

祁连山冻土区天然气水合物烃类气体组成的特征和成因

黄霞, 祝有海, 王平康, 郭星旺

HUANG Xia, ZHU You-hai, WANG Ping-kang, GUO Xing-wang

中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037

Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China

摘要:祁连山冻土区天然气水合物 DK-2 科学钻探试验孔水合物储集层岩心气样的烃类气体组成和 C 同位素分析测试结果表明, 祁连山冻土区天然气水合物烃类气体组成复杂, 除甲烷外, 还含有较高的乙烷和丙烷; $\delta^{13}\text{C}_1$ 均大于 -50‰ , R 值普遍小于 100, 显示出明显的热解气特征。结合钻探区的地质背景和岩性特征, 初步判断气体大多来源于深部迁移上来的油型气, 并有部分原地煤成气的混合。

关键词:冻土区; 天然气水合物; 气体成因; 祁连山

中图分类号: P618.13 文献标志码: A 文章编号: 1671-2552(2011)12-1851-06

Huang X, Zhu Y H, Wang P K, Guo X W. Hydrocarbon gas composition and origin of core gas from the gas hydrate reservoir in Qilian Mountain permafrost. *Geological Bulletin of China*, 2011, 30(12):1851-1856

Abstract: Hydrocarbon gas composition and carbon isotope of core gas from the hydrate reservoir in DK-2 hole, one of the scientific drilling holes of gas hydrate in Qilian Mountain permafrost, were determined and analyzed. The results indicate that gas hydrate from Qilian Mountain permafrost has complex hydrocarbon gas composition, with relatively high ethane and propane besides the dominant methane. All the $\delta^{13}\text{C}_1$ values are higher than -50‰ , and molecular ratios (R) are generally lower than 100, obviously suggesting thermogenic gas characteristics. According to the geological background and lithologic characteristics of the drilling area, the authors preliminarily estimate that gas comes from the near-by highly matured or over-matured coal-related gas and the deeper thermogenic gas which has migrated upward from the depth.

Key words: permafrost; natural gas hydrate; gas origin; Qilian Mountain

祁连山多年冻土面积达 $10 \times 10^4 \text{ km}^2$, 年平均气温低于 -2°C , 冻土层厚度为 $50 \sim 139 \text{ m}$ ^[1], 冻土区内不仅有丰富的气源条件, 而且基本具备形成天然气水合物的温压条件^[2]。2008 年以来, 中国地质科学院矿产资源研究所等单位在祁连山木里冻土区共完成天然气水合物科学钻探试验孔 4 口 (DK-1、DK-2、DK-3 和 DK-4), 取得重大突破, 成功地钻获了天然气水合物实物样品^[3]。这是中国冻土区首次钻获的天然气水合物实物样品, 也是全球首次在中纬度

高山冻土区发现的天然气水合物实物样品, 具有重要的科学意义和经济意义。

天然气水合物是由水分子和气体分子 (主要是烃类气体) 在高压、低温条件下形成的。成矿气体是形成天然气水合物的物质基础, 是天然气水合物调查研究的必备内容。不同成因类型的烃类气体具有不同的成生机制和不同的运移聚集过程, 并影响到天然气水合物的成矿过程及其分布特征。烃类气体一般可分成有机成因和无机成因两大类型。目前无

收稿日期: 2011-09-16; 修订日期: 2011-10-13

资助项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费项目《祁连山冻土区天然气水合物烃类气体同位素特征及意义》(编号: K0909)

作者简介: 黄霞 (1982-), 女, 博士, 助理研究员, 从事天然气水合物气体地球化学特征及成因类型研究。E-mail: huangxia@live.com

机成因的天然气水合物未见报道。有机成因又可分为微生物气、热解气及其混合气。微生物气是指沉积物中的有机质在细菌作用下转化而成的气体,主要包括 CO_2 还原和乙酸发酵,是绝大部分浅层气和天然气水合物的主要气源。热解气是指有机质演化到成油阶段后,受深成裂解作用所形成的气体,主要包括油型气和煤成气(也称煤型气或煤系气),是常规天然气藏的主要气源。

与海底天然气水合物相比,冻土区天然气水合物烃类气体成因类型的报道相对较少。文献显示,绝大多数的海底天然气水合物为微生物气型水合物,如布莱克海岭、南海海槽等,只有少数属于热解气或混合气型水合物,如墨西哥湾、里海、黑海等。但冻土区天然气水合物几乎均以热解气型水合物为主,如麦索亚哈、阿拉斯加和马更些三角洲^[4],这些地区属极地冻土,冻土厚度大(一般为 400~500m),温度低,天然气水合物埋藏深度大(320~1500m),主要气体成分为甲烷^[5-7]。而祁连山冻土区地处中纬度地区,属于典型的高山冻土,冻土层相对较薄(50~139m)、年平均地温相对较高,具有不同于极地冻土的成矿过程和分布特征。

本文根据祁连山冻土区天然气水合物 DK-2 科学钻探试验孔水合物储集层岩心气样中的烃类气体组分特征,研究天然气水合物烃类气体的组成,判断其成因类型和气体来源,为探索天然气水合物富集规律和勘探方向提供依据。

1 地质背景

祁连山位于青藏高原北部,构造上一般划分为北祁连构造带、中祁连陆块和南祁连构造带三大构造单元。自震旦纪以来,祁连山先后经历了大陆裂谷阶段、洋底扩张及沟弧盆体系阶段、造山阶段等演化阶段,形成了现今的地质构造格局^[8]。祁连山冻土区不仅发育多个侏罗纪小型含煤盆地,赋存有厚—巨厚的煤层,储量可观^[9],而且是一潜在的油气盆地,存在 4 套质量良好的烃源岩^[10-11],基本上处于成熟—高成熟阶段,储层发育,存在有利的生储盖组合,具有良好的气源条件,有利于形成天然气水合物。

DK-2 孔地处中祁连构造带和南祁连构造带的结合部位,位于木里煤田聚乎更矿区南向斜的翼部,进尺为 645.22m,钻遇地层自上而下有第四系和中

侏罗统(江仓组和木里组)。DK-2 孔钻获的天然气水合物位于冻土层之下,产出深度 144.4~387.5m,层位上主要属中侏罗统江仓组(J_3)。江仓组按岩性可细分为上、下 2 段,其中下段为三角洲—湖泊环境的灰色细粒砂岩、中粒砂岩和深灰色泥岩、粉砂岩,含薄煤层;上段为纸片状页岩(含油页岩)段,为一套浅湖—半深湖环境的细碎屑泥岩、粉砂岩,夹灰色粉砂岩及透镜状菱铁矿层。天然气水合物主要分布于泥质粉砂岩、泥岩中,产出方式主要有 2 种,一是以薄层状、片状、团块状赋存于粉砂岩、泥岩的裂隙面中,一是以浸染状赋存于细粉砂岩的孔隙中。

2 样品采集与测试方法

本次实验从 DK-2 孔 50~500m 井段采集 17 个岩心气体样品,包括冻土层内和冻土层之下的样品,重点为见水合物的层段,样品多集中在 200~400m 之间。具体方法是待岩心取出后,马上切取 10cm 左右的岩心样品,置于特制的含饱和盐水的铁质顶空罐中,密封后倒置储存。

烃类气体含量的测定:将装有样品的铁质顶空罐振摇后,置于 40℃ 的烘箱内保持 50min,其间摇动 2 次,室温平衡 10min 后,用毛细管柱气相色谱法测定沉积物中的吸附态轻烃。该方法灵敏、快速、精密度好,已应用于大批量海洋沉积物样品的分析,效果良好。烃类气体 C 同位素值采用国家地质实验测试中心《天然气单体碳同位素分析》标准进行测定。

3 结果与讨论

3.1 烃类气体地球化学特征

3.1.1 烃类气体组分特征

样品共检测出甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、乙烯、丙烯 9 种烃类气体组分(表 1)。甲烷相对含量高,变化较大,从 34701~409794 $\mu\text{L/L}$,平均含量高达 210316 $\mu\text{L/L}$,显示出有较高的弱吸附状态的烃类气体。这意味着在岩心孔隙中也有较高的以游离状态存在的烃类气体,对于天然气水合物的形成非常有利。乙烷含量次之,其次为丙烷。乙烯、丙烯含量非常少,可忽略不计。各烃类气体含量平均值表现为 $\text{CH}_4 > \text{C}_2\text{H}_6 > \text{C}_3\text{H}_8 > \text{nC}_4\text{H}_{10} > \text{iC}_4\text{H}_{10} > \text{nC}_5\text{H}_{12} > \text{iC}_5\text{H}_{12} > \text{C}_3\text{H}_6 > \text{C}_2\text{H}_4$ 。这个测试结果与青岛海洋地质研究所用 invia 型激光拉曼光谱仪对

表 1 祁连山冻土区 DK-2 孔烃类气体组分和 C 同位素值
Table 1 Hydrocarbon gas composition and carbon isotope of samples from borehole DK-2 in Qilian Mountain permafrost

样品号	深度 /m	烃类气含量 / $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$				正戊烷	异戊烷	正丁烷	异丁烷	R $C_1/(C_2+C_3)$	干燥系数		C 同位素 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}/\text{‰}$			
		甲烷	乙烷	乙烯	丙烷	丙烯	异丁烷	正丁烷	异戊烷		$C_1/\Sigma C_{2+}$	C_2	C_3	iC ₄	nC ₄	$\delta^{13}\text{C}_1\text{-}\delta^{13}\text{C}_2$
DK2-HS-1	55.3	326409	18430	<0.50	4.26	<0.10	0.17	<0.10	<0.10	17.71	17.71	-44.8	-25.2			-19.6
DK2-HS-3	107.3	195703	531	<0.50	1.41	0.14	0.13	0.13	<0.10	368.23	367.28	-44.7				
DK2-HS-4	141.5	106650	13552	<0.50	12972	1.52	2326	6062	2136	7.87	2.69	-31.3	-27.5	-28.6	-26.4	-3.8
DK2-HS-5	147	58627	10430	<0.50	5197	0.94	822	6005	1581	5.62	2.26	-37.4	-29.6	-29.8	-28.3	-7.8
DK2-HS-7	238.5	298062	28887	<0.50	13667	0.33	1171	3454	481	10.32	6.15	-42.3	-36.7	-33.6	-31	-5.6
DK2-HS-8	92.46	42404	340	<0.50	5.04	0.57	0.54	0.57	0.21	124.68	122.51	-46.5				
DK2-HS-9	241	350552	49784	<0.50	41183	0.47	3324	8219	1048	7.04	3.33	-40.7	-36.5	-33.5	-31	-4.2
DK2-HS-11	251	370620	46808	<0.50	30950	0.44	2364	6170	901	7.92	4.19	-47.2	-38.4	-34.5	-32.1	-8.8
DK2-HS-12	252	234587	46050	<0.50	39696	0.66	3565	9011	1292	5.09	2.31	-36.3	-35.8	-33.6	-32	-0.5
DK2-HS-15	266	176460	22492	<0.50	40794	0.28	4265	2618	306	7.85	2.49	-40.1	-36.3	-33.4	-29.7	-3.8
DK2-HS-16	274	232472	23491	<0.50	16154	0.73	1698	3317	513	9.9	5.06	-45.7	-37.5	-33.1	-30.6	-8.2
DK2-HS-17	321.5	126071	4919	<0.50	572	0.51	123	341	92.8	25.63	20.46	-37.4	-31.4		-6	
DK2-HS-19	393.3	171665	4777	<0.50	146	0.34	41.1	80.9	34.8	35.93	33.57	-43.2	-32.3		-10.9	
DK2-HS-20	353.5	183500	7439	<0.50	2495	0.39	185	286	67.9	24.67	17.44	-40.9	-31.3		-9.6	
DK2-HS-21	320	143114	5147	<0.50	119	1.69	8.72	10	7.69	27.8	27.02	-35.2	-29		-6.2	
DK2-HS-22	385	372289	1549	<0.50	2.48	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	240.3	239.93	-24.5				
DK2-HS-23	450.7	141192	3236	<0.50	214	0.79	25.7	13.8	100	43.63	39.31	-34.2	-27.9			-6.3

DK-2 孔水合物样品进行检测的结果吻合。拉曼光谱检测结果表明, 钻获的水合物实物样品光谱曲线与实验室人工合成的样品、墨西哥海底钻获的实物样品非常相似, 属于 I 型水合物^[3]。也就是说, 祁连山木里地区钻获的天然气水合物除甲烷外, 还含有较高的乙烷、丙烷等重烃组分。

将测得的甲烷含量数据与相应的深度变化对比作图, 由浅至深地反映甲烷浓度随深度的变化趋势并对此进行分析(图 1)。祁连山冻土区 DK-2 孔水合物储层区间为 144.4~387.5m, 在这一区间中有 4 个层段见到了水合物, 分别是①144.4~152.0m、②156.3~156.6m、③235.0~291.3m 和④377.3~387.5m。从图 1 可以看出, 在水合物出现的第①和②层段中, 甲烷浓度和水合物的对应关系不明显, 但在水合物出现的第③和④层段中, 甲烷浓度均达到了高峰值, 分别为 370620 $\mu\text{L}/\text{L}$ 和 372289 $\mu\text{L}/\text{L}$, 与水合物吻合程度很高。甲烷含量异常对于指示水合物存在具有一定的意义。

此外, 从表 1 可以看出, DK-2 孔烃类气体 R 值(即 $C_1/(C_2+C_3)$, 下同)和干燥系数(即 $C_1/\sum C_{2+}$)普遍偏小, 绝大多数小于 100, 显示出湿气的特征。事实上, 由于甲烷、乙烷含量远大于其它烷烃类气体, R 值也可用于直接指示干燥程度。

3.1.2 烃类气体 C 同位素特征

甲烷 C 同位素分布范围为 $-24.5\text{‰} \sim -47.2\text{‰}$, 平均值为 -39.6‰ ; 乙烷 C 同位素分布范围为 $-25.2\text{‰} \sim -38.4\text{‰}$, 平均值为 -32.5‰ ; 丙烷 C 同位素分布范围为 $-27.6\text{‰} \sim -34.5\text{‰}$, 平均值为 -32.3‰ ; 异丁烷 C 同位素分布范围为 $-28.6\text{‰} \sim -33.5\text{‰}$, 平均值为 -31.4‰ ; 正丁烷 C 同位素分布范围为 $-26.4\text{‰} \sim -32.1\text{‰}$, 平均值为 -30.1‰ (表 1)。甲烷 C 同位素分布范围最广, 其后依次是乙烷、丙烷和丁烷。随着 C 数的增加, C 同位素增加, 各烷烃 C 同位素遵循 $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$ 正序列排列特征, 说明气体成因来源相对简单, 没有明显受到次生改造作用的影响。

3.2 烃类气体成因类型

不同成因类型的烃类气体的 C 同位素组成有很大的差别。通常可采用 $C_1/(C_2+C_3)$ 比值和甲烷 C 同位素来表示, 其中甲烷 C 同位素在区分气体来源时尤为重要^[12]。

以往的研究一般认为, 若甲烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 小于 -60‰ ,

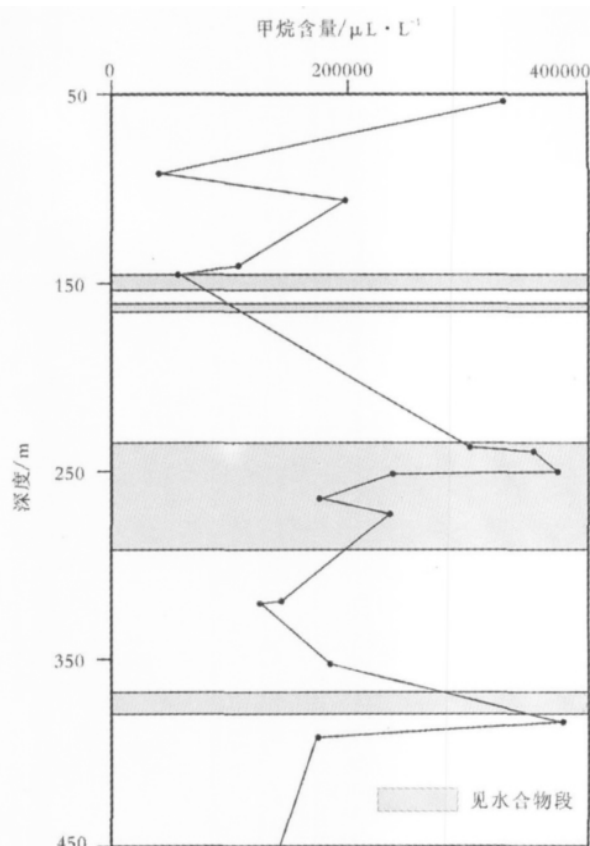


图 1 祁连山冻土区 DK-2 孔甲烷浓度随深度的变化

Fig. 1 Variation of methane concentration with depth of samples from borehole DK-2 in Qilian Mountain permafrost

R 值大于 1000, 应为微生物气; 若甲烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 大于 -50‰ , R 值小于 100, 则为热解气; 介于两者之间的为混合气^[4,12-14]。

根据测试结果和图 2 所示, 样品中甲烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 均大于 -50‰ , R 值普遍小于 100, 显示出明显的热解气特征。甲烷相对含量高, 但还有较大比例的乙烷和高 C 数的烷烃(丙烷、丁烷等), 呈现湿气的特征。卢振权等^[13]指出, 由于烃类气体扩散速率不同, 乙烷、丙烷、丁烷与甲烷一起大量出现一般指示着烃类气体并非简单地由原地有机质转化而成, 相反应由深部运移而来。Abrams^[16]认为, 丁烷的出现指示了深部的渗漏扩散作用。这种情况同样出现于青藏高原铁路沿线多年冻土区一些冻土和地下冰样的烃类气体组成中^[17]。

3.3 油型气和煤成气的鉴别

关于油型气和煤成气 C 同位素对比, 很多学者

都提出了这 2 种类型烷烃气组分的 C 同位素区间(表2)。

为研究 DK-2 孔中烃类气体的成因类型到底属于油型气、煤成气抑或两者都有,进而初步判断气体的来源,本文根据戴金星^[18]的 V 型鉴别图,将测试数据 $\delta^{13}\text{C}_1$ 、 $\delta^{13}\text{C}_2$ 、 $\delta^{13}\text{C}_3$ 数值投点到鉴别图上。从图 3 可以看出,数据点大多数落在 II 区(油型气区),部分落在 IV 区(煤成气和油型气区)和 V 区(煤成气、油型气和混合气区)。表 2 和图 3 表明,样品中烃类气体既有煤成气也有油型气。

DK-2 孔钻获的天然气水合物主要赋存层段——中侏罗统江仓组为含油页岩段。其下部的木里组上段为主含煤层段,夹 2 层主煤层,平均厚 78.66m,下伏的石炭系暗色泥(灰)岩、下二叠统草地沟组暗色灰岩、上三叠统茆勒得寺组暗色泥岩等烃源岩都可以为天然气水合物提供充足的烃类气体。本专辑王平康等的文章对岩心 RQD(Rock Quality Designation Index)的研究结果表明,DK-2 孔 RQD 低值区间正好与天然气水合物储集层段相对应,表明水合物受断层效应影响较大,裂隙发育程度较高。简易测温结果显示,钻探区冻土层厚度约为 95m,DK-2 孔钻获的天然气水合物均位于冻土层之下。由于多年冻土是渗透性极低的地质体,能有效地阻止其下边的游离气体向上迁移和聚集。

结合钻探区的地质背景和岩性特征,推测 DK-2 孔天然气水合物烃类气体来自于附近的高成熟或过成熟的煤成气,以及深部迁移上来的热解气,区域内的断裂为这些气体提供了运移通道,创造了气体

表 2 油型气和煤成气的 C 同位素特征
Table 2 Carbon isotope of petroliferous gas and coal-related gas

烃类气体	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$			
	油型气	煤成气	油型气	煤成气
CH_4	-52~-36	-36~-31	-46~-30	-42~-26
C_2H_6	-36~-28	-28~-22	-37~-29	-28~-23
C_3H_8	-32~-28	-26~-18		
C_4H_{10}	-30~-24	-26~-20		

注:据章复康等(1986)和张士亚等(1988)的未刊资料

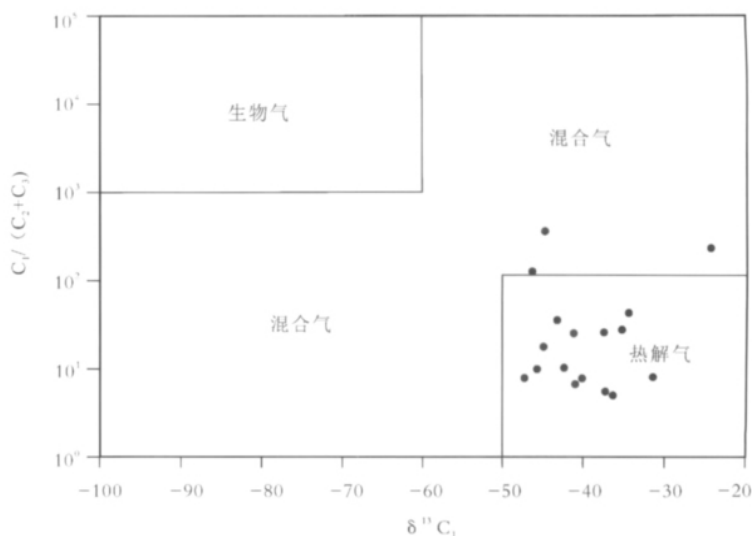


图 2 祁连山冻土区 DK-2 孔烃类气体甲烷 C 同位素($\delta^{13}\text{C}_1$)与分子比 $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 投点图

Fig. 2 Interpretative plot of $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ versus $\delta^{13}\text{C}_1$ of samples from borehole DK-2 in Qilian Mountain permafrost

运移的地质构造条件,而多年的冻土层构成了水合物形成时必要的圈闭条件,有利于其下部天然气在一定深度处聚集和迁移,在温度和压力条件适宜的深度形成天然气水合物。

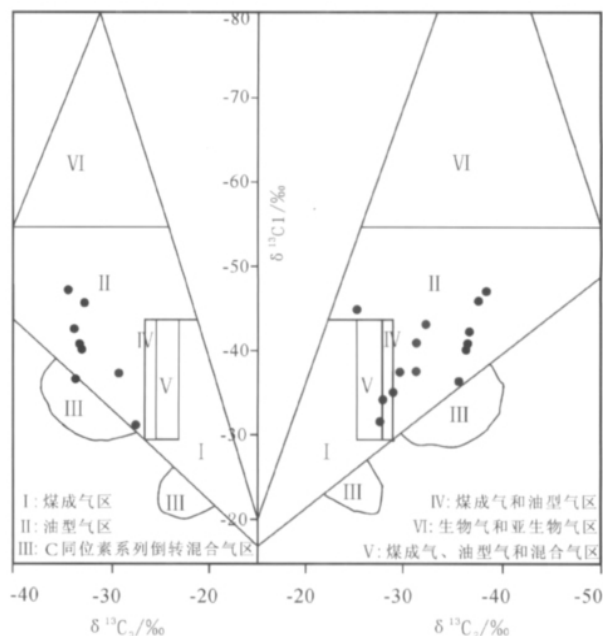


图 3 祁连山冻土区 DK-2 孔不同成因烃类气体鉴别图
Fig. 3 Discrimination of various hydrocarbons of samples from borehole DK-2 in Qilian Mountain permafrost

4 结 论

(1)祁连山冻土区天然气水合物的气体组分复杂,以甲烷为主,此外还含有较高的乙烷、丙烷等重烃组分。甲烷含量与深度变化的对比分析显示,甲烷含量异常对指示水合物存在具有一定的意义。

(2)水合物储集层岩心气样的烃类气体组分和C同位素的测试结果显示,祁连山冻土区天然气水合物属于热解成因。

(3)初步判断天然气水合物的烃类气体可能来源于附近高成熟或过成熟的煤成气,以及深部迁移上来的热解气。该区煤系发育,下伏烃源岩具有良好的生油生气潜力,能提供充足的烃类气体,多组断裂则能为这些气体提供运移通道。

(4)水合物储集层岩心气样的各烷烃气体C同位素遵循正序列排列特征,说明气体成因来源相对简单,没有明显受到次生改造作用的影响。

致谢:对国家地质实验中心饶竹、李松、王广等同志对本文数据测试分析给予的帮助表示感谢。

参考文献

- [1]周幼吾,郭东信,邱国庆,等.中国冻土[M].北京:科学出版社,2000:1-450.
- [2]祝有海,刘亚玲,张永勤.祁连山多年冻土区天然气水合物的形成条件[J].地质通报,2006,25(1/2):58-63.
- [3]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):1762-1771.
- [4]Wasada A, Uchida T. Origin of methane in natural gas hydrates from the Mackenzie Delta and Nankai Trough[C]//Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates. 2002: 169-174.
- [5]Bily C, Dick T W L. Naturally occurring gas hydrates in the Mackenzie Delta[J]. NWT Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 1974, 22(3): 340-352.
- [6]Collett T S, Bird K J, Magoon L B. Subsurface temperature and geothermal gradients on the North Slope of Alaska [J]. Cold Regions Science and Technology, 1993, 21: 275-293.
- [7]Collett T S, Ginburg G D. Gas hydrates in the Messoyakha gas field of the west Siberian basin—Are examination of the geologic evidence [C]//Proceedings of 7th International Offshore and Polar Engineering Conference. 1997: 96-103.
- [8]冯益民. 祁连造山带研究概况——历史、现状及展望[J]. 地球科学进展, 1997, 12(4): 307-314.
- [9]白先海. 青海省侏罗纪含煤盆地及含煤地层[J]. 中国煤田地质, 1993, 5(3): 20-23.
- [10]符俊辉,周立发. 南祁连盆地石炭—侏罗纪地层区划及石油地质特征[J]. 西北地质科学, 1998, 19(2):47-54.
- [11]符俊辉,周立发. 南祁连盆地三叠纪地层及石油地质特征[J]. 西北地质科学, 2000, 21(2): 64-72.
- [12]Bernard B, Brooks J M, Sackett W M. A geochemical model for characterization of hydrocarbon gas sources in marine sediments[C]//Proceeding of 9th Annual Offshore Technology Conference. Houston: Offshore Technology Conference, 1977: 435-438.
- [13]Kvenvolden K A. A review of geochemistry of methane in nature gas hydrate[J]. Organic Geochemistry, 1995, 23 (11/12): 997-1008.
- [14]Wiese K, Kvenvolden K A. Introduction to microbial and thermal methane[M]//Howell D G, Wiese K, Fanelli M, et al. The Future of Energy Gases. Reston: United States Geological Survey, 1993: 13-20.
- [15]卢振权,吴必豪,祝有海. 南海潜在天然气水合物藏的成因及形成模式初探[J]. 矿床地质, 2002, 21(3): 232-239.
- [16]Abrams M A. Significance of hydrocarbon seepage relative to petroleum generation and entrapment[J]. Marine and Petroleum Geology, 2005, 22: 457-477.
- [17]卢振权, Sultan N, 金春爽,等. 青藏高原多年冻土区天然气水合物形成条件模拟研究[J]. 地球物理学报, 2009, 52(1): 157-168.
- [18]戴金星. 天然气碳氢同位素特征和各类天然气鉴别[J]. 天然气地球科学, 1993, 4(2/3): 1-40.