

中国大中型 气田天然气成藏 物理化学模拟研究

李 剑 胡国芝 谢增业 罗 霞 等著
李志生 张 英 朱华银



石油工业出版社
PETROLEUM INDUSTRY PRESS

中国大中型气田天然气成藏 物理化学模拟研究

李 剑 胡国艺 谢增业 罗 霞 等著
李志生 张 英 朱华银

石油工业出版社

内 容 提 要

本书是“九五”国家重点科技攻关项目的科研成果。作者采用近几年发展起来的一些有关气源岩和天然气地球化学分析新技术和新方法,对鄂尔多斯盆地中部气田、塔里木盆地库车坳陷和大港千米桥潜山气田的气源岩及气源进行了综合分析对比研究,建立了天然气成藏模式,并根据物理实验模拟结果对天然气运聚机理进行了研究。

本书可供从事天然气勘探开发工作的地质人员、科研人员以及有关大中专院校的相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

中国大中型气田天然气成藏物理化学模拟研究/李剑等著.

北京:石油工业出版社,2001.11

ISBN 7-5021-3570-7

I. 中...

II. 李...

III. 天然气-油气藏-形成-研究-中国

IV. P618.130.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 072938 号

石油工业出版社出版

(100011 北京安定门外安华里二区一号楼)

河北省地勘局测绘院印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092 毫米 16 开本 11 印张 277 千字 印 1—1000

2001 年 11 月北京第 1 版 2001 年 11 月河北第 1 次印刷

ISBN 7-5021-3570-7/TE·2635

定价: 24.00 元

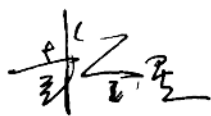
序

天然气的成藏是当前天然气地质学需要解决的重要基础问题之一，也是需要多学科协同攻关解决的科技难题。尽管“七五”、“八五”以及“九五”国家天然气重点科技攻关项目对其研究和应用有重要的进展，但我国目前天然气成藏研究还较薄弱而处于初始阶段。随着我国天然气勘探进程的加快和勘探难度的加大，今后有关天然气成藏的研究显得越来越重要，亟待加速天然气成藏机理的研究。

《中国大中型气田天然气成藏物理化学模拟研究》是“九五”天然气攻关的一个重要专题的成果，经综合提升后出版的专著。本书在气源岩生气快速热模拟技术，包裹体、气源岩及沥青热裂解气碳同位素及组分在线分析技术，环境扫描电镜的动态生烃模拟技术，天然气运聚物理模拟技术诸多实验技术基础上，并综合应用多项次、多指标参数，为大中型气田的气藏物理化学模拟作了范例性研究。应用多种方法进行气源动态对比研究的思路，特别在大量实验数据的基础上对鄂尔多斯盆地中部气田、库车坳陷克拉2号气田及黄骅坳陷千米桥潜山凝析气田气源进行了对比，进而分析了天然气成藏模式，创意显著。集新方法、新技术、新参数和新认识于一体是该著作的重要特点。

《中国大中型气田天然气成藏物理化学模拟研究》一书的出版，丰富了天然气成藏理论，对我国天然气成藏理论研究的深化和发展具有推动作用，是可喜可贺的，因此值得油气地质科技者一读并定有收益。

本书是以李剑、胡国艺、谢增业、罗霞等一批年富力强的科技者群体性的研究结晶，从中看到年青一代科技者的拼搏和成长，愿以后能读到他们更好的著作。



前 言

天然气作为清洁优质能源和重要的化工原料,在21世纪能源结构中将要占据重要的地位,被认为是世界能源发展最有前景的领域。我国天然气资源比较丰富,二轮资源评价中国天然气资源量约为 $38 \times 10^{12} \text{m}^3$ 。经过四轮天然气国家科技攻关研究和各油公司加大天然气勘探力度的实施,我国天然气勘探和科技研究取得了巨大的成就,发现了一批大中型气田,近十年来天然气储量每年平均以约 $1500 \times 10^8 \text{m}^3$ 速度增长。截至2000年底,中国累计探明气层气地质储量约 $2.5 \times 10^{12} \text{m}^3$,特别是“西气东输”宏伟工程的实施,展示了我国天然气工业即将进入大发展时期。

天然气成藏研究是天然气地质学的重要理论之一,也倍受人们的关注,著名学者傅家谟等(1992)的《天然气运移、储集及封盖条件》、李明诚(1989,1992)的《石油与天然气运移》、郝石生等(1994,1995)的《天然气运聚平衡及其应用》和《天然气藏的形成和保存》、田世澄等(2000)的《论成藏动力学系统》等专著的出版将天然气成藏的研究推进了一大步。近几年来,在天然气勘探生产过程中遇到的地质问题越来越多,地质学家试图从天然气成藏的实验模拟研究出发,来解决天然气成藏过程中的一些复杂问题,可以说,目前在天然气成藏物理化学实验模拟方面的系统研究还比较少。

《中国大中型气田天然气成藏物理化学模拟研究》是“九五”国家重点科技攻关专题“99-110-01-03”的科研成果。本书以天然气成藏研究的地球化学和物理模拟实验技术为基础,重点剖析了塔里木盆地库车坳陷、鄂尔多斯盆地中部气田、千米桥奥陶系潜山气田等气源、运移期次、注入方向和成藏模式等问题。该书在以下六个方面有其独特之处。

一、围绕天然气气源对比、天然气运聚成藏等发展和完善了七项新技术

在多年工作的基础上,在“九五”期间发展和完善了全岩生烃热模拟技术,气源岩、包裹体中气体碳同位素及组成在线分析技术,天然气及岩石中轻烃及生物标志物直接检测新技术,环境扫描电镜的动态生烃模拟技术,天然气中He、Ar、Kr、Xe同位素分析技术,地层水中水溶烃分析技术,天然气运聚物理模拟技术等七项技术。这些技术为气与源岩的直接对比、天然气成藏期次及注入方向和运移等机理研究提供实验依据。

二、从有效气源岩控制因素入手研究了大中型气田形成的气源条件,建立了不同类型气源岩的成气模式

探讨了不同沉积环境下形成的气源岩类型及有机质丰度的差异,建立了有效气源岩判识方法,认为判识有效气源岩的关键因素是要确定岩石饱和自身的最大吸附气量,不同类型源岩的最大吸附气量有很大差别,煤最大,泥岩居中,灰岩最小;另外,通过研究,热演化也是决定能否形成大中型气田形成的关键因素之一,迄今发现的海相腐泥型和陆相腐殖型大中型气田均与有机质已处于高一过成熟阶段有关,因此,高温、热异常活动是控制大中型气田形成的重要因素之一,天然气勘探应加强盆地古地热的研究。

三、对塔里木盆地库车坳陷天然气进行了综合气源对比并探讨了克拉2超高压气田天然气的成藏机理,建立了成藏模式

库车坳陷天然气主要来源于三叠-侏罗系煤系源岩,为高一过成熟的煤型气,干气的形

成主要是由干酪根裂解形成的。克拉2超高压气藏成藏的形成是由于库车期以来,库车坳陷三叠—侏罗系源岩发生超压,天然气从超压的源岩中以幕式排烃的方式排出,以天然气、油、水混相运移,同时,这些流体传递着源岩的压力,到达储层后气水分离,天然气伴随构造运动的发生向上运移聚集成藏,随着构造挤压继续进行发生超压。上部储层的超压主要是构造挤压造成的,下部储层的超压除构造运动因素外,源岩中的压力传递也不容忽视。良好的保存条件是形成克拉2气田的必要条件。

四、多角度探讨了鄂尔多斯盆地下古生界烃源岩的生烃、风化壳天然气藏气源等问题

鄂尔多斯盆地下古生界高一过成熟气源岩的产气量仍大于源岩自身的最大吸附气量,为有效气源岩;奥陶系源岩中普遍存在沥青,为奥陶系烃源岩生烃作用提供了直观可信的证据。通过多种方法进行气源综合对比认为,鄂尔多斯盆地中部气田的北部、西部、南部以下古生界天然气来源为主,约占60%~70%,上古生界天然气来源为辅,约占30%~40%;而东部以上古生界天然气来源为主,约占70%,下古生界天然气来源为辅,约占30%。

五、利用气—岩多参数直接动态对比方法对千米桥奥陶系潜山天然气进行了气源对比,并建立了天然气成藏模式

千米桥奥陶系潜山天然气主要来源于第三系高一过成熟阶段气源岩,潜山凝析油、板桥第三系天然气主要来源于第三系成熟阶段的气源岩,认为在东部地区第三系高一过成熟气源岩分布地区是天然气值得重视的勘探领域;通过对比研究,板桥凝析气藏形成于东营—馆陶期,千米桥奥陶系潜山天然气藏形成有两期,第一期在东营—馆陶期,第二期在明化镇—第四系时期。

六、利用天然气成藏模拟装置提出一种新的“天然气运聚成藏物性模拟”方法,采用实际岩心,根据地层条件,进行了天然气成藏过程物理模拟

模拟实验证实天然气容易在封隔层下的物性较好的“储集体”中富集成藏,一般亲水的致密岩层(盖层)对水不起封闭作用,但对烃类则产生毛细管封闭,结果把气体过滤下来在圈闭中聚集成藏,证实了深盆气的成藏模式;封闭能力较强的致密封隔层,在气体突破以后,其动态封闭能力大幅度下降,形成有限的运移通道,天然气容易沿这些通道运移或散失。但当地质条件发生变化后它又可形成再封闭,对于这种再封闭能力的恢复机制与条件需要更深入的研究。

本书写作经集体讨论,个人执笔,各章节的分工如下:前言:李剑;第一章:李剑、张英、李志生、蒋助生、谢增业、侯读杰、陶明信、李贤庆;第二章:谢增业、李剑;第三章:李剑、胡国艺、谢增业、罗霞、侯读杰、陶明信;第四章:侯读杰、刘德良、李贤庆、谈迎;第五章:李剑、胡国艺、谢增业、罗霞;第六章:朱华银、万玉金、蒋助生;在专题完成和本书编写过程中,得到了蒋助生教授在实验和研究思路等方面的技术指导,全书由李剑统稿、定稿完成。由于天然气成藏及实验模拟研究的众多领域处于初期研究阶段,许多问题尚待解决,本书只能起到“抛砖引玉”的作用。限于笔者水平有限,书中错误之处难免,希望广大读者指正。

在该书完成过程中,中国石油勘探开发研究院廊坊分院李文阳院长、马新华副院长、宁宁处长、李景明所长、魏国齐副所长、陈孟晋副所长和李东旭总地质师给予了有力的支持和指导;得到了天然气地质所王明明主任、史占祯教授的大量帮助;得到了江汉石油学院、中国科技大学、中国地质大学(北京)、中科院兰州地质研究所领导的关心和支持,在此作者对他们无私的奉献表示崇高的敬意和由衷的感谢。

目 录

第一章 天然气成藏研究实验技术.....	(1)
第一节 有效气源岩定量评价技术.....	(2)
第二节 气源岩生排气可视化动态模拟技术.....	(3)
第三节 热模拟在线同位素实验技术.....	(5)
第四节 稀有气体同位素实验技术.....	(7)
第五节 轻烃及生物标志物分析技术.....	(11)
第六节 水溶烃分析技术.....	(15)
第七节 天然气成藏物理模拟技术.....	(18)
第二章 大中型气田形成的气源条件及成气模式	(20)
第一节 有效气源岩形成的地质环境.....	(20)
第二节 气源岩有机质类型及热演化.....	(22)
第三节 有效气源岩评价.....	(36)
第四节 气源岩的生气模拟实验及生气模式.....	(55)
第三章 典型大中型气田气源综合对比	(60)
第一节 气源对比方法及研究思路.....	(60)
第二节 鄂尔多斯盆地中部气田气源综合对比.....	(67)
第三节 库车坳陷克拉 2 号气田气源对比	(86)
第四节 黄骅坳陷千米桥潜山气田气源对比	(96)
第四章 天然气运移示踪分析	(101)
第一节 流体包裹体古流体势与天然气运聚关系	(101)
第二节 水溶烃化学组成与天然气运聚关系	(109)
第五章 大中型气田天然气成藏模式	(120)
第一节 鄂尔多斯盆地中部气田天然气成藏模式	(120)
第二节 库车坳陷克拉 2 气田天然气成藏模式	(128)
第三节 黄骅坳陷千米桥潜山凝析气藏天然气成藏模式	(133)
第六章 天然气成藏物理模拟探讨.....	(147)
第一节 物理模型与实验方法的建立	(147)
第二节 天然气运聚成藏物理模拟	(151)
参考文献	(164)

第一章 天然气成藏研究实验技术

天然气成藏研究,贯穿了天然气从生成、运移到聚集的整个过程,跨越漫长的历史年代,经历多期地质历史事件,研究难度非常大。由于天然气生成、运移、聚集研究的物理、化学模拟都非常困难,造成大多数成藏研究从地质经验直接上升到理论,缺乏必要的实验基础,也就缺乏了立论的依据。因此,建立一系列适合天然气成藏研究的实验技术,用于天然气生成、运移和聚集机理研究,进行动态的气源对比,追踪天然气运移路径,可为天然气成藏研究打下扎实、可靠的方法基础。

气源岩是天然气成藏的物质基础,也是困扰天然气资源评价、天然气成藏研究的首要问题。在分析了众多的国内外烃源岩的评价方法,找准各种方法的优缺点后,依据有效烃源岩的概念,建立并完善了一套气源岩定量评价方法,用先进的精密分析仪器进行有效气源岩快速测定和评价的技术,并应用于全国主要盆地的气源岩评价中。同时,将精密分析仪器 ES-EM2020 型环境扫描电镜应用于烃源岩的生烃过程研究中,建立了烃源岩生排烃动态模拟可视化技术,使烃源岩的生排烃过程直观地呈现在人们面前,便于直接观察烃源岩的生排烃过程,研究它的机理。

为了解决气—源岩直接对比问题,追踪天然气运移路径,开发出了一套针对天然气成藏研究的系列技术:利用热模拟技术、在线同位素质谱分析技术,开发出岩石热模拟产物中轻烃碳同位素的测定方法,通过大量的实验、机理研究,筛选出苯、甲苯碳同位素作为气—源岩直接对比的指标;逐步建立起成熟的、可操作性强的天然气、岩石吸附烃和热解烃、包裹体轻烃地球化学系列分析技术,使轻烃的分析成为完整的系列,可实现油—气—源岩—流体包裹体中轻烃的直接对比。这些技术的开发与完善,为探索烃源岩生、排烃机理,使油气—源岩实现动态对比提供了方法保证,为油气成藏研究提供了可靠的数据基础。

稀有气体同位素能为天然气不同来源和运移模式提供直接证据。轻—重稀有气体同位素组成的综合研究,可以为气源对比和追索提供非常有用的信息。建立一次进样、分步测量天然气中 He、Ar、Kr、Xe 同位素组成的技术和方法,填补了国内该项技术的空白,缩小了与国外先进水平的差距。

地层水,尤其是地层水中的有机组分,与油气运移以及成藏有着密不可分的关系,却常受忽略。在鄂尔多斯中部气田,应用了固相微萃取 (SPME) 分离及水溶烃 SPME/GC 分析技术,水溶气轻烃色谱分析,毛细管等速电泳法定量分析地层水中有有机酸、烷基酚含量技术,将新技术、高精密度的仪器研究应用于地层水中有有机组分的研究,为天然气成藏研究提供了有力的技术支持。

地质学家研究天然气在岩石中运聚的各种变化关系,多为数学模拟或采用地质模型。应用长岩心实验装置,专门针对天然气成藏问题进行了实验技术研究,实现了天然气成藏从地质模型至物理模型和数学模型的研究方式。这对于探讨岩石物性对天然气运移和聚集的影响、天然气的运移效率及富集成藏条件等,解释不同类型的运聚成藏模式具有重要的意义。

第一节 有效气源岩定量评价技术

一、实验仪器、条件及方法

应用澳大利亚 SGE 公司生产的高温热解器,美国惠普公司 HP5890A 型气相色谱仪及微机数据系统自行组装一套新型热模拟分析仪。岩石样品人工粉碎,过筛,取 20 目(0.9mm)~60 目(0.28mm)的颗粒,装入 SGE 高温热解器的不锈钢样品管中。SGE 热解器(其热解装置可在 900℃ 以下各温度点长时间恒温工作)通过接口与 HP5890A 气相色谱仪相连。样品在氮气流中加热到设定温度。烃类组分在氮气吹扫下进入液氮冷阱中。达到预定时间后,热解器温度迅速降至室温。撤去冷阱,烃类进入填充柱中进行 $C_1 \sim C_5$ 气态烃组分的定量分析,计算机采集和处理分析数据,这种方法暂称为全岩热模拟定量评价技术。

二、全岩热模拟定量评价技术具有操作简便、快速经济和数据可靠等特点

烃源岩产烃率模拟实验是油气地球化学领域中一个重要研究课题。模拟结果的准确与否直接影响盆地源岩的评价,乃至影响到盆地油、气资源的可信度。目前,国内外一般借用油源岩的评价方法来评价气源岩。

20 世纪 60 年代以来,烃源岩生烃模拟实验基本上都采用高压釜封闭体系热模拟法,因为这种方法能够比较接近地层温度压力而被广泛采用,实验结果也得到大家的认可。但是,通过分析认为,这种方法对研究液态烃的生成可能比较适用,而对研究天然气的生成却存在一定的局限性,主要表现在:该方法只能计量各模拟温度点的累积生气量,不同温度点所收集的气态产物是源岩干酪根初次降解气和液态烃二次裂解气的混合物,且该方法的实验需要样品量多、流程长、费用高,因而限制了该方法的普遍使用。

快速生油岩评价法(Rock-eval 法)由于快速、准确,已经被用作定量评价油源岩的标准方法。但这种方法测定的产物为气—液混合烃,也不完全适用于气源岩的评价。

鉴于此,蒋助生等在“九五”期间研制开发了具有流动气相介质的开放体系全岩热模拟新方法,目前该方法已基本成熟,对评价源岩的生气潜力方面有其优越性:

(1) 这是一种随生随排的热模拟实验,可以清楚地反映出不同热解温度阶段下的瞬时产气量;

(2) 在气态产物中是纯的烃类气体,而没有包括非烃气体,这种模拟实验的结果更符合自然地质条件下的气体组成中非烃含量少的特点;

(3) 气态产物中,一般不含或很少含液态烃裂解形成的气体,反映的主要是源岩干酪根直接裂解成气的潜力,因而使动态地评价源岩的生气潜能变为可能,且更直观、可靠;

(4) 该实验方法经济、快速,可以用于大量常规样品的分析。

全岩热模拟新方法实验结果表明,它与加水温压模拟实验结果具有可比性。表 1-1 列出了鄂尔多斯盆地海相气源岩样品的两种模拟方法结果,可见,温压模拟结果为 $38.53 \sim 271.37 \text{ m}^3/\text{t}$ (有机碳),若换算成 m^3/t (岩石),则其数值为 $0.116 \sim 1.465 \text{ m}^3/\text{t}$ (岩石),与全岩模拟结果在同一数量级,但在绝对数值上,略大于全岩模拟结果,这主要是因为温压模拟结果包含了较多的油的二次裂解气,而后者主要是干酪根的直接降解气。另外,从两种不

同的表达方式还可以看出,不同源岩单位质量岩石的产气率相差不大,而单位有机碳的产气率则有较大差异,这明显是受岩石本身有机碳含量高低的影响。

表 1-1 海相不同类型样品全岩热模拟方法与加水温压模拟实验结果对比

样品号	层位	岩性	有机碳 (%)	Ro (%)	产气率 (m ³ /t (岩石))	产气率 (m ³ /t (有机碳))	模拟方法
L3*	O ₂ m	灰质云岩	0.30	1.61	0.116	38.53	温压模拟
L8*	O ₂ m	灰岩	0.20	1.50	0.343	171.7	温压模拟
L10*	O ₃ p	泥灰岩	0.54	0.83	1.465	271.37	温压模拟
S188	O ₂ m	泥质云岩	0.10	2.43	0.115	115	全岩模拟
S188	O ₂ m	云质泥岩	0.16	2.46	0.105	65	全岩模拟
YU9	O ₂ m	云岩	0.26	1.89	0.146	56	全岩模拟
PL1	O ₃ p	泥岩	0.51	0.68	0.455	89	全岩模拟

注:带*者引自陈义才、李延钧等(1997)。

第二节 气源岩生排气可视化动态模拟技术

在烃源岩生烃模拟研究中,一直是在密闭或开放体系下进行的,只能得到实验的最终结果,而不能观察到烃类生成的动态过程。应用精密分析仪器 ESEM2020 型环境扫描电镜,成功实现烃源岩排烃过程的可视化动态模拟。

一、环境扫描电镜主要功能与优点

ESEM2020 型环境扫描电镜是在 CSEM 基础上发展起来的一项技术。它采用了多级真空系统及气体二次电子探测器等专利技术,使得其功能比 CSEM 功能更强,应用范围更广,体现出了许多优越性。

(1) ESEM 环境试验台:可实现对样品的降温或加温,如使水结冰或溶化,适用于含油、含水样品的观察试验,温控范围: -15~60℃。

(2) ESEM 的高温台:可以在观察样品的过程中实现程序升温或手动升温,温控范围:室温~1000℃。

(3) ESEM 的张力台:可以对样品实现张应力或压应力试验,可以观察样品受力变化的动态过程,张力范围 0~50.4kg。

(4) ESEM 的微注入系统:能将液体注入到正在观察的样品上,观察液体和样品相互作用的动态变化过程。

ESEM 的主要优点有:①大大拓宽了常规扫描电镜的应用范围,可以观察含油、含水的固体样品、胶体样品及液体样品;②应用 ESEM 观察样品时,样品的微观结构往往处于动态变化过程中,利用仪器的录像功能可记录样品微观结构的动态变化过程;③分析简便、快速,试验周期短,对于绝缘样品不需要镀膜,对于含油、含水样品不需要特殊处理,可以直接送入样品室进行 ESEM 观察。

二、实验方法及结果

国外利用环境扫描电镜在油气工业中曾进行了储层基质酸化研究、油气储层中混层粘土

矿物酸敏性的研究以及储层开发中流体与岩石的相互作用等研究工作，而应用该项技术研究烃源岩的生烃过程在国内外尚无可借鉴的经验，因此，选取有机质丰度比较富集的显微组分样品（从塔中6井泥灰岩中分离出的藻类体）进行探索性试验。首先以少许样品放入 ESEM 的高温台，在室温条件下观察样品的原始面貌，然后慢慢地升温，当实验温度升高到 700℃ 左右时，发现样品由于受到已生成的烃类气体的影响而发生激烈跳动，随着生成的气体量增加，逐渐地产生气流旋涡（图 1-1），并且可清楚地看到气流由样品排出后逐渐消失的现象。然而，当温度降低时，气流则向相反的方向运动，并且向样品方向逐渐消失。当温度再次升高和降低时，以上现象重复出现。鄂尔多斯盆地陕 144 井奥陶系源岩中分离出的沥青样品，当温度升高到 300℃ 左右时，即见颗粒明显跳动，旋转，至 520℃ 左右时，则产生气流涡流（图 1-2）。旬探 1 井太原组镜质体的实验结果与上述显微组分的结果基本一致，只是大量产气时的温度不同而已。

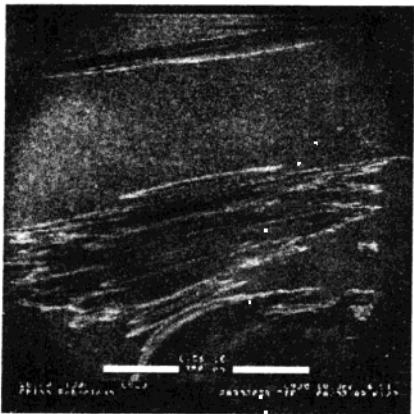


图 1-1 塔中 6 井泥岩中藻类体热模拟产烃现象



图 1-2 陕 144 井奥陶系沥青热模拟产烃现象

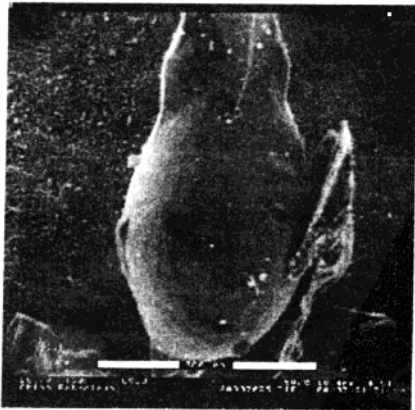


图 1-3 依南 2 井 J₂k 煤热模拟产烃现象

显微组分实验的成功，为实现源岩生气过程的可视化提供了重要的启示。鄂尔多斯盆地榆 9 井 O₁m₅ 全岩样品当温度升高到 300℃ 左右时，发现从源岩中有气泡冒出，持续一会之后便消失。塔里木盆地依南 2 井 J₂k 煤样，当温度升高至 470℃ 左右时，也在颗粒中发现有圆形气泡出现（图 1-3），持续一会之后圆形气泡便消失。上述源岩样品中发现的现象，可能反映了源岩中吸附烃类气体的情况。当温度继续升高，则出现了样品激烈跳动，甚至产生气流旋涡，恒温时，气流一直在产生。

纵观样品实验的全过程，可以清楚地观察到样品的跳动甚至产生气流并不是连续不断地进行，而是阶段性的。这完全符合烃类生成的动力学的

论, 因为当具有较低活化能的有机质生成烃类后, 必须达到更高的演化阶段后, 较高活化能的有机质才能生成烃类。

当然, 碳酸盐岩样品加热到一定温度后, 其中的碳酸盐矿物要发生分解而产生 CO_2 , 这能否对以上所观察到的现象产生影响? 带着这个问题, 我们又选择了两个样品, 一个是有机质丰度不高的纯灰岩, 另一个是榆 9 井经酸处理除去碳酸盐矿物后的残渣。结果发现, 尽管纯灰岩样品加热到很高的温度时, 肯定存在碳酸盐矿物的分解, 但没有产生一点波动的现象; 而榆 9 井经酸处理后的样品, 没有碳酸盐矿物发生分解产生的 CO_2 气流, 但其样品波动及产生的气流异常活跃。

需要特别指出的是, 榆 9 井这个样品, 经薄片鉴定为粉晶云岩, 残余有机碳含量为 0.26%, 肉眼观察为黑色, 似含沥青。

三、地质意义

并不是所有样品均能在环境扫描电镜实验中观察到样品的跳动及产生气流的现象。大量的实验结果已经证明, 实验样品必须达到一定的丰度, 才能产生足够量的气流而使颗粒发生跳动, 甚至产生气流旋涡。依南 2 井煤的热模拟产气率实验结果和环境扫描电镜实验结果均说明其具有巨大的产气潜力, 这说明, 虽然库车坳陷的煤层总厚度不大, 但单层厚度薄而利于排气和产气潜力大的特点, 使煤层成为库车坳陷不容忽视的重要气源岩层。如果说榆 9 井这个样品是由于受到沥青的影响而产生跳动和气流的话, 那么, 对于处于风化壳以下深度段的源岩样品, 其沥青应该源于奥陶系或更古老源岩, 这进一步证实了下古生界奥陶系烃源岩曾经有过生烃的过程。

第三节 热模拟在线同位素实验技术

一、热模拟在线同位素实验技术

“九五”期间, 为了解决气源对比问题, 蒋助生等利用热模拟和在线同位素分析技术, 开发出可以测定岩石热模拟产物中 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 和轻烃碳同位素的方法, 为气—源岩直接对比提供了新方法。研究认为, 热成熟度和运移效应对苯、甲苯碳同位素值影响较小, 如表 1-2 所示。在 400~600℃ 热模拟实验中, 同一类型气源岩热模拟产物中苯、甲苯碳同位素比值除个别点外, 之间变化一般小于 1‰, 说明它们基本上不受热成熟度的影响, 并且甲苯脱吸附实验表明甲苯碳同位素比值在脱吸附过程中基本上不发生变化。但是不同类型的气源岩苯、甲苯碳同位素比值却有明显差别, 一般相差 3‰ 以上, 因此苯、甲苯碳同位素比值是进行气源对比非常有效的指标。

随着研究工作的不断深入, 发现在有些样品中甲苯碳同位素值也随成熟度发生变化, 为查明原因, 也为了在轻烃单体碳同位素分析中选择合适的指标并研究指标的影响因素和可靠性, 首先对单一显微组分(藻类体和镜质体)进行了不同温度下热模拟产物的轻烃组分在线同位素分析(表 1-3)。通过实验发现: ①两种显微组分热模拟产物中甲苯碳同位素相差很大(约 4‰), 这说明不同有机质来源的甲苯其碳同位素有较大差别; ②单个显微组分在不同温度范围内, 热模拟产物中甲苯碳同位素基本保持不变, 即成熟度的变化对甲苯碳同位素的影响很小。

表 1-2 岩石热模拟产物苯、甲苯碳同位素比值数据表

盆地	地区 (井号)	岩性	层位	$\delta^{13}\text{C}_{\text{苯}}$ (‰)				$\delta^{13}\text{C}_{\text{甲苯}}$ (‰)			
				400℃	500℃	600℃	700℃	400℃	500℃	600℃	700℃
塔里木盆地	塔参 1	灰岩	Є	-25.3	-25.8	-25.8	-25.9	-24.9	-25.4	-25.9	-25.8
	塔参 1	灰岩	O ₁	-27.2	-27.2	-27.9		-28.9	-27.6	-28.7	
	塔参 1	灰岩	O ₁	-27.2	-26.9			-26.9	-28.4		
	塔参 1	泥灰岩	O ₂₊₃		-29.0	-30.0		-30.6	-30.3	-31.2	
	依南 2	泥岩	J	-24.9	-25.2			-24.5	-25.3		
鄂尔多斯盆地	林 2	灰岩	O _{1m}	-25.8	-26.9	-25.2		-27.9	-26.9	-27.3	
	神 2	泥岩	C _{3t}	-22.9	-22.3			-22.0	-22.4		
莺—琼盆地	琼东南	煤	Ey	-24.8	-26.7	-25.6		-26.7	-26.1	-26.0	
		泥岩	Ey	-26.2	-25.6	-26.0		-25.5	-26.3	-26.2	
	莺歌海	泥岩	N _{1m}	-24.3	-25.4	-22.1		-23.8	-22.0	-21.8	
		泥岩	N _{1m}		-24.9	-24.3		-22.9	-22.8	-22.9	

表 1-3 两种显微组分不同模拟温度下甲苯的碳同位素

温 度	显 微 组 分	藻类体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{甲苯}}$ (‰)	镜质体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{甲苯}}$ (‰)
400℃		-27.3	-22.9
500℃		-27.4	-23.0
600℃		-27.1	-21.7
650℃		-27.2	-22.0

对于气源岩来讲,其模拟产物中甲苯的碳同位素值与源岩中有机质类型有关(表 1-4)。结构单一的烃源岩,如Ⅲ型有机质或Ⅰ型有机质(如表 1-2 所示各盆地各层位岩石以及表 1-4 中依南 2 井源岩),热模拟产物中苯、甲苯碳同位素受成熟度影响不大,而对于Ⅱ型源岩,如板 884 Es₃ 源岩,热模拟产物中甲苯碳同位素值受成熟度影响较大,变化趋势是随成熟度变化呈台阶式跃变,而在某一成熟度范围内基本保持不变。究其原因,可能与干酪根分子结构有关。对于Ⅱ型有机质,有机质类型较为复杂,既包含有代表Ⅰ型干酪根的藻类体,也包含有Ⅲ型干酪根的镜质体,这些显微组分成烃演化模式不同,生烃活化能也不相同,在一定的能级范围内,主要是某一种显微组分生烃,其生烃产物中甲苯碳同位素值在这一能级范围内保持不变。当一种显微组分生烃高峰期过后,可能进入另一种显微组分的成烃期,生烃活化能从一个能级跃迁到另一能级,相应地,生成产物中甲苯碳同位素值也随之跃变,在另一能级范围内保持不变。而对于干酪根结构较为单一的烃源岩来讲,主要显微组分生烃期的甲苯碳同位素始终占有优势,因此,表现出成熟度变化对甲苯碳同位素值的影响不大。

表 1-4 两种气源岩热模拟产物中甲苯同位素的变化

温 度	源 岩	依南 2 井 T ₃ tδ ¹³ C _苯 (‰)	板 884 井 E ₃ tδ ¹³ C _{甲苯} (‰)
400℃		-24.6	-24.6
500℃		-24.8	-24.5
600℃		-24.3	-21.2
650℃			20.5
700℃		-24.2	-18.5

二、干酪根、沥青及原油热裂解组分在线碳同位素检测技术

进行干酪根或沥青热模拟在线同位素质谱分析,测定产物中甲烷碳同位素值(图 1-4),与已知天然气甲烷碳同位素比较,可以为确定天然气是以干酪根为生烃母质还是以沥青或原油为生烃母质提供直接判识的方法。

依据天然气中甲烷碳同位素的差值,曾有学者认为威远地区和资阳地区震四段天然气为干酪根来源和液态烃热裂解来源。对高科 1 井 5006.4m 震四段沥青进行了热解烃组分碳同位素的测定,其中 δ¹³C₁ 值为 -28.21‰, δ¹³C₂ 值为 -22.46‰, δ¹³C_{CO} 值为 -25.57‰, δ¹³C_{CO₂} 值为 -20.17‰。实验表明,在热演化程度很高时,产烃母质产出的甲烷碳同位素值可以重于母质本身。

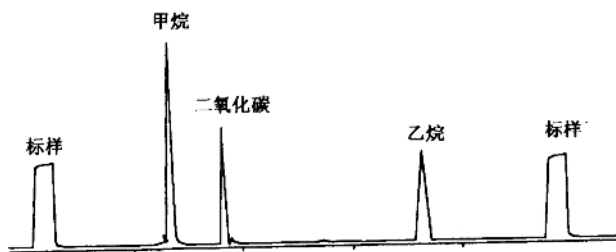


图 1-4 岩石中沥青热裂解组分碳同位素检测技术

在对高科 1 井 5006.4m 震四段沥青进行热模拟产气分析中发现,在 300℃ 时吸附烃产量为 89.04l/t, 600℃ 热解烃产量为 252l/t, 产气量较高。分析谱图可以发现,无论吸附烃还是热解烃,都是以甲烷占绝对优势,其他烃类含量很少,为干气。推测其在整个地质历史演化过程中,沥青会有较高产量的天然气产出,很可能是该区下古生界良好的天然气源岩。

第四节 稀有气体同位素实验技术

1956 年 Reynolds 发明的静态真空质谱计为稀有气体同位素的准确测量提供了强大的技术支撑,使稀有气体地球化学的研究工作在近 50 年来获得了迅速的发展,获得了行星及地球各圈层中不同源区稀有气体浓度和同位素组成的各具特色的基础性数据(王先彬, 1989),在地球化学研究中,稀有气体扮演着原始示踪剂的角色,能为稳定盆地与扩张盆地中稀有气体的不同来源和运移模式提供直接证明(O'Nions 等, 1988)。轻—重稀有气体同位素组成的综合研究,可以为气源对比和追索提供更有用的信息。

在天然气稀有气体分析技术方面,国际上的许多先进实验室都在质谱计的前级加装用于检测稀有气体组分含量的四极杆质谱计和主要用于 He、Ne 分离的 20K 低温泵,做到了一次

进样、分步测量样品中稀有气体全部组分含量和其同位素组成,一个样品经一次进样分析,可获得 26 个以上的数据,效率很高。

在我国,有关天然气中稀有气体同位素的研究工作起步较晚,在实验技术方面同国外先进水平有差距,其原因是,我们在购进主机后,对其外围配套设备的重要性缺少认识,投入不足,较严重地限制了主机功能的发挥。表现为,进一次样,只能获得几个数据,效率大约仅是国外先进水平的 10%。

本研究中,建立了一次进样、分步测量天然气中 He、Ar、Kr、Xe 同位素组成的技术和方法。应用这种方法,提高了天然气中 Ar 同位素检测的准确度,使其达到了国际先进水平;提供了国内首批检测的天然气中 Kr、Xe 同位素数据;应用 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 同位素组成结果,探索性地进行了鄂尔多斯盆地天然气中稀有气体同位素组成特征与天然气成因关系的示踪分析。

一次进样、分步测量天然气中稀有气体 He、Ar、Kr、Xe 同位素组成的技术与方法,是通过改进实验方法,增加配套设备,完善实验手段逐步建立的。

一、建成了高真空、低漏率和低空白的天然气进样系统

仪器 VG5400MS 的原进样系统是专门为分析天然气中 He 同位素而建立的,因空气中的 He 浓度仅为 5.24×10^{-6} ,所以原进样系统的低真空完全能满足工作需要。由于空气中的 Ar 浓度为 9.3×10^{-3} ,比 He 浓度高约 4 个量级,也比天然气中 Ar 浓度高 2~4 个量级,且空气 Ar 的同位素 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 值又最低 (295.5),要同时建立天然气中 Ar、Kr 与 Xe 同位素的分析方法,原进样系统就不能满足准确测量天然气中 Ar 同位素的要求,必须重建新的进样系统。为此重新建成了一套新的天然气进样系统。该系统采用不锈钢管线和连接件,高真空低漏率的开关阀门、减压阀等进口部件组装而成,如图 1-5 中 V1 以下的部分所示。为获得图 1-5 中进样系统的高真空,新加装 V5 阀和一套扩散泵机组。与原进样系统相比,图 1-5 所示系统的漏率降低了四个半量级,真空度提高了 4 个量级,将空气 Ar 对样品 (天然气) Ar 的污染由原来的百分之几降低到万分之几,从而大大提高了天然气中 Ar 同位素检测的准确度。

二、天然气净化材料的选择和条件试验

用锆、铝、钛、碳、氧化铜及其混合料,分别进行其对烃类、 N_2 、 O_2 、 H_2 、 CO_2 等活性气体吸附性能和效果的试验,经过 30 次试验和反复对比选择,最终确定海绵钛的吸附效果最好。其优点有三:首先是它对天然气中烃类气体、 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 H_2 等活性气体组分吸附率较高。第二个优点是在吸附温度范围内,其稀有气体的空白值很低,如 ^{40}Ar 的空白信号 $V_{40} < 5\text{mV}$,与样品信号 $V_{40} > n \cdot 10^3\text{mV}$ 相比,其贡献仅为千分之几,完全可以忽略不计。第三个优点是该净化剂在吸附活性气体的同时,极少吸附稀有气体组分,因而它不会造成被测稀有气体的同位素分馏效应。用海绵钛作天然气净化剂,能满足天然气中全稀有气体同位素测量的要求,这为 Kr 和 Xe 同位素测量等后续工作奠定了基础。

三、He + Ne、Ar 与 Kr + Xe 的粗分离

在图 1-5 所示的系统中,V11 阀右侧的 F1 和 F2 为分离阱。分离依据的原理如图 1-6 所示。F1 中装有活性炭,在液氮温度下,它吸附 $\text{Ar} + \text{Kr} + \text{Xe}$,而游离在管道中的 $\text{He} + \text{Ne}$

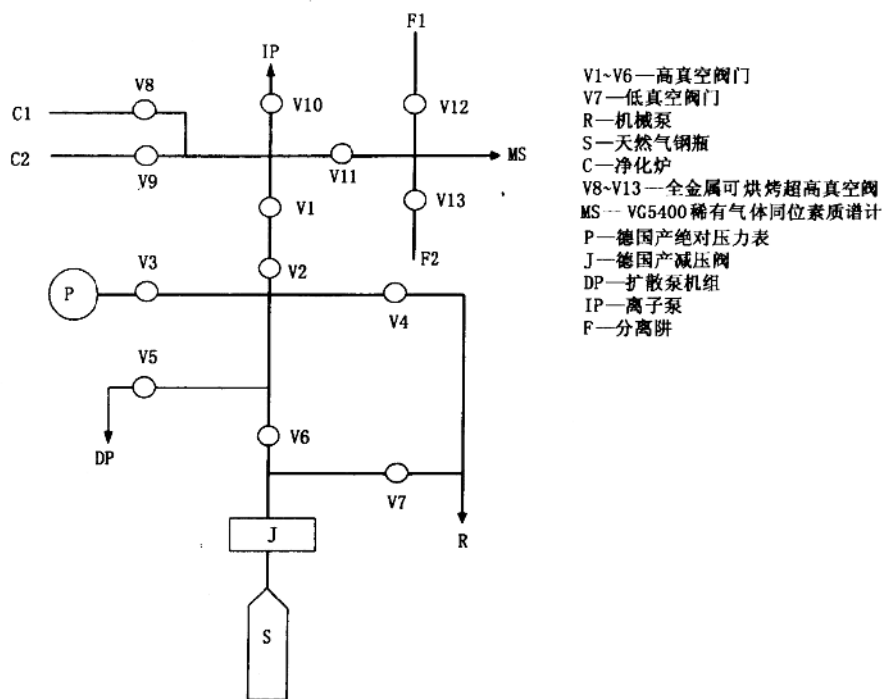


图 1-5 天然气样品的前处理系统示意图

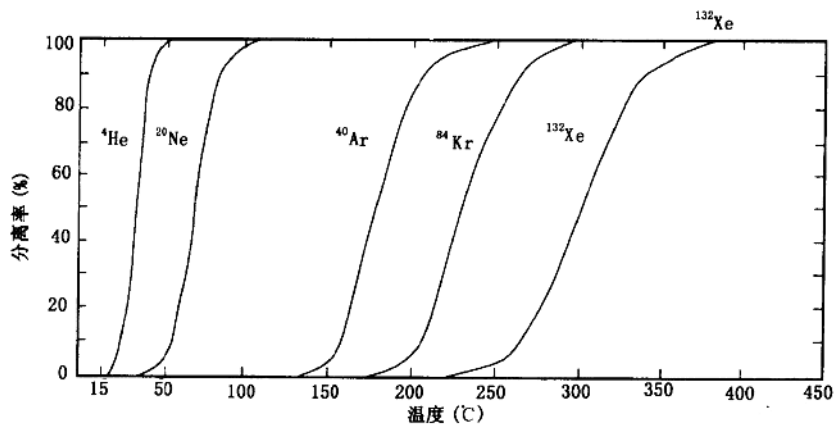


图 1-6 稀有气体各组分的分离率与温度之关系

被导入质谱计中分析 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值，随后将 $\text{He} + \text{Ne}$ 抽掉，放出 F1 中的 $\text{Ar} + \text{Kr} + \text{Xe}$ ，将空冷阱 F2 调在一个特定低温上，冷冻 $\text{Kr} + \text{Xe}$ 而释放 Ar 。待 Ar 同位素测量结束并抽掉后，加热 F2 释放 $\text{Kr} + \text{Xe}$ 入 MS 待分析。自行设计加工的调温活性炭金属冷阱如图 1-7 所示。

实验中观察到， F1 在吸附 $\text{Ar} + \text{Kr} + \text{Xe}$ 时，同时有少量 Ne 被吸附在 F1 中，吸附 Ne

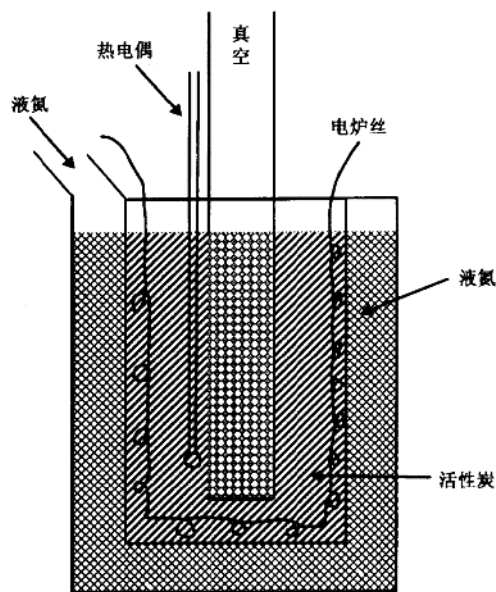


图 1-7 调温活性炭冷阱结构图

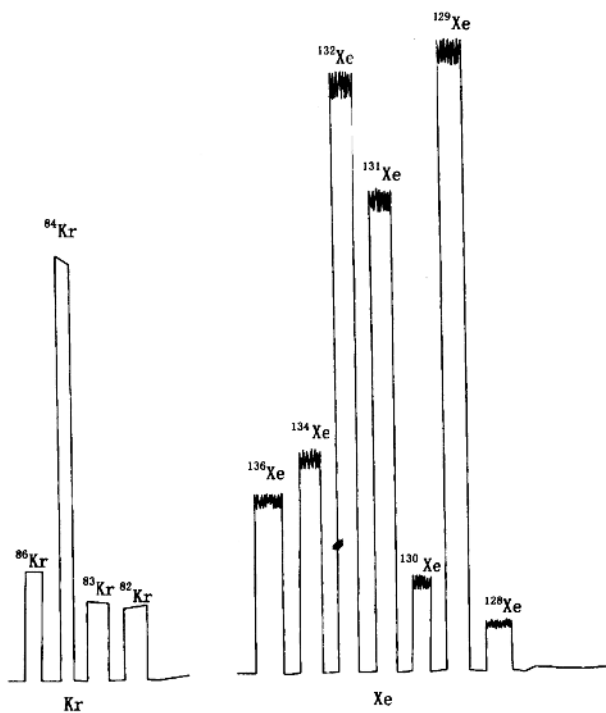


图 1-8 天然气中 Kr、Xe 同位素谱图