

天然气地质学科丛书

天然气中 稀有气体 地球化学

徐永昌 沈 平 刘文汇 著
陶明信 孙明良 杜建国

科学出版社

天然气地学学科丛书

天然气中稀有气体地球化学

徐永昌 沈 平 刘文汇 著
陶明信 孙明良 杜建国

SY20/10

“八五”国家重点攻关资助项目
国家自然科学基金资助项目
气体地球化学国家重点实验室资助项目

科学出版社

1998

内 容 简 介

本书全面系统地介绍了天然气中稀有气体的基本性质、研究方法和研究现状,天然气中稀有气体的地球化学特征、来源、演化、年代积累效应、分布规律以及不同来源、成因类型天然气的判识、天然气中稀有气体分布的控制因素等。

本书可供从事天然气地学各学科的科研人员阅读,也可供高等院校相关专业师生的参考。

图书在版编目(CIP)数据

天然气中稀有气体地球化学/徐永昌等著. —北京:科学出版社,1998
(天然气地学学科丛书)

ISBN 7-03-006171-3

I. 天… II. 徐… III. 天然气-零族元素-地球化学 N. P618.130.2
中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 15769 号

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号
邮政编码:100717

新世纪印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1998年4月第一版 开本:787×1092 1/16
1998年4月第一次印刷 印张:15
印数:1—700 字数:342 000

定价: 35.00 元

序

有人会觉得奇怪,一个搞金属矿床的人会为了一本天然气专著写序。其实,这二者之间并不存在鸿沟,而是在成矿作用上有着千丝万缕的联系。本人在《中国层控矿床地球化学》(一卷)曾有言,油气矿床并非真正的沉积矿床,因为在沉积成岩阶段只有分散有机质的堆积,真正成油成气是在后期地质作用中;有机质转化为烃类,经过运移,在有利部位富集,形成油气矿床。这种形成油气藏机制与某些层控金属矿床的成矿过程十分合拍。

在一定意义上,稀有气体可以沟通油气与金属矿床,因为稀有气体与微量元素、稀土元素、某些同位素类似,可以起示踪作用,可以追踪油气与金属矿床的物质来源、运移机制与富集规律。尽管稀有气体研究起步较晚,但已经显示了良好的应用前景。如稀有气体及它们的同位素早已应用于地球深部物质及陨石研究,近来已开始应用于金属矿床。

虽然当作一个整体,稀有气体作为示踪剂的应用较晚,但它的一位主要成员——氦早已是地球化学家熟知的重要定年手段。相信,随着质谱计分辨率与精确度的不断提高,其他稀有气体及其同位素在油气及金属矿床应用方面的理论与方法的出现与完善是指日可待的。

在一定环境与条件下,稀有气体本身也可以并不稀有,可以形成工业聚集,即形成稀有气体矿床或矿体。这种情况已经在中国东部某些油气田中出现。相信,就像近几年来发现的若干分散元素可以成矿一样,氦矿床会逐渐多起来,而其他稀有气体矿床也会逐渐出现,虽然不会很多。

徐永昌等同志的《天然气中稀有气体地球化学》专著集大成地阐述与探讨了油气田中稀有气体地球化学的各个方面,从稀有气体的研究方法、样品采集、地球化学特征、作为示踪剂的应用,一直到工业聚集。它还更宏观地讨论了稀有气体构造地球化学问题,并对我国一些油气田作了综合研究。这样的专著不仅对油气田工作者及气体地球化学家十分重要,而且,金属矿床学家也可从中汲取养分,促进成矿理论的发展。

涂光炽

1995年1月4日

前 言

气体地球化学是近 10 余年发展起来的地球科学的分支,它对研究地球乃至宇宙的发展演化、矿产资源的形成等理论和实践问题均具有重要的意义。其中天然气地球化学和稀有气体地球化学是该学科分支的两个重要组成部分。本书是作者们在近 20 年里,以中国含油气区稀有气体地球化学的研究为主线,结合天然气地球化学的科研成果,以我国实际资料为基础,汇总完成的第一本学术专著。

稀有气体是门捷列夫元素周期表中的零族元素,包括氦、氖、氩、氪和氙。该族元素由于其外层电子处于饱和状态,因此具有化学稳定性,在自然界很难与别的元素结合生成化合物,而以独立的元素存在。正是它们的这种化学不活泼性,这些元素被称为惰性元素或惰性气体。由于它们通常在地壳中的含量很低,又被称为稀有气体。自然界稀有气体的成因都与核过程有关。由于稀有气体化学上的惰性及特有成因,使得地质体地质历程中微量、痕量的变化可以被保存,在现时可以被抬出,其地质、地球化学内涵可以被揭示。稀有气体的这些特征使之成为研究地质体形成、演化特征的良好示踪剂。

本专著也是国家自然科学基金和气体地球化学国家重点实验室资助项目的总结,历年来国家重点天然气攻关课题所取得的成果是本专著的基础。全书共九章,约 40 万字。第一章概述了稀有气体在国内外的研究现状及本著作涉及的主要研究成果。第二章、第三章叙述了稀有气体的基本特性及实验技术有关问题。第四章,天然气中稀有气体地球化学特征,全面、系统地研究了中国主要含油气盆地天然气中氦、氩同位素的时、空分布及其与大地构造位置的关系。在此基础上,提出了成因判识模式和成因分类:A——壳-幔复合型,天然气中 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 和 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 随幔源挥发分复合比例的增加而增大;B——壳源型,随天然气源岩年代变老 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 增大, $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值降低(常以储层时代体现),表明了 ^{40}Ar 和 ^4He 具明显源岩年代积累效应,形成了横人字型的成因模式。第五章讨论了壳源天然气中氦和氩的源岩年代积累效应。通过大量资料的数学处理,获得了利用稀有气体及其同位素组成进行壳源气体源岩年龄估算的公式:

$$t(\text{Ma}) = 530.8 \lg(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}) - 1323.1$$

与 70 年代所提出的估算公式相比,其可信度大大提高。第六章阐述了幔源氦在沉积壳层的工业储聚。这是近年来的主要成果之一,该成果获 1992 年中国科学院自然科学二等奖。本章在以往工作基础上,综合、系统并详细地叙述了在中国东部沿郯庐大断裂两侧的含油气盆地天然气中幔源挥发分的地球化学特征;指出更多工业气井,其氦的丰度可达到或超过 0.05%~0.1%氦气藏所需的工业品位,而天然气中 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值大于 1.4×10^{-6} ,即具有较高的幔源氦的加入。经计算,幔源氦的贡献可达 30%~65%,从而在中国东部含油气区首次揭示了幔源氦的工业储聚,并指出了寻找这种新型氦资源分布的有利

地区与中、新生代的超壳断层有关。本章同时讨论了中国东部二氧化碳气藏的地球化学特征;阐明一些气井存在幔源甲烷经脱气、运移而聚集在天然气藏中。但这些气井多为高二氧化碳或高氮气井,其甲烷含量很低,不足以达到工业开采价值。本章还对幔源挥发分进行了研究,该研究不仅在理论上,而且在实践上对于更好地认识非烃气体和稀有气体资源,成藏条件及相应的资源勘探都具有重要意义。第七章,稀有气体构造地球化学,指出构造运动控制了稀有气体及其同位素组成的变化,反过来,稀有气体及其同位素组成能作为构造活动的示踪剂反映其演化历史。本章在讨论中国各主要含油气盆地基本地质构造与稀有气体组成特征的基础上,系统探讨了天然气中稀有气体组成和空间分布的宏观特征与大地构造环境性质的关系及构造控制作用,首次根据 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值将中国中、新生代大陆板内含油气区进一步划分为东部幔隆裂谷构造活动区——富含幔源挥发分区;中部克拉通构造稳定区—— $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值为 10^{-8} 分布区;西部构造反转次稳定区—— $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值为 $10^{-7}\sim 10^{-8}$ 分布区和青藏碰撞挤压构造活动区—— $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值宽范围分布区。第八章根据中国含油气盆地天然气中氦同位素地球化学特征讨论了大地热流和天然气的形成。利用 $q=6.993\ln(^3\text{He}/^4\text{He})+165.16$ 公式计算了大地热流值,结果基本与实测热流值一致,在地理分布上呈现出东高西低的变化趋势。东部裂谷系内盆地大地热流值明显高于中、西部稳定和次稳定盆地,四川盆地的大地热流值为全国最低值。氦同位素组成换算的大地热流值存在差异,反映了不同构造背景含油气盆地的地热状态和形成的天然气分布特征。第九章,典型含油气盆地地球化学综合研究,以稀有气体地球化学特征为主线,结合烃类、非烃气体组成和同位素组成,充分考虑含油气盆地的地质背景,讨论了东部的冀中和济阳拗陷、中部的四川盆地、西北部的塔里木盆地和南海莺歌海盆地的天然气地球化学特征、成因分类、形成演化及气源对比等问题。

本书由徐永昌教授主编,各章完成者如下:第一章徐永昌;第二章沈平、刘文汇;第三章刘文汇、孙明良;第四章沈平、刘文汇;第五章刘文汇、徐永昌;第六章徐永昌、陶明信;第七章陶明信、徐胜;第八章杜建国、沈平;第九章徐永昌、沈平、陈践发。本书的实验数据在文启彬、孙明良和申歧祥等高级工程师指导下完成,参加有关分析的人员有:申建中、邵波、李立武、潘旭、胡秀英和季美英等。张晓宝博士作了大量校对工作,刘欣莲高级工程师绘制了本书的图件。

涂光炽院士和欧阳自远院士在本专著编写过程中给予了重要指导,涂光炽院士并为本书写了序言,王先彬教授为本书的出版给予了支持,中国石油天然气总公司对我们的工作给予了大力协助,作者谨在此向他们表示诚挚的、衷心的感谢。

徐永昌

1996年元月

目 录

序

前言

第一章 绪论	(1)
第一节 概述.....	(1)
第二节 国外研究概况.....	(2)
第三节 国内研究概况.....	(5)
第四节 天然气中稀有气体研究新成果	(12)
第二章 稀有气体的基本性质及来源	(17)
第一节 稀有气体基本性质	(17)
第二节 稀有气体的来源	(22)
第三节 气源岩中稀有气体及母体元素的分布	(25)
第四节 稀有气体的运移聚集	(35)
第三章 天然气中稀有气体研究方法	(39)
第一节 样品采集	(39)
第二节 稀有气体丰度分析及同位素样品分析前处理	(40)
第三节 同位素质谱分析	(44)
第四章 天然气中稀有气体地球化学特征	(47)
第一节 稀有气体样品分布概况	(48)
第二节 稀有气体组分丰度和分布	(49)
第三节 天然气中氦、氩同位素组成及其分布.....	(55)
第四节 天然气中稀有气体的分布及源岩时代	(64)
第五节 氦、氩同位素组成及成因模式.....	(69)
第五章 壳源稀有气体的年代积累效应及气源对比	(74)
第一节 稀有气体年代积累效应的基础	(74)
第二节 氩、氦同位素年代积累效应.....	(77)
第三节 稀有气体及其同位素年代研究	(84)
第四节 气源对比	(91)
第六章 东部油气区幔源挥发分的地球化学特征	(97)
第一节 氦资源的新类型——沉积壳层中的幔源氦	(97)

第二节	氮、氩同位素丰度与天然气中的幔源挥发分	(113)
第三节	幔源挥发分运移与工业聚集的大地构造环境及其成藏条件.....	(118)
第七章	稀有气体构造地球化学.....	(132)
第一节	中国大地构造环境与构造格架演变.....	(132)
第二节	中国中、新生代壳幔结构与板内含油气盆地构造分区	(135)
第三节	中国含油气盆地地质构造与天然气中稀有气体组成特征.....	(138)
第八章	氦同位素与大地热流和天然气.....	(160)
第一节	氦同位素组成与大地热流.....	(160)
第二节	氦同位素分布与天然气.....	(166)
第九章	典型含油气区天然气地球化学综合研究.....	(170)
第一节	冀中拗陷.....	(170)
第二节	济阳拗陷.....	(179)
第三节	四川盆地.....	(188)
第四节	塔里木盆地.....	(209)
第五节	莺歌海盆地.....	(220)
主要参考文献		(228)

第一章 绪 论

第一节 概 述

本专著以“天然气中稀有气体地球化学”为名,在学术概念上把天然气定义为以甲烷为主的烃类气体,即狭义的天然气,也就是人们通常所说的“天然气是优质的能源和重要的化工原料”的概念。对广义的天然气,仍采用作者在《天然气成因理论及应用》一书中的学术用语“气体”(gas)一词表示。气体地球化学(gasgeochemistry)中所指的气体,即包括地球上标准状态下,在物质三态中以气态形式存在的元素和化合物。它包括赋存于地球各圈层的一切气体,这些气体以溶解状态赋存于水圈(包括地下水)或岩石圈的各种孔隙中或封闭在矿物的结晶格架中等。在特定条件下,它们可以液态和固态存在,但物理、化学条件的改变使它们处于标准状态时,仍将以气态的形式存在。

在研究以甲烷为主的天然气时,通常将与其相伴生的非烃气态元素和化合物称为非烃气体,如在天然气藏中常伴生存在的 CO_2 、 N_2 、 H_2 、 H_2S 、 He 、 Ar 、 Hg 等。由于研究天然气时稀有气体有其特殊的意义,故不少学者常将稀有气体列为一个分支,从非烃气体中独立出来,本书即是按这种思路定名。

稀有气体亦称惰性气体,包括氦(He)、氖(Ne)、氩(Ar)、氪(Kr)、氙(Xe)、氡(Rn)6种气态元素,其中氡为放射性气态元素,在地震预报及环境研究中受到极大的重视,其余5种气态元素为稳定元素。该族元素在门捷列夫的化学元素周期表上占有零族的位置,亦被称为零族元素。本书讨论的主要对象,是其中的轻稀有气体氦和氩。

零族元素的电子构型均达到稳定的结构,故它们的化学性质非常稳定,在自然界不与其他元素形成化合物而呈单独的元素状态出现。它们被称为惰性气体正是基于这种化学上的惰性,而这种惰性成为人们用以作为地球化学示踪剂的主要性能。

零族元素除氡外在大气中的丰度极低,如氦的大气丰度为 5.24×10^{-6} 、氖为 15.4×10^{-6} 、氩为 1×10^{-6} 、氪约为 0.05×10^{-6} ,所以将它们称为稀有气体的确是恰当的。但对于氙而言,其大气丰度为 9340×10^{-6} ,是仅次于氮和氧的第三大成员,可以算是一种常量气体。

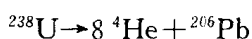
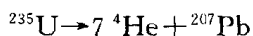
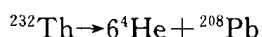
在天然气气藏中,稀有气体的丰度除氦外,均小于空气的丰度,故作为稀有气体的资源提取,氖、氩、氪、氙均取源于大气。氡则因主要由地壳中的铀、钍在 α 衰变过程中形成,所以天然气藏中可以形成高丰度的富集。现有资料浓度最高者,在天然气的体积组分含量上可达2%~8%,而目前天然气中含氡量达0.05%~0.1%,即被认为达到工业氡气藏所需品位。作为资源的氡均源于天然气藏;而稀有气体从资源意义讲也首推氡。因此,在研究天然气中的稀有气体时,其他4种元素主要是理论上的意义,而氡则同时具有重要的资源价值。

第二节 国外研究概况

研究天然气中的稀有气体,前苏联学者起步早,工作较系统,主要以氦、氩为主,在讨论石油、天然气、地层水的年龄及其他地球化学问题方面取得了很有意义的成果,对我国此一领域的研究很有启迪。下面以前苏联学者的研究为主,简述轻稀有气体的研究应用于油气地球化学领域的一些方面。

一、油、气、水的年代学探讨

根据油、气、水中氦、氩的来源,探讨其年龄。已知地壳中的氦主要由自然放射性元素 α 衰变形成,其反应有三个系列,即:



任何地层都含有一定数量的铀和钍,其中 ^{232}Th 、 ^{238}U 和 ^{235}U 又都以确定的比例存在。它们将按上述反应以恒定的速率形成氦气。这些氦气的一部分扩散到岩石的孔隙空间,当这些空间为地下水所充填时,氦气将溶于地下水中。因此,可以通过测量岩石中铀、钍及地层中的氦气量而求得氦气形成的年代,为此需作一些假设和解决一些问题。

(1) 岩石的铀、钍含量及其所形成的氦量 采用岩浆岩铀、钍的平均值,经计算得出每克岩浆岩每年形成的氦气为 $1.3 \times 10^{-11} \text{cm}^3$ 。

(2) 氦从岩石和矿物转入地层水中的数量 显然岩石中所形成的氦气不可能全部转入地层水中,而只是一部分。Сольченко(1974)认为在沉积岩条件下,岩石中形成的氦将有60%进入地层水中。Козлов(1950)提出进入地层水中的氦将因扩散损失约75%,即地层水中保存25%。

(3) 1cm^3 水中每年可以储聚多少氦气 为此,应计算出 1cm^3 地下水所分布空间的岩石重量。采用沉积岩的平均孔隙度(12%)和比重(2.5),计算出 1cm^3 地层水所分布的空间岩石重量为

$$\frac{1}{12\%} \times 2.5 \approx 20(\text{g})$$

综合上述条件,并假设地层水中氦全部是放射性元素衰变形成而无原始氦存在(一般说这是成立的),则可以列出用氦法计算地层水年龄的公式:

$$t = Q_{\text{He}} / (3.4 \times 10^{-9} \text{cm}^3)$$

式中 t 为地层水的年龄(年);

Q_{He} 为每升地层水中解析出的氦量(cm^3);

$3.4 \times 10^{-9} \text{cm}^3$ 为每升地层水每年所应储集的氦气浓度。

目前在实际工作中应用的都是以氦法为基础所引伸出的氦-氩法。

氮-氩法假定地层水中氩全部为空气成因,即地层水在进入埋藏之前,与大气处于溶解平衡状态,空气中氩将饱和地溶于水中。此溶解度与温度、压力和水的盐度有关。Солчешко 以温度为 10℃、压力为一个大气压的淡水求得 1cm³ 水所能溶解的氩气量。已知此时氩的溶解度为 0.0418,而空气中氩的含量为 0.93%,据此求得 1cm³ 水中所溶解的氩量为:

$$\text{Ar} = 0.0093 \times 0.0418 \text{cm}^3 = 3.9 \times 10^{-4} \text{cm}^3$$

此值是一个不随年代变化的常数,显然某一经历 t 时间的地层水氮、氩浓度比应为:

$$\frac{\text{He}}{\text{Ar}} = \frac{3.4 \times 10^{-12} \times t}{3.9 \times 10^{-4}}$$

即

$$t = \frac{\text{He}}{\text{Ar}} \times 115(\text{Ma})$$

此即测定地层水年龄的氮-氩法公式。

游离气的年龄只是在上述公式的基础上,考虑了氮、氩在 10℃、淡水时的溶解度,即 $\text{Ar}=0.0418$, $\text{He}=0.0091$, 这样即可求得游离气的年龄公式:

$$\begin{aligned} t &= \frac{\text{He}}{\text{Ar}} \times \frac{0.0091}{0.0418} \times 115(\text{Ma}) \\ &= \frac{\text{He}}{\text{Ar}} \times 25(\text{Ma}) \end{aligned}$$

二、确定天然气中氮的成因类型

天然气中是否富集生物成因氮,是说明该气体及其相应的地层水和石油等的地球化学历史的重要标志。根据大气中 $\text{N}_2=78.184\%$, $\text{Ar}=0.934\%$, 前人曾提出用 $a=\text{Ar} \times 1.18 \times 100/\text{N}_2$ 这个系数来表示 N_2 的性质,即 $a=1$ 为空气成因氮, $a<1$ 时说明氮气中有生物成因氮。考虑到天然气的氩气中存在 $\text{Ar}_{\text{放}}$ 这一因素,利用下面的系数来讨论气藏中氮的性质,即:

$$K = \frac{\text{N}_2}{\text{Ar}_{\text{空}}} = \frac{78.18 \times 18.95}{0.934 \times 45.3} \approx 35$$

式中 N_2 是天然气中 N_2 的体积百分比;

$\text{Ar}_{\text{空}}$ 是天然气中氩经质谱测量所计算出的 $\text{Ar}_{\text{空}}$ 部分所占天然气体积百分比;

78.18×18.95 和 0.934×45.3 分别为氮和氩在大气中的含量及在 10℃ 淡水时的溶解系数。

显然 $K \approx 35$ 时此天然气中的氮基本是大气成因,大于此值时其大部分基本是生物成因,也可能有地幔脱气时产生的氮加入。

三、根据 $Ar_{\text{空}}$ 浓度确定渗透水交替作用的强弱

含油气盆地渗透水交替作用的强弱,对油气藏的形成或破坏有重要意义。在这个领域通常是研究地层静水压力、溶解气的弹性分布及地层水的盐分特征。但系统地研究含油气盆地天然气中氩的同位素成分,确定出 $Ar_{\text{空}}$ 在总气量中所占弹性分压,也能对这一问题提供有价值的资料。Гаврилов 等(1973)研究了前苏联一些油气田中 $Ar_{\text{空}}$ 浓度的分布,指出在古比雪夫波沃瑞耶的季米特洛夫矿床和乌兹别克的阿达姆塔施矿床具有活跃的渗透水交替作用,在这些地方也获得了研究区域内的 $Ar_{\text{空}}$ 最大浓度值,分别为 1.76×10^{-6} 和 173×10^{-6} ,已近于该矿床所处条件下 $Ar_{\text{空}}$ 的极限浓度,它说明在这些地段渗透水交替作用明显,当是不利于油气储集的地段。

在阿穆巴林斯克(Амубалинский)含油气盆地的研究中,同样证明 $Ar_{\text{空}}$ 浓度高的地带是渗透水交替作用强烈的地区。加勒里埃梁茨研究了地层渗透率与 $Ar_{\text{空}}$ 浓度的关系,某地层渗透率为 10 千分达西时 $Ar_{\text{空}}$ 浓度为 33×10^{-6} ,而另一处渗透率为 250 千分达西,其 $Ar_{\text{空}}$ 的浓度达 $90 \times 10^{-6} \sim 129 \times 10^{-6}$ 。他在该区还研究了 $Ar_{\text{空}}$ 和氦浓度的分布特点,表明在水交替活跃区 $Ar_{\text{空}}$ 浓度高,氦浓度低,而水交替停滞地带则是 $Ar_{\text{空}}$ 浓度低,氦浓度高。但应当注意,在水交替停滞地带 $Ar_{\text{放}}$ 的浓度则常常较高,从而使得总氩在天然气中浓度较高,所以决不能用总氩量为尺度来衡量边水活跃程度。

四、探讨油、气、水的运移问题

油、气、水在沉积圈的运移问题,是油气地质学探讨的基本问题之一。对此,通过氩的同位素组分研究可以提供很多有益的资料。例如在一些构造活动区,流体的垂直运移常较活跃。研究证明,在这种情况下,一些多层的油气田中,各产层常具有相似的 $Ar_{\text{空}}$ 浓度。如塔克斯坦(Takctah)的一些油气藏,从下第三系到下白垩统,各层具有几乎相同的 $Ar_{\text{空}}$ 浓度,为 $12 \times 10^{-6} \sim 13 \times 10^{-6}$ 。对土库曼的几个油气田的研究亦获得类似的结果, $Ar_{\text{空}}$ 浓度变化为 $16 \times 10^{-6} \sim 19 \times 10^{-6}$ 。同时,各产层 $Ar_{\text{放}}$ 浓度变化也很小,这是烃类气体具有垂直运移的佐证。

多层油气田如果没有明显的垂直运移现象时,各产层 $Ar_{\text{空}}$ 浓度的变化是多种多样的,经常见到的趋势为随着产层埋藏深度的增加 $Ar_{\text{空}}$ 的浓度减少,这当然与前述渗透水交替作用减弱有关。如前苏联学者研究加兹里油田,从上部的 IX 产层到下部的 XII 产层, $Ar_{\text{空}}$ 浓度从 76×10^{-6} 渐次变化为 26×10^{-6} 。

有时通过研究天然气中氩同位素组成了解油气横向运移可获得很有益的资料。如 Гаврилов(1973)研究了布哈尔-赫温(Бу харь-Фонвун)油气区中干气田的氩同位素成分。该气田为一隆起,从向斜轴部向地层升起的方向延展,在同一产层中 $Ar_{\text{放}}$ 的浓度有规律地减少,如产层 XII 的变化为从 40% 到 20%,产层 XV 的变化为从 63% 到 30%,而在该隆起的向斜轴部分布着侏罗纪的钾盐层。研究者把这种现象解释为钾盐层是 $Ar_{\text{放}}$ 的来源,从向斜拗陷的部分向地层拱起的方向是气体运移的主要方向。

五、沉积圈中的放射成因氩

1. 天然气形成的区域背景和气体来源

地壳中放射性元素所形成的氩、氦,根据维诺格拉多夫及兰卡玛的资料, $Ar_{\text{放}}/He$ 值分别为 0.16 和 0.12,但由于氩较氦难于析出,故天然气中一般均小于此值。契尔丁切夫研究了一些天然气中的 $Ar_{\text{放}}/He$ 值,一般均处于 0.03~0.05。他认为在 $Ar_{\text{放}}$ 没有其他来源、只有岩石处于再熔化和很深的变质时,才能达到 0.16 的比值。 $Ar_{\text{放}}/He$ 值增大则可作为区域变质程度加深的旁证。在此比值大于 0.16 时,则被认为是天然气中具有从地壳深处析出的 $Ar_{\text{放}}$ 的指示。如堪察加半岛某火山口的气体,测得的 $Ar_{\text{放}}/He \approx 0.56$,被解释为来自地幔。

2. $Ar_{\text{放}}$ 与围岩时代关系

$Ar_{\text{放}}$ 的储集是否与围岩时代有关,不同作者意见分歧。有的认为不可能有什么关系,他们根据沉积圈 $Ar_{\text{放}}$ 来源有三,而每一来源各占多少又很难确定,也举出了实例,说明相互间无关。Гаврилов(1973)认为在地台区 $Ar_{\text{放}}$ 浓度与围岩年龄为正相关关系。但是,在地槽区由于垂直运移明显, $Ar_{\text{放}}$ 浓度和围岩时代之间没有明显的关系,如图 1-1 所示。

国外天然气中氦同位素组成的研究,主要集中在火山喷气、地热气井中的气和与火山岩储集层有关的天然气。而对富甲烷烃类天然气的研究相对较少。Craig 等(1978)报道过环太平洋火山喷气的组成,通过 $^3He/^4He$ 组成研究指出其中氦为地幔来源,同时伴生的 CH_4 有来自深部的非生物成因甲烷。Aldrich 和 Nier 1946 年首次精确地测定了天然气中 $^3He/^4He$ 比值,发现该比值较大气低一个量级。Wakita 和 Sano(1983)报道了日本海富甲烷天然气中 $^3He/^4He$ 比值高达 8.65×10^{-6} ,比沉积岩层中天然气氦同位素大得多。前苏联对陆区天然气中同位素研究表明,大多数沉积壳层天然气 $^3He/^4He$ 比值在 $7 \times 10^{-9} \sim 2 \times 10^{-7}$ 范围。近年来世界上已经在开展天然气中稀有气体同位素组成的研究,用以解决天然气成因和运移方面的一些问题,试图建立非生物成因天然气来源、运移和聚集模式,为扩大能源提供信息。

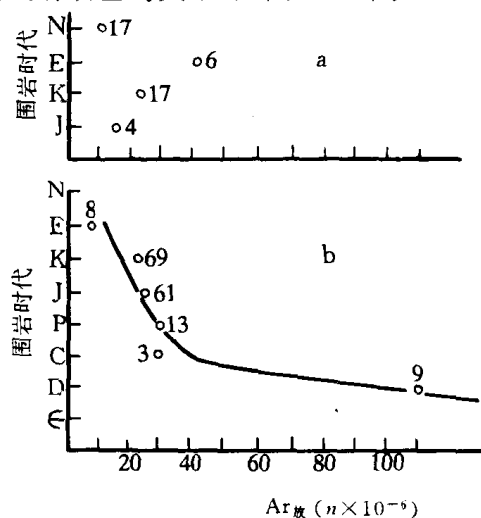


图 1-1 $Ar_{\text{放}}$ 与围岩时代关系

(据 Гаврилов, 1973)

a. 地槽区; b. 地台区

第三节 国内研究概况

稀有气体及其同位素研究是 70 年代以来地学研究的热点之一。它对了解地球早期历史、地幔-地壳的物质演化、地球脱气和大气圈的形成演化、自然界核类转化过程及同位素地质断代都有重要意义。

我国在 50、60 年代引入了钾-氩法作为地质年龄测定的重要方法,对我国的同位素年代学及相关学科的发展起了重要作用。但把稀有气体同位素地球化学作为一门学科进行研究则起步较晚,工作较少。比较而言,70 年代初^①把氩的同位素及氦的丰度研究结合起来探讨油气地球化学中的油-油对比、油-气对比、气-气对比、油、气源追索,油气运移等问题属有开拓意义的研究。80 年代后期,孙明良(1987)建成了天然气中³He/⁴He 的比值测量,使我国天然气中稀有气体的研究工作进入了一个新的阶段,下文将分别从氩和氦两个方面简述我国有关研究情况。

一、天然气中氩的研究

我国自 70 年代将氩同位素引入天然气研究(徐永昌,1976)以来,从理论基础到分析应用等方面作了系统、综合的研究,取得了一系列卓有成效的成就。

(一) 应用基础研究

1. 样品采集实验技术进展

天然气中总氩浓度一般在 $n \times 10^{-4} \sim n \times 10^{-5}$ 范围,而空气氩浓度为 0.93%,因此,1%空气混入样品,污染的空气氩将相当于天然气总氩数倍乃至数十倍,使空气⁴⁰Ar/³⁶Ar 比值严重歪曲样品真值,测定结果不具任何意义。因此,样品采集技术是研究天然气中氩同位素组成的首要问题。为此,一开始就确定以高压钢瓶采样有效的原则,使样品空气污染小于 10^{-8} 。经过对采样容器的三代改造,现用的特制双阀 0.6~1.0L 高压钢瓶和铝合金瓶容器和多次用拟采天然气冲洗容器的直接井口采样方法在稀有气体同位素研究中得以推广,成为我国该项工作获得成功的重要原因。

在样品分析方面,建立特制的天然气体积法和稀释法析氩系统,运用 K-Ar 年代学测定氩的方法在质谱仪上测定⁴⁰Ar/³⁶Ar 比值,误差小于 3%。

2. 氩同位素年代积累效应

70 年代,徐永昌等研究了四川盆地天然气氩同位素分布特征,在国内开创了油气地质学中稀有气体同位素研究。通过大量实际资料积累提出天然气氩同位素组成普遍存在空气氩($Ar_{空}$)和放射成因氩(⁴⁰Ar)二元体系,从而对前苏联学者在此领域研究中占统治地位的传统观点——天然气中氩主要来自空气——提出了修正,并建立了新的理论体系和研究方法。天然气中 $Ar_{空}$ 是沉积时气水交换处于平衡状态、大气氩溶入地表水中的部分,其后进入埋藏,在源岩沉积演化过程中,氩与其他气体(烃气、氮、二氧化碳)一起克服岩石静水压力,成为气相一并运移进入气藏。因此,天然气 $Ar_{空}$ 来自大气,以⁴⁰Ar/³⁶Ar=295.5 为表征值。沉积圈中⁴⁰Ar来源一般认为有三:即沉积岩中含钾矿物、基岩和地幔。但天然气中⁴⁰Ar则主要来源于源岩⁴⁰K 的蜕变。源岩年代愈老,岩石中⁴⁰K 形成⁴⁰Ar_放愈多,当岩石脱气时,⁴⁰Ar_放进入油气水中,年轻源岩所获⁴⁰Ar_放少而老源岩中所获⁴⁰Ar_放多。根

^① 徐永昌、吴仁铭等,1972,内部资料。

据分析,岩石和天然气 $Ar_{\text{气}}$ 均有随源岩时代变老而降低的趋势(刘文汇和徐永昌,1986),所以源岩年轻之气藏 $^{40}Ar/^{36}Ar$ 值小而源岩老的气藏 $^{40}Ar/^{36}Ar$ 值大,这就是天然气 $^{40}Ar_{\text{放}}$ 的年代积累效应(徐永昌等,1979)。该效应意味着可用 $^{40}Ar/^{36}Ar$ 值来反映天然气源岩时代,作为地球化学指标进行天然气对比和源岩追索。

3. 储层时代效应

储层钾元素也按固有的放射性元素蜕变规律产生 $^{40}Ar_{\text{放}}$ 。 $^{40}Ar_{\text{放}}$ 在储层中亦发生扩散在油气及其载体运移过程中或圈闭后与围岩介质发生作用而进入气藏,结果势必影响天然气中 $^{40}Ar/^{36}Ar$ 比值。新生古储气藏比古生新储气藏受影响明显,表现为同一年轻源岩形成的油气随储层时代变老,天然气 $^{40}Ar/^{36}Ar$ 比值逐渐增大。这种变化称为天然气氩同位素的储层时代效应(刘文汇和徐永昌,1986),许多古潜山油气藏氩同位素组成均具这一特征。经对济阳拗陷古潜山油气藏的深入研究,估算出震旦系和古生界储层时代效应系数分别为 1.47 和 1.25,这对古潜山油气的来源判识具有重要意义。

4. 天然气源岩的年龄估算

徐永昌等(1979)对前苏联学者提出的用 He-Ar 丰度比讨论气水年代学公式进行了修正。根据四川盆地 $^{40}Ar/^{36}Ar$ 值随储层^①年代变老而增大的事实和基于年代学基础理论,他们认为可以用 $Ar_{\text{放}}/Ar_{\text{气}}$ 估算气源年龄,并以自生自储二叠系气藏为基础,提出了四川盆地气源岩年龄计算的经验公式:

$$t = (Ar_{\text{放}} / Ar_{\text{气}}) \times 140(\text{Ma}) \quad (1-1)$$

经换算直接用 $^{40}Ar/^{36}Ar$ 值表达源岩年龄公式:

$$t = 0.4662 \times (^{40}Ar/^{36}Ar) - 140(\text{Ma}) \quad (1-2)$$

该式在我国许多含油气区应用取得了较好效果,但公式中常数是根据具体地质背景确定,具有不确定性。如戴槿谟等(1986)对贵州赤水天然气研究经换算 T 和 P 的常数分别为 550 和 594。因此,该公式有必要进一步修正。1984~1986 年,基于对全国油气区天然气氩同位素研究结果和源岩、储层钾氩分布特征,将天然气划分为自生自储型,新生古储型和古生新储型,指出天然气 $^{40}Ar/^{36}Ar$ 比值与源岩中钾含量呈正相关(刘文汇和徐永昌,1986)。经综合研究,对中生代及其前天然气 $^{40}Ar/^{36}Ar$ 分布特征与相应源岩钾含量和时代进行数据处理,回归出天然气源岩年代的估算公式:

$$t = 0.123Ar_{\text{气}} / (K_{\text{岩}} \times 100) + 145(\text{Ma}) \quad (1-3)$$

公式相关系数 $r=0.9997$ 。式中 t 为源岩年龄, $Ar_{\text{气}}$ 为天然气 $^{40}Ar/^{36}Ar$, $K_{\text{岩}}$ 为源岩钾含量。这种方法称为天然气源岩 $Ar_{\text{气}}-K_{\text{岩}}$ 年龄估算法。利用式(1-3)对五个油气区中生界及以前的气源岩年龄估算,基本上与气藏源岩年龄吻合。由于考虑了天然气 ^{40}Ar 来自源岩这一前提,引入 ^{40}Ar 母体元素钾浓度这一参量,把天然气源岩年龄估算向前推进了一步。

朱铭(1990)根据围岩与天然气藏之间放射成因氩扩散与积累的关系,提出天然气氩同位素积累模式及其定年公式。根据天然气氩来源、围岩年代 ^{40}K 含量、扩散速率(k)、碎屑矿物原始年龄(t)、围岩孔隙度(m)、比重(d)等因子,提出天然气中放射成因氩($^{40}Ar_r$)

① 因该区主要为自生自储气藏,储层亦即气源岩。

在 t_2 时间内的积累模式和天然气的定年公式:

$$^{40}\text{Ar}_t = \frac{\lambda e}{\lambda} {}^{40}\text{K} [(e^{\lambda_1} - 1)(1 - e^{-\lambda_2}) + \frac{\lambda}{\lambda - k} \times (e^{\lambda_2} - e^{(\lambda - k)t_2}) - \frac{k}{\lambda - k} (e^{\lambda_2} - 1)] \quad (1-4)$$

式中 $^{40}\text{Ar}_t$ 为现今气藏中单位体积放射成因氩量; λe 为电子俘获常数; λ 为电子俘获常数与 β 衰变常数之和; t_1 为 t 与 t_2 之差。

用该模式计算的年龄是气体形成年龄,即油气源岩在深埋后有机质演化过程中形成烃类的阶段及其相当的地质时期,而并非天然气源岩年龄,式(1-4)计算值虽难同于气源追索和气源判识,但对天然气的形成演化,运移聚集方面研究具有重要意义。

总体上看,经过近年来的工作,氩同位素在油气地球化学领域研究得到快速发展,取得了巨大成就。

5. 影响天然气中 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值变化的因素

天然气形成具有多源、多阶段性。因此,天然气中氩同位素组成除源岩钾含量、年代积累效应和储层时代效应外,还受岩浆作用、构造运动和深大断裂的影响以及二次成气等因素的制约。

(1) 构造运动 强烈的构造运动使岩石完整性遭到破坏,岩石孔隙张开,增强岩石放气作用,使 ^{40}Ar 易从岩石中析出,如渤海湾盆地构造运动相对强烈的东濮凹陷,同时代源岩形成天然气的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 值略高于其他拗陷,而陕甘宁盆地同时代源岩形成天然气的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 值则略低于其他地区(四川、中原等)。

(2) 岩浆作用 来自地球内部的岩浆活动对天然气 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 值影响有二:一是岩浆活动过程携带地球内部富 ^{40}Ar 气体,在适当条件下进入气藏;二是高温岩浆烘烤围岩,加速 ^{40}Ar 析出。

(3) 深大断裂 地球内部 ^{40}Ar 可以直接沿深大断裂运移而进入气藏,其他地球化学指标也证明深部气体的这种运移;在郯庐断裂带表现较为明显。

(4) 二次成气 天然气和源岩的氩同位素研究表明, $\text{Ar}_{\text{空}}$ 有随时代变老而降低的趋势,而 ^{40}Ar 则按固有放射性蜕变规律随时间增长,目前所测天然气中氩同位素组成是演化过程积分值。如果源岩保持稳步沉降,则结果为一次成气的氩同位素组成。对于二次成气,早期演化阶段形成相对较高的 $\text{Ar}_{\text{空}}$ 和低的 $\text{Ar}_{\text{散}}$ 由于地质作用与天然气一并丢失。而后期沉降成气中,尽管氩总量较小,但其中 $\text{Ar}_{\text{空}}$ 量相对低,使同源岩二次成气比一次成气的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 值偏高。

由于存在影响天然气 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 值的外在因素,在利用它估算源岩年龄时应考虑地质因素。

二、天然气 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 值的应用现状

70 年代中国科学院兰州地质研究所在四川盆地开展了天然气氩同位素的研究,获得国内首批天然气氩同位素资料,并提出第一代源岩年龄估算公式,尔后研究了我国 17 个含油气盆地天然气氩同位素分布特征,讨论气层油层对比,油气运移特征,气源岩追索及

其年龄估算,气藏的同生圈闭,新生古储,古生新储以及渤海湾盆地煤型气判识问题。80年代在研究天然气氩同位素分布与气源岩、储层钾氩丰度及同位素相关性基础上,对原源岩估算公式进行修正,建立了 $Ar_{气}-K_{岩}$ 法源岩估算公式。国内四川石油勘探开发研究院、大庆石油勘探开发研究院、中国科学院地质研究所和地球化学研究所在此基础上也进行了一定工作。中国科学院地球化学研究所利用氩同位素解决了中原油田和贵州赤水地区的气源问题,地质研究所建立了计算天然气形成时间的氩同位素积累模式及其定年公式。

(一) 气源岩年龄计算

徐永昌等(1979)利用 $Ar_{放}-Ar_{空}$ 法估算了四川盆地气源岩年龄,结果表明侏罗系、三叠系、二叠系、震旦系等时代地层中大部天然气为自生自储型,估算年龄基本与源岩年龄相似,侏罗系为 172~182Ma,三叠系和二叠系均在 290Ma 左右,震旦系为 2900Ma(代表最古老的气藏)。朱家蔚、徐永昌等(1984)对东濮凹陷古生界天然气计算表明,其源岩年龄值为 224~310Ma,从而确定了东濮凹陷古生界煤型气的存在;沈平等(1983)对克拉玛依油田伴生气源岩计算表明,石炭系、二叠系和三叠系伴生气的源岩主要为二叠系,平均年龄 230Ma。戴樟谟等(1986)对贵州赤水天然气进行计算表明三叠系和二叠系的天然气基本为自生自储型。从四种盆地二叠系和三叠系的天然气源岩计算中可以看出两者是同源的,但其他地球化学指标表明,它们均具生产潜力。通过进一步研究发现,三叠系源岩中钾丰度大于二叠系。因此,利用 $Ar_{气}-K_{岩}$ 法源岩年龄公式(刘文汇和徐永昌,1986)估算,三叠系气源岩年龄为 227Ma,二叠系为 272Ma,能很好地反映源岩的年龄。利用该公式对我国中生代以前天然气源岩进行计算,除陕甘宁盆地三叠系计算年龄低于地质年龄外,其他基本上与地质年龄相吻合。文亨范(1988)利用 $Ar_{气}-K_{岩}$ 法公式计算升平-安达地区泉头组三、四段天然气源岩年龄为 181~208Ma,认为该气为下部侏罗系到白垩系形成的煤型气,从而扩大了气体勘探领域。

(二) 煤型气判识

用天然气 $^{40}Ar/^{36}Ar$ 比值无法直接解决气源有机母质类型,但根据含油气盆地的具体特点,不同时代源岩母质类型有所变化,从而可从源岩时代上进行区分。如渤海湾含油气盆地油型气源岩主要为下第三系,而煤型气源岩主要为石炭系、二叠系和侏罗系的含煤地层,两类源岩在年代上相差数倍,势必在 ^{40}Ar 的年代积累效应上造成巨大差异。朱家蔚、徐永昌等(1984)对东濮凹陷天然气进行研究,划分出第三系油型气 $^{40}Ar/^{36}Ar$ 值平均为 590,而煤型气为 1125。“六五”煤型气地球化学攻关利用气源岩氩同位素年龄估算公式,得到文留气藏源岩年龄为 274~407Ma,平均 338Ma,从而肯定文留气藏天然气来自石炭系、二叠系含煤地层。由于 $^{40}Ar/^{36}Ar$ 比值只与源岩年代有关而不和源岩成熟度发生关系,因此,氩同位素指标否定了文留气藏天然气来自东部深凹陷过成熟油的可能性。随后在对华北苏桥煤型气和其他地区煤型气判识上,氩同位素也起到积极作用。