

松辽盆地大陆科学钻探井天然氢气吸附特征及赋存规律

韩双彪¹,王 缙¹,黄 劼¹,王成善²

[1. 中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院,北京 100083;2. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院,北京 100083]

摘要:松辽盆地大陆科学钻探井松科2井中发现了高含量天然氢气,氢气在不同类型岩石储层中吸附特征复杂。通过钻探井天然氢异常显示储层实验测试数据并结合分子动力学方法研究了不同地质条件下不同类型岩石储层中天然氢气吸附特征,根据温度、压力、孔隙直径、孔隙类型及气体竞争吸附因素研究了天然氢气赋存变化规律。研究表明:①天然氢异常显示储层中氢气含量最高达26.89%,矿物以黏土矿物及石英为主,有机质含量相对较高。有机质与黏土矿物的孔隙为富氢天然气吸附孔隙,储层中相对较小尺寸孔隙(孔径0.4~7.0 nm)可能是氢气赋存的主要空间。②当氢气与甲烷共同存在于孔径大于0.5 nm的孔隙中时,吸附态氢气含量较低,孔隙尺寸变大使得游离态氢气含量升高。蒙脱石吸附氢气能力最强。甲烷的竞争吸附会减少孔隙内的氢气含量,不利于氢气富集。③压力增大使孔隙对氢气吸附能力明显增强,温度升高则会使氢气脱附作用增强。石英与伊利石孔隙中吸附态氢气会随着温度升高更容易转化为游离态。微孔对氢气的吸附作用较强,氢气吸附量主要在微孔中。④研究区深部富铁岩层或地幔活动具有充足的氢气供给,天然氢气可以赋存于深部沉积储层中。烃类气体的生成、氢气吸附向游离状态转化及逸散作用使得氢气含量逐渐降低,形成了以甲烷为主的富氢天然气聚集区域。

关键词:吸附特征;分子模拟;赋存规律;大陆科钻;天然氢气;松辽盆地

中图分类号:TE132.3

文献标识码:A

Adsorption characteristics and occurrence pattern of natural hydrogen in a continental scientific drilling well of the Songliao Basin

HAN Shuangbiao¹, WANG Jin¹, HUANG Jie¹, WANG Chengshan²

[1. College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China;

2. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China]

Abstract: High-content natural hydrogen has been discovered in well SK-2 of the Continental Scientific Drilling Project of the Cretaceous Songliao Basin. Hydrogen gas in reservoirs with varying lithologies exhibits different complex adsorption characteristics. Using experimental data from reservoirs with natural hydrogen anomaly shows in well SK-2 and molecular dynamics methodology, we investigate the adsorption characteristics of natural hydrogen in reservoirs with varying lithologies under different geologic conditions. Furthermore, we explore the occurrence variation pattern of natural hydrogen based on temperature, pressure, pore diameter, pore type, and competitive adsorption of gases. The results indicate that the reservoirs with natural hydrogen anomaly shows exhibit a hydrogen content of up to 26.89%, a mineral composition dominated by clay and quartz and a relatively high organic matter content. Pores of organic matter and clay in these reservoirs absorb natural gas rich in hydrogen. Among them, pores with relatively small sizes (0.4 ~ 7.0 nm in diameter) may serve as the primary spaces for hydrogen gas occurrence. In pores larger than 0.5 nm that contain both hydrogen gas and methane, the adsorbed hydrogen gas content remains low, while the content of free hydrogen gas increases with pore size. Montmorillonite demonstrates the highest adsorption capacity for hydrogen gas. However, competitive adsorption for methane reduces the hydrogen gas content in pores, hindering its enrichment. An increase in pressure significantly enhances the adsorption capacity of pores for hydrogen gas, whereas a rising temperature intensifies their desorption process for hydrogen gas. As the temperature increases, adsorbed hydrogen gas

收稿日期:2024-12-02;修回日期:2025-03-04。

第一作者简介:韩双彪(1987—),男,博士、副教授、博士研究生导师,非常规油气地质评价。E-mail:bjcuphan@163.com。

基金项目:国家自然科学基金面上项目(42072168);中央高校基本科研业务费项目(2023ZKPYDC07)。

in pores of quartz and illite is more prone to convert into free gas. Micropores manifest a relatively high adsorption capacity for hydrogen gas, serving as the primary spaces for the occurrence of adsorbed hydrogen gas. The deep iron-rich rocks or mantle activity in the study area ensure sufficient hydrogen gas supply, enabling natural hydrogen generated to accumulate in deep sedimentary reservoirs. The hydrogen gas content gradually decreases with the generation of hydrocarbon gases, the conversion of adsorbed hydrogen gas into free gas, and hydrogen gas dissipation, leading to the formation of hydrogen-rich natural gas accumulation zones dominated by methane.

Key words: adsorption characteristic, molecular simulation, occurrence pattern, continental scientific drilling, natural hydrogen, Songliao Basin

引用格式:韩双彪,王缙,黄劼,等. 松辽盆地大陆科学钻探井天然氢气吸附特征及赋存规律[J]. 石油与天然气地质, 2025, 46(2): 462–477. DOI: 10.11743/ogg20250209.

HAN Shuangbiao, WANG Jin, HUANG Jie, et al. Adsorption characteristics and occurrence pattern of natural hydrogen in a continental scientific drilling well of the Songliao Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2025, 46(2): 462–477. DOI: 10.11743/ogg20250209.

在全球面临能源短缺、气候变暖及环境污染等严峻挑战的背景下能源结构正在逐渐向低碳化和无碳化方向转型。氢能作为一种绿色无污染的可再生能源,成为能源转型的重要方向。然而,现有制氢方法中,无论是“绿氢”、“灰氢”还是“蓝氢”,其制氢过程都会产生较多的温室气体,且部分技术成本较高,严重制约了氢能行业发展。地表中天然生成并存在的氢气(又称“白氢”或“金氢”)是一种真正零碳的绿色清洁能源,可以成为传统化石能源的重要替代品^[1]。目前,全球多个沉积盆地中已发现高含量的天然氢气,这些氢气多数以伴生气形式存在^[2–3]。西非马里北部Taoudeni盆地钻井天然气中氢气含量高达98%,并已实现商业开发^[4],这启发了其他国家开展天然氢气的勘探工作。2023年,“寻找天然氢源的热潮”被《Science》杂志列为年度十大科学突破之一,成为当年最重大的科学发现和未来趋势之一^[5]。美国、澳大利亚和法国等国已启动专项天然氢气勘探与资源评价工作^[6–9]。2019年底,美国内布拉斯加州部署了全球首口天然氢专探井,测井解释出2个含氢气储层段。南澳大利亚约克半岛完成全球第二口及第三口天然氢气专探井Ramsay1和Ramsay2的钻探工作,在上寒武统Parara组石灰岩中发现天然氢气显示,氢气体积分数高达73.3%^[10]。尽管中国尚未开展专门的天然氢气的地质调查与勘探开发活动,但在多个盆地不同层段中已发现一定含量的天然氢气^[11–12]。国际大陆科学钻探项目(ICDP)松科2井在中国松辽盆地登娄库组、营城组、沙河子组及基底不同类型岩石中均发现明显的氢气异常,在埋深2 808~3 150 m及埋深6 110~6 807 m范围内存在连续的高含量天然氢气,气测录井氢气含量高达2.39%,且为壳源与幔源混合来源^[13]。

天然氢气在地质环境中主要以吸附态、游离态及

溶解态等形式存在^[14–15],而游离态氢气被认为是浅部(埋深<1 500 m)高含量天然氢气富集形成的必要因素之一。例如,土耳其和菲律宾等地发现了天然氢气的地表渗点,渗点中氢气含量约为40%^[16–17]。此外,西非马里的天然氢气开发井在生产过程中发现地下压力并未随着氢气的开发而降低,反而呈现上升趋势,表明蛇绿岩带持续生成的氢气以游离态迅速补充了开发带来的空缺^[18]。溶解态氢气被认为是溶解在地下流体(水)中的氢气,在俄罗斯和哈萨克斯坦的地下水和油田水中检测到氢气,平均含量为30.9%^[19–20]。天然氢气还可通过吸附作用保留在岩石内部,特定储层(矿物)对氢气的吸附作用不可忽视^[21]。研究表明,松辽盆地砂岩、砾岩与泥岩等储层中氢气吸附量约为0.5 cm³/g,受岩性、温度、压力与孔隙结构多种因素影响,不同黏土矿物的氢气吸附能力差异主要归因于其孔隙结构的不同^[22–23]。本团队前期研究发现,不同煤阶煤岩中氢气吸附量差异较大,氢气最大吸附量介于10.14~34.71 cm³/g,平均值为26.04 cm³/g,主要受煤阶、矿物组成及孔隙结构等因素共同控制^[24]。氢气吸附性较强的储层相较于游离态成藏的储层能保留更多氢气,且随着外部环境变化可转变为游离态,初期开发价值高,中、后期可持续开发性强^[25–26]。例如,有学者对铀矿床上伏的黏土层取样进行加热解析实验,发现黏土层中解析出大量氢气,最高含量达500×10⁻⁶(即0.25 mol/kg)^[27]。然而,天然氢气生成后在地质条件下的运移机制及其在岩石储层中的聚集过程,以及吸附态天然氢气在赋存成藏中的作用,仍是未来天然氢气勘探开发的关键科学问题,但相关研究仍处于探索阶段。

松辽盆地大陆科学钻探井松科2井获取了自登娄库组至基底4 000余米长的连续岩心,并在该范围内不

同类型岩石中发现了连续的高含量天然氢显示,为松辽盆地天然氢气在不同岩石中的吸附特征研究提供了良好的实例与数据基础。本文以松辽盆地大陆科学钻探井为例,明确了不同地质条件下该井中天然氢气在有机质和矿物等不同类型孔隙中的吸附特征,探索了松辽盆地天然氢气的赋存变化规律,为高含量天然氢气的勘探提供了新的思路。

1 地质概况

松辽盆地位于中国东北部,是中国中东部最大的白垩纪陆相含油气沉积盆地,为形成于印支运动末期至燕山运动早期的一个大型拗陷带内的凹陷区,发育

有完整的白垩纪陆相沉积,时间长达86 Ma,面积超过 $26 \times 10^4 \text{ km}^2$,主要为湖相细粒碎屑沉积^[28]。盆地的构造背景复杂,位于蒙古-鄂霍茨克洋、古亚洲洋和太平洋构造域的叠合区,经历了3个演化阶段:同裂谷期形成断陷盆地,后裂谷期发育厚层沉积,构造反转期受太平洋构造影响而快速萎缩消亡^[29]。松辽盆地北部多口油气勘探井具有氢气显示(图1),富氢天然气(氢气含量 $>1\%$)普遍发育在中央拗陷区,氢气含量最高可达85.54%,随着深度增加,天然氢气含量逐渐升高,且主要沿着控陷断裂附近分布^[30]。

徐家围子断陷位于松辽盆地北部,毗邻中央古隆起,是盆地内深部最深的含气断陷,勘探面积约为 $5\,350 \text{ km}^2$,为一个箕状构造单元,呈近南北向展布,西

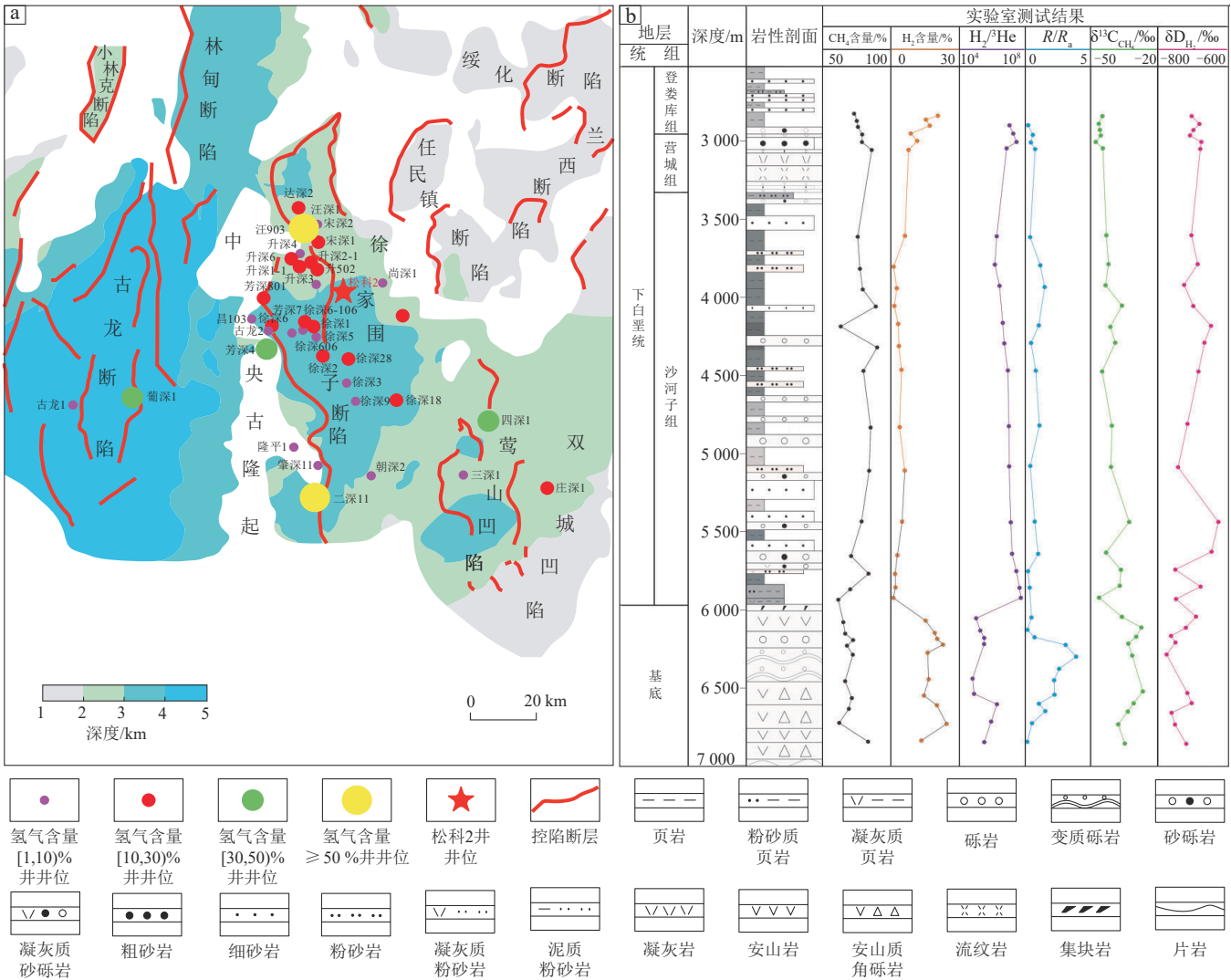


图1 松辽盆地徐家围子断陷地质概况

Fig. 1 Geological survey of the Xujiaweizi Fault Depression, Songliao Basin
a. 松辽盆地氢气含量平面分布(修改自文献[30]); b. 大陆科学钻探气体含量分布剖面
(R 表示样品中的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 含量比值; R_a 表示大气中的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 含量比值。)

陡东缓,可划分为4个次级构造单元:安达-升平隆起带、徐西拗陷带、徐东拗陷带及徐东斜坡带。徐家围子断陷沉积的白垩系地层因具有全球对比优势的地质条件,获得国际大陆科学钻探计划(ICDP)的技术与资金资助,松科2井选址于此。松科2井的地层序列如图1b所示:松嫩地块为松辽盆地基底(埋深5 960.0~7 018.0 m),白垩系地层为松辽盆地主要的沉积盖层,下白垩统地层自下而上依次发育沙河子组(埋深3 337.0~5 960.0 m)、营城组(埋深3 082.8~3 337.0 m)和登娄库组(上部埋深2 540.0~2 965.0 m,下部埋深2 965.0~3 082.8 m)。该井在登娄库组、营城组、沙河子组以及基底中均发现明显氢气异常,气测录井氢气含量高达2.39%,且分布于泥岩、砂岩、砾岩、火山岩及变质岩等多种岩性储层中。

2 天然氢异常显示储层特征

本研究团队前期按照大陆科学钻探井取样标准和钻井天然气样品采集流程,在松科2井实施连续随钻天然气取样,采集了埋深2 808~6 807 m范围内登娄库组、营城组、沙河子组及基底的30个天然气样品。根据天然气成分分析标准,使用气相色谱仪器对样品进行天然气组分测试。测试结果如图1b及表1所示,氢气含量介于1.36%~26.89%,其中13个样品氢气含量超过10.00%,同时检测到高浓度甲烷(含量60.42%~89.68%)和氮气(含量1.05%~8.47%)。此结果与现有研究结论一致,即天然氢气主要与甲烷和氮气伴生^[31-32]。

表1 松辽盆地松科2井天然气气体组分

Table 1 Natural gas composition in well SK-2, Songliao Basin

深度/m	地层	岩性	气体组分含量/%					
			CH ₄	C ₂ ~C ₆ 烃类	CO ₂	N ₂	He	H ₂
2 808	登娄库组	粉砂质泥岩	71.74	2.46	0.28	5.34	0.021	20.16
2 874	登娄库组	泥质细砂岩	75.92	3.89	0.69	4.19	0.032	15.28
2 940	登娄库组	粉砂质泥岩	77.42	2.92	0.92	3.26	0.042	15.44
3 010	营城组	粗砂岩	88.08	1.28	—	4.15	0.025	6.05
3 080	营城组	砾岩	87.77	2.18	0.66	—	0.007	8.07
3 150	营城组	流纹质晶屑凝灰熔岩	89.67	2.01	0.55	2.08	0.013	5.68
3 639	沙河子组	泥质粉砂岩	80.48	2.18	5.98	6.12	0.033	5.21
3 810	沙河子组	泥岩	82.40	3.09	7.84	5.25	0.058	1.36
3 944	沙河子组	泥岩	85.40	2.36	5.78	3.34	0.035	3.08
4 079	沙河子组	细砂岩	83.29	1.20	12.12	1.20	—	2.17
4 281	沙河子组	泥岩	82.62	1.23	10.62	2.33	0.015	3.18
4 415	沙河子组	泥质粉砂岩	87.86	2.27	4.63	3.05	0.036	2.15
4 500	沙河子组	泥岩	60.42	2.13	26.70	—	0.017	3.39
4 830	沙河子组	粗砂岩	89.68	1.21	2.71	1.44	0.082	4.88
5 287	沙河子组	细砂岩	85.27	3.15	—	4.05	0.106	5.45
5 488	沙河子组	砂质砾岩	87.46	1.27	3.09	3.07	0.031	5.08
5 600	沙河子组	砂砾岩	86.27	2.23	7.63	1.05	—	2.80
5 760	沙河子组	凝灰质泥岩	76.77	1.11	18.92	1.40	0.029	1.77
5 830	沙河子组	凝灰质泥岩	70.99	2.17	22.70	2.09	0.026	2.02
5 890	沙河子组	含角砾凝灰岩	82.14	1.15	13.44	1.84	0.037	1.39
6 110	基底	安山岩	70.22	1.69	4.57	8.47	0.091	14.96
6 225	基底	复成分砾岩	64.11	1.09	6.99	7.81	0.132	19.87
6 292	基底	浅变质含砾粗砂岩	66.62	0.74	5.24	—	0.062	20.90
6 324	基底	安山质沉凝灰角砾岩	67.97	1.43	3.67	3.82	0.044	23.06
6 396	基底	安山岩	73.63	1.06	1.98	5.58	—	17.73
6 560	基底	蚀变安山质角砾熔岩	68.41	0.92	11.25	1.33	0.055	18.03
6 630	基底	蚀变安山玄武岩	73.42	0.78	8.46	2.44	0.105	14.79
6 694	基底	蚀变玄武质火山角砾岩	72.88	1.21	—	3.90	0.083	19.36
6 761	基底	蚀变安山岩	62.48	1.09	7.51	1.91	0.125	26.89
6 807	基底	蚀变角砾熔岩	82.67	0.99	3.23	2.67	0.068	10.38

注:“—”代表无数据。

松科2井天然氢气异常显示层段岩石类型多样,包括泥岩、砂岩和砾岩等沉积岩及火山岩(表1)。本研究前期测试了埋深3 250~5 920 m范围内273个营城组、沙河子组、基底中泥岩、粉砂质泥岩和泥质粉砂岩的总有机碳含量(TOC),结果显示TOC主要集中在0.09%~7.56%,最高可达49.31%,表明松科2井泥岩具有较高的有机质含量,或许可以为甲烷或天然气提供较多的吸附点位。此外,对埋深3 268~5 975 m范围内255个营城组、沙河子组和基底不同类型岩石样品进行全岩及黏土矿物X射线衍射分析,结果显示黏土矿物含量最高(39.88%),石英(31.31%)次之,或许是研究天然氢气吸附特征的典型矿物。黏土矿物主要为伊/

蒙混层、伊利石及绿泥石,且随着深度增加,伊利石含量逐渐升高,伊/蒙混层含量逐渐降低,而绿泥石含量基本不变。蒙脱石矿物在较浅地层中含量较高且独立存在,但随着深度增加,埋藏成岩作用使得蒙脱石矿物逐渐与伊利石形成了混层,并最终转化为伊利石。松科2井随钻岩石薄片鉴定显示,基底砂岩和砾岩主要矿物为石英,长石次之,砾岩中砾石主要为安山岩,而基底安山岩主要为斑状结构,斑晶主要为长石,表明基底不同类型岩石中石英及长石为其主要组成物质(图3)。

对松科2井不同类型岩石储层进行了低温二氧化碳吸附、低温氮气吸附及高压压汞实验测试以对其孔隙结构进行表征(如图4)。微孔(孔径0~2 nm)孔隙比

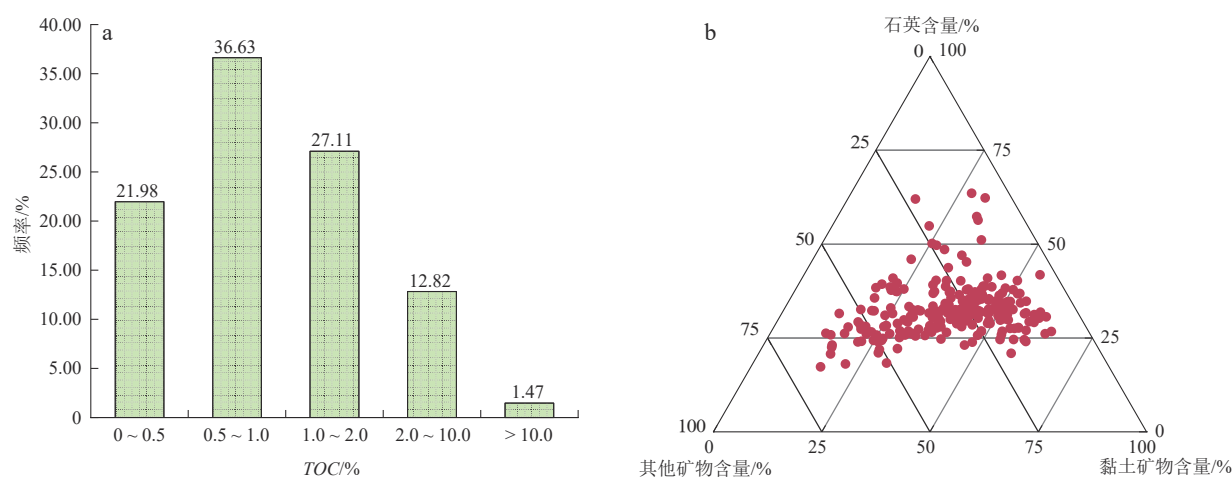


图2 松辽盆地松科2井TOC及矿物分布

Fig. 2 Total organic carbon (TOC) content and mineral distribution of well SK-2, Songliao Basin

a. TOC频率分布直方图; b. 矿物组分含量分布三元图

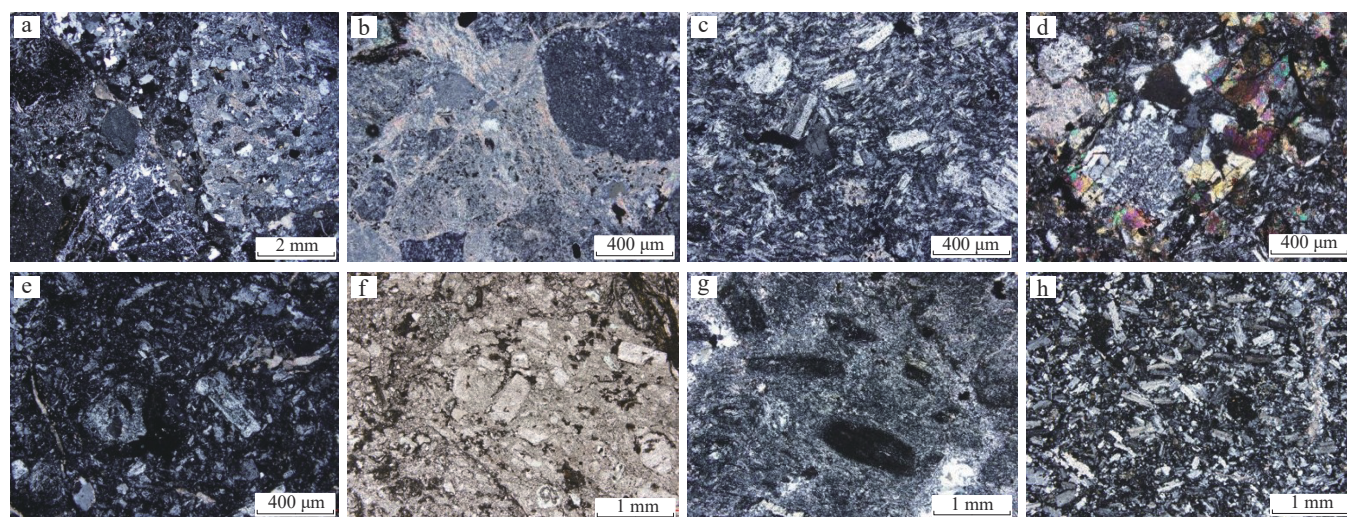


图3 松辽盆地松科2井基底火山岩典型样品岩矿鉴定显微照片(铸体薄片)

Fig. 3 Petrographic microphotographs (thin section) of typical samples of the basal volcanic rocks from well SK-2, Songliao Basin

a. 埋深6 225.3 m, 复成分砾岩; b. 埋深6 295.2 m, 复成分砾岩; c. 埋深6 405.7 m, 粗安山岩; d. 埋深6 537.0 m, 蚀变安山岩; e. 埋深6 628.0 m, 蚀变粗面安山岩; f. 埋深6 752.0 m, 蚀变粗面安山质火山角砾岩; g. 埋深6 773.9 m, 蚀变安山岩; h. 埋深6 798.0 m, 蚀变安山岩

表面积平均值为 $3.59\text{ m}^2/\text{g}$,平均孔径为 0.65 nm ,孔隙体积平均值为 $0.0012\text{ cm}^3/\text{g}$,且主要由孔径 $0.4\sim 0.9\text{ nm}$ 的孔隙提供(图4a)。介孔(孔径 $2\sim 50\text{ nm}$)孔隙比表面积为 $1.55\text{ m}^2/\text{g}$,平均孔径为 3.33 nm ,孔隙体积平均为 $0.0059\text{ cm}^3/\text{g}$,且主要由孔径 $2.0\sim 6.0\text{ nm}$ 的孔隙提供(图4b)。高压压汞孔径分布曲线表明孔隙尺寸越小,其提供的孔隙体积越大,且主要由孔径 $7.0\sim 100.0\text{ nm}$ 的孔隙提供。松科2井岩石储层受较强压实成岩作用、变质作用及高温高压流体影响,黏土矿物、有机质及石英相关的孔隙尺寸偏小,这部分小尺寸孔隙提供较大的孔隙体积及比表面积,或许是富氢天然气赋存的主要孔隙空间。

3 天然氢气吸附特征及其影响因素

如表2所示,中国典型沉积盆地以泥页岩为代表

的储层中均发现不同含量的天然氢气,而该类型岩石储层中气体主要以吸附态赋存。国外学者对铀矿床附近的黏土层进行取样并且进行热解吸实验,在标准状况下获得氢气约 $5.6\text{ cm}^3/\text{g}$,中国研究人员对松科2井的部分样品进行氢气等温吸附实验,发现不同岩性样品均可吸附氢气,但吸附量存在明显差异^[8,23]。此外,大量实验研究表明,不同煤阶的煤及不同矿物单体均具有一定的氢气吸附能力,且个别岩石类型具有较高的氢气吸附量,显示出较强的吸附能力。因此,天然氢气在储层中并不仅以游离形式存在于孔隙之中,还以吸附形式存在,其在地下储层中的富集过程实质上是吸附-游离的动态转化过程。进一步分析不同岩石孔隙中氢气吸附-游离转化规律,对于揭示氢气在地下岩石储层中的赋存状态具有重要意义。

因次,本次研究基于松科2井岩石储层矿物分布及孔隙结构特征,建立有机和无机多种孔隙模型且对

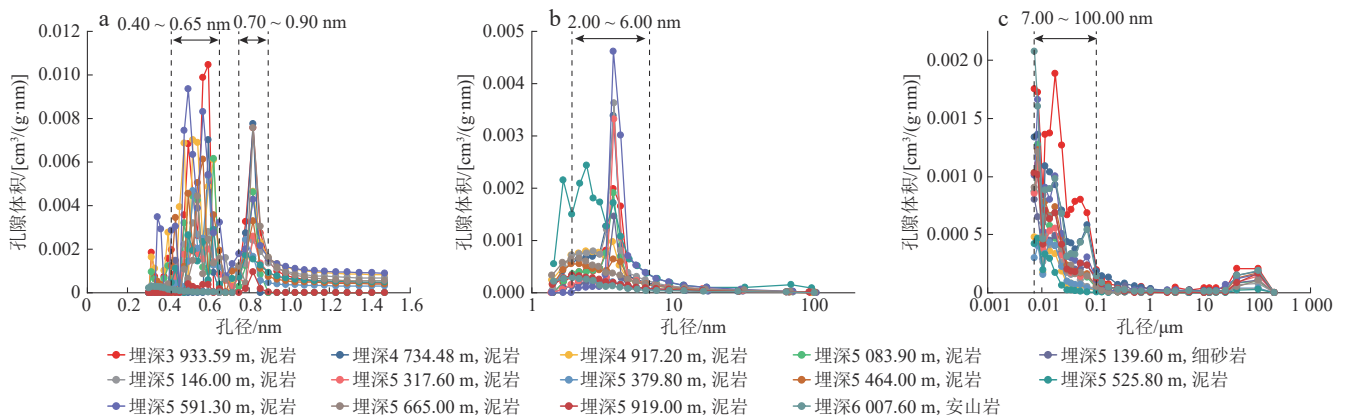


图4 松辽盆地松科2井典型样品孔径分布

Fig. 4 Pore size distributions of typical rock samples from well SK-2, Songliao Basin

a. 低温二氧化碳吸附实验;b. 低温氮气吸附实验;c. 高压压汞实验

表2 典型盆地不同类型岩石中天然氢气含量

Table 2 Natural hydrogen contents in varying lithologies of rocks in typical basins in the world

沉积盆地	岩性	氢气含量/%	资料来源
渤海湾盆地	泥页岩	0.250 0	文献[33]
楚雄盆地	砂岩	43.790 0	文献[34]
鄂尔多斯盆地	砂岩	0.570 0	文献[35]
沁水盆地	泥页岩	0.060 0	文献[36]
渭河盆地	泥页岩	14.317 0	文献[37]
商都盆地	砂岩	1.550 0	文献[11]
加拿大铀矿床	黏土岩	5.600 0(氢气解吸量)	文献[10]
松辽盆地	紫色泥岩(埋深2 864.0 m)	0.904 9(氢气吸附量)	文献[23]
	灰色砂岩(埋深2 867.1 m)	1.129 8(氢气吸附量)	
	灰绿色泥岩(埋深2 923.3 m)	2.858 4(氢气吸附量)	
鄂尔多斯盆地	无烟煤	31.744 0(氢气吸附量)	文献[24]
宁武盆地	褐煤	10.140 5(氢气吸附量)	

模型的孔隙直径范围进行约束。有机质(干酪根)孔隙模型用以研究天然氢气在有机孔隙中的赋存状态变化特征。黏土矿物具有特殊的层状结构和较强的吸附性能^[38],而伊利石和蒙脱石又是松科2井天然氢异常显示储层中常见的2种黏土矿物,又经常发生伊利石与蒙脱石之间的相互转化,使用这2种黏土矿物建立的孔隙模型更具代表性,可以更好地研究天然氢气在黏土矿物中的赋存特征。石英也是松科2井天然氢异常显示储层常见的矿物之一,其晶体结构参数得到了广泛的实验研究,使用石英代替脆性矿物更为适合^[39]。因此,本文采用有机质(干酪根)、伊利石、蒙脱石和石英作为天然氢气赋存评价的孔隙模型。

气体赋存模拟可以获得气体在不同结构孔隙中的密度分布曲线,从而有效划分孔隙中吸附质的赋存区域,通常分为吸附态赋存区域与游离态赋存区域。这种方法可以对吸附态与游离态气体的赋存位置与数量密度进行区分与分析,已被证明是研究气体赋存特征的有效手段(图5)^[40]。气体密度分布曲线的横轴代表与孔隙模型单侧孔壁相差一定距离的空间位置,纵轴代表气体数量密度,即1 mol模型吸附的气体分子数。曲线水平段对应游离态气体赋存区域,而曲线的峰则对应吸附态气体赋存区域,每个峰代表1个氢气吸附层。水平段与曲线的峰之间为过渡区,该范围内同时存在吸附态和游离态气体。通过对多种条件下不同区域内的平均气体数量密度进行计算,可以得到动态的氢气吸附-游离密度变化趋势线。与常规气体等温实验(通常基于单分子层或者多分子铺满孔隙表面计算

气体吸附量)相比,分子模拟可以还原气体分子在孔隙中真实的赋存状态,并通过孔隙模型的结构参数与实际吸附的分子数实现更精准的气体吸附量计算。为更加准确地对比松科2井天然氢异常显示层段中天然氢气的赋存特征差异,依据松科2井的地温梯度与地压梯度设定环境参数,并开展不同类型、多种孔隙直径中氢气单组分与氢气-甲烷多组分赋存的分子模拟研究。同时,为进一步分析温度、压力与孔隙直径对氢气赋存的影响,开展等温-变压、等压-变温与孔隙直径变化的氢气组分系列计算,综合评估温度、压力、孔隙直径和孔隙类型对氢气赋存状态的影响。

3.1 天然氢气吸附特征

3.1.1 天然氢气在有机质中的吸附特征

松科2井不同类型岩石储层发育良好,最大单层岩石厚度达23.21 m,并且有机质含量普遍较高,孔隙尺寸偏小,为了与矿物模型进行对比分析研究,建立了不同孔径(0.5, 3.0和6.0 nm)的有机质孔隙模型用于模拟研究地层条件下(浅部:90℃,45 MPa;深部:150℃,75 MPa)氢气在有机孔隙中的吸附状态,明确有机质孔隙中氢气的吸附-游离变化特征。

据图6a和图6d可知,当有机质孔径为0.5 nm时,无论深部条件还是浅部条件,有机质孔隙内部几乎不存在甲烷,氢气以少量吸附态存在于孔隙中且只有1个吸附层。由于深部相对高压的环境,深部条件下的有机质孔隙中氢气吸附密度要略大于浅部条件。随着孔径增加到3.0 nm(图6b,e),甲烷在孔隙中存在4个吸附层且吸附态与游离态的界限明显,表明甲烷与氢气混合组分吸附状态中的甲烷开始在孔隙中大量吸附,氢气的含量降低。浅部环境和深部环境条件下的氢气均有2个吸附层,混合组分中吸附态氢气与游离态氢气的界限相较于氢气单独在孔隙中吸附更加清楚,而游离态氢气密度已经略大于游离态甲烷的密度,这个现象在高压环境中更为明显。当有机质孔径进一步增加到6.0 nm时(图6c,f),甲烷依然在孔隙中存在4个吸附层,吸附态甲烷与游离态甲烷的密度界限与差值稳定,不再发生明显变化。浅部环境条件下游离态氢气的密度要略大于游离态甲烷,吸附态氢气的密度小于吸附态甲烷。深部环境条件下游离态氢气的密度明显大于游离态甲烷,而吸附态氢气的密度大于过渡态甲烷。有机质孔隙中甲烷对吸附态氢气有着相对较强的取代作用,绝大部分氢气会以游离态存在于孔隙内部。

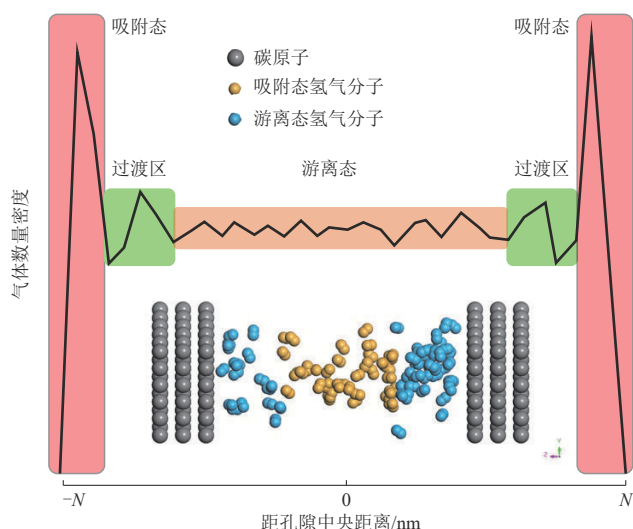


图5 气体赋存密度曲线分析方法(据文献[40]修改)

Fig. 5 Diagram showing the density curve-based analysis of gas occurrence (modified after reference [40])

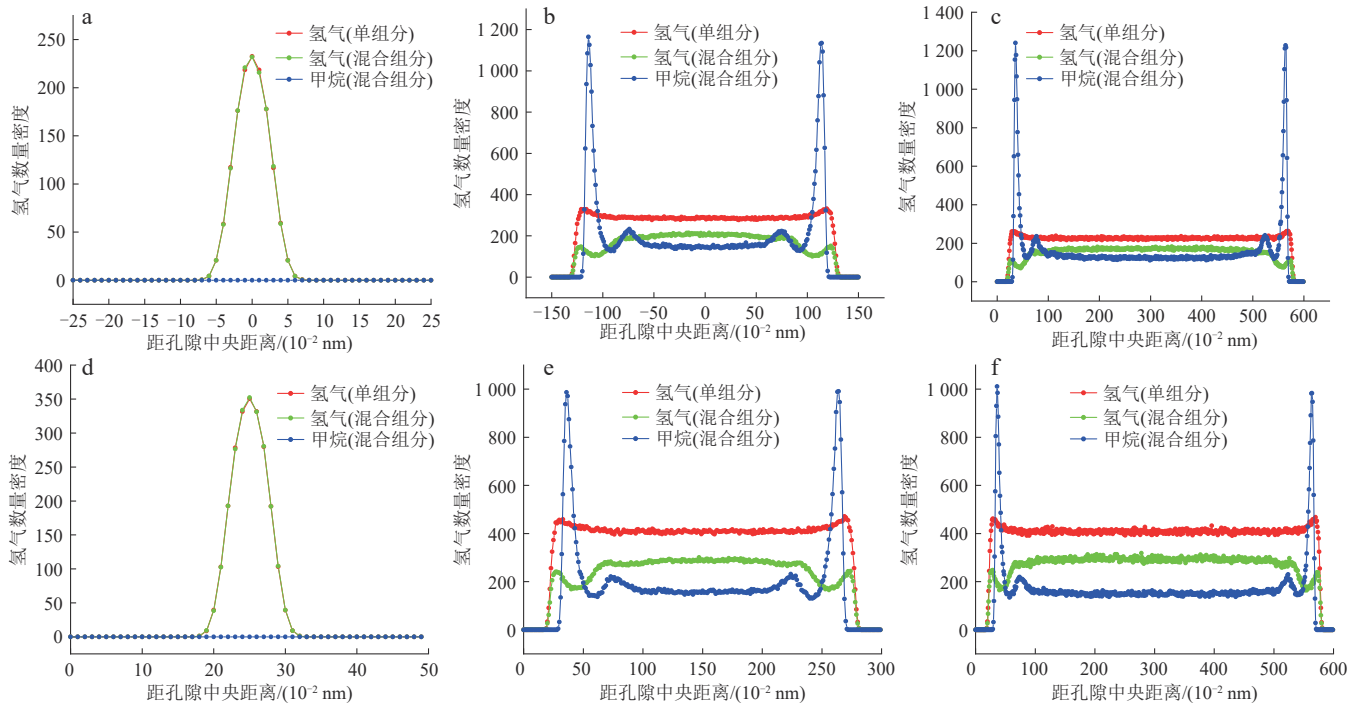


图6 松辽盆地松科2井有机质孔隙中氢气-甲烷赋存特征

Fig. 6 Occurrence characteristics of hydrogen gas and methane in organic pores in well SK-2, Songliao Basin

a. 浅部,孔径0.5 nm; b. 浅部,孔径3.0 nm; c. 浅部,孔径6.0 nm; d. 深部,孔径0.5 nm; e. 深部,孔径3.0 nm; f. 深部,孔径6.0 nm

3.1.2 天然氢气在黏土矿物中的吸附特征

已有学者通过氢气等温吸附实验对蒙脱石、绿泥石及伊利石3种黏土矿物单体的氢气吸附能力进行了初步评价,认为氢气吸附能力蒙脱石>绿泥石>伊利石^[28]。本文结合松科2井天然氢异常显示储层黏土矿物特征,选用蒙脱石与伊利石探讨黏土矿物晶格结构与孔径(0.5、3.0和6.0 nm)在地层条件下(浅部:90℃,45 MPa;深部:150℃,75 MPa)对氢气吸附作用的影响。蒙脱石与伊利石均属于黏土矿物,但蒙脱石结构中钙原子层与硅氧四面体之间的距离近似为0.433 nm,类似孔隙直径为0.433 nm的狭缝孔(Ca-Si狭缝),远大于伊利石中的结构,也因此在相同孔径条件下蒙脱石对氢气的容纳空间要大于伊利石甚至大于其他类型孔隙。

如图7a和图7d,当蒙脱石孔径为0.5 nm时,无论深部条件还是浅部条件,氢气与甲烷在蒙脱石孔隙中均大量吸附并形成3个吸附层,在Ca-Si狭缝处的吸附态氢气的密度均大于此处吸附态甲烷的密度。深部条件下蒙脱石孔隙结构中的硅氧四面体侧吸附态氢气密度甚至远大于相同位置吸附态甲烷密度。整体上,孔径0.5 nm的蒙脱石孔隙中深部氢气密度>深部甲烷密度>浅部甲烷密度>浅部氢气密度。蒙脱石孔径增加到3.0 nm时(图7b,e),甲烷在孔隙中出现4个吸

附层,Ca-Si狭缝附近的甲烷吸附作用增强且吸附态甲烷与游离态甲烷的界限明显,而氢气在浅部环境和深部环境条件下依然为3个吸附层,吸附态氢气与游离态氢气的界限也较为明显。深部环境条件下蒙脱石孔隙空间绝大部分被氢气占据,而浅部环境条件下只有游离态氢气密度与Ca-Si狭缝吸附态氢气密度大于甲烷密度,硅氧四面体侧吸附态氢气密度远低于吸附态甲烷。当蒙脱石孔径进一步增加到6.0 nm时(图7c,f),甲烷在蒙脱石孔隙中仍存在4个吸附层,吸附态甲烷与游离态甲烷的密度界限与差值稳定,不再发生明显变化。浅部环境条件下游离态氢气的密度要大于游离态甲烷,吸附态氢气的密度小于吸附态甲烷,而深部环境条件下游离态氢气密度与Ca-Si狭缝吸附态氢气密度明显大于甲烷。总的来说,蒙脱石孔隙中甲烷的竞争吸附导致孔隙内硅氧四面体侧吸附态氢气、钙原子层侧吸附态氢气和游离态氢气密度下降,且氢气密度降低的程度:硅氧四面体侧吸附态氢气>游离态氢气>钙原子层侧吸附态氢气,而Ca-Si狭缝内的氢气几乎不受到甲烷的影响,表明孔径较大时甲烷的存在会阻碍氢气在蒙脱石孔隙中吸附及赋存。

如图8a和图8d所示,当伊利石孔径为0.5 nm时,无论深部条件还是浅部条件,甲烷在伊利石孔隙中大量吸附并形成1个吸附层。浅部环境条件下氢气吸附

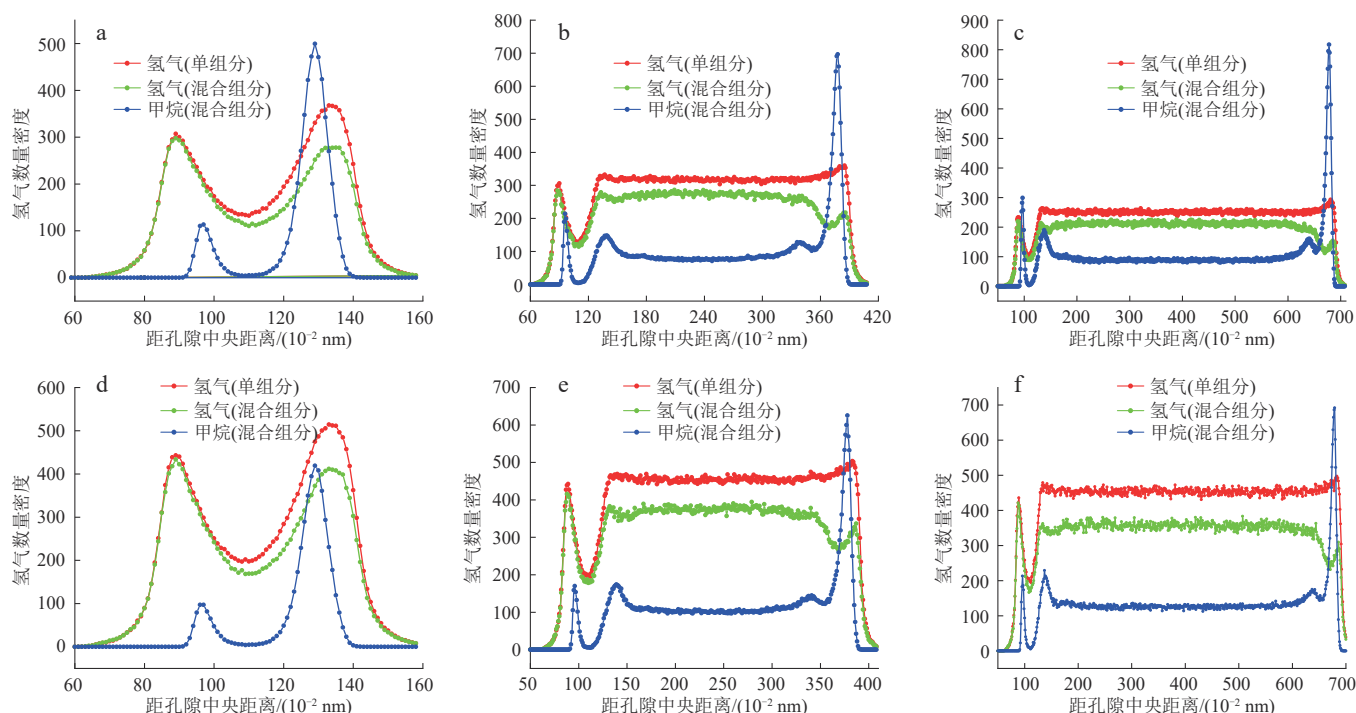


图7 松辽盆地松科2井蒙脱石孔隙中氢气-甲烷赋存特征

Fig. 7 Occurrence characteristics of hydrogen gas and methane in montmorillonite pores in well SK-2, Songliao Basin

a. 浅部, 孔径 0.5 nm; b. 浅部, 孔径 3.0 nm; c. 浅部, 孔径 6.0 nm; d. 深部, 孔径 0.5 nm; e. 深部, 孔径 3.0 nm; f. 深部, 孔径 6.0 nm

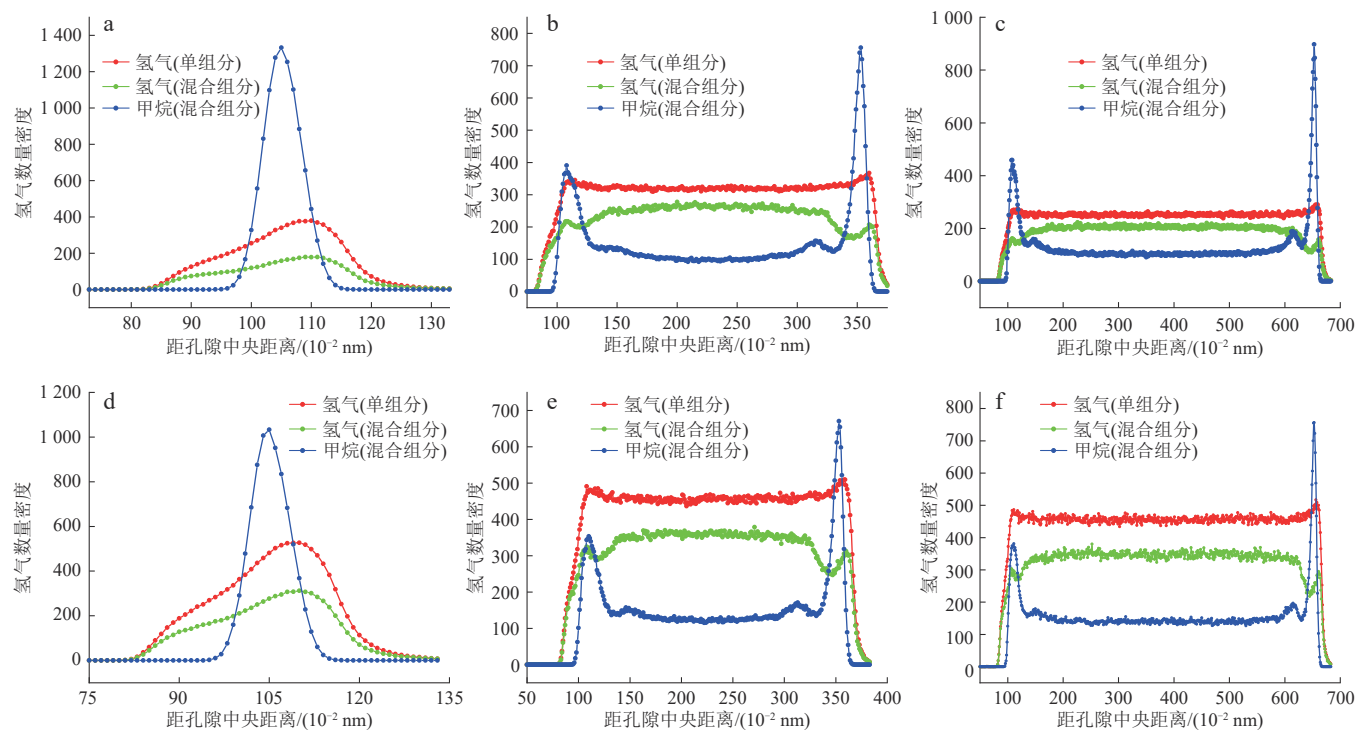


图8 松辽盆地松科2井伊利石孔隙中氢气-甲烷赋存特征

Fig. 8 Occurrence characteristics of hydrogen gas and methane in illite pores in well SK-2

a. 浅部, 孔径 0.5 nm; b. 浅部, 孔径 3.0 nm; c. 浅部, 孔径 6.0 nm; d. 深部, 孔径 0.5 nm; e. 深部, 孔径 3.0 nm; f. 深部, 孔径 6.0 nm

作用不明显, 整体上以游离态存在, 且密度远低于甲烷。深部环境条件下, 伊利石结构中硅氧四面体侧对

氢气吸附作用虽然有所增强, 其吸附态氢气密度高于浅部环境中的氢气密度, 但仍低于硅氧四面体侧甲烷

的密度。随着伊利石孔径增加到3.0 nm(图8b,e),甲烷在孔隙中出现2个吸附层,K原子层对氢气的吸附能力要弱于硅氧四面体。浅部和深部环境条件下的氢气均出现2个吸附层,吸附态甲烷与游离态甲烷的界限模糊,过渡态存在不明显。深部环境条件下游离态氢气密度与K原子层侧吸附态氢气密度已经略大于甲烷,而浅部环境条件下只有游离态氢气的密度近似于K原子层侧吸附态甲烷的密度。当伊利石孔径进一步增加到6.0 nm时(图8c,f),甲烷在伊利石孔隙中出现4个吸附层,吸附态甲烷与游离态甲烷的密度过渡明显,不再发生明显变化。浅部环境条件下游离态氢气的密度要大于游离态甲烷,吸附态氢气的密度小于吸附态甲烷,而深部环境条件下游离态氢气的密度近似于游离态甲烷,吸附态氢气的密度略低于K原子层侧吸附态甲烷。总的来说,伊利石孔隙中甲烷的竞争吸附导致孔隙内硅氧四面体侧吸附态氢气、K原子层侧吸附态氢气和游离态氢气密度下降,且氢气密度降低的程度:硅氧四面体侧吸附态氢气>K原子层侧吸附态氢气>游离态氢气,表明甲烷的存在也会严重阻碍氢气在伊利石孔隙中吸附及赋存。

3.1.3 天然氢气在石英中的吸附特征

石英作为脆性矿物在岩石储层中起着支撑孔隙的

作用,在以往的一些研究中,脆性矿物吸附气体的能力通常被忽视。然而,在纳米级别的分子层面,脆性矿物能够表现出一定吸附气体的能力,是用来表征深部氢气在脆性矿物孔隙中吸附特征的良好对象。如图9a和图9d,当石英孔径为0.5 nm时,无论深部条件还是浅部条件,甲烷在石英孔隙中大量吸附并形成1个吸附层。浅部环境条件下氢气微量存在,且以吸附态为主,而深部环境条件下氢气的含量虽然有一定程度的升高,但整体上远远少于甲烷,因为甲烷的竞争吸附作用会使得氢气的含量降低。随着孔径的增加,即石英孔径达到3.0 nm时(图9b,e),多组分吸附中甲烷在孔隙中存在4个吸附层,而单组分吸附中氢气在孔隙中均出现2个吸附层。浅部环境条件下氢气密度远小于甲烷,而深部环境条件下氢气密度略小于甲烷。这是因为在孔隙演化过程中,甲烷的竞争吸附使得孔隙内氢气密度下降,游离态氢气密度下降的程度高于吸附态氢气,但随着孔径的增加,游离态氢气密度下降的程度逐渐降低。相较于石英孔隙中以游离态为主的单组分氢气,混合吸附条件下氢气的吸附作用有所增强。当石英孔径进一步增加到6.0 nm时(图9c,f),甲烷在石英孔隙中仍存在4个吸附层,此时吸附态甲烷与游离态甲烷的密度界线明显,吸附态氢气与游离态氢气密度近似。混合吸附体系中浅部环境条件下氢气的密

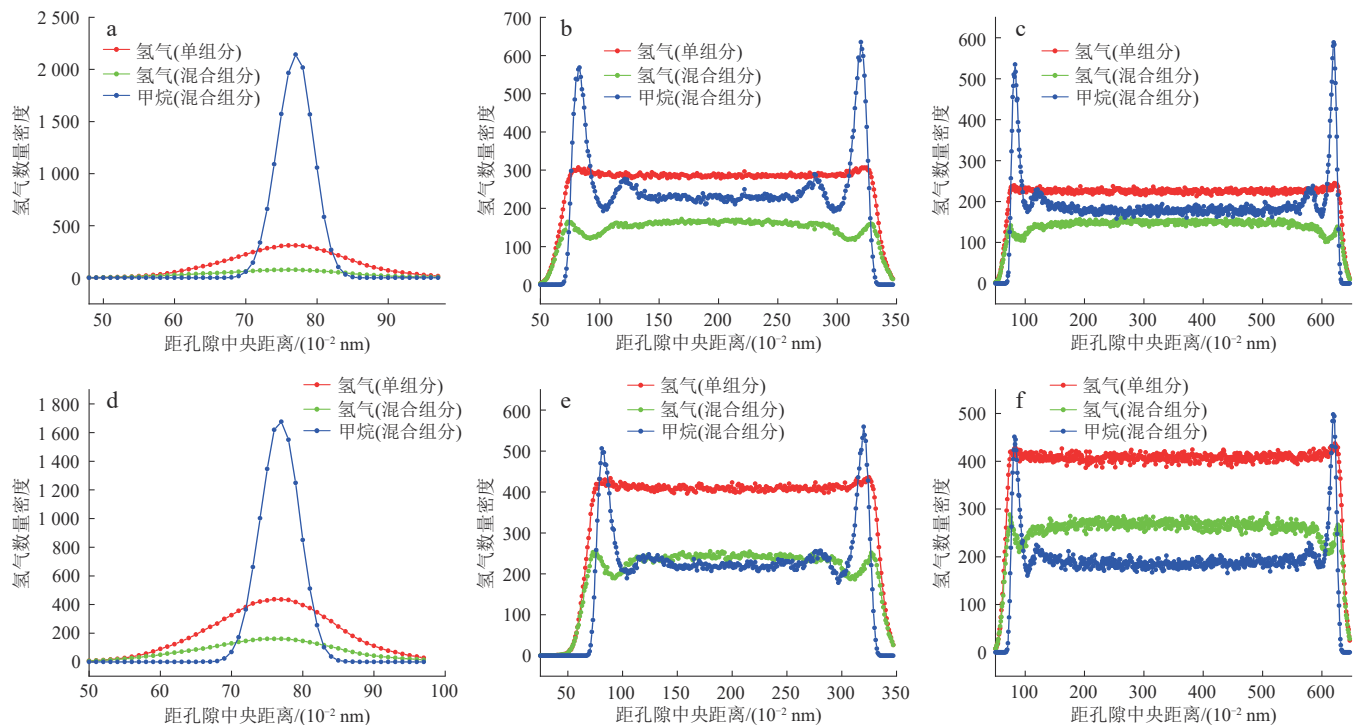


图9 松辽盆地松科2井石英孔隙中氢气-甲烷赋存特征

Fig. 9 Occurrence characteristics of hydrogen gas and methane in quartz pores in well SK-2

a. 浅部,孔径0.5 nm;b. 浅部,孔径3.0 nm;c. 浅部,孔径6.0 nm;d. 深部,孔径0.5 nm;e. 深部,孔径3.0 nm;f. 深部,孔径6.0 nm

度低于甲烷,而深部环境条件下氢气密度略大于游离态甲烷与过渡态甲烷。甲烷的竞争吸附使得孔隙内氢气密度降低,较大尺寸孔隙中吸附态氢气密度降低的程度要略大于游离态氢气。

3.2 天然氢气吸附特征影响因素

3.2.1 温度

为了更为精细地研究温度对孔隙中氢气吸附特征的影响,设定一系列温度节点(20,40,60,80和100℃)用于刻画氢气吸附-游离连续变化特征。通过分子模拟计算不同温度及压力下不同孔隙中的氢气吸附行为,基于密度分布模型获得密度分布曲线,并计算吸附态区域与游离态区域的平均氢气密度比值(吸/游比),进而分析吸附态/游离态随外界环境改变而发生的相对动态变化规律。温度的升高会引起分子热运动增强,使得氢气不易留存于孔隙之中,且由于孔壁上吸附态氢气的脱附作用通常是吸热过程,温度升高会增强氢气在孔隙中的脱附作用,促使大部分氢气从吸附态向游离态转变,使其在孔隙中更易运动。因此,温度与孔隙中氢气含量通常呈现负相关关系。

本文针对孔隙中吸附态与游离态氢气密度相对关系随温度变化,探讨了温度升高的条件下不同孔隙对氢气吸附能力变化的影响。如图10a所示,当温度较低时,孔隙中氢气的吸/游比大小依次为伊利石>有机质>蒙脱石>石英,且比值均大于1,这说明在低温条件下有机与无机孔隙均可以吸附一定含量氢气,但不同孔隙中吸附能力存在差异。随着温度升高,黏土矿物中氢气的吸/游比总体呈现出较快的下降趋势,且伊

利石下降的速率要高于蒙脱石,其次为有机质和石英。这首先说明温度升高造成的脱附现象强度要高于游离态氢气热运动增强所引起的氢气含量降低;其次黏土矿物中尤其是伊利石的脱附作用受温度升高影响明显,有机质受影响较小,石英在温度区间为90~120℃时出现较强的脱附现象。氢气在石英表面吸附作用受范德华力约束,在温度升至90℃后,温度升高增加的分子间动能使得氢气摆脱孔壁对其的约束,进而出现了明显脱附现象。当温度进一步升高时,吸附效应减弱,曲线再次变得平缓。尽管有机质与黏土矿物孔隙中的脱附作用要强于石英,但整体上其孔隙中吸附态氢气含量仍相对高于石英。因此,有机质孔隙与黏土矿物相较于石英,其内部可以相对保留更多的吸附态氢气。

此外,还进行了不同压力条件下升温对氢气吸附影响研究(图10b),计算了不同温度及压力条件下孔隙中氢气吸附量,计算公式如下:

$$V = \frac{NV_m}{N_A} \quad (1)$$

式中: V 为通过单位面积吸附量校正得到的煤岩相应直径孔隙的氢气吸附量, 10^{-3} m^3 ; N 代表相应直径孔隙中氢气分子平均吸附个数,可以通过分子模拟直接得到; N_A 为阿伏加德罗常数, $6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; V_m 为气体摩尔体积,取 $0.0224 \text{ m}^3/\text{mol}$ 。

结果表明温度与孔隙中氢气含量呈现良好的负相关关系,即随着温度的升高,孔隙中氢气的含量均下降,且孔隙初始压力越高,其下降速率越快,氢气在孔隙中扩散损失得越快。然而,即使孔隙中氢气的含量出现了下降,在温度从30℃增加到120℃的过程中,孔隙中依然保留着一定含量的氢气,表明在深部的条件下孔隙对氢气依旧有着较强的吸附能力。

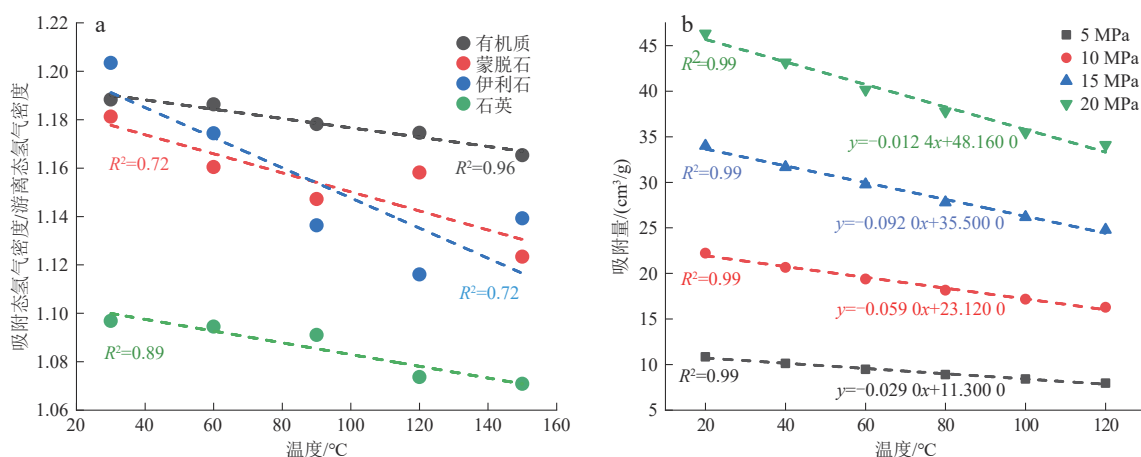


图10 温度对氢气赋存特征的影响

Fig. 10 Impact of temperature on hydrogen gas occurrence characteristics

a. 不同矿物孔隙中氢气赋存状态随温度的变化;b. 不同压力下氢气吸附量随温度的变化

3.2.2 压力

同时,为了更为精细地研究压力对孔隙中氢气吸附特征的影响,设定0~30 MPa区间内一系列压力节点用于刻画压力变化引起的氢气吸附-游离连续变化特征。吸附作用通常是由于气体分子在孔隙中做无规则运动的同时,存在相距孔壁一定距离或接触到孔壁,进而被孔壁约束的过程。外部环境压力的升高一方面增加了在孔隙中无规则运动氢气分子碰撞到孔壁并被吸附的概率,另一方面抑制了游离态氢气无规则运动,使其不易运移出孔隙。因此,压力通常与孔隙中氢气含量之间为正相关关系,随着压力的升高,孔隙中氢气的吸/游比都升高。

有机质孔隙和黏土矿物孔隙中氢气的吸/游比较大,石英孔隙中的最低,表明有机质孔隙与黏土矿物孔隙相较于脆性矿物孔隙,随着压力升高其孔隙内部可以相对保留更多的吸附态氢气。如图11a所示,当压力较低时,孔隙中氢气的吸/游比大小依次为伊利石>有机质>蒙脱石>石英,且比值均大于1,这说明即使在低压条件下,有机质与黏土矿物相较于石英仍可以吸附较多的氢气,且孔隙内氢气存在方式以吸附态为主。当压力从5 MPa增加至10 MPa时,伊利石与石英孔隙中的氢气吸/游比显著下降,表明压力升高导致其内部游离态氢气的增加量高于吸附态氢气的;而蒙脱石与有机质孔隙中的氢气吸/游比呈现缓慢上升趋势,表明压力增加使其内部吸附态氢气的增加量高于游离态氢气的。当压力继续增加至20 MPa时,有机质与黏土矿物孔隙中的氢气吸/游比随着温度升高缓慢增加,而石英孔隙中吸附态氢气近乎饱和,增加的现象不明

显。因此,有机质与黏土矿物孔隙相较于石英孔隙,随着外部环境压力的升高,其内部能够容纳更多的吸附态氢气。此外,还进行了不同温度条件下压力升高对氢气吸附影响研究(图11b),利用公式(1)计算了不同温度及压力条件下孔隙中的氢气吸附量。结果表明,压力与孔隙中氢气含量呈现良好的正相关关系,即随着外部环境压力升高,孔隙中氢气含量也随之增加,且初始温度越低,孔隙中氢气含量增加的速率越快,但不同温度条件之间的速率差异较小。即使外部环境温度升高,只要压力足够大,孔隙仍能抑制温度引起的氢气热运动增强,从而保留一定量的氢气。

3.2.3 孔隙

为了进一步了解形态与孔径对于氢气吸附的影响,依据松科2井孔隙结构特征建立了不同孔径(0.5, 0.8, 1.0, 2.0和4.0 nm)的理想板状狭缝孔隙,通过分子模拟结果计算孔隙模型单位孔隙比表面积的吸附量,结合实验测试得到的微孔、介孔与宏孔的实际孔隙比表面积,结合前人研究成果修正计算得到不同孔隙对氢气吸附量^[41],具体计算公式如下:

$$V = \frac{NV_m}{N_A S} SSA \quad (2)$$

式中: S 为孔隙模型比表面积, m^2 ; SSA 为实验测得的孔隙比表面积, m^2/g 。

本研究团队前期进行了煤岩氢气等温吸附实验^[24],与本次研究计算得到氢气吸附量进行对比。结果表明,实验室测试的吸附量要低于分子模拟修正计算后的吸附量,这可能是实验室进行气体等温吸附实验时氢气的吸附时间较短导致的,样品内氢气吸附量

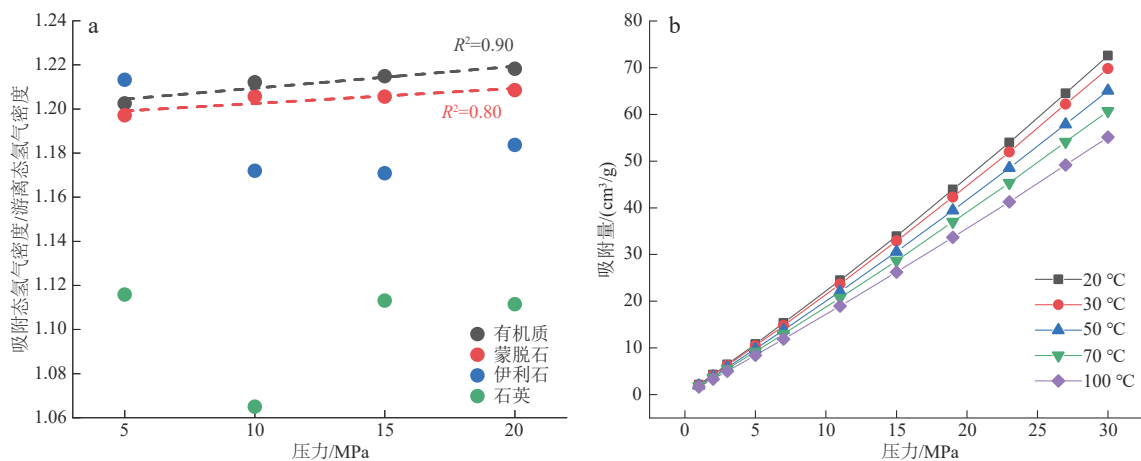


图11 压力对氢气赋存特征的影响

Fig. 11 Impact of pressure on hydrogen gas occurrence characteristics

a. 不同矿物孔隙中氢气赋存状态随压力的变化;b. 不同温度下氢气吸附量随压力的变化

尚未饱和。如图12a,微孔提供的吸附量远大于介孔,且几乎近似于整个样品的氢气吸附量,这可能是微孔提供了较大比表面积导致的。介孔提供了极少的吸附量,即使压力增加至17 MPa,其提供的吸附量依然低于 $2\text{ cm}^3/\text{g}$,这是由于其相较于微孔有着较低比表面积。分子模拟计算的结果要略高于实际氢气等温吸附实验结果的原因可能是利用了较为理想化的晶体结构。本文还对不同孔径的孔隙模型进行了相同温度和压力条件的氢气赋存评价研究(图12b),发现在孔径 0.5 nm 的孔隙中氢气以吸附态存在且孔隙中只存在一个吸附层,此时孔隙内氢气的含量较低。当孔径增加至 1.0 nm 时,孔隙中氢气存在2个吸附层,游离态氢气在孔隙中少量存在,但与吸附态氢气之间的界限不明显。当孔径增加至 1.5 nm 时,孔隙中依然存在2个吸附层,吸附态氢气含量略微降低,游离态氢气含量明显降低,此时孔隙中吸附态氢气与游离态氢气界限明显。随着孔径增加至 $2.0\sim 4.0\text{ nm}$ 时,孔隙中依然存在2个吸附层,此时孔隙中吸附态与游离态氢气的密度几乎不再发生变化。在孔径为 0.5 nm 时,孔隙对于氢气展现了强吸附作用,尽管此时的吸附态氢气密度是各类孔隙中最低的,但游离态几乎不存在于孔隙之中。在孔径增加至 $0.8\sim 4.0\text{ nm}$ 的过程中氢气吸附态

密度与吸附层的厚度几乎不发生改变,游离态数量密度也逐渐趋于稳定。总的来说,孔径的增加通常会引起孔隙中氢气含量的增加,但由于孔隙形态和孔径大小的不同,孔隙中气体类型增加的倾向也有所不同(图12c)。当孔隙为圆形孔隙或近似为圆形孔隙时,随着孔径的增加,孔隙中对应的吸附态赋存区域和游离态区域变大,吸附态氢气与游离态氢气含量同时升高。然而,当孔隙是板状空隙或狭缝孔时,孔径的增加并不能使得孔隙中吸附态氢气赋存区域变大,只能使游离态氢气赋存区域变大,此时孔隙中增加的气体主要为游离态氢气。

4 天然氢气赋存规律

本次研究结果表明地层条件下有机质、黏土矿物和石英孔隙对天然氢气具有吸附作用,所以松辽盆地深部泥岩、砂岩、火山岩和变质岩等致密储层都有成为天然氢气潜在储层的可能,尽管各类储层孔隙更倾向吸附甲烷,但随着岩石储层深度与孔径的增加,孔隙内的游离态氢气密度逐渐大于甲烷。相较于西非马里的可能经历了累计500年的气体泄漏最终形成的气体组成为98%氢气、1%氮气、1%甲烷和 500×10^{-6} 氮气的

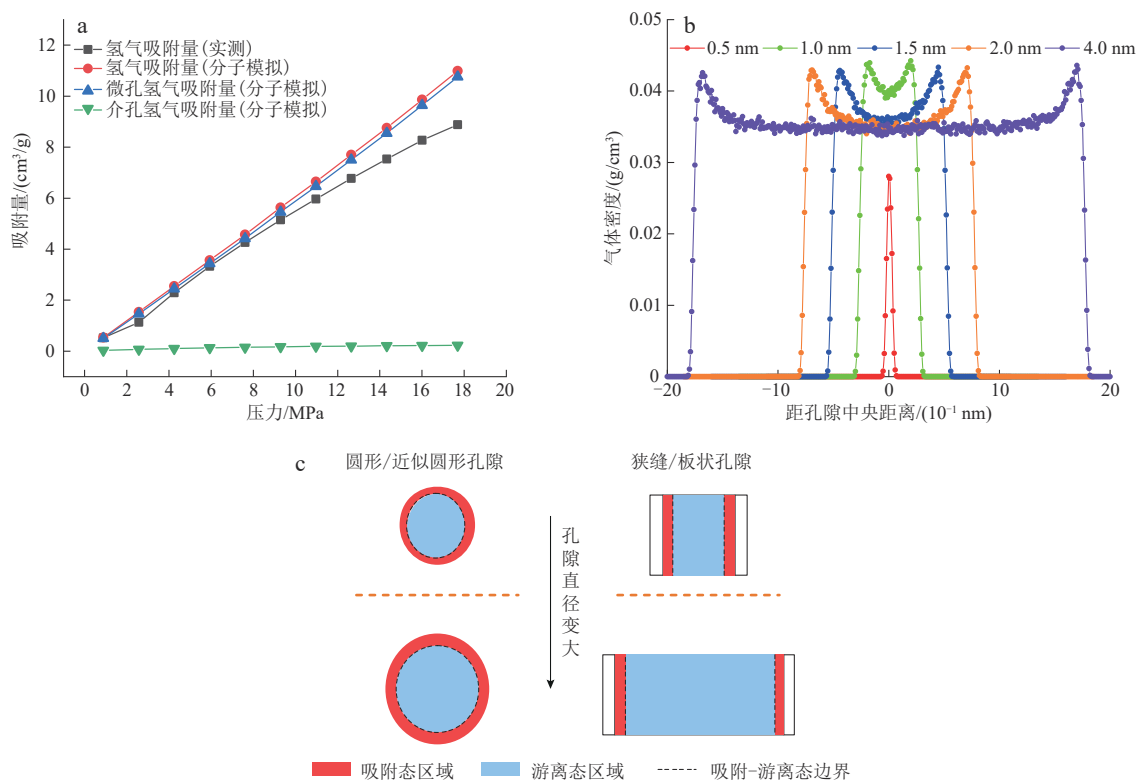


图12 天然氢气赋存量实验测试值与分子模拟计算值对比

Fig. 12 Comparison between the experimental values and molecular simulation-derived values of natural hydrogen occurrence

a. 实测与分子模拟氢气吸附量随温度的变化; b. 不同尺寸孔隙中的氢气气体密度; c. 孔隙尺寸与氢气赋存状态之间关系

年轻气藏^[42],松辽盆地深部富含甲烷的氢气聚集形成的时间可能更加久远。松科2井中氮气含量虽然也相对较高,但其与氢气成因类似^[13],化学反应特性相较于甲烷极差,在孔隙中的吸附性也远低于甲烷。从化学反应作用的角度分析,氮气对孔隙中氢气赋存影响要远低于甲烷。所以,氮气对于松辽盆地天然氢气赋存影响相比于甲烷较小,且主要在气体物理分馏中对氢气赋存具有较为重要的影响。

本研究团队前期判识了松辽盆地天然氢气成因来源^[13],埋深2 808~3 150 m层段登娄库组样品中氢气成因为水的辐射分解作用与含氮岩石的高温变质作用。沙河子组泥岩为主要岩石,有机质在热解过程中产生了有机成因氢气,部分无机成因氢气来自幔源。基底天然氢气为幔源成因,部分为混合成因,前者主要受到地幔脱气作用影响,后者是深部含 Fe^{2+} 离子矿物发生水-岩反应产氢的结果。受基底深大断裂影响,基底岩石包裹体内气体得以释放,与幔源气体一同以游离态或溶解态沿深部断裂及不整合面向上运移,受不同层段地质条件影响,最终形成了徐家围子断陷下白垩统登娄库组、沙河子组和营城组中天然氢气含量呈现高一低一高的分布特征。

根据XRD结果计算所得的矿物组分百分比含量分析表明,松科2井沙河子组储层岩石矿物组分以黏土矿物、石英和斜长石为主。埋深3 346~5 945 m储层中黏土矿物含量较高,在16.7%~58.7%,平均值达40.6%,黏土矿物以伊利石、绿泥石和伊蒙混层为主,黏土矿物较强的氢气吸附能力有效地抑制了氢气的逸散作用,在氢气异常显示层段上部起到了良好的封闭作用,具体体现为检测出较高的氢气含量。随着埋藏深度的增加,黏土矿物含量有逐渐降低的趋势,而石英等硅质矿物含量逐渐增高;沙河子组页岩中石英含量较高,在20.7%~49.7%,平均值达33.5%;石英等氢气吸附较弱的矿物构成了储层的主要组成,进而导致该层段内氢气逸散作用较强,可能发生了氢气向上部登娄库组的迁移作用。随着储层深度继续增加至4 500 m之后,伊利石的含量再次增加,大量的黏土矿物与分布位置较近的氢源使得储层对氢气的吸附能力再次增强,氢气含量相对较高。不同层位储层的孔隙结构表征结果表明,氢气异常显示层段主要以较小尺寸孔隙(孔径0.4~7.0 nm)为主,这些较小的孔隙具有较大的孔隙比表面积,为氢气提供了大量的吸附点位,但漫长地质时期里甲烷的大量生成和氢气生成即开始的逸散作用及吸附-游离状态转化使得松科2井深部天然氢气的含量不断被稀释,松科2井含氢层段

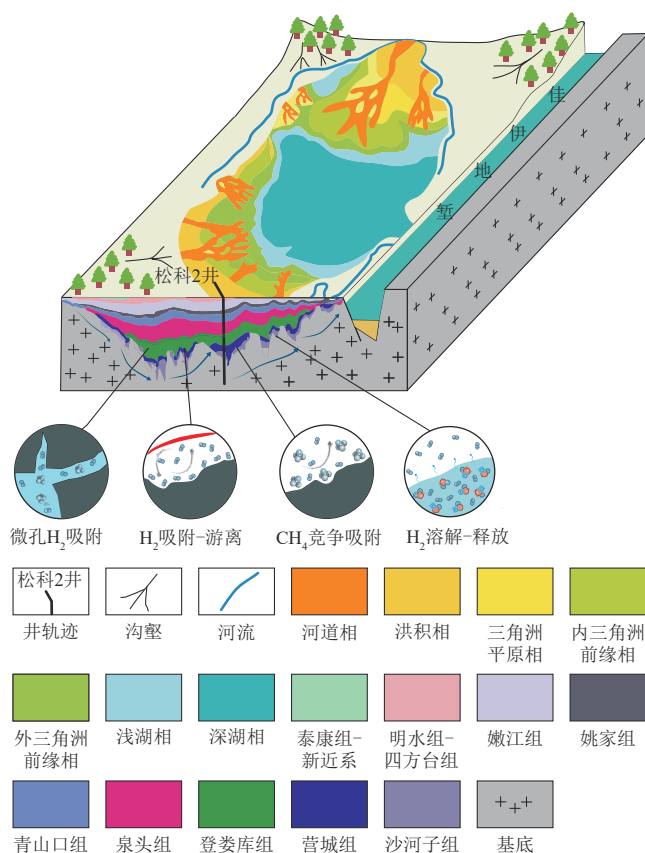


图13 松辽盆地天然氢气赋存模式示意图

Fig. 13 Schematic diagram of the occurrence pattern of natural hydrogen in the Songliao Basin

最终以甲烷为主要气体成分。

深部水-岩反应、地幔脱气及水的辐射分解等天然氢源为松科2井深部地层持续提供天然氢气,深部高压环境、微孔隙发育和富黏土矿物与有机质的储层提供天然氢气封闭条件,进而在登娄库组、营城组、沙河子组和基底层段形成了相对富集的天然氢气,但甲烷的存在明显降低且稀释储层中天然氢气的吸附量,多种因素共同造就了松科2井徐家围子断陷深部高一低一高的氢气分布特征(图13)。

5 结论

1) 松科2井深部岩石储层中氢气含量高达26.89%,且富含甲烷及氮气,矿物组成以伊蒙混层和伊利石为代表的黏土矿物及石英为主。泥岩、粉砂质泥岩及泥质粉砂岩中TOC平均值为1.23%,相对较高,可为富氢天然气提供一定吸附点位。储层孔隙发育受高温、高压流体及压实作用等多重因素影响,相对较小尺寸孔隙(孔径0.4~7.0 nm)提供了大量孔隙体积及孔隙比表面积,为富氢天然气赋存主要空间。

2) 孔径为0.5 nm时,氢气在有机质、伊利石以及石英孔隙中只存在1个吸附层,吸附态氢气含量较低,但随着孔径增加,孔壁两侧各形成1个吸附层,使得吸附态氢气含量升高。蒙脱石特殊的晶体结构使得它比其他孔隙多形成1个氢气吸附层,即可以吸附更多氢气。不同介质孔隙对氢气吸附能力强弱为黏土矿物>有机质>脆性矿物,其中蒙脱石>伊利石>石英,甲烷的竞争吸附会减少孔隙内氢气的含量,不利于氢气的保存。

3) 压力对氢气赋存的影响较大,浅部低压下不同孔隙中吸附峰的峰值近似,而深部高压则差距明显,表明压力增大使储层孔隙对氢气吸附能力明显增强。温度升高则会使氢气脱附作用增强,且随着温度的升高,相较于蒙脱石与有机质孔隙,石英与伊利石孔隙中吸附态氢气更容易转化为游离态而不易于氢气保存。微孔因其较大的比表面积使得其对氢气的吸附作用较强,几乎提供了所有的氢气吸附量,尤其是孔隙直径为0.5 nm时氢气只以吸附态存在。

4) 研究区富氢天然气主要分布在深层,其形成机制主要与深部富铁岩层或地幔活动有关,从而保证了充足的氢气供给。深部高温高压条件下不同类型岩石储层中可以赋存天然氢气,烃类气体尚未形成或含量较低时,氢气含量可能高于甲烷,但随着烃类气体的生成、氢气吸附-游离状态转化及其逸散,氢气含量逐渐降低,最终形成了如今以甲烷为主的富氢天然气藏。

致谢:感谢吉林大学高有峰教授提供的岩石薄片鉴定照片!

参 考 文 献

- [1] PRINZHOFER A, TAHARA CISSÉ C S, DIALLO A B. Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bourakebougou (Mali) [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(42): 19315-19326.
- [2] ZGONNIK V. The occurrence and geoscience of natural hydrogen: A comprehensive review [J]. *Earth-Science Reviews*, 2020, 203: 103140.
- [3] 金之钧,王璐. 自然界有氢气藏吗?[J]. *地球科学*, 2022, 47(10): 3858-3859.
JIN Zhijun, WANG Lu. Is there a hydrogen gas reservoir in nature?[J]. *Earth Science*, 2022, 47(10): 3858-3859.
- [4] MAIGA O, DEVILLE E, LAVAL J, et al. Trapping processes of large volumes of natural hydrogen in the subsurface: The emblematic case of the Bourakebougou H₂ field in Mali [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 50 (Part B): 640-647.
- [5] COUZIN-FRANKEL J, HAND E, LANGIN K, et al. Runners-up [J]. *Science*, 2023, 382(6676): 1228-1233.
- [6] HAND E. Hidden hydrogen: Does Earth hold vast stores of a renewable, carbon-free fuel?[EB/OL]. (2023-02-16)[网络访问日期缺失]. <https://www.science.org/content/article/hidden-hydrogen-earth-may-hold-vast-stores-renewable-carbon-free-fuel>.
- [7] BOREHAM C J, SOHN J H, COX N, et al. Hydrogen and hydrocarbons associated with the Neoproterozoic Frigg's Leg Gold Camp, Yilgarn Craton, Western Australia [J]. *Chemical Geology*, 2021, 575: 120098.
- [8] LEFEUVRE N, TRUCHE L, DONZÉ F V, et al. Native H₂ exploration in the western Pyrenean foothills [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2021, 22(8): e2021GC009917.
- [9] HALAS P, DUPUY A, FRANCESCHI M, et al. Hydrogen gas in circular depressions in South Gironde, France: Flux, stock, or artefact?[J]. *Applied Geochemistry*, 2021, 127: 104928.
- [10] Gold Hydrogen. Significant concentrations of hydrogen and helium detected in the Ramsay 1 Well[EB/OL]. (2023-10-31)[网络访问日期缺失]. <https://www.goldhydrogen.com.au/asx-releases/significant-concentrations-of-hydrogen-and-helium-detected-in-the-ramsay-1-well/>.
- [11] 李玉宏,魏仙样,卢进才,等. 内蒙古自治区商都盆地新生界氢气成因[J]. *天然气工业*, 2007, 27(9): 28-30.
LI Yuhong, WEI Xianyang, LU Jincai, et al. Origin of Cenozoic hydrogen in Shangdu Basin, Inner Mongolia autonomous region [J]. *Natural Gas Industry*, 2007, 27(9): 28-30.
- [12] 谢增业,张本健,杨春龙,等. 川西北地区泥盆系天然气沥青地球化学特征及来源示踪[J]. *石油学报*, 2018, 39(10): 1103-1118.
XIE Zengye, ZHANG Benjian, YANG Chunlong, et al. Geochemical characteristics and source trace of the Devonian natural gas and bitumen in northwest Sichuan Basin [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2018, 39(10): 1103-1118.
- [13] HAN Shuangbiao, XIANG Chaohan, DU Xin, et al. Geochemistry and origins of hydrogen-containing natural gases in deep Songliao Basin, China: Insights from continental scientific drilling[J]. *Petroleum Science*, 2024, 21(2): 741-751.
- [14] Natural hydrogen potential and basaltic alteration in the Asal-Ghoubbet rift, Republic of Djibouti [J]. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 2023, 194(1): 9.
- [15] DONZÉ F V, TRUCHE L, SHEKARI NAMIN P, et al. Migration of natural hydrogen from deep-seated sources in the São Francisco Basin, Brazil [J]. *Geosciences*, 2020, 10(9): 346.
- [16] VACQUAND C. Genèse et mobilité de l'hydrogène naturel: source d'énergie ou vecteur énergétique stockable? [D]. Paris: Institut de Physique du Globe de Paris, 2011.
- [17] MORETTI L, BROUILLY E, LOISEAU K, et al. Hydrogen emanations in intracratonic areas: New guide lines for early exploration basin screening [J]. *Geosciences*, 2021, 11(3): 145.
- [18] SHCHERBAKOV A V, KOZLOVA N D. Occurrence of hydrogen in sub surface fluids and the relationship of anomalous concentrations to deep faults in the USSR [J]. *Geotectonics*, 1986, 20 (2): 120-128.
- [19] ЩЕРБАКОВ А. Проблема Водородных Подземных флюидов. Дегазация Земли и геотектоника [М]. Москва: Наука, 1985: 164-165.
- [20] GIARDINI A A, SUBBARAYUDU G V, MELTON C E. The

- emission of occluded gas from rocks as a function of stress: Its possible use as a tool for predicting earthquakes[J]. *Geophysical Research Letters*, 1976, 3(6): 355–358.
- [21] LIU Ang, LIU Shimin. Hydrogen sorption and diffusion in coals: Implications for hydrogen geo-storage[J]. *Applied Energy*, 2023, 334: 120746.
- [22] WANG Lu, CHENG Jiewei, JIN Zhijun, et al. High-pressure hydrogen adsorption in clay minerals: Insights on natural hydrogen exploration[J]. *Fuel*, 2023, 344: 127919.
- [23] WANG Lu, JIN Zhijun, LIU Quanyou, et al. The occurrence pattern of natural hydrogen in the Songliao Basin, P. R. China: Insights on natural hydrogen exploration[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 50(Part B): 261–275.
- [24] 韩双彪, 王缙, 黄勃, 等. 煤岩吸附氢气特征及其地质意义[J]. *煤炭学报*, 2024, 49(3): 1501–1517.
- HAN Shuangbiao, WANG Jin, HUANG Jie, et al. Hydrogen adsorption characteristics of coal rock and its geological significance[J]. *Journal of China Coal Society*, 2024, 49(3): 1501–1517.
- [25] PAUKERT A N, MATTER J M, KELEMEN P B, et al. Reaction path modeling of enhanced in situ CO₂ mineralization for carbon sequestration in the peridotite of the Samail Ophiolite, Sultanate of Oman[J]. *Chemical Geology*, 2012, 330/331: 86–100.
- [26] 孟庆强, 金之钧, 孙冬胜, 等. 高含量氢气赋存的地质背景及勘探前景[J]. *石油实验地质*, 2021, 43(2): 208–216.
- MENG Qingqiang, JIN Zhijun, SUN Dongsheng, et al. Geological background and exploration prospects for the occurrence of high-content hydrogen[J]. *Petroleum Geology and Experiment*, 2021, 43(2): 208–216.
- [27] TRUCHE L, JOUBERT G, DARGENT M, et al. Clay minerals trap hydrogen in the Earth's crust: Evidence from the Cigar Lake Uranium deposit, Athabasca [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2018, 493: 186–197.
- [28] 黄福堂. 松辽盆地北部天然气的化学组成、成因类型及分布特征研究[J]. *天然气工业*, 1996, 16(4): 3–9.
- HUANG Futang. 3 Chemical composition, genetic classification and distribution characteristics of natural gas in the northern part of Songliao Basin[J]. *Natural Gas Industry*, 1996, 16(4): 3–9.
- [29] 王璞琨, 刘海波, 任延广, 等. 松辽盆地白垩系大陆科学钻探“松科2井”选址[J]. *地学前缘*, 2017, 24(1): 216–228.
- WANG Pujun, LIU Haibo, REN Yanguang, et al. How to choose a right drilling site for the ICDP cretaceous continental scientific drilling in the Songliao Basin (SK2), northeast China[J]. *Earth Science Frontiers*, 2017, 24(1): 216–228.
- [30] 孙龙德, 冯子辉, 江航, 等. 松辽盆地富氢天然气地质调查与研究[J]. *大庆石油地质与开发*, 2024, 43(3): 7–16.
- SUN Longde, FENG Zihui, JIANG Hang, et al. Geological survey and study of hydrogen-rich natural gas in Songliao Basin [J]. *Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing*, 2024, 43(3): 7–16.
- [31] 刘全有, 吴小奇, 孟庆强, 等. 天然氢气: 一种潜在的零碳能源[J]. *科学通报*, 2024, 69(17): 2344–2350.
- LIU Quanyou, WU Xiaoqi, MENG Qingqiang, et al. Natural hydrogen: A potential carbon-free energy source [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2024, 69(17): 2344–2350.
- [32] VACQUAND C, DEVILLE E, BEAUMONT V, et al. Reduced gas seepages in ophiolitic complexes: Evidences for multiple origins of the H₂-CH₄-N₂ gas mixtures [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 223: 437–461.
- [33] 朱康乐. 清水洼陷中深层天然气成因及其成藏机理研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2021.
- ZHU Kangle. Research on origin and accumulation mechanism of mid-deep natural gas in Qingshui Sag [D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2021.
- [34] 李秀梅, 刘映辉, 温景萍. 楚雄盆地乌龙1井天然气的地球化学特征和地质意义[J]. *天然气工业*, 2002, 22(5): 16–19, 11.
- LI Xiumei, LIU Yinghui, WEN Jingping. Geochemical characteristics of the natural gas from Well Wulong-1, Chuxiong Basin, and its geological significance[J]. *Natural Gas Industry*, 2002, 22(5): 16–19, 11.
- [35] 李小娟. 鄂尔多斯盆地苏里格地区盒8段天然气地球化学特征与气源对比[D]. 成都: 成都理工大学, 2010.
- LI Xiaojuan. The geochemical characteristics and gas-source correlation in He-8 members of Sulige region, Ordos Basin [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2010.
- [36] 尚慧. 煤系页岩矿物组成特征与含气量关系探析[J]. *中国煤炭地质*, 2022, 34(8): 41–45, 54.
- SHANG Hui. Analysis on the relationship between mineral composition characteristics and gas content of coal-measure shale [J]. *Coal Geology of China*, 2022, 34(8): 41–45, 54.
- [37] 张雪. 渭河盆地天然气及氦气成藏条件与资源量预测[D]. 西安: 长安大学, 2015.
- ZHANG Xue. Accumulation conditions and resource prediction of nature gas and helium gas in Weihe Basin [D]. Xi'an: Chang'an University, 2015.
- [38] CHEN Junqing, JIANG Fujie, CONG Qi, et al. Adsorption characteristics of shale gas in organic-inorganic slit pores [J]. *Energy*, 2023, 278: 127788.
- [39] 任俊豪, 任晓海, 宋海强, 等. 基于分子模拟的纳米孔内甲烷吸附与扩散特征[J]. *石油学报*, 2020, 41(11): 1366–1375.
- REN Junhao, REN Xiaohai, SONG Haiqiang, et al. Adsorption and diffusion characteristics of methane in nanopores based on molecular simulation [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2020, 41(11): 1366–1375.
- [40] 黄亮, 陈秋桔, 吴建发, 等. 深层页岩伊利石中甲烷吸附特征分子模拟[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2022, 53(9): 3522–3531.
- HUANG Liang, CHEN Qiujie, WU Jianfa, et al. Molecular simulation of methane adsorption characteristics in illite nanopores of deep shale reservoirs [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2022, 53(9): 3522–3531.
- [41] LI Zhen, ZHANG Jinchuan, MO Xuanxue, et al. Characterization of an angstrom-scale pore structure in organic-rich shales by using low-pressure CO₂ adsorption and multifractal theory and its role in CH₄/CO₂ gas storage [J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(19): 12085–12103.
- [42] PRINZHOFER A, CACAS-STENTZ M C. Natural hydrogen and blend gas: A dynamic model of accumulation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(57): 21610–21623.