科学通报
第41卷 第12期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1996年6月

中国中西部盆地若干天然气藏中稀有气候同位素组成*

徐 胜 徐永昌 沈 平

(中国科学院兰州地质研究所气体地球化学国家重点实验室,兰州 730000)

中井俊一 胁田 宏

(日本东京大学理学部)

关键词 中西部盆地天然气 稀有气体 壳源

稀有气体作为一类化学惰性元素,在地质作用过程中彼此间的化学组成和同位素组成的变化几乎不受复杂的化学反应过程的影响,而主要取决于诸如溶解、吸附、吸着和核反应等物理过程. 因而,稀有气体地球化学的研究,对于探讨包括天然气成因等地质过程具有非常重要的意义.

1 样品及实验结果

本项研究对中国中部四川盆地的威远气田和鄂尔多斯盆地的榆12井、准噶尔盆地的807井和塔里木盆地的轮南17井中4个烃类天然气样品首次进行了全稀有气体丰度和同位素组成的测定. 在全金属高真空制备系统中首先将稀有气体与活性气体(如烃类、二氧化碳和氮气)进行分离,然后根据稀有气体的凝固点的差异将其逐个分离,最后依次将稀有气体送入VG5400静态真空质谱计进行丰度和同位素组成的测定. 以大气作为标准. 制备系统和仪器的本底,氩和二氧化碳分别对^{20}Ne和^{22}Ne的干扰在本实验中均可忽略不计. 其测定结果列于表1. 与大气稀有气体同位素组成相比较,本项研究中4个样品具有氦,氖、氩和氙同位素异常的特征.

2 讨论

2.1 稀有气体丰度类型

Ozima和Alexander[1]曾指出稀有气体分馏因子$F(^ix)$的概念:

$$F(^ix) = (^ix/^{36}Ar)_{样品}/(^ix/^{36}Ar)_{大气},$$

式中^ix代表特征稀有气体同位素,地球中稀有气体可据此划分为3种类型. 将该研究中4个

1995-11-01收稿,1996-01-04收修改稿

* 中国科学院兰州地质研究所气体地球化学国家重点实验室资助项目

表1 烃类天然气中稀有气体丰度和同位素组成

	榆12井	威远气田	807井	轮南17井	大气
储层深度/m	奥陶系	震旦系	二叠系	奥陶系	
	1 750～1 771	2 836～3 006	2 317～2 347	–	
$^{4}He/\times10^{-6}$	330	1310	240	340	5.2
$^{22}Ne/\times10^{-8}$	0.273	0.456	0.196	0.244	170
$^{36}Ar/\times10^{-6}$	0.069 0	0.090 4	0.049 0	0.112	31
$^{84}Kr/\times10^{-8}$	0.358	1.29	0.268	0.467	65
$^{132}Xe/\times10^{-8}$	0.273	0.456	0.196	0.244	2.3
$(^{4}He/^{21}Ne)_r$	1.2×10^{7}	0.91×10^{7}	1.2×10^{7}	1.4×10^{7}	
$(^{4}He/^{40}Ar)_r$	5.4	3.6	7.7	8.1	
$(^{4}He)_r/(^{136}Xe)_f$		1.5×10^{8}			
$^{3}He/^{4}He(R/Ra)$	0.028±0.003	0.004±0.003	0.032±0.003	0.032±0.003	1
$^{20}He/^{22}Ne$	9.60±0.05	9.39±0.04	9.68±0.05	9.64±0.05	9.80
$^{21}Ne/^{22}Ne$	0.039±0.000 4	0.060 7±0.000 7	0.038 9±0.000 4	0.039 0±0.000 5	0.029 0
$^{38}Ar/^{36}Ar$	0.188 9±0.000 6	0.189 4±0.000 9	0.189 0±0.000 5	0.188 4±0.000 5	0.188 0
$^{40}Ar/^{36}Ar$	910±6	434 8±30	930±8	672±4	295.5
$^{78}Kr/^{83}Kr$	0.030 3±0.000 2	0.030 3±0.000 4	0.030 1±0.000 2	0.030 5±0.000 4	0.030 2
$^{80}Kr/^{83}Kr$	0.197 8±0.001 0	0.197 6±0.001 6	0.197 5±0.001 0	0.198 7±0.001 8	0.196 6
$^{82}Kr/^{83}Kr$	1.011±0.003	1.001±0.004	1.007±0.006	1.007±0.005	1.004
$^{84}Kr/^{83}Kr$	4.974±0.050	4.972±0.035	4.957±0.040	4.978±0.030	4.965
$^{86}Kr/^{83}Kr$	1.514±0.012	1.516±0.012	1.515±0.013	1.513±0.001	1.515
$^{124}Xe/^{130}Xe$	0.023 6±0.000 4	0.023 5±0.000 8	0.024 3±0.001 0	0.023 5±0.000 3	0.0234
$^{126}Xe/^{130}Xe$	0.021 6±0.000 4	0.021 6±0.001 3	0.021 7±0.000 3	0.021 5±0.000 3	0.021 8
$^{128}Xe/^{130}Xe$	0.469 8±0.003 0	0.469 3±0.003 7	0.472 5±0.003 0	0.469 3±0.003 1	0.471 5
$^{129}Xe/^{130}Xe$	6.462±0.032	6.512±0.041	6.530±0.035	6.440±0.055	6.496
$^{131}Xe/^{130}Xe$	5.200±0.027	5.229±0.037	5.174±0.030	5.174±0.035	5.213
$^{132}Xe/^{130}Xe$	6.629±0.053	6.657±0.048	6.658±0.050	6.602±0.050	6.607
$^{134}Xe/^{130}Xe$	2.556±0.018	2.591±0.015	2.556±0.018	2.543±0.019	2.563
$^{136}Xe/^{130}Xe$	2.195±0.020	2.245±0.015	2.178±0.018	2.183±0.020	2.176

样品作稀有气体丰度类型图(图1),除氦以外,所有样品相对于轻稀有气体而言富集重稀有气体(氪和氙). 这一类型代表在低温条件下通过吸附作用或溶解作用被分馏的大气中的稀有气体(例如图1中ASW类型). 而较高的 $F(^{4}He)$ 则明显区别于溶解于地下水中大气氦,从而反映了样品中大气氦的影响极小.

2.2 氦和氩

近20年来,对不同地质体中$^{3}He/^{4}He$比值的测定结果表明,以大洋中脊玄武岩为代表的上地幔和以洋岛玄武岩为代表的下地幔的$^{3}He/^{4}He$比值分别为大气的8±1倍和>10倍以上,高$^{3}He/^{4}He$比值反映了地球原始成分^{3}He在地幔中的富集. 在地壳物质中,^{3}He和^{4}He分别由核反应$^{6}Li(n,\alpha)^{3}H(\beta)^{3}He$和铀-钍放射衰变而成. 其比值取决于岩石中的U, Th和Li的含量. 对于平均地壳而言,$^{3}He/^{4}He$比值为大气的0.02倍[2]. 与此对比可以清楚地看到,本研究中的$^{3}He/^{4}He$比值反映了单纯的地壳氦的同位素组成特征. 值得指出的是,四川威远地区稍低于地壳的$^{3}He/^{4}He$比值可能反映其震旦系碳酸盐储层中较低的Li/U比值[3],或者体现其较古老的气藏储层.

从表 1 中可以看到，该研究中的 4 个样品的$^{38}Ar/^{36}Ar$比值的实验误差范围内与大气值相近或略高，后者可能与地壳中$^{35}Cl(\alpha, p)^{38}Ar$反应有关. $^{40}Ar/^{36}Ar$比值明显地高于大气. 尽管平均地壳的$^{3}He/^{4}He$比值可简单地表示为大气的 0.02 ～ 0.03 倍，但$^{40}Ar/^{36}Ar$比值则随地壳中的钾的含量和岩石的年代而变化. 结合$^{3}He/^{4}He$比值，样品中氩的来源可解释为大气氩和地壳组分的混合. 威远的$^{40}Ar/^{36}Ar$比值为 4348，明显地高于其他地区的 672～930. 这一差异应该归因于气藏源岩年代的不同.

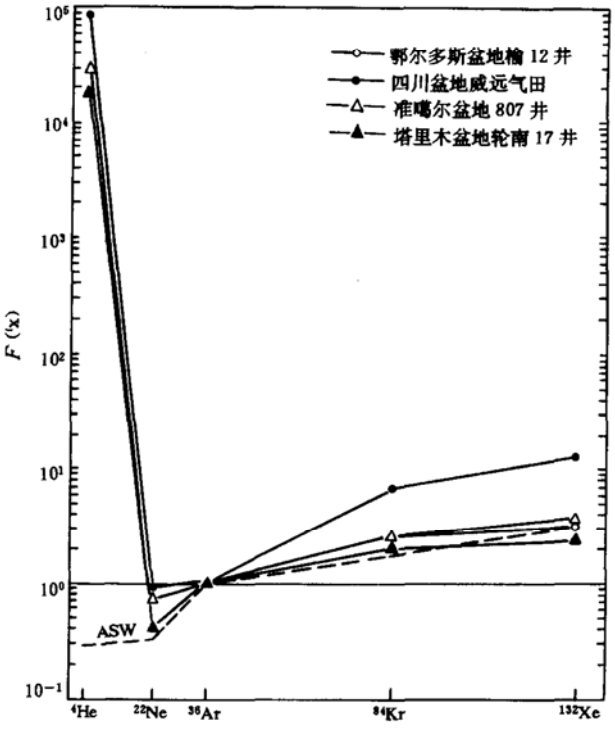

图 1　稀有气体丰度类型图

2.3　氖

图 2 为氖同位素组成相关图. 在大洋中脊和洋岛玄武岩中氖具有高$^{20}Ne/^{22}Ne$和$^{21}Ne/^{22}Ne$比值的特征并且两者呈正相关[4]. 在地幔演化过程中，由于^{20}Ne和^{22}Ne的产率较低，原始太阳风型$^{20}Ne/^{22}Ne$比值(13.6)可认为近似不变，而上、下地幔中$^{21}Ne/^{22}Ne$的比值由于其 Ne/U 比值的差异而有所不同[5]. 在地壳物质中，由于丰富的铀、钍、氧和氟元素，诸如$^{18}O(n, \alpha)^{21}Ne$和$^{19}F(n, \alpha)^{22}Ne$等核反应可分别形成^{21}Ne和^{22}Ne，并且具有较确定的比值[6].

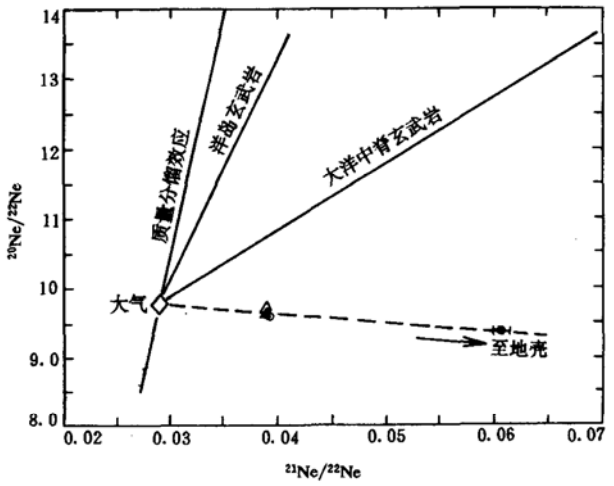

图 2　氖同位素组成图

图例同图 1

图 2 中所示该研究中的 4 个样品既有别于大气氖的质量分馏效应，也与大洋中脊和洋岛玄武岩代表的上、下地幔氖同位素组成不同. 上述稀有气体丰度类型的讨论将氖的来源归因于与地下水中的溶解大气成分有关. 因此，如果将该研究中的 4 个样品与大气成分一起来考虑的话，$^{20}Ne/^{22}Ne$和$^{21}Ne/^{22}Ne$比值两者呈负相关直线关系. 其回归方程为

$$^{20}Ne/^{22}Ne=(10.19\pm0.03)-(13.44\pm0.94)^{21}Ne/^{22}Ne,$$

延长回归线至$^{20}Ne/^{22}Ne=0$，可得到$^{21}Ne/^{22}Ne=0.75\pm0.06$. 这一比值与 Kennedy 等[6]提出的平均地壳值(0.47)相近似. 因此，天然气样品中相对于大气氖的过剩代表了单纯的地壳氖

的同位素组成特征.

2.4 氙

地球物质中^{129}Xe的过剩主要由元素合成时期形成,现已灭绝的^{129}I的放射衰变而成(半衰期为18 Ma).$^{131\sim136}Xe$的过剩既可能由^{238}U的自发裂变也可能由亦已灭绝的^{244}Pu(半衰期为82 Ma)的放射衰变面而成. 在大洋中脊玄武岩中发现的^{129}Xe和$^{131\sim136}Xe$过剩以及两者的正相关,反映了地幔中^{129}I和^{244}Pu的衰变结果. 由于^{129}I和^{244}Pu的半衰期较短,在地壳形成以前就已完全衰变为^{129}Xe和$^{131\sim136}Xe$,并圈闭于地幔之中. 因而,地壳物质中氙的变化只可能反映在由^{238}U的自发裂变引起的$^{131\sim136}Xe$的过剩而不应有^{129}Xe的过剩. 四川威远的样品中,^{131}Xe,^{132}Xe,^{134}Xe和^{136}Xe的过剩分别为0.03%,0.8%,11%和32%(表1),与铀系元素自发裂变谱一致,因而反映了大气氙和地壳氙的混合.

2.5 放射性成因组分的丰度比值

根据两端员组分混合模式扣除大气组成可得到放射性成因组分的丰度,比值列于表1. 根据现代地壳中平均铀、钍、钾和氧含量,可计算得到放射性成因^{4}He,^{21}Ne,^{40}Ar以及^{136}Xe的产率,其产率比值如:$^{4}He/^{21}Ne$,$^{4}He/^{40}Ar$和$^{4}He/^{136}Xe$分别为:$1\times10^{7}\sim2\times10^{7}$,$5.5\times10^{8}$和$2\times10^{8}$[7,8]. 该研究中4个样品的数据与这些比值非常近似. 从而进一步证实了这些样品中稀有气体之间在运移过程中没有产生明显的元素分馏,氦、氖、氩和氙的过剩均可简单地归因于地壳中的各种核反应.

综上所述,该研究样品稀有气体的壳源性质与其所处的大地构造背景相吻合,即自新生代以来,中西部盆地中火山、岩浆活动缺乏,地质构造相对稳定. 因而,在缺乏幔源物质上升的地质条件下,沉积岩中有机物在较低的地温环境中长期逐步演化,形成了中、大型天然气田[9]. 与此同时,形成于沉积岩中的放射性成因稀有气体可溶于地下水和烃类气体并随其运移进入气藏.

参 考 文 献

1 Ozima M, Alexander E C. Rare gas fractionation pattern in terrestrial samples and the Earth-atmosphere evolution model. Rev Geophys Space Phys, 1976, 14:385~390

2 Lupton J E. Terrestrial inert gases: isotope tracer studies and clues to primordial components in the mantle. Ann Rev Earth Planet Sci, 1983, 11:371~414

3 Torgersen T, Hammond D E, Clarke W B *et al*. Fayetteville, Green lake, New York: ^{3}H-^{3}He water mass ages and accondary chemical structure. Limnol Oceanog, 1981, 26:110~122

4 Honda M, McDougall I, Patterson D B *et al*. Possible solar noble-gas component in Hawaiian basalts. Nature, 1991, 349: 149~151

5 Hiyagon H, Ozima M, Marty B *et al*. Noble gases in submarine glasses from Mid Oceanic Ridge and Loihi Seamount: constraints on early history of the Earth. Geochim Cosmochim Acta, 1992, 56:1301~1306

6 Kennedy B M, Hiyagon H, Reynolds J H. Crustal neon: a striking uniformity. Earth Planet Sci Lett, 1990, 98:277~286

7 Sano Y, Nagao K, Pillinger C T. Carbon and noble gases in Archean chert. Chem Geol, 1994, 112:327~342

8 Ozima M, Podosek F A. Noble Gas Geochemistry. Cambridge: Cambridge Univ Press, 1983

9 Xu Y, Shen P, Tao M *et al*. Distribution of the helium isotopes in natural gases from oil-gas-bearing basins in China. Chinese Sci Bull, 1994, 39:1 905~1 911