

文章编号:1001-6112(2011)02-0197-05

群体包裹体成分分析法及在沙雅隆起的应用探索

许锦, 郑伦举, 贾存善, 席斌斌

(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:改进后的群体包裹体成分分析方法,能够同时收集油气包裹体中气体、轻烃和重质烃组分。液氮快速冷冻法能将样品破碎至单个颗粒矿物,较好地保持了矿物晶型;球磨法打开包裹体,不会导致包裹体成分性质的变化。沙雅隆起 9 个储层样品游离烃、吸附烃和油气包裹体全组分的制备和分析结果表明,根据包裹体烃中气体和轻烃可大致判断样品的成熟度;3 种赋存状态液态烃的生物标志物和碳同位素分析结果揭示了沉积环境和油气成藏过程的差异。

关键词:群体包裹体;球磨法;成分分析;轻烃;沙雅隆起;塔里木盆地

中图分类号:TE135

文献标识码:A

Grouped fluid inclusion composition analysis and application in Shaya Uplift

Xu Jin, Zheng Lunju, Jia Cunshan, Xi Binbin

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

Abstract: The improved composition analysis method for grouped fluid inclusion may collect gas, light and heavy hydrocarbons at the same time. Liquid nitrogen is used to freeze samples and break them into single minerals, keeping crystal form unchanged. Ball milling is applied to open fluid inclusion whose components and properties are protected during this process. Composition analyses of free hydrocarbon, adsorbed hydrocarbon and petroleum inclusion in 9 reservoir samples from the Shaya Uplift have indicated that, the compositions of gas and light hydrocarbon in inclusions may be used judge sample maturity. The biomarker and carbon isotope of liquid hydrocarbons may show the differences in sedimentary environment and accumulation.

Key words: grouped inclusions; ball milling; component analysis; light hydrocarbon; Shaya Uplift; Tarim Basin

油气包裹体形成于油气成藏的各个阶段,广泛应用于盆地构造演化史、油气运移过程、古油藏判别、成藏史分析及油气源对比等油气地质研究中^[1-14]。近年来,随着分析技术的进步和地质应用的需要,油气包裹体成分分析逐渐成为有机地球化学研究领域关注的热点^[15-21]。由于包裹体个体小、包裹的烃类量少,难以对单个包裹体进行全面的成分分析^[22-23],因此,目前对包裹体的成分分析一般限于群体包裹体。群体包裹体成分分析常采用热爆法^[24]、机械压碎法^[3]等方法打开包裹体释放包裹的烃类组分,但是由于热爆法爆裂温度较高,容易导致油气组分性质发生变化;而机械压碎法则不能完全打开细小的油气包裹体。本次研究对群体包裹体样品的制备和打开方法等进行了改进,获得了群体包裹体气体、轻烃和重质烃等全成

分,及连续抽提过程中的游离烃和吸附烃成分;并对塔里木盆地沙雅隆起碳酸盐岩和碎屑岩包裹体样品开展了烃类成分分析,取得了良好的地质应用效果。

1 实验原理及方法

1.1 样品选择

由于包裹体体积小,有机质含量少,为了确保群体包裹体成分分析的代表性,所选取的样品在矿物组合和地球化学特征等方面需符合一定的条件:1)样品必须是新鲜的,要具有代表性;2)矿物种类:选择可能含包裹体多,物性稳定、普遍存在的自生矿物或胶结物;3)样品数量:用于群体包裹体全成分分析的单矿物重量一般为 20~30 g;4)包裹体丰度:采集的岩矿标本用 GOI(颗粒荧光指数)鉴定,

收稿日期:2010-04-12;修订日期:2011-02-18。

作者简介:许锦(1981-),女,硕士,助理工程师,主要从事石油地质与有机地球化学方面的研究。E-mail:xujin0909@163.com。

基金项目:中石化科技部项目“油气包裹体分析新方法及应用研究”(P06002)资助。

并选用 GOI 大于 5% 的样品。

1.2 群体包裹体分析样品纯化制备

1.2.1 碎屑岩群体包裹体分析样品前处理制备流程

1) 碎样与清洗: 取富含油气包裹体的碎屑岩样品 100~300 g, 用铜碾钵温和地手工砸成粒径 0.5~2 cm 的小块, 用自来水反复清洗, 去除样品中的盐类、混杂物及部分污染物, 室温晾干。

2) 游离烃的抽提: 将样品用氯仿抽提 72 h 以上, 得到碎屑岩开放孔隙中的游离烃(相当于氯仿沥青“A”)。

3) 吸附烃的制备: ①快速冷冻破碎: 先将样品置入密闭容器中抽真空注水, 然后用液氮冷冻, 取出后融化, 再加注蒸馏水冷冻后再取出融化, 如此反复直至样品碎裂成单个颗粒。②去除碳酸盐岩: 每克样品加入浓度为 6 mol/L 的盐酸 5~8 mL, 若反应剧烈可适当加入几滴异丙醇, 以防样品溢出; 在 50~60 °C 下加热搅拌 1~2 h, 使碳酸盐充分分解; 反应完成后除去酸液, 用热蒸馏水洗涤数次; 干燥后用氯仿抽提 72 h, 得到吸附烃 1。③用双氧水氧化, 水洗干燥后, 二氯甲烷/甲醇(93:7)抽提, 得到吸附烃 2, 与吸附烃 1 合并得到总吸附烃。

4) 分离粘土矿物: 将已经过上述 3 步处理的样品置入烧杯内, 加入少量六偏磷酸钠及一定量的蒸馏水(至少浸没样品), 浸泡 12 h 以上, 用 40 kHz 超声处理多次, 每次 0.5 h, 并用 150 目筛在清水中淘洗除去粘土矿物。

5) 纯化样品的多次氧化—抽提: 用浓硫酸/重铬酸钾处理过筛样品(2 h)后, 用二氯甲烷/甲醇(93:7)超声抽提, 反复处理和抽提, 直到抽提液 GC-MS 分析检查无杂质峰为止。

6) 将剩余矿物颗粒(主要为石英和长石)在 60 °C 以下烘干。

1.2.2 碳酸盐岩群体包裹体分析样品前处理制备流程

1) 碎样与清洗: 处理方式同碎屑岩。

2) 游离烃的抽提: 同碎屑岩。

3) 吸附烃的抽提: 将碳酸盐岩进一步手工粉碎, 筛选出 0.1~0.3 mm 粒径的颗粒样品 50~80 g, 双氧水处理 12 h 后干燥, 用二氯甲烷/甲醇(93:7)抽提 72 h。

4) 纯化样品的多次氧化—抽提: 将经过上述 3 步处理的样品用双氧水氧化处理, 然后用二氯甲烷/甲醇(93:7)超声抽提, 反复氧化和抽提, 直到抽提液 GC-MS 分析检查无杂质峰为止。

5) 将剩余矿物颗粒(主要为方解石)在 60 °C 以下烘干。

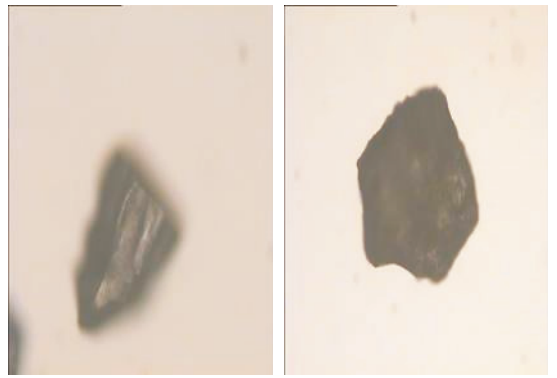


图 1 机械破碎与冷冻破碎的石英颗粒在显微镜下的对比: 机械破碎处理的石英颗粒; 右: 冷冻破碎处理的石英颗粒

Fig. 1 Comparison between mechanical grained and freezing grained quartzes under microscope

采用该方法制备包裹体样品具有以下优势: ①液氮快速冷冻破碎制得的包裹体样品基本保持矿物颗粒的晶型, 不破坏包裹体(图 1); ②浓硫酸/重铬酸钾或双氧水的氧化方式确保能快速彻底地除去矿物颗粒表面残余的吸附态有机质; ③六偏磷酸钠分散与标准筛淘洗相结合的方式可以有效清除粘附在单矿物颗粒表面的粘土矿物。

1.3 群体包裹体成分分析方法

1.3.1 群体包裹体气体制备及成分分析

将制备好的 20~30 g 单矿物包裹体样品和 3 个钢球放入自制的真空密封碾磨罐中, 封闭后放在加热套中加热到温度 50 °C 并恒温, 抽真空至 20 Pa 以下, 取下碾磨罐, 放置在液氮冷却箱低温冷冻 20 min 以上。将已抽真空的碾磨罐装在 PM100 行星型球磨仪上, 设置转速 500 转/min, 密封碾磨 5 min, 用已抽真空的微量气体定量收集装置收集气体, 并用于天然气成分和碳同位素分析。

1.3.2 群体包裹体轻烃制备及成分分析

在碾磨罐中将包裹体样品完全打开释放出其中的油气组分后, 取下碾磨罐放入冰柜中冷却约 2 h 后, 在冷冻条件下澄清、过滤分离。滤液在低温密封浓缩仪上低温负压下挥发溶剂, 浓缩到 0.2 mL 后进行轻烃气相色谱分析。

1.3.3 群体包裹体重质烃制备及成分分析

在已经密封取出包裹体气体的球磨罐中, 加入适量的氯仿清洗出已磨碎的包裹体样品。先用超声波清洗器超声浸取约 10 min 后, 再连同溶剂转移到自动抽提仪中用氯仿抽提 12 h 以上, 然后进行浓缩、恒重、族组分分离等操作, 各族组分淋洗液经适当浓缩后可以直接进行色谱、质谱或碳同位素分析。

群体包裹体成分分析过程见图 2。

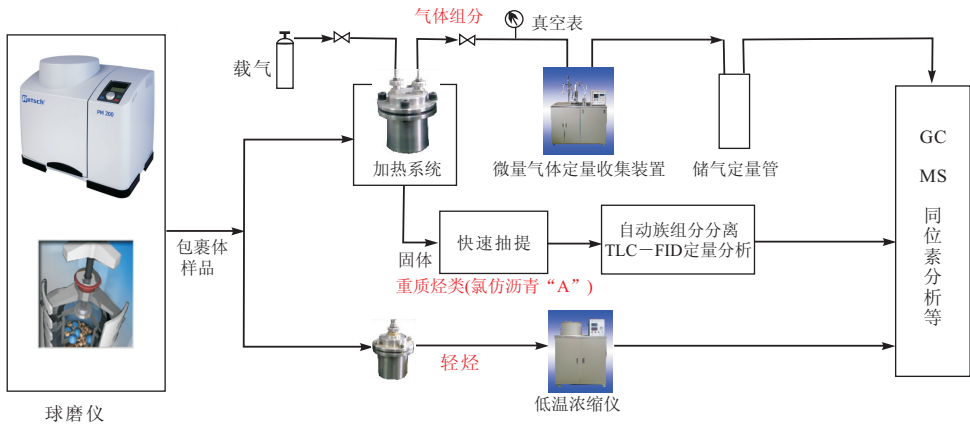


图 2 群体油气包裹体成分分析过程示意^[25]

Fig. 2 Process of composition analysis of grouped inclusions

2 应用实例

沙雅隆起是塔里木盆地北部的一个次级构造单元,由沙西凸起、哈拉哈塘凹陷、阿克库勒凸起、草湖凹陷和库尔勒鼻凸,以及北部的雅克拉断凸等构造单元组成。本次研究选取沙雅隆起于奇、托普台、塔河及雅克拉断凸等地区 3 个砂岩和 4 个碳酸盐岩包裹体样品进行群体包裹体成分分析,其中 YL1-1 来自白垩系,AT1-1,DKJ1-1 来自三叠系,TP4-1 来自泥盆系,其余来自奥陶系。所选样品提取的成分以重质烃为主,气体和轻烃的含量相对较少。

2.1 群体包裹体气体干燥系数分析

天然气中甲烷及重烃的相对含量与源岩的热演化程度具有密切关系。天然气的干燥系数值($C_1/\sum C_{1-5}$)越大,其甲烷含量相对越高,除了生物成因天然气外,天然气的热演化程度也越高。从图 3 中可以看出,雅克拉断凸上轮台地区 YL1-1 样品(K_1s)的陆相天然气则属于典型的湿气,成熟度相对低;而于奇、托普台地区和塔河南部的海相包裹体样品的干燥系数较大,成熟度较高,这些都与实际的地质事实相吻合。

2.2 群体包裹体轻烃庚烷值、异庚烷值分析

Thompson^[26]根据原油随成熟度增高烷基化程度也增高的事实,提出了应用庚烷值(H)和异庚烷值(I)区别原油的成熟度,随着演化程度的加深,庚烷值和异庚烷值均增大。图 4 为沙雅隆起海相包裹体样品轻烃的庚烷值、异庚烷值关系图,从中可见包裹体样品中原油均已达到高成熟到过成熟阶段,与天然气表现出相似的成熟度。

2.3 3 种赋存状态液态烃中生物标志物分析

群体包裹体虽是多期包裹体的混合,但是重质

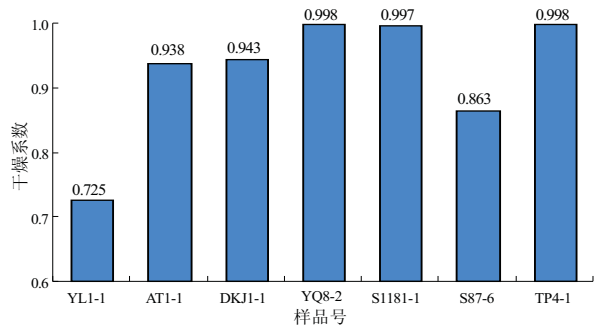


图 3 沙雅隆起储层包裹体样品的包裹体气体干燥系数

Fig. 3 Drying coefficient of gas in reservoir inclusion samples from Shaya Uplift

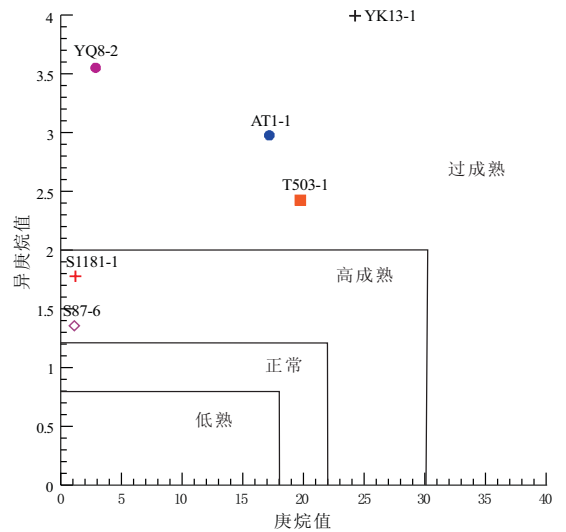


图 4 沙雅隆起海相储层包裹体样品轻烃庚烷值与异庚烷值关系

底图据参考文献^[26]。

Fig. 4 Relationship between heptane and isoheptane values in light hydrocarbon in marine reservoir inclusion samples from Shaya Uplift

烃类成分通常在低成熟油中含量高,在高成熟油中含量很低,主要反映早期充注的低成熟石油的特征。

表 1 沙雅隆起样品 YQ8-2 和 YL1-1 的 3 种赋存状态液态烃的生物标志物参数

Table 1 Biomarkers of liquid hydrocarbon in 3 existing states, samples YQ8-2 and YL1-1 from Shaya Uplift

| 生物标志物参数 | YQ8-2 | | | YL1-1 | | |
|--|-------|------|------|-------|------|------|
| | 包裹体烃 | 吸附烃 | 游离烃 | 包裹体烃 | 吸附烃 | 游离烃 |
| $T_s/(T_m+T_s)$ | 0.47 | 0.57 | 0.49 | 0.44 | 0.46 | 0.66 |
| $aaaC_{29}20S/(20S+20R)$ | 0.55 | 0.56 | 0.49 | 0.50 | 0.52 | 0.52 |
| C_{29} 甾烷 $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ | 0.39 | 0.41 | 0.46 | 0.42 | 0.42 | 0.47 |
| C_{32} 藿烷 $22S/(R+S)$ | 0.59 | 0.58 | 0.58 | 0.58 | 0.58 | 0.58 |
| 重排甾烷/规则甾烷 | 0.27 | 0.20 | 0.33 | 0.25 | 0.26 | 0.54 |
| $C_{27}/(C_{27}+C_{28}+C_{29})$ 甾烷 | 0.38 | 0.30 | 0.28 | 0.31 | 0.31 | 0.17 |
| $C_{28}/(C_{27}+C_{28}+C_{29})$ 甾烷 | 0.23 | 0.27 | 0.23 | 0.24 | 0.25 | 0.24 |
| $C_{29}/(C_{27}+C_{28}+C_{29})$ 甾烷 | 0.39 | 0.43 | 0.49 | 0.45 | 0.44 | 0.58 |
| 规则甾烷/ 17α -藿烷 | 0.60 | 0.66 | 0.67 | 0.38 | 0.59 | 0.37 |

因此,结合连续抽提过程中的游离烃和吸附烃可以研究成藏过程中烃类流体成分变化^[3,14,27]。YQ8-2 和 YL1-1 群体包裹体中 3 种赋存状态液态烃类的甾烷(m/z 217)、萜烷(m/z 191)生物标志物参数见表 3。

YQ8-2 的 3 个赋存状态的规则甾烷/ 17α -藿烷比值分别为 0.60,0.66,0.67,而 YL1-1 的该比值为 0.38,0.59,0.37。而从 C_{27},C_{28},C_{29} 甾烷分布来看,YQ8-2 的 $C_{27}/(C_{27}+C_{28}+C_{29})$ 甾烷的比例在 0.28~0.38 之间,而 YL1-1 则在 0.17~0.31 之间,一般情况下,海相原油的规则甾烷/ 17α -藿烷比值和 C_{27} 甾烷的相对丰度要明显高于陆相原油^[28],因此,这 2 个参数反映样品有机质不同来源的特征。

从 2 个样品 3 种不同赋存状态的液态烃生物标志化合物参数的对比看出,成熟度指标 $aaaC_{29}20S/(20S+20R)$ 、 C_{29} 甾烷 $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ 、 C_{32} 藿烷 $22S/(R+S)$ 和 $T_s/(T_m+T_s)$ 指示出 3 种赋存状态的饱和烃均已达到或接近甾烷或藿烷的异构化平衡点,均处于高成熟度阶段。表 1 中 2 个样品的包裹体烃、吸附烃、游离烃的成熟度依次增大,显示了其油气充注过程中原油成熟度的变化。样品 YL1-1 的游离烃的 $T_s/(T_m+T_s)$ 比值和重排甾烷/规则甾烷比值都远大于样品 YQ8-2 的,除了成熟度的差别外,也反映了陆相碎屑岩样品中粘土催化剂对新藿烷系列化合物和重排甾烷的催化反应^[29-30]。

3 组分碳同位素判断成藏过程

根据连续抽提原理,不同赋存状态的烃类能够展示油气的注入过程,其地球化学特征能反映不同充注阶段的油气性质^[14,27]。对于同一生源的原油来说,早期充注的成熟度低,形成的包裹体烃碳同

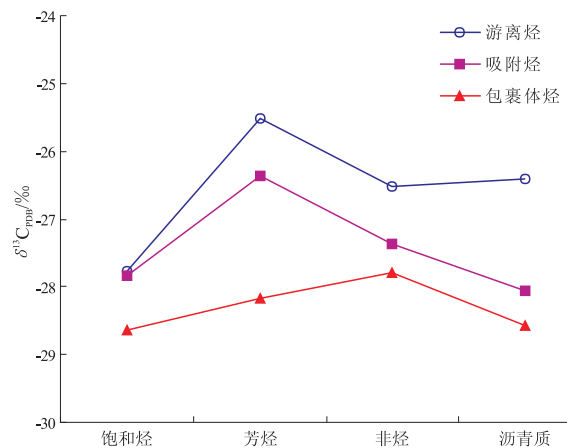


图 5 沙雅隆起样品 YL1-1 游离烃、吸附烃、包裹体烃的组分同位素分布

Fig. 5 Isotope distribution of compositions of free hydrocarbon, adsorbed hydrocarbon and petroleum inclusion, sample YL1-1 in Shaya Uplift

位素偏轻;而晚期注入形成的游离烃成熟度偏高,碳同位素偏重。样品 YL1-1 的 3 种液态烃的碳同位素值分布为 $\delta^{13}C_{\text{游离烃}} > \delta^{13}C_{\text{吸附烃}} > \delta^{13}C_{\text{包裹体烃}}$, 相差都在 2‰ 左右或以上(图 5)。这显示出可以利用不同期次充注或成藏的油气地球化学性质的差异,进行油气成藏过程的分析。

4 结论

- 1)液氮快速冷冻破碎法能保持包裹体制备中单颗粒矿物晶型完整;球磨法打开油气包裹体能收集包裹体的全组分,且不改变成分性质。
- 2)群体包裹体气体组成和轻烃分析可用来判别包裹体中烃类的成熟度。
- 3)游离烃、吸附烃和包裹体烃的生物标志物和组分碳同位素分析结果能区分三者成熟度、生源沉积环境和油气成藏过程中的差异。

4)该方法对包裹体成分分析方法(群体包裹体制备和包裹体打开)进行了改进,在不改变包裹体成分的前提下,能够全面了解包裹体的成分信息,有着较为广阔的应用前景。由于目前该方法尚处于起步阶段,而且研究所涉及的样品有限,仍需不断地验证和完善,以推进群体包裹体成分分析在地质研究中的应用。

致谢:本文在成文过程中,得到了中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所饶丹高级工程师、王杰博士、王恕一教授等的热心帮助,在此表示衷心地感谢!

参考文献:

- [1] 陶树,汤达祯,李凤,等. 黔中隆起北缘金沙岩孔古油藏特征及成藏期次厘定[J]. 中国矿业大学学报,2009,38(4):576—581.
- [2] 王英国,胡瑛,张枝焕,等. 溱潼凹陷第三系流体包裹体特征及地质意义[J]. 西南石油大学学报(自然科学版),2009,31(2):19—22.
- [3] 潘长春,傅家谟,盛国英. 塔里木库车坳陷含油、气储集岩连续抽提和油、气包裹体成分分析[J]. 科学通报,2000,45(增刊):2750—2757.
- [4] 殷和平,钱一雄,陈强路,等. 流体包裹体主要成分及谱学特征研究:以塔河油区下奥陶统储层为例[J]. 石油实验地质,2009,31(3):282—286.
- [5] 蔡李梅,陈红汉,李纯泉,等. 济阳坳陷东营凹陷沙三中亚段流体包裹体古流体势场恢复[J]. 石油与天然气地质,2009,30(1):17—25.
- [6] 赵力彬,黄志龙,高岗,等. 关于用包裹体研究油气成藏期次问题的探讨[J]. 油气地质与采收率,2005,12(6):6—9,18.
- [7] 邓津辉,黄晓波,李慧勇,等. 辽东湾海域JZ25地区流体包裹体与油气运移[J]. 石油与天然气地质,2009,30(4):420—424.
- [8] 张翥,赵瑞华,张蒂嘉,等. 塔中I号带奥陶系烃包裹体荧光特征与成藏期[J]. 石油与天然气地质,2010,31(1):63—68.
- [9] 沈传波,胡勃,青强. 油田断裂中构造流体包裹体的研究及应用探讨[J]. 油气地质与采收率,2003,10(3):4—6.
- [10] 马安来,金之钧,张大江,等. 流体包裹体在油气成藏和油藏评价研究中的应用[J]. 海洋石油,2005(2):10—14.
- [11] 赵志刚. 海相砂岩储层流体包裹体特征与成藏时期:以塔中志留系沥青砂岩为例[J]. 大庆石油学院学报,2009,33(3):26—30.
- [12] 高先志,陈发景. 应用流体包裹体研究油气成藏期次:以柴达木盆地南八仙油田第三系储层为例[J]. 地学前缘,2000,7(4):548—554.
- [13] Karlsen D A, Nedkvitne T, Larter S R, et al. Hydrocarbon composition of authigenic inclusions: application to elucidation of petroleum reservoir filling history[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57: 3641—3659.
- [14] 冯建辉,谈玉明,罗小平,等. 东濮凹陷原油、油砂抽提物与油气包裹体地球化学对比及其意义[J]. 地球化学,2003,32(6):591—600.
- [15] 赵厚银,王延斌,邵龙义. 有机包裹体的研究现状及发展趋势[J]. 辽宁工程技术大学学报,2003,22(5):603—605.
- [16] 宗国洪,卓勤功,郝雪峰,等. 利用有机包裹体恢复油藏油气充注史及应用实例[J]. 油气地质与采收率,2002,9(3):49—51.
- [17] 吴应琴,夏燕青,王永莉,等. 严重生物降解稠油沥青质包裹体中生标的研究[J]. 石油实验地质,2010,32(5):480—483.
- [18] 米敬奎,张水昌,王晓梅,等. 松辽盆地高含CO₂气藏储层包裹体气体的地球化学特征[J]. 石油与天然气地质,2009,30(1):68—73.
- [19] 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.
- [20] 李素梅,庞雄奇,杨海军,等. 塔中中生界储层中流体包裹体成分分析及其意义[J]. 矿物岩石地球化学通报,2009,28(1):34—41.
- [21] 王国芝,刘树根,时华星,等. 伊朗库姆盆地含烃盐水包裹体成分和温度研究[J]. 成都理工大学学报(自然科学版),2009,36(4):373—378.
- [22] 吴景富,孙玉梅,席小应,等. 一种有效的油气成藏研究手段:有机包裹体生物标志物分析:以渤海中部沙东南构造带为例[J]. 岩石学报,2003,19(2):348—354.
- [23] 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.
- [24] 何新秀,冯正光. 矿物包裹体中气相组分的色谱法同时测定方法研究[J]. 成都理工学院学报,1995,22(1):105—110.
- [25] 郑伦举. 中国石化无锡石油地质研究所实验地质技术之群体包裹体油气包裹体成分分析[J]. 石油实验地质,2008,30(4):封二.
- [26] Thompson K F M. Classification and thermal history of petroleum based on light hydrocarbons[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983, 47(2): 303—316.
- [27] 于林平,潘长春,傅家谟,等. 吐哈盆地油砂连续抽提地球化学研究及其意义[J]. 科学通报,2004,49(增刊):48—53.
- [28] 王培荣. 生物标志物质量色谱图集[M]. 北京:石油工业出版社,1993:19.
- [29] 彼得斯 K E, 莫尔多万 J M. 生物标志物指南:古代沉积物和石油分子化石的解释[M]. 姜乃煌,张水昌,林永汉,等译. 北京:石油工业出版社,1995:126—127,164—165.
- [30] 王春江,傅家谟,盛国英,等. 18 α (H)—新藿烷及 17 α (H)—重排藿烷类化合物的地球化学属性与应用[J]. 科学通报,2000,45(13):1366—1372.

(编辑 黄娟)