

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

刘德汉^{①*}, 戴金星^②, 肖贤明^{①*}, 田辉^①, 杨春^③, 胡安平^③, 米敬奎^②, 宋之光^①

① 中国科学院广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640;

② 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083;

③ 浙江大学地球科学系, 杭州 310027

* 联系人, E-mail: liudh@gig.ac.cn; xmxiao@gig.ac.cn

2009-03-23 收稿, 2009-07-20 接受

国家杰出青年科学基金(批准号: 40625011)、中国科学院知识创新工程项目(编号: KZCX2-YW-114, KZCX2-YW-Q05-03)和中国科学院广州地球化学研究所三期创新项目(编号: 5407341801)资助

摘要 根据包裹体均一温度测定和激光拉曼光谱分析, 在普光气田三叠系储层中发现一批高密度甲烷包裹体, 其均一温度 $T_h = -117.5 \sim -118.1^\circ\text{C}$, 相对应的密度分别为 $0.3455 \sim 0.3477 \text{ g/cm}^3$, 测定的甲烷包裹体的拉曼散射峰 ν_1 位移主要为 $2911 \sim 2910 \text{ cm}^{-1}$, 也反映甲烷包裹体密度很高. 样品中与甲烷包裹体主要共生的盐水包裹体均一温度 $T_h = 170 \sim 180^\circ\text{C}$, 结合拉曼光谱分析的甲烷包裹体组成, 用 PVTsim 软件模拟高密度甲烷包裹体在地质历史中的捕获压力达 $153 \sim 160 \text{ MPa}$ 以上. 观测数据表明, 普光气田目前虽然为常压气藏, 储层中流体压力在 $56 \sim 65 \text{ MPa}$ 左右, 但在白垩纪时期原油裂解气大量产出阶段可能形成高压. 高密度甲烷包裹体的发现, 为气藏在地质历史中的超压现象提供了重要证据. 同时, 根据拉曼光谱分析, 发现部分高密度甲烷包裹体含少量 H_2S , CO_2 和重烃等信息, 也揭示了包裹体捕获的地球化学环境可能与 H_2S 的生成有关. 甲烷包裹体的观测结果为研究油裂解气藏的压力条件和探讨 H_2S 成因的硫酸盐化学反应(TSR)提供了依据.

关键词

普光气田
高密度甲烷包裹体
拉曼光谱分析
油裂解气
超临界流体(SCF)

自然界中甲烷的产出和分布很广, 海洋中聚集了大量甲烷水合物, 近代沉积物中不断有生物成因的甲烷气产出, 古代沉积岩中保存有富含甲烷的大量天然气藏, 在若干热液成因的矿床, 甚至在变质岩、火成岩的矿物中也含有甲烷^[1,2]. 在不同地质环境和不同时期生成的矿物岩石中可以捕获多种成因类型的甲烷包裹体. 特别是在油气藏储集层中含甲烷的各种流体包裹体和以甲烷为主的天然气裹体包裹体分布很广, 它们已成为油气评价与找矿勘探中的重要指示物. 然而, 一般沉积岩和油气储层中的甲烷包

裹体密度较低^[1,2], 少有高密度甲烷包裹体的报道. 文献中一些高密度甲烷包裹体产出地区, 主要发现在构造或热流体比较特别的地质条件^[3-5]. 我国含油气盆储层中常发育有大量含水的甲烷包裹体、含 CO_2 的甲烷包裹体和以甲烷为主的天然气包裹体, 但油气藏中还未见高密度甲烷包裹体的报道. 最近作者在研究普光气田三叠系等天然气储层样品中, 经激光拉曼光谱分析和显微测温研究, 发现了一批丰度高、密度大的单相甲烷包裹体. 本文将重点观测样品中高密度甲烷包裹体的产出和分布特征, 并用多种技术

英文版见: Liu D H, Dai J X, Xiao X M, et al. High density methane inclusions in Puguang gasfield: Discovery and a *T-P* genetic study. Chinese Sci Bull, 2009, 54: 4714—4723, doi: 10.1007/s11434-009-0582-8

方法推算包裹体形成的温度和捕获压力条件,为探讨储层中高密度甲烷包裹体分布与气藏成因和气藏中 H_2S 成因的硫酸盐热化学反应(TSR)机理提供依据。

1 样品地质背景

普光气田位于川东北地区,是主要以下三叠统飞仙关组 and 上二叠统长兴组滩-礁相为储集层的大气田。据文献[6,7],普光气田为构造-岩性复合型大气藏,气藏圈闭面积 50 km^2 ,圈闭最终定型于喜马拉雅期。储层岩性主要为溶孔白云岩、粉晶白云岩、粒状白云岩,孔隙度 $6.3\%\sim 28.0\%$,平均约 8% ,渗透率 $0.65\times 10^{-3}\sim 4.23\times 10^{-3}\text{ }\mu\text{m}^2$ 。气藏有效厚度可达 229 m ,气藏现今埋藏深度为 $4923\sim 5259\text{ m}$,但地质历史中最大埋深 $>6500\text{ m}$ 。气藏中的天然气组成: CH_4 含量为 $74.46\%\sim 77.91\%$, C_2H_6 和 C_3H_8 含量很低,干燥系数 >0.99 , H_2S 含量 $12.1\%\sim 16.89\%$,平均为 15.2% , CO_2 含量 $7.89\%\sim 9.1\%$,平均 8.3% 。储层中广泛发育热演化程度很高的焦沥青和结构构造特殊的中间相焦沥青。有关研究结果认为,气藏成因主要为原油裂解气[6,7]。当前,地层今地温梯度为 $2.18^\circ\text{C}/100\text{ m}$,气藏压力系数为 $1.09\sim 1.2$,为含气饱和度高的常压气藏。

研究样品主要采于普光气田的普光2井、普光3井、普光5井、普光8井、普光9井、普光11井和毛坝3井、毛坝4井等下三叠统飞仙关组和部分上二叠统长兴组碳酸盐储层,以及上部的须家河组地层。样品分布的孔深 $3730\sim 5850\text{ m}$ 。重点观测样品为含沥青固体和包裹体比较发育的普光2井、普光3井、普光5井、普光8井和毛坝3井。

2 实验仪器与方法

流体包裹体和固体沥青观察用Leica DMR XP偏光、反光荧光显微镜,光源 100 W ,物镜 $20\times\sim 100\times$ 。包裹体温度测定用LINKAM THMS-Q600显微冷热台,温度测定软件(Linkam Scientific LINKSYS 32)升温或降温速率 $0.1\sim 15^\circ\text{C}/\text{min}$ 。沥青反射率测定用3Y-LEICA DMR XP显微光度计,测量波长 514 nm ,标样NR1149光学玻璃 $R_0=1.24\%$,浸油折光率 1.515 ,观测物镜 $50\times/0.85\text{ Oil P}$ 或 $125\times/1.25\text{ Oil}$,测量光栏 $d=0.6\text{ mm}$ 。样品观测方法和主要实验流程见文献[1,2]。

矿物包裹体激光拉曼光谱分析采用英国 RENE-

SHAN(R)公司生产的RM-2000显微激光拉曼光谱仪,氙离子激光器,波长 514 nm ,功率 30 mW ,线宽 4 GHz ,氙离子激光打在样品表面的功率一般 $2\sim 5\text{ mW}$,测量样品直径一般 $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ (最小可达 $1\text{ }\mu\text{m}$),仪器波数校正的硅标样的拉曼峰位移为 520 cm^{-1} ,数据采集时间 $10\sim 100\text{ s}$ 。

3 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,而处于高密度超临界状态^[8](SCF)的纯甲烷包裹体为比较均匀的半透明-透明的单相包裹体,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。

样品中甲烷包裹体分布不均匀,在普光5井 $5054\sim 5298\text{ m}$,普光8井 5119 m 和普光3井,普光2井等储层样品中的包裹体和固体沥青都比较丰富,而毛坝3井 $4360\sim 4380\text{ m}$ 样品中含固体沥青较多,但包裹体比较细小,观测的难度较大。经激光拉曼光谱和显微观测确认的高密度甲烷包裹体主要分布在石英脉和结晶比较粗大的透明方解石团块中,多数都比较细小,但在石英中也有部分长度可达 $60\text{ }\mu\text{m}$ 左右的包裹体(图1)。样品中与甲烷包裹体共生的有含沥青的包裹体、沥青包裹体和少量两相盐包裹体,以及泄漏了的含沥青包裹体等。部分矿物中包裹体分布往往比较密集。产于石英脉中的甲烷包裹体比方解石矿物中的包裹体粒径大,形态比较规则,保存也较好,并见有石英负晶形状的高密度甲烷包裹体(图1(a)~(c)和图2(a))。产于方解石矿物中的包裹体发生了破碎、泄漏和含沥青的包裹体较多,也见有部分粒径较小,而保存较好的高密度甲烷包裹体可供拉曼光谱测定(图1(e), (f)和图2(b), (c))。

含高密度甲烷包裹体的储层中常存在大量热演化程度很高的焦沥青(见图1(d))和具有球粒状构造的中间相结构焦沥青。在普光5井、毛坝3井、毛坝4井等储层样品中焦沥青的非均质性比较明显,沥青反射率(BR_0)为 $2.85\%\sim 4.2\%$ 。

样品中两相盐水包裹体均一温度的分布大致有4组,低温组为 $120\sim 135^\circ\text{C}$,中温组为 $140\sim 155^\circ\text{C}$,高温组A为 $160\sim 180^\circ\text{C}$,高温组B为 $185\sim 200^\circ\text{C}$ 。样品中高密度甲烷包裹体的分布主要与高温组盐水包裹体

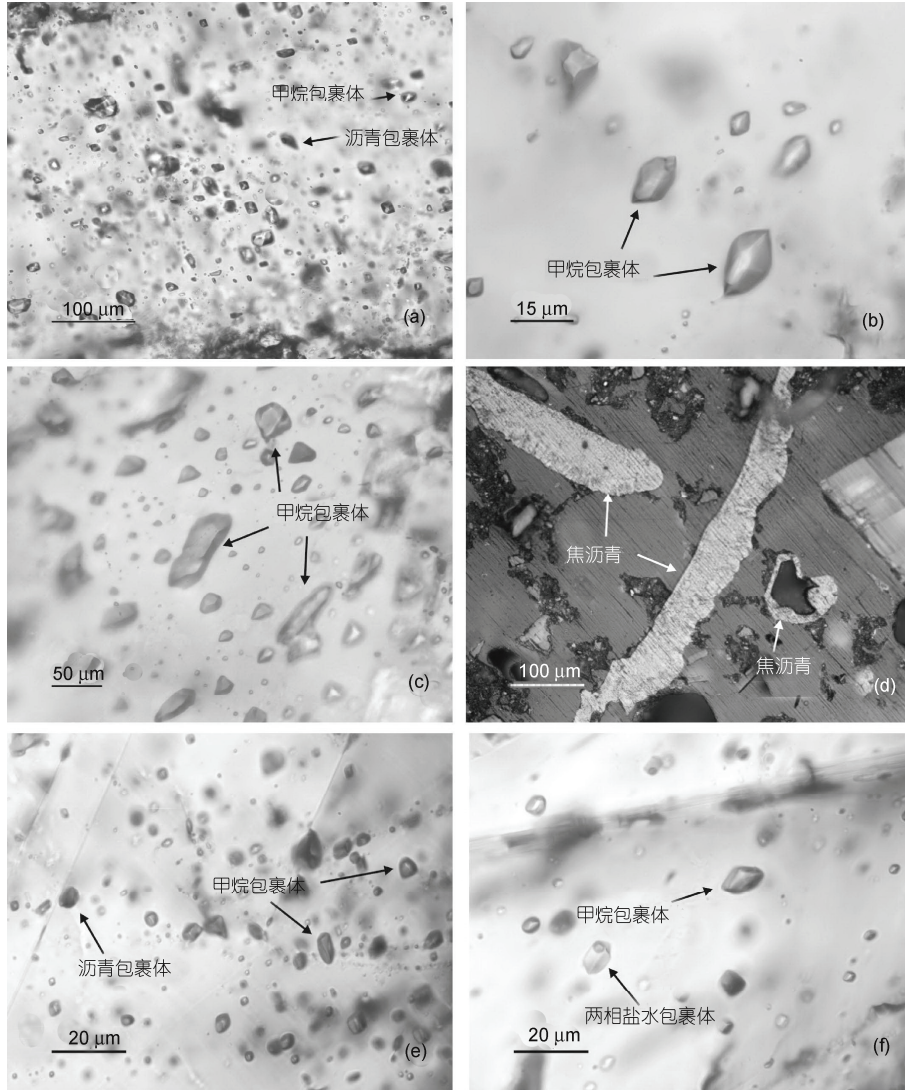


图1 普光3井和普光5井石英和方解石矿物中的甲烷包裹体和焦沥青

(a) 石英脉中密集分布的单相甲烷包裹体和含沥青包裹体、沥青包裹体; (b), (c) 高放大倍数下石英中的单相甲烷包裹体; (d) 储层中分布的非均质结构焦沥青; (e), (f) 方解石中分布的单相甲烷包裹体, 含沥青包裹体和少量两相盐包裹体

共生。

3.2 包裹体的拉曼光谱分析结果

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包裹体进行拉曼测定。研究样品中甲烷包裹体拉曼谱图的主要特征是甲烷拉曼散射峰 ν_1 位移多数在 $2911\sim 2910\text{ cm}^{-1}$ 左右, 具有高浓度和高密度甲烷包裹体谱图特征。此外, 不同观测样品的拉曼谱图中, 除了包含高强度的甲烷峰以外, 微量组分的含量有一些差别。其中一类样品的甲烷包裹

体的纯度较高, 其他非烃等气体组分含量很微小(图2(a)); 另一类样品中除了含高浓度的甲烷峰以外, 也含比较明显地少量 H_2S 和 CO_2 等组分的拉曼位移特征峰(图2(b), (c))。

图2为挑选测定样品中3张有代表性的甲烷包裹体的激光拉曼谱图。由图2中甲烷包裹体的显微照片可见, 它们的形态保存都比较好, 拉曼谱图中甲烷拉曼散射特征峰的强度都很高, 在 $0\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 扫描谱图的甲烷拉曼散射特征峰都十分突出。例如在图2(a)中, 测定的甲烷包裹体具有保存比较好的六边形负晶, 在拉曼谱图中甲烷包裹体的散射峰为强度

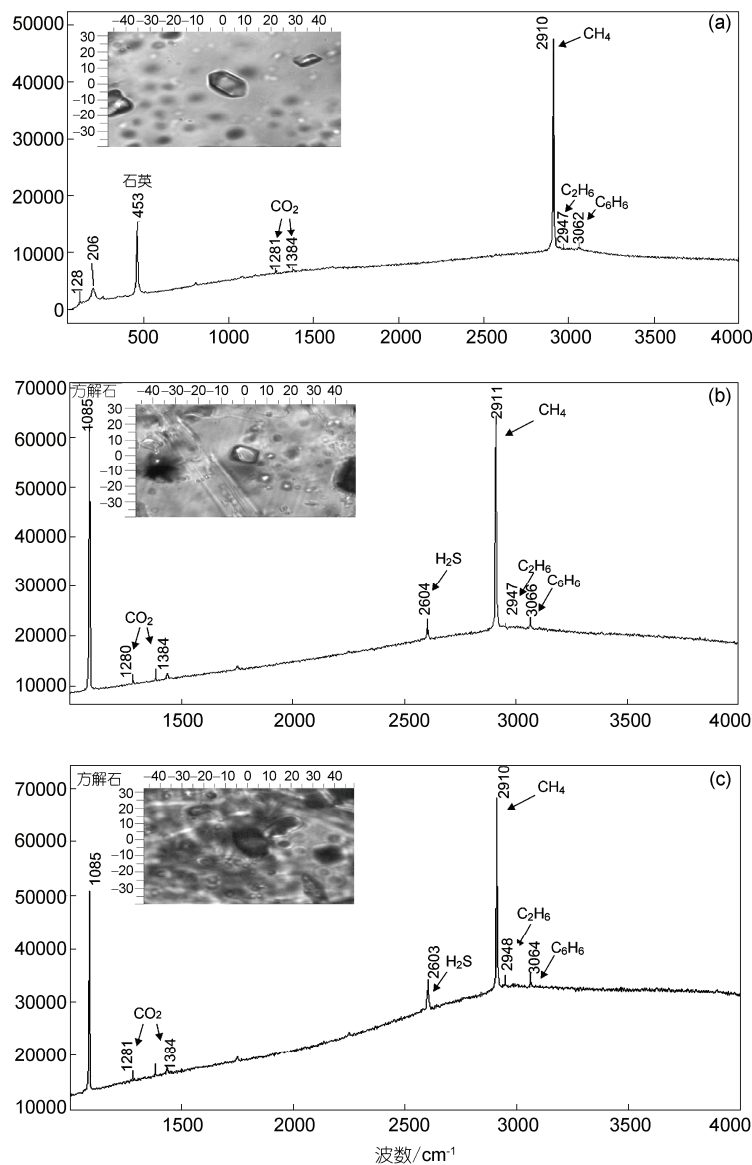


图2 高密度甲烷包裹体的激光拉曼谱图

(a) 石英中高密度和高纯度的甲烷包裹体的激光拉曼谱图, 含微量 C_2H_6 , CO_2 等; (b) 方解石团块中含少量 C_2H_6 , H_2S , CO_2 等组分的高密度甲烷包裹体的激光拉曼谱图; (c) 方解石团块中含少量 C_2H_6 , H_2S , CO_2 等高密度甲烷包裹体的激光拉曼谱图. 拉曼谱图中 2910 和 2911 cm^{-1} 为甲烷的拉曼散射特征峰. 1384 和 1281 cm^{-1} 为 CO_2 的拉曼散射特征峰, 2948 cm^{-1} 为 C_2H_6 的拉曼散射特征峰, 2604 cm^{-1} 为 H_2S 的拉曼散射特征峰, 3065 cm^{-1} 为反映微量重烃的峰(C_6H_6). 463 , 206 与 126 cm^{-1} 均为包裹体主矿物-石英的拉曼散射峰, 1085 cm^{-1} 为包裹体的主矿物-方解石的拉曼散射峰. 谱图中的包裹体的显微照片为拉曼光谱分析的测点

很高的 2910 cm^{-1} , 而且包裹体组分比较单一, 除了高强度的甲烷散射峰以外, 其他比较明显的拉曼峰主要为反映含包裹体主矿物石英的散射峰, 而在谱图中反映 C_2H_6 和 CO_2 等的峰都十分微弱. 图 2(b) 和 (c) 分别为产于方解石团块中的甲烷包裹体的拉曼谱图, 其拉曼散射峰的位移分别为强度很高的 2911 和 2910 cm^{-1} 的甲烷散射峰, 与图 2(a) 相比, 谱图中还见有明显反映 H_2S ($2604\sim 2603\text{ cm}^{-1}$) 的弱峰, 以及反映 C_2H_6 ($2947\sim 2948\text{ cm}^{-1}$) 和 CO_2 (1384 和 1280 cm^{-1}) 等更微弱的拉曼散射峰. 此外, 谱图中比较强的 1085 cm^{-1} 峰为反映含甲烷包裹体主矿物方解石的拉曼散射峰.

包裹体的大量观察分析结果表明, 样品中高密

度甲烷包裹体的捕获条件, 可能与储层中油裂解气的产出和富集有关. 同时, 在富含甲烷的储层流体中可能也伴随有形成 H_2S 的硫酸盐热化学反应(TSR)的地质地球化学环境. 因此, 样品中一些高密度甲烷包裹体的拉曼谱图中往往见有比较明显的 H_2S 和 CO_2 等的拉曼散射峰.

3.3 甲烷包裹体均一温度测定

甲烷包裹体均一温度的精确测量是确定包裹体类型和密度的重要参数^[8]. 由于观察样品中高密度甲烷包裹体易发生破裂和泄漏, 冷冻测定的难度较大. 首先, 在显微观察中挑选包裹体形态保存比较好、甲

烷纯度较高(如图 2(a))和个体较大的甲烷包裹体进行冷冻-加热观测. 图 3(a)~(g)分别为样品在显微冷热台中进行冷冻-加热测定过程的实际照片. 其中图 3(a)为室温下可见大量分布的单相超临界甲烷包裹体群. 图 3(b)为快速冷冻到-122~-130℃时, 见大量单相甲烷包裹体群均出现一个小气泡. 图 3(c)为慢速升温到-118~-117.5℃时, 见视域中多数甲烷包裹体中的气泡都已消失, 达到了高密度甲烷包裹体的均一温度. 图 3(d)~(g), 分别为图 3(b)和(c)中的局部放大照片. 由图 3(d)可见, 快速冷冻到<-122℃时出现了一个小气泡. 在图 3(e)为慢速升温到-118℃时, 气泡消失并均一为液相. 由包裹体显微测温中的相态转变结果

表明, 样品中的甲烷包裹体捕获于高密度超临界体系^[1,8]. 表 1 为实测 7 个超临界相甲烷包裹体的均一温度结果. 可见观测样品中甲烷包裹体的均一温度的范围比较相近. 由于测定样品中高密度甲烷包裹体中的 CO₂ 等含量很微和包裹体比较细小, 因此未进一步冷冻观察 CH₄ 与 CO₂ 的相平衡特征^[9].

3.4 甲烷包裹体密度

进行甲烷包裹体均一温度观测样品为甲烷含量很高, 非烃等组分含量很微的包裹体. 因此, 温度测定结果可参考文献中甲烷的气-液均匀化的热力学参数图表^[8,10], 或用甲烷的 *P-T* 相图求得甲烷包裹体的

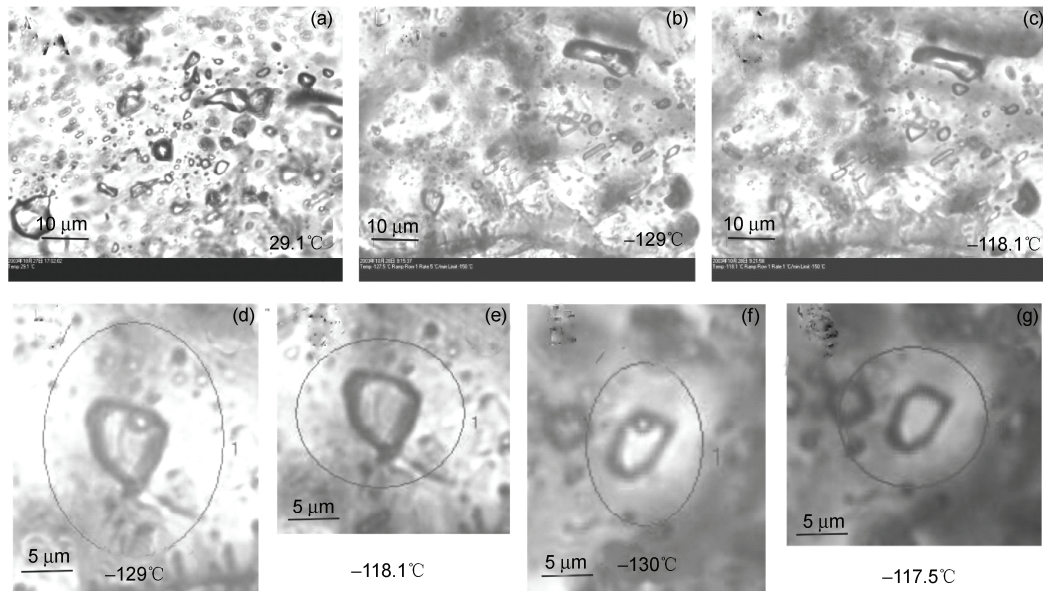


图 3 超临界甲烷包裹体的均一温度测定

(a) 为冷热台中测温开始前 29.1℃时大量超临界甲烷包裹体照片; (b) 为冷冻到-129℃时大量超临界甲烷包裹都出现气泡; (c) 为回温到-118.1℃时多数甲烷包裹体的气泡消失; (d)~(g) 分别为放大的单个超临界甲烷包裹体均一温度测定的照片, 其中(d)为冷冻到-129℃时出现气泡的照片; (e) 为该甲烷包裹体气泡消失的 $T_h = -118.1^\circ\text{C}$ 的照片; (f) 为另一个甲烷包裹体冷冻到-130℃时出现气泡的照片; (g) 为该甲烷包裹体慢速升过程中气泡消失的 $T_h = -117.5^\circ\text{C}$ 的照片

表 1 样品中超临界甲烷包裹体的冷冻-加热测定结果

测定包裹体	包裹体相态	形态	大小/μm	气泡出现温度/℃	均一温度(T_h)/℃
1	超临界	浑圆状	20 × 30	-122	-117
2	超临界	球粒状	8 × 7	-130	-118
3	超临界	三角形	20 × 35	-128	-118
4	超临界	长条形	3 × 11	-127	-118
5	超临界	多边形	20 × 33	-127	-118
6	超临界	三角形	15 × 26	-122	-117
7	超临界	长条形	8 × 12	-122	-117

密度. 表2中测定的甲烷包裹体的均一温度主要为-117~-118℃, 在刘斌等人^[10]综合编制的超临界甲烷包裹体均一温度与密度、压力和摩尔体积的热力学参数表中, 甲烷包裹体均一温度对应的密度分别为0.3455和0.3477 g/cm³, 大大超过了甲烷的临界密度(0.162 g/cm³)^[10].

此外, 样品中甲烷包裹体的密度, 也可大致反映在甲烷包裹体的拉曼位移上, 据 Lu 等人^[11], Lin 等人^[12]在玻璃毛细管系统中对不同压力条件下测定甲烷拉曼特征峰 ν_1 位移与甲烷压力关系的实验研究曲线资料, 甲烷拉曼特征峰位移由 2918 至 2910 cm⁻¹, 所对应的压力可以由 <0.1 MPa 逐渐增加到约 60~70 MPa, 压力与位移为一级指数关系^[11,12]. Chen 等人^[4]曾用拉曼位移推算过甲烷包裹体的压力. 观测样品中甲烷包裹体拉曼位移主要为 2911 和 2910 cm⁻¹, 它们在 Lu 等人^[11]图表中常温下所对应的压力约 >65~66 MPa. 但由于文献中高压阶段的实验数据少, 曲线的斜率很低, 推算压力的误差较大. 测定结果可用于大致评价高压甲烷包裹体的高密度特征. 对于一些难以测定到甲烷包裹体均一温度数据的样品中, 根据甲烷包裹体的拉曼位移所对应的压力数据, 进一步用 PVTsim 软件模拟计算甲烷包裹体的密度和在地层中的捕获压力, 在油气勘探评价中也有重要地质意义.

3.5 高密度甲烷包裹体形成的温度与压力

油气储层中流体包裹体的捕获温度和捕获压力, 是了解古油气藏中储层流体温度-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. 自然界中矿物流体包裹体难有单组分

的纯包裹体, 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, 因此有关包裹体的压力模拟计算不可能十分精确. 根据包裹体的激光拉曼光谱分析和显微观测结果, 样品中有一些纯度较高的甲烷包裹体为用 PVTsim 软件模拟计算包裹体的捕获压力提供了有利条件.

推算地质历史中高密度包裹体的捕获压力, 需确定样品中甲烷包裹体捕获温度, 其捕获温度不仅可以直接反映在与高密度包裹体共生的盐水包裹体的均一温度上, 也可大致反映在与甲烷包裹体共生的固体沥青反射率和光性结构上. 普光和毛坝地区储层中固体沥青反射率数据(BR₀%)有一定差别, 沥青的结构构造特征与非均质性也有所不同. 其中含高密度甲烷包裹体和储层沥青的普光 5 井(孔深为 5060~5158 m), 含热演化程度很高的焦沥青, 非均质性比较明显(图 1(d)), 固体沥青反射率(BR₀%)主要分布为 2.5%~3.5%, 平均为 2.95%, 表明样品经受的热演化温度较高. 另一方面, 在观测样品中与高密度甲烷包裹体共生的盐水包裹体均一温度主要为高温组 170~190℃. 因此, 可以用 PVTsim 软件分别模拟不同温度条件的压力^[13].

为了检验 PVTsim 软件模拟计算包裹体捕获压力方法的可靠性, 在表 2 中首先用 PVTsim 软件模拟计算纯甲烷包裹体在不同温度条件下的压力数据与经典文献资料对比(见表 2 中最右列), 可见其数据结果与文献数据基本相似^[10], 表明本文用 PVTsim 软件模拟包裹体压力的数据是可信的. 对样品中高密度甲烷包裹体捕获压力的实际模拟计算中, 主要根据纯度较高的甲烷包裹体均一温度-117 和-118℃对应的密度 0.3455 和 0.3477 g/cm³用 PVTsim 模拟计算不同

表 2 甲烷包裹体均一温度、拉曼位移参数等 PVTsim 模拟压力和密度的对比

甲烷包裹体均一温度测定结果(左列)			计算方法	甲烷包裹体拉曼位移 (cm ⁻¹)与压力(中列)		计算方法	纯甲烷包裹体 PVTsim 模拟的数据(右列)	
均一温度/℃	-117	-118	实测	2911	2910	实测	-117	-118
密度/g·cm ⁻³	0.3455	0.3477	查表 ^{a)}	0.3232	0.3251	PVTsim	0.3455	0.3477
体积/cm ³ ·mol ⁻¹	49.0	48.7	PVTsim	52.39	52.09	PVTsim	46.43	46.13
25℃ 压力/MPa	78.6	80.1	PVTsim	65.0	66.0	查图 ^{b)}	94.5	96.5
170℃ 压力/MPa	153.0	155.6	PVTsim	129.1	131.0	PVTsim	178.6	182.0
180℃ 压力/MPa	158.0	160.7	PVTsim	133.4	135.1	PVTsim	184.2	187.6
200℃ 压力/MPa	167.9	170.7	PVTsim	141.9	143.9	PVTsim	195.5	199.0

a) 据文献[10]; b) 据文献[11]. 左列和中列 PVTsim 模拟的甲烷包裹体摩尔组成(据甲烷包裹体拉曼光谱测定谱峰推算)CH₄ 95.97%, C₂H₆ 0.897%, C₆H₆ 微量, CO₂ 1.962%, H₂S 1.194%. 右列 PVTsim 模拟的摩尔组成: CH₄=100%

温度条件的压力数据(表 2 左列). 此外, 也列出了根据甲烷包裹体拉曼散射特征峰位移 2911 和 2910 cm^{-1} 所对应的大致压力, 用 PVTsim 软件模拟包裹体密度和在不同温度条件下的压力的数据, 作为样品中甲烷包裹体捕获于高压条件的旁证(表 2 中列).

对比表 2 中的 3 种模拟数据结果有以下主要特征: (1) 用 100% 的甲烷组分 PVTsim 模拟不同温度条件下的压力数据都比表 2 中的左列和中列高, 并与经典文献资料中纯甲烷的数据基本相似; (2) 用天然样品中甲烷包裹体测定的均一温度参数, 模拟计算在相同温度条件下的压力都比纯甲烷 PVTsim 模拟的压力略低, 其主要原因是在甲烷包裹体样品的 PVTsim 模拟计算中, 考虑了甲烷包裹体拉曼分析中的微量 C_2H_6 , CO_2 , H_2S 等组分的含量, 因此 PVTsim 模拟不同温度条件的甲烷包裹体的压力都明显降低. 说明如果改变包裹体模拟的组分类型和含量对压力数据的影响也比较大; (3) 用甲烷包裹体拉曼散射位移的测定资料与均一温度参数模拟相同甲烷包裹体组分进行 PVTsim 模拟不同温度条件下的压力数据更偏低, 其原因主要是由于在选取常温下甲烷包裹体拉曼位移 2911 和 2910 cm^{-1} 所对应的压力 65~66 MPa 数据偏低, (由于在 Lu 等人^[11]的实验数据中, 甲烷拉曼位移 2910.97 cm^{-1} 对应的最高的端点压力只有 65.53 MPa, 而且在高压阶段的曲线斜率很低, 误差大), 所以表中甲烷包裹体拉曼散射位移资料 PVTsim 模拟计算的压力数据, 只能作为本文用另一种方法验证样品中的甲烷包裹体具有高压特征. 对于观测样品中高密度甲烷包裹体的捕获压力, 应采用甲烷包裹体均一温度对应的密度 0.3455 和 0.3477 g/cm^3 , 并含有微量非烃组分的 PVTsim 模拟的压力数据, 即在捕获温度为 170 $^{\circ}\text{C}$ 时, 对应的捕获压力为 153~155.6 MPa, 在捕获温度为 180 $^{\circ}\text{C}$ 时, 对应的捕获压力为 158~160.7 MPa (详见表 2).

以上甲烷包裹体捕获压力的模拟计算结果说明, 虽然目前气藏压力为 56.73~65.27 MPa, 但观测样品中高密度甲烷包裹体在地质历史中的捕获压力高达 530~160 MPa, 具有明显超压特征. 其结果比较符合 Tian 等人^[14]由油裂解气藏的动力学的模拟实验结果中认为在白垩纪时期油裂解气大量生成阶段应有明显超压现象. 此外, 也比较符合赵文智等人^[15]有关普光地区地质构造模型的论述.

4 地质意义

地质体中高密度甲烷包裹体的产出, 往往反应了某些比较特殊的地质地球化学环境. 例如: Hurai 等人^[3]在喀尔巴什山脉, 推覆断层带中发现密度高达 0.43 g/cm^3 的甲烷包裹体, 将其作为该区经历了重要构造热事件的信息; Chen 等人^[4]报道东营凹陷方沸石中包含密度为 0.309 g/cm^3 的甲烷包裹体, 认为可能与玄武岩的热液作用中甲烷的非生物成因有关; Beeskow 等人^[5]研究了英国南威尔士煤田自形晶石英中含密度较高的甲烷又含 CO_2 (15%左右)的包裹体相平衡特征; 最近在 Song 等人^[6]观测研究结果中, 将北祁连山斜方辉橄岩中的包含的高密度甲烷包裹体作为板块衰减带的古流体证据. 然而, 一般油气藏储层样品中含甲烷的天然气包裹体密度较低. 本文在普光气田下三叠统飞仙关组等地层中发现密度高达 0.3477 g/cm^3 的甲烷包裹体, 远远大于甲烷的临界密度(0.162 g/cm^3), 经 PVTsim 模拟计算, 样品中高密度甲烷包裹体在地质历史中的捕获压力 >153~160 MPa, 具有捕获于高温和超压环境的特征. 以上观测结果表明, 本区高密度甲烷包裹体的形成和分布可能反映了原油裂解气藏具有的重要特征^[14,15]. 此外, 普光等富含中 H_2S 天然气藏也是当前“TSR”研究的重点^[17-20], 高密度甲烷形成的温度-压力条件以及甲烷包裹体中含少量 H_2S , CO_2 等组分特征, 不仅揭示了储层中早期充注的原油在深埋过程中受高温裂解作用产生的超压现象, 而且伴随有 H_2S 生成的信息. 进一步研究高密度甲烷包裹体的产出和分布规律, 将为探讨普光气田原油裂解气的形成条件, 以及 H_2S 成因的“TSR”反应机理, 提供更多科学依据.

5 结论

(1) 根据包裹体显微观测和拉曼光谱分析, 首次在普光气田三叠系储层中发现了一批非常特殊的高密度甲烷包裹体, 其均一温度主要为 -117~-118 $^{\circ}\text{C}$, 相对应的甲烷包裹体密度为 0.3455~0.3477 g/cm^3 . 甲烷包裹体拉曼特征峰 ν_1 位移主要为 2911~2910 cm^{-1} , 表明也具有高密度特征.

(2) 按甲烷包裹体的密度和共生的盐水包裹体测定的均一温度 170~180 $^{\circ}\text{C}$, 用 PVTsim 软件模拟计算的捕获压力为 153~160.7 MPa, 反映了本区高密度甲烷包裹体主要捕获于油裂解大量产出阶段高温-超

压的地质环境.

(3) 据包裹体的激光拉曼光谱测定结果, 发现一些高密度甲烷包裹谱图中常含有少量 H_2S , CO_2 , 重

烃和沥青等信息, 说明高密度甲烷包裹体的捕获条件不仅与油裂解气有关, 而且可能与 H_2S 生成的“TSR”作用有关.

致谢 中国科学院广州地球化学研究所谭大永研究生协助完成包裹体拉曼光谱分析, 加拿大魁北克大学卢焕章教授提供地质体中超临界甲烷包裹体相分布信息和论文修改意见, 在此一并致谢.

参考文献

- 1 刘德汉, 卢焕章, 肖贤明. 油气包裹体及其在石油勘探开发中的应用. 广州: 广东科技出版社, 2007. 60—63, 150—163
- 2 卢焕章, 范宏瑞, 倪培, 等. 流体包裹体. 北京: 科学出版社, 2004. 487
- 3 Hurai V, Marko F, Tokarski K, et al. Fluid inclusion evidence for deep burial of the Tertiary accretionary wedge of the Carpathians. *Terra Nova*, 2006, 18: 440—446
- 4 Chen Y, Zhou Y Q, Zhang L P, et al. Discovery of CH_4 -rich high-pressure fluid inclusions hosted in analcime from Dongying depression, China. *J Petrol Sci Engineer*, 2007, 56: 311—314
- 5 Beeskov B, Rankin A H, Murphy P J, et al. Mixed CH_4 - CO_2 fluid inclusions in quartz from the South Wales Coalfield as suitable natural calibration standards for microthermometry and Raman spectroscopy. *Chem Geol*, 2005, 223: 3—15
- 6 马永生, 蔡勋育, 李国雄. 四川盆地普光大型气藏基本特征及成藏富集规律. *地质学报*, 2005, 79: 858—865
- 7 马永生, 蔡勋育, 郭彤楼. 四川盆地普光大型气田油气充注与富集成藏的主控因素. *科学通报*, 2007, 52(增刊): 149—155
- 8 刘斌. 烃包裹体热动力学. 北京: 科学出版社, 2005. 16—100
- 9 Duang Z H, MØller N, Weare R H. Molecular dynamics simulation of PVT properties of geological fluids and a general equation of state of nonpolar and weakly polar gases up to 2000 K and 20000 bar. *Geochim Cosmochim Acta*, 1992, 56: 3839—3845
- 10 刘斌, 沈昆. 流体包裹体热力学. 北京: 地质出版社, 1999. 27—83
- 11 Lu W J, Chou I M, Burruss R C, et al. A unified equation for calculating methane vapor pressures in the CH_4 - H_2O system with measured Raman shifts. *Geochim Cosmochim Acta*, 2007, 71: 3969—3978
- 12 Lin F, Bodnar R J, Becker S P. Experimental determination of the Raman CH_4 symmetric stretching ($m1$) band position from 1—650 bar and 0.3—22°C: Application to fluid inclusion studies. *Geochim Cosmochim Acta*, 2007, 71: 3746—3756
- 13 Liu D H, Xiao X M, Mi J K, et al. Determination of trapping pressure and temperature of petroleum inclusion using PVT simulation inclusion of lower ordevician carbonates from the lunnan low uplift, Tarim Basin. *Marine Petrol Geol*, 2003, 20: 29—43
- 14 Tian H, Xiao X M, Wilkins R W T, et al. New insights into the volume and pressure changes during the thermal cracking of oil to gas in reservoirs: Implications for the *in-situ* accumulation of gas cracked from oils. *AAPG Bull*, 2008, 92: 181—200
- 15 赵文智, 汪泽成, 王一刚. 四川盆地东北部飞仙关组高效气藏形成机理. *地质论评*, 2006, 52: 708—718
- 16 Song S G, Li S, Niu Y L, et al. CH_4 inclusions in orogenic harzburgite: Evidence for reduced slab fluids and implication for redox melting in mantle wedge. *Geochim Cosmochim Acta*, 2009, 73: 1737—1754
- 17 张水昌, 朱光有, 陈建平, 等. 四川盆地东北部飞仙关组高含硫化氢大型气田群气源探讨. *科学通报*, 2007, 52(增刊): 86—94
- 18 朱光有, 张水昌, 李剑, 等. 中国高含硫化氢天然气的形成及其分布. *石油勘探与开发*, 2004, 31: 18—21
- 19 Cai C F, Xie Z Y, Worden R H, et al. Methane dominated thermochemical sulphate reduction in the Triassic Feixianguan Formation East Sichuan Basin, China: Towards prediction of fatal H_2S concentrations. *Mar Petrol Geol*, 2004, 21: 1265—1279
- 20 刘德汉, 肖贤明, 熊永强, 等. 四川东部飞仙关组鲕滩气藏储层含自然硫不混溶包裹体及硫化氢成研究. *中国科学D辑: 地球科学*, 2006, 36: 520—532