

流体包裹体中气体碳同位素测定新方法及其应用

陈孟晋^{1,2}, 胡国艺²

(1. 西北大学地质学系, 陕西西安 710069; 2. 中国石油勘探开发研究院廊坊分院, 河北廊坊 065007)

摘要: 采用热爆裂法和真空球磨法提取流体包裹体中 CO_2 和 CH_4 等多种气体, 以灵敏度较高的 Delta S 仪器测定其碳同位素值。由于热爆裂法产生 CO 影响 CH_4 碳同位素测定, 而真空球磨法不会改变气体的性质, 因此, 真空球磨法提取的气体反映真实古流体的性质, 测定的碳同位素值比较可靠。采用该方法对鄂尔多斯盆地中部气田奥陶系储层方解石脉中包裹体的烃类气体进行了碳同位素测定, 结果表明, 烃类气体 $\delta^{13}\text{C}_1$ 分布在 $-2.673\text{‰} \sim -4.360\text{‰}$, $\delta^{13}\text{C}_2$ 分布在 $-2.253\text{‰} \sim -2.580\text{‰}$, $\delta^{13}\text{C}_3$ 分布在 $-2.141\text{‰} \sim -2.626\text{‰}$, 其组成具有上古生界天然气的特征, 并与下古生界天然气差别较大; 推测鄂尔多斯盆地中部气田下古生界天然气成藏期有两期, 早期可能主要以上古生界煤型气来源为主。

关键词: 流体包裹体; 天然气; 碳同位素; 气源; 鄂尔多斯

第一作者简介: 陈孟晋, 男, 38 岁, 高级工程师(博士), 油气地质与实验

中图分类号: P597

文献标识码: A

近几年来, 包裹体中有机成分分析的主要进展表现在单个包裹体的成分分析^[1]。但单个包裹体中的烃类含量远低于现代仪器检测的灵敏度, 因此, 应加强群体包裹体的研究。目前国内外对包裹体中气体成分的研究主要表现在对组分的测定^[3], 对包裹体气相成分的碳同位素分析国内未见报道, 但碳同位素在推断烃类气体来源及演化方面的作用和效果明显优于组分, 因此开展这项技术的研究具有非常重要的意义。

1 方法

1.1 样品

鄂尔多斯盆地中部气田是目前我国发现的最大气田之一, 样品采自中部气田奥陶系储层的钻井岩芯, 主要选择储层裂缝中充填的方解石脉进行包裹体分析(表 1)。

表 1 实验样品

Table 1 Experiment samples

井号	深度/m	附存状态
陕 26 井	3 534.3	裂缝中充填方解石
陕 54 井	4 101.5	裂缝中充填方解石
陕 99	3 602.3	裂缝中充填方解石
神 8	2 289	裂缝中充填方解石

1.2 仪器

Delta S 色谱-同位素质谱仪, 为 Finnigan Mat 公司产品, 电压 1.22V, 电离方式 EI, 电离能量 50eV。热解器为澳大利亚 SGE 公司产品, 实验爆裂温度 350℃, 爆裂介质为 He。真空球磨仪为自制, 粉碎时间 5 min。

1.3 流程

挑选同一裂缝中充填的方解石脉样品磨片, 进行显微镜下观察、统计气相包裹体丰度, 将富含烃包裹体的方解石脉样品粉碎至 40~60 目, 去污处理。真空球磨和热爆裂, 提取气体, 进行碳同位素分析。

选择同一裂缝中的方解石样品的主要目的是确保分析的包裹体是同期形成的。

因包裹体含气量少, 剔除岩石吸附气的污染是重要环节之一。为了消除这一因素的影响, 主要采取两种措施: 首先取 40~60 目样品 5~10 g 进行多次二氯甲烷纯溶剂抽提直至浓缩溶剂在色谱分析中无法检测为止; 再用 H_2O_2 氧化, 在 60℃烘干; 然后在真空容器中抽真空, 抽去残余吸附气, 将污染降低到最小程度。

1.4 对比

分别采用热爆裂法和真空球磨法提取包裹体中气体进行了碳同位素分析, 两种方法所得结果有较明显差别。

热爆裂法是称取 2~ 3 g 的样品放在 SGE 加热器中,先用 He 流吹赶空气,然后在充满 He 密闭体系内加热 350 ℃爆裂 30 min,取出样品进行碳同位素分析。由分析结果(图 1)可以看出,爆裂法产生 CO,CO 峰与甲烷峰邻近且有重叠,影响甲烷碳同位素值的测定。另外,还有乙烯、丙烯等化合物的出现,证明存在二次裂解反应。因此采用热爆裂法难以保证测定的甲烷、乙烷碳同位素反映的是古流体的原始真实面貌。

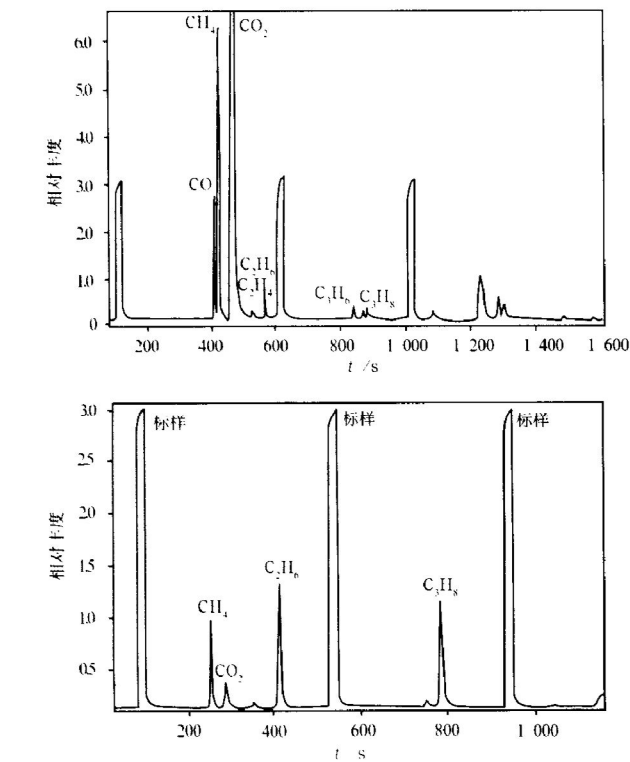


图 1 热爆裂法(上)和真空球磨法(下)
碳同位素测定图谱对比

Fig. 1 Correlation atlas of carbon isotopes assay with the methods of pyrolysis(up) and vacuum ball grinding(down)

真空球磨法是称取 5~ 10 g 经过前处理的样品放入球磨仪中,抽真空 30 min,抽去残余气体,真空度达到 10⁻² Pa,注入氦气,粉碎 5~ 10 min,加热 70 ℃,恒温 10 min,采集气体样品进行碳同位素分析。CH₄ 峰之前无 CO 等干扰峰,也无乙烯、丙烯等裂解产物影响 C₂H₆ 和 C₃H₈ 等化合物碳同位素值的测定。因此,从实验方法来看,采用真空球磨法取气测定的 CH₄ 等碳同位素值应该比较真实可靠。

用爆裂法测定的 CH₄ 碳同位素值一般比真空球磨法高(表 2),陕 26 井 3 534.3 m δ¹³C₁ 差值约为 0.5 ‰,陕 54 井 4 101.5 m 约为 0.12 ‰。这可能与

CO 的影响有关,因为 CO 的碳同位素一般比较重,如陕 26 井 δ¹³C_{co} 值为 - 2.157 ‰,明显重于 CH₄ 的碳同位素;热爆裂法测定的 C₂H₆ 碳同位素比真空球磨法低,陕 26 井 3 534.3 m δ¹³C₂ 差值为 0.414 ‰,陕 54 井 4 101.5 m 为 0.055 ‰。这可能与重烃裂解有关。

表 2 热爆裂法和真空球磨法提取气体
碳同位素值测定对比

Table 2 Correlation table of carbon isotopes assay with the methods of pyrolysis and vacuum ball grinding

井号	深度/m	δ ¹³ C _{co} / ‰	δ ¹³ C ₁ / ‰	δ ¹³ C ₂ / ‰	测定方法
陕 26 井	3 534.3	- 2.157	- 3.861	- 2.744	热爆裂法
	3 534.3	—	- 4.360	- 2.330	真空球磨法
陕 54	4 101.5	—	- 3.222	- 2.402	热爆裂法
	4 101.5	—	- 3.334	- 2.347	真空球磨法

2 结果及应用

鄂尔多斯盆地中部气田奥陶系风化壳产层中天然气的气源问题,已有许多学者进行了大量的研究^[4~ 11],但仍有一些争议。但对上古生界煤型气和下古生界油型气混源成因基本没有异议。这种混合作用常常掩盖一些信息,通过流体包裹体中气体碳同位素研究有可能提供一些新的依据。

应用真空球磨法取气,对 4 个样品包裹体中碳同位素值进行了测定(表 3)。

表 3 包裹体中气体碳同位素值分布

Table 3 Carbon isotope distribution in inclusion gases

井号	深度/m	δ ¹³ C ₁ / ‰	δ ¹³ C _{co2} / ‰	δ ¹³ C ₂ / ‰	δ ¹³ C ₃ / ‰
陕 26 井	3 534.3	- 4.360	- 0.930	- 2.330	- 2.430
陕 54 井	4 101.5	- 3.334	- 0.948	- 2.580	- 2.626
陕 99	3 602.3	- 2.673	- 0.922	- 2.497	—
神 8	2 289	- 4.106	- 1.019	- 2.253	- 2.142

(1) 流体包裹体中 CO₂ 碳同位素比较轻。δ¹³C_{co2} 值分布在 - 0.922 ‰ ~ - 2.360 ‰,集中分布在 - 0.922 ‰ ~ - 1.019 ‰,比无机成因的二氧化碳轻,但比有机成因的二氧化碳碳同位素重。

(2) 流体包裹体中甲烷气体碳同位素分布范围较大, - 2.673 ‰ ~ - 4.360 ‰,平均为 - 3.517 ‰。

(3) 包裹体中乙烷碳同位素 δ¹³C₂ 值分布比较集中,主要分布在 - 2.253 ‰ ~ - 2.580 ‰,平均为

- 2.414 ‰。

(4) 丙烷的碳同位素值分布在 - 2.141 ‰ ~ - 2.626 ‰。由于在陕 99 井和神 3 井两个样品包裹体中丙烷含量较低, 没有测出碳同位素值。从所测的 3 个样品丙烷碳同位素值数据来看, 位于中部气田的陕 26 井和陕 54 井丙烷碳同位素值相对较低, 并且比乙烷的碳同位素还低, 具有明显的“反转”现象。

鄂尔多斯盆地流体包裹体中, 乙烷碳同位素非常重, 最轻的一个样品为 - 2.580 ‰, 但大部分都在 - 2.40 ‰ 左右, 与该地区上古生界产气层天然气乙烷碳同位素组成 ($\delta^{13}\text{C}_2$ 值平均为 - 2.51 ‰) 非常相似, 比下古生界风化壳以下产层天然气要重 ($\delta^{13}\text{C}_2$ 值平均为 - 3.09 ‰), $\delta^{13}\text{C}_2$ 值平均相差 0.7 ‰, 明显具有煤成气的特征。流体包裹体中甲烷碳同位素值分布范围较大, $\delta^{13}\text{C}_1$ 值分布在 - 2.673 ‰ ~ - 4.360 ‰, 平均为 - 3.517 ‰, 比上古生界产层天然气 (- 3.340 ‰) 平均低 0.2 ‰, 比下古生界风化壳下产层天然气 (- 3.890 ‰) 高 0.360 ‰, 介于上下古生界天然气之间, 但与上古生界天然气有更好的亲缘关系。从流体包裹体中甲烷、乙烷碳同位素组成来看, 其烃类气体来源可能主要与上古生界煤成气有关。

鄂尔多斯盆地包裹体中气体碳同位素组成, 与产层中天然气组成差别较大。这可能是储层在早期充注了上古生界煤成气后, 裂缝中方解石脉形成, 从而包裹体中包裹的烃类气体具有上古生界煤成气的特征。之所以与现在储层中天然气组成差别较大, 可能主要是在后期有油型气混合的缘故, 一个方向的方解石脉往往是一期形成的, 因此方解石包裹体中的烃类只能反映一期古流体的性质。当然, 对后期储层流体的性质就难以记载了。从鄂尔多斯盆地地下古生界包裹体中烃类流体性质与现在储层中天然气差别也可以推测, 下古生界风化壳气藏天然气成藏最少有两期, 早期可能以上古生界煤成气注入为主。

脉体形成方解石与所获的流体包裹体中无机成因 CO_2 也是平衡的。根据碳同位素分馏特征, 将脉体方解石中碳同位素转换成流体包裹体 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 从而了解油气生成过程中流体包裹体碳同位

素。刘德良等* 根据脉体方解石矿物中测定的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 采用 Bottinga^[12] 方解石- CO_2 平衡分馏方程计算鄂尔多斯盆地中部气田储层流体包裹体中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值在 - 1.11 ‰ ~ - 0.202 4 ‰。而实验实测的包裹体中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值分布 - 0.922 ‰ ~ - 2.36 ‰, 集中分布在 - 0.922 ‰ ~ - 1.019 ‰, 可能主要为有机成因。

3 结 论

(1) 通过热爆裂法和真空球磨法提取测定流体包裹体中 CO_2 和 CH_4 等多种气体碳同位素实验对比认为, 真空球磨法提取的气体代表着真实古流体的性质, 测定的碳同位素值比较可靠。

(2) 鄂尔多斯盆地地下古生界风化壳储层裂缝中充填的方解石脉体, 其包裹体中流体的二氧化碳 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值分布在 - 0.922 ‰ ~ - 2.36 ‰, 可能主要为有机成因; 甲烷 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值分布在 - 2.673 ‰ ~ - 4.360 ‰, 平均为 - 3.517 ‰, $\delta^{13}\text{C}_2$ 值主要分布在 - 2.253 ‰ ~ - 2.580 ‰, 平均 - 2.414 ‰; 丙烷的碳同位素值分布在 - 2.141 ‰ ~ - 2.626 ‰, 碳同位素值较重, 和上古生界煤成气性质相似, 与下古生界风化壳产层天然气差别较大, 推测鄂尔多斯盆地中部气田下古生界天然气成藏有两期, 并且早期主要以上古生界煤成气来源为主。

参 考 文 献

- Greenwood P F, George S C, Hall K. Applications of laser microprobe analysis - gas chromatograph-mass spectrometry[J]. Organic Geochemistry, 1998, 29(5~7): 1075~1089
- Jones D M, Macleod G. Molecular analysis of petroleum in fluid inclusions a practical methodology[J]. Organic Geochemistry, 2000, 31(11): 1163~1173
- 朱和平, 王莉娟. 四极质谱测定流体包裹体中的气相成分[J]. 中国科学(D 辑), 2001, 32(7): 586~590
- 关德师, 张文正, 裴戈. 鄂尔多斯盆地中部气田奥陶系产层的油气源[J]. 石油与天然气地质, 1993, 14(3): 191~192
- 夏新宇, 王先彬, 陈江峰, 等. 大别山双河地区超高压变质岩流体包裹体成分及二氧化碳碳同位素研究[J]. 中国科学(D 辑), 1999, 29(4): 314~320
- 戴金星, 裴锡古, 戚厚发. 中国天然气地质学(卷一)[M]. 北京: 石油工业出版社, 1992. 159~190
- 夏新宇, 赵林, 李剑峰, 等. 长庆气田天然气地球化学特征及奥陶系气藏成因[J]. 科学通报, 1999, 1116~1119
- 陈安定. 陕甘宁盆地中部气田奥陶系天然气的成因及运移[J]. 石油学报, 1994, 15(2): 1~10

* 刘德良, 杨晓勇, 戴金星, 等. 鄂尔多斯盆地流体包裹体特征及天然气生成运移的研究. 中国科技大学, 2000

- 9 黄第藩, 传武, 杨俊杰, 等. 鄂尔多斯盆地中部气田气源判识和天然气成因类型[J]. 天然气工业, 1996, 16(6): 1~ 5
- 10 徐永昌, 沈平, 刘文汇, 等. 天然气中稀有气体地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1998
- 11 蒋助生, 胡国艺, 李志生, 等. 鄂尔多斯盆地古生界气源对比新探索[J]. 沉积学报, 1999, 17(增刊): 820~ 823
- 12 Bottinga Y. Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system, calcite-carbon dioxide-graphite-methane-hydrogen-water vapor[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1969, 33: 49~ 64

A NEW METHOD IN ASSAYING GAS ISOTOPES IN FLUID INCLUSION AND THE WAY OF APPLICATION

Chen Mengjin^{1,2} Hu Guoyi²

(1. Department of Geology, Northwest University, Xi'an, Shaanxi ,

2. Research Institute of Petroleum Exploration and Development , Langfang Branch, Petro- China, Hebei)

Abstract: The methods of pyrolysis and vacuum ball grinding are used to obtain carbon dioxide, methane and other gasses. Then, the carbon isotope values of these gases can be assayed by a higher sensitive apparatus(Delta S). CO₂ resulting from the pyrolysis can affect the assaying of isotope value whereas the method of vacuum application can't change nature of gasses, therefore, gases extracted by the vacuum ball grinding can reflect the nature of true ancient current and it's more reliable for assaying isotopic value. This method has been used to isotopic assay hydrocarbon gas in inclusions from the Ordovician reservoir calcite veins in central gas field of Ordos basin. The results show that the values of $\delta^{13}\text{C}_1$ distribute between -2.673‰ and -4.360‰ . The values of $\delta^{13}\text{C}_2$ are from -2.253‰ to -2.580‰ . The values of $\delta^{13}\text{C}_3$ are from -2.253‰ to -2.580‰ . The characteristics of gas from the fluid inclusion show that the gas generated from coal is very different from the gas in gas fields. It is speculated by the author that there would have been at least two stages for the formation of the low Paleozoic natural reservoirs in central gas field of Ordos basin, coal type gas was probably dominant at the earliest stage.

Key words: fluid inclusion; natural gas, carbon isotope; gas source; Ordos

(上接 320 页)

invisible system. The visible system Framework of system of pool-forming elements is composed of source rocks, carrier beds, regional seals and traps. Invisible system-hydrocarbon generation, pool formation and its processes, run in and along the framework of the former system, includes the hydrocarbon generation, primary and secondary migration and charge to trap forming the pools. The method of dynamic prediction of oil and gas pool formation is based on the structural map of source rock or the carrier bed near the source rock occurring during the stage of hydrocarbon generation. And then, upon which it is superposed respectively by the maps of pool-forming elements and other corresponding maps, using that separately to analyze and predict the possible structural or non-structural traps which may be charged by the oil and gas. And at the same time, a predictive map of oil and gas pool formation or a analytic map of the process of pool formation will be drawn up according to whether the changes of primary oil and gas pool formation caused by the successive subsidence and tectonic activity of sedimentary basins in post-pool-forming stage. If great changes really occurred in the primary pools, it is, thereby, necessary to draw up a map of the present structural map of source rock or carrier beds near the source rock to compare with the analytic map to analyze the present occurrences of the primary pools and predict the location of secondary oil and gas formation.

Key words: oil and gas pool formation; dynamic prediction; element fragment; visible system; invisible system