

中国东部无机成因气 及其气藏形成条件

戴金星 宋 岩 戴春森 等著
陈安福 孙明良 廖永胜

科学出版社

中国东部无机成因气及其 气藏形成条件

戴金星 宋 岩 戴春森 等著
陈安福 孙明良 廖永胜

国 家 自 然 科 学 基 金 联合资助项目
中国石油天然气总公司科技发展局

科 学 出 版 社

1 9.9 5

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

本书通过大量的野外资料和室内分析数据,系统论述了我国东部无机成因气的成因理论、分布规律和开发前景。

全书共分六章。第一章概括了无机成因油气理论的发展,以充分的依据阐述了无机成因气普遍存在并能成藏;第二章研究了包裹体中的无机成因气及其组分和碳同位素特征,指出在地球深处蕴藏着大量无机成因气源;第三章综述了温(冷)泉中无机成因气的组分、碳和氮同位素特征;第四章重点研究了中国东部和中西部含油气盆地天然气中氮同位素的构造地球化学特征;第五章全面系统地总结了我国东部主要含油气盆地无机成因二氧化碳气藏的特征、成藏条件和规律;第六章阐明无机成因气的区域分布和成藏的控制因素,最后指出无机成因气藏的有力区带。

本书可供天然气科研、勘探和开发的科技人员参考。

中国东部无机成因气及其气藏形成条件

戴金星 宋 岩 戴春森 等著
陈安福 孙明良 廖永胜

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:100717

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

*

1995年1月第一版 开本:787×1092 1/16

1995年1月第一次印刷 印张:14 插页:4

印数:1-800 字数:314 000

ISBN 7-03-004435-5/P·788

定 价: 22.80 元

序

70年代我国胜利油田已有十多个油田投入开发,其中有一个平方王油田,开采层位为下第三系沙河街组四段礁灰岩。该油藏所产伴生气和气顶气中含二氧化碳成分占三分之二,甲烷占三分之一。而其邻近的滨南油田和纯化镇油田原油中的伴生气均以甲烷成分为主,二氧化碳含量甚微。胜利油田的石油地质学家解释为由于平方王早第三纪有玄武岩活动与第三系下伏的奥陶系石灰岩层因热力作用而产生大量二氧化碳,与原油及伴生的甲烷气混合成藏。

1977年我出差在广州,正值广东三水盆地地质部所钻水深9井井喷。广东省石油化工厅副厅长李镇靖邀我同去现场考察。这口井钻开层位为下第三系埭心组底部灰岩层。井喷时气柱高达数十米,为纯二氧化碳气。三水盆地有分布面积很广的第四纪玄武岩层。地质部的地质学家解释水深9井二氧化碳气源来自埭心组底部的灰岩层与玄武岩浆因热力作用而产生的大量二氧化碳气。

后来在松辽盆地的万金塔构造白垩系中、苏北盆地的黄桥构造志留系中和东海盆地的石门潭1井下第三系中又先后在碎屑岩储层中获得二氧化碳气藏。仅用玄武岩与石灰岩热力作用一种假说已不能解释天然气地质学中相当复杂的成因问题。

最近我读了《中国东部无机成因气及其气藏形成条件》书稿。该书开阔了我国石油地质界和石油地球化学界的思路。应用高科技分析仪器获得的数据,在油气研究中进行多学科的交叉渗透,使无机成因天然气从地质的和化学的预测和推断阶段,走向有科学依据的定量至半定量研究阶段。以戴金星教授为首的该书作者们利用中国东部大量油气藏(田)研究获得的第一性资料,证明自然界不仅存在无机成因气,而且能形成大量二氧化碳气藏(田)。二氧化碳的气源之一可能主要来自地幔和岩浆,并与深大断裂的分布有关。该书还系统论述了国内外有工业价值的无机成因烃类气藏,拓展了读者的视野。

《中国东部无机成因气及其气藏形成条件》是一本优秀的科学专著,它不仅在我国国内填补了天然气地质学和天然气地球化学的空白,在无机成因天然气理论方面独树一帜,同时亦可以促进国际学术界在有机成因二氧化碳气藏(田)和无机成因二氧化碳气藏(田)理论的继续讨论和完善。

中国在油田开发提高采收率项目中需要大量二氧化碳气源,其他工业、农业、食品业、交通和科学试验方面对二氧化碳气和氮气等的需求亦日益增长。本书的出版,不仅促进了天然气地球科学理论的发展和完善,并对我国无机成因天然气资源的勘探、开发和利用有重要的指导意义。

李德生

1994年4月18日

前 言

无机成因气是否存在?是油气地质学乃至整个科学的一个重大课题,是个研究难度很大的课题,并在理论和实践上具有重大的意义和作用。本书拟就对其探讨、研究,以便最终作出无机成因气存在与否的结论。最终以科学依据肯定了无机成因气的存在,并能形成工业气藏(田)。

本书是国家自然科学基金和中国石油天然气总公司科技发展局联合资助的“中国东部无机成因气及其气藏形成条件”项目的最终成果。所谓中国东部是指大兴安岭—太行山—武陵山之东。为了完成项目任务,三年中(1990—1992年),我们除对项目确定区域松辽、渤海湾、苏北、江汉、三水盆地进行了多次考察、取样外,并对海南、广东、湖南、福建、浙江、江西、河北、内蒙古、吉林、黑龙江等省(区)51处温泉和近期火山温、冷泉进行以天然气为目标的调查研究,同时为了确定原始岩浆中无机成因气组分特征与同位素组成,在山东、江苏、浙江、江西、福建、广东、安徽、北京等地取了金伯利岩、榴辉岩、花岗岩、火山岩样。为了更好地进行项目区域内无机成因气研究,对项目区域外的四川盆地、鄂尔多斯盆地、柴达木盆地、吐哈盆地、塔里木盆地和准噶尔盆地的天然气、云南省腾冲地区和四川省甘孜县有代表性的温泉进行调查和取样,还搜集了大陆架有关盆地部分气样。据不完全统计,共取气样476个、油样37个、岩样105个。利用先进的分析技术,进行多项目(气组分、碳、氮、氩和氡同位素等)分析,取得近2万个分析数据。此外,我们还利用项目前积累近900个气样分析得到近15000个数据。在上述现场调查和实验室分析基础上,还参阅了内部报告40份以上和正式出版文献166篇(本)。最后以多学科的综合研究撰写成书。

本书的第一章概括了无机成因油气理论的发展及其五种假说(宇宙说、碳化说、岩浆说、变质说和核变说),进而以较充分的地球化学依据鉴别无机成因气和有机成因气,阐述无机成因气普遍存在,并能成藏;第二章研究岩浆岩和金属矿床包裹体中的无机成因气及其组分和碳同位素特征,说明在地球深处蕴藏着大量无机成因气源;第三章综述了温(冷)泉中无机成因气的组分、碳和氮同位素特征,总结了温泉气的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值与二氧化碳含量呈正相关、而与氮的含量呈负相关的规律;第四章重点研究了中国东部和中西部含油气盆地天然气中氮同位素的构造地球化学特征,指出氮同位素 R/R_0 值区域变化平缓是构造稳定区的标志,而 R/R_0 值区域变化大则是构造活动区的特征;第五章全面系统地总结了我国东部松辽盆地、渤海湾盆地、苏北盆地和三水盆地无机成因二氧化碳气藏(田)的特征、成藏条件和规律,同时指出中国东部存在无机成因烷烃气,并可成藏;第六章阐明无机成因气大区域分布和成藏的控制因素,强调气源断裂对无机成因气释放和成藏的重大意义,最后指出我国东部盆地区和露头区无机成因气藏的有利区带。

总之,本书力图以油气地质学、天然气地球化学、同位素地球化学、矿物包体学、地球物理学、大地构造学、深层地质学、地热学和火山学等多学科相互渗透,综合研究无机成因

气的鉴别、特征、成藏条件及其控制因素,进而预测我国东部无机成因二氧化碳气藏的有利区带,概括地研究了无机成因烷烃气及其气藏,用理论研究来指导生产实践。

二氧化碳气藏,长期以来未受到足够重视,这种状态应予改变。因为二氧化碳不仅是一种用途广泛的气体矿产,经济价值很高,在石油工业、钢铁工业、化学工业、金属加工、食品加工和储存、医药卫生、农业上广为应用,以二氧化碳为主的气体比以烷烃气为主的天然气价格高1~6倍;而且二氧化碳气体,特别是高二氧化碳天然气的研究,可为大地构造学、深层地质学和天然气地质学等提供许多科学信息,在理论上也有重要意义。

本书的作者是:第一章戴金星、王大锐、孙永祥和陈安福,第二章陈安福,第三章戴金星,第四章孙明良,第五章宋岩、戴春森、廖永胜、徐寿根、费富安、方国英、王大锐、杨池银和戴金星,第六章戴春森和戴金星。最后由戴金星、宋岩和戴春森修改统编成书。

十分感谢中国科学院孙枢、李德生和刘光鼎院士,中国地质大学陈发景教授和中国科学院兰州地质研究所徐永昌研究员对本书出版予以的热情支持和指导。李德生院士在百忙之中为本书作序,深切致谢。

国家自然科学基金委员会马福臣和田兴有研究员、中国石油天然气总公司石宝珩、傅诚德、张文昭和关德范教授,中国科学院兰州地质研究所王先彬和沈平研究员,石油勘探开发科学研究院田在艺、徐旺、谯汉生和李晋超等教授级高级工程师,在项目研究期间和成书过程中,给予多方支持和指导,在此深表感谢。

戴金星

1993年11月19日

目 录

序

前言

第一章 无机成因气及其依据和鉴别	1
第一节 无机成因油气理论的梗概.....	1
一、宇宙说	3
二、碳化说	4
三、岩浆说	5
四、变质说	6
五、核变说	7
第二节 无机成因气的地球化学依据.....	7
一、无机成因烃类气的地球化学依据	7
二、无机成因二氧化碳的地球化学依据	8
三、地球深部无机成因气的稳定性	9
第三节 无机成因气和有机成因气的鉴别	12
一、有机成因和无机成因烷烃气鉴别	12
二、有机成因和无机成因二氧化碳鉴别	17
第二章 岩浆岩包裹体中的无机成因气	23
第一节 岩浆岩包裹体中无机成因气组分	23
一、地幔天然超镁铁岩石中的气组分	23
二、火山岩中的气组分	28
三、花岗岩中的气组分	31
第二节 金属矿床中的气组分	33
第三节 岩浆岩及其热液矿床包裹体中的碳同位素特征	35
第三章 中国东部温(冷)泉中无机成因气的特征	38
第一节 温(冷)泉中的天然气特征	38
一、温(冷)泉气的组分特征	38
二、温(冷)泉气的碳同位素特征	44
三、温(冷)泉气的氮同位素特征	46
四、温(冷)泉天然气的组合类型	47
第二节 温(冷)泉气的实例及其成因	48
一、黑龙江省五大连池冷泉气	48
二、云南省腾冲县澡塘河温泉气	51
三、四川省甘孜县拖坝镇温泉气	54

四、广东省平远县鹧鸪窿冷泉气	58
第四章 中国东部天然气中氮同位素特征	62
第一节 氮的不同产源及其同位素组成特征	62
一、天然氮的产源——三个产氮的核过程	62
二、地球各圈层所储氮的类型及其同位素特征	63
第二节 天然气中氮同位素的测量	66
一、天然气样品的采集与储存	66
二、天然气中氮的析出	68
三、 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值的质谱峰高比测量技术	69
第三节 中国东部和中西部含油气盆地天然气中氮同位素的构造地球化学特征	71
一、中国东部含油气盆地区的氮同位素特征	74
二、中国中西部含油气盆地氮同位素特征	75
第四节 氮同位素研究在地质上的若干应用	77
第五章 中国东部典型的无机成因气藏及其形成条件	80
第一节 关于二氧化碳气藏的分类	80
一、分类	80
二、二氧化碳气的利用及其经济意义	83
第二节 松辽盆地万金塔无机成因二氧化碳气田	84
一、区域地质概况	86
二、气田特征	88
三、气体地球化学特征及其成因分析	91
四、无机成因气藏形成条件	96
五、结论	101
第三节 黄骅拗陷无机成因二氧化碳气田(藏)	102
一、区域地质概况	103
二、气田特征	107
三、气体地球化学特征及其成因分析	116
四、无机成因气藏形成条件	123
五、结论	129
第四节 济阳拗陷无机成因二氧化碳气田(藏)	131
一、区域地质概况	133
二、气田特征	136
三、气体地球化学特征及其成因探讨	144
四、无机成因气藏形成条件	148
五、结论	150
第五节 苏北盆地无机成因二氧化碳气田(藏)	151
一、区域地质概况	152
二、气田特征	156

三、气体地球化学特征及其成因分析	166
四、无机成因气藏形成条件	170
五、结论	174
第六节 三水盆地无机成因二氧化碳气田(藏)	176
一、区域地质概况	177
二、气田特征	178
三、气体地球化学特征及其成因分析	181
四、无机成因气藏形成条件	184
五、无机成因气藏预测	185
第七节 中国东部含油气盆地无机成因烷烃气初探	186
一、黄骅拗陷港 151 井气藏无机成因甲烷	187
二、松辽盆地三肇凹陷无机成因烷烃气	188
三、东海盆地天外天构造无机成因烷烃气	190
第六章 中国东部无机成因气的若干特征及其有利区带	193
第一节 中、新生代构造演化和无机成因气的释放与聚集	193
一、早、中侏罗世挤压隆起期	193
二、晚侏罗世至早白垩世无机成因气释放期	193
三、晚白垩世至古新世均衡调整期	194
四、早第三纪伸展盆地发育及无机成因气释放期	194
五、晚第三纪至第四纪无机成因气释放期	195
第二节 无机成因气区域分布的控制因素和标志	195
一、高热-热构造区是无机成因气发育的有利地区	195
二、伸展盆地带是深源无机成因气排放的有利场所	196
三、北西西向近期玄武岩浆活动带是无机成因气排放的良好区带	201
四、壳、幔二元混合型氮分布区是发现无机成因气的有利区域	202
第三节 无机成因气的释放和聚集模式及气藏预测	203
一、无机成因气的释放和成藏模式	203
二、无机成因(CO ₂)气藏有利区带预测	207
结束语	211
图版及图版说明	213

第一章 无机成因气及其依据和鉴别

油气的成因理论是当今前沿科学的重大课题之一,而且是个一直有争论的问题。从18世纪70年代至今,对油气成因问题的认识,基本上可归纳为无机成因和有机成因两大派。从18世纪至19世纪中叶,就形成了古典无机生成假说(如碳化说、宇宙说等)与古典有机生成假说(如动物说、植物说等)两大学派之间的激烈争论。在两种成因说争论中,无机成因说几度兴衰。长期的生产实践和科学研究证实:在油气中有相当大的部分,特别是石油是有机成因的,但这并不排除在油气中有相当大的部分,特别是天然气是无机成因的。近几十年来,由于现代科学技术的进步,核科学、宇航技术和宇宙化学的发展,深部地质及海洋地质新成果不断积累,特别是气体地球化学和同位素地球化学的新进展以及与之相关新仪器的出现,使以臆测为基础的古典无机成因的天然气假说,发展为有定量科学依据的现代无机成因的天然气假说。无机成因气不仅在地球上普遍存在,而且还可形成有工业价值的气藏。因此,研究无机成因油气,不仅在理论上具有重大意义,而且在生产实践上日益显示出重要的作用。

第一节 无机成因油气理论的梗概

18世纪中叶,俄国学者 Ломоносов(1763)注意到油气的成因与火山活动有关,同时又指出了石油是煤在地热作用下干馏产生的有机成因构想。19世纪,许多学者(Humboldt, 1804; Uireldust, 1834; Berthelot, 1866; Biasson, 1871; Kloetz, 1878; Менделеев, 1876—1897, Соколов, 1889)先后提出油气藏烃类的无机成因假说。

20世纪以来,又有众多学者(Sabatier, 1901; Coste, 1904; Кудрянцев, 1949—1973; Кротоцкий и Валяев, 1976, 1984; Кравцов, 1979; Gold and Soter, 1982; Gold, 1984; Giardini, 1982; Abrajano et al., 1988; Jeffery et al., 1988)认为油气是无机成因,同时对其作了进一步研究。

随着我国油气工业的不断发展,油气地质和地球化学资料不断积累,研究工作不断深入。近二十年来,我国一批学者也主张油气可有无机成因的,并对无机成因的天然气作了较多的研究。徐永昌、王先彬和沈平首先对我国稀有气体的氦和氩进行了系统的深入研究(徐永昌, 1976; 徐永昌等, 1979, 1990, 1991; 王先彬, 1987, 1989),推动了我国无机成因天然气研究的进展,特别是氩的系列研究和幔源氩工业储聚的发现具有重要的理论和实践意义。戴金星和唐忠驭对我国无机成因的二氧化碳及其气藏研究成果斐然(戴金星, 1986, 1988, 1992a, 1992b; 戴金星等, 1986, 1990; 1992a, 1992b; 戚厚发、戴金星, 1981; 唐忠驭, 1980, 1984)。戴金星对我国含油气盆地的、温(冷)泉的和火山期后的无机成因气中二氧化碳气作了全面系统的研究,并提出了划分有机和无机成因二氧化碳的指标和图版。

唐忠驭在我国最早从事无机成因二氧化碳气藏研究,详细地剖析和总结了三水盆地无机成因二氧化碳气藏的特征。戴金星(1988)、宋岩和戴金星(1991)、上官志冠和张仲禄(1991)对我国温泉中无机成因气组分及其类型,碳、氮同位素组成特征,以及无机成因气生成地质条件进行了调查和综合研究。在多学科综合研究的基础上,一些学者推断和预测了我国可能的无机成因油气藏及其远景资源量。王先彬(1982)通过对四川盆地威远气田震旦系天然气组分和稀有气体同位素的研究,根据震旦系气藏中 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 高达4440~9250,与地球深处地幔岩石 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 值(8000~16 000)相近;以及以 $\text{He}-\text{Ar}_{\text{气}}$ 法和 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 法计算该气藏“表面年龄”,分别为1300~3160Ma和1927~4027Ma,远大于气层震旦系灯影组下界年龄700~800Ma,推断该气藏的烃类气可能是地幔脱气作用形成的深源气。陈荫祥(1985)认为塔里木盆地柯克亚和雅克拉两个凝析油气田的油气,来自大致埋深50~300km地壳下部的岩石圈“活跃层”中。活跃层是由密集的花岗岩柱、隐火山中心构成,并长期进行着高温高压岩浆热力-物质分异活动,沿着岩石圈通道“窗口”,向地壳中浅部上涌热物质喷射流,伴随着岩石圈的演化,进行着强烈的物理化学元素分异和多组分的广义成矿作用,其中包括地幔、下地壳的碳氢元素分异析出和合成凝聚。由此形成的碳氢化合物,再随浅部地质构造运动储集于特定的有利部位,形成无机合成源的上部凝析油田。张恺指出有机成因和无机成因油气是地球演化各阶段的自然产物,而无机成因的油气起源早于有机成因油气。他根据地球演化的板块构造阶段假说,把无机成因油气的形成和演化分为四个阶段:(1)地核形成阶段以宇宙成因为主的发展阶段(46~36亿年前);(2)地幔形成和原始陆核形成阶段(35~25亿年前);(3)陆壳大面积形成的地球演化的板块构造时期:无机成因油气形成极盛阶段(24亿年前至今并延续今后20亿年);(4)地球演化的似月时期:以宇宙成因和地球深部高温合成为主的油气衰弱阶段(推测距今20亿年后)。同时他估算以下三个地区来自深部壳-幔无机成因天然气远景地质储量:塔里木盆地中部裂谷扩张沉降区,最高值为 $7657.18 \times 10^{12} \text{m}^3$,最低值为 $48.39 \times 10^{12} \text{m}^3$;准噶尔盆地中部裂谷扩张沉降区,最高值为 $386.7 \times 10^{12} \text{m}^3$,最低值为 $0.37 \times 10^{12} \text{m}^3$;博格达准地槽裂谷带,最高值为 $6.99 \times 10^{12} \text{m}^3$,最低值为 $0.69 \times 10^{12} \text{m}^3$ (张恺,1990a,1990b,1991)。符晓(1987,1988)认为上地幔上涌的液-气相物质是油气形成的母质,深断裂为油气母质的通道,与深断裂相联系的孔隙网络系统为油气储集空间,渗透性较低的各类岩系为油气的遮挡圈闭,同时提出了油气无机成因模式。他指出卧龙河气田、中坝气田、大庆油田和克拉玛依油田的油气均是深源无机成因的。

无机成因的天然气已从推断臆测阶段走向有科学依据的证实阶段。国内外均发现有充足科学依据为基础的无机成因天然气及其气藏。云南省腾冲县硫磺塘澡塘河一段150m长河面中85个不间断出气点,在近350年来总共排出以二氧化碳气为主的天然气 $1.1444 \times 10^8 \text{m}^3$ 以上。天然气的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值从-1.9‰至-6.3‰, $\delta^{13}\text{C}_1$ 值从-19.945‰至-29.289‰,具有无机成因的特征(戴金星,1988)。黑龙江省五大连池火烧山火山东南的科研泉,泉水面约 3m^2 ,在1721年以后269年中,共冒出无机成因的天然气 $2742.3 \times 10^4 \text{m}^3$,天然气的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值从-3.83‰至-3.96‰, R/R_a 为2.98,具有地幔来的无机成因气的主要特征(戴金星等,1992a)。在加勒比海分隔牙买加水下山脉和凯曼海槽的深断裂附近,有较强烈的甲烷和大量(0.5%)乙烷、丙烷排出,在6300m深度根据5000多次甲烷浓度平均值,估算每天排出气体为 $10 \times 10^4 \text{m}^3$,即1000年可排出气 $360 \times 10^8 \text{m}^3$ (Brooks,

1979)。东太平洋北纬 21°处中脊喷出的热液(400℃)中,含氢气、甲烷和氦。氢气的体积浓度为 10%,每年喷出氢气和甲烷分别为 $12 \times 10^8 \text{m}^3$ 和 $1.6 \times 10^8 \text{m}^3$, $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 $-17.6\text{‰} \sim -15\text{‰}$, R/R_a 约 8,说明这些气体是幔源的(Welham and Craig, 1979)。科托帕克西火山,每年喷出约 $10 \times 10^8 \text{m}^3$ 的二氧化碳(Высоцкий, 1979)。无机成因的气藏,国内外目前发现的几乎均为二氧化碳气藏。我国松辽盆地万金塔气田,产层为下白垩统泉头组,气藏二氧化碳含量一般大于 80%,最高达 99.77%, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值为 $-4.04\text{‰} \sim -8.83\text{‰}$, $^3\text{He}/^4\text{He}$ 为 6.8×10^{-6} ,说明气藏的天然气是无机成因的,大部分气是幔源的(裘松余、钟世友, 1985; 宋岩, 1991)。三水盆地水深 9 井气藏,产层为下第三系埕心组灰岩,二氧化碳含量为 99.55%, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值为 $-0.3\text{‰} \sim -2.82\text{‰}$, $^3\text{He}/^4\text{He}$ 为 6.02×10^{-6} ,有 53% 氦为幔源。这些数据表明该气藏的气是无机成因的(唐忠取, 1980, 1984; 杜建国、徐永昌, 1988; 杜建国、刘文汇, 1993)。美国加利福尼亚州帝国二氧化碳气田,面积几平方公里,位于几个流纹岩喷口附近,夹持于两个热泉带之间,自 1934—1954 年共产气 $1840 \times 10^4 \text{m}^3$ 以上。二氧化碳由碳酸盐分解形成,即在温度 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ 和深度超过 300m 处,白云石和高岭石发生作用,生成绿泥石和二氧化碳;在温度 $300 \sim 320^\circ\text{C}$ 和深度超过 900m 带中,方解石被分解,形成了绿帘石并产生二氧化碳。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值 3.5‰,是典型无机的变质成因气(Muffler and White, 1968)。至今为止,国外还没有发现一个以烃类气为主的有充分科学依据的无机成因气藏。仅在扎伊尔和卢旺达边界东非裂谷带上基伍湖,发现一个水溶气藏,气中甲烷占 22%,二氧化碳占 77%,水溶甲烷为 $566 \times 10^8 \text{m}^3$,二氧化碳为 $1981 \times 10^8 \text{m}^3$ 。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值为 -2‰ ,是无机成因的无疑。但 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 -45‰ ,单纯从此数值判断甲烷属有机成因更合理些。对此甲烷成因有两种截然不同的意见:一种观点是有机成因的(Deuser et al., 1973);另一种观点是无机成因的(MacDonald, 1983)。由此可见,基伍湖气藏中甲烷未有充分依据肯定为无机成因。

在油气无机成因理论出现两个多世纪以来,形成了多种无机成因油气的观点,概括起来有以下几个主要的假说。

一、宇宙说

地球是由含碳氢化合物(主要是甲烷)、二氧化碳和氦等组成的星云演化形成的。当星云凝聚逐步固结演化形成地幔和地壳的过程中,星云或原始大气中甲烷、二氧化碳和氦等气体,也同步被“吸收”保存在地幔和地壳中。之后,由于深断裂、大洋中脊、火山-岩浆活动和地震作用等,在这些地区发生强烈的脱气作用,使地球深处的无机成因气以不同形式和规模向浅部运移,部分聚集成藏,大部分散失在岩石圈、水圈和大气圈中。近代宇航技术和宇宙化学证明宇宙说前提是有依据的,这从行星大气成分(表 1-1)和宇宙飞船“旅行者一号”探测确定的土卫六大气中氮约占 98%,甲烷不到 1%,同时还含少量 C_2H_6 、 C_2H_2 、 C_2H_4 等得到证明。我国黑龙江省五大连池、广东省鹧鸪窿和云南省腾冲县火山区高温温泉气中的二氧化碳、氦和甲烷(戴金星, 1988; 戴金星等, 1990, 1992a; 宋岩、戴金星, 1991)、东太平洋北纬 21°处中脊喷出的甲烷和氦(Welham and Craig, 1979),以及大西洋中脊的 Popping 岩中甲烷属这类成因的气。

宇宙说是俄国学者 Сокóлoв 在 1889 年首先提出的(张万选、张厚福, 1981)。

表 1-1 行星大气化学组分

(马占海,1985)

气 体 组 分	体 积 百 分 比 (%)				
	金 星	地 球	火 星	木 星	土 星
H ₂		5×10^{-5}		89	94
He		5.24×10^{-4}		11	6
CH ₄		1.5×10^{-4}		6×10^{-2}	8×10^{-2}
NH ₃				1.2×10^{-3}	2×10^{-2}
CO ₂	96.4	3.1×10^{-2}	95.32		
H ₂ O	1.35×10^{-1}	平均<1	3×10^{-2}		
N ₂	3.41	78.084	2.7	8.8×10^{-11}	
O ₂	6.93×10^{-3}	20.946	1.3×10^{-1}		
CO	1.99×10^{-3}	10^{-5}	7×10^{-2}		
Ne	4.31×10^{-4}	1.82×10^{-5}	2.5×10^{-4}	1.3×10^{-2}	
Ar	6.72×10^{-3}	9.34×10^{-1}	1.6	9.7×10^{-4}	
Kr		1.14×10^{-4}	3×10^{-5}		
Xe		8.6×10^{-6}	8×10^{-6}	2.5×10^{-8}	
C ₂ H ₂					2×10^{-6}
C ₂ H ₆					5×10^{-4}
N ₂ O		3×10^{-5}			
O ₃		$<10^{-5}$	3×10^{-6}		
SO ₂	1.85×10^{-2}				
PH ₃					2×10^{-4}

二、碳 化 说

在地球形成时,碳和铁在很高温度下变为液态,并相互作用而成碳化铁。碳化铁不能保存在富含氧的地壳中,因其比重较大而易保存在地壳深处。当它与沿着裂缝渗入地壳深处的炽热的水作用,便形成碳氢化合物,可用以下反应式表示:



由于此假说的核心认为生成碳氢化合物的主要原始物质是金属碳化物,故称之为“碳化说”。该假说萌芽观点是1866年法国化学家M. Berthelot提出的,他实验并认为在高温下,二氧化碳与碱金属作用可生成碳化物,后者遇水即生成乙炔,进而合成高级碳氢化合物。1877年,俄国化学家Д. И. Менделеев以碳化铁实验制造碳氢化合物成功,并认为石油是存在于地下的碳化铁和水作用生成的,从而创立了碳化说。

土田定次郎(1974)认为,自然界中没有金属碳化物存在(至少目前尚未发现),同时根据以上实验无法制造较高分子碳氢化合物,仅能制成较低分子碳氢化合物,故此对碳化说提出异议。

无论从碳化说倡导者或反对者观点来分析,两方均认为并得到实验证明:碳化说可形成无机成因烃类气。

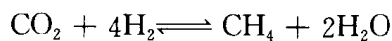
三、岩 浆 说

Н. А. Кудрявцев 是岩浆说倡导者,他认为石油的生成同基性岩浆冷却时碳氢化合物的合成有关。由于合成是在高压条件下完成的,故可促使不饱和碳氢化合物聚合 成为饱和碳氢化合物。

Г. Е. Рябухин 在为 Н. А. Кудрявцев 等著《反对石油有机起源假说》中文版书所作的序中,反对岩浆说,并指出:基性岩浆的结晶作用是在 1000~1100℃发生的,此时没有任何一种碳氢化合物(包括甲烷在内)可以存在,同时认为“当岩浆侵入沉积圈的情况下,对岩浆熔融条件的热动力学的分析得出这样的结论,除了甲烷以外是不可能产生或存在任何一种碳氢化合物的,而甲烷又远非石油”。

由上可见,岩浆说的倡导者和反对者对岩浆可否形成石油的认识是针锋相对的。但岩浆说的反对者也承认,处于侵入沉积圈的熔融岩浆本身存在和产生甲烷的热动力学条件。

我们把石油形成仅与基性岩浆有关的假说称为古典岩浆说。如果说成油的岩浆说目前还有争议,我们认为与岩浆有关(不仅是基性岩浆)的天然气(不仅是烃类气还包括二氧化碳、一氧化碳和氢气等)存在与生成是无疑的,这可称为现代岩浆说。表 1-2 说明火山的岩浆中存在大量的无机成因的气体;表 1-3 是南极中国长城站地区玄武岩类透辉石熔融包裹体中,反映原始岩浆存在的无机成因的主要气体组分(王碧香、张元奇,1988)。从现代岩浆说观点来看,岩浆除本身含有无机成因气体外,在一定地质条件下,本身的一些气体又可相互作用,形成另外的无机成因气体,例如,以岩浆中镍作催化剂,在 300~350℃(当岩浆侵入沉积圈后)时,岩浆中二氧化碳和氢气反应可生成甲烷:



Крауцов(1979)曾用二氧化碳和氢气,并以辉岩(上地幔的主要岩类之一)做催化剂进行实验,获得气态烃和液态烃(表 1-4)。云南腾冲县火山区高温温泉气中部分甲烷(戴金星,1988;戴金星等,1992a)可能是岩浆说成因的。

表 1-2 现代火山气体组分(%)

气体组分	夏威夷	扎伊尔	冰岛	西印度群岛	大洋洲	加利福尼亚	日本
CO ₂	24.4	40.9	4.6	10.1	10.4	2.1	25.9
CO	0.8	2.4	0.3	2.0	8.3	0.6	—
H ₂	0.9	0.8	2.8	0.2	1.1	0.4	—
SO ₂	11.5	4.4	4.1	—	—	0.01	0
S ₂	0.7	—	—	0.5	1.3	0.9	—
SO ₃	1.8	—	—	—	—	—	—
Cl ₂	0.1	—	—	0.4	0.4	0.3	—
F ₂	0	—	—	3.3	0	1.5	—
HCl	—	—	0.6	—	—	—	—
Ar 等	10.1	8.3	4.5	0.9	7.2	0.6	11.1
H ₂ O	52.7	43.2	83.1	82.5	71.3	93.7	63.0

表 1-3 熔融包裹体主要气体组分

(王碧香,张元奇,1988)

岩 性	喷发阶段	段 名	样 号	气 体 组 分 (%)			
				CO ₂	H ₂ S	CH ₄	CO
拉 斑 系 列	早期喷发阶段	碧玉山段	1-6	58	35	7	—
			166	59	9	20	12
		玛瑙滩段	117	60	16	10	14
钙碱性系列	晚期喷发阶段	岩块山段	58	86	—	10	4
		长 山 段	312	93	—	5	2

表 1-4 合成烃的实验条件及产物

(Кравцов, 1979)

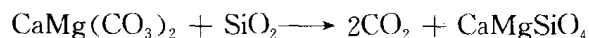
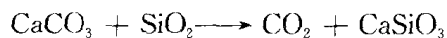
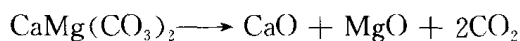
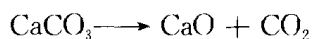
催化剂	P _{CO₂} (atm)	P _{H₂} (atm)	P _总 (atm)	T (°C)	延续时间 (h)	合 成 产 物
—	200	80	355	400	4.5	液 态 沥 青
—	—	—	235	500	4.5	油 沥 青
辉 岩	27	67	105	270	6.0	CH ₄ +重烃(1.79%)
辉 岩	27	67	215	270	6.0	CH ₄ +重烃(4.14%)
辉 岩	27	67	240	370	6.0	CH ₄ +重烃(8.06%)

板块俯冲带成气作用的设想,实际上是现代岩浆说成气的一种形式。在板块俯冲带,大洋板块的玄武质岩石和蛇绿岩类俯冲到地幔一定深度后,由于高温高压相变为密度更大的榴辉岩,并部分熔化为岩浆,同时在熔化为岩浆和部分岩石分解过程中形成氢和碳(及碳的氧化物),又在高温高压下合成甲烷。这种无机成因的甲烷,沿着深断裂或随岩浆上升至地壳上部或以火山方式喷出地面。

四、变 质 说

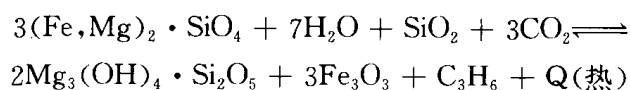
岩石,严格地是不含有机沉积物的岩石在变质作用中能生成无机成因气。变质作用既可形成非烃气,也可形成烃类气。

化学沉积的碳酸盐岩石,在高温作用下可形成大量二氧化碳气体。高温主要有三个地质因素引起:一是碳酸盐地层的深埋;二是岩浆活动的影响;三是剪切型断裂带机械生热和剪切生热。碳酸盐岩变质产生二氧化碳的反应式如下:



关于变质作用所需的温度,室内实验得出为 710~940°C,但有水参与在约 200°C 便可形成二氧化碳。我国三水盆地一些二氧化碳气井的二氧化碳主要是这种成因形成的(唐忠驭,1980,1984;杜建国、徐永昌,1988;杜建国、刘文汇,1993)。

超铁镁质岩(橄榄岩)的蛇纹石化可产生烃类。橄榄石的蛇纹石化反应式如下:



Еланский 指出俄罗斯伏尔加-乌拉尔油区巴依冈和丘波夫油田石油属此成因。菲律宾三描礼士部分蛇纹石化的超铁镁质岩裂缝中冒出气苗,是该岩石蛇纹石化过程的产物,气苗的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 $-7.0 \pm 0.4\text{‰}$ (PDB) (Abrajano et al., 1988), 具有典型无机成因甲烷的特征。

五、核 变 说

放射性元素普通存在于各种岩石中,其放射性强度一般为沉积岩<变质岩<火成岩。地球内部进行着各种核反应。经核反应后形成的稳定的长寿命的子体可形成新的元素。核衰变、核聚变、核裂变后形成的无机成因气体和稀有气体均属于此成因。如铀、钍元素经核衰变形成氦,核裂变成氦。放射性 K^{40} 衰变后形成氩,铁、钙裂变后亦能形成氩。钠、镁、氧和氟经衰变后形成氦;铀、钍经裂变成氦;氙是铀、锶和碘的裂变产物。此外在地球深部由于核裂变水,可以变成氢和氧。

第二节 无机成因气的地球化学依据

传统的有机成因和无机成因油气理论的争论,实际上仅集中在争论烃类油气。作为无机成因气,不仅单指烃类气,还应包括非烃类气(CO_2 、 H_2S 、 He 、 Ar 等)。有机成因和无机成因油气理论的争议焦点,是有关油气存在的地球化学条件或依据。一般认为无机成因的油气是在高温下形成的,有机成因论者,就利用石油在高温下裂解不存在的理由,来动摇无机成因理论的根基。如果说高温状况下石油可否形成和存在,还是个有争议并且值得深入研究的问题,那么高温条件下烃类气(特别是甲烷)和二氧化碳、稀有气体存在和形成则有充分的地球化学依据。

以下对无机成因气中最常见的且有实用意义的烃类气和二氧化碳的地球化学依据进行分析。

一、无机成因烃类气的地球化学依据

在常温常压下烃类气包括甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷和新戊烷。这些气体在地表与地球深处不能存在的温度值,即死亡温度极限,对其可否属无机成因是个极重要参数。但至今这方面的研究极其薄弱且零散。甲烷具有高的热稳定性。杨天宇、王涵云(1983)用干酪根和褐煤进行热模拟实验,在实验温度 $800 \sim 1100^\circ\text{C}$ 甲烷开始分解, 1200°C 甲烷死亡,他们推测分别相当于地层温度 $307 \sim 423^\circ\text{C}$ 和 461°C (以 2.6 系数把实验温度换算为地层温度)。Высоцкий(1979)指出甲烷明显开始分解的温度不低于 600°C 。Hunt(1979)也指出,热力学上很稳定的甲烷被加热到 1000°C 以上,才产生乙炔。目前已知世界上自然界甲烷存在的最高温度,在新西兰白岛喷气孔中,其实测温度 $>500^\circ\text{C}$ (Hulston and McCabe, 1962)。己烷在无催化剂的情况下加热到 500°C 以上时,碳—碳键裂解产生自由

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{cccc}
 \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\
 | & | & | & | \\
 \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\
 | & | & | & | \\
 \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H}
 \end{array}
 :
 \begin{array}{cc}
 \text{H} & \text{H} \\
 | & | \\
 \text{C}-\text{C}-\text{H} \\
 | & | \\
 \text{H} & \text{H}
 \end{array}
 \xrightarrow{500^{\circ}\text{C}}
 \begin{array}{cccc}
 \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\
 | & | & | & | \\
 \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\cdot \\
 | & | & | & | \\
 \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H}
 \end{array}
 \cdot + \cdot
 \begin{array}{cc}
 \text{H} & \text{H} \\
 | & | \\
 \cdot-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\
 | & | \\
 \text{H} & \text{H}
 \end{array}
 \end{array}$$

正己烷 中间自由基

↓

$$\begin{array}{cccc}
 \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\
 | & | & | & | \\
 \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\
 | & | & | & | \\
 \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H}
 \end{array}
 +
 \begin{array}{cc}
 \text{H} & \text{H} \\
 \backslash & / \\
 \text{C}=\text{C} \\
 / & \backslash \\
 \text{H} & \text{H}
 \end{array}
 + \text{其他产物}$$

正丁烷 乙烯

(南京大学地质系矿物岩石教研室, 1980; 成都地质学院《矿床学》编写组, 1978)

岩浆类型	温度(℃)	矿床类型	成床温度(℃)	形成深度(km)
玄武岩	1000~1200	高温热液	300~500	1.5~4.5
安山岩	900~1000	中温热液	200~300	1.5~3
酸性岩	700~800	低温热液	50~200	<1.5

二氧化碳是无机成因气的一个重要组分,并在我国和国外已发现了许多二氧化碳气藏(田)(唐忠驭,1980,1984; 裘松余、钟世友,1985; 宋岩,1991; MacDonald,1983)。二氧化碳具有很高的热稳定性,只有温度超过 2000℃时,二氧化碳才分解为碳和氧(Высоцкий,