

天然热释光技术在南海东部表层沉积物 油气潜力勘查中的应用

卢冰¹, 张富元¹, 章伟艳¹, 潘建明¹, 金海燕¹, 吴必豪²

(1 国家海洋局 海底科学重点实验室, 国家海洋局 第二海洋研究所, 杭州 310012;

2 中国地质科学院 矿床资源研究所, 北京 100037)

摘要:应用热释光技术对南海东部海域(13.00°~22.00°N, 117.00°~119°30'E)42个站位的表层沉积物样品进行分析测量, 结合气烃组合指标 $C_1/(C_2+C_3)$ 及甲烷碳同位素判别地表气烃的成因类型, 并有效指示了海底深部油气藏散失引起的放射性异常, 研究还发现热释光在不同沉积粒径中的测试剂量不同, 结果为黏土质粉砂大于砂质粉砂; 热释光也与部分化学元素含量有关, 与稀土金属 Nb、金属元素 Zr 呈显著正相关, 与微量元素 S、Ba 呈负相关; 天然热释光还与不同区块的沉积物酸解气烃甲烷、丙烷、异丁烷呈强烈正相关。数理统计分析结果表明沉积物的热释光和气烃的异常值完全吻合。

关键词:热释光; 气烃; 甲烷; 化学元素; 异常值; 南海东部

中图分类号:P632

文献标识码:A

文章编号:0256-1492(2005)03-0103-10

沉积物天然热释光测量是一种累积的间接油气勘查新方法。1953 年美国威斯康星大学的 Daniels 等首次将热释光(Thermoluminescence, 简称 TL)成功应用于核武器爆炸后的辐射剂量测定^[1]; 20 世纪 70 年代开始采用单矿物样品的天然热释光方法, 尝试寻找热液多金属和放射性矿床^[2-3]; 80 年代中期至 90 年代, 应用热释光间接探测陆地油气藏^[4-5]; 近年又发展到直接应用高灵敏度的热释光测量装置来测量沉积物中天然矿物的热释光强度, 寻找环境辐射异常区进行油气勘探, 国内已有十余个油田获得成功^[6-8]。

本文研究区位于南海东部海域, 水深 1 250~4 185 m, 面积约 $30 \times 10^4 \text{ km}^2$, 区内有陆架、陆坡和深海盆地, 海底地形复杂。研究区西南部与东沙群岛、中沙群岛和南沙群岛相接, 东邻菲律宾群岛, 北连巴士海峡和台湾海峡, 由于这两个海峡是印度洋经南海进入太平洋和东海的必经要道, 地理位置十分重要。从构造角度看, 南海沉积盆地类型多样, 既有拉张裂谷型和挤压型盆地, 又有剪切型和碎裂陆地上的沉降盆地。大量研究表明, 南海沉积盆地具备多种适宜于油气生聚的地质环境, 在大部分陆源沉积盆地中均已发现油气藏^[9]。因此, 对南海东部

开展综合油气勘查研究具有深远的学术价值和潜在的经济效益。

本文应用南海东部表层沉积物中热释光信号勘查油气潜力, 联合应用气烃直接指标甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷、总烃、组合指标 $C_1/(C_2+C_3)$ 和温度系数 W_n 、平衡系数 B_n 、特征系数 C 、干燥系数等有效参数, 同时结合化学元素以及蚀变碳酸盐(ΔC)等诸多技术指标来讨论其环境影响因素, 并应用稳健统计方法对热释光、甲烷组分进行异常下限值和异常率的计算确定。

1 样品采集与实验方法

1998 年 6—9 月南海东部海域海洋地质地球物理调查期间, 在 13.00°~22.00°N、117.00°~119°30'E 海域内用大洋 50 型抓斗采集了 42 个表层沉积物样, 实验方法如下:

(1) 热释光: 每个样品制成 3 个平行样, 烘箱烘干, 粒度 $< 0.2 \text{ mm}$, 厚度为 8.65 mg/cm^2 , 共测 3 次, 每次测量时分别记录其主峰温区间、极值和均值。每次读数为主峰温区间的面积积分, 求其均值, 再对每次均值求平均值, 得到样品值。热释光仪为英国 7185 型, 条件: 预抽真空 $< 6 \text{ 托}$, 高纯氮(99.99%), 载气 3 mL/min , 温度 $50 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 。

(2) 酸解烃: 沉积物自然晾干, 粉碎至 0.45 mm 以下, 称取 50.0 g 沉积物试样加入烧瓶中; 然后抽

基金项目:国家重点基础研究发展规划项目(G2000078500); 国家专项(DY105-01-01-5)

作者简介:卢冰(1950—), 女, 研究员, 从事有机地球化学研究, E-mail: lubing@sio.zj.edu.cn

收稿日期:2004-12-09; **改回日期:**2005-01-06. 周立君编辑

真空至压力为 -0.099 MPa ,真空度在 15 min 内降低量不超过 0.001 MPa ;将烧瓶置于 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右的水浴中,缓慢加入 15% 的稀盐酸进行酸解,直至不再产生气泡为止;经过碱液吸收 CO_2 后,用微量注射器插入到容量瓶中抽取一定量气体,用排挤饱和盐水集气法把气体收集到带有塑料塞的玻璃瓶内;在 24 h 内进行气相色谱分析,气相色谱仪为 P E AotcSystem。

(3) 蚀变碳酸盐(ΔC):样品自然凉干,研磨至 100 目 ,称取 2 g 样品放入石英盘中,在 $(500\pm 10)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的管式氧化炉内以 40 mL/min 的流量连续通氧气 60 min ,进行加热氧化以去掉有机质和低温碳酸钙;再称取其中 50 mg 已氧化的样品放入石英盘内,置于温度 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的多通管式炉的石英管内以 30 mL/min 流量通氧气,加热分解 60 min ,分解出的 CO_2 用冷阱捕获;按设定色谱条件使其于稳定工作状态,使 CO_2 气体进入色谱仪中被检测。

(4) 化学元素:常量、稀土和重金属元素均按《海洋调查规范》(GB/T13909-92)采用平行样分析,其结果均在允许的绝对误差范围内。

(5) 沉积物粒度:采用英国马尔文 MAM 5005 型激光粒度分析仪分析。

热释光、酸解烃、蚀变碳酸盐实验在中国地质科学院油气地球化学勘察中心实验室进行;化学元素和沉积物粒径分析在国家海洋局海底科学重点实验室进行。

2 结果与讨论

2.1 热释光油气勘查机理

热释光是一种特殊的发光现象,它与核辐射剂量密切相关,其发光机理普遍采用固体能带理论来解释^[10]。普遍认为油气田上方近地表非地震物化探测异常产生的根源是烃类微渗漏,放射性元素铀分布与油气富集有一定成因联系,在天然条件下,铀有两种价态:即 U^{6+} 和 U^{4+} ,6价态的铀离子被还原为4价态的铀离子沉淀下来。这是因为丰富的有机质正好为上述还原反应创造了条件^[11]。地表放射性元素分布的局部异常,实际上揭示了地下深部油气藏的分布形态,因此,利用热释光异常可间接找出油气藏。

海洋沉积物中热释光异常的形成经历了长期而复杂的过程,同一层位的物质在物源、沉积时间上基本一致。其主要形成过程是海洋沉积物在搬运途中

经过一系列的风化、磨擦、阳光暴晒等作用,原有晶体中所含热释光信息衰退,保存了很少一部分残存剂量,当这些磷光体重新沉积下来之后,它们又在新环境中继续积累;另一方面,海洋自生的碳酸盐和硫酸盐矿物是有效的磷光体^[12]。南海海底颗粒物质存在横向运动,岩源物质的原生矿物和黏土矿物主要来自南海周围的亚洲大陆,部分通过台湾海峡和巴士海峡,从东海和太平洋进入南海。南海东部海域碎屑矿物研究表明,石英、长石、闪石等典型的陆源碎屑矿物占 90% 以上,它们主要来源于中国大陆。海洋沉积物经过搬运、分异或分散、沉积等过程后,大部分结晶矿物中原来积存的热释光贮能已基本归一。若不考虑其他因素的影响,表层沉积物样品内的热释光水平用 I_0 来表示; $I_N = I_0 + I_D$,此公式说明 I_N 的变化可以直接通过 I_D 来反映。沉积物天然热释光的形成史就是样品所经历的天然放射性辐射史,它与3个参数有关,即辐射剂量、沉积时间与温度,随着时间的积累,接受辐射剂量的增加,被陷阱俘获的电子空穴也相应增加。在线性剂量范围内,热释光强度与辐射剂量成正比,热释光的光释放可用发光趋向来描述,高温发光峰对应能量较高的深陷阱,低温发光峰对应能量较低的陷阱,而陷阱越深,热释光在常温下越稳定^[6]。

2.2 沉积物中热释光辐射剂量与影响因素

图1为南海表层沉积物中热释光剂量与酸解气烃甲烷、总烃和蚀变碳酸盐含量平面分布示意图,根据调查区表层沉积物中热释光剂量、气烃测量值和含量分布可划分为3个区块,台南—东沙海域沉积物中热释光剂量和气烃主要组分 CH_4 分别为 $2\,474\sim 31\,752$ 光计数/s、 $(47.0\sim 393.0)\times 10^{-9}$;中沙海区中部各为 $1\,493\sim 12\,545$ 光计数/s、 $(24.6\sim 243.0)\times 10^{-9}$;马尼拉海沟和龟良岛以西海区中部各为 $108\sim 4\,153$ 光计数/s(除272S站外)、 $(7.2\sim 117.0)\times 10^{-9}$; ΔC 测量值较低,集中在 $1.72\%\sim 5.00\%$ 之间,平均为 3.5% 。从图1可见,台南—东沙海域沉积物中热释光剂量存在明显异常,其热释光剂量大多超过 $3\,000$ 光计数/s,而热释光异常区域与酸解 CH_4 异常区相当吻合,该区 CH_4 常常大于 200×10^{-9} 。酸解甲烷及其同系物与乙烷、甲烷与丙烷、乙烷与丙烷相关程度较高,相关系数分别为 0.84 、 0.81 和 0.96 ,甲烷与重烃系列相关程度一般^[13]。热释光剂量与气烃有较好的相似性,沉积物中 ΔC 与热释光无相关性。研究还表明沉积物中热释光与沉积环境、沉积物类型、粒径以及金属元素含

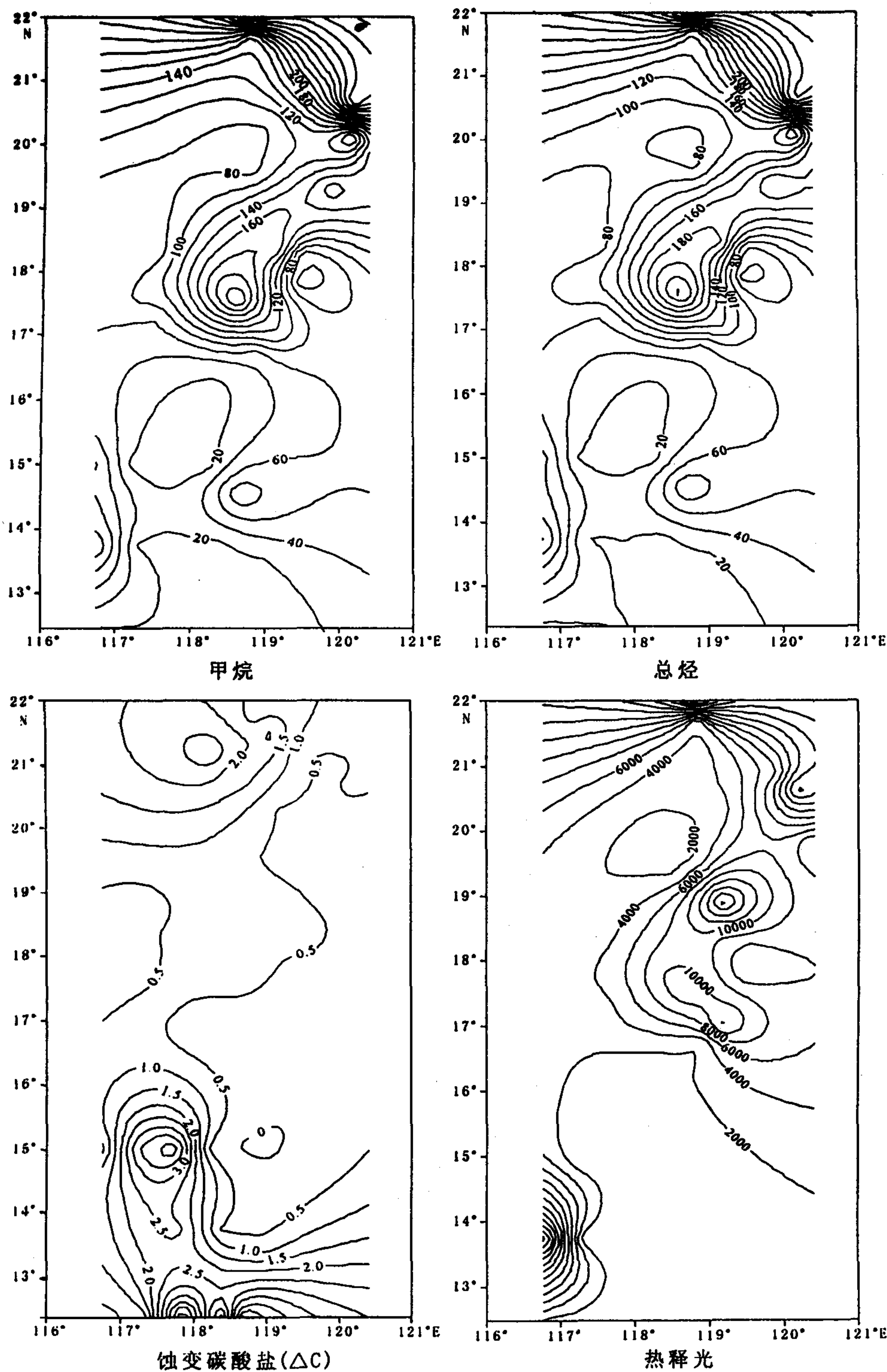


图 1 南海东部海域热释光剂量、CH₄、总烃、蚀变碳酸盐含量平面分布

Fig. 1 The distribution of TL, CH₄, ΣHC, and ΔC content in the east of the South China Sea

量有很大的关系。

(1) 热释光与沉积物类型及粒度的关系

表 1 显示热释光剂量与水深无明显关系,却与沉积类型有关,南海东部海域的砂质粉砂和黏土质粉砂中的热释光平均值分别为 406.86 和 6 464.90

光计数/s,测量值为黏土质粉砂大于砂质粉砂,从中可以看出热释光的赋存规律,沉积物粒度愈小,热释光平均值愈大,说明细的物质容易吸附 U、Th、K 则和物源有关。

(2) 热释光与部分化学元素的关系

表 2 是沉积物中常量元素 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 TiO_2 和 MnO 的含量分布,其中天然热释光与 Al_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 、 TiO_2 和 MnO 的相关系数(r)分别为 0.327、-0.429、0.546、-0.410 和 -0.337;常量元素 Al_2O_3 、 K_2O 与沉积物中热释光呈正相关性; Na_2O 、 TiO_2 和 MnO 呈负相关性;分析样品数为 33 个。

表 1 南海东部海域不同岩性的热释光剂量统计结果
Table 1 Statistics of TL values of different lithologies in the east of the South China Sea

沉积物 类型	样品数 /个	热释光平均值 /(光计数/s)	热释光离差 /(光计数/s)
砂质粉砂	7	406.86	188.50
黏土质粉砂	39	6 464.90	7 074.90

沉积物中部分稀土和重金属元素相当于发光晶体,是热释光的猝灭剂。当金属元素含量较低时,以杂质猝灭为主;当含量较高时,以浓度猝灭为主。猝灭的结果是使样品的发光温度急剧降低。南海东部海域沉积物中稀土金属、重金属元素含量与热释光剂量值的相关性研究表明,并不是所有的稀土和重金属元素都能产生猝灭效应。图 2 为部分化学元素与 TL 的相关散点图,其中稀土金属 Nb、金属元素 Zr 与热释光剂量呈显著正相关,表明它们对热释光不产生猝灭效应;而微量元素 S、Ba 与热释光呈负相关性,它们对热释光的猝灭作用较强。

(3) 热释光与气烃和蚀变碳酸盐的关系

本次研究将天然热释光技术与酸解烃化学勘探法相结合,研究显示沉积物中天然热释光与酸解气烃甲烷、乙烷、丙烷呈显著正相关,但不同区块的相关程度还是有较大差异。在南海东部海域的中部($n=16$),热释光与甲烷相关系数 $r=0.77$,与乙烷 $r=0.55$,与丙烷 $r=0.89$;在南海东部海域的南部($n=15$),热释光与烃类气体相关系数 $r=0.73$,与乙烷 $r=0.72$,与丙烷 $r=0.88$,与异丁烷 $r=0.88$ 。从热释光、甲烷和乙烷在沉积物中的富集情况看,热释光的累积趋势是细粒沉积物大于粗粒沉积物,黏土质粉砂大于砂质粉砂;而气烃组分甲烷和乙烷的富集趋势也是黏土质粉砂大于砂质粉砂,可见二者在相同沉积类型中的富集规律相同,表明它们在空间上表现出较强的正相关,二者的形成机理有同源性。

蚀变碳酸盐(ΔC)则为单独的技术指标。一般

认为,烃类垂向迁移的结果在地表基本上可归结为 CO_2 蚀变和 H_2S 蚀变。 CO_2 蚀变是垂向渗漏的气烃受细菌分解,被氧化生成 CO_2 ,在水的作用下形成各种生物碳酸岩,产生一部分结晶矿物。从表 1 和图 1(c)可见南海东部海域沉积物中 ΔC 测量值较低,集中在 1.72%~5.00%之间,平均值为 3.5%,与沉积物中热释光剂量关系不是很大。

2.3 气烃成因类型与属性

2.3.1 气烃成因类型

高对比度的烃类异常和其组合指标(即比值法)是油气化探的重要指标,可以追踪和指示油气潜力^[14]。南海东部海域 42 个站位表层沉积物中气烃各组分含量变化见表 3。气烃主要成分为甲烷,含少量重烃,各组分的含量: CH_4 为 76.0%~99.0%, C_2H_6 为 1.0%~20.8%, C_3H_8 为 0.2%~3.0%, $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 为 0.1%~5.3%, $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 为 0.2%~0.6%, $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 的比值大多小于 33。

根据 Bernard、Faber 和 Stahl 等研究表明^[15-19],海洋沉积物中细菌成因气的一般特征是具有高的 C_1 浓度,同系物乙烷和丙烷仅以痕量伴生, $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 的比值大于 1 000,甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 小于 -50‰,这类气体一般在典型的还原缺氧环境中产生;热解成因气具有广泛多变的 C_1 、 C_2 组成, $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 的比值小于 33, $\delta^{13}\text{C}_1$ 大于 -50‰,甲烷是热成因气的重要组分,一般大于 95%。在南海东部表层沉积物气烃中甲烷占主要成分,本次研究的台南—东沙海域表层沉积物的 $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 比值为 14.6~32.7(88 站为 47.3);中沙海区中部为 12.4~103.3;马尼拉海沟和龟良岛以西海区中部为 6.0~26.5(253 站为 51.3),绝大多数站位该比值在热解成因气范围之内。同时结合 ODP184 航次资料^[20],东沙海域附近 6 个钻探岩心所有样品罐顶气的主要成分均为甲烷,大部分未测到乙烷和丙烷,干燥系数为 98.93%~99.87%,甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 值较大,为 -23.97‰~-37.76‰。对照郑建禄(1994)在东沙群岛东侧区块 8 号、9 号站位表层沉积物的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值各为 -35.24‰、-44.29‰,8 号、9 号两站位均落在本次研究区域的台南—东沙海域,据以上可判定该区主要以热解成因气为主,调查区域其他区块大部分也以热解成因气为主;若是微生物成因气, $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 比值应大于 1 000。南海陆坡宽广,沉积物厚度大,有机质丰富,南海周边油气田分布广泛,是烃类物质来源丰富的最好证明。

表 2 南海东部海域热释光剂量、甲烷、蚀变碳酸盐 and 化学元素含量 (n=42)

Table 2 Content of thermoluminescence, CH₄, ΔC and chemical element values in the east of the South China Sea

站号	水深 /m	热释光 / (光计数/s)	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	Ni	V	Sr	Ba	Zn	S	Ce	Cr	Cu	Co	Nb	Zr	Rb	CH ₄	蚀变碳酸盐 ΔC/%
3	1 250	31 752	14.6	6.4	2.9	3.0	2.6	3.1	0.7	0.1	36.4	112.4	153.2	464.4	96.6	339.9	83.6	98.0	25.0	12.7	22.0	197.9	143.1	393	1.43
7	1 900	5 062	15.0	6.5	2.4	2.9	2.9	2.9	0.8	0.9	35.4	128.3	184.7	714.9	105.4	474.9	111.4	95.0	35.4	21.9	16.6	153.4	128.7	159	1.32
20	2 700	6 091	13.9	5.8	2.4	3.5	3.2	2.6	0.7	0.8	40.1	119.3	203.8	618.5	96.6	461.8	88.3	91.9	40.1	24.6	14.0	158.2	114.0	175	2.12
28	2 000	5 038	8.5	2.7	1.4	25.2	2.1	1.8	0.4	0.1	13.1	58.6	524.8	151.6	55.4	538.4	2.6	59.1	22.8	13.5	9.2	108.8	58.8	132	2.88
32	2 500	8 430																						243	0.59
40	1 600	3 302	13.9	5.9	2.5	5.5	3.6	2.7	0.7	1.1	53.1	123.1	257.8	727.5	105.1	557.9	91.3	79.4	46.1	20.7	13.4	134.9	109.4	112	1.80
44	3 400	9 537	15.7	6.9	2.4	1.1	3.0	3.0	0.8	0.2	42.9	132.8	115.3	593.5	103.6	417.0	91.0	87.0	32.8	20.0	18.3	172.5	141.3	268	0.42
51	2 500	3 747	13.9	5.9	2.5	6.2	3.4	2.7	0.7	0.4	48.3	118.9	275.8	632.8	109.3	527.2	67.6	75.9	50.4	21.0	13.7	131.3	108.0	102	1.44
55	3 600	20 826	15.1	6.4	2.3	1.3	2.6	2.9	0.3	0.1	35.4	122.1	112.9	473.6	97.3	318.6	101.2	83.4	30.4	19.4	18.2	226.7	131.7	359	0.57
61	2 800	2 517	14.4	6.4	2.7	4.4	3.6	2.6	0.7	0.8	39.4	117.3	159.0	712.1	99.7	514.8	76.7	89.0	40.3	19.8	16.4	188.5	110.3	84.9	0.55
73	7 300	10 745	15.9	7.2	2.5	0.9	2.5	3.0	0.9	0.4	41.9	132.1	112.2	374.3	109.3	432.2	133.7	94.9	38.2	31.2	16.9	165.2	133.5	49.7	0.31
84	3 800	3 702	15.2	8.0	3.2	2.1	4.0	2.0	0.8	0.7	48.5	152.9	160.8	487.5	110.6	579.1	91.3	90.3	65.8	34.5	8.3	114.5	75.6	168	0.36
88	3 298	2 400	14.7	7.0	2.8	2.0	4.4	2.5	0.7	1.8	66.1	143.2	165.9	726.8	124.6	580.5	110.9	87.8	68.9	27.4	11.5	116.6	102.1	75.7	0.52
94	3 593	2 474	15.1	7.4	2.8	1.6	3.8	2.6	0.7	0.5	63.8	141.1	144.0	822.9	126.5	697.3	111.9	90.9	72.8	65.5	12.8	122.6	110.9	99.3	0.71
98	3 500	8 915																						193	0.44
103	3 930	18 943	14.7	6.4	2.5	1.3	3.0	2.7	0.8	0.1	40.5	124.8	124.6	652.5	123.6	308.5	102.6	96.8	51.9	20.2	15.7	209.2	122.4	167	0.56
117	4 156	7 968																						177	0.50
118	2 500	5 836																						47.0	0.56
126	3 923	9 824	15.1	6.5	2.6	1.6	2.5	3.0	0.8	0.2	40.0	121.4	126.3	555.6	104.8	472.9	97.0	90.5	30.9	20.0	18.1	169.3	139.7	200	0.72
130	3 175	4 474																						32.7	0.45
145	130	12 545	10.5	4.7	2.2	8.5	4.8	1.74	0.53	0.6	78.7	98.2	526.2	1 034.6	95.0	968.8	54.1	89.4	87.0	27.1	8.7	128.9	67.1	117	0.30
146	3 980	2 617	14.8	6.6	2.8	1.37	4.5	2.5	0.7	1.4	47.5	116.6	147.3	816.5	99.2	523.4	81.5	96.2	48.0	19.7	17.3	185.2	109.9	46.9	0.22
149	4 185	2 072																						24.6	0.28
152	3 770	1 493	13.5	6.1	3.0	2.0	3.5	2.0	0.6	1.6	181.0	117.0	238.1	1 238.1	149.8	813.4	128.3	74.6	104.3	39.5	9.8	112.6	76.4	62.8	0.30
157	3 755	2 153	15.6	6.7	2.8	1.1	4.2	2.9	0.7	0.8	68.3	130.3	129.4	944.7	124.4	738.2	116.1	87.9	76.0	38.7	14.6	126.4	121.2	66.2	0.50
165	3 880	3 122	14.4	6.6	2.7	1.2	4.2	2.6	0.7	1.9	83.6	128.2	135.4	1 013.0	127.6	811.6	125.0	84.5	72.4	36.9	14.1	122.3	113.3	83.0	0.31
176	3 974	3 539	14.2	6.5	2.7	1.1	4.3	2.6	0.7	2.7	49.8	117.5	142.9	780.2	101.1	529.6	88.9	85.4	43.8	21.0	16.2	188.7	111.4	62.0	0.96
180	3 977	3 045	14.4	6.6	2.7	1.1	4.5	2.6	0.7	2.0	135.9	138.7	138.1	1 054.9	148.7	778.8	137.6	90.2	93.0	35.1	12.4	122.9	113.9	65.6	0.24
185	4 066	3 744	14.7	6.8	2.8	1.1	3.9	2.6	0.7	0.6	74.0	133.7	141.9	1 059.7	138.5	697.0	159.6	87.3	85.5	33.0	15.1	129.1	118.5	24.0	0.23
198	4 064	1 849	13.8	6.2	3.2	1.9	4.8	2.0	0.6	1.0	100.6	115.7	226.1	786.7	104.6	597.5	110.6	85.6	87.6	35.5	9.6	111.4	77.1	9.5	4.35
232	2 930	318																						12.5	0.15
234	3 600	679																						13.2	3.48
230	3 560	397																						97.5	0.28
253	3 975	788	13.5	6.3	2.9	2.4	5.9	2.1	0.7	1.9	133.8	115.0	233.7	1 091.1	121.3	788.2	118.1	72.7	105.4	31.6	7.8	112.1	75.1	117	1.27
272	4 261	25 284	14.6	6.1	2.8	2.5	3.8	2.8	0.7	0.6	67.5	120.5	165.3	576.4	118.5	678.3	105.3	103.0	45.0	22.7	16.3	141.2	138.8	18.3	2.29
274	4 131	731	11.4	5.3	2.3	6.4	5.5	1.8	0.6	0.2	51.3	103.9	440.8	1 196.3	90.8	897.9	96.7	72.2	83.1	30.8	8.8	125.5	69.2	17.3	2.58
276	4 078	661	14.9	8.0	5.2	2.2	2.7	1.7	0.8	0.1	86.7	154.5	179.8	257.1	95.2	505.5	72.8	139.5	49.0	24.8	10.3	123.4	67.1	13.1	0.45
278	3 881	503	11.7	5.7	2.6	4.1	5.7	1.9	0.6	0.9	81.7	118.3	277.2	1 264.4	104.2	941.3	126.3	71.1	91.7	56.9	9.0	113.6	73.1	17.4	0.69
318	3 424	419	8.2	2.8	1.5	20.2	3.5	1.5	0.4	0.5	82.3	60.6	663.6	1 284.0	74.2	870.4	42.2	65.9	71.3	26.4	7.9	109.3	53.1	17.9	5.61
321	1 725	108	6.24	1.8	1.2	30.1	3.1	1.0	0.3	0.2	32.5	48.7	801.2	1 158.7	46.7	1 056.6	0.9	38.9	36.0	24.8	7.0	98.9	34.8	7.2	5.12
316	3 838	370	10.3	4.2	1.8	9.8	4.9	1.9	0.5	2.3	155.6	89.7	399.0	1 382.2	115.6	971.6	107.3	56.5	92.4	47.0	8.7	108.7	65.9	18.3	1.15
314	3 968	421	11.9	5.2	2.3	2.8	6.3	2.0	0.6	0.7	133.3	116.6	270.4	1 812.8	115.3	1 103.0	123.7	71.8	126.3	43.6	9.7	111.6	84.1	15.9	0.59

注:常量元素 Al₂O₃—MnO 单位为%,微量元素 Ni—Rb 为 10⁻⁶,CH₄ 为 10⁻³。

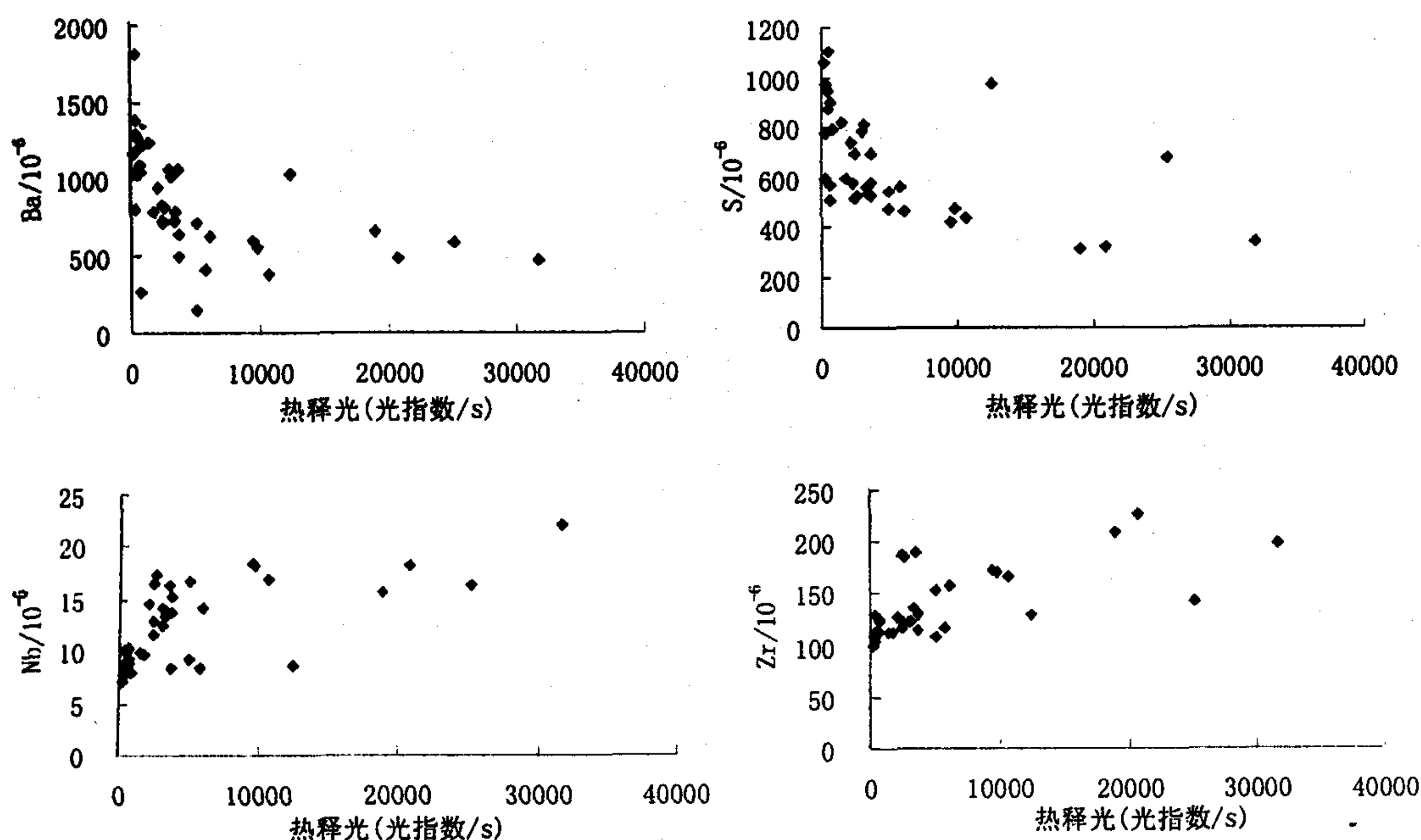


图2 热释光剂量与化学元素含量的相关散点图

Fig. 2 Scatter of thermoluminescence values and chemical element contents

2.3.2 气烃属性判别

应用气烃组合指标温度系数 $W_n = (C_2 + C_3 + C_4 + C_5) / (C_1 + C_2 + C_3 + C_4 + C_5) \times 100$ 、平衡系数 $B_n = (C_1 + C_2) / (C_3 + C_4 + C_5) \times 100$ 、特征系数 $C_n = (C_4 + C_5) / C_3 \times 100$ 、干燥系数 $C_1 / (C_1 + C_2 + C_3 + C_4 + C_5)$ 等有效参数来判断气烃的属性^[21-22]。各类气体属性判别标准见表4, 温度系数是指重烃与总烃之比, 此比值越大, 表明沉积物中有机质向石油方面演化程度越高; 平衡系数是在浅层形成乙烷的可能性, C_3 和 C_4 在浅层形成乙烷可能性较小, 或者形成的量不高, 但深部气源的浓度较高, 有利于气体扩散运移, 成为指示油气聚集的良好指标; 特征系数反映油气化探异常性质。烃类属性判别是确定油气性质的重要依据。台南—东沙海域表层沉积物的温度系数 W_n 为 2.2~7.1; 该区域的平衡系数 B_n 均大于温度系数 W_n ; 特征系数 C_n 为 0.3~2.4; 干燥系数为 93%~98%。对照表4 综合分析, 台南—东沙海域的烃性质各项参数在油型气和天然气属性范围, 天然气与油气有一定的生成联系。ODP184 航次调查中, 吴必豪和日本科学家联合在实验室得出台西南—东沙气烃异常区 1144、1146 站位顶空气甲烷含量和孔隙水氯离子异常的钻孔深度与 BSR 埋深基本相符^[15], 表明在台西南—东沙异常区有天然气水合物存在的可能。

2.4 热释光在油气勘查中的应用

地表热释光可反映埋深数百米至数千米的油气藏分布, 其地表边界几乎就是油气藏的垂直投影。当然, 如果没有油气垂直运移的实际存在, 就不可能在相隔数千米的空中形成呼应。尽管其异常形成的机理还未得到公认的科学解释, 可是无论是通过室内油气模拟还是实际油田化探资料分析, 均表明油气的上方的确存在烃类的垂向迁移机制^[23-24]。油气上方热释光异常的形成与烃类的垂向迁移有密切关系^[8], 本次研究我们采用稳健统计法^[25-26], 热释光的偏度、峰度、算术均值、几何均值、标准差是利用计算机库函数计算得到的。热释光的中位数(T)和中位绝对值(S)是根据稳健统计学原理计算得到的, 稳健统计对非正态分布的母体进行。从表5 各种统计结果看, 偏度、峰度值分别为 2.19 和 5.16, 表明该区的样品更像对数正态分布, 其背景值可取样品的几何均值, 即为 2 688.9, 该区的中位数为 3 302, 与几何均值较接近, 表明稳健统计学方法在研究区中较稳定, 也可代表样品分布的期望值或背景值。地球化学异常的确定依赖于背景的变化, 一般在同一置信度下, 区域异常下限值为区域背景值 + 标准差 $\times R$, 其中 R 为参数, 一般介于 1~2 之间。在稳健统计中, 异常下限值为位置加尺度, 即 $T+S$ 。因此

表 3 南海东部海域气烃含量与各类参数

Table 3 Content of hydrocarbon values and parameters in the east of the South China Sea

站号	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	Σ C ₁ ~C ₅	C ₁ /(C ₂ +C ₃)	W _n	B _n	C _n	干燥系数
	/×10 ⁻⁹										
3	393	10.6	4.1	1.0	1.1	410.5	26.7	4.3	58.5	0.5	0.96
7	159	4.4	1.5	0.6		165.5	26.9	3.9	77.8	0.4	0.96
20	175	4.4	1.4	0.5	0.4	182.7	30.2	4.2	54.4	1.4	0.96
28	132	3.3	1.3	0.4		137.0	28.7	3.6	79.6	0.3	0.96
32	243	6.9	2.2	0.8	0.5	254.6	26.7	4.6	53.2	1.1	0.95
40	112	3.1	1.1	0.4		116.6	26.7	3.9	76.7	0.4	0.96
44	268	8.0	2.7	1.0	0.7	281.9	25.0	4.9	46.8	1.2	0.95
51	102	3.9	1.1	0.3		109.6	20.4	6.9	28.6	2.4	0.93
55	359	9.1	3.1	1.1	0.7	373.0	29.4	3.8	75.1	0.6	0.96
61	84.9	2.4	0.7			88.7	27.4	4.3	62.4	1.0	0.96
73	49.7	1.3	0.6			51.6	26.2	3.7	85.0		0.96
84	168	4.7	1.3	0.5	0.3	175.5	28.0	4.3	61.7	1.2	0.96
88	75.7	1.3	0.3	0.1		77.4	47.3	2.2	192.5	0.3	0.98
94	99.3	5.2	1.6	0.5	0.3	106.9	14.6	7.1	43.3	0.5	0.93
98	193	8.0	1.5	0.7	0.4	204.6	20.3	5.7	7.77	1.4	0.94
103	167	3.8	1.3	0.4	0.5	173.0	32.7	3.5	77.6	0.7	0.97
117	177	4.7	1.4	0.5	0.4	184.0	29.0	3.8	79.0	0.6	0.96
118	47.0	2.1	0.8	0.4	0.3	50.6	16.2	7.1	32.7	0.9	0.93
126	200	5.0	1.6	0.5	0.4	207.5	30.3	3.6	82.0	0.6	0.96
130	32.7	1.1	0.4			34.2	21.8	4.4	88.8	0.4	0.96
133	243	5.7	1.8	0.6	0.4	251.5	32.4	3.4	84.5		0.97
145	117	2.2	0.7	0.3		120.2	40.3	2.7	119.2		0.97
146	46.9	0.6				49.8	78.2	5.8	20.7		0.94
149	53.0	0.9				54.6	58.9	2.9	77.0		0.97
152	24.6	0.6		1.5	1.5	28.2	41.0	12.8	8.4		0.87
157	62.8	1.3	0.3			64.4	39.3	2.5	213.7		0.98
165	66.2	1.8	0.5			68.5	28.8	3.4	136.0		0.97
176	83.0	6.2	0.5			95.7	12.4	13.3	13.7	12.0	0.87
180	62.0	0.6				62.6	103.3	1.0	62.6		0.99
185	65.6	0.9				66.5	72.9	1.4	66.5		0.99
198	24.0	1.5				26.8	16.0	10.4	20.0		0.90
228	82.4	2.8	0.5			88.1	25.0	6.5	170.0	4.8	0.94
232	9.5	1.3				12.5	7.3	24.0	6.4		0.76
234	12.5					13.2		5.3	17.9		0.95
230	13.2	1.8				16.9	7.3	21.9	7.9		0.78
253	97.5	1.5	0.4			99.4	51.3	1.9	247.5		0.98
272	117	3.6	0.9			122.3	26.0	4.3	70.9	0.9	0.96
274	18.3	1.9	0.5			20.7	7.6	11.6	40.2		0.88
276	17.3	2.3	0.6			21.1	6.0	18.0	13.1		0.82
278	13.1	0.8				13.9	16.4	5.8	13.9		0.94

(续表)

站号	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	Σ C ₁ ~C ₅	C ₁ /(C ₂ +C ₃)	W _n	B _n	C _n	干燥系数
						/×10 ⁻⁹					
288	17.4	0.8				18.2	21.8	4.4	18.2		0.96
318	17.9	2.0	0.6			21.1	6.9	15.2	16.6	1.0	0.85
321	7.2	0.6				8.4	12.0	14.3	13.0		0.86
320	10.6	0.9				11.5	11.8	7.8	11.7		0.92
316	18.3	0.8	0.5			19.6	14.1	6.6	38.2		0.95
314	15.9	0.6				16.5	26.5	3.6			0.96

根据前面所确定的固体分布形态和样品背景值,本次研究的放射性天然热释光剂量测量异常下限值为 7 190.8,异常率为 27.7%。

表 4 气体属性判别标准
Table 4 Distinguishing criteria for gas attribute

类型	W _n	B _n	C _n
生物干气	< 0.5	> 100	< 0.5
天然气	0.5~17.5	>W _n	< 0.5
油型气	0.5~17.5	>W _n	> 0.5
煤型气	17.5~40	>W _n	< 0.5
原油	17.5~40	>W _n	
残余油	> 40	< 40	

通过数理统计分析,将全部样品划分为:区域背景值组<5 000光指数/s;异常组10 000~5 000光指数/s;高异常组>10 000光指数/s。研究表明热释光异常位置与异常强度的研究结果是一致的,异常分布区在台西南—东沙群岛东侧海域。

气烃组分中 CH₄值衬度大,选择 CH₄作为烃类指标,容易将异常值与背景值区分,使用的统计方法与上述热释光方法相同。表 5 中的偏度、峰值分别为 1.43、1.96,表明该区的样品更像对数正态分布。其背景值样品的几何均值,即为 60.53,其中的中位数为 66.2,与几何均值较近,表明稳健统计学方法在研究区中较稳定,可代表样品分布的期望值或背景值,据此可确定母体的分布形态和背景值。在研究区内 CH₄异常下限值为 138.6,它的异常率为

27.7%,根据异常强度,结合所确定的异常下限值,划出区域背景值<70 μL/kg;异常组为 140~70 μL/kg;高异常组>140 μL/kg。甲烷异常分布区与热释光异常一致,高异常分布区在台西南—东沙群岛东侧海域,表明热释光圈定异常区域与海底沉积物酸解烃分析结果吻合甚好。

3 结论

(1) 应用南海东部表层沉积物矿物晶体中的热释光信号勘查油气潜力,联合应用气烃直接指标甲烷、乙烷、丙烷、异丁烷和组合指标总烃、C₁/(C₂+C₃)比值以及甲烷 δ¹³C₁,研究表明台南—东沙海域深部油气藏散失引起的放射性异常要比海洋沉积物中微生物成因气的可能性要大。

(2) 热释光在南海东部海域不同沉积物类型中的丰度是不同的,具体表现为细粒级沉积物的热释光大于粗粒级沉积物;黏土质粉砂的热释光大于砂质粉砂,表明黏土质粉砂成分增加有利于热释光剂量的积累。热释光对化学元素的相关性研究表明:稀土金属 Nb、金属元素 Zr 与热释光呈显著正相关性,对热释光不产生杂质猝灭效应;微量元素 S、Ba 与热释光呈负相关性,它们对热释光的猝灭作用较强。

(3) 沉积物热释光与酸解气烃呈较强正相关,说明烃类物质上升到地表,经过一系列化学变化,沉积物中有新的磷光体产生,在烃类渗漏强的区域,热释光异常也相应增强。因此,稳健统计学分析得出

表 5 南海东部海域热释光、CH₄的统计分析
Table 5 Statistics of thermoluminescence and CH₄ values in the east of the South China Sea

分析项目	最大值	最小值	偏度	峰度	算术均值	几何均值	标准差	中位数	中位绝对值
热释光/(光指数/s)	31 752	108	2.19	5.16	5 587.7	2 688.9	6 795.8	3 302	3 888.8
烃类组分 CH ₄ /(μL/kg)	393	7.2	1.43	1.96	98.23	60.53	91.97	66.2	72.35

二者的异常率均为 27.7%,表明表层沉积物热释光异常与油气上方的气烃异常模式完全吻合,而且证明热释光圈闭的异常区与海底油气藏密切相关。

参考文献 (References)

- [1] McKeever S W S 著,蔡干钢,吴方,王所亭译. 固体热释光[M]. 北京:原子能出版社,1993. 9—13. [McKeever S W S. Solid Thermoluminescence[M]. Translated by CAI Gan-gang, WU Fang, WANG Suo-ting. Beijing: The Atomic Energy Press,1993. 9—13.]
- [2] Medlin W L. Thermoluminescence of Geological Materials [M]. McDougall D J ed. London: Acad. Press,1968. 193.
- [3] Schmidt K, Linemann H, Giessing R. Proc 4th Int. Conf. Lumin. Dosim[C]. Krokow,1974.
- [4] 程业勋,章晔,王南萍. 土壤天然热释光勘探油气藏的原理及应用[J]. 物探与化探,1996,20(4):288—294. [CHENG Ye-xun, ZHANG Ye, WANG Nan-ping, et al. The preliminary application of soil natural themoluminescence survey to oil reservoir exploration[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 1996,20(4):228—294.]
- [5] 王南萍,王平,程业勋,等. 沉积物天然热释光测量勘查深部油气藏的方法原理和应用[J]. 现代地质,1996,10(4):543—546. [WANG Nan-ping, WANG Ping, CHENG Ye-xun, et al. Principle of Quaternary sediment natural thermoluminescence survey for prospecting oil reservoir and its application[J]. Geoscience,1996,10(4):543—549.]
- [6] 王南萍,王平,侯胜利,等. 第四纪沉积物天然热释光测量方法技术研究——山东草桥油田研究实例[J]. 地学前缘,2003,10(1):205—209. [WANG Nan-ping, WANG Ping, HOU Sheng-li, et al. Measurement technique of natural thermoluminescence of Quaternary sediment and its application to prospecting of hydrocarbon reservoirs in Caoqiao Oilfield, Shandong Province, East China[J]. Earth Science Frontiers, 2003,10(1):205—209.]
- [7] 郑公望,张宝红,朱忠礼,等. 释光方法在油气勘查中应用的新探索[J]. 海洋地质与第四纪地质,2003,23(3):73—76. [ZHENG Gong-wang, ZHANG Bao-hong, ZHU Zhong-li, et al. New application of thermoluminescence and optically stimulated luminescence technique to the oil and gas exploration[J]. Marine Geology and Quaternary Geology, 2003,23(3):73—76.]
- [8] 刘海生,程业勋,王南萍,等. 天然热释光技术在海洋油气田勘查中的应用[J]. 海洋地质与第四纪地质,2001,21(1):107—112. [LIU Hai-sheng, CHENG Ye-xun, WANG Nan-ping. The application of thermoluminescence technique to the oil and gas exploration in oceanic surface sediments[J]. Marine Geology and Quaternary Geology, 2001,21(1):107—112.]
- [9] 金庆焕. 南海地质与油气资源[M]. 北京:科学出版社,1991. 4—9. [JIN Qing-huan. Geology of South China Sea and Oil and Gas Resources[M]. Beijing: Science Press,1991. 4—9.]
- [10] Aitken M J. Thermoluminescence Dating[M]. London: Academic Press,1985.
- [11] 阮天键,费洪. 石油天然气地球化学勘探[M]. 武汉:中国地质大学出版社,1992. 116—122. [RUAN Tian-jian, FEI Hong. Geochemical Prospecting of Oil and Gas[M]. WuHan, China University of Geosciences, Press,1992. 116—122.]
- [12] 刘海生,王南萍,侯胜利,等. 海洋沉积物热释光——潜在的天然气水合物找矿方法[J]. 物探与化探,2002,26(4):264—278. [LIU Hai-sheng, WANG Nan-ping, HOU Sheng-li, et al. Thermoluminescence of offshore sediments-A potential method for gas hydrate exploration[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2002,26(4):264—278.]
- [13] 卢冰,张富元,张伟艳,等. 应用沉积物酸解烃指示南海东部油气潜力的研究[J]. 海洋学报,2003,25(6):79—88. [LU Bing, ZHANG Fu-yuan, ZHANG Wei-yan, et al. The study of acidolytical hydrocarbon in sediment as an indicator of oil-gas in the east area of the South China Sea[J]. Acta Oceanologica Sinica, 2003,25(6):79—88.]
- [14] 张丽洁. 岩石吸附烃及其与油气的关系[J]. 地球化学,1978,4(2):261—269. [ZHANG Li-jie. The relationship between oil-gas and absorbed hydrocarbons in rocks[J]. Geochimica, 1978,4(2):261—269.]
- [15] 吴必豪,张光学,祝有海,等. 中国近海天然气水合物的研究进展[J]. 地学前缘,2003,10(1):177—188. [WU Bi-hao, ZHANG Guang-xue, ZHU You-hai, et al. Progress of gas hydrate investigation in China offshore[J]. Earth Science Frontiers, 2003,10(1):177—188.]
- [16] 郑建禄,张穗,周明杰,等. 南海北部海域表层沉积物中吸附气态烃特征[J]. 热带海洋,1994,13(2):3—9. [ZHENG Jian-lu, ZHANG Sui, ZHOU Ming-jie, et al. Characteristics of the adsorbed gaseous hydrocarbon in surface sediments of northern South China Sea[J]. Tropic Oceanology, 1994,13(2):3—9.]
- [17] Bernard B B. Light hydrocarbons in marine sediments[D]. Texas A&M University, College Station Texas, 1978. 144—165.
- [18] Faber E, Stahl J W. Geochemical Surface Exploration for Hydrocarbons in North Sea[M]. American Association of Petroleum Geologists, 1984. 54—60.
- [19] Stahl J W. Carbon isotopes as a petroleum exploration tool [A]. Eleventh World Petroleum Conference[C]. 1983.
- [20] 张光学,黄永祥,祝有海,等. 南海天然气水合物的成矿远景[J]. 海洋地质与第四纪地质,2002,22(1):75—81. [ZHANG Guang-xue, HUANG Yong-yang, ZHU You-hai, et al. Prospect of gas hydrate resources in the South China Sea[J]. Marine Geology and Quaternary Geology, 2002,22(1):75—81.]
- [21] 崔秀荣. 沉积物中吸附气态烃特征与找油气指标[J]. 油气化探,1988,7:57—62. [CUI Xiu-rong. Characteristics of the adsorbed gaseous hydrocarbon in sediments and oil discovery index[J]. Geochemical Exploration for Oil and Gas, 1988,7:57—62.]
- [22] Herer W J. Geochemical methods of prospecting for hydrocarbon [J]. Oil Gas Tournal, 1980,78:194—208.
- [23] 郑公望. 地表热释光找油机理的探索[J]. 核技术,1995,18

- (8), 478—479. [ZHENG Gong-wang. Research on mechanism of oil exploration using TL of surface soil[J]. Nuclear Techniques, 1995, 18(8): 478—479.]
- [24] Fugere G, Gerard R E. Geochemical emical logging—A new exploration tool[J]. World Oil, 1970, 170: 37—40.
- [25] 赵其洲. 海洋地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 1989. 118—120. [ZHAO Qi-yuan. Marine Geochemistry[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1989. 118—120.]
- [26] 吴传璧. 油气化探理论与方法[M]. 北京: 地质出版社, 1989. 110—220. [WU Chuan-bi. Theory and Method of Prospect for Oil-Gas[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1989. 110—220.]

APPLICATION OF NATURAL THERMOLUMINESCENCE TO THE OIL AND GAS EXPLORATION IN SURFACE SEDIMENTS FROM THE EASTERN AREA OF THE SOUTH CHINA SEA

LU Bing¹, ZHANG Fu-yuan¹, ZHANG Wei-yan¹, PAN Jian-ming¹, JIN Hai-yan¹, WU Bi-hao²

(1 Key Laboratory of State Oceanic Administration, Second Institute of Oceanography, Hangzhou 310012, China;

2 Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: The survey area ($13.00^{\circ} \sim 22.00^{\circ} \text{N}$, $117.00^{\circ} \sim 119^{\circ} 30' \text{W}$) is located in the eastern area of the South China Sea. Thermoluminescence (TL) technique has been used to analyze 42 samples of the surface sediments. It is effective to indicate the abnormality of radioactivity from deep oil and gas accumulation. The $C_1/(C_2+C_3)$ and methane carbon isotope is used to determine anomaly hydrocarbon gas sources. The results prove that TL is closely related to sediment grain sizes and composition. Some thulium and metallic elements, such as Nb and Zr, have positive correlation with TL, and S and Ba have negative correlation with TL. TL appears to have strong positive correlation with gaseous hydrocarbon such as CH_4 , C_3H_8 and $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ in surface sediments from different areas. It has been proved that natural TL can be a useful index for petroleum exploration. The result of statistical analysis shows that the anomaly of thermoluminescence coincides well with methane anomaly.

Key words: thermoluminescence; hydrocarbon gases; chemical elements; anomaly; east of the South China Sea