas,m}$; 地层水中 nC_m/iC_m 的比值为 $K_{water,m}$, 分异比例为 $n_{water,m}$ 。假设油气系统相对封闭,以自生自储与近源成藏为主。根据质量守恒定律可知

$$K_{original,m} = K_{oil,m} \times n_{oil,m} + K_{gas,m} \times n_{gas,m} + K_{water,m} \times n_{water,m}$$

(1)

$$n_{oil,m} + n_{gas,m} + n_{water,m} = 1$$

(2)

同理,假设烃源岩形成的原始态烃类物质中 nC_n/iC_n 的比值为 $K_{original,n}$, 经过相态分异后,原油中 nC_n/iC_n 的比值为 $K_{oil,n}$, 分异比例为 $n_{oil,n}$; 天然气中 nC_n/iC_n 的比值为 $K_{gas,n}$, 分异比例为 $n_{gas,n}$; 地层水中 nC_n/iC_n 的比值为 $K_{water,n}$, 分异比例为 $n_{water,n}$ 。假设油气系统相对封闭,以自生自储与近源成藏为主。根据质量守恒定律可知

$$K_{original,n} = K_{oil,n} \times n_{oil,n} + K_{gas,n} \times n_{gas,n} + K_{water,n} \times n_{water,n}$$

(3)

$$n_{oil,n} + n_{gas,n} + n_{water,n} = 1$$

(4)

在二维坐标轴中,假设横坐标为 nC_m/iC_m , 纵坐标为 nC_n/iC_n 。而烃源岩形成原始烃类在该二维坐标中坐标位置为 $(K_{original,m}, K_{original,n})$, 原油则为 $(K_{oil,m}, K_{oil,n})$, 天然气则为 $(K_{gas,m}, K_{gas,n})$ 而地层水则为 $(K_{water,m}, K_{water,n})$ 。为明确烃源岩形成原始烃类、原油与天然气在二维坐标轴中的空间关系,对其斜率进行计算。经计算可知,在二维坐标体系 $nC_n/iC_n - nC_m/iC_m$ 中,烃源岩形成的原始烃类坐标、原油坐标、天然气坐标和地层水坐标之间具有线性关系,其理论上应处于一条直线上。而直线的斜率则与正/异构或芳香烃/烷烃之间在不同相态中的化学分馏程度有关。

图6为吐哈盆地台北凹陷丘东洼陷深层致密油气藏中不同地质体中正/异构烷烃比值交会图。

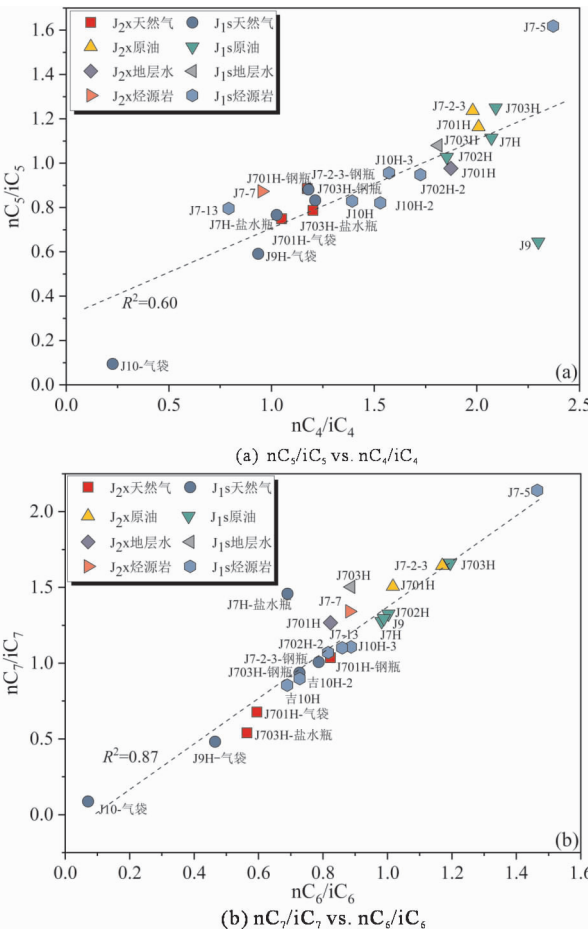


图6 吐哈盆地台北凹陷丘东洼陷深层致密油气藏中不同地质体中正/异构烷烃比值交会图

Fig. 6 Crossplots of normal / isoparaffin ratios in different geological bodies of deep tight oil and gas reservoirs in Qudong subsag Taibei sag Turpan-Hami Basin

nC_5/iC_5 与 nC_4/iC_4 之间的关系如图 6(a) 所示。不同地质体中正/异构烷烃比值在二维坐标中的空间关系体现出相态间的化学分馏特征。烃源岩热脱附烃作为生烃后未经相态分异的初始值,其比值介于气液相之间。而气相(天然气)则具有较低的正/异构烷烃比值,液相(原油与地层水)则具有较高的正/异构烷烃比值。总体而言,不同地质体中 nC_5/iC_5 与 nC_4/iC_4 关系体现为较好的线性关系,其相关性 R^2 为 0.60,与上述理论计算结果相符。与之类似, nC_7/iC_7 与 nC_6/iC_6 之间的关系也表现了良好的线性关系[见图 6(b)],其相关性 R^2 为 0.87。正构烷烃分子呈直链结构,分子可充分靠近,分子间的接触面较大,能够形成较强的范德华力,因此需要更多的能量才能克服这些分子间的作用力,导致其沸点较高。相反,异构烷烃的分子结构支链较多,分子不能充分靠近,分子间的接触面积较小,因此分子间的范德华力较弱,沸点通常较低。因此,气相中会更富集异构烷烃而液相中会更富集正构烷烃。

图 7(a) 为研究区不同地质体中芳香烃与同碳数烷烃比值的交会图。不同地质体中芳香烃/正构烷烃比值在二维坐标中的空间关系体现出相态间的化学分馏特征。烃源岩热脱附烃作为生烃后未经相态分异的初始值,其比值介于气液相之间。天然气与原油则具有较低的芳香烃/正构烷烃比值,而地层水的芳香烃/正构烷烃则远高于天然气与原油中的比值。结果表明,与正构烷烃相比,芳香烃在地层水中具有明显富集的特征。整体而言,不同地质体中芳香烃/正构烷烃比值具有较好的线性关系,其相关系数 $R^2 = 0.77$,部分样品间的离散度较大可能与运移距离较长有关。图 7(b) 为研究区不同地质体中芳香烃与同碳数环烷烃比值的交会图。与图 7(a) 中特征类似,不同相态的地质样品在在二维坐标中的空间关系具有明显化学分馏。与环构烷烃相比,地层水系统更富集芳香烃。不同地质体中芳香烃/环构烷烃比值具有较好的线性关系,其相关系数 $R^2 = 0.89$ 。而不同储存介质中的天然气样品的芳香烃/烷烃比值存在明显差异,盐水瓶中气体样品的芳香烃/烷烃比值远低于钢瓶,这与芳香烃较烷烃具有较强的亲水性有关,进一步支持了地层水中富集芳香烃这一结论。对于烷烃而言,其 C-C 键之间以 σ 键相连,而芳香烃中含有苯环结构,其 C-C 键之间以 π 键相连。 σ 键是通过两个原子轨道沿着

核间轴线重叠形成,这种较强重叠造成 σ 键的电子密度较集中,通常较稳定。而 π 键是由两个碳原子 p 电子云在垂直于核间轴的平面内上下重叠而形成。 π 键的电子云分布在两个原子间的上方和下方,通常易于流动,且比 σ 键更弱。由于 π 键的电子云比 σ 键更易流动,它更容易受到外部电场的影响。因此,在水介质中,水分子的极性使得芳香烃容易被极化产生瞬时偶极矩,和水分子产生诱导力。相比之下,烷烃 σ 键的电子云更集中且对称,因此它们不容易受到外部电场的影响。水分子和烷烃分子之间主要存在比诱导力更弱的色散力,其与水的相互作用更弱。

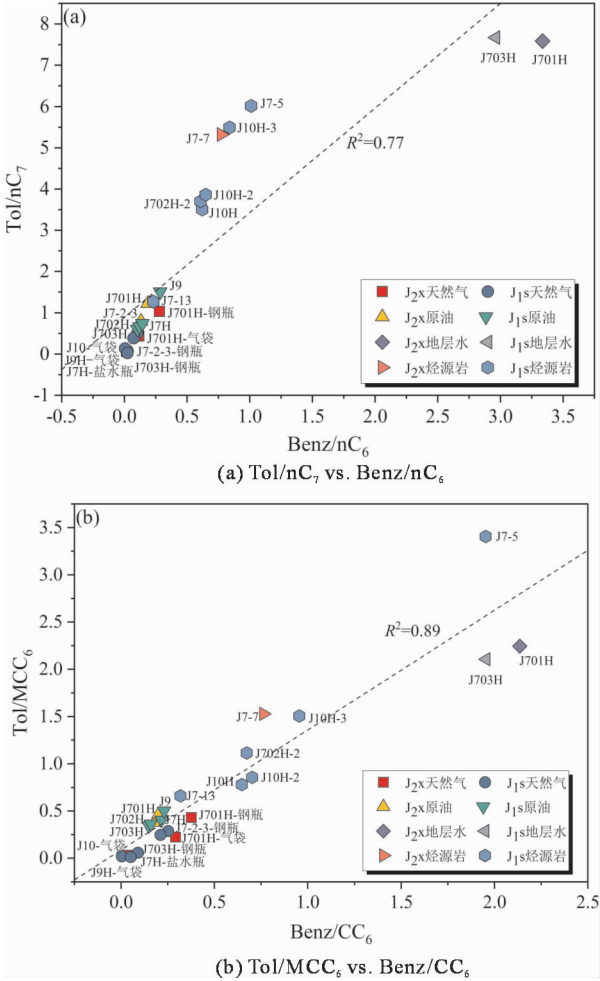


图 7 吐哈盆地台北凹陷丘东洼陷深层致密油气藏中不同地质体中芳香烃/烷烃比值交会图

Fig. 7 Crossplots of aromatic / alkane ratios in different geological bodies of deep tight oil and gas reservoirs in Quidong sag Taibei sag Turpan-Hami Basin

3.3 地质体间轻烃分异特征对油气源对比的指示意义

油气源对比是将油气与可能烃源岩之间的亲

缘关系进行综合对比分析,从而判识和追溯油气成因与来源。油气源对比不仅在油气生成机理的研究中具有重要理论意义,而且在油气勘探中具有重要的工程实践价值。前人针对不同类型的天然气建立了其甲烷同位素组成与烃源岩镜质体反射率之间的回归关系^[32-35]。此外,腐泥型有机质与腐殖型有机质有机碳同位素组成存在明显差异,造成其形成油气藏中烃类分子同位素组成的差异。基于此,上述不同参数提供了天然气类型与成熟度信息,从而指示了烃源岩特征。除此之外,天然气中含有微量的轻烃化合物(C_4C_1)组分特征与相关参数为开展天然气成熟度与烃源岩类型的判识也提供了重要基础参数^[11-12,36]。对于原油而言,其蕴含丰富的生物标志化合物可指示烃源岩母质类型与沉积环境特征,从而为追溯烃源岩提供线索^[37]。然而,在实际油气勘探研究中,沉积盆地含油气系统中往往发育多套烃源岩层系,其不同层位烃源分布范围存在差异并且其有机质类型和成熟度可能较为接近。因此,单独使用天然气组分、烷烃单体碳氢同位素组成、天然气轻烃组分和原油生物标志化合物虽能大致区分油气成因类型和成熟度,但上述间接气源对比方法无法准确追溯多层系烃源中的主力烃源岩。

吐哈盆地中以沼泽-滨浅湖含煤沉积为特征的中下侏罗统含煤岩系(水西沟群)是盆地内的主力烃源岩,其主要包括下侏罗统三工河组和八道湾组以及中侏罗统西山窑组,三套烃源中以暗色泥岩、炭质泥岩和煤岩为主要烃源岩。前期研究中,虽从地球化学参数上明确了盆地天然气成因以煤型气为主^[38],水西沟群的含煤岩系作为其主力烃源,但无法明确具体层位,为进一步油气勘探有利区预测带来了风险。本研究在烃源岩热脱附烃直接提取技术的基础上,首次报道了相对封闭的含油气系统中烃类物质自生成后在不同相态中的化学分馏特征与模型,并对吐哈盆地台北凹陷丘东洼陷深层致密油气藏的主力烃源岩进行了精准判识。本研究中,不同地质体中的化学分馏计算表明了,在相对封闭的含油气系统中,二维坐标中烃源岩形成的原始烃类、原油、地层水和天然气之间的正/异构烷烃比值和芳香烃/烷烃比值之间的存在线性关系。图 6 结果表明了研究区不同层位的致密砂岩气藏、三工河组烃源岩热脱附气及三工河组原油的相同碳数的正异构烷烃比值在二维坐标上表现为线性关系和与模型匹配的分异

特征。而西山窑组烃源岩热脱附气与三工河组烃源岩热脱附气相关参数明显存在一定差异,其 nC_5/iC_5 值较高。结果表明,研究区深层致密油气与下侏罗统三工河组之间的亲缘关系,与前人开展的丙烷分子内同位素示踪吐哈盆地深层致密气源的研究结果相符^[39]。

实际含油气系统中,对于自生自储的页岩油气藏与近源成藏的致密砂岩油气藏而言,其没有经历明显的运移过程,仅存在微运移或短距离运移,烃源岩形成原始烃类、原油、天然气与地层水相应正构/异构和芳香烃/烷烃比值之间应具有线性关系。而经历多次运移而成藏的常规油气系统中,天然气运移过程中存在明显的化学分馏,会造成在二维坐标中烃源岩形成原始烃类、原油与天然气的正/异构比值和芳香烃/烷烃比值参数之间会偏离直线关系,或仍具有直线关系但三者者在二维坐标中的平面位置会发生改变,该理论和相应的实验测试技术将为直接气源对比技术提供新的思路与方法(见图 8)。

图 8 不同地质体中烷烃同分异构体间化学分馏模式与油气源对比应用

Fig. 8 Chemical fractionation patterns of alkane isomers in different geological bodies and their application for comparing with oil and gas sources

4 结论

1) 同碳数的不同类型烃类分子在气液两相中存在明显的化学分馏过程。总体而言,液相

(原油和地层水)明显更富集正构烷烃,而气相(天然气)中更富集异构烷烃。同时,液相(地层水)也更富集苯系化合物,而气相(天然气)和液相(原油)中相对富集烷烃。

2) 基于质量守恒定律,对于较为封闭的致密(页岩)油气系统中,烃源岩形成原始烃类、原油、天然气与地层水相应正构/异构和芳香烃/烷烃比值之间具有良好的线性关系。

3) 基于烃类分子形成后在气液两相中的分异模型,对吐哈盆地台北凹陷丘东洼陷致密砂岩油气藏中的主力烃源岩进行了精细对比。研究结果表明了研究区深层致密油气与下侏罗统三工河组之间存在亲缘关系。

参考文献

- [1] PECKMANN J, THIEL V. Carbon cycling at ancient methane-seeps[J]. *Chemical Geology*, 2004, 205(3/4): 443-467.
- [2] WANG X C, CHEN R F, WHELAN J, et al. Contribution of "Old" carbon from natural marine hydrocarbon seeps to sedimentary and dissolved organic carbon pools in the Gulf of Mexico[J]. *Geophysical Research Letters*, 2001, 28(17): 3313-3316.
- [3] JIN Z J, WANG X M, WANG H J, et al. Organic carbon cycling and black shale deposition: An earth system science perspective[J]. *National Science Review*, 2023, 10(11): nwad243.
- [4] RATHI R, PRIYA A, VOHRA M, et al. Development of a microbial process for methane generation from bituminous coal at thermophilic conditions[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2015, 147: 25-34.
- [5] ETIOPE G. Abiotic methane in continental serpentinization sites: An overview[J]. *Procedia Earth and Planetary Science*, 2017, 17: 9-12.
- [6] DÜPPENBECKER S, HORSFIELD B. Compositional information for kinetic modelling and petroleum type prediction[J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16(1/2/3): 259-266.
- [7] BUSHNEV D A, BURDEL' NAYA N S. Kerogen: Chemical structure and formation conditions[J]. *Russian Geology and Geophysics*, 2009, 50(7): 638-643.
- [8] VANDENBROUCKE M. Kerogen: From types to models of chemical structure[J]. *Oil & Gas Science and Technology*, 2003, 58(2): 243-269.
- [9] BEHAR F, VANDENBROUCKE M. Chemical modeling of kerogens[J]. *Organic Geochemistry*, 1987, 11(1): 15-24.
- [10] CHAI Z, CHEN Z H. Biomarkers, light hydrocarbons, and diamondoids of petroleum in deep reservoirs of the southeast Tabei Uplift, Tarim Basin: Implication for its origin, alteration, and charging direction[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2023, 147: 106019.
- [11] TIAN L J, HU G Y, GUO J H, et al. New insight into abiotic or biotic gas in deep reservoirs of the CL-I gas field in Songliao Basin (China) by light hydrocarbons associated with natural gas[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2023, 149: 106091.
- [12] WU X Q, YANG J, WANG P, et al. Gas source of the Middle Jurassic Shaximiao Formation in the Zhongjiang large gas field of Western Sichuan Depression: Constraints from geochemical characteristics of light hydrocarbons[J]. *Energy Geoscience*, 2024, 5(2): 100263.
- [13] 胡国艺, 汪为胜, 廖凤蓉. 煤成气轻烃地球化学特征及其影响因素: 以四川盆地须家河组为例[J]. *岩石学报*, 2012, 28(3): 905-916.
HU G Y, WANG W S, LIAO F R. Geochemical characteristics and its influencing factors of light hydrocarbon in coal-derived gas: A case study of Sichuan Basin[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2012, 28(3): 905-916.
- [14] 张居和, 冯子辉, 霍秋立, 等. 混源天然气源岩贡献定量测试轻烃指纹技术[J]. *石油学报*, 2006, 27(B12): 71-75.
ZHANG J H, FENG Z H, HUO Q L, et al. Quantitative test of light hydrocarbon fingerprint technology for contribution of mixed source natural gas source rock[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2006, 27(B12): 71-75.
- [15] 吴因业. 吐哈盆地侏罗系含煤沉积层序特征研究[J]. *石油勘探与开发*, 1995, 22(5): 35-39.
WU Y Y. Study on the characteristics of Jurassic coal-bearing sedimentary sequence in Tuha Basin[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 1995, 22(5): 35-39.
- [16] 苏传国, 黄卫东, 白喜俊, 等. 吐哈盆地天然气成藏地质条件与富集因素分析[J]. *天然气地球科学*, 2009, 20(1): 50-56.
SU C G, HUANG W D, BAI X J, et al. Analysis of geological conditions and enrichment factors of natural gas accumulation in Turpan-Hami Basin[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2009, 20(1): 50-56.
- [17] 梁世君. 吐哈探区油气勘探成果及潜力[J]. *新疆*

- 石油地质, 2020, 41(6): 631-641.
- LIANG S J. Oil and gas exploration results and potential in Tuha exploration area [J]. *Xinjiang Petroleum Geology*, 2020, 41(6): 631-641.
- [18] 刘洪林, 王红岩, 赵群, 等. 吐哈盆地低煤阶煤层气地质特征与成藏控制因素研究[J]. *地质学报*, 2010, 84(1): 133-137.
- LIU H L, WANG H Y, ZHAO Q, et al. Study on geological characteristics and controlling factors of low rank coalbed methane accumulation in Tuha Basin [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2010, 84(1): 133-137.
- [19] 陶明信. 论新疆吐哈盆地的两种构造单元体系[J]. *地质通报*, 2010, 29(Z1): 297-304.
- TAO M X. On the two tectonic unit systems of Turpan-Hami Basin in Xinjiang [J]. *Geological Bulletin of China*, 2010, 29(Z1): 297-304.
- [20] 陈建平, 黄第藩, 李晋超, 等. 吐哈盆地侏罗纪煤系油气主力源岩探讨[J]. *地质学报*, 1999, 73(2): 140-152.
- CHEN J P, HUANG D F, LI J C, et al. Discussion on the main oil and gas source rocks of Jurassic coal measures in Tuha Basin [J]. *Acta Geologica Sinica*, 1999, 73(2): 140-152.
- [21] 苟红光, 张品, 余家朝, 等. 吐哈盆地石油地质条件、资源潜力及勘探方向[J]. *海相油气地质*, 2019, 24(2): 85-96.
- GOU H G, ZHANG P, SHE J C, et al. Petroleum geological conditions, resource potential and exploration direction in Turpan-Hami Basin [J]. *Marine Origin Petroleum Geology*, 2019, 24(2): 85-96.
- [22] 张世焕, 王志勇, 张朝富. 吐哈盆地煤系烃源岩特征与油气分布关系初探[J]. *新疆石油地质*, 1996, 17(1): 29-33.
- ZHANG S H, WANG Z Y, ZHANG C F. A preliminary study on the relationship between the characteristics of coal-measure source rocks and the distribution of oil and gas in Turpan-Hami Basin [J]. *Xinjiang Petroleum Geology*, 1996, 17(1): 29-33.
- [23] 范谭广. 吐哈盆地台北凹陷水西沟群致密砂岩气成藏条件[J]. *天然气工业*, 2011, 31(7): 21-23.
- FAN T G. Accumulation conditions of tight sandstone gas in Shuixigou Group of Taibei Sag, Turpan-Hami Basin [J]. *Natural Gas Industry*, 2011, 31(7): 21-23.
- [24] 曹全斌, 司学强, 王鑫, 等. 吐哈盆地台北凹陷水西沟群有利勘探区带预测[J]. *东北石油大学学报*, 2013, 37(5): 56-62.
- CAO Q B, SI X Q, WANG X, et al. Favorable exploration zone prediction of Shuixigou Group in Taibei Sag, Turpan-Hami Basin [J]. *Journal of Northeast Petroleum University*, 2013, 37(5): 56-62.
- [25] 支东明, 李建忠, 杨帆, 等. 吐哈盆地丘东洼陷侏罗系致密砂岩气勘探突破及意义[J]. *石油学报*, 2024, 45(2): 348-357.
- ZHI D M, LI J Z, YANG F, et al. Exploration breakthrough and significance of Jurassic tight sandstone gas in Qiudong Subbasin, Turpan-Hami Basin [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2024, 45(2): 348-357.
- [26] 支东明, 李建忠, 杨帆, 等. 吐哈盆地台北凹陷侏罗系煤系全油气系统特征[J]. *石油勘探与开发*, 2024, 51(3): 453-466.
- ZHI D M, LI J Z, YANG F, et al. Characteristics of Jurassic coal-measure oil-gas system in Taibei sag, Turpan-Hami basin [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2024, 51(3): 453-466.
- [27] 支东明, 李建忠, 陈旋, 等. 吐哈盆地油气勘探新领域、新类型及资源潜力[J]. *石油学报*, 2023, 44(12): 2122-2140.
- ZHI D M, LI J Z, CHEN X, et al. New fields, new types and resource potential of oil and gas exploration in Turpan-Hami Basin [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2023, 44(12): 2122-2140.
- [28] VANDENBROUCKE M, LARGEAU C. Kerogen origin, evolution and structure[J]. *Organic Geochemistry*, 2007, 38(5): 719-833.
- [29] DOW W G. Kerogen studies and geological interpretations[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1977, 7: 79-99.
- [30] BEHAR F, VANDENBROUCKE M, TANG Y, et al. Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: Determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation[J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 26(5/6): 321-339.
- [31] KISSIN Y V. Catagenesis of light aromatic compounds in petroleum[J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 29(4): 947-962.
- [32] STAHL W J, CAREY B D. Source-rock identification by isotope analyses of natural gases from fields in the Val Verde and Delaware basins, west Texas [J]. *Chemical Geology*, 1975, 16(4): 257-267.
- [33] 陈建平, 王绪龙, 陈践发, 等. 甲烷碳同位素判识天然气及其源岩成熟度新公式[J]. *中国科学(地球科学)*, 2021, 51(4): 560-581.
- CHEN J P, WANG X L, CHEN J F, et al. A new formula for determining the maturity of natural gas and its source rock by methane carbon isotope [J]. *Scientia*

- Sinica(Terrae), 2021, 51(4): 560-581.
- [34] 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): 110-116.
LIU W H, XU Y C. Genetic indicators for natural gases[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1996, 14(1): 110-116.
- [35] 徐永昌, 沈平, 刘文汇, 等. 天然气成因理论及应用[M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [36] 王廷栋, 王海清, 朱江, 等. 根据 C_4 - C_7 轻烃和天然气碳同位素特征判断含油(凝析油)天然气藏的气源[J]. 矿物岩石, 1988(1): 122.
WANG T D, WANG H Q, ZHU J, et al. According to the carbon isotope characteristics of C_4 - C_7 light hydrocarbon and natural gas, the gas source of oil (condensate) gas reservoir is judged [J]. Mineralogy and Petrology, 1988(1): 122.
- [37] PETERS K E, WALTERS C C, MOLDOVAN J M. The biomarker guide[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.
- [38] 沈平, 王晓锋, 王志勇, 等. 吐哈盆地天然气轻烃地球化学特征与低熟气判别[J]. 科学通报, 2010, 55(23): 2307-2311.
SHEN P, WANG X F, WANG Z Y, et al. Geochemical characteristics of light hydrocarbon in natural gas and identification of low mature gas in Tuha Basin [J]. Chinese Science Bulletin, 2010, 55(23): 2307-2311.
- [39] LIU P, WANG X F, WANG J, et al. Deciphering origins of hydrocarbon deposits by means of intramolecular carbon isotopes of propane adsorbed on sediments [J]. Petroleum Science, 2025, 22(2): 546-556.

(编辑 张 欢)

作者简介



王晓锋,陕西岐山人,西北大学地质学系研究员,博士生导师。主要从事石油天然气地球化学方向的研究与教学工作。任中国能源学会石油地质专业委员会副主任,中国矿物岩石地球化学学会气体地球化学专业委员会委员,中国地质学会同位素地质学专业委员会委员。先后主持国家自然科学基金4项,国家“973”项目专题、国家重点研发计划项目专题、中科院“西部之光”重点项目、企业横向委托等项目20余项。共同发表学术论文120余篇,SCI收录60余篇,其中以第一/通讯作者发表SCI论文30余篇。