

文章编号: 1001-6112(2010)06-0553-07

海相层系成烃成藏地球化学技术进展

刘文汇, 秦建中, 腾格尔, 饶丹, 张美珍

(中国石油化工股份有限公司 石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214151)

摘要:我国多期构造活动背景下、结构复杂的叠合盆地中海相层系油气系统的演化具有其特殊性, 油气实验地质技术特别是地球化学测试技术的发展, 对深入认识叠合盆地油气成藏的基础理论、油气勘探开发的地质地球化学过程具有举足轻重的作用。从实验技术发展的角度出发, 论述了近年来形成的适合于叠合盆地复杂性与特殊性的勘探实验技术系列, 重点包括烃源成烃评价、油气运移示踪和成藏过程等方面, 促进认识叠合盆地油气富集机理与分布规律。

关键词:成烃评价; 运移示踪; 成藏过程; 技术进展

中图分类号: TE122.3

文献标识码: A

GEOCHEMICAL TECHNOLOGY FOR STUDY OF HYDROCARBON FORMATION AND ACCUMULATION IN MARINE SEQUENCES: RECENT ADVANCES

Liu Wenhui, Qin Jianzhong, Tenger, Rao Dan, Zhang Meizhen

(Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214151, China)

Abstract: There are special characteristics in evolution of petroleum system of marine sequences in Chinese complicated superimposed basins under condition of multiple stages of tectonic activity. The development of experimental technology of petroleum geology and geochemistry is playing more and more important roles in construction of basic theory of hydrocarbon accumulation of the superimposed basins and in understand of geologic and geochemical process for petroleum exploration and production. A series of experimental technologies which were suitable for the special and complex superimposed basins were developed in recent years. The most important ones among them included assessment of hydrocarbon generation of source rocks, tracing of hydrocarbon migration and analysis of hydrocarbon accumulation. All of them are very helpful for understanding of hydrocarbon accumulation mechanism and distribution in the superimposed basins.

Key words: assessment of hydrocarbon generation; tracing of migration; accumulation process; technical advance

油气地球化学研究在我国石油工业发展过程中起到了重要作用。陆相生油理论和源控论的发展和确立, 含油气盆地烃源岩形成环境条件及成烃演化史的查明, 一系列指导油气勘探的地球化学指标的确定, 油气运移、聚集成藏史的地球化学研究, 生油气量和资源评价, 都为我国油气资源的勘探和决策提供了重要的科学依据。时至今日, 油气地球化学已经拓展到油气勘探开发的全过程。我国石油地质条件, 特别是海相层系油气地质条件复杂, 勘探难度日益增大, 但还是存在着丰富的潜在油气

资源。以沉积盆地成烃、成藏、运移等石油地质基础理论研究为重点, 油气实验地质新技术、新方法和新仪器研制为手段, 支撑海相层系油气勘探开发和增储上产成为当前油气地球化学发展的热点。

近年来, 油气包裹体分析被广泛应用于油气运移、古油藏判别以及成藏史分析中, 含油气包裹体丰度、成分和古压力的研究, 已成为石油界研究的热点, 尤其是单体油气包裹体成分分析, 更是国内外有机地球化学家关注的热点。围绕海相层系油气地质关键问题, 近年来发展和完善了地球化学研

收稿日期: 2010-09-03; 修订日期: 2010-11-22。

作者简介: 刘文汇(1957—), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事天然气地质学及油气地球化学研究。E-mail: whliu@pepris.com。

基金项目: 国家自然科学基金委员会与中国石油化工股份有限公司联合基金资助项目(40739902), 国家重点基础研究发展计划(973计划)项目(2005CB422102), 国家重大专项(2008ZX050005-001-002)和中国石化科技部项目(P06002, P07018, P08061)共同资助。

究的新技术和新方法,主要集中在烃源成烃评价、油气运移示踪和成藏过程等方面。成烃评价方面主要开展了海相烃源岩生排烃机制研究、海相多元生烃模拟实验研究、生烃动力学研究、海相烃源转化过程与生气潜力研究^[1-8];运移示踪方面主要开展了原油含氧、含氮化合物分析、岩石及天然气中轻烃分析、原油生物标志化合物定量分析、岩石、流体中稀有气体含量及同位素分析^[9-12];成藏年代学方面主要开展了包裹体分析新方法及应用研究、海相油气成藏过程定年技术及应用研究等^[13-17]。

1 海相烃源分析和成烃评价技术

海相碳酸盐岩层系经历了多旋回沉积构造活动和高热演化深埋藏过程,使得生烃机制极为复杂,原始生烃有机质状态不清,存在多种形式烃源共存且相互转化、连续或叠置生排烃过程,呈现出多元生烃转化过程之特点,类型上除了不同类型的干酪根以外,还有再生烃源,包括古油藏及分散可溶有机质^[18-19],因此,造成油气地球化学常规评价方法和分析技术普遍失效,发现了大油气田至今仍不清楚主力烃源岩,给传统的生烃成藏理论和评价方法提出了极大的挑战。该领域的技术关键就是恢复或重现烃源的形成和演化过程,确定反映这些过程的地质地球化学指标。

1.1 高温高压仿真生排烃模拟实验技术

热压生排烃模拟实验是研究有机质演化过程、生排烃机理和资源潜力预测等的关键途径和方法,已成为油气地球化学研究的一个重要组成部分。过去由于实验技术和装置等条件的限制,各种常规热压生烃模拟实验主要是在含水、低流体压力、相对较大的空间和高温条件下进行的,强调的是热解过程,而忽视了生烃空间、孔隙流体压力、高温高压液态水及初次排烃等影响因素的共同作用。近年研制出一种地层孔隙热压模拟实验仪,动态、综合考虑影响烃源岩生排烃过程的多种因素,建立了地层孔隙热压生排烃模拟实验技术^[20]。由于在地质条件下油气的生成演化、排烃运移、聚集成藏都是在相对封闭或半封闭条件下进行,因此,在施加压力、限制生烃空间、维持高温高压液态水、尽量保持样品的原始孔隙与矿物组成等限定体系中进行烃源岩热解生排烃模拟,从而能够相对真实地再现地质条件下有机质热解生烃演化过程。

1.1.1 实验技术特色

为了更加真实再现地质条件下烃源岩的生排烃过程,在保留烃源岩原始矿物组成结构和有机质

赋存状态、在与孔隙空间接近的生烃空间(V)中完全充满高压液态水(地层流体 L)、同时考虑到与地质条件相近的静岩压力 P 、地层流体压力 P 和围压 P 的条件下所进行的有机质高温(T)短时间(t)热解反应: $PVT-t-L$ 共控条件下的烃源岩生、排烃模拟实验^[20]。

与常规生烃模拟实验的主要不同在于:(1)使用岩心或人工压制岩心,尽量保留烃源岩原始孔隙结构、组成和有机质原始赋存状态;(2)与地质条件相近的地层流体压力(最大 150 MPa)、上覆静岩压力和围压(最大 200 MPa),相当于地下埋深 8 000 m 之下;(3)密闭、开放或半开放(幕式排烃)条件下的生、排烃过程模拟实验,排烃系统最大流体压力 120 MPa,源—储压差可控。

1.1.2 取得的初步认识

不同有机质丰度(高、低)、不同类型(干酪根、沥青、可溶有机质)和不同岩性(页岩、泥灰岩、灰岩和煤)烃源的多元生烃转化及动态演化表明,不同类型烃源具有不同的生烃转化过程和生烃潜力。生烃空间大小对有机质演化程度存在明显的影响,相同温度下,随着生烃空间增大反射率减小,总烃产率也随之略有降低。

地下烃源岩孔隙中的地层水实际上是一种相对低温高压压缩的液态水,具有较高的密度、较大的离子积常数、较低的介电常数以及有利于各种有机化学反应的发生等近临界水特性,对于油气的初次运移排烃具有特殊的地质意义。油气在地下烃源岩系统中可呈溶解状态存在于地层水中,以烃—水均相互溶的方式发生初次运移。当油气从相对较高压力与温度的深部烃源岩运移到相对较低压力与温度的储集层和输导层后,由于地层水溶解特性改变,而使油、气、水相分离。

地层水自始至终参与了烃源转化过程,在不同演化阶段,所起的作用是不同的。在早成岩阶段,它加快了干酪根的有序排列,提高了镜质体反射率,改变了干酪根的组成特征,但延缓了液态油的生成,是一个能量积聚的过程;在成岩阶段,提高了烃源岩的生烃潜力(特别是生油潜力),有利于油气初次运移,是一个能量释放过程;而在晚成岩阶段,则抑制了液态烃向气体烃的转化,有利于液态烃在深部的保存,是一个能量平衡转化过程。

流体压力对干酪根的生烃转化有明显的影 响,表现在生油阶段流体压力越高越有利于干酪根向液态烃转化,而对气态烃的产率似乎影响不明显。流体压力对烃源岩的生烃演化过程存在明显的影

响,在低成熟阶段对烃产率的影响较小,对不溶有机质的影响较大;在成熟阶段对油产率影响较大,对烃气产率影响较小;在高过演化阶段,对油向烃气转化率影响较大。

扩散作用排烃是极其缓慢与低效的。生烃增压导致的源—储压差达到足以突破砂/泥岩界面封堵时就可以进行有效排烃,源—储之间的压差越大,对油气成藏的贡献越大,排烃效率越高。源—储压差之间存在着有效排烃门限值(3~6 MPa),只有达到该门限值,烃类才能大量排出。

源—储压差还有利于烃源转化。排烃次数和排烃动力(源—储压差)具有互补性,在源岩能提供大量烃类的情况下,排烃次数越多,排烃动力越大,烃类产率越高。

1.2 生物有机质向地质沉积有机质转化实验技术

通过现代沉积物的腐殖化作用及成烃演化控制实验,研究现代海相沉积物生烃演化过程及地球化学变化特征,揭示藻类经微生物作用形成原始地质聚合物过程及地球化学演化特征,建立有机质沉积—成岩初期微生物降解作用带及地质模型。生物有机质在沉积成岩过程中,经历喜氧、厌氧为主的微生物改造转化过程,并由生物聚合物向地质聚合物演化。有机质离开生物圈、在沉积成岩作用过程中,与水体、无机矿物及频繁的微生物活动互相交融在一起,组成一个庞大而复杂的地质体系。在经过一系列的化学、生物化学反应和物理作用以后,其原始面貌和化学性质发生了质的变化,并由生物聚合物向形成石油烃类的地质聚合物方向演化,其中可溶有机质部分向未熟—低熟油转化,而不溶部分向干酪根转化。在此演化过程中微生物参与和改造是至关重要的,沉积有机质在水体—沉积柱上低温低压条件下从下到上一般经历喜氧细菌作用带、硝酸盐还原作用带、硫酸盐细菌还原作用带和碳酸盐还原作用带(发酵)等4个微生物降解作用带^[19]。选取代表性藻类勃发期的蓝藻样品,在实验室条件下进行水解、喜氧、厌氧微生物作用过程,并获得相应的腐殖化样品,为优质烃源全程油气演化历程准备了似地质条件样品的获取技术方法,突破了我国低演化阶段海相沉积有机质样品缺乏的瓶颈。构成生物有机体的元素主要有C,H,O,N,P,S等,而石油、天然气主要元素是C,H化合物,因此微生物在生物有机质转变为地质沉积有机物,进而转化为石油天然气的过程中主要起到了脱氮、脱硫及成烃作用。

1.2.1 实验技术特色

首先选择湖泊蓝藻样品进行微生物作用预研究,在方法完善后再选择海洋浮游藻类和海洋富有机质沉积物样品进行相同的微生物作用实验研究。按照地质过程中可能发生的地质实际设计下列3种模拟实验流程。

(1)将新鲜蓝藻放入自制的反应器中,敞口放置于37℃培养箱中,水解7d。然后接种脱硫菌,在好氧条件下处理30d,终止实验,获得好氧藻。

(2)将新鲜蓝藻放入自制的反应器中,敞口放置于37℃培养箱内,水解7d。然后接种脱硫菌,在好氧条件下处理30d。通入氩气形成厌氧环境,自然脱氮处理7d,然后接种硫酸盐还原菌厌氧处理30d,终止实验,获得好氧厌氧藻1。

(3)将新鲜蓝藻放入自制的反应器中,敞口放置于37℃培养箱内,水解7d。然后接种脱硫菌,在好氧条件下处理30d。通入氩气形成厌氧环境,自然脱氮处理7d,然后接种硫酸盐还原菌厌氧处理70d,终止实验,获得好氧厌氧藻2。

1.2.2 取得的初步认识

微生物作用的蓝藻与原始蓝藻相比,无论在形态上、还是在有机元素含量、热解参数和生成可溶有机质方面都有明显变化,表明了对蓝藻的微生物改造是有效的,而且改造后蓝藻生烃潜力增大。

微生物作用可以改善蓝藻的可溶有机质转化性能。可溶有机质中各组分含量均增大,饱和烃和总烃的含量的升高,证实了微生物发酵普遍存在着明显的成烃作用。非烃和沥青质与总烃量的同时增加,表明微生物在使有机质成烃的同时,对有机质的进一步成烃有促进作用,使之转化为易于成烃的非烃类化合物。藻类有机质遭受好氧和厌氧微生物较充分的作用时,正构烷烃将发生较强烈的碳—碳键断裂过程,主要生成小分子的气态烃,成为沉积早期藻类生成低熟气的重要途径。

1.3 高演化油气生物标志化合物定量技术

在演化程度较高的情况下,海相沉积有机质及其演化产物的许多生物标志化合物定性指标都趋于一致,这些指标参数不能有效地满足地质研究的需要。但是,不同生源、不同地质时代、不同沉积环境、不同演化过程的油气中生物标志化合物的绝对浓度存在着较大的差别。因此生物标志化合物绝对定量技术的开发应用具有以下重要的地质意义:(1)识别混源特征;(2)特殊生标可以指示特定的沉积环境,指示时代特征;(3)芳烃生标可以指示烃源和成熟度的特征;(4)非烃

生标可以指示油气运移的方向。

1.3.1 实验技术特色

该实验技术定量分析的前处理过程比以往更为严格和精细,从样品碎样、抽提、组分分离、溶剂挥发等所有过程都要最大限度地防止有效成分的损失,必须在相对恒定的温度和湿度条件下,在密闭环境中完成样品前处理过程的每一步操作,从而取得高回收率的被测组分。

在标准样品的选取和标定过程中,针对不同的定量组分选择合适的标准物质是定量过程的关键,准确选择添加标样的定量器具可以确保每次注入标样后在器具中无残留,从而保证定量精度。

根据定量对象选择合适的色谱柱和仪器分析条件,确保了被测生标化合物有较好的分离度,也是提高定量精度的关键所在。最后,定量的平行性和重复性分析误差小于 10%,已经高出了原来定性分析的质量要求和精度。

1.3.2 取得的初步成果

(1)建立了生物标志化合物绝对定量分析技术。生物标志化合物定量分析技术的建立使有机地球化学分析领域步入全面量化阶段,实验分析技术水平完全实现了与国际接轨,跻身于国际先进实验室的行列。在样品前处理环节和仪器条件试验中,获得了比国外实验室更多的轻质组分的定量生物标志化合物,同时样品平行试验和重复性试验的稳定性优于国外同类实验室水平。

(2)特殊生物标志化合物的解释技术和在混源识别及混源比例计算中的应用。双质谱定量分析技术的应用为特殊生物标志化合物的鉴定和研究提供了可能,已建立了采用定量生标进行烃源和环境研究的系列参数和指标,并探索性的应用于塔河油田和南方海相层系油源识别的讨论中,从有机地球化学角度取得了对塔河原油性质的认识。并应用多元统计软件对分布在塔河油区奥陶系的 20 个原油进行了混源原油的识别,与生标定量结果结合地质背景分析选定的 3 个端元原油结果一致,同时开展的混源比例计算结果显示了 3 个端元油对全区不同部位原油的贡献大小。

1.4 超显微有机岩石学综合分析技术

主要利用电镜扫描+能谱元素分析和电子探针等对海相优质页岩进行超显微有机岩石学结构、成分和形成环境等综合研究^[21-22]。

1.4.1 实验技术特色

环境扫描电镜可以研究小于 10 μm 的化石,具有

更高的分辨率和放大倍数,形成的二次电子图像富有立体感,可真实、生动地显示化石体的形貌和结构特征,并配合能谱进行原位微区的成分分析。

1.4.2 取得的初步成果

此项技术揭示出海相优质页岩有机质主要有 3 种赋存状态:(1)有机质多与硅质相伴生,它是南方海相 C_1n 、 O_3w-S_1l 及 P_2l 3 套优质页岩中最重要的赋存形式,几乎不含或微含粘土的样品约占 50% 以上,硅质生屑主要由浮游藻类残屑、底栖藻和海绵碎片以及菌类等组成,多呈超微薄层状层理分布。(2)部分样品有机质与钙质相伴生,它是南方海相 D_2 和 P_2 优质钙质页岩的主要赋存形式,以云南禄劝 D_2 和川西北广元上寺 P_2d 钙质生物碎屑页岩为代表,还含硅质及粘土。(3)部分优质页岩样品中有机质与粘土相伴生或被片状粘土颗粒包裹与硅质及钙质生屑一起共生,前者以重庆南川 P_2l 黑色泥页岩为代表,后者以贵州麻江 C_1n 及通江 C_1n 及 S_1l 等黑色泥页岩为代表。富有机质硅质或钙质超微薄层容易使早期重质油排出,它们可以形成巨型重质油藏;而片状粘土之间包裹的有机质很难使早期生成的稠油排出,它可以形成轻质油气藏。

海相优质页岩成烃生物主要有 3 种类型:一是浮游藻类,如硅质鱼鳞藻 (C_1n 、 O_3w-S_1l)、疑源类 (C_1n 、硅质光面球藻、原始硅藻及有机小刺藻等)、蓝藻类 (D_2 、 P_2 钙质色球藻等)及 P_2 钙质塔斯马尼亚藻等;二是底栖生物,即 C_1n 硅质(或钼质或铁质等)藻席, C_1n 及 P_2 硅质藻孢子囊, C_1n-S_1l 硅质藻丝体残片和硅质海绵及 C_1n 原始线叶植物(含粘土)等;三是菌类,见有 P_2 钙质真菌菌丝(含有机质), C_1n 及 P_2 硅质细菌(含有机质), P_2 硫细菌(可不含有有机质), S_1l 铁细菌(含有机质)及 D_2 纳米钙质细菌等。浮游藻类相当于 I 型母质,底栖生物相当于 II 型干酪根生烃潜力,而菌类或细菌类生烃能力(腐泥化)可能与原始生物干酪根类型有关,可使其生烃能力有所提高。

2 海相层系油气运移示踪方法与技术

根据有机分子母质继承效应、同位素分馏效应以及同位素累积效应,以稳定同位素组成为基础,以生物标志化合物、轻烃、非烃气体和稀有气体同位素、微量元素为重要手段,可以示踪不同形式烃源转化成烃过程;技术方法包括不同状态有机分子的获取和精细的化学组成及其同位素组成分析技术。

2.1 烃源转化及成烃过程的示踪指标体系

2.1.1 气—源对比示踪新指标——吸附气、酸解气碳同位素分析技术

对烃源岩、储集岩进行酸解气、脱附气碳同位素研究,并与相应天然气进行对比,效果显著。对川东北地区的系统研究结果表明,重庆中梁山凉风垭 P_2l 煤层气碳同位素组成与 P_2l 煤系和泥页岩吸附气碳同位素组成具有相同的分布范围,说明该区 P_2l 煤层气来源于 P_2l 煤系和泥页岩。普光气田 T_1f, P_2ch 天然气与 P_2ch 储层酸解气同源;毛坝气田 T_1f, P_2ch 天然气与 T_2l 储层脱附气、酸解气同源,说明川东北 T_1f, P_2ch 以及 T_2l 天然气具有相似的来源。优质烃源岩脱附气、储集岩酸解气具有很好的天然气来源及成因示踪指示作用,不失为一种较好的示踪指标。

2.1.2 固—液(固)转化迁移过程的示踪指标——稀土元素、同位素对比体系

烃源岩中稀土元素的配分模型较少受生排烃过程、热演化及后期破坏作用影响,稀土元素特征能指示沥青、分散可溶有机质的来源。引入稀土元素(La—Lu)灰色关联对比法分析因素间关系强弱、大小和次序。选取南丹大厂、湖南慈利南山坪、湖北通山半坑古油藏以及城口庙坝固体沥青和潜在烃源岩进行稀土元素分析,通过稀土元素灰色关联法,对固体沥青稀土元素组合与各自潜在烃源岩稀土元素组合的相关关系进行分析,发现固体沥青稀土元素组合特征与各自烃源岩的稀土元素组合特征具有很大关联度,稀土元素组合特征可以作为具有很好的沥青来源示踪指标。

稳定碳同位素组成的继承效应为源岩—沥青—原油对比提供可能,利用沥青质钨离子催化裂解产物正构烷烃碳同位素值可以对遭受严重生物降解的原油进行有效的油源对比,凯里 S_1wn^1 油苗沉淀沥青质热解产物中正构烷烃碳同位素与麻江 O_1d 油苗、 O_1h 固体沥青以及 ϵ_{1j} 泥岩正构烷烃 $\delta^{13}C$ 非常接近,说明凯里、麻江地区油苗和固体沥青来源于 ϵ_{1j} 泥岩。

2.2 烃源对比示踪指标技术的开发——二维色谱/飞行时间质谱分析技术

全二维色谱/飞行时间质谱分析技术目前在国际上仍然处于起步和探索阶段。所建立的石油地质样品中轻烃、饱和烃、芳烃、非烃等生物标志化合物和原油全烃的全二维色谱/飞行时间质谱分析技术,以及对量化技术的探索,使这项技术的研究显示出广阔的应用前景。特别是将萜烷化合物中

的三萜、四萜和五萜类化合物进行了完全的分离和鉴别,在三维空间中展示了这些化合物的分布特征^[23]。二维质谱分析技术是有机地球化学技术上的一次革命,能够使我们有条件认知以前无法鉴别的各类化合物,对不同族群化合物特征和单体化合物个性特征的研究将更为科学和精细,奠定了油气源示踪新技术坚实的基础,应用前景广阔。

2.3 天然气藏混源气识别及混源比例的确定——气体烃系列同位素计算

对煤型气和油型气按不同比例进行混合,混源气烷烃气碳同位素值具有3阶段变化模式^[16]。对乙烷和丙烷而言,随着油型气比例降低,呈对数关系变化,3阶段中碳同位素组成变重的趋势逐渐变缓。甲烷同位素组成与混合比例总体呈线性关系,随油型气比例的降低,3阶段中前后2个阶段甲烷碳同位素组成变化趋势相似,甲烷碳同位素组成变重的趋势较中间阶段平缓。2个端元甲烷同位素值差异较小,故用其不易识别混源气。乙、丙烷 $\delta^{13}C, \delta D$ 差异大,变化明显,用重烃气碳氢同位素易识别混源气。

煤型气、油型气二元混源实验表明,不同端元气混合过程中单体烃碳、氢同位素分馏程度主要受2个因素控制:(1)不同端元气的混合比例。随油型气比例降低,各单体烃 $\delta^{13}C$ 变重, δD 变轻,各组分同位素分馏模式不同。(2)同一组分的同位素值差异。两个端元气同一组分同位素组成差异大,分馏程度大,混源气容易识别,反之亦然。由于乙烷、丙烷碳同位素值主要受母质控制,能有效判断天然气来源及混源比例,应用效果很好。

3 海相层系复合成藏过程研究技术

在成藏过程研究方面开发了油气单体包裹体成分分析方法和海相油气成藏气体同位素定年技术。集成创新性地成功研制了单体包裹体成分分析仪、群体包裹体成分制备仪及稀有气体前处理装置和定量分析系统。

3.1 单体包裹体组分及同位素分析新技术

单体包裹体成分分析是一项高精度、超微量实验分析技术,经过国内外调研形成的仪器选型和配置,无论在激光剥蚀系统、样品室的形状、微量有机成分的有效收集以及各个仪器的合理连接上均具技术原创性^[13]。该项新技术方法的分析结果可用于了解不同期次烃包裹体成分、同位素,可进行不同期次油气/源对比,追溯不同期次油气来源,动态再现油气充注历史。

3.1.1 实验技术特色

将显微激光系统与 GC-MS 检测器以及进样系统进行连接能够进行单体包裹体成分分析。仪器由激光剥蚀系统、烃组成富集系统和在线色谱质谱分析系统组成。在显微镜下观察找出置于样品室内的单体包裹体,通过激光剥蚀打开包裹体,使包裹体内有机组分无变化释放,释放的烃组分在样品富集系统内冷冻富集于冷阱管中,选择适宜的色谱质谱分析条件,快速加热冷阱管,载气携带有机质进入色谱柱进行分离,分离的有机物质依次进入检测器进行检测分析,该分析方法能够真实地反映包裹体内的组成成分,不会引起有机质的裂解。

利用单体包裹体成分分析仪,建立原油、爆裂油包裹体、人工包裹体和地质样品等不同状态烃类成分分析的方法研究,得到原油饱和烃全烃色谱图以及金刚烷系列、萘系列、双环萘烷系列质量色谱图,证实该分析方法能够真实地反映包裹体内的组成成分,而不会引起有机质的裂解、产生烯烃等;实现了单体包裹体有机成分(色谱、色谱—质谱)分析。

将准分子激光器与同位素质谱仪联机,实现激光剥蚀—气相色谱—高温裂解—质谱在线分析(La-GC-TC-IRMS),证明了使用准分子激光进行微区剥蚀分析的可行性;已初步建立有机质激光剥蚀碳同位素分析方法、人工包裹体激光剥蚀单体碳同位素分析方法。单体化合物碳同位素分析首先将剥蚀产生的组分经冷阱富集后导入气相色谱仪进行组分分离,从色谱柱流出的单化合物依次经过氧化炉被氧化成 CO_2 ,然后进入同位素质谱仪进行碳同位素值的测定,该项激光剥蚀包裹体单体碳同位素分析技术在世界上属首创。

3.1.2 取得的初步成果

利用胶结物期次及成分、包裹体均一温度、盐度、成分等综合信息,结合构造演化史、主力烃源岩生烃史及储层发育史等地质资料,能够再现油气充注过程^[24]。以普光气田为例,其第 1 期成藏发生在 T_2 末的印支运动,少部分 P_2 优质页岩生成的低成熟重质油沿富有机质硅质或钙质薄层排出就近形成 P_2ch 重质油藏,多见沥青包裹体;第 2 期成藏约在 J_2 末, P_2 主力源岩进入生油高峰期,就近形成 T_1f 滩相及 P_2ch 礁滩相油气藏,此时期多捕获液相、气液两相包裹体;第 3 期成藏发生在喜山中晚期,当 P_2 优质烃源岩及 T_1f-P_2ch 礁滩相油气藏等继续埋深至 6.5~8 km 时,均进入凝析油湿气+TSR 反应阶段,并伴随固体沥青的形成;继

续埋深至 8 km 以上时,进入干气阶段,此时期捕获的均为气相包裹体,且多含 CH_4 , H_2S , CO_2 ,在喜山中晚期(40 Ma)至现今遭受约 3 000 m 以上的强烈抬升剥蚀,燕山晚期—喜山期的构造运动使得 T_1f-P_2ch 储集岩遭到强烈的改造,气藏可能曾遭到破坏,有晚期溶蚀孔发生,改造后形成现今的 T_1f-P_2ch 礁滩相气藏。

通过包裹体各种综合信息及 VTFLINC 软件模拟,可以获得储层烃包裹体的捕获温度和捕获压力。塔河油田外围托甫台地区中奥陶统一间房组储层中,第 1 期油气充注古地温约为 90~110 °C,捕获压力为 22.23 MPa,埋深约为 2 292.8 m;第 2 期油气充注古地温约为 130~150 °C,捕获压力为 42.92 MPa,埋深约为 4 402.3 m,推算其古地温梯度约 2.7 °C/hm,古压力梯度约 0.98 MPa/hm。证实该层系历经 2 期油气充注,第 1 期油气充注大致在加里东晚期,油气充注成藏时间约为 420~405 Ma;第 2 期油气充注大致在喜山晚期,油气充注成藏时间估算为中新世—上新世(距今 8~2 Ma)。同时,确证 TP2 井区有后期油气成藏事件存在,这一新发现有助于加强对塔河油田西部托甫台地区成藏过程及规律的认识。

3.2 海相油气成藏气体同位素定年技术

成藏年代学研究是成藏动力学研究的重要方面,是揭示成藏过程、成藏速率的有效途径。油气体系组成元素 C, H, 其稳定同位素无法应用于年代的测量。而放射性元素 U, Th, K 衰变产生的子体 ^{40}Ar , ^4He 本身为气相态,受地质外力、地热等作用脱离宿主矿物,和油气一样受生储运聚等要素影响并在油气藏中聚集,呈现一定的年代累积效应。对这种年代累积效应进行模型量化,可用于油气成藏定年研究^[15-16]。

3.2.1 实验技术特色

该实验采用天然气高压钢瓶采样,避免大气污染;使用天然气中稀有气体纯化富集装置和定量分析系统进行分析。

在四极杆底层控制软件的基础上进行了有针对性的软件二次开发,使软硬件功能相配套,成功地构建 ^4He , ^{40}Ar 分析平台,精确定量稀有气体同位素。

采用高纯 Ar/He、标准空气、天然气样品分析逐次递进的方式,建立起一套实用准确的 ^4He , ^{40}Ar 的分析方法。给出 ^4He , ^{40}Ar 浓度的同时,通过 ^{40}Ar 峰与 ^{36}Ar 峰强度比值,测定 Ar 同位素比值。

3.2.2 取得的初步成果

依据天然气中 ^4He 累积效应,总结国内外相关

模型,初步建立海相天然气藏的 ^4He 年龄估算模型。将上述模型应用于四川海相天然气藏的研究工作中,其中普光天然气藏 ^4He 年龄估算为47 Ma,对应于喜山运动中期,此时普光地区现今所见的储盖、构造圈闭格局已经形成,不同演化阶段、不同来源成因的天然气注入此构造—岩性复合圈闭富集,形成现今的天然气藏。

结合源岩储层放射性元素 ^{40}K 含量与天然气中放射成因 ^{40}Ar 的对应关系,多参数拟合海相气源岩年龄的估算模型。并将之用于建南气田源岩时代的分析。同时指出该模型不适用于低丰度氩的天然气藏。

将模型计算结果与天然气藏生烃史和埋藏史的研究成果进行了对比分析,结论相吻合。同时与传统的气源岩年龄估算公式进行比较分析,由于引入了放射性金属元素丰度和气藏物性等参数,其具有更广的适用性。

初步建立的 ^4He 、 ^{40}Ar 在天然气藏中的年代累积效应的量化模型可以用于海相天然气藏形成时代和气源岩年代的判识。

3.3 深部储层形成机理——高温高压水岩反应溶蚀模拟实验技术

高温与流体参与下的碳酸盐岩孔隙形成机理,对深层海相碳酸盐岩油气储集空间具有重要意义。为此,水—岩反应速率测定和水—岩反应动力学模拟实验至关重要。不同酸性流体对碳酸盐岩的溶蚀试验和白云岩化作用模拟实验,取得了丰富的成果^[25-26]。

系统的碳酸盐岩溶解过程化学热力学分析和溶蚀作用模拟实验结果揭示:在地表和相对浅埋藏条件下,与 CO_2 有关的酸性流体及有机酸对碳酸盐矿物的溶解相对重要,而在深埋藏条件下与 H_2S 有关的酸性流体对碳酸盐矿物的溶解更为重要。同时,实验结果表明构造抬升作用有利于溶蚀作用的发生。深埋溶蚀动力学模拟实验验证了热循环对流是埋藏溶蚀矿物迁移的有效驱动机制,深埋条件下低温度区溶蚀、高温区沉淀的模式,为储层预测的研究提供了重要的思路和技术支撑。

4 结语

海相层系成烃成藏地球化学技术的发展,有力地促进了海相油气勘探的进程、发挥了越来越重要的作用。作为促进研究工作的支撑,地球化学技术从单项技术的深入与多项技术的集成发展,向精细化、定量化和多维化的深度和广度发展,并拓宽应

用领域,从油气勘探领域为主向勘探开发并举,为海相领域油气勘探开发提供强有力的技术支撑。

参考文献:

- [1] 秦建中,钱志浩,曹寅,等. 油气地球化学新技术新方法[J]. 石油实验地质,2005,27(5):519-528.
- [2] 秦建中,刘宝泉,郑伦举,等. 海相碳酸盐岩烃源岩生排烃能力研究[J]. 石油与天然气地质,2006,27(3):348-355.
- [3] 秦建中,李志明,刘宝泉,等. 海相优质烃源岩形成重质油与固体沥青潜力分析[J]. 石油实验地质,2007,29(3):280-285.
- [4] 秦建中,刘宝泉,郑伦举,等. 海相碳酸盐岩排烃下限值研究[J]. 石油实验地质,2007,29(4):391-396.
- [5] 郑伦举,秦建中,张渠,等. 中国海相不同类型原油与沥青生气潜力研究[J]. 地质学报,2008,82(3):360-365.
- [6] TENGER, LIU WENHUI, XU YONGCHANG, et al. Comprehensive geochemical identification of highly evolved marine hydrocarbon source rocks: Organic matter, paleoenvironment and development of effective hydrocarbon source rocks[J]. CHINESE JOURNAL OF GEOCHEMISTRY, 2006, 25(4): 332-339.
- [7] 郑伦举,王强,秦建中,等. 海相古油藏及可溶有机质再生烃气能力研究[J]. 石油实验地质,2008,30(4):390-395.
- [8] 蒋启贵,王延斌,秦建中,等. 现代生物生烃机制动力学研究[J]. 沉积学报,2009,27(3):546-550.
- [9] 张志荣,宋晓莹,张渠. 生物标志化合物GC-MS定量分析研究[J]. 石油实验地质,2008,30(4):405-408.
- [10] 王杰,顾忆,饶丹,等. 塔河油田奥陶系天然气地球化学特征、成因及运移充注规律研究[J]. 地球化学,2008,36(6):549-558.
- [11] 蒋启贵,张影明,张美珍,等. 岩石 C_6-C_{15} 轻烃定量分析方法研究[J]. 石油实验地质,2007,29(5):512-518.
- [12] 刘文汇,陈孟晋,关平,等. 天然气成藏过程的三元地球化学示踪体系[J]. 中国科学D辑,2007,37(7):908-915.
- [13] 饶丹,秦建中,张志荣,等. 单体烃包裹体成分分析[J]. 石油实验地质,2010,32(1):67-70.
- [14] 施伟军,蒋宏,席斌斌,等. 油气包裹体成分及特征分析方法研究[J]. 石油实验地质,2009,31(6):643-648.
- [15] 陶成,孙明良,刘文汇,等. 天然气中 ^4He 丰度分析及应用[J]. 石油实验地质,2009,31(5):528-530.
- [16] 王杰,刘文汇,陶成,等. 天然气藏二元混源比例定量判识探讨及气源岩 ^{40}Ar 年龄模型[J]. 天然气地球科学,2010,21(1):125-131.
- [17] QIN JIANZHONG, WANG JIE, QIU NANSHENG. An Evidence of Thermal Evolution History of the Northeast of Sichuan Basin—(U—Th)He Low Temperature Thermochronometry of Apatite and Zircon[J]. Journal of China University of Geosciences, 2008, 19(6): 591-601.
- [18] 刘文汇,张建勇,范明,等. 叠合盆地天然气的重要来源:分散可溶有机质[J]. 石油实验地质,2007, 29(1):1-6.
- [19] 刘文汇. 海相层系多种烃源及其示踪体系研究进展[J]. 天然气地球科学,2009,20(1):1-7.
- [20] 郑伦举,秦建中,何生,等. 地层孔隙热压生排烃模拟实验初步研究[J]. 石油实验地质,2009,31(3):296-304.

[17] 凡元芳. 川东北地区普光气藏地球化学特征及成藏演化[D]. 武汉:中国地质大学,2006:40-43.

[18] 秦胜飞,陶士振,涂涛,等. 川西坳陷天然气地球化学及成藏特征[J]. 石油勘探与开发,2007,34(1):34-38.

[19] 朱光有,张水昌,梁英波,等. 四川盆地天然气特征及气源[J]. 地学前缘,2006,13(2):234-248.

[20] 黄籍中. 再论四川盆地天然气地球化学特征[J]. 地球化学,1990(1):32-43.

[21] 王兰生,陈盛吉,杜敏,等. 四川盆地三叠系天然气地球化学特征及资源潜力分析[J]. 天然气地球科学,2008,19(2):222-228.

[22] 杨家静,王一刚,王兰生,等. 四川盆地东部长兴组—飞仙关组气藏地球化学特征及气源探讨[J]. 沉积学报,2002,20(2):349-352.

[23] 戴金星,夏新宇,卫延召,等. 四川盆地天然气的碳同位素特征[J]. 石油实验地质,2001,23(2):115-132.

[24] 黄籍中,姜怀诚. 四川盆地奥陶系天然气成因探讨[J]. 石油学报,1986,7(4):11-23.

[25] 王顺玉,戴鸿鸣,王海清,等. 四川盆地海相碳酸盐岩大型气田天然气地球化学特征与气源[J]. 天然气地球科学,2000,11(2):10-17.

[26] 刘光祥,陶静源,潘文蕾,等. 川东北及川东区天然气成因类型探讨[J]. 石油实验地质,2002,24(6):512-516.

[27] 谢增业,田世澄,李剑,等. 川东北飞仙关组鲕滩天然气地球化学特征与成因[J]. 地球化学,2004,33(6):567-573.

[28] 王铜山. 川东北飞仙关组鲕滩气藏天然气成因特征及其生成动力学研究[D]. 北京:中国科学院研究生院,2007:6-11.

[29] 肖芝华,谢增业,李志生,等. 川中—川南地区须家河组天然气同位素组成特征[J]. 地球化学,2008,37(3):245-250.

[30] 李延钧,梁艳,雷卞军,等. 川中—川南过渡带西部嘉二段天然气成因与来源[J]. 天然气地球科学,2006,17(6):820-823.

[31] 陈义才,郭贵安,蒋裕强,等. 川中地区上三叠统天然气地球化学特征及成藏过程探讨[J]. 天然气地球科学,2007,18(5):737-742.

[32] 李骏,赵路子,陆正元,等. 川南地区嘉陵江组天然气气源研究[J]. 天然气工业,2005,25(12):9-11.

[33] 秦胜飞,戴金星,王兰生. 川西前陆盆地次生气藏天然气来源追踪[J]. 地球化学,2007,36(4):368-374.

[34] 樊然学,周洪忠,蔡开平. 川西坳陷南段天然气来源与碳同位素地球化学研究[J]. 地球学报,2005,26(2):157-162.

[35] 徐永昌. 天然气成因理论与应用[M]. 北京:科学出版社,1994:1-414.

[36] 王大锐. 油气稳定同位素地球化学[M]. 北京:石油工业出版社,2000:214-217.

[37] SCHOELL M. The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various [J]. Geochim Cosmochim Acta,1980,44(5):649-661.

[38] 沈平,徐永昌. 中国陆相成因天然气同位素特征[J]. 地球化学,1991(2):144-152.

[39] 沈平. 天然气地球化学研究中的新认识和新发现[J]. 天然气地球科学,1990,1(1):37-38.

[40] 王晓锋,刘文汇,徐永昌,等. 塔里木盆地天然气碳氢同位素地球化学特征[J]. 石油勘探与开发,2005,32(3):55-58.

[41] HILKERT A W, DOUTHITT C B. Isotope ratio monitoring-gas chromatography/mass spectrometry of D/H by high temperature conversion isotope ratio mass spectrometry[J]. Rapid Communication in Mass Spectrometry, 1999,13:1226-1230.

[42] 刘全有,戴金星,李剑,等. 塔里木盆地天然气氢同位素地球化学与对热成熟度和沉积环境的指示意义[J]. 中国科学 D 辑:地球科学,2007,37(12):1599-1608.

[43] 陶成,把立强,王杰. 天然气氢同位素分析及应用[J]. 石油实验地质,2008,30(1):94-97.

[44] 徐永昌,沈平,刘文汇,等. 天然气中稀有气体地球化学研究[M]. 北京:科学出版社,1998:89-91.

[45] 戴金星,宋岩,戴春林,等. 中国东部无机成因气及其气藏形成条件[M]. 北京:科学出版社,1995:212.

[46] 刘文汇,徐永昌. 天然气中氦、氩同位素组成特征[J]. 科学通报,1993,38(9):818-821.

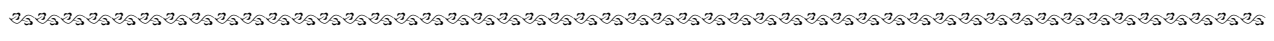
[47] 徐永昌. 天然气中的幔源稀有气体[J]. 地学前缘,1996,3(3-4):63-70.

[48] KANEOKA I, TAKAOKA N. Noble gas state in the Earth's interior[J]. Chem Geol(Isotope Geoscience section),1985,52:75-95.

[49] WAKITA H, SANO Y, URABE A, et al. Origin of methane-rich natural gas in Japan: formation of gas fields due to large-scale submarine volcanism [J]. Applied Geochemistry, 1990,5(3):263-278.

[50] 张晓宝,史朋,马素萍,等. 应用稀有气体同位素判别油田水淹现象:以辽河盆地黄沙坨油田为例[J]. 石油实验地质,2009,1(3):258-261.

(编辑 徐文明)



(上接第 559 页)

[21] 秦建中,付小东,申宝剑,等. 四川盆地上二叠统海相优质页岩显微有机岩石学特征研究[J]. 石油实验地质,2010,32(2):164-170.

[22] 刘伟新,王延斌,郭莉,等. 扫描电镜/环境扫描电镜在油气地质研究中的应用[J]. 电子显微学报,2006,25(增刊):321-322.

[23] 蒋启贵,王强,马媛媛,等. 全二维色谱飞行时间质谱在石油地质样品分析中的应用[J]. 石油实验地质,2009,31(6):627-632.

[24] 秦建中,孟庆强,付小东. 川东北地区海相碳酸盐岩三期成烃成藏过程[J]. 石油勘探与开发,2008,35(5):548-556.

[25] 范明,蒋小琼,刘伟新,等. 不同温度条件下 CO₂ 水溶液对碳酸盐岩的溶蚀作用[J]. 沉积学报,2007,25(6):825-830.

[26] 范明,胡凯,蒋小琼,等. 酸性流体对碳酸盐岩储层的改造作用[J]. 地球化学,2009,38(1):20-26.

(编辑 叶德燎)