

青海省天峻县木里地区天然气水合物发现区 浅表地球化学特征

杨志斌¹, 孙忠军¹, 李广之², 张富贵¹, 秦爱华¹, 周海涛¹, 邓艳龙¹

YANG Zhi-bin¹, SUN Zhong-jun¹, LI Guang-zhi², ZHANG Fu-gui¹,

QIN Ai-hua¹, ZHOU Hai-tao¹, DENG Yan-long¹

1. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北 廊坊 065000;

2. 中国石化石油勘探开发研究院合肥石油化探研究所, 安徽 合肥 230022

1. *Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, Hebei, China;*

2. *Hefei Geochemical Exploration Institute, Research Institute of Exploration and Development, SINOPEC, Hefei 230022, Anhui, China*

摘要:在青海木里天然气水合物发现区分别采集 50 件浅表土壤样品和顶空气样品,采用顶空间轻烃法、酸解烃法和蚀变碳酸盐法研究其浅表地球化学特征。结果表明,顶空气中可检测出 C_1-C_3 , 土壤中检测出 C_1-C_5 , 酸解烃各指标之间具有显著的相关性,碳酸盐指标与酸解烃也呈显著的正相关。地表烃类气体来源为原油伴生气、凝析油伴生气和煤型气,与水合物同源,显示出深部热解成因气的特征。

关键词:天然气水合物;地球化学;酸解烃;顶空气;木里冻土区

中图分类号:P618.13; P597

文献标志码:A

文章编号:1671-2552(2011)12-1883-08

Yang Z B, Sun Z J, Li G Z, Zhang F G, Qin A H, Zhou H T, Deng Y L. Near-surface soil geochemistry of Muli natural gas hydrate area, Tianjun County, Qinghai Province. *Geological Bulletin of China*, 2011, 30(12):1883-1890

Abstract: Based on analyzing hydrocarbon gas of fifty soil and headspace gas samples collected from near-surface soil in Muli permafrost of Qinghai Province by such means as acidolysis hydrocarbon, headspace gas and content of ΔC , the authors found that C_1-C_3 can be detected from headspace gas, and C_1-C_5 from soil. Acidolysis hydrocarbon and carbonate show significant positive correlation. The hydrocarbon gas in near-surface area seems to be derived from crude oil associated gas, condensate oil-associated gas and coal-related gas, being of the same source as the hydrate gas and showing deep pyrolysis characteristics. The results obtained are of important scientific significance for geochemical exploration of gas hydrate in permafrost regions.

Key words: gas hydrate; geochemistry; acidolysis hydrocarbon; headspace gas; Muli permafrost region

天然气水合物是由水和小客体气体分子(主要是 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_4H_{10} 、 CO_2 、 H_2S 等)在低温高压条件下形成的一种固态结晶物质,俗称“可燃冰”,广泛分布于大陆架边缘的海底沉积物和陆上永久冻土带中^[1-2]。从 20 世纪 80 年代开始,随着深海钻探计划和大洋钻探计划的实施,海洋水合物研究进入新

的发展阶段,地球化学方法也开始运用于水合物的形成标志、赋存特征、成矿气体来源等方面的研究。1995 年 11~12 月,ODP(大洋钻探计划)在大西洋西部的布莱克海台组织了 164 航次水合物调查,在 994、996、997 钻孔岩心中均采集到水合物样品,地球化学家对布莱克海台的水合物进行了广泛深入

收稿日期:2011-08-31;修订日期:2011-09-19

资助项目:国土资源部公益性行业科研专项经费项目《冻土区天然气水合物物化探技术攻关》(编号:201111019)和中央级公益性科研院所基本科研业务费专项《永久冻土区天然气水合物地球化学勘查模型研究》(编号:AS2010J07)

作者简介:杨志斌(1984-),男,硕士,助理工程师,从事油气化探方法技术研究。E-mail:yangzhibin@igge.cn

的详细研究^[3-4]。国内卢振权等^[5]、吴自成等^[6]、付少英等^[7]也对海洋天然气水合物发现区和青藏高原冻土区进行过地球化学预研究。

2008 年中国在青海木里永久冻土带钻获天然气水合物,陆域冻土区天然气水合物的研究得到极大的重视。笔者在青海木里天然气水合物发现区开展浅表地球化学方法试验,采用顶空间轻烃法、酸解烃法和碳酸盐法研究该发现区的地表地球化学特征,为永久冻土区天然气水合物勘查提供有效的地表地球化学信息。

1 材料和方法

1.1 研究区概况

研究区选择在发现天然气水合物的青海木里煤田聚乎更矿区,地理坐标为东经 99°01′~99°15′、北纬 38°04′~38°12′,属青海省海西蒙古族藏族自治州天峻县木里镇管辖(图 1)。该区位于中祁连区大通河流域上游的南岸,地貌属于高海拔地区,丘陵地形,地势总体上西高东低、南高北低,海拔在 4128~4026m 之间,相对高差 102m。区内冻土发育,由于受季节变化和气温的影响,每年 4 月份冻土开始融化,至 9 月回冻,最大融化深度小于 3m,

冻土层厚度 60~80m。
2008 年和 2009 年,中国地质科学院矿产资源研究所等单位在木里煤田聚乎更矿区三露天井区南侧的逆冲推覆断裂带实施天然气水合物科学钻探工程,分别在钻孔 DK-1、DK-2、DK-3 中发现天然气水合物实物样品,DK-4 孔也发现一系列与天然气水合物有关的异常标志^[8-9]。

1.2 样品采集

本试验分别采集土壤样品和顶空气样品各 50 件,试验面积 9km²,采样间距 500m×500m,局部测点加密为 250m 点距(图 2)。

土壤样品采集方法:在第四系覆盖区穿过腐殖层采集地表 60cm 以下粘土层或砂土层物质;在基岩出露区采集残积层样品,采样深度 20~30cm。

顶空气样品采集方法:采样点位、深度和介质同土壤酸解烃,取一定量的土壤样品立即装入盛有饱和盐水的容器中,上部留有一定的空间,装完样品的瓶子拧紧螺丝和瓶盖,在室内倒置摆放。

1.3 分析方法及依据

分析方法和检出限依据《石油天然气行业标准》SY/T6009-2003,测试由中国石化石油勘探开发研究院勘查地球化学实验室完成。在检测工作中,除常

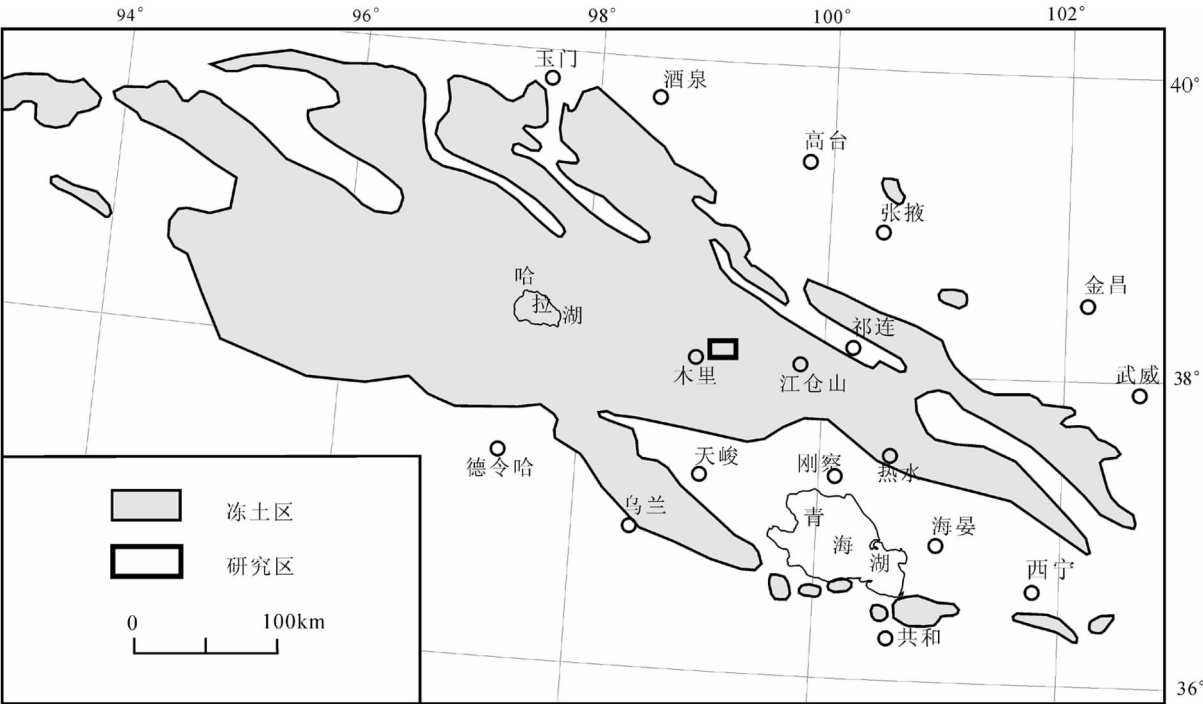


图 1 研究区位置示意图
Fig. 1 Location of the study area

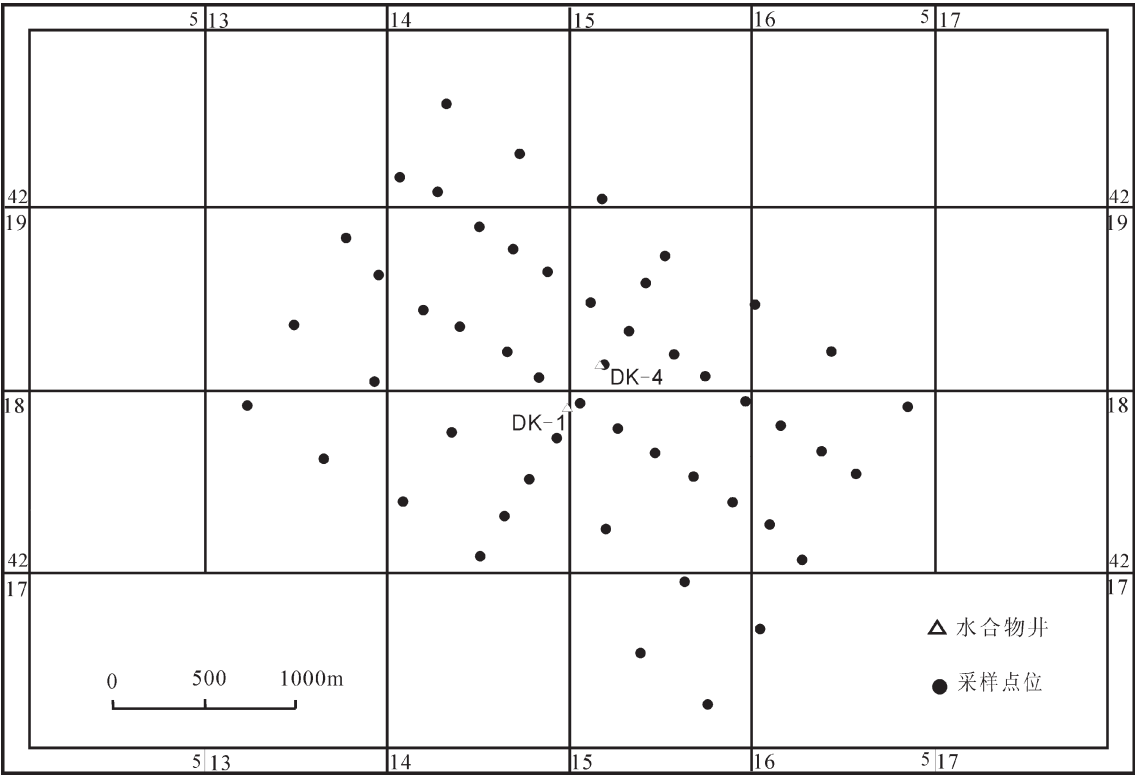


图 2 研究区采样点位

Fig. 2 Locations of sampling sites in the study area

规的空白监控、标准样品仪器监控等手段外,还采取管理样监控、重复密码样监控、异常点复测等方法保证质量。

(1)酸解烃法

烃类气体在运移过程中往往受到生物和化学降解作用的改造。这些作用常常使浅表层沉积物发生蚀变,形成自生矿物,新生矿物中会包含大量的烃类气体。通过酸解烃方法将矿物中吸附包含的烃类气体物质释放出来,能够判断深部是否有水合物或者常规油气资源存在。本方法规定,试样在真空和一定的恒温条件下经盐酸分解,释放出来的气体经碱溶液吸收除去 CO₂,其余气体经碱液驱赶至量气管,记录脱出的气体体积,根据含量注入适量的脱出的气体,进行色谱测定 C₁—C₅ 烃类组分,用外标法进行定量计算。

(2)顶空间轻烃法

从油气藏垂直运移至近地表的轻烃类物质也可以被土壤颗粒表面所吸附,一般称之为弱吸附气。顶空间轻烃法就是分析该类烃类物质的一种油气化探

方法。其流程是,样品从野外取回后放置一定时间,待气液两相平衡后,用气相色谱仪分析上部空间气体中轻烃组分的含量。

(3)碳酸盐法

油气藏中的烃类组分运移至地表被氧化成 CO₂,它与土壤水和盐类进行作用后转化成碳酸盐。这种后生碳酸盐呈胶结物的形式存在于土壤的硅铝酸盐中或晶格间,稳定而不易被淋滤。它与土壤中原有碳酸盐的分解温度不同,主要在 500~600℃ 的温度区间易被分解。ΔC 指标间接地反映了油气藏的垂向运移作用,其在地表形成的异常与地下油气藏之间存在着内在联系,是常用的油气化探方法。

蚀变碳酸盐(ΔC):样品经处理后,放置于热释炉内进行分解。热分解温度为 500~600℃,在此温度区间释放出的 CO₂ 经载气带至红外气体分析仪中进行检测,即可指示样品中 ΔC 的含量。

碳酸盐:样品晾干粉碎后,准确称取一定的样品置于烧杯中,加入过量的稀盐酸使之充分反应,再以

一定浓度的碱液反滴定,中和过量的酸液,计算出与样品反应的酸量,并据此推算出样品中所含碳酸盐的含量,结果以碳酸钙含量报出。

(4)甲烷 C 同位素

油气藏中的烃类在垂向微运移过程中会发生明显的同位素分馏作用,而 $\delta^{12}\text{C}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 及其比值有着特定的变化规律。因此,通过研究近地表沉积物中气态烃 C 同位素的特征,可为识别和区分化探异常的性质,研究气态烃的成因类型及其与油气藏的内在联系提供重要信息。各类甲烷 C 同位素测量方法均是将制备好的烃类气体转化为二氧化碳和水,利用质谱法测定 C 同位素的组成。

2 结果与讨论

2.1 地球化学基本特征统计

对样品各指标数据进行统计分析。表 1 是木里试验区浅表层土壤地球化学指标特征值,研究发现①土壤酸解烃组分齐全,具有 $\text{C}_1>\text{C}_2>\text{C}_3>\text{C}_4>\text{C}_5$ 的含量特征;顶空间轻烃具有 $\text{C}_1>\text{C}_3>\text{C}_2$ 的含量特征, C_4 、 C_5 报出率太低未统计。②烃类组分含量表现为:化学吸附气(酸解烃) $>$ 弱吸附气(顶空间轻烃)。③与羌塘盆地数据对比,研究区各指标含量均较低。

2.2 因子分析

木里地区浅表层土壤各指标相关矩阵(表2)表明,土壤酸解烃指标间相关程度较高,相关系数最高值达 0.998,顶空间甲烷、丙烷、丙烯间呈显著正相关,相关系数也大于 0.526,反映烃类组分之间的组成特征和迁移形式的共性;碳酸盐与酸解烷烃指标间相关程度也较高,均大于 0.713,揭示二者之间存在共生关系和相互转化的特征。

表 3 为地球化学指标初始因子矩阵,各指标经因子分析获得 10 个因子,因子贡献累计百分数达 99.04%,前 4 个因子贡献为 82.70%。初始因子、旋转因子获得的结果一致。酸解烃和碳酸盐在第一因子(F1)获得较大载荷。顶空间轻烃在第二因子上载荷较大, ΔC 在第四、五因子载荷最大。

根据木里地区地球化学异常分布的特征,主要因子指示水合物的意义如下。

F1:主要由酸解烃和碳酸盐组成,该因子贡献率为 45.91%;酸解烃和碳酸盐从化学吸附烃的角度反映深部油气或天然气水合物。F2:由顶空间轻烃组成,该因子贡献率为 19.90%;该因子说明顶空间轻烃从物理吸附烃角度指示天然气水合物矿藏。F3:由酸解烯烃组成,因子贡献为 9.40%;研究表明,地表土壤烯烃主要是烃类氧化形成的,该指标反映了酸

表 1 木里试验区浅表层地球化学指标特征值
Table 1 Main characteristics of geochemical indicators in Muli near-surface test area

	指标	样品数	最大值	最小值	平均值	羌塘托纳木均值 ^[10]	羌塘龙尾湖均值 ^[10]
顶空间轻烃 / $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$	甲烷	50	3028.92	2.18	331.94		
	乙烷	50	0.18	0.00	0.05		
	乙烯	50	1.95	0.28	0.86		
	丙烷	50	1.11	0.01	0.29		
	丙烯	50	0.83	0.00	0.24		
酸解烃 / $\mu\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$	甲烷	50	416.54	1.39	30.74	791.15	2527
	乙烷	50	50.02	0.06	0.65	130.52	132.10
	乙烯	50	0.64	0.00	0.12		
	丙烷	50	19.10	0.03	0.91	57.36	49.54
	丙烯	50	0.67	0.00	0.17		
	正丁烷	50	6.73	0.00	0.35	18.98	16.69
	异丁烷	50	4.49	0.00	0.22	14.94	4.39
	正戊烷	50	2.38	0.00	0.13	6.46	5.87
	异戊烷	50	3.33	0.00	0.24	11.51	10.42
	蚀变碳酸盐/%	50	2.38	0.05	0.28		0.794
	碳酸盐/%	50	5.72	0.21	1.21	16.26	16.47

表 2 木里试验区浅表层各地球化学指标相关矩阵
Table 2 Correlation matrix of geochemical indicators in Muli near-surface test area

变 量	顶 空		间 轻		烃		酸 解 烃				Δ C		CaCO ₃			
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀		iC ₅ H ₁₂	nC ₅ H ₁₂	
顶	CH ₄	1.000														
空	C ₂ H ₆	-0.418	1.000													
间	C ₂ H ₄	-0.026	0.009	1.000												
轻	C ₃ H ₈	0.618	-0.269	0.468	1.000											
烃	C ₃ H ₆	0.526	-0.383	0.438	0.828	1.000										
酸 解 烃	CH ₄	0.031	-0.136	-0.148	-0.024	-0.002	1.000									
	C ₂ H ₆	-0.028	-0.099	-0.166	-0.088	-0.022	0.968	1.000								
	C ₂ H ₄	0.320	-0.111	0.049	0.173	0.142	-0.167	-0.161	1.000							
	C ₃ H ₈	-0.039	-0.111	-0.166	-0.097	-0.029	0.958	0.998	-0.143	1.000						
	C ₃ H ₆	0.489	-0.167	0.112	0.413	0.376	0.146	0.124	0.816	0.124	1.000					
	iC ₄ H ₁₀	-0.060	-0.105	-0.162	-0.134	-0.070	0.946	0.981	-0.165	0.985	0.097	1.000				
	nC ₄ H ₁₀	-0.056	-0.094	-0.164	-0.130	-0.055	0.931	0.981	-0.149	0.988	0.108	0.995	1.000			
	iC ₅ H ₁₂	-0.101	-0.021	-0.184	-0.217	-0.142	0.736	0.801	-0.152	0.815	0.031	0.887	0.892	1.000		
	nC ₅ H ₁₂	-0.078	-0.087	-0.208	-0.184	-0.114	0.823	0.885	-0.107	0.900	0.083	0.945	0.949	0.961	1.000	
	Δ C	-0.038	0.153	-0.014	0.059	-0.125	-0.060	-0.051	0.034	-0.044	0.041	-0.011	-0.001	0.145	0.137	1.000
CaCO ₃	-0.082	0.038	-0.114	-0.168	-0.105	0.779	0.802	-0.219	0.810	-0.021	0.814	0.822	0.713	0.767	-0.048	1.000

注 :n=50;r0.05(显著性检验临界值)=0.273

表 3 木里试验区地球化学指标初始因子矩阵

Table 3 Factor matrix of geochemical indicators in Muli near-surface test area

变 量		F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10
顶 空 间 轻 烃	CH ₄	-0.090	0.764	0.080	-0.268	0.309	0.325	0.278	-0.114	-0.174	-0.077
	C ₂ H ₆	-0.071	-0.504	0.149	0.542	-0.298	0.566	0.006	0.106	-0.050	-0.022
	C ₂ H ₄	-0.220	0.347	-0.456	0.559	-0.379	-0.308	0.170	-0.145	-0.140	-0.047
	C ₃ H ₈	-0.194	0.828	-0.324	0.223	0.128	0.186	-0.095	0.015	-0.016	0.244
	C ₃ H ₆	-0.124	0.817	-0.406	0.064	0.011	0.048	-0.094	0.259	0.213	-0.141
酸 解 烃	CH ₄	0.935	0.152	-0.067	-0.045	-0.046	0.075	-0.177	-0.166	-0.077	-0.011
	C ₂ H ₆	0.974	0.106	-0.042	-0.020	-0.061	0.044	-0.142	-0.060	-0.046	-0.033
	C ₂ H ₄	-0.194	0.510	0.748	0.044	-0.276	-0.153	0.041	0.008	0.068	0.090
	C ₃ H ₈	0.978	0.104	-0.028	-0.017	-0.060	0.015	-0.121	-0.048	-0.027	-0.008
	C ₃ H ₆	0.052	0.743	0.574	0.107	-0.221	0.015	-0.085	-0.014	0.001	-0.087
	iC ₄ H ₁₀	0.993	0.066	-0.019	0.009	-0.025	-0.028	-0.032	0.012	-0.060	0.003
	nC ₄ H ₁₀	0.993	0.074	-0.007	0.023	-0.025	-0.019	-0.021	0.032	-0.030	-0.007
	iC ₅ H ₁₂	0.898	-0.043	0.075	0.127	0.116	-0.098	0.227	0.280	-0.069	0.023
	nC ₅ H ₁₂	0.952	0.018	0.091	0.086	0.103	-0.104	0.114	0.168	-0.013	0.047
△C		0.009	-0.063	0.281	0.650	0.676	-0.103	-0.078	-0.118	0.058	-0.048
CaCO ₃		0.853	-0.039	-0.094	0.043	-0.104	0.142	0.244	-0.224	0.343	0.027
累计因子贡献		45.91	65.81	75.21	82.70	88.77	92.78	94.84	96.83	98.34	99.04

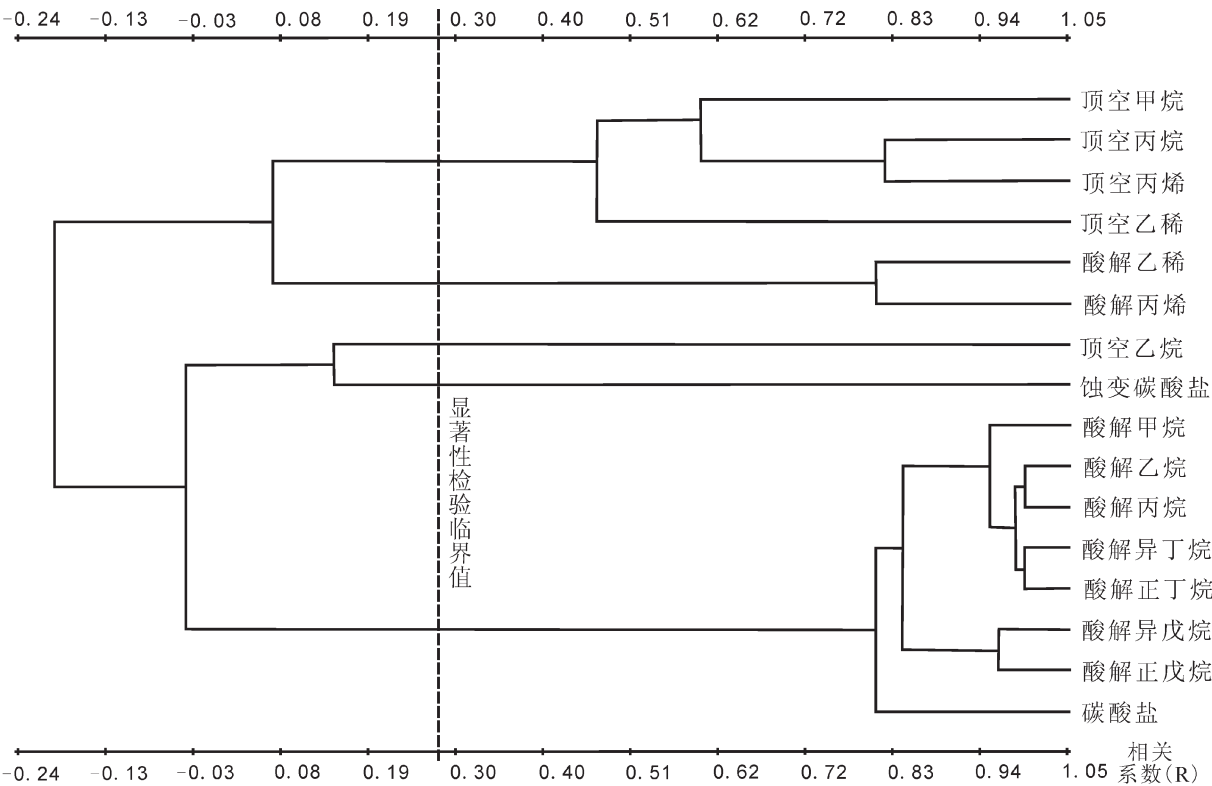


图 3 木里地区浅表层各指标聚类分析谱系图

Fig. 3 Cluster phenogram of geochemical indicators in Muli near-surface test area

解烃近地表微生物氧化的地球化学过程。F4:由顶空间乙烷、乙稀和 ΔC 组成,因子贡献为 6.07%。F5:主要为 ΔC ,因子贡献为 4.01%,可能反映了试验区深部水合物中烃类组分的垂向运移特征。

2.3 聚类分析

聚类分析是利用一定数学方法将变量归并为若干点群,使得每个点群内的所有个体之间具有较密切的关系。图 3 给出 R 型聚类分析的结果。

按相关系数 0.273 的相似性水平,将变量分为 3 个群体,顶空间轻烃(CH_4 、 C_2H_4 、 C_3H_8 、 C_3H_6)为一组;酸解烷烃(CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_3H_6 、 iC_4H_{10} 、 nC_4H_{10} 、 iC_5H_{12} 、 nC_5H_{12})和碳酸盐为一组;酸解乙稀和丙烯为一组。揭示木里地区水合物赋存区地表化探指标的分类地球化学特征。烯烃与烷烃分离,反映烃类组分在地表受到微生物氧化作用。

2.4 烃类气体成因分析

根据形成机制的不同,形成水合物的烃类气体可分为两大类:热降解成因和微生物成因,少数地区的水合物中烃类气体同时包括上述 2 种成因。

采自 DK-1 井的 2 个水合物样品气体 C 同位

素分析结果, $\delta^{13}C_1$ 值分别为 -39.5‰ 和 -50.5‰ ,显示出明显的深部热解气的特征(图 4),基本排除了浅部微生物气的可能性。

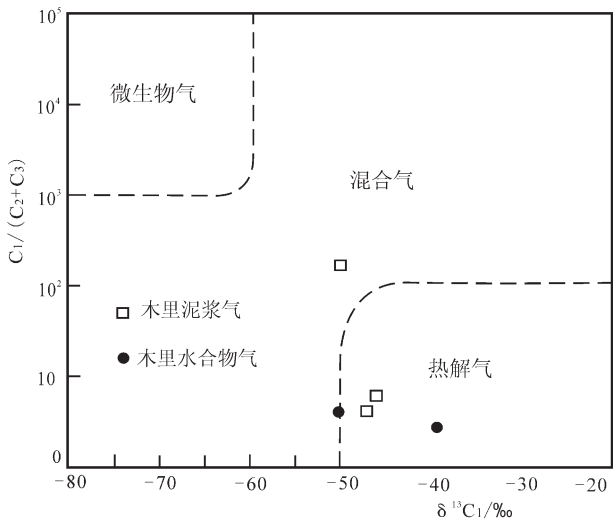


图 4 木里地区天然气水合物实物样品 $C_1/(C_2+C_3)-\delta^{13}C_1$ 图^[8]

Fig. 4 Relationship between carbon isotope composition ($\delta^{13}C_1$) and ratios of $C_1/(C_2+C_3)$ in gas hydrates from Muli permafrost

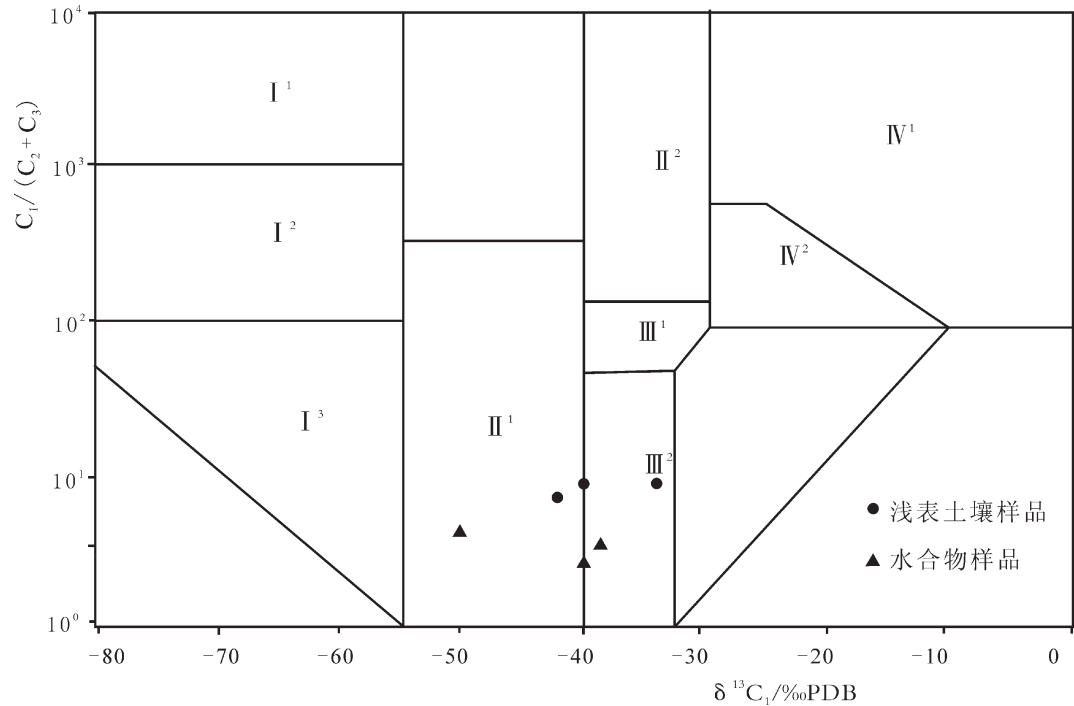


图 5 木里地区天然气水合物和地表化探异常 $C_1/(C_2+C_3)-\delta^{13}C_1$ 相关图(据参考文献[12]修改)

Fig. 5 Relationship between carbon isotope composition ($\delta^{13}C_1$) and ratios of $C_1/(C_2+C_3)$ in gas hydrates and near-surface soil from Muli permafrost
I¹—生物气; I²—生物气和亚生物气; I³—亚生物气; II¹—原油伴生气; II²—油型裂解气和煤成气; III¹—油型裂解气和煤成气; III²—凝析油伴生气和煤型气; IV¹—无机气; IV²—无机气和煤成气

在生命活动过程中,生物地球化学作用对甲烷的生成具有很强的倾向性和强烈的 C 同位素生物分馏作用,造成生物成因的烃类气体具有较高的甲烷组成和较低的 $\delta^{13}\text{C}$ 值;而热成因烃类气体的组成与其有明显的差异,C 同位素分馏作用与沉积有机质接近。因此,应用水合物气体的 $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 值和甲烷的 C 同位素组成 $\delta^{13}\text{C}$ 可以有效地区分其成因。

图 5 为木里水合物和浅表层土壤烃类 $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)-\delta^{13}\text{C}_1$ 图。结果表明,浅表层土壤烃类气体为原油伴生气、凝析油伴生气和煤型气,与水合物烃类气体为同源成因。

资料表明,木里煤田侏罗纪煤系曾产出相当数量的烃类气体。但是目前保存在煤层中的煤层气总量偏低,在地质历史中大量逸出的甲烷气体可能会在冻土带中富集,成为天然气水合物的主要气体来源。木里坳陷发育石炭系暗色泥(灰)岩、下二叠统暗色灰岩、上三叠统暗色泥岩、侏罗系暗色泥页岩等数套烃源岩,烃源岩质量较好,处于成熟—过成熟阶段,具有良好的生油生气潜力^[11]。以上结果证实木里地区具有煤型气和原油伴生气的气源条件。

3 结 语

水合物发现区浅表顶空气和土壤中均检出甲烷和重烃组分,各指标间具有很好的相关关系,而且研究表明地表烃类来源主要为深部热解成因,与水合物为同源成因。

致谢: 野外工作中得到中国地质科学院矿产资源研究所祝有海研究员的指导,审稿专家对文稿提出了许多有益的修改意见,在此表示衷心的感谢。

参考文献

[1]Kvenvolden K A. review of the geochemistry of methane in natural gas hydrate[J]. Org. Geochem.,1995,23(11/12):997-1008

[2]Sloan E D. Clathrate hydrates of natural gases(2nd edition)[M]. New York:Marcel Dekker, 1998:730.

[3]Chartes Paul. Alantic gas hydrates targes of Ocean Drilling Program leg[J]. Oil & Gas Journal, 1995,93(42):116-119.

[4]Collett T S, Dallimore S R. Hydrocarbon gases associated with permafrost in the Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada [J]. Applied Geochemistry, 1999, 14: 607-620.

[5]卢振权,吴必豪,饶竹,等.青藏铁路沿线多年冻土区天然气水合物的地质、地球化学异常[J].地质通报, 2007, 26(8): 1029-1040.

[6]吴自成,吕新彪,王造成.青藏高原多年冻土区天然气水合物的形成及地球化学勘查[J].地质科技情报, 2006, 25(4):9-14.

[7]付少英.海底沉积物中不同形式烃类气体的地球化学意义[J].地学前缘, 2005, 12(3): 253-257.

[8]祝有海,张永勤,文怀军,等.青海祁连山冻土区发现天然气水合物[J].地质学报,2009,83(11):1761-1770.

[9]卢振权,祝有海,张永勤,等.青海省祁连山冻土区天然气水合物基本地质特征[J].矿床地质,2010,29(1):185-188.

[10]孙忠军,杨少平,张学君,等.油气资源潜力浅表地球化学评价[J].地质通报,2006,25(9):1184-1188.

[11]曹代勇,刘天绩,王丹,等.青海木里地区天然气水合物形成条件分析[J].中国煤炭地质, 2009, 21(9):3-6.

[12]戴金星,裴锡古,戚厚发,等.中国天然气地质学:卷一[M].北京:石油工业出版社,1992:65-75.