

焦石坝页岩气田中高密度甲烷包裹体的发现及其意义

高 键¹, 何 生¹, 易积正²

(1. 中国地质大学 构造与油气资源教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074; 2. 中国石化 江汉油田分公司, 湖北 潜江 433124)

摘要:根据流体包裹体激光拉曼光谱和显微测温分析,在焦石坝页岩气田五峰组-龙马溪组页岩石英和方解石脉体样品中发现高密度甲烷包裹体。利用甲烷包裹体的甲烷拉曼散射峰 ν_1 以及均一温度分别计算了甲烷包裹体的密度,其甲烷拉曼散射峰 ν_1 分布在 $2\,910.57 \sim 2\,911.27\text{ cm}^{-1}$,甲烷包裹体均一温度(T_h)分布在 $-95.8 \sim -88.2\text{ }^\circ\text{C}$,相对应的甲烷包裹体密度为 $0.254 \sim 0.290\text{ g/cm}^3$,具有高密度特征。结合页岩脉体样品中与高密度甲烷包裹体共生的气-液两相盐水包裹体的均一温度最小值,利用 CH_4 体系的状态方程计算了高密度纯甲烷包裹体的捕获压力为 $102.6 \sim 137.3\text{ MPa}$,相应的压力系数达到 $1.63 \sim 2.18$,具有中等-强超压特征。该区高密度甲烷包裹体形成时的异常高压和较高的温度可能指示了燕山运动抬升初期含气页岩的地温条件和超压状态。焦石坝页岩气田中高密度甲烷包裹体的发现可为焦石坝页岩超压形成和演化以及页岩气富集与页岩超压的关系研究提供重要的地质依据。

关键词:甲烷包裹体;激光拉曼光谱;五峰组;龙马溪组;页岩;焦石坝地区

中图分类号:TE122.1

文献标识码:A

Discovery of high density methane inclusions in
Jiaoshiba shale gas field and its significanceGao Jian¹, He Sheng¹, Yi Jizheng²

(1. Key Laboratory of Tectonics and Petroleum Resources of Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074, China; 2. SINOPEC Jiangnan Oilfield Company, Qianjiang, Hubei 433124, China)

Abstract: High density methane inclusions are discovered in the samples of quartz and calcite veins from Wufeng-Longmaxi Formation of Jiaoshiba shale gas field through micro-thermometric and Raman spectral analysis of fluid inclusions. The Raman scatter peak ν_1 and the homogenization temperatures of methane inclusions are applied to calculate the density of pure methane inclusions. The Raman scatter peak ν_1 is in the range from $2\,910.57$ to $2\,911.27\text{ cm}^{-1}$, and the homogenization temperatures (T_h) ranges from -95.8 to $-88.2\text{ }^\circ\text{C}$, and the corresponding density values range from 0.254 to 0.290 g/cm^3 , which signifies methane inclusions of high density. Taking the minimum homogenization temperatures of two-phase fluid inclusions paragenetic with high density pure methane inclusions as the trapping temperature of the latter, the state equation of CH_4 system is employed to calculate the trapping pressure for the high density pure methane inclusions in geologic history, and the calculated trapping pressure is $102.6 \sim 137.3\text{ MPa}$ and the corresponding pressure coefficients is $1.63 \sim 2.18$, indicating medium-to-high overpressure characteristics. The abnormal high pressure and relatively high temperature during the formation of the high density methane inclusions may represent the temperature and overpressure of gas shale at the early stage of the Yanshanian uplifting. The discovery of high density pure methane inclusions can provide a key evidence for further studies on the formation and evolution of overpressure and the relationships between the enrichment of shale gas and the overpressure in the Wufeng-Longmaxi Formation of Jiaoshiba shale gas field.

Key words: methane inclusion, Laser Raman spectroscopy, Wufeng Formation, Longmaxi Formation; shale, Jiaoshiba area

近年来我国正在积极推进页岩气的勘探开发,2012年11月JY1井在焦石坝构造五峰组-龙马溪组页岩试获高产工业气流,发现了焦石坝页岩气田^[1-2],

该页岩气田成为我国第一个工业性的页岩气勘探开发示范区。焦石坝构造区块经历了漫长的地质演变历史,有着复杂而特殊的页岩气田形成和富集机制,根据

收稿日期:2015-02-16;修订日期:2015-05-08。

第一作者简介:高键(1988—),男,博士研究生,油气盆地超压及保存。E-mail:jgao223@yahoo.com。

通讯作者简介:何生(1956—),男,教授、博士生导师,油气地质。E-mail:shenghe@cug.edu.cn。

基金项目:中国石化江汉油田分公司科研项目“涪陵地区龙马溪组页岩气赋存机理研究(ZC0607-0030)”;国家科技重大专项(2011ZX05005-002);中国地质调查局项目(12120114046901);高等学校学科创新引智计划资助项目(B14031)。

已有资料,焦石坝五峰组-龙马溪组页岩储层为超压储层,超压与页岩气保存和富集的关系已成为当前国内研究的热点问题。流体包裹体作为古地质流体原始信息的有效赋存体,成为研究古温压、古流体性质和油气流体示踪的重要手段^[3-6]。

不同地质地球化学环境形成的矿物捕获甲烷包裹体的研究在文献中常见报道^[7],特别是油气储层中含甲烷的各种流体包裹体和以甲烷为主的天然气包裹体分布广泛,它们已成为油气评价与找矿勘探中的重要指示物^[8]。然而,一般沉积岩和油气储层中的甲烷包裹体的密度较低,含油气储层中高密度甲烷包裹体产出的报道并不多见;而且根据以往研究,高密度甲烷包裹体密度的计算均是利用甲烷包裹体的均一温度(T_h)求得。刘德汉等^[8-9]在四川盆地普光气田飞仙关组碳酸盐储层方解石脉中和须家河组碎屑岩储层石英脉中发现密度达 0.344 g/cm^3 的高密度甲烷包裹体;王国芝等^[10]在川中磨溪构造龙王庙组白云岩储层石英脉中发现密度达 0.2997 g/cm^3 的高密度甲烷包裹体。本次在焦石坝页岩气田五峰组-龙马溪组页岩气储层中的石英脉和方解石脉样品中,经激光拉曼光谱分析和显微测温,发现

了高密度甲烷包裹体;根据 Lu^[11] 和 Lin 等^[12] 在实验室条件下研究获得的甲烷拉曼散射峰 ν_1 位移与密度关系计算了甲烷包裹体的密度,并同时对比利用甲烷包裹体均一温度计算了甲烷包裹体的密度;进一步结合同期盐水包裹体均一温度,利用 CH_4 体系的状态方程计算了甲烷包裹体形成时的捕获压力,讨论了焦石坝页岩气田中高密度甲烷包裹体发现的地质意义。

1 地质背景

焦石坝页岩气田位于重庆市涪陵地区焦石坝镇,构造位置属四川盆地川东褶皱带东南部,位于盆地边界断裂即齐岳山断裂以西,是万县复向斜内一个宽缓背斜构造(图1a)。焦石坝构造主体变形较弱,上、下构造层形态基本一致,表现出箱状断背斜形态,即顶部宽缓、地层倾角小、断层不发育,两翼陡倾、逆断层发育^[1]。焦石坝构造被天台场、吊水岩、大耳山西、石门等两组北东向和近南北向逆断层夹持围限,呈菱形,以断隆、断凹与齐岳山断裂相隔^[2](图1b)。

焦石坝地区页岩主要发育在上奥陶统五峰组和下

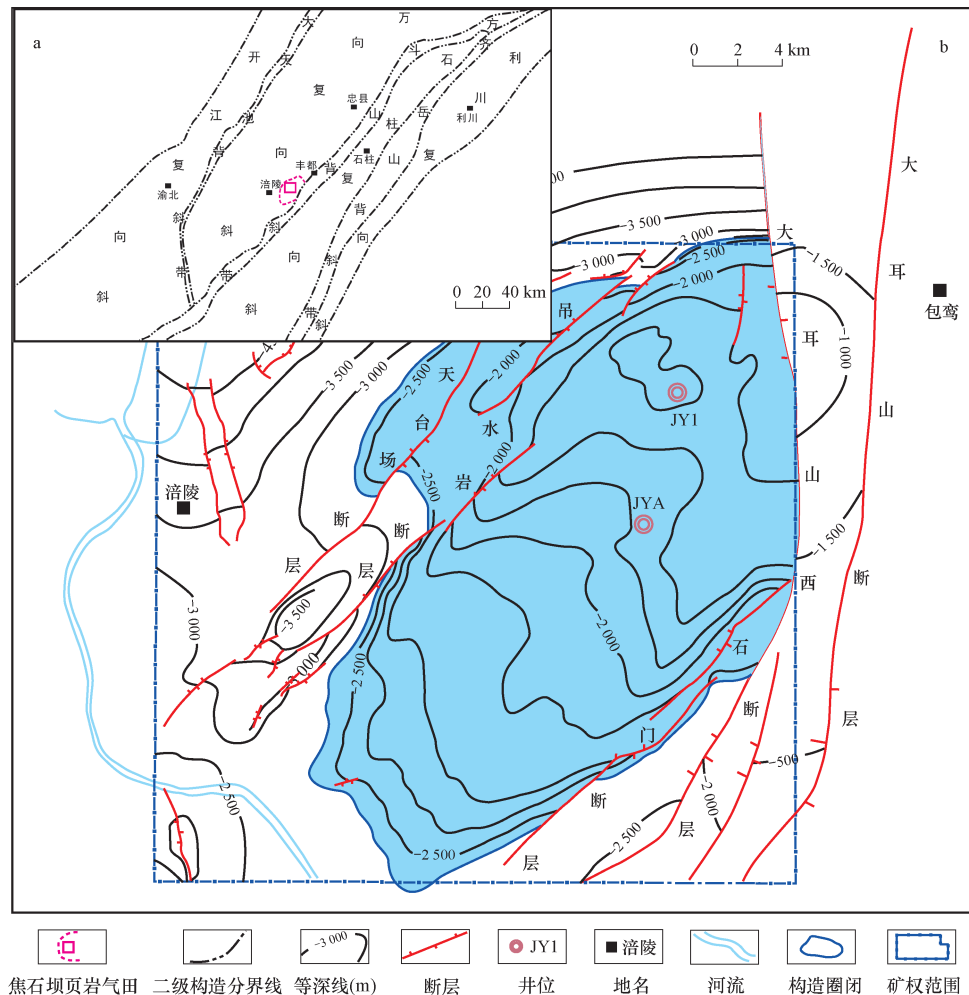


图1 四川盆地焦石坝页岩气田构造纲要及取样井位

Fig. 1 Structure outline and the location of sampling wells of Jiaoshiba shale gas field, Sichuan Basin

志留统龙马溪组,岩性主要为黑色、灰黑色页岩和灰黑色粉砂质页岩(图2)。五峰组富有机质页岩厚度约5~10 m,龙马溪组富有机质页岩厚度在80~120 m,五峰组和龙马溪组下部优质页岩气层段厚度在38~42 m,有机碳含量高、孔隙度较高、隐伏裂缝发育、现场测试含气量高^[1-2]。该页岩气层现今埋深为2 300~2 595 m,但地质历史中曾经历的最大埋深可能大于6 300 m。页岩气中天然气组成以甲烷为主,甲烷含量在97.22%~98.47%,乙烷和丙烷含量很低;乙烷含量在0.545%~0.801%,丙烷含量在0.05%~0.232%,部分气样未检出丙烷;CO₂和N₂等非烃气含量很低,不含H₂S气体。已有研究认为,页岩气成因主要为先期形成的原油伴生气与后期残余液态烃裂解气混合而成,即同源不同期的天然气的混合^[1]。气层现今地温梯度为28.7℃/km,压力系数为1.35~1.55,为高含气饱和度的超压页岩气田。

2 样品信息与测试方法

焦石坝页岩气田中的高密度甲烷包裹体发现于五峰组和龙马溪组底部页岩高角度裂缝中充填的石英脉和方解石脉,研究样品采于焦石坝页岩气田的JY1井和

表1 四川盆地焦石坝页岩气田JY1井和JYA井含石英和方解石脉的页岩样品信息

Table 1 Details of shale samples containing quartz and calcite veins selected from Wells JY1 and JYA for fluid inclusion analysis in Jiaoshiba shale gas field, Sichuan Basin

样品号	井名	取样层位	深度/m	岩性	照片
1	JY1井	龙马溪组	2 405.30	含方解石脉页岩	
2	JY1井	五峰组	2 413.50	含方解石脉页岩	图3e,f
3	JYA井	龙马溪组	2 253.89	含石英脉页岩	图3a—d,图5
4	JYA井	龙马溪组	2 319.76	含石英脉页岩	
5	JYA井	龙马溪组	2 356.35	含方解石脉页岩	
6	JYA井	龙马溪组	2 359.13	含方解石脉页岩	

JYA井,共6块。采样信息如图1、图2和表1所示。

流体包裹体分析采用了双面抛光薄片,测试仪器为NIKON-LV100双通道荧光-透射光显微镜和Linkam-THMSG 600冷热台,测温误差为±0.1℃。气-液两相盐水包裹体均一温度测试开始升温速率为5℃/min,在相界线消失前升温速率为0.5℃/min,观察记录包裹体完全均一的温度,并恒温2 min;然后降温观察气泡出现的温度,再升温重复测试均一温度,并核对和记录均一温度。甲烷包裹体均一温度测定可利用液氮快速冷却包裹体至相变点,继续降温观察气泡变化,然后升温使包裹体至均一相态,记录均一温度。

激光拉曼光谱分析采用法国HORIBA Jobin Yvon S. A. S.公司生产的LabRAM HR800显微激光拉曼光谱仪。实验条件:温度25℃,Nd:YAG激光器,波长532.06 nm,功率14 mW,线宽<0.1 nm,激光打在样品表面的功率一般为2~10 mW,光谱仪共焦效果可以达到横向0.1 μm,深度约0.3 μm的空间分辨率测量。仪器波数校正用的硅标样的拉曼峰位移为520.7 cm⁻¹,数据采集时间一般为10~100 s。

激光拉曼光谱采集利用具有2.97 cm⁻¹光谱分辨率的300光栅和具有0.35 cm⁻¹光谱分辨率的1 800光栅。300光栅的拉曼光谱峰信号较强,且可快速获取,用于定性分析流体包裹体成分。1800光栅的激光拉曼光谱数据较300光栅激光拉曼光谱数据准确,而且在测试过程中,根据分光器的非线性关系,利用氖灯的激光拉曼光谱标准峰Ne₁(标准值 v_{real} 为2 836.988 8 cm⁻¹)和标准峰Ne₂(标准值 v_{real} 为3 008.127 44 cm⁻¹)对甲烷包裹体的甲烷拉曼散射峰 v_1 进行校正,可精确地确定甲烷包裹体真实的激光拉曼散射峰 $v_1(v_{corr})$ 。甲烷包裹体真实的拉曼散射峰 $v_1(v_{corr})$ 与甲烷包裹体测量的拉曼散射峰 $v_1(v_{meas})$ 及氖灯峰(Ne₁, Ne₂)的标准峰位置 v_{real} 和测量峰位置 v_{meas} 存在如下关系^[12]:

$$v_{corr}^{CH_4} = \frac{1}{2} \{ [v_{meas}^{CH_4} + (v_{real}^{Ne_1, 2\,836.98} - v_{meas}^{Ne_1, 2\,836.98})] + [v_{meas}^{CH_4} + (v_{real}^{Ne_2, 3\,008.13} - v_{meas}^{Ne_2, 3\,008.13})] \} \quad (1)$$

流体包裹体和激光拉曼光谱分析工作均在中国地

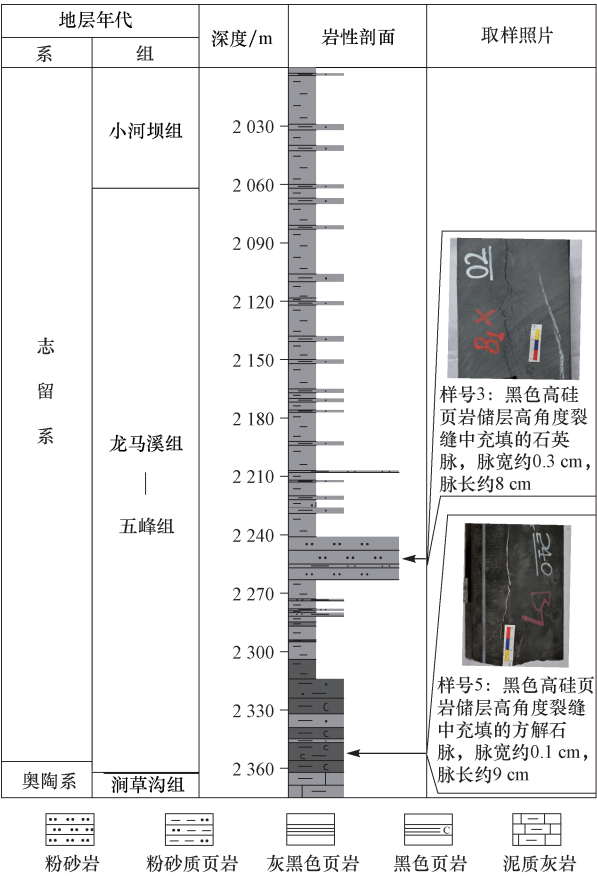


图2 四川盆地焦石坝页岩气田JYA井上奥陶统-下志留统地层综合柱状图

Fig. 2 Stratigraphic columnar section of the Upper Ordovician-Lower Silurian of Well JYA in Jiaoshiba shale gas field, Sichuan Basin

质大学(武汉)构造与油气资源教育部重点实验室完成。

3 分析测试结果与讨论

3.1 高密度甲烷包裹体产出特征

通常含甲烷等组分的天然气包裹体在透射光显微镜下为灰黑色,透明度低,而具有高密度的甲烷包裹体为比较均匀的半透明-透明的单相包裹体^[8,13],一般需进行包裹体冷冻测定或应用显微激光拉曼光谱分析才能有效鉴别。

对样品中的甲烷包裹体观测发现,甲烷包裹体主要分布在石英脉和比较粗大透明的方解石颗粒中,形态为圆形、椭圆形、多边形或不规则状等,大小6~30 μm 不等(图3),呈定向、成群或单个孤立状分布。产于石英脉中的甲烷包裹体比产于方解石脉中的形态规则,保存也较好,并常常可观察到石英负晶形状的甲烷包裹体(图3a—c)。产于方解石脉矿物中的甲烷包裹体粒径较小(图3e),较多发生了破碎和泄露。与甲烷包裹体共生的包裹体类型有沥青包裹体以及少量的两相盐水电包裹体(图3c,d),沥青包裹体在偏光显微镜下呈黑色,不透明,形态多呈不规则状。含高密度甲烷包裹体样品的页岩储层常充填有热演化程度较高的焦沥青(图3f)。

在包裹体显微观察的基础上进行显微激光拉曼检

测,可有效地鉴别样品中各种无荧光包裹体与甲烷包裹体,样品中甲烷包裹体以及含包裹体的主矿物在显微激光拉曼光谱图中都有十分特征的特征峰和强度,不仅可以对包裹体组分进行精确定性和半定量分析,而且根据高密度甲烷包裹体中甲烷拉曼散射峰 ν_1 可计算包裹体的密度和捕获压力^[11-12,14]。本次完成百余个包裹体的激光拉曼光谱的精细观测,在焦石坝页岩气田JYA井的下志留统龙马溪组黑色高硅页岩石英脉中发现较多的高密度甲烷包裹体,并利用显微激光拉曼方法和显微测温方法恢复了高密度甲烷包裹体形成的温度和压力条件。

3.2 甲烷包裹体拉曼光谱分析结果

流体包裹体的显微激光拉曼光谱分析是甲烷包裹体有效鉴别的科学方法,显微观察中主要选用形态比较规则和保存完好的包裹体进行拉曼测定。

图4为挑选测定的石英脉样品埋深2 253.89 m中甲烷包裹体的激光拉曼光谱图,测定的甲烷包裹体为多边形(图4a)。在300光栅的0~4 000 cm^{-1} 扫描光谱图中,2 917.21 cm^{-1} 拉曼散射峰为高强度的甲烷散射峰,除了高强度的甲烷散射峰外,其他比较明显的拉曼峰为反映宿主矿物石英的拉曼散射峰,说明包裹体流体组分单一,包裹体为纯甲烷流体包裹体(图4a)。

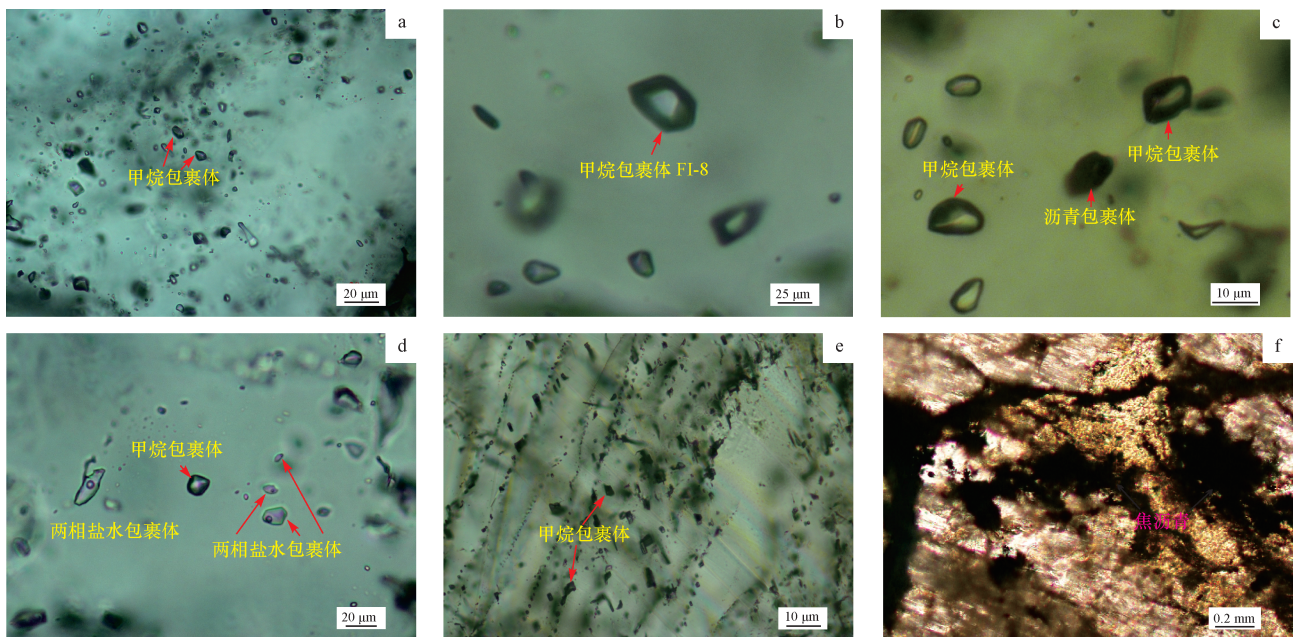


图3 四川盆地焦石坝页岩气田JY1井和JYA井石英脉和方解石脉中甲烷包裹体和焦沥青产出和形态特征

Fig. 3 Occurrences and shapes of methane inclusions and pyrobitumen in quartz and calcite veins from Wells JY1 and JYA in Jiaoshiba shale gas field, Sichuan Basin

a. 高硅页岩储层高角度裂缝充填的石英脉中密集分布的单相甲烷包裹体和沥青包裹体,龙马溪组,JYA井,埋深2 253.89 m,单偏光;b—d. 石英脉中的单相甲烷包裹体,沥青包裹体和少量两相盐水电包裹体,龙马溪组,JYA井,埋深2 253.89 m,单偏光;e. 高硅页岩储层高角度裂缝充填的方解石脉中分布的单相甲烷包裹体和沥青包裹体,五峰组,JY1井,埋深2 413.5 m,单偏光;f. 含甲烷包裹体页岩储层中分布的焦沥青,五峰组,JY1井,埋深2 413.5 m,单偏光(FI-8为测定包裹体的编号,该包裹体相关信息详见表2和表3)。

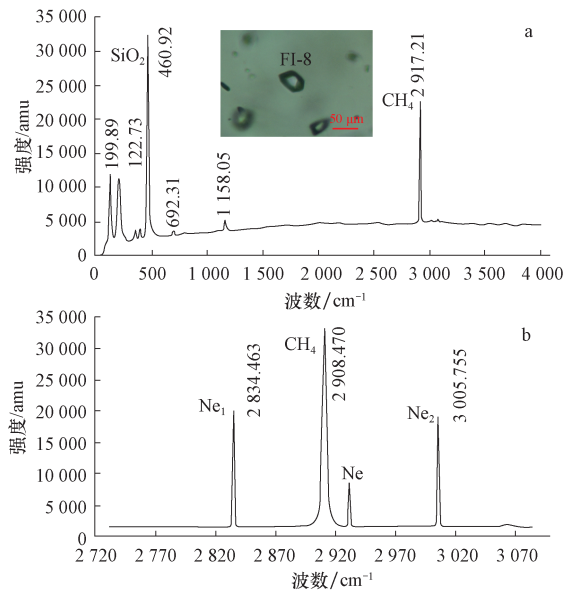


图4 四川盆地焦石坝页岩气田 JYA 井石英脉中纯甲烷包裹体(FI-8)激光拉曼光谱
Fig. 4 Laser Raman spectra for a pure methane inclusion(FI-8) in quartz vein from Well JYA in Jiaoshiba shale gas field,Sichuan Basin

为了精确确定纯甲烷包裹体的甲烷激光拉曼散射峰 ν_1 ,进而计算纯甲烷包裹体的密度。本文利用配有Ne灯校正的1 800光栅对纯甲烷包裹体进行了2 750~3 080 cm^{-1} 激光拉曼光谱小范围扫描,测量的纯甲烷包裹体的甲烷拉曼散射峰 $\nu_1(\nu_{\text{meas}})$ 为2 908.470 cm^{-1} ,Ne₁的拉曼散射峰 ν_{meas} 为2 834.46 cm^{-1} ,Ne₂的拉曼散射峰 ν_{meas} 为3 005.76 cm^{-1} (图4b),带入公式(1)计算纯甲烷包裹体真实的甲烷拉曼散射峰 $\nu_1(\nu_{\text{corr}})$ 为2 910.919 cm^{-1} 。表2列出了9个纯甲烷包裹体的甲烷拉曼散射峰 ν_1 。可见焦石坝页岩气田 JYA 井下志留统龙马溪组黑色高硅页岩

石英脉中纯甲烷包裹体的甲烷拉曼散射峰 ν_1 的范围比较相近,主要分布在2 910.57~2 911.27 cm^{-1} (表2)。

3.3 流体包裹体显微测温

本次流体包裹体测温包括甲烷包裹体的均一温度测定和与甲烷包裹体共生的气-液两相盐水包裹体的均一温度测定。因为甲烷包裹体是等容体系,其热力学变化是在等体积(密度)条件下发生的,那么甲烷包裹体的相变点(均一温度)可用来确定其密度,利用获得的甲烷包裹体密度可恢复其捕获压力。本次研究不仅采用甲烷包裹体的甲烷拉曼散射峰 ν_1 位移参数计算纯甲烷包裹体密度,同时也采用甲烷包裹体均一温度得到甲烷包裹体密度,以便两种方法做对比。

在甲烷包裹体显微测温过程中,根据已有研究提出的富甲烷包裹体显微测温方法^[15-16],在显微镜下选取易于观测、体积稍大的甲烷包裹体(图5a,d),将样品放入冷热台中,利用液氮将甲烷包裹体快速冷冻至-106.0~-98.0 $^{\circ}\text{C}$,此时甲烷包裹体中出现一个小气泡(图5b,e),持续降温,气泡体积逐渐变大;然后,缓慢回升温度,气泡逐渐变小直至消失,最终均一成液相(图5c,f),此时的温度为甲烷包裹体的均一温度。表3为7个包裹体的均一温度测定结果。从表3中可以看出,甲烷包裹体的均一温度范围为-95.8~-88.2 $^{\circ}\text{C}$ 。

JYA 井石英脉样品中气-液两相盐水包裹体周围常见许多的单相甲烷包裹体,说明包裹体形成于饱和甲烷的不混容两相系统,气-液两相盐水包裹体的均一温度可以代表甲烷包裹体的捕获温度^[17-18]。在石英脉样品中可普遍观测到甲烷包裹体,而共生的气-液两相盐水包裹体仅较多地出现在部分样品中,这可能是页岩储层中含气饱和度差异的结果。焦石坝地区 JYA

表2 焦石坝页岩气田 JYA 井石英脉中甲烷包裹体甲烷拉曼散射峰 ν_1 、密度及捕获压力计算结果
Table 2 Measured Raman scatter peak ν_1 positions,calculated densities and trapping pressures of pure methane inclusions in quartz from Well JYA in Jiaoshiba shale gas field

测定包裹体 编号	氦灯峰 1/ cm^{-1}	氦灯峰 2/ cm^{-1}	$\nu_{\text{meas}}/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{corr}}/\text{cm}^{-1}$	D/cm^{-1}	$\rho_1/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	捕获压力/MPa	压力系数
FI-1	2 833.073	3 004.366	2 907.427	2 911.266	-6.254	0.254	102.63	1.63
FI-2	2 833.073	3 004.366	2 907.427	2 911.266	-6.254	0.254	102.63	1.63
FI-3	2 833.540	3 004.985	2 907.463	2 910.758	-6.762	0.279	125.57	1.99
FI-4	2 833.421	3 004.713	2 907.080	2910.571	-6.949	0.288	135.57	2.15
FI-5	2 833.768	3 005.060	2 907.817	2 910.961	-6.559	0.269	115.75	1.84
FI-6	2 833.531	3 004.947	2 907.788	2 911.107	-6.413	0.262	109.20	1.73
FI-7	2 834.116	3 005.408	2 908.470	2 911.266	-6.254	0.254	102.63	1.63
FI-8	2 834.463	3 005.755	2 908.470	2 910.919	-6.601	0.271	117.70	1.87
FI-9	2 833.878	3 004.947	2 907.788	2 910.934	-6.586	0.270	117.00	1.86

注: ν_{corr} 为甲烷包裹体真实的拉曼散射峰位移 $\nu_1(\nu_{\text{corr}})$; ν_{meas} 为甲烷包裹体测量的拉曼散射峰 $\nu_1(\nu_{\text{meas}})$; D 为甲烷拉曼散射峰 ν_1 位移; ρ_1 是利用 D 和公式(2)计算的甲烷包裹体密度;捕获压力是利用 ρ_1 、与甲烷包裹体共生的气-液两相盐水包裹体均一温度和公式(4)计算求得。

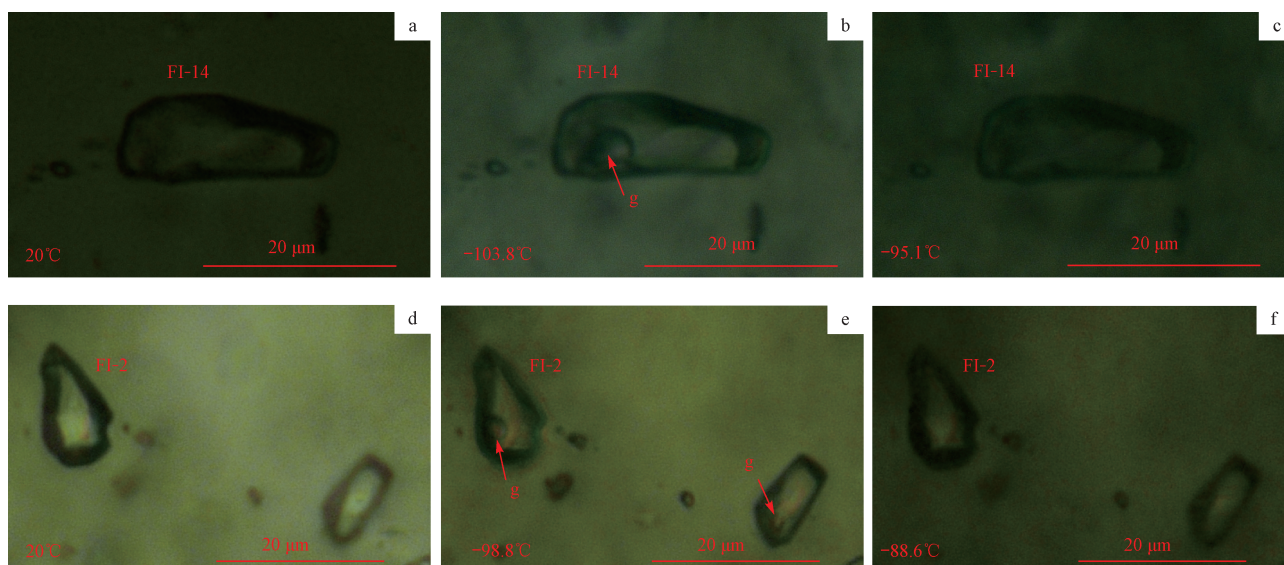


图5 四川盆地焦石坝页岩气田 JYA 井甲烷包裹体均一温度测定的相变过程照片

Fig. 5 Pictures of phase transition processes during measuring homogenization temperatures of pure methane inclusions from Well JYA in Jiaoshiba shale gas field, Sichuan Basin

a, d. 冷热台中测温开始前 20.0 °C 时甲烷包裹体, 单偏光; b. FI-14 冷冻到 -103.8 °C 时出现气泡, 单偏光; c. 该甲烷包裹体气泡消失时的均一温度, $T_h = -95.1$ °C; e. FI-2 冷冻到 -98.8 °C 时出现气泡, 单偏光; f. 该甲烷包裹体气泡消失时的均一温度, $T_h = -88.6$ °C, 单偏光 (FI-2 和 FI-14 为测定包裹体的编号, 包裹体相关信息详见表 2 和表 3。g 为气泡。)

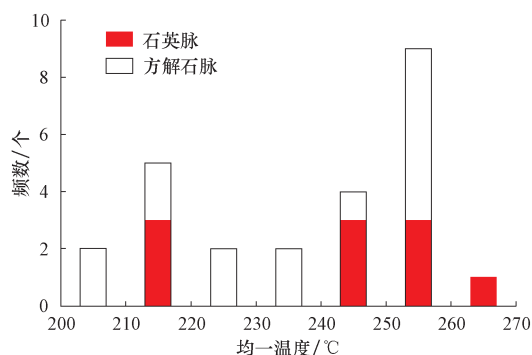


图6 四川盆地焦石坝页岩气田 JYA 井石英脉和方解石脉中气-液两相流体包裹体均一温度分布直方图

Fig. 6 Frequency histogram of the two-phase fluid inclusions homogenization temperatures in quartz and calcite veins from Well JYA in Jiaoshiba shale gas field, Sichuan Basin

井石英脉样品(表 1, 样品号 3)中与高密度甲烷包裹体共生的气-液两相盐水包裹体均一温度 10 个测值分布在 216.3 ~ 261.2 °C。本文还测试了 JYA 井和 JY1 井方解石脉中气-液两相盐水包裹体的均一温度: JYA 井方解石脉样品(表 1, 样品号 5 和 6)的气-液两相盐水包裹体均一温度 15 个测值分布在 204.1 ~ 269.9 °C; JY1 井方解石脉样品(表 1, 样品号 1 和 2)的气-液两相盐水包裹体均一温度分布在 196 ~ 254.8 °C。JYA 井龙马溪组黑色高硅页岩石英脉和方解石脉样品气-液两相盐水包裹体均一温度分布直方图见图 6。

3.4 甲烷包裹体密度计算

甲烷包裹体密度可利用甲烷拉曼散射峰 ν_1 位移

的参数计算获得, Fabre 等人^[11-12, 19-22]在玻璃毛细管系统中不同压力条件下测定甲烷拉曼散射峰 ν_1 位移, 探讨甲烷拉曼散射峰 ν_1 位移和甲烷包裹体密度、压力的关系。Lu 等人^[11]根据实验结果拟合的纯甲烷包裹体甲烷拉曼散射峰 ν_1 位移与甲烷包裹体密度 ρ 存在良好线性关系即公式(2), 适用于甲烷含量在 90% ~ 100% 的甲烷包裹体的密度计算:

$$\rho = -5.17331 \times 10^{-5} D^3 + 5.53081 \times 10^{-4} D^2 - 3.51387 \times 10^{-2} D \quad (2)$$

式中: ρ 为甲烷包裹体密度, g/cm^3 ; ρ 和 D 的相关系数为 0.9987; $D = \nu_1 - \nu_0$; ν_1 是氦灯校正后的实测甲烷包裹体的甲烷拉曼散射峰; ν_0 为当压力接近于 0 时的甲烷包裹体的甲烷拉曼散射峰, ν_0 主要受实验室校正方法的影响, 不同实验室 ν_0 的取值不同, 本文 ν_0 值采用中国地质大学(武汉)构造与油气资源教育部重点实验室激光拉曼实验室标定值。依据甲烷拉曼散射峰 ν_1 与甲烷包裹体密度 ρ 的关系公式(2), 计算得到焦石坝页岩气田 JYA 井下志留统龙马溪组黑色高硅页岩石英脉中发现的纯甲烷包裹体密度为 0.254 ~ 0.288 g/cm^3 (表 2)。

此外, 甲烷包裹体的密度也可通过测量甲烷包裹体的均一温度(T_h)确定。本次对甲烷包裹体的均一温度测试表明, 当其冷冻到 -106.0 ~ -98.0 °C 时出现气泡, 重新加热到 -95.8 °C ~ -88.2 °C 时均一到液相。甲烷包裹体的均一温度测定结果可按照下列公式计算甲烷包裹体的密度^[23]:

$$\rho = \frac{0.162\ 050\ 6}{(0.288)^r} \quad (3)$$

式中: $r = \left(1 - \frac{T_h + 273.15}{190.6}\right)^{0.2857}$; T_h 为甲烷包裹体的均一温度, $^{\circ}\text{C}$ 。将甲烷包裹体的均一温度代入公式(3), 求得 JYA 井下志留统龙马溪组黑色高硅页岩石英脉中的甲烷包裹体密度为 $0.256 \sim 0.290\ \text{g}/\text{cm}^3$ (表3)。

对比两种方法确定的甲烷包裹体密度(表2, 表3)可知, 依据甲烷拉曼散射峰 ν_1 和甲烷包裹体均一温度确定的甲烷包裹体密度 ρ 值接近, 分布在 $0.254 \sim 0.290\ \text{g}/\text{cm}^3$, 均高于甲烷的临界密度 $0.162\ \text{g}/\text{cm}^3$, 属于超临界高密度纯甲烷包裹体。

3.5 高密度甲烷包裹体形成压力

油气储层中流体包裹体的捕获温度和捕获压力, 可作为了解油气层中储层流体古温度和古压力条件的重要依据, 但是包裹体捕获压力的模拟计算, 受包裹体组分的影响较大。自然界天然矿物流体包裹体中单组分的包裹体较为少见, 而多组分的流体包裹体又很难精确测定单个包裹体中的组分含量, 因此有关多组分包裹体的压力模拟计算可能不太精确^[8]。根据本次高密度甲烷包裹体的激光拉曼光谱分析和显微观测结果, 龙马溪组黑色高硅页岩样品中发育的高密度纯甲烷包裹体为正确计算包裹体的捕获压力提供了有利条件。

本文根据 Duan 等人^[24-25]建立的适用于超临界 CH_4 体系的状态方程计算高密度甲烷包裹体的捕获压力:

$$Z = \frac{pV}{RT} = \frac{p_r V_r}{T_r} = 1 + \frac{B}{V_r} + \frac{C}{V_r^2} + \frac{D}{V_r^4} + \frac{E}{V_r^6} + \frac{F}{V_r^2} \left(\beta + \frac{\gamma}{V_r^2} \right) \exp\left(-\frac{\gamma}{V_r^2}\right) \quad (4)$$

$$\text{其中: } B = a_1 + \frac{a_2}{T_r^2} + \frac{a_3}{T_r^3} \quad (5)$$

$$C = a_4 + \frac{a_5}{T_r^2} + \frac{a_6}{T_r^3} \quad (6)$$

$$D = a_7 + \frac{a_8}{T_r^2} + \frac{a_9}{T_r^3} \quad (7)$$

$$E = a_{10} + \frac{a_{11}}{T_r^2} + \frac{a_{12}}{T_r^3} \quad (8)$$

$$F = \frac{\alpha}{T_r^3} \quad (9)$$

$$p_r = \frac{p}{p_c} \quad (10)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (11)$$

$$V_r = \frac{V}{V_c} \quad (12)$$

$$V_c = \frac{RT_c}{P_c} \quad (13)$$

式中: p 为压力, $0.1\ \text{MPa}$; T 为温度, K ; R 为气体常数, $R = 0.083\ 144\ 67 \times 10^{-4}\ \text{MPa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; V 为摩尔体积, $10^{-3}\ \text{m}^3/\text{mol}$, 可由甲烷包裹体的密度 ρ 及摩尔质量计算; Z 为压缩因子; p_r 和 T_r 分别为对比压力、对比温度, 其量纲均为 1; p_c 和 T_c 分别为临界压力 ($4.6\ \text{MPa}$) 和临界温度 ($190.4\ \text{K}$), 单位与 p 和 T 相同; $a_1 = 0.087\ 255\ 392\ 8$; $a_2 = -0.752\ 599\ 476$; $a_3 = 0.375\ 419\ 887$; $a_4 = 0.010\ 729\ 134\ 2$; $a_5 = 0.005\ 496\ 263\ 6$; $a_6 = -0.018\ 477\ 280\ 2$; $a_7 = 0.000\ 318\ 993\ 183$; $a_8 = 0.000\ 211\ 079\ 375$; $a_9 = 0.000\ 020\ 168\ 280\ 1$; $a_{10} = -0.000\ 016\ 560\ 618\ 9$; $a_{11} = 0.000\ 119\ 614\ 546$; $a_{12} = -0.000\ 108\ 087\ 289$; $\alpha = 0.044\ 826\ 229\ 5$; $\beta = 0.753\ 97$; $\gamma = 0.077\ 167$ 。

在正确获取 JYA 井页岩石英脉中甲烷包裹体密度基础上, 为了计算高密度甲烷包裹体的捕获压力, 可将方程(4)编写为程序, 计算甲烷包裹体捕获压力。推算地质历史中的高密度甲烷包裹体捕获压力, 需利用样品中甲烷包裹体捕获温度, 该捕获温度可选用与高密度甲烷包裹体共生的气-液两相盐水包裹体的均一温度最小值为 $216.3\ ^{\circ}\text{C}$ 。据此计算出 JYA 井页岩石英脉中甲烷包裹体在 $216.3\ ^{\circ}\text{C}$ 捕获温度下的捕获压力为 $102.6 \sim 137.3\ \text{MPa}$ (表2, 表3)。

4 地质意义

依据包裹体均一温度较高且集中在 $215 \sim 255\ ^{\circ}\text{C}$, 判断焦石坝地区页岩中石英脉和方解石脉形成的深度大, 可能与燕山期大规模隆升初期构造裂缝形成和古流体活动有关。参考已有关于岩石热声发射测定燕山期抬升前最高古地温和地层剥蚀厚度恢复的研究^[26-27], 估计 JYA 井五峰组-龙马溪组页岩燕山期抬升前的最大古埋深为 $6\ 300\ \text{m}$, 粗略计算得到燕山期抬升前或抬升初期焦石坝五峰组-龙马溪组页岩层压力系数为 $1.63 \sim 2.18$, 剩余压力为 $39.6 \sim 74.3\ \text{MPa}$, 页岩处于中等-强超压状态(表2, 表3; 图7)。

根据研究和有关资料, 现今焦石坝页岩气田五峰组-龙马溪组页岩储层(深度约 $2\ 400\ \text{m}$) 的地层压力约为 $33.0 \sim 37.0\ \text{MPa}$, 压力系数约为 $1.37 \sim 1.55$, 剩余压力约为 $9.0 \sim 13.0\ \text{MPa}$ ^[1]。通过对含高密度甲烷包裹体的 JY1 井和 JYA 井页岩储层样品的镜下观察, 可识别出高演化的固体沥青, 进而利用固体沥青反射率换算的页岩成熟度即镜质体反射率分布在 $2.42\% \sim 3.11\%$; JY1 井和 JYA 井五峰组-龙马溪组页岩石英脉和方解石脉样品中与高密度甲烷包裹体共生的气-

表3 焦石坝页岩气田 JYA 井石英脉中甲烷包裹体
均一温度、密度及捕获压力计算结果

Table 3 Homogenized temperatures,calculated densities and
trapping pressures of pure methane inclusions in quartz
from Well JYA in Jiaoshiba shale gas field

测定包裹 体编号	甲烷包裹 体均一 温度/℃	均一 相态	$\rho_2/$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	气-液两相盐水包裹体 均一温度 216.3℃条件下	
				捕获压力/MPa	压力系数
FI-2	-88.6	液相	0.258	105.86	1.68
FI-8	-90.4	液相	0.267	114.25	1.81
FI-10	-88.2	液相	0.256	103.90	1.65
FI-11	-89.6	液相	0.263	110.59	1.76
FI-12	-95.8	液相	0.290	137.27	2.18
FI-13	-89.6	液相	0.263	110.59	1.76
FI-14	-95.1	液相	0.287	134.39	2.13

注: ρ_2 是利用甲烷包裹体均一温度和公式(3)计算的甲烷包裹体密度;捕获压力是利用 ρ_2 、与甲烷包裹体共生的气-液两相盐水包裹体均一温度和公式(4)计算求得。

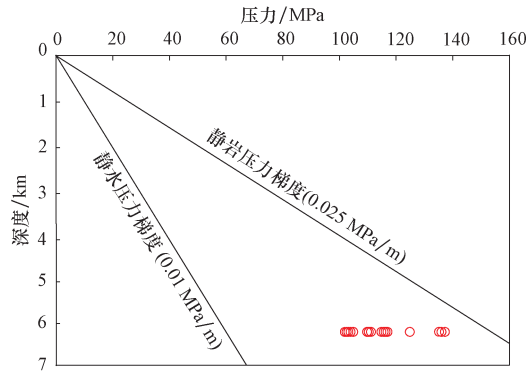


图7 高密度甲烷包裹体捕获压力变化范围以及捕获深度

Fig.7 Variation range of trapping pressures and
burial depth of high density pure methane inclusions
(捕获温度 216.3℃)。

液两相盐水包裹体均一温度集中在 215 ~ 255℃ 范围,说明黑色页岩中发育高密度甲烷包裹体的石英脉和方解石脉的形成与页岩高演化热裂解干气生成和高含气饱和度阶段可能具有时空一致性。根据利用甲烷包裹体密度和与其共生的气-液两相盐水包裹体均一温度计算得到的页岩古压力为 102.6 ~ 137.3 MPa,压力系数为 1.63 ~ 2.18,推测燕山期抬升前或抬升初期焦石坝五峰组-龙马溪组页岩层为异常高压状态,也就是说燕山-喜马拉雅期构造抬升过程中焦石坝五峰组-龙马溪组页岩储层超压演化的起点压力为中等-强超压状态;焦石坝页岩气田中高密度甲烷包裹体的发现及其形成时的异常高压证据可为进一步开展页岩气的保存和富集与页岩超压的关系研究提供了重要的地质依据。

5 结论

1) 根据流体包裹体激光拉曼光谱和显微测温分

析,在焦石坝页岩气田五峰组-龙马溪组页岩储层中发现了高密度甲烷包裹体,甲烷包裹体的甲烷拉曼散射峰 ν_1 分布在 2 910.57 ~ 2 911.27 cm^{-1} ,均一温度主要为 -95.8℃ ~ -88.2℃,利用甲烷包裹体的甲烷拉曼散射峰 ν_1 位移和均一温度分别计算了甲烷包裹体的密度,其密度范围为 0.254 ~ 0.290 g/cm^3 ,具有高密度特征。

2) 根据焦石坝页岩气田 JYA 井龙马溪组裂缝充填的脉体中甲烷包裹体的密度 0.254 ~ 0.290 g/cm^3 和与其共生的气-液两相盐水包裹体的均一温度实测最小值 216.3℃(均一温度实测范围 216.3 ~ 261.2℃),利用 CH_4 体系的状态方程模拟计算的高密度纯甲烷包裹体的捕获压力为 102.6 ~ 137.3 MPa,对应的压力系数达到 1.63 ~ 2.18。本文提出的利用高密度甲烷包裹体的甲烷拉曼散射峰 ν_1 位移计算获取甲烷包裹体密度的方法具有实用和推广价值。

3) 焦石坝页岩气田五峰组-龙马溪组页岩中的高密度甲烷包裹体形成时的捕获压力为中等-强超压,剩余压力为 39.6 ~ 74.3 MPa,均一温度集中范围在 215 ~ 255℃,这可能指示燕山期抬升前或抬升初期含气页岩处于超压状态;该区页岩中高密度甲烷包裹体的发现及其捕获的温压条件和超压证据可为进一步深入研究焦石坝五峰组-龙马溪组页岩气富集与超压形成和演化的关系提供重要的地质依据。

参 考 文 献

[1] 郭彤楼,张汉荣.四川盆地焦石坝页岩气田形成与富集高产模式[J].石油勘探与开发,2014,41(1):28-36.
Guo Tonglou, Zhang Hanrong. Formation and enrichment mode of Jiaoshiba shale gas field, Sichuan Basin[J]. Petroleum Exploration and Development, 2014, 41(1): 28-36.

[2] 郭旭升,李宇平,刘若冰,等.四川盆地焦石坝地区龙马溪组页岩微观孔隙结构特征及其控制因素[J].天然气工业,2014,34(06):9-16.
Guo Xusheng, Li Yuping, Liu Ruobing, et al. Characteristics and controlling factors of micro-pore structures of Longmaxi Shale Play in Jiaoshiba area, Sichuan Basin[J]. Natural Gas Industry, 2014, 34(06): 9-16.

[3] 高键,何生,何治亮,等.中扬子京山地区方解石脉成因及其对油气保存的指示意义[J].石油与天然气地质,2014,35(1):33-41.
Gao Jian, He Sheng, He Zhiliang, et al. Genesis of calcite vein and its implication to petroleum preservation in Jingshan region, Mid-Yangtze[J]. Oil & Gas Geology, 2014, 35(1): 33-41.

[4] 刘伟,王国芝,刘树根,等.川中磨溪构造龙王庙组流体包裹体特征及其地质意义[J].成都理工大学学报(自然科学版),2014,41(6):723-732.
Liu Wei, Wang Guozhi, Liu Shugen, et al. Characteristics and geological significance of fluid inclusions in Longwangmiao Formation of Moxi structure in Central Sichuan, China[J]. Journal of Chengdu U-

- niversity of Technology (Science & Technology Edition), 2014, 41 (6): 723 – 732.
- [5] 舒晓辉,张军涛,李国蓉,等. 四川盆地北部栖霞组 – 茅口组热液白云岩特征与成因[J]. 石油与天然气地质, 2012, 33 (3): 442 – 448.
- Shu Xiaohui, Zhang Juntao, Li Guorong, et al. Characteristics and genesis of hydrothermal dolomites of Qixia and Maokou Formations in northern Sichuan Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2012, 33 (3): 442 – 448.
- [6] 王东,王国芝,刘树根,等. 塔东地区英东2井寒武系 – 奥陶系储层流体地球化学示踪[J]. 石油与天然气地质, 2012, 33 (6): 867 – 876.
- Wang Dong, Wang Guozhi, Liu Shugen, et al. Geochemical tracing of the Cambrian-Ordovician reservoir fluid in Well Yingdong-2, eastern Tarim Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2012, 33 (6): 867 – 876.
- [7] 王天刚,倪培,王国光,等. 甘肃厂坝铅锌矿富甲烷流体包裹体的发现及其意义[J]. 岩石学报, 2008, 24 (9): 2105 – 2112.
- Wang Tiangang, Ni pei, Wang Guoguang, et al. Identification and significance of methane-rich fluid inclusions in Changba Pb – Zn deposit, Gansu Province[J]. Acta Geologica Sinica, 2008, 24 (9): 2105 – 2112.
- [8] 刘德汉,戴金星,肖贤明,等. 普光气田中高密度甲烷包裹体的发现及形成的温度和压力条件[J]. 科学通报, 2010, 55 (4): 359 – 366.
- Liu Dehan, Dai Jinxing, Xiao Xianming, et al. High density methane inclusions in Puguang Gasfield: Discovery and a T – P genetic study [J]. Chinese Science Bulletin, 2010, 55 (4): 359 – 366.
- [9] 刘德汉,肖贤明,田辉,等. 论川东北地区发现的高密度甲烷包裹体类型与油裂解气和页岩气勘探评价[J]. 地学前缘(中国地质大学(北京);北京大学), 2013, 20 (1): 64 – 71.
- Liu Dehan, Xiao Xianming, Tian Hui, et al. Multiple types of high density methane inclusions and their relationships with exploration and assessment of oil-cracked gas and shale gas discovered in NE Sichuan[J]. Earth Science Frontiers, 2013, 20 (1): 64 – 71.
- [10] 王国芝,刘树根,刘伟,等. 川中高石梯构造灯影组油气成藏过程[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 2014, 41 (6): 684 – 693.
- Wang Guozhi, Liu Shugen, Liu Wei, et al. Process of hydrocarbon accumulation of Sinian Dengying Formation in Gaoshiti Structure, Central Sichuan, China[J]. Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition), 2014, 41 (6): 684 – 693.
- [11] Lu W J, Chou I M, Burruss R, et al. A unified equation for calculating methane vapor pressures in the $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{O}$ system with measured Raman shifts[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71 (16): 3969 – 3978.
- [12] Lin F, Bodnar R, Becker S. Experimental determination of the Raman CH_4 symmetric stretching (ν_1) band position from 1 – 650 bar and 0.3 – 22 °C: Application to fluid inclusion studies[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71 (15): 3746 – 3756.
- [13] 刘斌. 烃类包裹体热力学[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 16 – 100.
- Liu Bin. The thermodynamic simulation of Hydrocarbon inclusions[M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese), 2005: 16 – 100.
- [14] Brunsgaard H S, Berg R W, Stenby E H. Raman spectroscopic studies of methane-ethane mixtures as a function of pressure[J]. Applied Spectroscopy, 2001, 55 (6): 745 – 749.
- [15] Kerkhof A. Isochoric phase diagrams in the system $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$ and $\text{CO}_2 - \text{N}_2$: Application to fluid inclusions[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1990, 54: 621 – 629.
- [16] Kerkhof A, Thiéry R. Carbonic inclusions[J]. Lithos, 2001, 55 (1): 49 – 68.
- [17] Roedder E. Fluid inclusions[C]. // Ribbe P H. Reviews in mineralogy. Washington D C: Mineralogical Society of America, 1984: 644.
- [18] Goldstein R H, Reynolds T J. Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals[R]. SEPM (Society for Sedimentary Geology) Short Course 31, 1994: 199.
- [19] Fabre D, Couty R. Etude, par spectroscopie Raman, du methane comprimé jusqu'à 3 kbar. Application à la mesure de pression dans les inclusions continues dans les mines. Académie des Sciences, Paris[J]. Comptes Rendus, 1986, 303 (II), 1305 – 1308.
- [20] Seitz J C, Pasteris J D, Chou I M. Raman spectroscopic characterization of gas mixtures; ii, quantitative composition and pressure determination of the $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$ system[J]. American Journal of Science, 1996, 296 (6): 577 – 600.
- [21] Thieu V, Subramanian S, Colgate S, et al. High-pressure optical cell for hydrate measurements using Raman spectroscopy[J]. Annals of the New York Academy of Sciences, 2000, 912 (1): 983 – 992.
- [22] Hansen S B, Berg R W. Raman spectroscopic studies of methane gas hydrates[J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2009, 44 (2): 168 – 179.
- [23] 刘斌,沈昆. 流体包裹体热力学[M]. 北京: 地质出版社, 1999: 27 – 83.
- Liu Bin, Shen Kun. The thermodynamic simulation of fluid inclusions [M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese), 1999: 27 – 83.
- [24] Duan Z, Møller N, Weare J. An equation of state for the $\text{CH}_4 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system: I. Pure systems from 0 to 1 000 °C and 0 to 8 000 bar[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1992, 56 (7): 2605 – 2617.
- [25] Duan Z, Møller N, Weare J. An equation of state for the $\text{CH}_4 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system: II. Mixtures from 50 to 1 000 °C and 0 to 1 000 bar[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1992, 56 (7): 2619 – 2631.
- [26] 张建坤. 中扬子西部及邻区五峰组 – 龙马溪组页岩受热及改造模式[D]. 武汉: 中国地质大学, 2014.
- Zhang Jiankun. Thermal evolution and reformation model of the Wufeng-Longmaxi shales in the west of middle Yangtze and its adjacent regions[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2014.
- [27] 张建坤,何生,易积正,等. 岩石热声发射和盆模技术研究中扬子区西部下古生界海相页岩最高古地温和热成熟史[J]. 石油学报, 2014, 35 (1): 58 – 67.
- Zhang Jiankun, He Sheng, Yi Jizheng, et al. Rock thermo-acoustic emission and basin modeling technologies applied to the study of maximum paleotemperatures and thermal maturity histories of the Lower Paleozoic marine shales in the west of middle Yangtze area[J]. Acta petrolei Sinica, 2014, 35 (1): 58 – 67.

(编辑 张玉银)