



中国石油勘探开发研究院出版物

松辽盆地含CO₂天然气 成藏机制与分布规律

Accumulation Mechanisms and Distribution
Patterns of CO₂-containing Natural Gas Reservoirs
in the Songliao Basin

柳少波 鲁雪松 洪峰 付晓飞 单玄龙 魏立春 等/著



科学出版社

松辽盆地含 CO₂ 天然气成藏机制 与分布规律

Accumulation Mechanisms and Distribution Patterns of CO₂-containing
Natural Gas Reservoirs in the Songliao Basin

柳少波 鲁雪松 洪 峰 等 著
付晓飞 单玄龙 魏立春

科 学 出 版 社
北 京

内 容 简 介

本书针对松辽盆地含 CO₂ 天然气藏, 在成藏地质背景研究的基础上, 通过地球化学方法判别天然气成因, 从典型高含 CO₂ 气藏的地质条件和气藏特征解剖出发, 明确 CO₂ 成因、气藏类型和成藏组合特征, 厘定了 CO₂ 成藏时间, 重点剖析断裂和火山岩与 CO₂ 气藏的关系及其控制作用, 建立烃类气和 CO₂ 耦合差异成藏模式, 并对高含 CO₂ 天然气的分布进行了预测, 揭示松辽盆地深层天然气的分布规律。

本书读者对象为油气地质、油气成藏和油气勘探研究人员和勘探工作者, 也可供高校老师和学生参考。

图书在版编目(CIP)数据

松辽盆地含 CO₂ 天然气成藏机制与分布规律 = Accumulation Mechanisms and Distribution Patterns of CO₂-containing Natural Gas Reservoirs in the Songliao Basin / 柳少波等著. —北京: 科学出版社, 2016

ISBN 978-7-03-050152-3

I. ①松… II. ①柳… III. ①松辽盆地—天然气—油气藏形成—研究
IV. ①P618.130.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 236886 号

责任编辑: 吴凡洁 冯晓利 / 责任校对: 郭瑞芝
责任印制: 张 倩 / 封面设计: 无极书装

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号
邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 9 月第 一 版 开本: 787 × 1092 1/16

2016 年 9 月第一次印刷 印张: 16

字数: 320 000

定价: 256.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前言

松辽盆地在常规天然气勘探方面取得重大突破的同时，也意外地发现了一些 CO_2 气藏或高含 CO_2 气藏（田）。在盆地北部边缘五大连池泉水中广泛发育 CO_2 气苗，盆地多数气藏和钻井 CO_2 含量达 20% 以上，部分气藏 CO_2 含量高达 90% 以上，如长深 2 和德深 7 气藏 CO_2 含量高达 98% 以上。这些高含 CO_2 气藏天然气成因和来源、成藏过程、分布规律与控制因素并不清楚，制约了油气勘探的决策。随着 CO_2 气田（藏）发现得越来越多，对高含 CO_2 气田（藏）的开发及 CO_2 的综合利用日显重要，全面系统深入地开展对 CO_2 成因、成藏机制及分布规律， CO_2 资源规模及有利富集区预测与评价、以及 CO_2 综合开发利用等的科技攻关非常必要且具有重要的现实意义和科学意义。为此，2007 年，中国石油天然气股份有限公司设立了重大科技专项“吉林油田含 CO_2 天然气开发和 CO_2 埋存及资源综合利用研究”项目，松辽盆地含 CO_2 天然气分布规律研究是该专项主要研究内容之一，主要通过松辽盆地含 CO_2 气藏的解剖及成藏地质条件分析，总结含 CO_2 气藏分布规律和控制因素，预测含 CO_2 气藏的分布。该项研究的承担单位为中国石油勘探开发研究院，联合研究单位包括东北石油大学和吉林大学。本书内容是对该部分研究成果的总结和提升。

通过国内外含 CO_2 气藏研究现状调研、地球化学试验分析和石油地质综合研究，主要取得了以下六个方面的认识。

（1）通过天然气地球化学特征对比，确定松辽盆地天然气成因类型，指出松辽盆地高含 CO_2 气藏中的 CO_2 皆为无机成因，而低含量 CO_2 气藏中 CO_2 既有有机成因，也有无机成因。松辽盆地烃类气的成因复杂，主要有煤成气、油型气、无机气和混合气，其中，煤成气和混合气主要分布于深层断陷层序中，而油型气主要分布于泉头组及以上的层序中。

（2）根据气藏圈闭特征，将松辽盆地含 CO_2 气藏划分为构造、岩性、地层和构造-岩性气藏四种类型。指出松辽盆地发育两套含 CO_2 天然气成藏组合：一套是下部火山岩类成藏组合，该组合除了徐深气田在营四段砂砾岩中存在 CO_2 气藏外，主要储集于深层的火山岩体中，以登二段为主的泥质岩为区域盖层；另一套是上部碎屑岩类成藏组合，该组合含 CO_2 气藏的储层为登娄库组和泉头组砂岩，以青山口组一段泥岩为区域盖层，

泉头组、登娄库组泥岩为局部盖层。

(3) 通过流体包裹体观察、期次划分、均一温度测定及流体包裹体激光拉曼气体组成研究, 指出松辽盆地深层营城组主要发育富含 CH₄ 的气体包裹体和盐水包裹体, 虽然气藏中高含 CO₂, 但富含 CO₂ 的气体包裹体不发育, 说明 CO₂ 成藏晚。结合生烃史、沉积史和热史, 以及松辽盆地火山岩喷发期次和我国东部幔源无机气成藏期研究成果, 确定含 CO₂ 气藏具有多期充注, 建立松辽盆地含 CO₂ 气藏的“三阶段”成藏模式: 火石岭期—营城期, 主要为酸性岩浆喷发, 形成广泛分布的火山岩体储层; 泉头期—嫩江期, 主要为烃类气的生成和聚集, 烃类气成藏特征为连续充注基础上的多期成藏, 包裹体均一温度分布范围较宽, 但主要具有三个峰值区; 喜马拉雅期, 盆地挤压反转, 沿深大断裂薄弱处发育基性岩浆房或热流底辟体, 幔源岩浆脱气产生大量的 CO₂ 沿基底断裂或古火山通道上运, 为 CO₂ 的主要充注期, 往往伴随有高热流的流体活动, 使得均一温度值偏离正常地温值。

(4) 将松辽盆地断裂划分为岩石圈断裂、地壳断裂、基底断裂和盖层断裂四种类型。岩石圈断裂与地壳断裂统称为深大断裂, 基底断裂与深大断裂存在衔接和不衔接两种模式, 相衔接的模式有利于 CO₂ 向盆地内排运。归纳出三种不同活动规律的基底断裂: 断陷期活动的基底断裂, 断陷期和拗陷期均活动的基底断裂, 断陷期、拗陷期和反转期均活动的基底断裂。指出控制 CO₂ 气藏的断裂多为规模较大的、控陷的、为火山岩上涌通道的、向下收敛于拆离带并与深大断裂(岩浆通道)相连的基底断裂。断裂对 CO₂ 气藏成藏的控制主要表现在基底大断裂在深部对幔源岩浆气源体的沟通及作为幔源 CO₂ 上运的通道。

(5) 将松辽盆地火山活动划分为中生代和新生代两大旋回、七个期次。通过火山岩地球化学特征研究, 揭示中生代早白垩世三期火山岩具壳源特征, 是由非均质地幔引起岩石圈地壳部分熔融而形成的; 晚白垩世和新生代玄武岩来自软流圈或软流圈与岩石圈地幔的相互作用, 岩浆起源深度为 54~108km。壳源火山岩在松辽盆地分布广泛, 呈面状分布特征; 幔源火山岩分布范围局限, 主要呈串珠状分布于孙吴—双辽深大断裂附近。壳源火山岩为 CO₂ 成藏提供储集体, 青山口期和新生代的幔源岩浆活动为 CO₂ 气藏提供气源。

(6) 总结含 CO₂ 天然气含量、层系和平面分布特征及 CO₂ 与常规烃类气的伴生组合关系。CO₂ 含量具有两端元(小于 15% 和大于 85% 占优势)分布特征, 沿气源基底大断裂运移的不同成因 CO₂ 和 CH₄ 混合比例, 控制了天然气组分变化; 层系上主要受登娄库组和泉头组一、二段, 青山口组和嫩江组区域盖层或局部盖层的控制, CO₂ 主要分布于营城组和泉头组储层中; 平面上 CO₂ 呈多个点状或狭长带状局限分布, 展布方向与区域构造和断裂走向一致, 明显受基底大断裂的控制。在对烃类气和 CO₂ 成藏主控因素和成藏模式深入认识的基础上, 对松辽盆地深层和中浅层含 CO₂ 天然气的富集区带进行了预测。

本书前言由柳少波编写, 第一章由鲁雪松编写, 第二章由鲁雪松、付晓飞、洪峰编写, 第三章由鲁雪松、魏立春编写, 第四章由柳少波、洪峰、鲁雪松、魏立春编写, 第五章由付

晓飞、付广、王磊、刘小波编写，第六章由单玄龙、葛文春编写，第七章由鲁雪松编写。全书由柳少波统稿。

油气勘探和基础研究是一个递进的过程，本书主要成果完成于七年前，虽然在出版前进行了相关资料的补充和完善，但书中还存在很多不足之处，敬请广大读者批评指正。

作 者

2016年5月

目录

前言

第一章 含 CO ₂ 天然气藏研究现状	1
第一节 CO ₂ 产出形式及气藏分类	1
第二节 CO ₂ 成因类型及判别依据	3
第三节 CO ₂ 气藏成藏机制	12
第四节 CO ₂ 气藏分布规律及控制因素	17
第五节 CO ₂ 成因、成藏研究的前沿问题	20
第二章 含 CO ₂ 天然气成藏地质背景	22
第一节 盆地动力学背景及盆地类型	22
第二节 盆地构造与沉积演化	24
第三节 含 CO ₂ 气藏形成的地质条件	31
第三章 含 CO ₂ 天然气地球化学特征与成因鉴别	37
第一节 含 CO ₂ 天然气组成特征	37
第二节 含 CO ₂ 天然气成因鉴别	41
第四章 含 CO ₂ 气藏特征与成藏过程	58
第一节 含 CO ₂ 天然气成藏组合和气藏类型	58
第二节 典型含 CO ₂ 气藏地质特征	60
第三节 天然气成藏期次与成藏过程	86
第四节 含 CO ₂ 天然气成藏模式	107
第五章 断裂对含 CO ₂ 气藏的控制作用	113
第一节 断裂类型、特征及分布	113
第二节 断裂形成演化期次及基底断裂活动规律	135

第三节 控制 CO ₂ 气藏断裂特征、分布及控藏机理	155
第六章 火山岩特征及对 CO₂ 气藏的控制作用	168
第一节 火山岩活动旋回与期次	168
第二节 中生代火山岩的类型、特征、成因及分布	171
第三节 新生代火山岩的类型、特征、成因及分布	178
第四节 火山岩对 CO ₂ 气藏的控制机理	189
第七章 含 CO₂ 天然气分布规律、控制因素与预测	195
第一节 含 CO ₂ 天然气分布规律与控制因素	195
第二节 深层烃类气分布规律与控制因素	210
第三节 烃类气和 CO ₂ 耦合分布及其控制因素	224
第四节 含 CO ₂ 天然气分布预测	231
参考文献	238

第一章

含CO₂天然气藏研究现状

CO₂是天然气中最常见的非烃气体组分之一，几乎所有的天然气中都或多或少地含有CO₂。一旦CO₂富集到一定的程度（含量达60%以上），则可成为珍贵的非烃气资源，可被广泛地应用于石油开采、工业、化工、农业、气象、环保、医疗及食品饮料等方面。本章对CO₂气藏类型、CO₂成因类型及其判识依据、CO₂气藏成藏机制、CO₂气藏分布规律及主控因素等作了系统的调研总结，并对CO₂成因、成藏研究的前沿问题进行了分析。

第一节 CO₂产出形式及气藏分类

天然气中CO₂的分布具有普遍性和极大的不均匀性，CO₂含量从0~99%皆有。其普遍性是由于自然界中能形成CO₂的源很多，其不均匀性是因为不同源及成因机理生成CO₂的潜力及其对天然气贡献的大小不同。

一、CO₂产出形式

在含油气盆地中，CO₂可以以纯气相、油藏气顶相、原油溶解相的形式在储层圈闭中聚集，其中以纯气相存在的CO₂气藏中，根据CO₂含量的高低，可分为CO₂气藏、高含CO₂气藏和含CO₂气藏；在一些活动构造区，CO₂常以气苗、火山气、温泉气的形式产出。综观CO₂的产出形式，我国学者唐忠驭（1983）认为可以大致分为以下五种。

（一）CO₂气藏

这类气藏CO₂含量为80%~100%，完全以纯气藏的形式产出，具有很大利用价值。典型气藏实例有：墨西哥的坦皮哥CO₂气藏，该气藏产于侏罗系和白垩系灰岩孔洞和裂缝中，CO₂蕴藏量极为丰富，6口高产CO₂气井已稳产近30年，压力无降低迹象，是目前世界上发现的最大CO₂气藏；中国广东三水沙关圩CO₂气藏，该气藏产于古近系灰岩溶洞、砂岩孔隙或火山岩裂隙之中，天然气中CO₂浓度高达99.55%，是我国发现的CO₂含量最

高的气藏,日产气量达 $5 \times 10^6 \text{ m}^3$ 。另外,美国沿落基山东麓地区分布的50多个CO₂气藏(CO₂含量达99%)和中国东部发现的万金塔气藏、昌德东气藏、黄桥气田(藏)等均属此类气藏。

(二) 油藏中气顶CO₂气藏

这类CO₂气藏CO₂含量也很高,一般超过80%,但以油藏气顶形式产出。典型的气藏实例有:美国科罗拉多州瓦尔丹地区麦卡伦凝析油藏顶部的CO₂气藏,CO₂含量为91.5%;我国济阳拗陷的平方王及平南CO₂气顶气藏,CO₂含量为61.42%~79.17%。

(三) 含或高含CO₂的天然气藏

这类气藏是指CO₂含量为5%~80%的气藏,其他气体为烃类气体、氮气和硫化氢等。如泰国湾的埃拉万和索塘气田(藏),印度尼西亚的纳土纳气田(藏),中国渤海湾盆地的济阳、黄骅和冀中拗陷发现的大部分CO₂气藏,台湾西北部贡璜坑和锦水气田(藏)等。松辽盆地深层营城组火山岩中发现的长深1气藏、徐深8、徐深19气藏等也为高含CO₂气藏。

(四) 石油溶解气中的CO₂

CO₂以溶解态产于原油之中。CO₂在地下原油中的溶解度很大,每立方米原油可溶解几千立方米的CO₂,在适当的条件下,CO₂可以从石油中析出。开采原油时,如遇到CO₂气喷就是这类CO₂析出造成的。如大庆长垣油田伴生气中的CO₂含量达3%,并且CO₂含量有随着开发时间逐渐增高的趋势(郭占谦等,2006)。

(五) 以气苗或温泉气产出的CO₂

以这类形式产出的CO₂遍及世界各地。地下的CO₂气通过裂隙、断层破碎带、火山口等随泉水或以气苗的形式冒出地表,CO₂含量可达90%以上。世界各地富含CO₂的热泉群相当多。如夏威夷火山气中的CO₂含量达67%,西班牙赫克拉火山岩浆中的CO₂含量达100%;我国滇西地区强烈的构造运动和新生代火山活动导致大量的深部CO₂向外释放,形成了众多的高含CO₂的矿泉,如云南省腾冲县澡唐河温泉气、四川省甘孜县拖坝镇温泉气,另外还有五大连池地区及广东平远县鹧鸪窿CO₂气苗等(戴金星等,1995)。

二、CO₂气藏分类

虽然CO₂产出形式多样,但具有工业开采价值的还是以气藏形式存在的CO₂为主。根据气藏中CO₂含量多少,可对CO₂气藏进行分类。唐忠取(1983)把气藏中CO₂含量超过80%的称为CO₂气藏;沈平等(1991)将气藏中CO₂含量大于85%的称为CO₂气藏;朱岳年和吴新年(1994)将CO₂含量大于25%的气藏称为高含CO₂气藏。戴金星等(1995)认为以气藏中CO₂含量多少来进行分类应体现出CO₂气的成因类型和气藏工业利用因素,根据目前技术条件及处理CO₂所需的费用大小综合考虑,工业上利用天然CO₂的浓度不得低于60%,据此将CO₂含量在60%以上的称为CO₂气藏,CO₂含量为15%~60%的称为高含CO₂气藏,15%以下的称为含CO₂气藏。

第二节 CO₂成因类型及判别依据

自然界中产出的 CO₂ 具有多种成因，不同成因类型的 CO₂ 具有不同的含量、地质条件及产出状态。因此，气藏中 CO₂ 成因研究对于区域构造背景、气藏规模及气藏分布规律分析都有着重要的意义。本节介绍了 CO₂ 的两大类五种地质成因及成因类型的判识依据。

一、CO₂ 成因类型划分

国内外许多学者对含油气盆地 CO₂ 地质成因问题进行了深入研究，取得了一系列的成果（关效如，1990；杜建国，1991；朱岳年和吴新年，1994；戴金星等，1995，2001；李先奇和戴金星，1997；Wycherley，1999；陶士振等，1999；程有义，2000；何家雄等，2005a）。综合前人研究成果，CO₂ 可划分为无机和有机成因两种类型，其中无机成因又可分为幔源 - 岩浆成因和岩石化学成因两类，其中幔源 - 岩浆成因 CO₂ 又可进一步分为上地幔岩浆脱气、中下地壳或消减带上地幔楔形体中的岩石熔融脱气。岩石化学成因包括碳酸盐岩热分解成因和岩石中的碳酸盐矿物分解成因两种。有机成因 CO₂ 主要包括有机质经微生物降解、热降解、热裂解或被氧化所产生的 CO₂（图 1-1）。

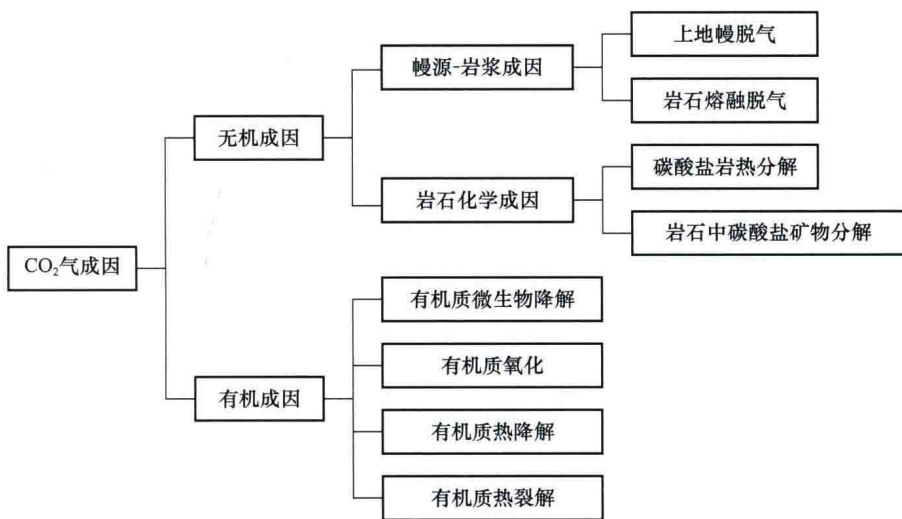


图 1-1 CO₂ 成因类型划分图

（一）幔源 - 岩浆成因 CO₂

研究发现，全球已发现的高含 CO₂ 气藏主要属于幔源 - 岩浆成因。幔源岩浆中富含 H₂O、CO₂ 等挥发组分，已为地球表层各种方式的脱气作用和幔源岩浆包体中赋存的大量含 CO₂ 的流体包裹体所证实，如科拉帕克活火山在喷发期每年释出 10⁹m³ 的 CO₂，中国东部中

新生代伸展盆地带及现代构造岩浆活动区,如五大连池、广东平远及云南腾冲等,均有幔源-岩浆成因CO₂产出(戴金星等,1995)。

地幔深部存在大量流体已被下列事实所证实:大量的深源岩石(如金伯利岩、碳酸岩、钾镁煌斑岩、碱性玄武岩、拉斑玄武岩等)中幔源捕虏体(如二辉橄榄石、方辉橄榄石等)中流体包裹体的存在,火山喷气,近代大洋中脊、大陆裂谷、深大断裂区的喷气活动等。关于地幔深部流体性质及成分的研究,是当前国际地学界热烈争论的热点课题。目前,多数学者基本一致地认为地幔流体中含有大量的CO₂、水蒸气及少量的烃类气体、氮气、氢气和稀有气体等(杜乐天,1996,1998;曹荣龙,1996;杨晓勇等,1999)。原始地球中72%的CO₂和12%的N₂仍留存在地幔中(Taylor and Mc Lennan, 1995),地幔流体以富含地球内部原始气体和挥发分为特征,当然也或多或少包含通过俯冲作用再循环的组分。但是不同地区、不同深度及火山活动的不同时期,幔源气的组成和含量变化很大,反映了其源区的不均一性和深部流体的多变性。在弱还原的条件下以CO₂-H₂O为主,在强还原环境则主要为CH₄-H₂O-H₂(Schneider and Eggler, 1986; Matveev et al., 1997)。因而,地球深部不同圈层可能孕育有不同性质和类型的天然气,由浅至深有H₂O-CO₂-CH₄-H₂富集的趋势,其中莫霍面附近可能是CO₂的聚集带,岩石圈与软流圈界面附近可能是无机烃气的富集带,而H₂可能为更深的来源(赫英等,1996a)。

根据目前对地球内部压力和温度的估算,处在地幔深度的流体均为超临界状态,以易溶于硅酸盐熔体(特别是富碱硅酸盐熔体)为特征,同时对大离子半径的亲石元素(Ca、K、Rb、Sr、Na)、高价阳离子和稀土元素(Ta、Nb、Ti)等微量元素具有高的溶解度(杜乐天,1996)。由于深部流体易溶于硅酸盐岩浆熔体,玄武岩浆中挥发分的总量要比地幔岩高出十几到几十倍(杜乐天,1998),因此各种原生岩浆是深部流体及挥发分大量赋存、渗透和释出的场所,地球深部存在的大量岩浆囊或岩浆房,既是地球深部岩浆的储集库,也同样是深部流体及各种挥发分气体的储气库。

岩浆活动和火山喷发是幔源-岩浆成因CO₂的重要来源。由于岩浆的性质、来源、脱气方式的不同,形成CO₂的性质也有所差异。

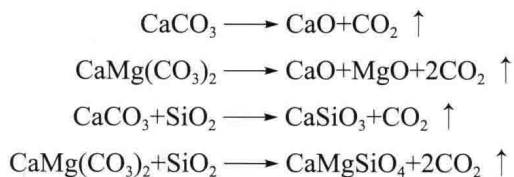
上地幔岩浆是赋含挥发分的高温 and 高压岩浆流体,它们有时沿地壳薄弱带上升至地壳中,随着压力和温度降低,它们将发生剧烈的脱挥发分作用,其中重要的一个方面就是脱CO₂气作用。因其所处的地壳岩层热动力学地质背景不同,以及CO₂和CH₄热力学稳定性的差异而表现出截然不同的脱气方式,主要有两种脱气方式:其一是沿地壳张性深大断裂或裂谷,在较高温度、较高氧逸度和较小压力的热力学条件下,上地幔岩浆上涌的热脱气作用,这种方式脱出的主要组分是CO₂;另一种是在地壳板块碰撞带或俯冲消减带,在较低温度、较低氧逸度和较大压力条件下,上地幔岩浆上涌发生的冷脱气作用,以这种方式脱出的气体主要组分是CH₄和H₂。处在氧逸度低状态下以甲烷为主的气体,当通过深断裂、地震、火山-岩浆活动等气体向地球浅部运移过程中,由于氧逸度的增加,甲烷及其同系物被氧化

成 CO₂, 也成为以 CO₂ 为主的气体。所以在地层浅部发现的无机成因的气体都以 CO₂ 为主, 而无机烃类气占的比例小, 这也许是如今世界上尚未发现一个无争议的以无机成因烃类气为主的气藏, 但却已发现了许多无机成因 CO₂ 气藏 (田) 的重要原因 (戴金星等, 1995)。值得注意的是, 上地幔岩浆脱气排出的 CO₂ 是各种成因 CO₂ 中经过了最长距离的垂向运移后聚集在地壳浅层或出露地表, 其同位素发生了大的分馏作用, 且其气藏附近不一定有岩浆或火山活动的痕迹。如欧洲中部的喀尔巴千盆地地表及沉积层中产有高浓度 CO₂, 但并未发现有岩浆或火山活动的痕迹, 而 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值域为 $-5.3\text{‰} \sim -4.6\text{‰}$, 且所含氮中幔源氮含量为 20%~40%, 认为是上地幔岩浆脱气来源的 (Cornides, 1993)。

中下地壳岩石和消减带岩石由于断裂、岩石内含水矿物脱水或超变质作用等可引起固相岩石重熔产生岩浆, 不同岩浆组合分异产生的 CO₂, 因其形成的深度和母源类型不同而表现出可变的地球化学特征。岩浆热液不仅富含 CO₂, 还富含 SO₄²⁻、Cl⁻、F⁻ 等, 当热液进入碳酸盐岩地层或含碳酸盐矿物的岩石, 就会使碳酸盐分解释放 CO₂。因此, 此类岩浆来源的 CO₂ 应包括岩浆源区和岩浆侵入过程中同化混入的 CO₂, 其主体部分是无机成因, 是壳源和幔源 CO₂ 的混合物。

(二) 岩石化学成因 CO₂

碳酸盐岩在高温作用下变质可形成大量 CO₂ 气体, 高温可由岩浆侵入、高温埋藏形成, 也可由地壳强烈活动摩擦产生。另外, 在高温高压情况下, 碳酸盐岩与含有大量 SiO₂ 的岩浆接触时, 可与 SiO₂ 反应生成大量的 CO₂。碳酸盐岩变质产生 CO₂ 的反应式如下:



程有义 (2000) 认为在有地下水参与或岩石中含有 Al、Mg、Fe 等杂质的条件下, 海相碳酸盐岩一般在 70~220℃ 时, 就可大量分解生成 CO₂。CO₂ 生气模拟试验发现碳酸盐岩受热分解所需要的温度随压力的增高而增高。因此, 在高 CO₂ 分压的封闭体系中, 碳酸盐岩热解生成 CO₂ 需要很高的温度, 只有在深部高温岩浆与碳酸盐岩直接接触变质带内才有可能有大量无机 CO₂ 生成。

另外, 碳酸盐矿物与其他有关矿物相互作用也可生成 CO₂, 如白云石与高岭石作用, 方解石与钾云母作用均可形成 CO₂ (宋岩和戴金星, 1991)。Hutcheon 等 (1990) 认为, 硅酸盐 (高岭石、蒙脱石和方沸石) 的水解作用是碳酸盐矿物 [CaCO₃, FeCO₃, MgCa(CO₃)₂] 分解生成 CO₂ 的动力源泉, 也是成岩环境温度超过 100℃ 时碎屑岩中大量 CO₂ 的重要来源, 他们认为加拿大东海白垩系砂岩中的 Venture 油气田所含的 CO₂, 即是由高岭石和碳酸盐反应生成的。美国加州赛尔顿湖帝国 CO₂ 气田及墨西哥、加拿大和马基斯坦的一些高含 CO₂ 气藏也属该类成因, 我国四川甘孜剪切带的拖坝镇温泉及滇西试验场鹤庆-洱源剪切断裂带气苗

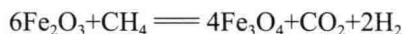
中 CO₂ 亦属该类成因 (朱岳年, 1994)。

此外, 地下水对石灰岩进行的长期溶蚀也会生成一定量的 CO₂, 但一般不会有效保存下来。

(三) 有机成因 CO₂

有机成因的 CO₂ 是沉积有机质在沉积成岩演化过程中产生的, 通常作为烃类气体的次要伴生产物出现。我国尚未发现含量较高的有机成因 CO₂, 但这并不能说明有机质在演化过程中生成的 CO₂ 量少。CO₂ 主要在埋藏较浅的生物化学作用阶段生成, 随热解温度增高, CO₂ 的生成减少或停止, 干酪根热裂解过程中也可形成一定量的 CO₂。通过热模拟试验表明, 在有机质的整个演化过程中, 都有大量 CO₂ 生成, 特别是在早期演化阶段, CO₂ 的生成量更大。有机质特别是腐殖煤类, 含氧官能团丰富, CO₂ 的产率相当高, 据估算, 从褐煤到无烟煤的整个热演化作用过程中, 1kg 煤能生成 751L 的 CO₂。因此, 有机质, 特别是腐殖型干酪根的热降解作用, 常常是 CO₂ 的重要来源之一 (陈荣书, 1989)。Hunt (1979) 提出, 有机质在深成阶段 (70~150℃) 是热演化中生成 CO₂ 量最大的阶段, 特别是腐殖型有机质, 在 120℃ 左右, 是 CO₂ 的主成气阶段, 所产 CO₂ 约占该阶段产气体积的 80%。

此外, 有机质被氧化也可生成 CO₂, 油气和煤由于地壳抬升埋藏较浅或暴露地表时, 则发生氧化生成 CO₂; 在低温 (小于 70℃) 条件下, 微生物对有机质或油气的降解作用也可生成部分 CO₂, 由这种作用生成的 CO₂ 在油气藏 CO₂ 中也占有相当的比例 (Pankina, 1978)。此外, 有机物在地下与矿化水溶液作用往往也可生成 CO₂。Farmer (1965) 认为地下含烃沉积层如与矿化水接触, 则烃被氧化生成 CO₂。Barker 和 Takach (1992) 认为地下矿化水中的赤铁矿 (Fe₂O₃) 可与烃类 (CH₄) 作用生成 CO₂, 其反应方程为



他们通过热力学计算发现, 随着地层埋深增加, 赤铁矿和黄铁矿及甲烷含量减少, 而磁铁矿和 CO₂ 含量增加。泰国海湾普拉冬气田中央地下 CO₂, 部分就是由深部来源的矿化热水溶液氧化储层中烃类生成的。

由于 CO₂ 极易溶于水, 低温条件下生成的有机成因的 CO₂ 大量溶于水中, 被水带走而散失或因成岩作用而消耗掉, 因而在天然气中虽然普遍含有 CO₂, 但其含量一般很低。而煤系地层由于具有很强的吸附性, 由煤系氧化和热解作用产生的 CO₂, 在合适的条件下可能形成一定规模的高含 CO₂ 气体聚集。如辽宁红阳煤田三井区气体成分的分带性是说明煤系氧化产生 CO₂ 的极好例子, 我国甘肃窑街煤田、吉林营城煤田也曾出现煤层 CO₂ 气突出现象。

二、CO₂ 成因判别

通过以上分析可以看出, CO₂ 的成因多种多样。不同成因类型的 CO₂, 其生成机理、形

成的地质背景、所处的物理化学条件不同,其最终产物 CO₂ 及其所伴生组分的地球化学特征也不同。CO₂ 的成因判识除考虑其产区的地质构造和岩石化学特征外,还应综合 CO₂ 的含量和碳同位素组成,天然气中伴生烃类气、稀有气体的同位素组成数据以及利用它们之间的组合关系来综合判定(戴金星等,1995;刘文汇和徐永昌,1996)。

(一) CO₂ 碳同位素判别

自然界中,含碳物质的碳同位素组成不尽相同,所衍生出的 CO₂ 的碳同位素组成与其母源物质的碳同位素组成密切相关,因此不同成因来源的 CO₂ 的碳同位素也不相同,这为利用碳同位素值确定 CO₂ 成因提供了理论依据。无机碳的同位素比有机碳的同位素重,这也决定了无机成因 CO₂ 的碳同位素比有机成因 CO₂ 的重,这是受各自原始碳同位素组成制约并继承的结果,这一点已被国内外许多学者的研究成果证实。

CO₂ 碳同位素 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 是一种鉴别有机成因和无机成因 CO₂ 的有效方法,国内外学者对此做过较多研究。戴金星等(1992)指出我国 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值区间为 $-39\text{‰} \sim 7\text{‰}$,其中有机成因 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 主要为 $-39.14\text{‰} \sim -10\text{‰}$,主频率段为 $-17\text{‰} \sim -12\text{‰}$;无机成因的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 主要在 $-8\text{‰} \sim 7\text{‰}$,主频率段为 $-8\text{‰} \sim -3\text{‰}$ (图 1-2)。沈平等(1991)认为无机成因的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值大于 -7‰ ,而有机质分解和细菌活动形成的有机成因的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值为 $-20\text{‰} \sim -10\text{‰}$ 。上官志冠和张培仁(1990)指出变质成因的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值应与沉积碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相近,即在 $-3\text{‰} \sim 1\text{‰}$,而幔源的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值平均为 $-8.5\text{‰} \sim -5\text{‰}$ 。Gould 等(1981)认为岩浆来源的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值虽多变,但一般为 $-9\text{‰} \sim -5\text{‰}$ 。Moore 等(1977)指出太平洋中脊玄武岩包裹体中 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值为 $-6.0 \sim -4.5\text{‰}$ 。在岩浆底辟上拱过程中,会引起碳酸盐岩地层热分解,形成 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 为 $-3\text{‰} \sim -1\text{‰}$ 。CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值为 $-5\text{‰} \sim 0\text{‰}$,被认为是“炉底机理”的碳酸盐岩分解成因的代表。

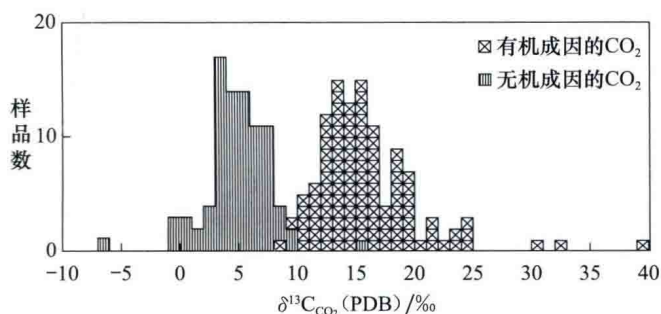


图 1-2 中国有机和无机成因 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值频率图(据戴金星等,1989)

综合以上各学者的数据,可归总为:有机成因的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值小于 -10‰ ,主要为 $-30\text{‰} \sim -10\text{‰}$;无机成因 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值大于 -8‰ ,主要为 $-8\text{‰} \sim 3\text{‰}$ 。无机成因 CO₂ 中,由碳酸盐岩热变质形成的 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 接近于碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,大多为 $-3\text{‰} \sim 3\text{‰}$;幔源-岩浆成因 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值大多为 $-8\text{‰} \sim -4\text{‰}$ (戴金星等,1995)。

但仅以 CO₂ 碳同位素来判断 CO₂ 的成因具有一定的局限性, 因为 CO₂ 的碳同位素除了受成因、来源影响外, 还受到其他地质条件的影响。张景廉等 (1999) 认为不能仅仅依据碳同位素来判别是生物成因或无机成因油气, 因为影响碳同位素组成的因素还有: 流体中含碳物质间的同位素交换、流体与围岩的同位素、流体在储层中 (特别是高温下) 的时间、CO₂ 的脱气作用、细菌氧化乃至碳源、pH 等。杜建国 (1991) 认为 CO₂ 以水为介质运移、聚集产生的同位素分馏, 也可使 CO₂ 的同位素变重。模拟试验表明, 随水介质的 pH 降低、无机 CO₂ 气含量、模拟温度及时间的增加, 无机 CO₂ 相对富集 ¹³C, 说明 CO₂ 的碳同位素存在温度和年代分馏效应, 即 CO₂ 的碳同位素具有随埋深增加或地质年代变老而增加的趋势 (王学军, 2003)。图 1-3 汇总的是加拿大艾伯塔地区泥盆系的 CO₂ 气藏资料, 由该图可以看出, CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值有随深度和温度增加而变大的趋势, 低温浅埋储集层中的 CO₂ 比深部产出的 CO₂ 具有更轻的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 (朱岳年, 1993)。

以上充分说明了仅根据 CO₂ 碳同位素来判别 CO₂ 的成因具有一定的局限性, 因此, 在判别 CO₂ 成因类型时, 应该结合其他指标进行综合判别。

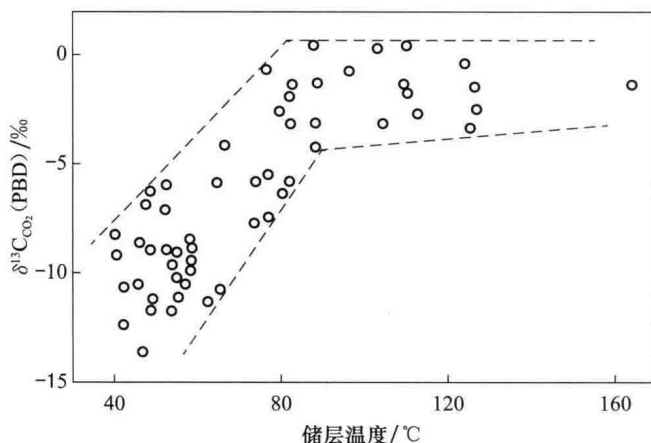


图 1-3 加拿大艾伯塔盆地泥盆系 CO₂ 碳同位素值与储层温度之间的关系 (据朱岳年, 1993)

(二) CO₂ 含量及其碳同位素组合判别

不同成因类型 CO₂ 的含量及其碳同位素组合特征有明显差异, 据此可区分有机成因和无机成因 CO₂。宋岩 (1991) 根据国内外已知的不同成因 CO₂ 的碳同位素组成及其对应的天然气中的 CO₂ 组分含量绘制的双因素图 (图 1-4), 可以很好地区分无机成因和有机成因的 CO₂。戴金星等 (1992) 根据我国 207 个不同成因的 CO₂ 的含量, 并利用澳大利亚、泰国、新西兰、菲律宾、加拿大、日本和苏联 100 多个不同成因 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 与对应的 CO₂ 含量资料, 编绘了 CO₂ 成因鉴别图版 (图 1-5)。从整体上看, 当 CO₂ 含量小于 15%, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} < -10\text{‰}$ 是有机成因 CO₂; 当 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} \geq -8\text{‰}$, 都是无机成因 CO₂; 当 CO₂ 含量大于 60%, 都是无机成因 CO₂。

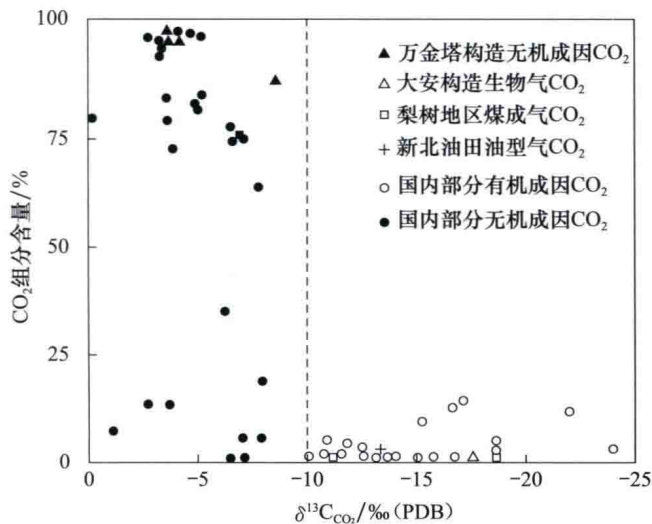


图 1-4 CO₂ 组分含量及其碳同位素双因素图 (宋岩, 1991)

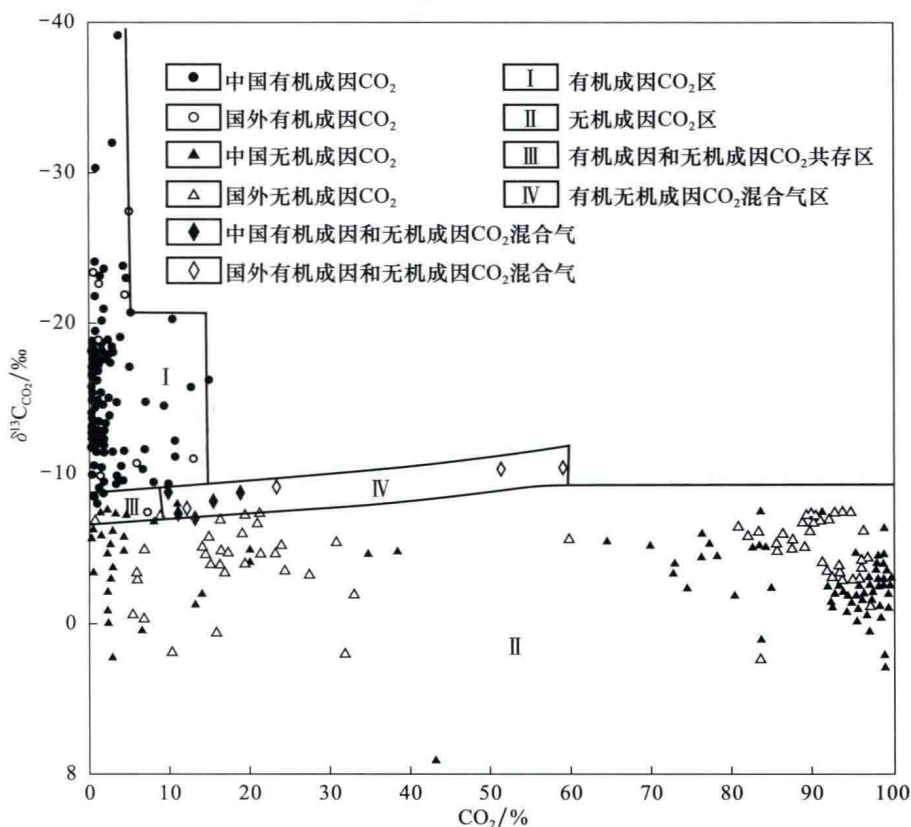


图 1-5 有机与无机成因 CO₂ 的鉴别图 (据戴金星等, 1992)

(三) 氦同位素比值与 CO₂ 碳同位素组合判别幔源与壳源 CO₂

氦是天然气中的微量组分之一, 自然界中氦主要有三种来源: 大气来源、壳源、幔源。