

# 天然气组成特点及其成因机理分析

何志高

(地质矿产部石油地质中心实验室)

地质体中的天然气组成复杂多变,导致成因研究困难。然而,长期积累的大量分析资料,已为理论上科学论证提供了可靠的事实依据。本文以热力学理论为基础,联系天然气的实际组成,研究可能生成烃类天然气的四大类型以及三种亚类型的化学反应,并系统地对各类型反应进行热力学分析。同时,在研究方法上是求反应产物(烃类气体)的相对丰度比值,而不是求单一烃类化合物的转化率及反应产物的分压等参数,从而近似地消除了地质体中极为复杂的平衡体系中的温度与压力等因素的影响;另外,在求比值的数学方法是取地质体中的极限条件,消元解方程,近似求解,因此,复杂的化学问题以及地球化学问题得到了极大程度的简化,进而能够从理论上阐明多种天然气的成因。在掌握了组成与成因的规律后,后生变化影响因素的研究就会变得容易得多,这是十分有利于油气勘探与开发的。再者,热力学理论在石油地质中的应用也得到了进一步的发展。

## 一, 天然气组成特点

### 1, 油田气

油田气(包括与石油有成因关系的所有石油天然气)最显著的特点是组成上的高湿度( $C_2^+ \cdot 100 / \Sigma HC$ ),即乙烷以上的重气态烃含量比较高。

地面原油中呈溶解状态的气体,甲烷含量很低,湿度可高达99%以上,例如德克萨斯原油<sup>[1]</sup>,甲烷仅0.01%。苏北油田地层原油放空后,即压力与大气压力相等时立即取样分析,甲烷为7.9%,湿度为92.1%。地层原油的气体烃类湿度与压力关系极大,随压力增大而湿度降低。如苏北油田周22井原油试验,压力从120.8个大气压降至7.2大气压,其湿度由21.3%增至97.7%。油田顶部气,湿度可以很高,也可以较低,如大庆油田,为约20%,苏北黄4井为7%。凝析油田气,湿度与油田顶部气近似,如马洛沙<sup>[2]</sup>油田,深度7000米,压力1500大气压,气体湿度为25.3%(克分子百分数),四川凝析油气体湿度介于5—20%之间。

在低压油溶气中还将出现 $C_2 < C_3$ 的情况。

### 2. 煤田气

煤田气其组成特点是低一中等湿度。根据现有资料,除个别特例外,大部分煤田气

湿度小于5%。如内蒙伊深1井石盒子煤样<sup>[3]</sup>，湿度为4.9%，江苏宜兴煤以及通常的煤田瓦斯气，甲烷含量高达99%，湿度相当低。湿度的变化主要与煤质有关。

### 3. 沼气与浅层气

沼气，其湿度几乎毫无例外地 $<0.1\%$ <sup>[3]</sup>。根据我们研究，湿度 $<0.01\%$ 。

沼气是生物成因气，但与通常的浅地层生化气是有区别的，成分上不可直接对比。从实际分析资料来看，通常的地层生化气湿度亦 $<1\%$ 。例如，大部分的上海第四纪天然气与长江三角洲天然气湿度 $<1\%$ 。但也有一部分天然气湿度是较高的，个别可高达8%。

### 4. 高温与深层气

众所周知，泥火山气体中，乙烷以上重气态烃的含量很低。深部地层产热解气，湿度很低，例如，湖南石炭系泥灰岩产气层，重烃含量极低，仅0.002%（地矿部中南石油地质局）。

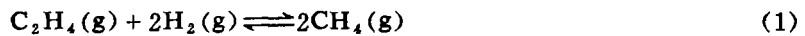
## 二、天然气成因的热力学对比分析

天然气的生成实际上是一种化学反应。众所周知，不同类型的反应物，不同的反应条件，均可产生不同的反应产物。这是研究天然气成因与组成关系的基础。

在化学领域中，热力学对反应的分析研究是严格的。地质体中的高温、高压以及由此而发生的相态变化等，使得这种本来就要求严格科学分析的反应更加复杂化，研究的难度也更高。本文试图用一种简捷的方法，即化学-地球化学相结合，妥善处理变量之间的数学关系，仅求烃类化合物的相对丰度比值，从而使复杂的问题得到了极大程度的简化。

下面是分析有关的四种主要类型的化学反应。

### 1. 第一类反应



$$(1)\text{式} \Delta G^\circ = -40.562 \text{Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$(2)\text{式} \Delta G^\circ = -24.14 \text{Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{根据：} \quad -\Delta G^\circ = RT \ln K_P \quad (3)$$

按理想气体以及标准状态处理，将可进行下列数学演算：

令： $K_{P11}$ 为(1)式反应的平衡常数， $K_{P12}$ 为(2)式反应的平衡常数， $P_{M_a}$ 、 $P_{E_a}$ 、 $P_{E_e}$ 、 $P_H$ 分别代表甲烷气、乙烷气、乙烯气、氢气的分压。

$$\text{则有：} \quad K_{P11} = \frac{P_{M_a}^2}{P_{E_e} \cdot P_H^2} \quad (4)$$

$$K_{P12} = \frac{P_{E_a}}{P_{E_e} \cdot P_H} \quad (5)$$

$$P_H = \sqrt{\frac{P_{M_a}^2}{P_{E_e} \cdot K_{P11}}} = \frac{P_{E_a}}{P_{E_e} \cdot K_{P12}} \quad (6)$$

$$\frac{P_{M_a}}{P_{E_a}} = \frac{P_{E_e}^{\frac{1}{2}} \cdot K_{P11}^{\frac{1}{2}}}{P_{E_e} \cdot K_{P12}} = \frac{P_{E_e}^{\frac{1}{2}}}{P_{E_e}} \cdot K = \frac{K}{P_{E_e}^{\frac{1}{2}}} \quad (7)$$

$$\text{据(1)、(3)式：} \log K_{P11} = 29.745$$

$$\text{则 } K_{P_{11}} = 5.56 \times 10^{29}$$

$$\text{据(2)、(3)式: } \log K_{P_{12}} = 17.702$$

$$\text{则 } K_{P_{12}} = 5.038 \times 10^{17}$$

$$K = \frac{K_{P_{11}}}{K_{P_{12}}} = 1.48 \times 10^{-3}$$

$$\text{因此: } \frac{P_{M_a}}{P_{E_a}} = \frac{1}{P_{E_c}^{\frac{1}{2}}} \times 1.48 \times 10^{-3} \quad (8)$$

取极限条件:

$$\text{当 } P_{E_a} = 1 \text{ 大气压时, } \frac{P_{M_a}}{P_{E_a}} = 1.48 \times 10^{-3}$$

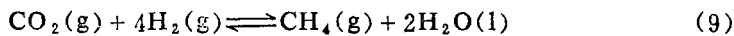
$$\text{当 } P_{E_c} = 1000 \text{ 大气压时, } \frac{P_{M_a}}{P_{E_a}} = 4.7 \times 10^{-5}$$

$$\text{当 } P_{E_c} = 10^{-3} \text{ 大气压时, } \frac{P_{M_a}}{P_{E_a}} = 14.8$$

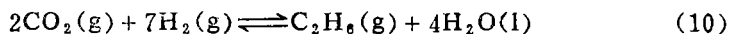
这里应该说明, 反应物与反应产物的分压取极限条件值时, 由于  $\Delta G^\circ$  的数据是气体分压各自为一大气压时所进行反应的自由焓变化值, 所以不能以小于或大于一大气的条件计算平衡常数, 否则, 必须对温度、压力进行校正。然而, 正如前言中指出的那样, 我们采用的是一种求相对比值的方法, 主要判别发展变化的趋势, 而且, 该值近似校正后, 对结论不产生影响。因此, 我们仍直接采用简捷的方法予以讨论。

在烃类的热裂解反应中, 乙烯是主要的产物之一。以地层压力1000大气压为极限, 并以波义尔定律作计算,  $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$  仅  $4.7 \times 10^{-5}$ , 这种气体组成特征肯定不属石油类气体的特点。当  $P_{E_c}$  等于一大气压时,  $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$  比值为  $1.48 \times 10^{-3}$ , 虽然这种组成的气体在采出的地面原油中可以见到, 但必须指出, 地面原油中甲烷含量很低的情况, 是甲烷的溶解度等性质所决定, 并非成因所致。当  $P_{E_c}$  为  $10^{-3}$  时,  $P_{\text{CH}_4}/P_{\text{C}_2\text{H}_6}$  比值接近石油气的成份, 然而, 如此低压稀少的反应物是不可能形成当今有开采价值的石油天然气藏。鉴此, 可认为第一类反应不是形成石油类天然气的反应类型。同时, 由此分析也就表明了石油类气体不是烃类裂解反应形成。当然, 生物作用也能形成乙烯, 若有  $\text{H}_2$  伴生, 形成少量的乙烷也不能排斥。不过, 生物成因的乙烯的数量通常是很少的, 不足以形成大量的石油类天然气。

## 2. 第二类反应



$$(9) \text{式 } \Delta G^\circ = -27.16 \text{ Kcal/mol}$$



$$(10) \text{式 } \Delta G^\circ = -37.9 \text{ K cal/mol}$$

按第一类反应处理, 并令:

$K_{P_{21}}$  为(9)式平衡常数,  $K_{P_{22}}$  为(10)式平衡常数,  $P_C$  为二氧化碳气体分压, 则:

$$K_{P_{21}} = \frac{P_{M_a}}{P_C \cdot P_H^4}, \quad P_{M_a} = P_C \cdot P_H^4 \cdot K_{P_{21}}$$

$$K_{P_{22}} = \frac{P_{E_a}}{P_C^2 \cdot P_H^7}, \quad P_{E_a} = P_C^2 \cdot P_H^7 \cdot K_{P_{22}}$$

$$\frac{P_{M_a}}{P_{E_a}} = \frac{K_{P_{21}}}{K_{P_{22}}} \cdot \frac{1}{P_C} \cdot \frac{1}{P_H^3} = K_2 \cdot \frac{1}{P_C} \cdot \frac{1}{P_H^3} \quad (11)$$

根据计算  $K_2 = 1.48 \times 10^{-8}$  (12)

该类型反应通常认为是沼气形成的主要反应之一。根据模拟实验，通常 $P_C/P_H$ 比值可确定中值为0.5，则综合(11)、(12)式可得：

$$\frac{P_{M_a}}{P_{E_a}} = 2.8 \times 10^{-8} \times \frac{1}{P_H^4} \quad (13)$$

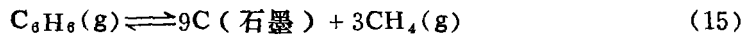
人工沼气生产的实践指出，乙烷含量很低，均 $<0.1\%$ 。各取 $P_{M_a}/P_{E_a} = 1000$ ，则：

$$P_H = 7.3 \times 10^{-2} \quad (14)$$

理论计算与实践相符，其氢气的浓度（分压）是一致的。式(11)指出，氢气浓度愈高，乙烷的生成量越多，气体愈湿。关于氢气浓度的这种规律性的结论，对以后讨论石油成因是颇有裨益的，此处不作深入讨论。

### 3. 第三类反应

#### 第一亚类反应：



$$(15) \text{式 } \Delta G^\circ = -67.41 \text{Kcal/mol} \quad (16)$$



$$(16) \text{式 } \Delta G^\circ = -38.849 \text{Kcal/mol}$$

同理，按第二类反应处理，则：

$$\frac{P^3}{P_{E_a}} = 0.86 \times 10^{2.1}$$

当 $P_{E_a} = 1$ 时，则： $\frac{P_{M_a}}{P_{E_a}} = 0.95 \times 10^7$

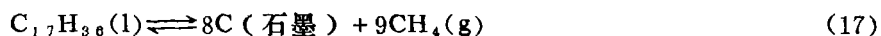
当 $P_{E_a} = 1000$ 时，则： $\frac{P_{M_a}}{P_{E_a}} = 0.95 \times 10^5$

当 $P_{E_a} = 0.001$ 时，则： $\frac{P_{M_a}}{P_{E_a}} = 0.95 \times 10^{8.3}$

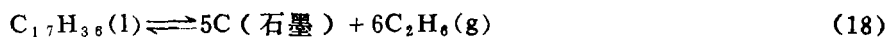
由此可见，该亚类型反应， $C_2H_6$ 分压越小，比值越大。 $C_2H_6$ 分压在0.001—1000大气压范围变动，其 $P_{M_a}/P_{E_a}$ 比值价于 $10^5$ — $10^9$ 之间。

因此，地质体中无论甲烷与乙烷的分压各是多少，该类型反应的甲烷与乙烷比值( $CH_4/C_2H_6$ )均大于 $10^5$ 。

#### 第二亚类反应：



$$(17) \text{式 } \Delta G^\circ = -122.45 \text{Kcal/mol}$$



(18) 式  $\Delta G^\circ = -60.35 \text{Kcal/mol}$

同理, 按上述方法处理, 则有:

$$P_{M_a}^{3/2} / P_{E_a} = 3.86 \times 10^7$$

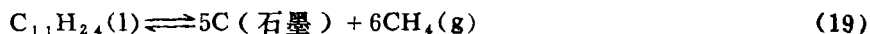
若  $P_{E_a} = 1$ , 则:  $P_{M_a} / P_{E_a} = 1.14 \times 10^5$

若  $P_{E_a} = 1000$ , 则:  $P_{M_a} / P_{E_a} = 1.14 \times 10^4$

若  $P_{E_a} = 0.001$ , 则:  $P_{M_a} / P_{E_a} = 1.14 \times 10^6$

所以, 该亚类反应可以认为  $\text{CH}_4 / \text{C}_2\text{H}_6 > 10^4$ 。

第三亚类反应:



(19) 式  $\Delta C^\circ = -78.27 \text{Kcal/mol}$



(20) 式  $\Delta G^\circ = -36.87 \text{Kcal/mol}$

按上述方法处理, 则有:

$$P_{M_a}^{3/2} / P_{E_a} = 3.86 \times 10^7$$

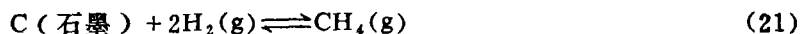
若:  $P_{E_a} = 1$  时, 则  $P_{M_a} / P_{E_a} = 1.14 \times 10^5$

$P_{E_a} = 1000$  时, 则  $P_{M_a} / P_{E_a} = 1.14 \times 10^4$

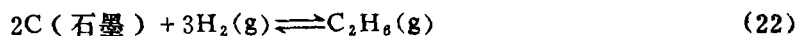
$P_{E_a} = 0.001$  时, 则  $P_{M_a} / P_{E_a} = 1.14 \times 10^6$

所以, 该亚类反应为  $P_{M_a} / P_{E_a} > 10^4$ 。

4, 第四类反应



(21) 式  $\Delta G^\circ = -12.14 \text{Kcal/mol}$



(22) 式  $\Delta G^\circ = -7.86 \text{Kcal/mol}$

同理, 按上述类型反应处理, 则有:

$$P_{M_a}^{3/2} / P_{E_a} = 1.08 \times 10^{12}$$

若:  $P_{E_a} = 1$ , 则:  $P_{M_a} / P_{E_a} = 1.05 \times 10^8$

$P_{E_a} = 1000$ , 则:  $P_{M_a} / P_{E_a} = 10^7$

$P_{E_a} = 0.001$ , 则:  $P_{M_a} / P_{E_a} = 1.05 \times 10^9$

因此, 可以认为该类反应:  $P_{M_a} / P_{E_a} > 10^7$ 。

### 三, 综合分析 with 结论

由上述热力学与气体组成的分析表明, 第一类型反应显然不是生成石油类气体的反应; 第三类型中的一、二、三亚型反应是目前石油演化流行的反应模式, 这种“演化

论”认为：石油（包括长链饱和烃）受热分解，首先变成湿气，然后进一步变为甲烷干气。根据我们的试验和分析，石油烃类化石物，无论是长链烷烃、短链烷烃还是芳烃，热解反应（除模拟试验的特殊条件外）的产物绝大部分是甲烷，其 $CH_4/C_2H_4$ 比值可达到 $10^4$ 以上，并非湿气的组成。因此，也可以说，石油类湿气，从成因上来说，不是石油烃类热解而成；第四类反应，碳与氢的直接反应，从上述分析可见，其湿度更低。当然，也就不会有形成石油烃类气的这种成因反应类型。也不难得出结论，石油烃类气体不是碳与氢直接化合而成。

第二类型反应，从上述反应可见，其产物组成变化好大，而取决于二氧化碳与氢气的浓度。同时，二氧化碳与氢气二者之中，更主要的起决定性作用的是氢气浓度（或分压）。从反应式可见， $P_{M_a}/P_{E_a}$ 比值是变量氢气分压四次方的倒数的函数。氢气浓度扩大10倍， $C_2H_6$ 相对 $CH_4$ 的量扩大10000倍， $P_{M_a}/P_{E_a}$ 比值相应变小10000倍。

从现有资料来看，氢气的地球化学研究尚不充分，难于作出肯定的结论。应该看到甲酸的脱羧反应可以提供氢的来源。然而，从发酵有机物产生的沼气组成来看， $C_2H_6$ 含量仅约为 $10^{-4}$ — $10^{-5}$ （体积计），与第二类反应的理论计算值一致。因此，石油类天然气与沼气组成差别甚大，不能归属为目前的生物发酵反应形成。

（收稿日期：1984年12月26日）

### 参 考 文 献

- [1] Welte, D., 1969, Organic Geochemistry of Carbon. In K.W. Wedepohl(Ed); Handbook of Geochemistry, Vol, 11/16L.
- [2] J.G. Zeikus, 1977, Bacteriological Review, Vol.41, No.2, p.514—541.
- [3] J.W. Larsen, et al., 1981, Internal rearrang of hydrogen during heating of Coals With Phenol, Fuel, Vol.60, No.4.
- [4] 何志高, 应用酸解气态烃评价碳酸盐岩生油岩, 石油实验地质, 5卷4期, 1983年。
- [5] 魏永成等, 四川六地区沼气组份的考察, 沼气第四集, 科学技术文献出版社重庆分社, 1980年。

# COMPOSITION CHARACTERISTICS OF NATURAL GAS AND THE MECHANISM OF ITS GENESIS

He Zhigao

( Central Laboratory of Petroleum Geology,  
Ministry of Geology and Mineral Resources )

## Abstract

Based on the thermodynamic theory and combined with the composition characteristics of natural gas, four types and three sub-types of chemical reactions which might form hydrocarbon gases are studied. Thermodynamic analyses of various kinds of reactions are presented systematically. Meanwhile chemical and geochemical methods are used together not only to study the transformation ratio or the condition of the reactions, but also the relative abundance ratio of hydrocarbon compounds. The mathematic relationships among variables are properly treated. Thus, it simplified the complicated chemical and geochemical problems in geological body.