

人工合成烃类包裹体研究进展

陈勇,葛云锦

中国石油大学(华东)地球资源与信息学院,山东东营,257061

内容提要:人工合成烃类包裹体不仅可以作为分析仪器校正的标样,还可以增进人们对烃类包裹体形成机制和水—岩作用机理的认识。人工合成包裹体的方法主要有三种:人工晶体生长法、焊封石英管法和金刚石压腔法,其中利用愈合人工石英(水晶)单晶裂隙合成流体包裹体技术已成为标准的合成技术。目前人工合成烃类包裹体主要利用晶体生长法合成,包括高温高压利用石英(或方解石)晶体生长愈合裂缝形成流体包裹体和低温下采用过饱和溶液重结晶形成流体包裹体。由于高温高压条件下烃类可能发生裂解,母液保真是成功实现人工合成烃类包裹体的重要前提条件。国外在人工合成烃类包裹体研究方面已经取得了一些重要的认识,但远不及人工合成无机体系流体包裹体研究那样系统和完善。国内关于人工合成烃类包裹体研究尚处于起步阶段,迫切需要开展这方面的研究工作。

关键词:流体包裹体;人工合成烃类包裹体;人工合成技术

烃类包裹体在很多地质环境都有出现,特别是在含油气盆地的储层岩石中常见,越来越受到石油地质学家们的关注。烃类包裹体(有机包裹体或石油包裹体或含油气包裹体)是一种特殊类型包裹体,由于流体包裹体不仅记录了沉积成岩流体的成分、温度、压力等信息,同时也记录了盆地油气生成和演化信息,因而烃类包裹体研究在储层成岩作用、油气运移、油气成藏、盆地分析、油藏地球化学等研究领域中有重要的理论意义和应用价值(刘德汉,1995,2007)。自1984年Haszeldine等在Nature上发表文章指出烃类包裹体在储层成岩作用和油气成藏期次研究中的重要应用以来(Haszeldine et al., 1984),烃类包裹体的研究已有二十多年的历史,并在油气成藏等石油地质领域得到了广泛的应用。包裹体研究的最终目的是为了提供以成分和物理化学参数为主的地球化学信息,而对于各种包裹体的正确解释则基于对包裹体形成机制及形成之后的热力学变化,包裹体中有机组分的变化(包括热演化),以及各种烃—水不混溶包裹体的相图应用,正是烃类包裹体应用研究中的理论基础(Burruss, 1981; Roedder, 1984; McLimans, 1987; Bodnar, 1990; Guilhaumou et al., 1990; Moser et al., 1992)。

1 人工合成烃类包裹体的研究意义

尽管烃类包裹体在成矿、成藏等研究领域得到越来越广泛的重视,但是由于烃类包裹体成分和热力学行为的复杂性而导致难以得到理想的结果,从而使得一些分析数据也难以解释。烃类包裹体捕获条件的恢复及其捕获机制一直是流体包裹体研究者所面临的一个难题。有关烃类包裹体捕获机理及流体包裹体数据收集和解释中的许多假设尚待验证。而人工合成流体包裹体可以被用来验证这些假设,即研究包裹体的形成机制,它是对流体包裹体研究的补充和发展(倪培等,2003)。人工合成流体包裹体常用来校正包裹体其它分析方法和测温数据,如目前评价流体包裹体红外光谱和拉曼光谱分析结果的常用方法就是用人工合成流体包裹体的分析数据来比较,因此,人工合成流体包裹体的实验研究在流体包裹体研究中显得越来越重要。

研究人工合成流体包裹体样品可以增进人们对天然包裹体形成过程的理解,如:是否代表母液(流体环境)组成,流体被捕获的相态,含油气流体对成岩作用(矿物晶体生长)的影响等问题。另外人工合成包裹体的各种相变温度和成分也可准确控制,

注:本文为国家"863"计划课题(编号2007AA06Z210)、中国石油天然气集团公司石油科技中青年创新基金(编号07E1018)和中国石油大学博士基金(编号y060132)资助项目的成果。

收稿日期:2008-01-30;改回日期:2008-09-26;责任编辑:章雨旭。

作者简介:陈勇,男,1976年生。博士,讲师。主要从事流体包裹体和油气地球化学研究工作。通讯地址:257061,中国石油大学(华东)地球资源与信息学院;电话:0546-8393548;Email:yongchen@hdpu.edu.cn。

用于校准流体包裹体的测温仪器和显微分析。所以,人工合成流体包裹体是流体包裹体研究及应用的重要基础,而且为研究水—岩相互作用提供了一种有效的研究手段(Bodnar, 1989a, 1989b)。流体包裹体的形成过程其实就是矿物与流体的相互作用过程,其中有物质和能量的交换,因而通过实验人工合成烃类包裹体可以研究烃类包裹体的捕获机制及含油流体条件下矿物晶体的生长情况,进而研究水—烃—岩的相互作用机制。通过人工合成烃类包裹体研究可以为烃类包裹体分析和研究提供部分理论基础和依据,同时可为含油气盆地中的水—烃—岩作用研究提供证据,具有重要的理论意义和实践意义。

2 人工合成流体包裹体方法研究现状

尽管一些实验新技术,如离子微探针、显微拉曼光谱分析、红外光谱分析、包裹体爆裂色谱分析、包裹体共聚焦激光扫描分析等技术也日益成熟,因为缺少其它标样,人工合成流体包裹体已经成为地质学家们评价包裹体分析结果准确性的唯一经验方法。利用人工合成流体包裹体不仅可以建立一元、二元、三元以及多元体系的相平衡及热力学关系,而且可以研究高温高压条件下的水—岩相互作用(Bodnar, 1989a, 1989b)。国外已有不少学者进行了人工合成流体包裹体研究,国内曾有多篇论著对此评述(卢焕章等, 2004; 倪培等, 2003; 詹秀春等, 2000; 张振亮等, 2003), 人工合成流体包裹体的方法概括起来可以分为以下三类。

2.1 人工晶体生长法

包括高温高压条件下愈合人造石英晶体裂隙合成流体包裹体和低温下过饱和溶液结晶形成流体包裹体两种方法。Roedder 和 Kopp(1975)等首先提出利用高温高压设备在已知温度、压力和热液成分的情况下合成流体包裹体。随后, Sterner 和 Bodnar 完善了此方法,进行了大量关于人工合成流体包裹体系统工作,并有系列报道,引起了广大地质学家关注,使得更多学者加入到人工合成流体包裹体的研究队伍之中(Shelton and Orville, 1980; Sterner and Bodnar, 1984; Zhang and Frantz, 1987; Bodnar, 1989a, 1989b; Bakker et al., 1991; Dubois et al., 1994; Sawaki et al., 1997; Teinturier and Pironon, 2003a, 2003b)。如 Shelton 和 Orville(1980), Sterner 和 Bodnar(1984), Zhang 和 Frantz(1987)等通过愈合石英晶体的裂缝或者石英生长加大合成了高温

(200 ~ 850℃)和高压(50 ~ 700 MPa)条件下不同组成的 CO_2 — CH_4 —氯化物体系的流体包裹体。另有一些研究者在常压、温度低于 100℃ 条件下利用石膏和岩盐晶体生长合成了高盐度流体包裹体。这些实验的温度在 175℃ ~ 1000℃, 压力从 0.1 GPa 到 0.7 GPa 范围内,在不同的体系(纯 H_2O 、 H_2O — NaCl 、 H_2O — NaOH 、 H_2O — LiCl 、 H_2O — CsCl 、 H_2O — KCl 、 H_2O — CaCl_2 、 H_2O — CO_2) 中进行。合成这些含水包裹体的实验时间从 0 到 87d(天)不等,另外一些学者在 H_2O — NaCl — CH_4 体系中的 150 ~ 600℃ 温度, 0.01 ~ 0.1 GPa 压力范围下,在 30d 时间内合成了流体包裹体(Lamb et al., 1996; Dubessy et al., 2000; Guillaume et al., 2003)。这些研究成果对地质环境中的一些重要的一元体系、二元体系、三元体系进行了人工合成包裹体的研究,确定了一些体系的 *PVTX* 相图,获得了这些体系在宽广的温压区间流体某些重要性质的资料(倪培等, 2003)。

2.2 焊封石英管法

Chou 等(1990)首先把标准气体焊缝在石英管中作为标样对包裹体激光拉曼光谱分析技术进行了校正,该方法很快在流体包裹体分析仪器校正研究中迅速推广。Ballhaus 等(1994)研究 Fe、Ni、Cu、Pt、Au 在硫化物、金属和流体相间的分配时所采用的是在一个外管(Pt 或 Au)内封入一个含结晶样品材料的石英管和一个含氢气缓冲剂的 Pt 管,并在两个内管的周围紧密填充石英粉,以防加压过程中内管变位。石英管由不含包裹体的纯净脉石英组成,流体组分的初始材料以 H_2O 和硫化物为主,并根据不同的实验目的,加入其它不同的组分,实验后,所有包裹体均有多相,且具有相同的液/固/气比。而李维华等(1999)在进行几种气体的拉曼定量分析因子测定时也采用了这种焊缝石英管法。目前也有学者采用焊缝石英管的办法来研究高温下油—水反应(Song et al., 2006)。

2.3 金刚石压腔法

由美国 Bassett 和 Chou 设计的热液金刚石压腔(HDAC)可以实现不同温压条件下的原位观察和测试,该装置装入液体样品是可以被看作是一个大的人工合成包裹体,因此被许多学者用来研究流体样品的 *PVTX* 性质和相平衡(卢焕章等, 2004)。这种方法在流体包裹体研究领域得到广泛应用,主要用于研究流体的物理化学性质及相关系,已经被用于研究 H_2O 、 H_2O — NaCl 体系、 CO_2 — H_2O 体系、 H_2O — NaCl — CH_4 体系和 H_2O — CO_2 — CH_4 体系的状态方

程和物理化学性质(Shen et al., 1993; Bassett et al., 1993; William et al., 2000; Anderson et al., 2002; 孙檣等, 2005; 陈晋阳等, 2004), 并取得了很多突出的成果。

随着人工合成流体包裹体研究的不断发展, 其合成技术也日趋成熟, 逐步形成了一套较完善的体系。由于后两种方法的缺点是无法反映流体包裹体的形成过程, 因此难以用来研究包裹体的捕获机制, 利用愈合人工石英(水晶)单晶裂隙合成人工流体包裹体的技术已成为标准的合成技术。在实验室中, 通过晶体生长合成不同温度压力条件下的流体包裹体, 基本原理都是利用高温高压热液成矿(晶体生长)的原理合成包裹体, 但多数研究对象是集中在合成以石英为基体的无机流体包裹体, 而关于人工合成烃类包裹体的研究还相对较少。

3 人工合成烃类包裹体研究现状

烃类包裹体中的流体一般是混合物, 包括水、 CO_2 、甲烷、碳数大于1的烷烃和芳香烃以及硫化氢等, 为了确认这些组份, 需要用到先进的光谱分析技术(如显微荧光技术、显微红外技术、显微拉曼光谱技术、质谱技术等)、色谱技术和显微测温技术。在进行任何常规测试之前需要知道这些方法的检测下限, 获取检测下限的方法就是采用人工合成与天然样品形态和组成相近的标样来进行检测, 所以, 人工合成烃类包裹体就成为一些包裹体分析技术提供标准和参照的最佳方法(Pironon et al., 1990)。

关于烃类包裹体的研究已有大量成果报道, 但是关于人工合成烃类包裹体研究报道相对非常少。目前利用晶体生长人工合成烃类包裹体的方法主要有两种, 一种是利用高温高压下石英(或方解石)晶体生长愈合裂缝形成流体包裹体; 另一种是低温下采用过饱和溶液重结晶在晶体中形成流体包裹体, 在温度低于 100°C 的常压下通过冷却过饱和溶液, 晶体在油水边界生长形成烃类包裹体。McLimans (1987)首次报道在热液釜中合成了含烃类的有机包裹体, 其原料为15% NaCl_{eq} , 少量 CaCl_2 、 LiCl 、 NH_4Cl 、原油和 CaCO_3 , 温度梯度为 $6\sim 20^\circ\text{C}$, 合成的包裹体包括: 大量的盐水包裹体和较少的呈球形、体积较小的烃类包裹体和含烃类包裹体。但遗憾的是McLimans在1987年报道在方解石中人工合成油水包裹体, 却没有介绍具体的实验步骤。Pironon等(1990)为了研究烃类包裹体的形成机制和标定烃类包裹体成分分析方法(紫外荧光、红外光谱、拉曼

光谱、色谱等), 在低温($< 100^\circ\text{C}$)常压下合成了烃类包裹体。其合成包裹体基质矿物为氯化物、溴化物和硫酸盐等, 实验过程是用过饱和溶液结晶完成的, 并利用合成的烃类包裹体标定了傅里叶变换红外光谱分析方法。Kihle 和 Johansen (1992)用无荧光的磷酸二氢钾作为基质合成了烃类包裹体, 并将之用于红外、拉曼、紫外荧光等分析方法的校正。

人工合成烃类包裹体可以获得烃—水相互作用的实验数据, 这些数据为研究储层的成岩作用给出了直接证据。为了进行对照, 一些学者进行了在石英中合成石油包裹体的相关实验。如Larese和Hall (1996)从孔隙流体含水100%到含油100%, 在石英微裂缝、次生加大边和次生加大边边缘合成了石油包裹体, 实验条件是: 150 、 325 和 360°C 温度下, 69 MPa 流体静压和12d的时间。在这些实验中, 尽管形成了次生加大边, 但一些包裹体并未完全愈合, 尤其是石英次生加大边边缘的包裹体, 从而形成了一些易受孔隙流体影响的微孔和透水界面。值得注意的是石英在实验室短时间(几天)内生长需要相对比较高的温度($> 300^\circ\text{C}$), 如果增大实验时间, 低温下也是可以实现的。如Vityk等(2001)在 180°C 和 48 MPa 压力用了10多天的时间在石英晶核中合成了石油包裹体, 他们的实验观测表明含油饱和度在包裹体的数量和分布上并非占主导作用。在低温($< 200^\circ\text{C}$)条件下, 也有学者在岩盐晶体中成功合成了有机包裹体(Pironon, 1990; Stasiuk et al., 1997)。Teinturier等(2004)的实验表明在不同油水比条件下都可以在石英晶体中形成石油包裹体, 其实验证明即使在石油饱和度很高的环境下也会发生石英胶结并捕获包裹体。然而Teinturier等(2003b)的实验指出在高温下烃类会发生裂解, 这无疑又给人工合成烃类包裹体带来了困难, 这就暗示要合成理想的烃类包裹体就必须避免烃类裂解情况的发生。因此, 合成过程的关键是要保证被包裹体捕获后成分不会发生变化, 如何掌控好实验温度而避免烃类裂解是成功合成人工烃类包裹体重要步骤。

4 烃类包裹体形成机制探索

对于烃类包裹体的形成机制, 一般认为与无机包裹体基本相同, 所不同的只是研究意义与研究方法。由于结晶作用, 油气容易被捕获在矿物晶体的边缘或者是胶结物中而形成烃类包裹体, 国内外很多学者对油气包裹体的形成机制进行过深入的探讨

(施继锡等,1987;Zhang Wenhui et al.,1996;张志坚等,1994)。张志坚等(1994)在研究碎屑岩储层中有机包裹体时注意到了有机包裹体与无机包裹体的某些差别,并认为这种差别是由于其不同的形成机制造成的。欧光习(2004)将其归纳为跨越障碍物式捕获、酸溶式捕获和微裂隙式捕获机制。Tim等(1998)报道了水溶液包裹体中的有机物,并对含烃类包裹体的捕获机制进行了探讨。由于烃类物质与水溶液容易发生不混溶现象,不混溶条件下含烃类流体的热力学性质及不混溶流体包裹体参数计算对研究捕获机制有着重要的意义(Claire et al.,1982;Michel et al.,1982;刘斌,1986,1999,2005)。

烃类包裹体的形成过程实际上就是水—岩—烃之间的相互作用过程,所以,研究烃类包裹体形成机制的实质就是研究含油气条件下的水岩作用机理。因为成岩作用会直接影响到储层的质量,流体包裹体在储层研究中也越来越受到重视(Kelly et al.,2000)。在硅质胶结的富石英砂岩中,石油包裹体和盐水包裹体在破译天然油气藏成藏史方面非常有用,石英的生长和流体包裹体的捕获并不总是同步的,再平衡和流体包裹体的颈缩现象或者本身的捕获方式经常使石英微裂隙愈合形成包裹体和石油运移的关系及时间并不清楚(Haszeldine and Osborne,1993;Teinturier et al.,2002)。石油的侵入对石英胶结的抑制作用至今还不清楚,仍被许多学者辩论着,关键问题是硅质从母源到结晶沉积过程中的控制作用(Worden and Morad,2000)。在石英次生加大边中形成流体包裹体通常要求一种过饱和的硅质溶液,但在微裂缝愈合过程中(不需要增加新石英)至少需要一个局部的溶解再沉淀过程,尽管还没有实验研究证明这个倾向,但石英胶结在油侵时被抑制或生长缓慢这一观点早已在许多油田得到经验性论证,并在一些含油砂岩储层和与其结构及成分类似砂岩上发现明显的差异(Dixon et al.,1989;Marchand et al.,2001,2002)。如果新的石英不能在石油环境中形成,那么存在的石油包裹体可以用在石英次生加大边形成后可能发生的石英孔隙充填作用解释,尤其是在主晶与次生加大边分界处的石油包裹体(Barclay and Worden,2000;Larese and Hall,1996;Meunier,1992)。相反在石英胶结物中存在的石油包裹体,由于具有相似的均一温度范围,胶结物和孔隙的体积在水区和饱含油区具有很好的相关性,这为认为油侵不会中断石英胶结作用的观点提供了证据(Walderhaug,1990;Ramm,1992;Saigal et

al.,1992;Midtbø et al.,2000)。

5 结束语

关于烃类包裹体的诸多问题或误解都是由于对流体包裹体在石油环境中形成过程的认识不足造成的,这些问题包括:饱含油是不是形成烃类包裹体所必须的?在石英胶结过程中有没有产生含水包裹体?烃类包裹体成分代表了原始的流体成分吗?石英加大边中存在的流体包裹体代表了石英生长吗?而通过在受控实验条件下人工合成烃类包裹体,就可以对以上这些问题给出答案。人工合成烃类包裹体研究不仅可以为分析方法提供标准,还可以通过人工合成烃类包裹体研究水岩作用机制,以及利用流体相平衡和晶体生长理论来研究烃类包裹体的形成机制,同时可以观测包裹体形成之后是否发生变化。通过显微测温、共聚焦激光扫描显微镜分析、原位拉曼光谱分析、红外光谱分析、色谱分析等技术手段分析人工合成烃类包裹体的均一温度、盐度、成分、相体积等参数,将这些观测资料输入PIT(石油包裹体热力学)模型(Thiéry et al.,2000,2002),可以重建烃类包裹体的捕获条件。通过对人工合成烃类包裹体的热力学行为研究,分析烃类包裹体的捕获机制及含油气流体被捕获之后的物理化学性质变化,对其分析结果进行校正,恢复烃类包裹体的捕获条件,可以为天然烃类包裹体分析及其数据解释提供理论依据。

总的来看,人工合成烃类包裹体研究在国外已经进行了一定的工作,并取得了一些重要的认识,但远不及人工合成无机体系流体包裹体研究那样系统和完善,属于国际上流体包裹体研究的前沿领域。由于人工合成烃类包裹体中存在诸多的困难,比如晶体溶解度与生长速度问题、温度问题、流体是否混溶、相平衡计算等问题,再加上实验条件上的苛刻要求,使得这方面研究的进展缓慢。在我国,人工合成流体包裹体的研究尚处于起步阶段,张毅刚(1992)、倪培等(2003)、陈晋阳等(2002,2003)、张振亮等(2007)发表了利用愈合人工石英(水晶)单晶裂隙合成无机体系流体包裹体的研究成果,刘超英等(2004,2007a,2007b)发表了人工合成碳酸盐岩NaCl—H₂O体系包裹体的研究成果,而关于人工合成烃类包裹体的研究只有刘德汉等(2007)、倪培等(2007,2008)、陈勇等^①和葛文锦等^②报道过,因此,开展这一方面的工作十分迫切和必要。人工合成烃类包裹体不仅对探讨烃类包裹体形成机制有重

要的理论意义,而且对于含油气盆地流体分析和油气资源勘探有着重要的实践意义。

注 释 / Notes

① 陈勇,葛云锦,周瑶琪. 2008. 实验模拟不同成岩条件下碳酸盐岩烃类包裹体形成过程. 资源高技术论坛论文集,湖南长沙.
② 葛云锦,陈勇,周瑶琪. 2009. 不同成岩条件下油气充注对碳酸盐岩成岩作用的影响:来自人工合成烃类包裹体的证据. 中国石油大学学报(自然科学版),33(1)(待刊).

参 考 文 献 / References

陈晋阳,郑海飞,曾贻善. 2002. 高温下合成包裹体中流体水分子氢键的拉曼光谱分析. 岩矿测试,21(3):166~170.
陈晋阳,郑海飞,曾贻善,孙楠. 2003. 以合成包裹体为腔体进行高温下流体的拉曼光谱原位分析. 光谱学与光谱分析,23(4):726~729.
陈晋阳,张红,肖万生,翁克难,郑海飞,曾贻善. 2004. 金刚石压腔高温高压原位谱学研究的评述. 21(21):209~216.
李维华,段玉然. 1999. 傅里叶变换拉曼探针测定九种气体的定量因子. 岩矿测试,18(2):111~116.
刘斌. 1986. 不混溶流体包裹体作为地质温度计和地质压力计. 科学通报, 18:1432~1436.
刘斌,沈昆. 1999. 流体包裹体热力学. 北京:地质出版社,46~49.
刘斌,2005. 烃类包裹体热力学. 北京:科学出版社.
刘超英,周瑶琪,陈勇,郭建卿. 2004. 人工合成碳酸盐岩流体包裹体实验与定量分析. 岩矿测试,23(3):161~167.
刘超英,周瑶琪,陈勇,王强. 2007. 高温高压合成碳酸盐岩流体包裹体实验. 硅酸盐通报,26(1):168~172.
刘超英,周瑶琪,杜玉民,陈勇. 2007. 利用合成流体包裹体研究碳酸盐岩包裹体(NaCl—H₂O)捕获机理. 中国石油大学学报(自然科学版),31(2):25~29.
刘德汉. 1995. 包裹体研究—盆地流体追踪的有力工具. 地学前缘, 2(3~4):149~154.
刘德汉,卢焕章,肖贤明. 2007. 油气包裹体及其在石油勘探和开发中的应用. 广州:广东科技出版社.
卢焕章,范宏瑞,倪培,欧光习,沈昆,张文淮. 2004. 流体包裹体. 北京:科学出版社. 227~229.
倪培,饶冰,丁俊英,张林松. 2003. 人工合成流体包裹体研究及其在激光拉曼探针测定方面的应用. 岩石学报,19(2):319~326.
倪培,王一刚. 2007. 人工合成烃类包裹体初步研究. 岩石学报,23(9):2033~2038.
倪培,孟凡巍. 2008. 碳酸盐岩中烃类包裹体的人工合成实验研究. 岩石学报, 24(1):161~165.
欧光习. 2004. 油气包裹体的分类. 见:卢焕章,范宏瑞,倪培,欧光习,沈昆,张文淮. 流体包裹体. 北京:科学出版社,137~143.
施继锡,李本超,傅家谟,刘德汉,彭平安. 1987. 有机包裹体及其与油气的关系. 中国科学(B辑),3:318~325.
孙楠,郑海飞. 2005. 金刚石压腔(DAC)实验技术. 地学前缘,12(1):131~136.
詹秀春,马光祖,刘玉山. 2000. 流体包裹体的合成方法及分析应用. 岩矿测试,19(3):194~197.
张毅刚. 1992. 人造气液包裹体方法及其在研究热液性质中的应用. 地质科学,2:141~148.
张振亮,吕新彪,饶冰,王年生. 2003. 流体包裹体的合成方法及其研究现状. 地学前缘,10(2):502~503.
张振亮,王秀林,吕新彪,饶冰,张放东,刘绍光. 2007. 流体沸腾机

制探讨及在石油地质中的可能性——来自合成流体包裹体的证据. 地质学报,81(5):695~700.
张志坚,张文淮. 1994. 碎屑岩储层中有机包裹体的形成机制研究. 地质科技情报,13(1):53~59.
郑海飞,段玉玉,孙楠,乔二伟. 2005. 一种潜在的地质压力计:流体包裹体子矿物的激光拉曼光谱测压法. 地球科学进展,20(7):804~808.
Anderson A J, Sumedha J, Robert A M, Bassett W A, and Chou I-Ming. 2002. X-ray spectroscopic investigations of fluids in the hydrothermal diamond anvil cell: The hydration structure of aqueous La³⁺ up to 300℃ and 1600 bars. American Mineralogist, 87(2~3):262~268.
Bakker R. J. and Jannae J B H. 1991. Experimental post-entrapment water loss from synthetic CO₂—H₂O inclusions in natural quartz. Geochimica Cosmochimica Acta, 55: 2215~2230.
Ballhaus C, Ryan C G, Mernagh T P, Green D H. 1994. The partitioning of Fe, Ni, Cu, Pt, and Au between sulfide, metal, and fluid phases: A pilot study. Geochimica Cosmochimica Acta: 811~826.
Barclay S A and Worden R H. 2000. Effects of reservoir wettability on quartz cementation in oil fields. In: Worden R H, Morad S. eds. Quartz Cementation in Sandstones. Special Publication of the International Association of Sedimentologists. New York: Blackwell Science, 29: 103~117.
Bassett W A, Shen A H, Chou I-Ming. 1993. A new diamond anvil cell for hydrothermal studies to 10GPa and -190℃ to 100℃. Reviews of Scientific Instruments, 64(8):2340~2345.
Bodnar R J 1989a. Synthetic fluid inclusions: a novel technique for experimental water—rock studies. Water—Rock Interaction WRI-6. 99~102.
Bodnar R J, Bruns P R, Hall D L. 1989b. Synthetic fluid inclusions VI: quantitative evaluation of the decrepitation behavior of fluid inclusions in quartz at one atmosphere confining pressure, J. Metamorphic Geol., 7: 229~242.
Bodnar R J 1990. Petroleum migration in the Miocene Monterey Formation, California, USA: constraints from fluid inclusion studies. Mineral. Mag., 54: 295~304.
Burruss R C. 1981. Hydrocarbon fluid inclusions in studies of diagenesis. In: Hollister L S and Crawford M L eds. Short Course in Fluid Inclusions: Application to Petrology. Mineralog. Assoc. of Canada, 6: 138~156.
Chou I-Ming, Jill D P, Jeffery C S. 1990. High-density volatiles in the system C—O—H—N for the calibration of a laser Raman microprobe. Geochim. Cosmochim. Acta, 54: 535~543.
Claire R, Michel P and Alain W. 1982. Fluid immiscibility in natural processes: use and misuse of fluid inclusion data; II. interpretation of fluid inclusion data in terms of immiscibility. Chemical Geology, 37(1~2):29~48.
Dixon S A, Summers D M and Surdam R C. 1989. Diagenesis and prservation of porosity in Norphlet Formation (Upper Jurassic), southern Alabama. Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 73: 707~728.
Dubessy J, Guillaume D, Buschaert S, Fabre C, Pironon J. 2000. Production of synthetic fluid inclusions in the H₂O—CH₄—NaCl system using laser-ablation in fluorite and quartz. European Journal of Mineralogy, 12: 1083~1091.
Dubois M, Weisbrod A, and Shtuka A. 1994. Experimental determination of the two-phase (liquid and vapour) region in

- water—alkali chloride binary systems at 500 et 600 C using synthetic fluid inclusions. *Chem. Geol.*, 115, 227 ~ 238.
- Guilhaumou N, Szydłowski N and Pradier B. 1990. Characterization of hydrocarbon fluid inclusions by infra-red and fluorescence microspectrometry. *Mineral. Mag.*, 54: 311 ~ 324.
- Guillaume D, Teinturier S, Dubessy J., and Pironon J. 2003. Calibration of methane analysis by Raman spectroscopy in H_2O — NaCl — CH_4 fluid inclusions. *Chem. Geol.*, 194: 41 ~ 49.
- Haszeldine R S, Samson I M, Cornford C. 1984 Dating diagenesis in a petroleum basin, a new fluid inclusion method. *Nature*, 307: 354 ~ 357.
- Haszeldine R S and Osborne M. 1993. Fluid inclusion temperatures in diagenetic quartz reset by burial: implications for oil field cementation. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 36: 35 ~ 46.
- Kelly J, Parnell J, Chen H H. 2000. Application of fluid inclusions to studies of fractured sandstone reservoirs. *Journal of Geochemical Exploration*, 69/70: 705 ~ 709.
- Lamb W M, Popp R K, and Boockoff L A. 1996. The determination of phase relations in the CH_4 — H_2O — NaCl system at 1 kbar, 400 to 600 C using synthetic fluid inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 1885 ~ 1897.
- Larese R E and Hall D L. 1996. Studying petroleum migration with fluid inclusions; results from hydrothermal burial simulation experiments. *PACROFI VI*. 74 ~ 75.
- Marchand A M E, Haszeldine R S, Smalley P C, Calum I M and Anthony E F. 2001. Evidence for reduced quartz-cementation rates in oil-filled sandstones. *Geology*, 29: 915 ~ 918.
- Marchand A M E, Smalley P C, Haszeldine R S, Fallick A E. 2002. Note on the importance of hydrocarbon fill for reservoir quality prediction in sandstones. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 86: 1561 ~ 1571.
- McLimans R K. 1987. The application of fluid inclusions to migration of oil and diagenesis in petroleum reservoirs. *Appl. Geochem.*, (2): 585 ~ 603.
- Meunier J D. 1992. Precipitation of minerals between detrital quartz and quartz overgrowths in sandstones. *Eur. J. Mineral.*, 4: 1401 ~ 1406.
- Michel P, Claire R and Alain W. 1982. Fluid immiscibility in natural processes; Use and misuse of fluid inclusion data; I. Phase equilibria analysis—A theoretical and geometrical approach. *Chemical Geology*, 37(1 ~ 2): 1 ~ 27.
- Midtbø R E A, Rykkje J M, and Ramm M. 2000. Deep burial diagenesis and reservoir quality along the eastern flank of the Viking Graben. evidence for illitization and quartz cementation after hydrocarbon emplacement. *Clay Miner.*, 35: 227 ~ 237.
- Moser M R, Rankin A H and Milledge H J. 1992. Hydrocarbon-bearing fluid inclusions in fluorite associated with Windy Knoll bitumen deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 155 ~ 168.
- Pironon J. 1990a. Synthesis of hydrocarbon fluid inclusion at low temperature. *American Mineralogist*, 75: 226 ~ 229.
- Pironon J and Barres O. 1990b. Semi-quantitative FT-IR microanalysis limits; Evidence from synthetic hydrocarbon fluid inclusions in sylvite. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 54: 509 ~ 518.
- Ramm M. 1992. Porosity—depth trends in reservoir sandstones; theoretical models related to Jurassic sandstones, offshore Norway. *Mar. Petrol. Geol.*, 9: 324 ~ 327.
- Roedder E and Kopp O C. 1975. A check on the validity of the pressure correction in inclusion geothermometry, using hydrothermally grown quartz. *Fortschr. Mineral.*, 52: 431 ~ 446.
- Roedder E. 1984. Fluid inclusions. *Reviews in Mineralogy*, 12: 251 ~ 290.
- Saigal G, Bjorlykke K, and Larter S. 1992. The effects of oil emplacement on diagenetic processes—examples from the Fulmar reservoir sandstones, Central North Sea. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 76: 1024 ~ 1033.
- Sawaki T, Sasada M, Sasaki M, Tsukimura K, Hyodo M, Okabe T, Uchida T and Yag M. 1997. Synthetic fluid inclusion logging to measure temperatures and sample fluids in the Kakkonda geothermal field, Japan. *Geothermics*, 26(3): 281 ~ 303.
- Shen A H, Chou I M, Bassett W A. 1993. Experimental determination of isochors of H_2O in a diamond—anvil cell up to 1200MPa and 860°C with preliminary results in the NaCl — H_2O system. In: *Proceedings of the 4th International Symposium on Hydrothermal Reactions*, 235 ~ 239.
- Stasiuk L D and Snowdon L R. 1997. Fluorescence micro-spectrometry of synthetic and natural hydrocarbon fluid inclusions; crude oil chemistry, density and application to petroleum migration. *Appl. Geochem.*, 12: 229 ~ 241.
- Stern S M, Bodnar R J. 1984. Synthetic fluid inclusions in natural quartz I. compositional types synthesized and applications to experimental geochemistry. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 48(12): 2659 ~ 2667.
- Teinturier S, Pironon J, and Walgenwitz F. 2002. Fluid inclusions and *PVTX* modelling: examples from the Garn Formation in well 6507 2/2, Haltenbanken, Mid-Norway. *Marine and Petroleum Geology*, 15: 755 ~ 765.
- Teinturier S, Pironon J. 2003a. Synthetic fluid inclusions as recorders of microfracture healing and overgrowth formation rates. *American Mineralogist*, 88: 1204 ~ 1208.
- Teinturier S, Elie M and Pironon J. 2003b. Evidence of oil cracking using synthetic petroleum inclusion. *Journal of Geochemical Exploration*, 78 ~ 79: 421 ~ 425.
- Teinturier S and Pironon J. 2004. Experimental growth of quartz in petroleum environment. part I: Procedures and Fluid Trapping. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(11): 2495 ~ 2507.
- Thiery R, Pironon J, Walgenwitz F and Montel F. 2000. PIT (Petroleum Inclusion Thermodynamic): a new modelling tool for the characterisation of hydrocarbon fluid inclusions from volumetric and microthermometric measurements. *Journal of Geochemical Exploration*, 69 ~ 70: 701 ~ 704.
- Thiery R, Pironon J, Walgenwitz F and Montel F. 2002. Individual characterization of petroleum inclusions (composition and *P—T* trapping conditions) by microthermometry and confocal scanning laser microscopy; inferences from applied thermodynamics of oils. *Marine and Petroleum Geology*, 19: 847 ~ 859.
- Tim E R, Simon C G, Mark L, Robinson A Q. 1998. Organic compounds trapped in aqueous fluid inclusions. *Organic Geochemistry*, 29(1 ~ 3): 195 ~ 205.
- Vityk M O, Pottorf R J, Gray G G, Larese D and Hall D. 2001. Application of synthetic fluid inclusions to hydrocarbon system analysis. *ECROFI XVI*. 455 ~ 456.
- Walderhaug O. 1990. A fluid inclusion study of quartz-cemented sandstones from offshore mid-Norway—possible evidence for continued quartz cementation during oil emplacement. *J. Sed. Petrol.* 60: 203 ~ 210.
- William A Bassett, Alan J Anderson, Robert A and Chou I-ming. 2000.

Hydrothermal diamond anvil cell for XAFS studies of first-row transition elements in aqueous solution up to supercritical conditions. *Chemical Geology*, 167(1~2): 3~10.

Song Yucai, Chou I-Ming, Hu Wenxuan. Burruss R C and Lu W J. 2006. Synthetic fluid inclusions in fused-silica capsules and its applications. In: Abstracts of Asian Current Research on Fluid Inclusions (ACROFI I), Nanjing University, 206~208.

Zhang Wenhui, Zhang Zhijian, Ming Houli, Wu Gang, Ye Song. 1996. A study on organic inclusions in clastic reservoir rocks and their application to the assessment of oil and gas accumulations. *Chinese J. Geochemistry*, 153: 249~257.

Zhang Y G and Frantz J D. 1987 Determination of the homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaCl—KCl—CaCl₂—H₂O using synthetic fluid inclusions. *Chem. Geol.*, 64: 335~350.

Progress of Researches on Synthetic Hydrocarbon-bearing Inclusions

CHEN Yong, GE Yunjin

College of Geo-resources and Information, China University of Petroleum, Dongying, Shandong, 257061

Abstract: Synthetic hydrocarbon-bearing inclusions not only can be used to calibrate the analytical instruments, but also help people to understand the mechanism of inclusions trapping and water—rocks interaction. Three methods of synthetic fluid inclusions developed, researched fluids can be sealed in synthetic crystal under high-temperature and high- pressure, welded quartz tube, and diamond cell. The technique of fluid inclusions synthesized in quartz has been a common method for many researchers. Synthetic hydrocarbon-bearing inclusions are mainly synthesized in synthetic crystal at present, including healing micro-fractures or overgrowths of the original quartz at high-temperature and high-pressure, and synthesized in halogenide and sulfate crystals at low temperature and atmospheric pressure. Owing to the oil cracking at high temperature, it is a critical step that insures the original fluids did not change during synthesizing hydrocarbon-bearing inclusions. Although there are some important cognition have got from synthetic hydrocarbon-bearing inclusions overseas, it is far late the study of synthetic fluid inclusions in inorganic systems. The research on synthetic hydrocarbon-bearing inclusions is just at the start stage in our country, it is urgently needed to develop the research work in this aspect.

Key words: fluid inclusions; synthetic hydrocarbon-bearing inclusions; synthetic technique

