东营凹陷与幔源富 CO_2 流体有关的复合成因烷烃

金之钧 张刘平 曾溅辉 杨雷

(石油大学盆地与油藏研究中心, 石油天然气成藏机理教育部重点实验室, 北京 102249. E-mail: jinzhj@bjpeu.edu.cn)

摘要 应用天然气碳同位素地球化学对幔源流体有关的复合成因烷烃进行初步的探讨. 东营凹陷天然气烷烃碳同位素在数值上具有有机成因特征, 但是在数据结构上却存在两个次总体, 反映两种不同的成因类型. 总体上, 高 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值次总体与幔源 CO_2 含量较高的天然气相对应, 主要分布在幔源流体和基性火成岩活动区. 研究表明, 盆地埋藏热演化、烃源岩类型以及盆地流体-岩石反应不是造成东营凹陷甲烷碳同位素变化的主要原因, 其主要原因可能是幔源流体与有机成因油气的混合.

关键词 地幔流体 有机成因油气 相互作用 碳同位素

20 世纪 80 年代以来, 地幔流体及其油气成藏效应的研究取得了一定的进展, 在地幔流体的热效应^[1]、地幔流体与岩石的相互作用^[2]、地幔流体引起盆地流体动力学的变化^[3]、干酪根加 H 效应^[4]、地幔流体直接或参与成藏^[5]等方面显示出较高的理论价值. 目前多采用同位素组成直接判断天然气的成因, 尚未进一步挖掘数据结构所隐藏的重要信息, 对复合成因烷烃的判识能力较差. 本文在前人研究的基础上, 应用同位素数据结构及其与其他地球化学指标间的相互关系以及地质、地球化学综合分析, 识别东营凹陷与幔源富 CO_2 流体有关的烷烃, 探讨幔源富 CO_2 流体对油气成藏的贡献.

1 地质背景

全国含油气区天然气同位素普查结果表明, 氦同位素异常区集中分布在我国东部沿郯庐断裂展布的裂谷盆地, 如松辽盆地、辽河盆地、黄骅拗陷、济阳拗陷、三水盆地、苏北盆地等^[6], 特别是在松辽、黄骅、济阳、苏北和三水盆地发现了幔源二氧化碳^[7]. 燕山期以来, 华北地区岩石圈从 200 km 减薄到 60 ~ 80 km, 并有新生代含深源捕虏体的玄武岩喷发和地幔热柱的作用^[8]. 郯庐断裂为深切地幔的超壳断层, 是地幔流体向上迁移的重要通道.

东营凹陷位于华北地区济阳拗陷的东南部, 是一个中生代裂谷盆地叠加在中晚元古代-古生代盆地之上的油气富集区, 总体呈北断南超的构造格局, 其烃源岩主要为下第三系沙河街组的沙四上亚段和沙三段的暗色泥岩、油页岩. 断层、骨架砂体和层序界面为油气运移的主要通道, 发育多套储-盖组合,

油气资源十分丰富. 中生代火山活动和岩浆作用强烈, 在中新生代地层的不整合面上, 尤其是上第三系馆陶组和下第三系沙河街组沙三段底的不整合面, 大量发育基性火山喷出岩. 岩浆活动总体上分为三期: (1) 晚侏罗世-早白垩世中-基性火山岩活动; (2) 早第三纪基性火山岩活动, 主要为安山质玄武岩、玄武岩、辉绿岩、水底喷发基性火山岩、玄武质凝灰岩及火山角砾岩; (3) 晚第三纪超基性火山岩活动, 多呈熔岩被分布, 主要为碱性橄榄玄武岩、苦橄岩、碧玄岩、霞石岩. 第三系火成岩主要沿凹陷西部的高青-平南断裂和南部的石村断裂分布^[1]. 这些岩浆活动一方面对温度场和压力场构成重要影响, 输送大量的深部物质; 另一方面勾画出深部物质进入沉积盆地的优势通道. 4 个具有幔源特征的 CO_2 气藏均沿高青-平南断裂带展布(图 1).

2 样品采集与测试

在高青-平南断裂带进行适当的样品采集, 取样范围扩大到南斜坡火成岩发育区和凹陷沉降区(包括中央背斜带、利津洼陷和牛庄洼陷). 采用专用钢瓶直接在井口搜集样品, 共采集 12 口井天然气样品(图 1). 在中国科学院兰州地质研究所和无锡石油实验中心测定了气样的碳同位素和化学组分, 结果列于表 1. 天然气化学组分采用 MAT271 气体质谱仪测定, 测试精度为 10^{-6} 级, 对于常量气体(含量大于 1%)误差不超过 1%, 对于微量气体误差不超过 5%; 碳同位素采用 DELTA^{PLUS}/XL 同位素质谱仪进行分析, 精度为 $\pm 0.6\text{‰}$ PDB. 由于 $i\text{C}_4\text{H}_{10}$, $n\text{C}_4\text{H}_{10}$, $i\text{C}_5\text{H}_{12}$, $n\text{C}_5\text{H}_{12}$

1) 刘兴材, 徐寿根, 李丕龙, 等. 胜利油气区非烃类气(二氧化碳和氦)成因、成藏规律, 勘探、开发技术及综合利用. 1995

图 1 东营凹陷第三系基性火成岩、二氧化碳气藏天然气 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值分布
1. 玄武岩; 2. 辉绿岩; 3. CO_2 气藏; 4. 取样井; 5. $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值

表 1 东营凹陷天然气化学成分与碳同位素组成

构造位置	井号	层位	井深/m	化学成分/% (摩尔分数)					$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$ (PDB)			
				CO_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	CO_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8
高青-平南 断裂带	滨 166	O	2425~2455	25.41	39.49	8.19	8.52		-9.86	-47.52	-31.44	-28.45
	滨古 24	O	2404~2410	97.73	1.33	0.28	0.30		-6.24	-47.77	-28.80	-28.83
	滨 4-6-41	Es ₄	1535~1569	43.80	52.95	1.16	0.38	0.092	-9.34	-48.88	-33.99	-27.08
	花 6	Ng	771~820	0.056	97.21	0.49	0.044		-21.49	-46.29	-30.01	
	高气 3	Ng	833~850	99.42	0.012	0.036			-4.29	-53.08	-35.98	-29.59
利津洼陷	滨 338-13	Es ₃	1735~1738	1.13	95.15	0.31	0.36			-58.87		
南斜坡	草古 100-平 1	O	863~1010	1.45	97.83	0.059	0.035		-2.74 -2.72	-46.07		
	草南 93-4	O	900~907	1.44	97.79	0.074	0.051		-15.72	-48.38	-36.24	
中央 背斜带	史 3-2-8	Es ₃ ^中	3307~3328	5.20	77.49	7.78	9.05		-10.66	-52.46	-33.18	-28.59
	河 159	Es ₃	2946~2966	4.16	80.70	4.38	6.63	2.59	-14.32	-55.77	-33.25	-28.96
牛庄洼陷	牛 25-35	Es ₃ ^中	3256~3271	4.84	82.45	4.87	4.90	1.75	-8.51	-55.04	-34.76	-29.53
	梁 61-斜 10	Es ₃ ^中	3281~3341	7.43	70.26	8.17	9.67	3.35	-7.54	-53.72	-33.72	-29.44
	纯 26-21	Es ₄ ^下	2600~2604	1.98	78.13	5.49	8.14	3.27	-17.89	-55.99	-35.33	-29.42
碳同位素最大值与最小值之差									18.77	12.8	7.44	2.51
碳同位素标准偏差									5.82	4.25	2.39	0.79

的含量较低, 碳同位素数据极其不全, 没有在表 1 中列出.

3 结果分析与讨论

表 1 中, 天然气化学成分以烃类气体和 CO_2 为主, 本文将主要围绕这两个方面进行讨论. 东营凹陷 CO_2 含量高达 99.42%, 与印度洋 Reunion 岛富 CO_2 幔源温泉极为相近(99.73%)^[9]. 东营凹陷及其邻区基性火山岩流体包裹体成分研究表明该区基性岩浆活

动本身就携带着大量的幔源 CO_2 ¹⁾. 一些学者^[8,10-12] 将地幔流体总体上分为两大类型: 超深流体和上地幔软流层流体. 后者是以 $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ 为主的流体, 本文称为幔源富 CO_2 流体.

图 2 中, 高青-平南断裂带 CO_2 含量近乎 100% 的样品具有幔源特征, 与前人的成果^[7]相吻合. 在高青-平南断裂带, R/R_a 值为 2.54 ~ 3.19^[7], 具有明显的幔源氦特征. 随着 CO_2 含量的降低, 样品呈现出有机成

图 2 东营凹陷 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ - CO_2 图
据文献[7, 13], 图中标出了与幔源富 CO_2 流体有关的井号

因和幔源 CO_2 混合特征. 混合作用可能改变了甲烷碳同位素的组成, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值在高青-平南断裂带和石村断裂带普遍升高, 这两个断裂带又是幔源富 CO_2 流体和基性火成岩集中活动的地区(图 1), 两者在空间分布上存在着密切的相关性. 东营凹陷甲烷碳同位素的数据结构也存在着高、低两个次总体(图 3), 有可能是两种不同成因类型的反映. 高 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值次总体都分布在高青-平南断裂带和石村断裂带. $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值与 CO_2 含量的关系表明(图 3), 大多数样品的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值与 $\log\text{CO}_2$ 值成正比; CO_2 含量大于 20% 的天然气除高气 3 井外, 均属于高 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值次总体. 有机成因 CO_2 与有机成因烷烃存在着一定的共生关系, 同样地, 幔源 CO_2 与幔源烷烃之间存在着共生关系. 幔源富 CO_2 流体可能与有机成因油气发生了混合作用, 形成复合成因烷烃, 包括有机成因烷烃、幔源无机成因烷烃以及幔源 CO_2 发生还原反应而形成的烷烃.

首先, 在高青-平南断裂带发现了具有幔源特征的方解石脉, 其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ 为 $-7.9\sim-7.3\text{‰}$ (PDB), $\delta^{18}\text{O}$ 值 CaCO_3 为 $10.7\text{‰}\sim 13.1\text{‰}$ (SMOW)^[1]. 对这些方解石脉气液包裹体作 Raman 光谱分析, 气相中 CO_2 占检出组分的 19.6%(mol), CH_4 为 9.0%~14.2%(mol); 液相中 CO_2 为 0.13%(mol), CH_4 为 0.08%(mol), CO_3^{2-} 为 0.4 mol/L, 其他阴离子在检出限以下. 表明东营凹陷幔源富 CO_2 流体含有一定数量的富 ^{13}C 的幔源甲烷. 赫英等人^[14]分析了东营凹陷及其邻区火成岩的气液包裹体成分, 其中新生代碱性橄榄玄武岩富含 CO_2 , 在包裹体气相检出组分中的含量为 47.9%~72.7%,

图 3 东营凹陷天然气甲烷碳同位素数据结构及其与 CO_2 含量的关系

其碳同位素也具有典型的地幔特征. 在这些包裹体的气相成分中, CH_4 的含量为 3.8%~28.2%, 是本区幔源富 CO_2 流体含有幔源甲烷的一个旁证.

其次, 表 1 中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值均小于 -30‰ , 如果从数值上直接判识, 均具有有机成因特征^[5]. 在通常情况下, 天然气甲烷碳同位素组成的变化被认为是由生烃母质的类型及其热演化、盆地流体-岩石相互作用(如 TSR 和 BSR)引起的. 东营凹陷主要发育沙四上亚段和沙三段两套生烃岩系²⁾, 其中沙四上亚段主要为腐泥型干酪根(96%), 沙三段为含腐植腐泥型-腐植腐泥型干酪根, 总的来说沙四上亚段的热演化程度高于沙三段. 根据天然气甲烷碳同位素组成随生烃母质类型和热演化程度而变化的规律^[15], 东营凹陷有机质类型和热演化程度对于甲烷碳同位素组成的变化而言起到了相互抵消的作用. 热演化程度造成天然气甲烷碳同位素组成变化的另一个判据是 C_2/C_1 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值的负相关关系^[16], 在东营凹陷并不存在这

1) 金之钧, 刘树根, 曾贻辉, 等. 973 项目 09 课题中国典型叠合盆地深部流体与盆地流体相互作用及成藏效应中期工作进展报告. 2001
2) 张林峰, 孔祥兴, 李政, 等. 有效烃源岩地球化学研究, 胜利探区油气资源评价. 2000

种关系(表 1). 高青-平南断裂带的有机成因油气来自博兴洼陷的沙四上亚段和沙三段烃源岩. 尽管纯 26-21 和梁 61-斜 10 在构造上划归为牛庄洼陷, 但是其有机成因油气同样源自博兴洼陷的沙四上亚段和沙三段烃源岩. 高青-平南断裂带的油气埋藏浅(表 1), 埋藏热演化程度低, 但是其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值却高于纯 26-21 和梁 61-斜 10. 所以, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值在高青-平南断裂带的升高不应是盆地自身演化的结果, 可能与幔源流体的注入有关(图 1). 南斜坡天然气样品采自乐安油田, 烃源岩为沙四上亚段未熟-低熟腐泥型烃源岩, 从源岩类型及其热演化程度看, 均不应该出现 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值升高的现象. 在南斜坡乐安油田火成岩发育区, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值升高的原因也可能是幔源流体的作用. 在热($80 \sim 100 < T < 150 \sim 200^\circ\text{C}$)的作用下, 烃类在水的参与下会与硫酸盐矿物发生反应(TSR), 生成蚀变的烃类, 碳酸盐矿物, CO_2 , H_2S , S 以及金属硫化物等, 并产生一定的热^[17]. TSR 反应的动力学效应可使 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值升高, 生成的 CO_2 和碳酸盐矿物的碳同位素值具有有机成因特征^[17~20]. 东营凹陷 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} > -50\text{‰}$ (PDB) 者, 只有少数样品的 CO_2 为有机成因(表 1, 图 2). TSR 反应的重要判据是丙烷碳同位素数据的离差大于乙烷, 更大于甲烷^[18], 而东营凹陷天然气碳同位素数据的离差却呈现出相反的情况. 细菌硫酸盐还原反应(BSR)的碳同位素行为与 TSR 十分相似^[17]. 上述分析表明, 生烃母质的类型及其热演化、盆地流体-岩石相互作用不应是造成东营凹陷高青-平南断裂带和石村断裂带天然气 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值升高的主要原因.

最后, 深部流体上升过程中热能传递的定量研究表明¹⁾, 幔源富 CO_2 流体是良好的热能载体. 硫酸盐热还原反应是放热的可逆反应^[17], 温度较高的幔源 CO_2 的注入必然使这一反应向相反的方向进行, 即还原态的 S 与 CO_2 反应生成硫酸盐和甲烷. 不仅如此, 野外观察和室内实验均表明, 在 250°C 的条件下 CO_2 与 Fe_2SiO_4 反应而生成 CH_4 ^[2]. 东营凹陷还原态物质较为丰富, 高温幔源 CO_2 注入盆地之后, 可能会遭受还原反应生成甲烷, 使天然气 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值升高. CO_2 被还原为 CH_4 的前提应当是较为还原的环境, 即幔源 CO_2 的注入量小但能量高. CO_2 被还原成 CH_4 的作用越强烈, 幔源 CO_2 的消耗也就越多, 因此 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值与 CO_2 含量会呈现负相关关系. 草南 100-平 1 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值(表 1)均有所升高, 可能是

这种反应的结果.

4 结论

研究表明, 东营凹陷高青-平南断裂带和石村断裂带是火山活动、岩浆作用和幔源富 CO_2 流体的重要活动区. 甲烷碳同位素数据分为高 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值和低 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值两个次总体, 高 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值次总体分布在幔源流体活动强烈的高青-平南断裂带和石村断裂带. 研究认为, 有机质类型、埋藏热演化程度和盆地流体-岩石反应不是造成甲烷碳同位素变化的主要原因. $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值升高的主要原因可能是幔源富 CO_2 流体含有幔源甲烷以及部分幔源 CO_2 可能被还原为甲烷. 这种具有幔源成因的烷烃与有机成因烷烃的混合, 使 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值总体上具有有机成因的特征. 考虑到东营凹陷幔源流体活动的复杂性, 尚不能简单地应用质量平衡方程计算幔源碳的贡献量.

幔源富 CO_2 流体是热能的良好载体, 且在我国东部含油气裂谷盆地的活动具有一定的普遍性. 这种研究对于深入探讨油气生成过程中的有机-无机相互作用具有一定的意义.

致谢 胜利油田李丕龙、张善文、廖永胜等给予大力支持, 刘惠民、冯有良等提供了大量的地质资料, 作者一并致谢. 本工作受国家重点基础研究发展规划项目(G1999043309)和中国博士后科学基金资助.

参 考 文 献

- 1 Clifton C G, Walters C C, Simoneit B R T. Hydrothermal petroleum from Yellowstone National Park, Wyoming, USA. *Applied Geochemistry*, 1990, 5: 109~191
- 2 豪厄尔 D G. 能源气的未来. 杨登维, 李大良, 译. 北京: 石油工业出版社, 1999. 89 ~ 151
- 3 Price N J. Aspects of gravity tectonics with special reference to the development of listric faults. *J Geol Soc London*, 1977, 103: 311 ~ 327
- 4 Jin Q, Xion S, Lu P. Catalysis and hydrogenation: Volcanic activity and hydrocarbon generation in rift basins, eastern China. *Applied Geochemistry*, 1999, 14(5): 547 ~ 558
- 5 戴金星. 戴金星天然气地质和地球化学论文集. 北京: 石油工业出版社, 2000. 125 ~ 133, 190 ~ 227
- 6 徐永昌. 天然气中的幔源稀有气体. *地学前缘*, 1996, 3(3-4): 63 ~ 71
- 7 戴金星, 宋岩, 戴春森, 等. 中国东部无机成因气及其气藏形成条件. 北京: 科学出版社, 1995. 1 ~ 211
- 8 郑建平, 路凤香. 古地幔流体及其在大陆克拉通地幔演化中的意义——以华北地台为例. *地学前缘*, 1996, 3(3-4): 187~193
- 9 Marty B, Meynier V. Geochemistry of gas emanations: A case

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2002-47-16-1276>

1) 胡文瑄. 深部流体上升过程中热能传递的定量研究. 国家基础研究发展规划(973)项目(G19990433)研究进展, 第 2 期. 2000

- study of the Reunion Hot Spot, Indian Ocean. *Applied Geochemistry*, 1993, 8: 141 ~ 152
- 10 路凤香. 深部地幔及地幔流体. *地学前缘*, 1996, 3(3-4): 181 ~ 186
- 11 杜乐天, 王驹. 气体地球动力学——一个重要的研究方向. *地球科学进展*, 1993, 8(6): 66 ~ 73
- 12 Haggerty S E. Superkimberlites: A geodynamic diamond window to the Earth's core. *EPSC*, 1994, 122: 57 ~ 69
- 13 Lesniak P M, Sakai H, Ishibashi J. Mantle helium signal in the West Carpathians, Poland. *Geochemical Journal*, 1997, 31(6): 383 ~ 394
- 14 赫英, 王定一, 冯有良, 等. 胜利油田火山岩中的流体包裹体成分及其意义. *地球化学*, 1996, 25(5): 468 ~ 473
- 15 王大锐. 油气稳定同位素地球化学. 北京: 石油工业出版社, 2000. 219 ~ 225
- 16 Stahl W J, Carey B D. Source-rock identification by isotope analyses of natural gases from fields in the Val Verde and Delaware basins, west Texas. *Chemical Geology*, 1975, 16: 257 ~ 267
- 17 Machel H G, Krouse H R, Sassen R. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction. *Applied Geochemistry*, 1995, 10: 373~389
- 18 Krouse H R, Vial C A, Eliuk L S, et al. Chemical and isotopic evidence of thermochemical sulfate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbonate reservoirs. *Nature*, 1988, 333: 415~419
- 19 Dixon G, Davidson G. Stable isotope evidence for thermochemical sulfate reduction in the Dugald River (Australia) strata-bond shale-hosted zinc-lead deposit. *Chemical Geology*, 1996, 129: 227~246
- 20 Mountjoy E W, Green D, Machel H G, et al. Devonian matrix dolomites and deep burial carbonate cements: A comparison between the Rimbey-Meadowbrook reef trend and the deep basin of west-central alberta. *Bulletin of Canadian Petroleum Geologists*, 1999, 47: 487~509

(2002-02-20 收稿, 2002-05-15 收修改稿)