

中国科学院兰州地质研究所
生物、气体地球化学开放研究实验室

研究年报

(1988—1989)

科学出版社

内 容 简 介

本书收入中国科学院兰州地质研究所生物、气体地球化学开放研究实验室研究论文 13 篇，油气化探研究成果 1 篇和德国科学家学术报告 1 篇。书中通过对烃类气、非烃气和稀有气体地球化学及同位素组成的研究，提出了幔源氦气藏的理论，并探讨了塔里木盆地的气源问题和苏北地区天然气的成因类型。此外，还对前寒武系的有机成烃作用和生物标记化合物进行了系统的研究。

本书可供从事天然气研究和生产的科技人员、高校师生和从事生物地球化学研究的科技人员参考。

中国科学院兰州地质研究所
生物、气体地球化学开放研究实验室

研究年报

(1988—1989)

责任编辑 吴寅泰

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码：100707

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1991 年 8 月第 一 版 开本：787×1092 1/16

1991 年 8 月第一次印刷 印张：11 3/4

印数：1-1 000 字数：279 000

ISBN 7-03-002650-0/P·531

定 价：11.30 元

前 言

生物地球化学、气体地球化学是地球科学中的一门边缘学科，有着广泛的应用前景和理论意义。它与全球性资源、能源和环境等方面的重大研究课题有着非常紧密的联系，同时为当代自然科学的重大基础理论——生命起源、天体与地球演化以及地圈-生物圈全球变化等的探索提供了新的科学依据。“生物、气体地球化学开放研究实验室”的研究方向是：地质历史中生物地球化学作用及其对矿产资源特别是能源的形成和分布的影响；气体元素和气态化合物的地球化学行为及其提供的资源勘探开发的科学信息；元素、同位素、环境地球化学研究及其对探索地球及天体形成演化的意义。

根据生物、气体地球化学现状和发展趋势，拟定本实验室在近期内以气体地球化学研究为主，优先支持的研究领域为：

1. 气体矿产的成因类型、形成机制及判识模式；
2. 生物作用过程对矿产资源形成的制约作用；
3. 气候、环境、生物先质的特征对油气形成、运移、聚集及其分布的影响；
4. 生物标记化合物特征及其在有机矿产和环境研究中的意义；
5. 稀有气体丰度和同位素组成特征及其意义；
6. 二氧化碳循环及其与客观环境和气候演化的关系；
7. 地质历史中生物演化突变界线的元素同位素。

近年来，本实验室在若干学科前沿领域组织课题并取得了一批先进水平的研究成果：

1. “六五”期间承担国家科技攻关任务（煤成气开发的研究），提出的煤成气的地球化学综合判识模式，达到国际先进水平，为确保煤成气的工业储量和开拓我国煤成气资源新领域，作出了重要贡献。该项成果获国家科学技术进步一等奖。

2. 通过承担“七五”国家科技攻关任务，提出了新的天然气成因类型，即生物-热催化过渡带气。从实验理论证实了这是自然界客观存在的一种天然气成因类型，这一新的认识突破了以石油形成为基础的天然气形成模式。以该理论为指导已在辽河油田的天然气勘探中见到效果，“辽河盆地天然气形成、演化成因类型”研究成果获中国科学院科学技术进步二等奖。

3. 首次发现幔源氦在沉积层中的工业储集。沿我国东部郯庐大断裂带，从辽河、苏北到三水的部分气井中氦的含量为 0.1—1.34%，达到了工业氦气藏的品位。基于 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 的研究，总氦中有 30—70% 的氦来自幔源物质。这在国际上属首次发现，具有巨大的理论意义，对氦资源勘探也有现实指导意义，在无机深源气的研究方面也将起到积极的促进作用。

4. 在深入研究油型气、煤型气等的成因特征及各项地球化学判识指标的同时，还提出非生物（无机）成因天然气的观点，受到国内外学者的关注。

5. 在稀有气体同位素地球化学和宇宙化学领域的研究工作中形成了自己的研究特色，不仅拥有当前国内唯一的、世界上最先进的稀有气体同位素质谱计，而且形成一支老中青相结合的研究技术骨干队伍，有相当的学科积累。

6. 基础理论向生产延伸。我室把油气地球化学的研究成果应用到直接的生产实践中，在

陕甘宁、南宁等盆地直接承担地表油气地球化学勘探的任务，并承包了油气化探车的试制等项目，取得了有重要生产实践意义的成果；与中国科学院近代物理研究所、兰州医学院合作开展 ^{13}C -美沙西汀呼气法 S 参数诊断肝脏疾病的研究。该成果经国家各部委新技术局推荐，参加了 1989 年 7 月在莫斯科举办的中国科技日活动及中国科学技术展览会，得到了国内外的好评，获中国科学院科学技术进步三等奖。

目前，生物、气体地球化学开放研究实验室有固定人员 15 人，客座人员 40 人。

实验室主任：徐永昌

副主任：黄第藩、王先彬

学术委员会主任：涂光炽

副主任：罗斌杰、范璞

委员：涂光炽、罗斌杰、范璞、徐永昌、黄第藩、黄汝昌、欧阳自远、戴金星、王庭斌、卢松年、贝丰、王先彬

本期年报（1988—1989）共收论文 15 篇，其中生物、气体地球化学开放研究实验室课题研究论文 13 篇，油气化探研究成果 1 篇，德国科学家学术报告 1 篇。内容包括非烃和稀有气体地球化学研究，对我国东部地区高 CO_2 气藏和富氦气藏进行了成因分类；首次发现了幔源氦在沉积层中的工业储集，丰富了氦地球化学研究的理论；通过对烃类气、非烃和稀有气体同位素组成的综合研究，探讨塔里木盆地气源问题和苏北地区天然气成因类型，并首次提出该区有生物-热催化过渡带气的存在，引起了生产部门极大的重视；有机质热演化过程中天然气生气量的计算，被国内同行视为最好的方法；对前寒武系有机成烃作用和生物标志物的系统研究，不仅对生命起源研究有重要的理论意义，而且对古老油气藏的勘探有指导作用。

本年报由黄第藩、沈平、杨世倬主编，黄第藩、徐永昌、范璞、罗斌杰、沈平、王先彬等审阅了年报论文，荣光华、唐澄思、李晓峰负责编辑工作。裴豫敏、刘欣莲参与了年报的前期准备工作。

目 录

前言

非烃及稀有气体的地球化学·····	徐永昌	沈平	孙明良	徐胜	(1)					
华北中、上元古界有机质成烃作用及生物标记化合物特征·····	华阿新	黄第藩			(10)					
源岩热演化过程中天然气生成量的计算·····	程克明	关德师	陈建平		(44)					
云南腾冲盆地硅藻土氧同位素组成与古温度初步研究·····										
·····	樊然学	陈庸勋	宋振亚	沈平	(56)					
苏北地区天然气地球化学特征及成因·····										
·····	费富安	罗继坤	李丽娜	沈平	陈践发	徐永昌	(63)			
原油、煤和沉积物中二环倍半萜的地球化学意义·····										
·····	罗斌杰	王有孝	孟仟祥	杨醒华	李新宇	陈宁	(82)			
轻烃中芳烃化合物特征研究·····	沈平	陈践发	彭韵硕	毛曼君			(95)			
原油中芳烃化合物特征·····			李新宇	罗斌杰			(106)			
塔里木盆地天然气同位素地球化学特征及气源初探·····			陈践发	沈平			(119)			
微咸水—半咸水湖相碳酸盐岩沉积模式——以柴达木盆地第三系为例·····										
·····	黄杏珍	杨晓荣	邵宏舜	雷振锋			(125)			
阿尔金及秦岭北缘断裂微量气体的对应分析·····	张必敖	石雅镠	王先彬				(133)			
有机氢同位素分析——封管法制样方法探讨·····	文启彬	申歧祥					(141)			
天然气中氮同位素的质谱分析技术·····			孙明良				(148)			
土壤 ΔC 及其碳同位素的地球化学特征·····										
·····	王先彬	张同伟	申歧祥	张谦	文启彬	耿桂元	朱淑琴	杨辉	(159)	
前寒武纪碳同位素研究的最新成果·····									李兆兴	(171)

CONTENTS

Preface	
Nonhydrocarbon and noble gas geochemistry	
..... <i>Xu Yongchang, Shen Ping, Sun Mingliang and Xu Sheng</i>	(1)
Hydrocarbon generation and characteristics of biomarkers of Middle–Upper Proterozoic Erathem in North China	<i>Hua Axin and Huang Difan</i> (10)
Computation of natural gas generation capacity in thermal evolution of source rocks	<i>Cheng Keming, Guan Deshi and Chen Jianping</i> (44)
A preliminary study on oxygen isotope composition of diatomaceous sediments and paleotemperature of the Tengchong Basin in Yunnan	<i>Fan Ranxue, Chen Yongxun, Song Zhenya and Shen Ping</i> (56)
Characteristics and genesis of natural gas geochemistry in North Jiangsu	<i>Fei Fu an, Luo Jikun, Li Lina, Shen Ping, Chen Jianfa and Xu Yongchang</i> (63)
Geochemical significance of bicyclic sesquiterpanes crude oils, coals and sediments	<i>Luo Binjie,</i> <i>Wang Youxiao, Meng Qianxiang, Yang Xinghua, Li Xinyu and Chen Ning</i> (82)
Study on features of aromatic compounds in light hydrocarbons	<i>Shen Ping, Chen Jianfa, Peng Yunshuo and Mao Manjun</i> (95)
Characteristics of aromatic hydrocarbons in crude oils	<i>Li Xinyu and Luo Binjie</i> (106)
Characteristics of natural gas isotopic geochemistry and a preliminary study of gas source in the Tarim Basin	<i>Chen Jianfa and Shen Ping</i> (119)
The carbonate sedimentation models of the slight–saline and semi–saline water lacustrine facies—taking the Tertiary system in the Qaidam Basin as an example	<i>Huang Xingzhen, Yang Xiaorong, Shao Hongshun and Lei Zhenfeng</i> (125)
A corresponding analysis of microgases from Altun and north Qinling faults	<i>Zhang Bi ao, Shi Yaliu and Wang Xianbin</i> (133)
The isotope composition analysis of organic hydrogen with a sealed–tube preparation method	<i>Wen Qibin and Shen Qixiang</i> (141)
Mass spectrometric analytic technique of helium isotope in natural gas	<i>Sun Mingliang</i> (148)
Geochemical characteristics of ΔC and carbon isotope in soil	<i>Wang Xianbin, Zhang Tongwei, Shen Qixiang,</i> <i>Zhang Qian, Wen Qibin, Geng Guiyuan, Lai Shuqin and Yang Hui</i> (159)
Research on carbon isotope of Precambrian	<i>Li Zhaoxing</i> (171)

非烃及稀有气体的地球化学

徐永昌 沈平 孙明良 徐胜

(中国科学院兰州地质研究所)

一、样品采集和实验方法

天然气样品的采集是用紫铜管线把双阀高压小钢瓶(1L 体积)与井口联接,用拟采集的气体冲洗钢瓶 5—10 分钟后,关闭瓶阀一端,充压至 20—50kg。对气层压力小的气井,只能采用排水取气法用玻璃瓶收集。此样品一般仅做氢、碳同位素分析,个别做氮同位素分析,但储样的时间不能超过一个月。实验分析,天然气中的 CH_4 和 N_2 经气相色谱分离,进入玻璃真空系统纯化, C 用燃烧法收集, H_2 用锌粒安瓿法收集,收集的 CO_2 , H_2 , N_2 在 MAT-251 型质谱计进行测量,测量误差 $\delta^{13}\text{C}$ 为 $\pm 0.02\%$, $\delta^{18}\text{O}$ 及 $\delta^{15}\text{N}$ 为 $\pm 0.2\%$, δD $\pm 2\%$ 。稀有气体氩同位素采用高真空玻璃系统净化后进行质谱测定。为进行天然气中 He 的分离净化,笔者研制了专门的不锈钢高真空系统, $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值使用 VG-5400 质谱计测量。测量精度优于 1%。

二、非烃气体组分特征

本文所说的非烃气体主要指 CO_2 和 N_2 ,非烃及其相伴生的气体组分列于表 1。根据非烃气体和稀有气体含量对有关气藏进行了分类。分类时,按 Зорькин 等(1984)编制的分类表(表 2),并以含量有代表意义的两种气体为主,兼顾第三成分。据此,将表 1 各气藏划分为三种类型。

1. 富氮、富氦、含二氧化碳甲烷气

此种类型以苏北黄桥地区的浅层气为代表。如黄浅 2 井和 14 井, N_2 为 57.9—63.3%, He 为 1.2—1.3%, CO_2 为 4.3—8.8%。虽然黄浅 14 井 CO_2 尚未达到 6%,但考虑到 N_2 和 He 的指标、区域地质背景以及 CO_2 已达到 4.3%,故仍将其划入此类。在黄桥地区,天然气中含有相当数量的烃类,其中 CH_4 达 27%。同一气藏内便有很复杂的气体组分。

N_2 的主要来源有三种:(1) 大气氮;(2) 与生物作用有关的氮;(3) 与岩浆活动有关的氮。大气成因的氮通常可用 $\text{N}_2/\text{Ar}_{\text{空}}$ 为 38—84 来确定。黄桥天然气中的 $\text{N}_2/\text{Ar}_{\text{空}}$ 达 1617—1717,即在 N_2 中仅 5%左右与大气成因有关,其它的 95%应与其它两种来源有关。

氦的来源主要也有三种:(1) 大气氦;(2) 与地壳 U, Th 的 α 衰变有关的放射成因氦;(3) 与地幔有关。大气氦由于其丰度仅为 5.4×10^{-6} ,在天然气的氦中所占份额是有限的。对于富氮天然气而言,空气氦所占份额只占万分之几。富氮天然气的成因应主要与放射

成因氮和幔源成因有关。而要区别此两种类型的氮主要依据 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值。

表 1 非烃气体组分特征

地区	井位	层位	CH ₄ (%)	N ₂ (%)	CO ₂ (%)	He (%)	Ar _放 (ppm)	Ar _空 (ppm)	类型
苏北 黄桥	黄浅 2	N	27.39	57.87	8.8	1.20	434	337	富氮、富氮、含 二氧化碳甲烷
	黄浅 14	N	27.44	63.26	4.26	1.34	504	391	
广东 三水	水深 3	E ₁₋₂	65.63	10.97	12.54	0.26			富二氧化碳含 氮、含氮甲烷气
	水深 12	E ₁₋₂	72.99	15.26	1.45	0.25			
	水深 11	E ₁₋₂	69.13	11.04	5.95	0.085			
南松江 万金塔	万 2	K ₂	0.25		99.77				高 二 氧 化 碳
	万 5	K ₂	0.52		99.48				
	万 6	K ₂	0.40		99.60				
苏 北 黄 桥	黄验 1	P _{1q}	0.07	0.34	99.50				
			0.07	4.49	94.25				
高邮	苏太 174	D _{3w}	0.65	9.65	87.30				
			0.74	1.01	98.19				
高邮	纪 1	E	0.87	5.31	92.34				
广东 三水	水深 9	E ₁₋₂	0.29	0.007	99.60	0.011			
	水深 24	E ₁₋₂	0.25	0.32	99.45	0.011			
	水深 44	E ₁₋₂	12.29	1.79	83.99	0.004			
甘肃窑街	5.24 突出气	J ₂			95.4				

表 2 基于 He, N₂, CO₂ 含量的天然气分类表^{a)}

天然气类型	低 X 天然气	含 X 天然气	高 X 天然气	其它
N ₂	<5%	6—15%	>15%	
He	<0.1%	0.1—1%	>1%	
CO ₂	<2%	2—5%	6—20%	20—85%CO ₂ 异常 >85%CO ₂ 气藏

a) 据 Зорькин 等 (1984) 资料; X 代表分类所依据的气件。

2. 富二氧化碳、含氮、含氮甲烷气

广东三水盆地部分气藏可划入此类型。如水深 3 井和 11 井, CO₂ 含量 6—12.5%, N₂ 约 11%, He 为 0.09—0.26%, 水深 12 井 CO₂ 含量较低, 但也可将其划入此类型。三水盆地的气藏中, 65% 以上的气体主要为烃类气体。

地层天然气中 CO₂ 的主要来源可能有: (1) 大气成因, 由于大气中含 0.03% 的 CO₂, 而 CO₂ 在水中溶解度又很大, 故可以在地下气藏中占有相当的份额; (2) 有机质经生物化学作用分解形成的 CO₂; (3) 碳酸盐岩的热解、酸溶等岩石化学作用形成的 CO₂; (4) 与岩浆源有关的 CO₂。对于富 CO₂ 的气藏来说, 除大气成因外, 一般应有后三种成因的 CO₂。

加入。综合地质背景、CO₂的碳同位素，以及稀有气体、烃类气体的同位素资料，可以更好地判断气藏中CO₂的来源。

3. 二氧化碳气藏

本文将气藏气体组分中CO₂含量大于85%者划为CO₂气藏。

表1所列南松辽万金塔、苏北的黄桥和高邮、广东三水的水深9井和24井均属此类型。作为一种特殊例子，本文将甘肃窑街煤层CO₂突出气也划入此类。这些CO₂气藏除个别井CO₂含量为84—87%外，其余各气藏CO₂含量均>90%，其中以万金塔为代表，其CO₂含量均大于99%。从现有资料看，这种气藏主要与碳酸盐岩的岩石化学作用有关，有的也可能与岩浆源有关。当然不排斥有机成因CO₂作为混合组分，甚至是主要成因。下文将结合同位素资料对我国CO₂气藏的成因予以较详细的讨论。

三、气体的同位素组成特征

所采气样同位素分析结果列于表3。考虑到同位素组成特征，将基于气体组分划分的三种类型中的1, 2类合并讨论，而将CO₂气藏作专题讨论。

表3 非烃气体的同位素组成特征

地区	井位	层位	$\delta^{13}\text{C}_1$ (‰)	$\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	$^3\text{He}/^4\text{He}$	R/R_A
苏北 黄桥	黄浅2	N	-39.5	-195	-106	+4.6	717	4.89×10^{-6}	3.20
	浅14	N	-40.3	-200			716	3.71×10^{-6}	2.65
广东 三水	深3	E ₁₋₂	-45.5	-203	-16.9			5.72×10^{-6}	4.09
	水深12	E ₁₋₂	-46.1	-229.9		-1.6	-57.7		
	水深11	E ₁₋₂	-45.1			+6.8			
南松辽 万金塔	万1	K ₂			-4.0		3096		
	万2	K ₂			-3.7		2200	7.01×10^{-6}	5.01
	万5	K ₂		-42.1	-6.1			6.31×10^{-6}	4.51
	万6	K ₂			-4.6		2956	7.21×10^{-6}	5.14
苏北	黄桥	黄验1			-3.4			4.9×10^{-6}	3.49
	高邮	苏太174 纪1			-4.1			5.54×10^{-6}	3.96
					-4.1			6.42×10^{-6}	4.58
广东 三水	水深9	E ₁₋₂			-4.6	-2.8		-6.2×10^{-6}	4.30
	水深44	E ₁₋₂			-8.9			6.36×10^{-6}	4.50
	水深24	E ₁₋₂			-5.7				
甘肃 窑街	5.24 突出气	J			-4.0			3.80×10^{-8}	0.27
					-1.0				

1. 1, 2 类气藏同位素组成特征

气体中的 $\delta^{15}\text{N}$ 为 -57.7 — $+6.8\%$ ， $^3\text{He}/^4\text{He}$ 为 3.71×10^{-6} — 5.72×10^{-6} ， R/R_A 为 2.65 — 4.0 ；与氮相伴生的甲烷，其 $\delta^{13}\text{C}_1$ 为 -46 — -40% ， δD_{CH_4} 为 -230 — -195% ， CO_2 碳同位素 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 为 -16.9 — 10.6% 。从表 3 中可以看出，苏北黄桥和广东三水两地区天然气体中同位素组成的共同特点是甲烷碳、氢同位素组成均具有油型气（即石油伴生气）的特征， CO_2 的碳同位素 $< -10\%$ 显示至少有相当数量有机成因 CO_2 加入； $^3\text{He}/^4\text{He}$ 均高于空气的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ （为 1.4×10^{-6} ），表明天然气中的氮与地幔物质有关；而氮同位素的变化范围较宽，反映其来源的复杂性。综合两个地区的地质条件分析，苏北黄桥晚第三纪盐城组储气层为一套浅色粉砂泥岩为主的沉积物，成熟度低，不具备生油潜力。从天然气中氩同位素组成来看， $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 为 716 — 717 ，高于邻近油田下第三系油型气的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ （ 407 — 469 ）。因此，笔者认为，具有油型气特征的烃类气应由深部储气层运移而来。氩同位素组成特征恰恰提供了深层来源的有力佐证。而作为一个富氮气层，其 $\delta^{15}\text{N}$ 为 $+4.6\%$ ，相对偏重， $\delta^{15}\text{N}$ 值基本处于大气氮（ $\delta^{15}\text{N}$ 为 0% ）的原始氮（ $\delta^{15}\text{N}$ 为 $+6$ — $+8\%$ ）^① 范围之间。从氮同位素组成特征来看，天然气中氮可能与岩浆源有关，并有部分大气氮的混入。这与上述高氮含量和高 $\text{N}_2/\text{Ar}_{\text{空}}$ 值的结果比较吻合。因此苏北黄桥盐城组浅层气可认为是与幔源有关的氮、氦，部分大气氮，与有机成因有关的烃类气以及二氧化碳的多源混合气。

广东三水盆地早第三纪埤心组为一套以湖相深色泥岩为主的沉积，有机质丰富，具有良好的生油潜力，也是该区主要的储油气层。因此，烃类气来源于埤心组，为自生自储的气藏。天然气中甲烷碳同位素组成具油型气特征。氮同位素变化大，表明氮气具多种来源，大致有以下几种可能：（1）埤心组在成烃过程中，有机母质热解产生的氮，其同位素相对偏轻，水深 11 井氮同位素最轻， $\delta^{15}\text{N}$ 为 -57.70% ，这可能与有机母质类型有关；（2）岩浆活动过程中进入的氮，氮同位素相对偏低， $\delta^{15}\text{N}$ 为 $+6.8\%$ ；（3）大气氮的混入。根据现有资料，氮可能主要来自有机质热分解。总体而言，广东三水埤心组高 CO_2 、含氮、含氦的烃类气藏各种气体组分的成因比较复杂。烃类气体显示了有机质成熟阶段气体的特征； CO_2 显示了有机成因 CO_2 的加入，但是 CO_2 和 N_2 均可能与岩浆源有关，特别是氮，它明显地与地幔物质有关。值得指出的是，上述两种类型气藏的氮均具有相当高的丰度，达到含氮或者富氮类型。通常地下气藏氮含量较高时，主要与天然放射性元素 U 和 Th 的 α 衰变有关。在本文的实例中，含量较高的氮都与地幔物质有关，它证实来自地幔的气体在一定条件下是可以富集的。

2. CO_2 气藏的同位素组成特征

苏北、南松辽、广东三水及窑街等地 CO_2 气藏，它们的 CO_2 含量，除个别气藏为 84 — 87% 外，其余均大于 90% ，还含有少量氮、氦和烃类等气体。 CO_2 同位素的变化范围较窄， $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 为 -8 — -1% 。为研究此类 CO_2 气藏的成因来源，进行了氮同位素分析。迄今

^①据 Hoefs (1980), Wada *et al.* (1981), Lewis *et al.* (1983) 等汇编资料。

为止， $^3\text{He}/^4\text{He}$ 是讨论壳源物质和幔源物质的主要依据。Lupton (1983) 提出，以 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 区别大气、地壳、地幔来源的气体，其值分别为 1.4×10^{-6} 、 10^{-8} 和 10^{-5} 。天然气藏中储集的氦，当 $^3\text{He}/^4\text{He} > 1.4 \times 10^{-6}$ ，通常认为此氦气与幔源氦有关。二氧化碳的碳同位素研究表明，与岩浆活动有关的 CO_2 ，其 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -2 — $+2\%$ 。因此， $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} > -7\%$ ，通常认为与无机成因有关。Galimov 研究金钢石的碳同位素， $\delta^{13}\text{C}$ 的主频率在 -4 — -7% 。由于金钢石属幔源相物质，因此，此区间也被认为是幔源碳同位素的可能区间。当 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值 $< -10\%$ 时，一般认为与有机成因 CO_2 的加入有关，基于前人研究工作的认识，结合所获 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 的数据，拟将我国现有 CO_2 气藏划分为三种类型（如图 1）。

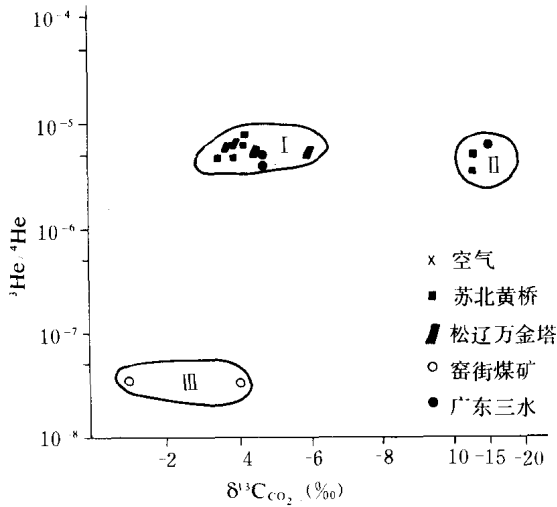


图 1 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 关系图

I. 与地幔有关的无机成因 CO_2 ； II. 与地幔有关的氦和有机成因 CO_2 混合气； III. 与地壳有关的 CO_2

(1) 与地幔有关的无机成因 CO_2 所研究的样品中，南松辽万金塔、苏北黄桥、苏北高邮纪 1 井和广东三水的水深 9 井等有关的气藏， CO_2 含量为 84—89%， $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 为 -6 — -3% ， $^3\text{He}/^4\text{He}$ 为 4.9×10^{-6} — 7.2×10^{-6} 。这些数值与幔源的氦和 CO_2 的同位素组分特征相吻合。从地球化学角度，将这些 CO_2 气藏划分为与地幔相关的无机成因 CO_2 显然是合理的。结合地质背景分析，南松辽万金塔地区在侏罗纪晚期—白垩纪，苏北东台拗陷和广东三水地区从早第三纪开始，火山活动频繁，岩浆喷发以基性岩为主，由玄武岩、辉绿岩和火山碎屑岩组成，断裂发育。因此，与地幔有关的 CO_2 有可能通过断裂运移到上覆沉积层中储集形成 CO_2 气藏，其中苏北黄桥地区古生界储气层中的高 CO_2 气可能还有碳酸盐高温热解形成的 CO_2 气的混入。

(2) 与地幔源有关的氦和有机成因 CO_2 混合气 苏北黄桥浅层上第三系储层和广东三水水深 3 井产出的气体属此类型。 CO_2 含量 1.45—12.54%，He 含量 0.25—1.34%， CO_2 的碳同位素较轻， $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 为 -16.9 — -10.6% ， $^3\text{He}/^4\text{He}$ 为 3.71×10^{-6} — 5.72×10^{-6} ， R/R_A

为 2.65—4.09。就氦而言，无疑与地幔有关，但 CO_2 气碳同位素组成特征，则与有机质分解和细菌活动形成的 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ (-10—-20‰) 相吻合。可以认为氦主要来源于地幔，经断裂运移至上部地层与有机成因的 CO_2 气混合形成气藏。

(3) 与地壳有关的 CO_2 甘肃窑街矿的高浓度 CO_2 突出造成了严重的事故。对 CO_2 的成因进行了大量的研究工作。基于 CO_2 碳同位素的研究，前人提出 CO_2 是与煤层无关的无机成因气体。由于该区无相应的岩浆岩与碳酸盐岩接触而使碳酸盐岩烘烤产生 CO_2 的可能，因此提出了 CO_2 来源可能与地幔物质有关的意见。1988 年李兆兴通过对该区的研究，提出了窑街煤矿的 CO_2 溶解于水，下渗，在适宜的条件下，聚集形成煤层中的高 CO_2 (大于 92%) 富集，高 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值 (-4—-1‰) 和低 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值 (3.8×10^{-8}) 支持了这种观

四、天然气中氦同位素组成特征

如前所述， ^3He 是地球的原始成分，在地球的演化过程中无新外源加入。而 ^4He 则是 U 和 Th 的 α 衰变产物，由于地壳中含有相当数量的 U, Th, 因此，随着壳源物质的年代变老， $^3\text{He}/^4\text{He}$ 将相应变小。

类似于 Ar 同位素 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 随壳源物质变老而增大的年代积累效应一样，氦在地壳物质中也应存在年代积累效应，并存在一定的相关规律。根据目前掌握的部分含油气盆地天然气中稀有气体的资料，可以获得如下实际结果：

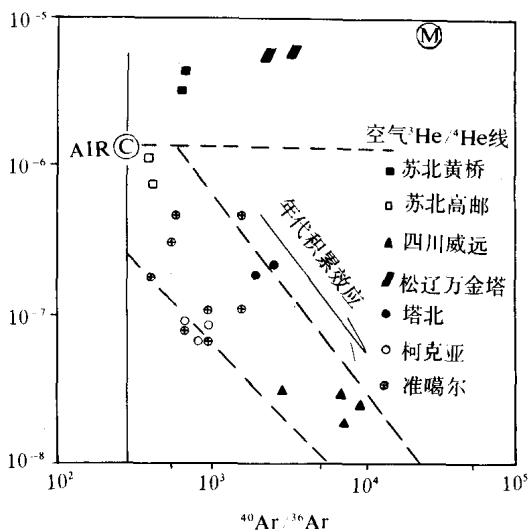


图 2 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 与 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 关系图

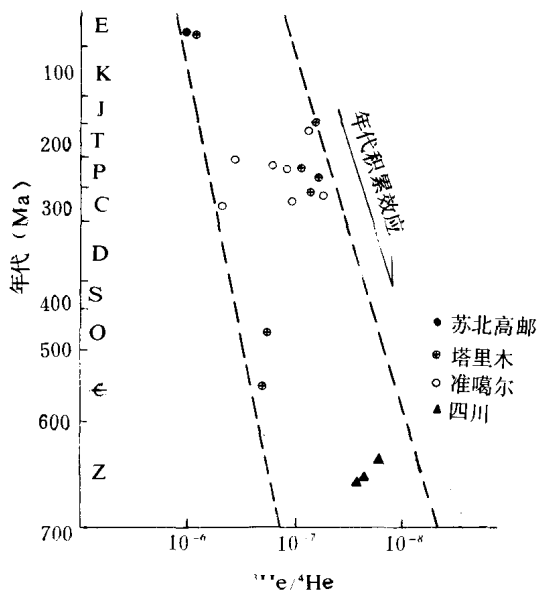


图 3 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_1$ 地质时代关系图

1. 稀有气体中氦、氩同位素的相关关系

从图 2 可以看出, 当 ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} > 1.4 \times 10^{-6}$ 时, 表明天然气中存在幔源的氦气, 其 ${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}$ 也较高; 而 ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} < 1.4 \times 10^{-6}$ 时, ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ 与 ${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}$ 之间具有较好的负相关性, 证明二者间的内在联系是壳源物质 ${}^{40}\text{Ar}$ 和 ${}^4\text{He}$ 年代积累效应的反映。

2. 地质年代与 ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ 的关系

以地质年代为纵坐标, 以 ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ 为横坐标, 将不同地区各时代的天然气氦同位素绘入图 3, 图 3 显示了二者存在一定的线性关系, 这是壳源物质年代积累效应较明显的反映。

3. ${}^4\text{He}$ 年代积累效应与甲烷成熟度关系

从图 4 可以看出, 在 ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_1$ 的坐标系中, 二者也存在一定的线性关系。以现有资料所作的线性回归获得: $\delta^{13}\text{C}_1 = -35.4 - 0.196 \times {}^3\text{He}/{}^4\text{He} \times 10^{-8}$, 相关系数 $r = 0.7$ 。可以认为, 这是随 ${}^4\text{He}$ 年代积累效应增加, 甲烷成熟度增高的一种反映。

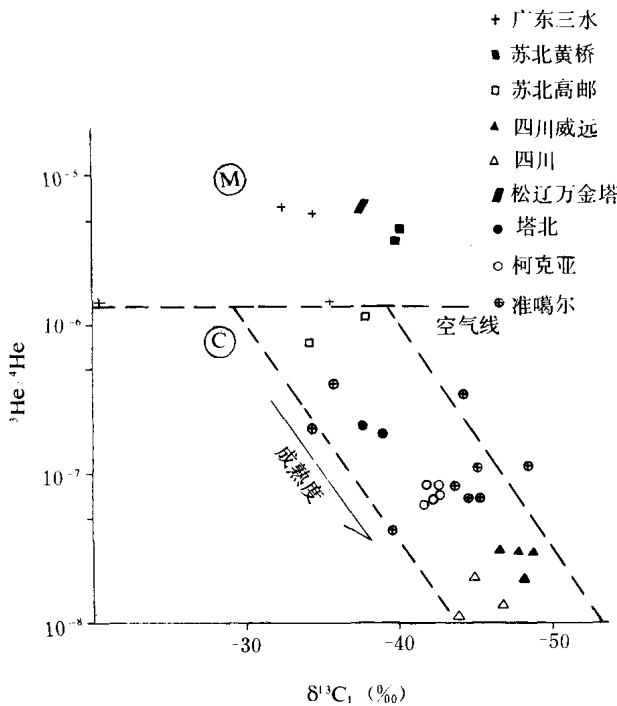


图 4 ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_1$ 关系图

五、气源对比

气源对比不仅在油气地质学上是最重要的基础课题, 而且直接影响勘探部署及气体资源计算和远景评价。通过对四川、准噶尔、塔里木、苏北等四个盆地和甘肃窑街煤矿等天然气

的氦、氩同位素，CO₂ 碳同位素和甲烷碳、氢同位素的分析和研究，证明其内在联系是壳源物质 ⁴⁰Ar 和 ⁴He 年代积累效应的反映，以及 ⁴He 年代积累效应增加与甲烷成熟度增高。结合甲烷碳、氢同位素组成特征，可以有助于解决一些含油气盆地长期争论的气源问题。例如，塔里木盆地天然气的来源，从图 5 可见，沙参 2 井、沙参 7 井的天然气甲烷碳、氢同位素 $\delta^{13}C_1 = -42.4 \sim -41.1\%$ ， $\delta D_{CH_4} = 195 \sim -190\%$ ，具海相型气并处于石油窗阶段的

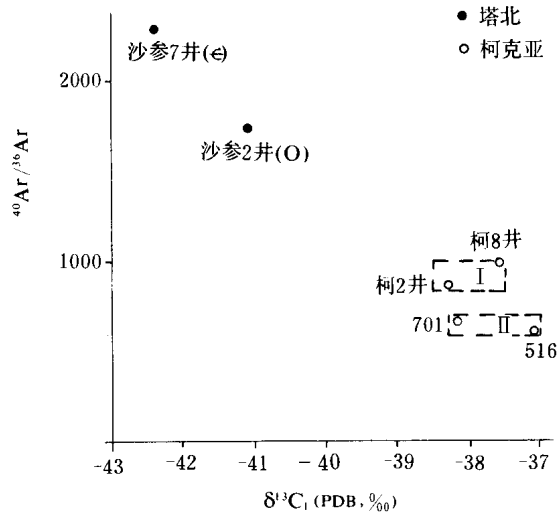


图 5 塔里木盆地天然气 ⁴⁰Ar / ³⁶Ar 与 $\delta^{13}C_1$ 关系图

特征；³He / ⁴He 为 $2.13 \times 10^{-7} \sim 2.16 \times 10^{-7}$ ，是与壳源有关的 He；⁴⁰Ar / ³⁶Ar 值高，为 1735—2334，是 ⁴⁰Ar 有较长时间年代积累效应的反映。参照四川、中原等含油气盆地 Ar 同位素研究结果，可以认为沙参 2 井、沙参 7 井的天然气应来自下古生界海相源岩。柯克亚地区的天然气储于上第三系，从天然气同位素组成特征分析，其气体来源比较复杂，天然气中甲烷碳、氢同位素相对较重， $\delta^{13}C_{CO_2} = -38.5 \sim -37.6\%$ ， δD_{CH_4} 一般为 -170—-164‰，反映其成熟度高。³He / ⁴He 低，为 $6.1 \times 10^{-8} \sim 8.6 \times 10^{-8}$ ，Ar 同位素组成差异较大，大致分为两组，一组 ⁴⁰Ar / ³⁶Ar 为 855—982，另一组 ⁴⁰Ar / ³⁶Ar 为 605—682，这意味着柯克亚气田气源岩时代为前第三纪，可能与该区上古生界和中生界的源岩有关。

参 考 文 献

- 张子枢, 1988, 气藏氮中的地质地球化学, 地质地球化学, 第2期, 51—56页。
 徐永昌等, 1979, 天然气中稀有气体同位素, 地球化学, 第4期, 271—282页。
 Zartman, R.E., Wasserburg, G.J. and Reynolds, J.H., 1961, Helium, argon and carbon in some nature gases, *Journal of Geophysical Research*, Vol.66, pp.277—366.
 Lupton J.E. 1983. Terrestrial inert gases: Isotopic tracer studies and clues to primordial components in the mantle, *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, Vol.11, pp.371—414.

Зорькин Л.М. , Старобинец И. С. и Стадник Е. В. , 1984, Геохимия природных газов нефтегазоносных бассейнов. (Редактор Ванторцна Г.П.и др.) стр.19—20, Недра, Москва, СССР.

NONHYDROCARBON AND NOBLE GAS GEOCHEMISTRY

Xu Yongchang Shen Ping Sun Mingliang Xu Sheng

(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences)

Abstract

The isotopic compositions of light elements ($\delta^{13}\text{C}$ of CO_2 and CH_4 , δD of CH_4 , $\delta^{15}\text{N}$ of N_2) and noble gases (He and Ar) in ninety natural gas samples have been analysed. They are collected from the north of Jiangsu Province, the south of Songliao, Sanshui County of Guangdong Province, Sichuan Province, the oil and gas-bearing basins of Junggar and Tarim and the Yaojie coal mine of Gansu Province. Based on the data about gas chemical composition and the geological background in these areas, this paper mainly deals with the genesis of nonhydrocarbon and noble gas geochemical characteristics. It also makes a comparison between gas-sources. Our research work indicates that hydrocarbon and nonhydrocarbon gases reservoirs in the same stratum may be of different genesis. The authors suggest that the helium in rich-He gas pool of Huangqiao, North Jiangsu, be closely related to the mantle. In the CO_2 pool, from South Songliao to Huangqiao of North Jiangsu and Sanshui of Guangdong, the helium is also related to the mantle and the carbon dioxide may have relation to magmatic activities. Like crust-derived argon, the helium also shows the chronological accumulating effect.

华北中、上元古界有机质成烃作用 及生物标记化合物特征*

华阿新 黄第藩

(石油勘探开发科学研究院)

近年来,前寒武系生物标记化合物及油气潜力的研究正日益受到人们的重视。对生物标记化合物的研究,有助于揭示其起源与演化;对油气潜力的研究,则对开拓新的找油领域具有重要的理论和实际意义。

国内外已对前寒武系做了不少工作。国外已有的报道集中在生物标记化合物的研究。研究较多的如美国密执安州年龄约 1000Ma 的 Nonesuch 页岩中产出的油苗 (Barghoon *et al.*, 1985), 美国约 2000Ma 前的 Gunflint 铁质地层 (Ore *et al.*, 1986), 澳大利亚北部 McArther 盆地年龄约 1700Ma 的油苗 (Jacson *et al.*, 1986) 等。苏联、阿曼等国还发现了前寒武系的油藏或油田 (Grantham, 1986; Seifert, 1981)。

在我国,前寒武系(特别是中、上元古界)分布广泛。华北地区北部燕辽沉降带是我国以至世界范围内上元古界发育最好的地区之一。这套地层是在吕梁运动结束了该区地槽发展阶段后的第一套沉积岩系,以海相碳酸盐岩为主。发育于内蒙地轴南侧,南北宽约 75km,呈东西向延展,并有一支向南插入冀中平原之下。这套地层累计沉积厚度近万米,中、上元古界自下而上分三个系:(1)长城系,下部以碎屑岩为主,上部为碳酸盐岩;(2)蓟县系,以巨厚的碳酸盐岩沉积为特征;(3)青白口系,又以碎屑岩、粘土岩为主。这一沉积序列构成了一个完整的沉积旋回(图 1)。

据研究,区内中、晚元古代火山活动较微弱,以玄武岩、安山岩和凝灰岩为主。前中生代的历次构造运动大多为升降运动。而大规模的褶皱变动及岩浆活动则发生于三叠纪开始的印支-燕山运动,并形成今天的构造格局。

国内对这套地层的研究侧重于有机质丰度、成熟度及成烃潜力的研究。刘宝泉^①通过对干酪根及可溶有机质的研究,认为华北地区碳酸盐岩有机质成熟度普遍低于南方相应地层,并认为华北大部分地区中、上元古界处于成烃-凝析油阶段,部分地区已达成气阶段。郝石生等^②在进行大量模拟实验的基础上,对华北中、上元古界进行了较广泛的研究,他们认为下马岭组、洪水庄组有机质丰度较高,具有一定的生油气潜力。铁岭组及雾迷山组在部分地区有机质丰度偏低,但沉积中心地区具有较高的有机质丰度,具备良好的生油条件。同时指出,在不同地区,有机质演化程度不同。其中冀北、辽西和宣龙拗陷属成熟区;

* 中国科学院兰州地质研究所生物、气体地球化学开放研究实验室课题,编号:87-07。

① 刘宝泉, 1983, 华北地区碳酸盐岩油源探讨, 中国海相碳酸盐岩生油学术讨论会论文集。

② 郝石生、张长根, 1984, 华北北部中上元古界的原生气特征, 北京石油地质会议论文。

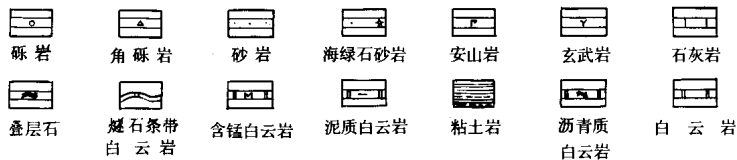
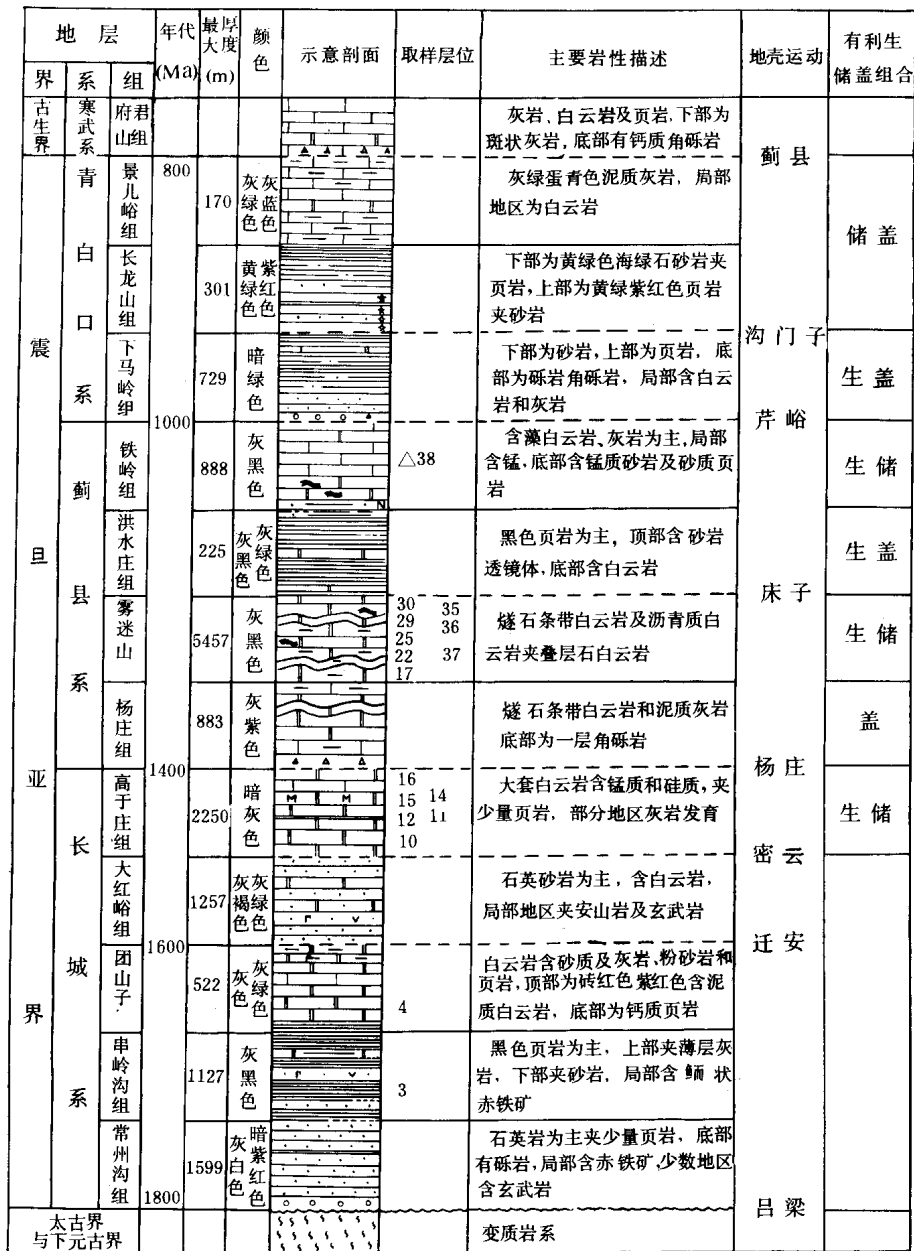


图1 冀中拗陷中、上元古界综合柱状图
(据郝石生等, 1984, 略有变动)