中国科学: 地球科学 2019 年 第 49 卷 第 3 期: 499 ~ 520
SCIENTIA SINICA Terrae earthcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

进 展

深部流体及有机-无机相互作用下油气形成的基本内涵

刘全有[1,2*], 朱东亚[1,2], 孟庆强[1,2], 刘佳宜[1,2], 吴小奇[1,2], 周冰[1,2], Qi FU[3], 金之钧[1,2†]

1. 页岩油气富集机理与有效开发国家重点实验室, 北京 100083;
2. 中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院构造-沉积储层实验室, 北京 100083;
3. Department of Earth and Atmospheric Sciences, University of Houston, Houston 77204, USA
* 通讯作者, E-mail: qyouliu@sohu.com
† 通讯作者, E-mail: jinzj.syky@sinopec.com

收稿日期: 2018-03-28; 收修改稿日期: 2018-07-02; 接受日期: 2018-09-27; 网络版发表日期: 2018-12-24
国家自然科学基金项目(批准号: 41625009、U1663201、41872122)、中国科学院战略性先导科技专项A类项目(编号: XDA14010404)和国家重点研究计划项目(编号: 2017YFC0603102)资助

摘要 含油气盆地作为地球系统中相对稳定的克拉通块体, 从早期烃源岩发育环境、油气形成、储层溶蚀改造到油气聚集或者破坏都受到地球系统演化的影响. 深部流体作为联系盆地内、外因素的纽带, 以有机-无机相互作用的方式贯穿了油气形成和聚集的全过程. 深部流体携带的营养物质促进了成烃生物的勃发和碳氢源的额外补充, 有利于优质烃源岩的发育和提高烃源岩生烃潜力, 其携带的能量促进了烃源岩早熟和高成熟烃源活化加氢生烃. 深部富CO_2流体对碳酸盐岩、碎屑岩储层的溶蚀改造, 改善了深层储集体空间, 使得油气储集空间向更深延伸. 深部超临界CO_2对深层滞留原油的萃取和泥页岩中CH_4的驱替, 提高了深层和致密储层中烃类流动性. 同时, 深部流体携带的物质(C、H、催化物质)和能量不仅能够促使费托合成无机CH_4, 促使有机质热演化生烃形成"热液石油", 而且也能使得有机来源的原油发生热蚀变. 因此, 从地球层圈相互作用的视角看, 深部流体不仅对沉积盆地输入了大量的外源C和H, 改善了油气赋存空间, 而且也提高了油气富集聚集效率.

关键词 有机无机相互作用, 深部流体, 加氢生烃, 溶蚀改造, 驱替

1 引言

本文中深部流体是指沉积盆地基底以下幔源挥发性的流体以及板块俯冲过程中岩石脱水所产生的流体、深变质过程中脱水作用形成的流体或者受幔源热源驱动的深循环流体, 既包括C、H、O、N、S等稳定元素, 也包含He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rn等稀有气体. 深部流体的温度高于其穿越沉积盆地围岩地层温度. 同时, 深部流体也富含Si、Al、Fe、Mn、Mg、Cu、P等主量元素, 也包含V、Cr等微量元素. 有机-无机相互作用是指盆地基底以下深部流体迁移到盆地内部并与盆内围岩或流体发生有机与无机的物理化学作用.

中文引用格式: 刘全有, 朱东亚, 孟庆强, 刘佳宜, 吴小奇, 周冰, Fu Q, 金之钧. 2019. 深部流体及有机-无机相互作用下油气形成的基本内涵. 中国科学: 地球科学, 49: 499–520, doi: 10.1360/N072018-00086
英文引用格式: Liu Q, Zhu D, Meng Q, Liu J, Wu X, Zhou B, Fu Q, Jin Z. 2019. The scientific connotation of oil and gas formations under deep fluids and organic-inorganic interaction. Science China Earth Sciences, 62: 507–528, https://doi.org/10.1007/s11430-018-9281-2

© 2018 《中国科学》杂志社

深部流体是深部能量和物质的重要载体. 当深部流体进入含油气沉积盆地后, 会与盆内物质发生广泛的有机-无机相互作用, 从而对盆地中油气成藏产生重要影响, 特别对深层油气形成与聚集过程具有重要影响. 2012年中国石油天然气集团公司把深部油气"补给"作为当年石油勘探十大科技进展之一, 凸显出深部流体活动对油气补给已经引起石油工业界的高度关注. 但是, 深部流体对油气形成产生哪些影响尚存争议, 及其有机无机相互作用的过程与机理还不十分清楚. 根据深部流体在油气形成过程中的影响, 可将深部流体的作用概括为: "优源"、"增烃"、"成储"、"促聚", 分别指示深部流体在优质烃源岩发育、烃源(包含烃源岩、储层沥青)再生烃、储盖溶蚀改造, 以及深部流体对深层油气运聚的动力作用. 本文在前人研究基础上, 着重探讨深部流体及有机无机相互作用下优质烃源岩发育、富氢流体加氢生烃、储盖层溶蚀改造以及富CO_2流体对深层油气聚集的影响.

2 深部流体对富有机物质形成的影响

深部流体携带了大量NO_3^-、PO_4^{3-}、NH_4^+等营养盐类, CH_4、CO_2、H_2、NH_3等热液气体和Fe、Mn、Zn、Co、Cu等微量金属元素以及来自地球内部的古细菌、嗜热细菌等微生物, 它的注入促进了水体生物的繁盛和初级生产力的提高, 为有机质的形成和富集创造了条件. 同时, 深部流体的喷发, 通过隔绝空气、增加水体盐度、创造还原环境等方式, 促进有机质的富集和保存.

2.1 深部CO_2、CH_4成因问题

深部碳循环包括俯冲带沉积碳酸盐随洋壳俯冲进入地球内部的捕获过程和以CO_2、碳氢化合物、碳酸盐熔体等形式随洋中脊、岛弧、地幔柱等构造带岩浆活动喷发至地表及大气的释放过程. 深部的碳主要通过洋壳的变质脱碳作用(Kerrick和Connolly, 1998)、板片脱水流体的溶解作用(Frezzotti等, 2014)、碳酸盐化俯冲板片和深部碳酸盐化地幔的熔融作用(Dasgupta等, 2004)以及碳酸盐氧化还原反应(Frost和McCammon, 2008)等方式从俯冲板片或深部地幔中脱离, 并主要以CO_2或碳酸盐熔体的形式进入深部热液流体体系, 随深部流体上升至地表、大气(张立飞等, 2017; 图1).

深部流体中携带的大量CO_2、CH_4等额外碳源物质, 为海洋、陆地生物提供了生命活动所需的碳补给, 为大洋初级生产力的提高提供了物质基础. 长期培养实验证明, 易溶解有机碳经细菌等微生物作用可转化为难以被生物降解的惰性溶解有机碳(Ogawa等, 2001), 从而实现"固碳"向"储碳"的转化(焦念志, 2012). 深部碳物质随热液进入海洋, 经浮游植物固碳、微型生物储碳作用固定并保存于海洋"蓝色碳汇"中, 为有机质的富集创造了条件.

此外, 深部流体中携带的CO_2、CH_4等气体可以在有利的条件下聚集, 形成重要的无机成因气藏(Dai等, 2005). 受(古)太平洋板块俯冲的影响, 中国东部CO_2气藏广泛发育. 太平洋板块俯冲一方面形成了有利于CO_2运聚的伸展正断层和深大断裂系统, 为地幔脱气作用产生的幔源CO_2、俯冲板片蚀变释放的CO_2以及上涌软流圈熔融碳酸盐地壳产生的CO_2等气源提供上升运移的通道(李曙光, 2015). 松辽、渤海湾、苏北等盆地内无机成因CO_2气藏主要沿郯庐断裂分布, 莺歌海盆地无机CO_2气藏的形成受红河断裂的控制(赵斐宇等, 2017), 暗示了无机CO_2气藏在空间上与深大断裂带展布具有一致性.

2.2 深部流体携带营养物质促进成烃生物勃发/繁育

深部流体的上涌喷发过程中还可以释放大量的C、N、Si、Fe等营养物质和Zn、Mn、Ni、V等重要的微量金属元素. 其中, 氮是植物体内蛋白质、磷脂和叶绿素的重要组成, 对促进植物细胞的分裂增长具有重要的作用, 在深部流体中氮主要以NO_3^-、NH_4^+、NO_2^-等形式存在(图2). 硅是藻类细胞壁的重要成分, 主要以SiO_4^{2-}的形式存在. 铁是除N、P、Si等常量元素外, 大洋水体中浮游植物生长的又一重要限制因素, 在植物光合作用、呼吸作用、氧的新陈代谢、碳的固定、氮的吸收利用以及蛋白质、叶绿素的合成等生命过程中均起到不可替代的作用.

Martin和Fitzwater(1988)提出"铁假说", 认为Fe是控制海洋浮游植物生长和大洋初级生产力的重要因素. "铁假说"理论受到大洋施铁巡航观测和加富铁培养模拟实验研究的支持(Price和Wenger, 1992; Frogner

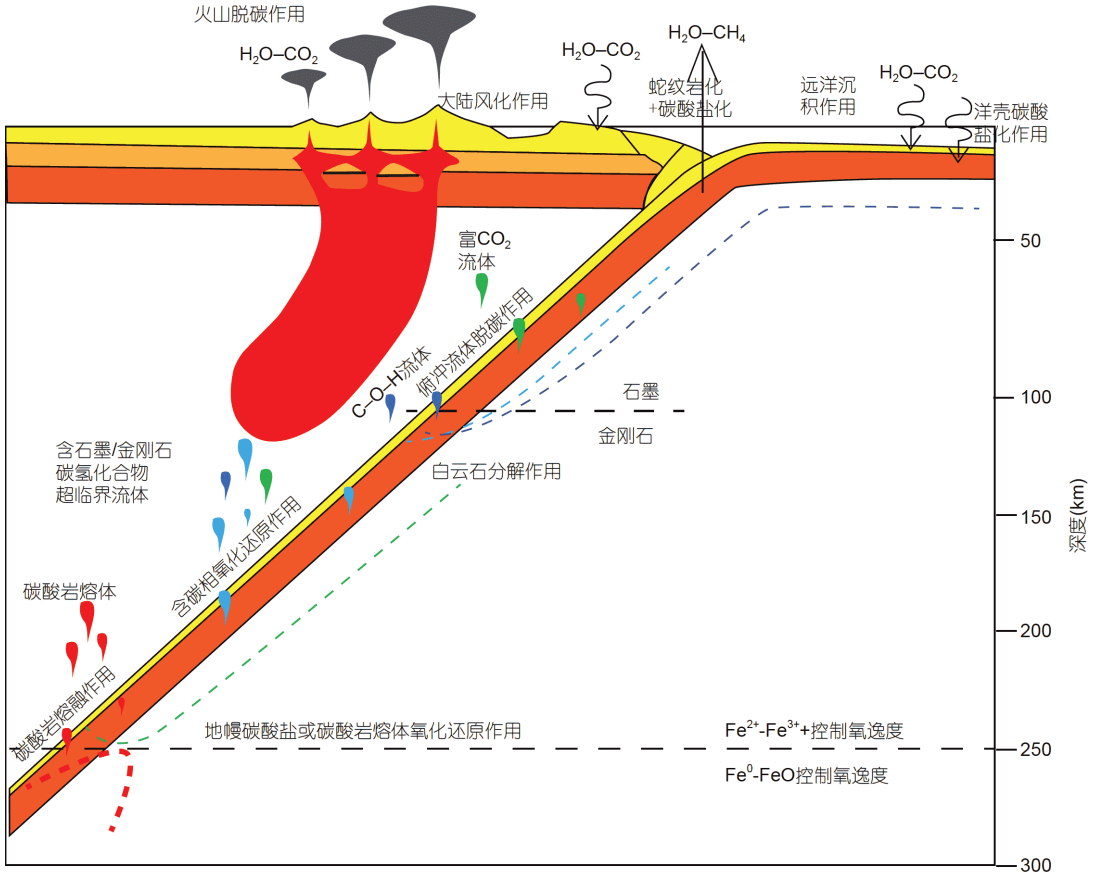


图 1　俯冲带碳循环示意图

修改自张立飞等(2017)

等, 2001; Olgun等, 2013). Fe或富Fe火山灰等物质的加入, 将促进赤道太平洋等HNLC(高营养低叶绿素)水域中NO_3^-、NO_2^-的吸收利用和浮游植物的生长繁盛. 当火山灰与大洋表层水接触, 吸附于火山灰颗粒表面的酸性气溶胶开始溶解, 并向大洋水体释放大量的Fe. 伴随Fe元素的释放, 水体中N、P等营养盐类利用率提高, 生物产率和生物总量大幅升高. Fe在控制海洋浮游植物生长和提高大洋初级生产力方面起重要作用, 而海水-玄武岩反应和火山灰沉降作为海洋生态系统中铁元素的两个重要来源, 均与岩浆热液流体活动密切相关.

Browning等(2014)在火山灰加入对浮游植物响应的研究中发现, 当可溶性铁单独施加到南大洋水体中时, 作为典型的HNLC水域, 南大洋水体未检测到应有的浮游植物响应. 对南大洋水体成分进行检测发现, 其部分水域中Mn含量极低. Mn是浮游植物新陈代谢中不可或缺的微量元素, 对硝酸盐还原酶、羧化酶等酶的活化、光合作用中水的光解、叶绿素的合成等过程具有重要的影响. 在南大洋等低Mn水体中, 其浮游植物的生长受到Fe、Mn的共同限制(Morel等, 2003; Middag等, 2011; Moore等, 2013). 除了作为限制因子, Mn在被植物细胞吸收过程中还起到了毒害元素缓冲剂的作用. Hoffmann等(2012)研究发现, Mn在被植物细胞吸收过程中与Cu、Cd、Zn等元素处于拮抗关系, 由于竞争运输载体, 水体Mn含量的提高, 将抑制植物细胞对Cu、Cd等有毒元素吸收. 火山喷发(黑烟囱)过程中携带各类营养物质和生命必须元素, 使得水体中生物产生多样性和异常勃发(Dick和Tebo, 2010; Dick等, 2013; Li等, 2017; 图2), 黑烟囱伴随的羽状物可以将深部化学物质和海洋微生物搬运距离喷发口大于4000km(Fitzsimmons等, 2017).

深部流体的注入, 为水体生物的生长提供了必要

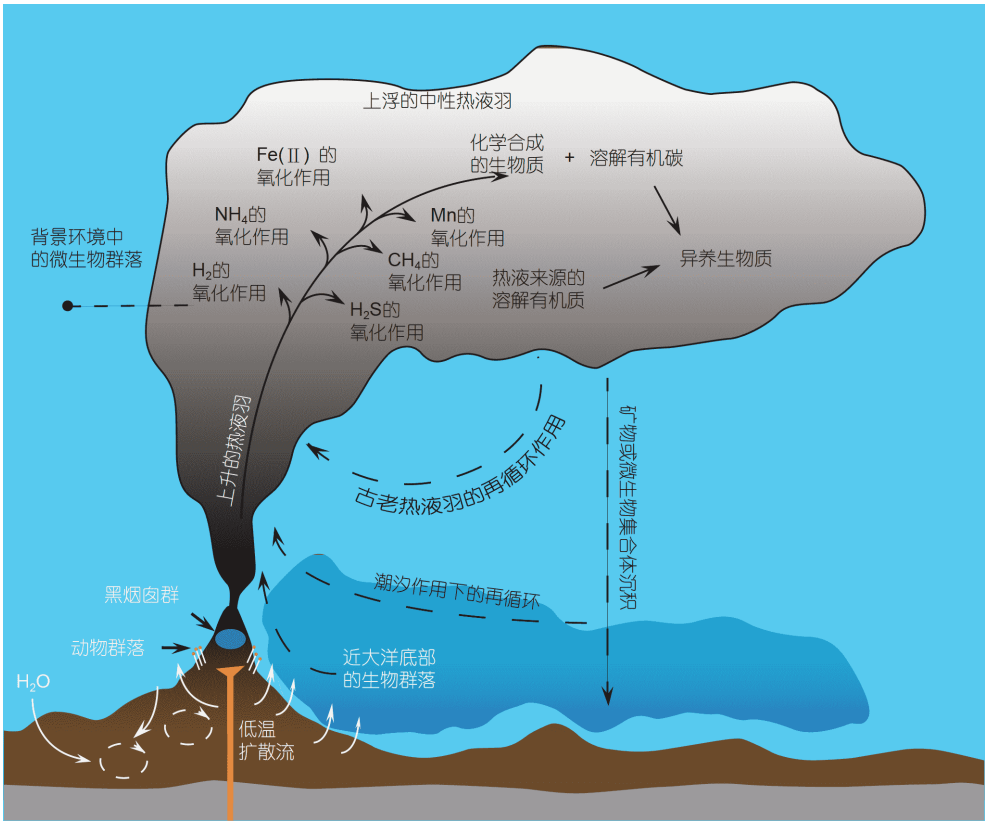


图 2　火山喷发(黑烟囱)过程中携带各类营养物质示意图

据Dick等(2013)

的生命元素和营养物质，为大洋水体初级生产力的提高提供了重要的物质基础(Lee等，2018). 放射性元素(譬如铀)也能促进生物大量繁殖和变异，从而提高有机生物生成通量(Algeo和Rowe，2012；蔡郁文等，2017).

2.3　偏还原环境有利于有机质保存

有机质沉积过程受到沉积速率、沉积环境氧化还原条件和构造抬升沉降等多方面因素的影响，导致有机质或保存富集、或破坏稀释，原始有机质的高产量并不等于沉积有机质的高丰度. 而深部流体，作为地壳和地幔来源的岩浆和热液流体，对海相、陆相沉积环境中有机质保存具有重要意义.

一方面，大规模火山活动产生的大面积岩浆及碎屑物质覆盖，导致生物大规模灭绝，为有机质的埋藏创造了条件. 最近通过δ^{66}Zn值的正偏移证实了火山活动伴可能伴随有生物大灭绝，从而导致富有机质的形成(Liu S A等，2017). 另一方面，热液中的CO_2与海水中的Ca^{2+}、Mg^{2+}等离子结合，形成碳酸盐类，增加了水体的盐度，促进了水体的分层和海水循环的停滞，为海洋环境中有机质的富集保存创造了有利的水体动力学条件和氧化还原状态. 同时，岩浆热液活动释放的大量CO_2、CH_4、SO_2等气体，形成有利于有机质保存的还原环境. 而H_2S、CO等还原性气体溶解于水中，同样可以促进水体还原环境的形成. Demaison和Moore (1980)指出，与富氧水体不同，缺氧的底层水避免了有机质在下降沉积过程中氧化分解的损耗，为有机质的保存和富集提供了极佳环境.

缺氧的水体环境还可以促进活性磷的再生与循环(Van Cappellen和Ingall, 1994)，磷是细胞膜和遗传物质的重要组成，对水体植物生命代谢具有重要作用，是生态系统初级生产力的重限制因子. 缺氧环境下磷元素的活化与再循环对沉积盆地生物的繁盛和有机质的富集具有积极的意义. 因此，火山喷发造成CO_2含量增加

和营养元素的输入, 使得水体中藻类大爆发; 而生物爆发导致水体中氧浓度过度消耗, 形成缺氧环境从而引起水体中生物的死亡(Lee等, 2018). 大规模的生物灭绝为有机质的富集提供了物质基础, 在有利于有机质保存的条件下将为富有机质烃源岩的形成提供可能.

此外, 大量H_2S的加入将会对水体生物产生毒害作用, 造成生物的死亡灭绝. 正如Shen等(2011)和Zhang等(2017)通过泛大洋水体硫同位素研究, 认为含硫水体浅水作用以及含硫水体与含氧水体的混合作用对二叠纪末生物大灭绝具有重要影响(图3). 因为在深部缺氧水体中, 生物扰动作用停止限制了沉积物中硫的输送以及沉积物孔隙水中硫酸盐和海洋硫酸盐库的交换, 沉积物中较高的有机质含量促进了硫酸盐的还原(BSR)和高浓度H_2S形成, 导致大量生物中毒死亡并有效保存下来.

显然, 富有机质烃源岩的形成, 不仅与有机质形成和沉积时的氧化还原条件有关, 还受到有机质沉积后漫长的地质时期内保存环境的影响. 譬如: 在地壳抬升的构造背景下, 早期埋藏的有机质可能被氧化剥蚀. 因此, 有利的深部流体条件不是优质烃源岩形成的唯一条件, 而是其形成的一个重要途径.

2.4　深部流体携带能量促进烃源岩“早熟”

高温是有机质成熟生烃的一个重要因素. 深部流体携带了大量的物质和能量, 是除深埋热作用外, 有机质成熟的又一个重要热源. “热液石油”是深部流体促进使烃源岩“早熟”的很好证据, 其形成于热水流体与沉积物中有机质的相互作用(Simoneit, 1984). 与早期发现的原油不同, “热液石油”的生成是在几万年甚至几千年的时间内完成的, 这与正常演化的石油几千万年至几十亿年的形成、迁移、聚集时间相比几乎是“瞬时”完成的.

“热液石油”最早发现于加利福尼亚湾的Guaymas盆地, 地处东太平洋海隆与圣安德烈大断裂相接的高热流裂谷带(Simoneit和Lonsdale, 1982). Peter等(1991)对Guaymas热液石油的^{14}C同位素定年结果表明, 其形成于4240~5705年前. Guaymas盆地热液石油的发现, 引起了科学家的广泛关注. 此后, 在东北太平洋的米德尔裂谷和埃斯卡诺巴海槽(Simoneit和Kvenvolden, 1994)、东非裂谷的坦噶尼喀地堑(Simoneit等, 2000)、南Gorda Ridge的Escanaba海槽(Kvenvolden等, 1986)、红海海槽(Michaelis等, 1990)以及中国莺歌海盆地崖13-1气田(张泉兴等, 1989)、渤海湾盆地东濮凹陷(Zhu等, 1994)等地均有热液石油天然气的发现. 最近, 通过对苏北盆地黄桥富CO_2油气藏中原油分析, 其具有明显的“热液石油”特征(Liu Q等, 2017), 饱和烃色谱图表现为饱和烃碳数分布完整且无明显奇偶优势、UCM与主峰碳相对应(图4).

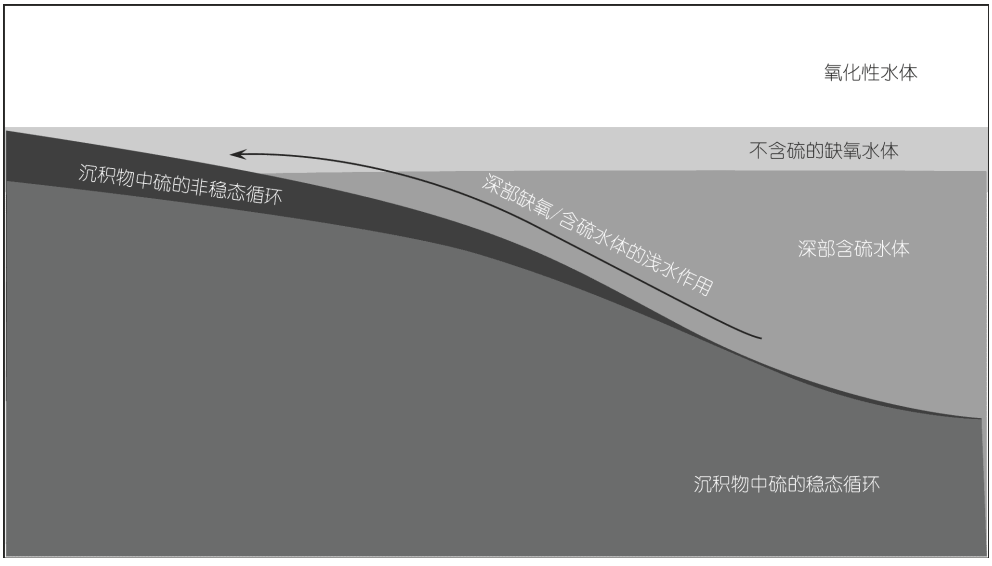


图 3　深部缺氧水体中硫循环示意图

生物扰动作用的停止限制了沉积物中硫的输出, 促进了硫酸盐的还原(BSR); 据Shen等(2011)

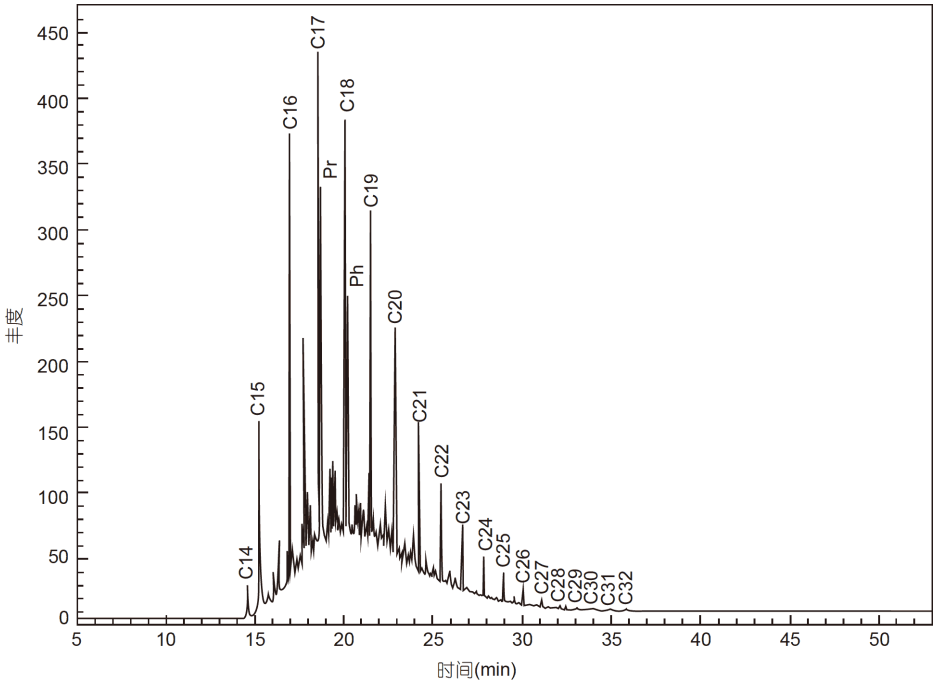


图 4　苏北盆地黄桥富CO_2油气藏溪平1井原油饱和烃色谱图

有机质生烃实验表明, 在水介质存在条件下加热, 可以降低有机物活化能、加快成烃转化速率(Lewan, 1993). 热液流体一方面为有机质生烃提供了充足的热量和水介质, 而其热液流体与烃源岩间的水岩反应, 又将导致烃源岩中有机质的热蚀变及Fe、V等具有催化作用的过渡金属元素的释放, 从而促进富有机质的成烃转化. Guaymas盆地石油中较高的V、Ni含量正是热液流体蚀变作用下催化生烃的重要证据(Simoneit和Lonsdale, 1982).

3　富氢流体作用下烃源(烃源岩、储层沥青)再生烃

3.1　富H流体提高烃源岩生烃潜力

按照Tissot干酪根生烃理论, 有机质生烃过程是一个贫氢富碳的过程(Tissot等,1974), 随着热演化程度增加有机质H/C比值减小(Jones和Edison, 1978), 利用H/C比值或HI可以评价不同类型烃源岩生烃潜力并一直沿用至今. 该理论和评价方法有效指导近代油气地质理论发展和勘探实践. 富氢流体是指富含H的挥发性流体, 其中H_2和H_2O是最为富集的富氢流体. 全球范围内H_2是十分丰富(Welhan和Craig, 1979; Meng等, 2015; Sherwood Lollar等, 2014; Etiope, 2017), 无论在前寒武纪地层还是新生代地层, H_2均广泛存在的(Meng等, 2015; Sherwood Lollar等, 2014). H_2具有多种成因类型, 既包括深部幔源脱气伴生的大量H_2, 也有幔源岩石的蛇纹石化形成的H_2. 同时, 地层水与来自菱铁矿的Fe^{2+}发生氧化还原反应也能形成H_2(Milesi等, 2016). Hawkes早在1972年就提出了H_2(Free Hydrogen)在油气形成过程中的促进作用(Hawkes,1972), 氢元素参与了有机质的热裂解(Lewan等, 1979). 由于H–H键的键能为436kJ mol^{-1}, 小于H–OH键能497kJ mol^{-1}(罗渝然, 2004). 因此, 理论上而言, 地质条件下存在H_2时, H_2比H_2O更易对有机质进行加氢. Jin等(2004)通过封闭体系泥岩(Ⅱ型干酪根)和煤(Ⅲ型干酪根)加气态H_2和H_2O进行200~450℃(温度间隔50℃)生烃模拟实验. 实验结果表明, 与加H_2O相比, 加H_2后无论泥岩还是煤的生烃率均发生显著增加, 其中泥岩的生烃率提高140%以上. 同时, 加氢后的液态烃组分中重烃丰度明显增加(表1). 泥岩催化加氢热解产率比传统索氏抽最高可提高168倍(吴亮亮等, 2012). 对于没有外来氢参与的烃源岩, 在成熟阶段主要为干酪根脂肪链和芳核中C–C

表 1　不同烃源加氢与未加氢抽提物产量数据表

样品编号	岩石类型	R_o(%)	T_{max}(℃)	TOC(%)	HI	未加氢抽提物量 (mg g^{-1} TOC)	加氢产物生成量 (mg g^{-1} TOC)	加氢与未加氢产物比值(%)	资料来源
SW-8	泥岩	2.58	609	6.44	2	0.3	13.4	44.7	Fang等, 2014
YT-1	泥岩	2.53	609	6.81	2	0.5	20.3	40.6	
SW-1	泥岩	2.61	608	1.49	1	5.4	28.2	5.2	
WC-3	泥岩	0.67	449	2.01	130	81.6	463.5	5.7	
GY-3	泥岩		437	3.54	206	92.4	374.6	4.1	吴亮亮等, 2012
GY-8	硅质岩	0.58	438	8.75	343	56	497.7	8.9	
GY-9	硅质泥岩		436	4.58	300	82.7	472.7	5.7	
GY-17	泥岩	0.68	438	3.67	357	45.4	205	4.5	
WC-4A	硅质岩		603	2.81	5	0.7	32.9	47.0	
WC-5	泥岩		601	4.07	5	1.2	44.7	37.3	
WC-6A	硅质岩		552	8.54	2	0.7	117.3	167.6	
WC-6B	泥岩		556	7.1	2	1	146.4	146.4	
KLMJ-1	固体沥青		467	58.1	70	0.4	182.5	456.3	Fang等, 2014
DY-7	固体沥青	2.1	528	86.3	51	0.8	19.7	24.6	

键的断裂. 干酪根中游离的自由基增加, 在缺氢条件下容易发生芳构化, 从而使得高演化干酪根中以芳烃和环烷烃等大分子为主. 如果有外来氢的参与使得游离自由基与氢发生加氢, 形成新的烃类化合物, 从而抑制烃类芳构化. 炼油化工中通过加氢实现芳烃转化为脂肪烃(Nishijima等, 1998; Weitkamp等, 2001). 一般认为岩浆活动能向沉积盆地中输入大量的热能, 温度可达1200℃, 这些热流体不仅能够催熟烃源岩生烃(Schimmelmann等, 2009), 而且这些热能量也能促进富H流体与烃源岩加氢生烃, 提高烃源岩生烃潜力, 即烃源岩中惰性碳的加氢活化. 沉积盆地中地层水参与有机质生烃过程(Saxby和Riley, 1984; Schimmelmann等, 1999; Liu等, 2007; Zhang等, 2018). Reeves等(2012)的实验研究表明, 在热液条件下, 重烃与水比甲烷与水具有更快的氢同位素交换速率, 这主要源自在加氢作用之前更高的平衡烯烃浓度和晚期正构烯烃的内部异构化作用等因素.

3.2　富氢流体促进储层沥青活化再生烃(催化加氢)

在石油炼化工业生产中, 加氢已经是成熟技术. 以重油、渣油以及高蜡原油等含有大分子量复杂官能团的物质为原料, 通过加氢过程中的加氢精制反应和加氢裂化反应, 产生轻油(韩崇仁, 2001). 催化加氢是在分子氢(H_2)与其他化合物或元素在催化剂作用下的氧化还原反应. 由于加氢反应是放热反应, 在没有催化剂作用的情况下, 反应十分缓慢. 非贵金属催化剂(Fe、Ni、Co、V等)催化作用下的加氢反应所需的反应温度和反应时间较贵金属催化剂(Os、Ir、Pt、Ru等)更高更长.

通过加氢脱除反应物中的杂原子基团, 如加氢脱硫、加氢脱氮、加氢脱氧和加氢脱金属, 以及不饱和烃的加氢形成饱和烃, 是加氢精制反应的主要作用, 而加氢裂化反应则可以对烃类及大分子基团进行加氢异构化和裂化(包括开环), 即将长链烷烃断为短链烷烃以及使芳烃或者环烷烃开环形成长链烷烃并进一步断链(韩崇仁, 2001). 所以, 在有机质生烃的早期阶段, 主要以加氢精制反应为主, 使有机质上的杂原子基团脱离; 而在有机质生烃的晚期阶段, 主要以加氢裂化反应为主, 包括有机质本身包含的环烷烃或芳香烃的开环反应, 以及早期阶段生产的长链烷烃的短链化.

储层沥青是古油藏经历高热演化或者暴露地表遭受生物降解破坏的产物, 在中国及世界上许多盆地的古老地层中广泛存在. 沥青中富含多环芳烃化合物和高分子基团, 类似重油, 也可通过加氢作用再活化生烃. 由于深部流体不仅携带能量和富氢流体, 而且也携带大量催化剂等元素. 这些深部流体能使储层沥青

发生加氢, 从而活化了储层沥青的再生烃能力, 将储层沥青原有的惰性碳活化并生成烃类. 由于催化加氢热解能最大限度地提高释放共价键键合链烃生物标志物的产率, 使得加氢裂解产物量比传统索氏抽提物量增加25.7~456倍(表1; Fang等, 2014), 同时不影响其立体异构化特征(Love等, 1995; Liao等, 2012). 加氢裂解产物量取决于储层沥青的热演化程度和有机质类型(Bishop等, 1998). 因此, 加氢不仅能够使沥青惰性碳活化生烃, 而且加氢生成产物的生物标志物可用于高演化油气源对比和古沉积环境分析(Liao等, 2012). 煤加氢反应是在高温高压条件下高挥发性含沥青煤通过加氢反应合成重质油、中质油、汽油和天然气等.

3.3 深部流体携带能量和物质促使费托合成甲烷

F-T合成反应是德国化学家Fischer和Tropsch在1923年发现的. 所谓F-T合成反应是指CO非均相催化加氢生成不同链长的烃和含氧有机物的反应, 反应物只是CO和H_2, 但反应产物可达数百种以上, 包括从甲烷到石蜡的烷烃, 烯烃和多种含氧有机物, 并且在不同的操作条件下产物的分布不同(Anderson等, 1984). 在特定催化作用下, CO_2与H_2可以直接合成CH_4和重烃(Wei等, 2017). 因此, F-T合成在石油化工是成熟的合成烃类技术. 但在自然界, 1970年, Lancet和Anders(1970)首先将其应用到解释陨石中的有机物质来源于太阳星云中CO_2和H_2发生的催化反应. 随后Anders等(1973)又进一步说明Fischer-Tropsch反应是形成原始有机分子的重要机制. Horita和Berndt(1999)模拟了热液条件下(洋壳超基性岩蛇纹石化所经历的温压条件)溶解的HCO_3^-转化为甲烷的实验. 近来的研究者McCollom等(2006)、Fu等(2007)、Zhang等(2013)进行了一系列费托合成模拟实验, 实验的设计及条件较以前的研究者有了很大的改善, 检测到的产物更多, 分析的项目也更为详细, 为进一步揭示费托反应合成无机烃类气体的机理提供了更多数据支持. 不同F-T反应结果表明, 随着实验时间的增加, 反应物转化率提高, 烷烃气碳同位素序列逐渐由反序逐渐转为倒转然后再转变为正序. 电火花实验的时间最短, 而烷烃气碳同位素序列也更符合反序关系, 也就是说, 随着反应时间的增加, 费托合成无机烷烃气的合成将逐渐由动力学过程转变为热力学平衡过程. 在封闭体系下F-T合成热模拟实验中, 随着模拟实验时间的增加与温度的升高并随着产物转化率的增高, 控制烷烃气碳同位素分馏的因素逐渐由动力学机制转变为热力学平衡, 烷烃气碳同位素序列将由反序转变为倒转再到正序, 只有在短时间(转化率较低)或者开放体系(随生随排)下才遵从动力学分馏条件, 电火花放电合成实验只代表一种较为理想状态的动力学分馏过程. Suda等(2014)通过对Hakyuba Happo温泉伴生气体分析, 认为CH_4–H_2–H_2O体系中水岩反应能够生成甲烷气体, 其中温度可以小于150℃, 这种甲烷碳同位素值主要介于−38.1~−33.2‰. 在陆内蛇纹石化橄榄岩中, 有机成因CO_2与蛇纹石化形成的H_2在温度小于100℃时就可以发生费托合成并生成CH_4(Etiope, 2017). Liu等(2016)依据R/Ra分别与$CO_2/^3He$比值和$CH_4/^3He$比值建立壳幔端元天然气混合模式, 提出了在具有工业气流的庆深气田存在CO_2与H_2通过费托合成形成的甲烷气体, 这些费托合成的甲烷与幔源CH_4和有机质热裂解形成的CH_4相混合(图5).

在深部流体活跃的区域不仅存在幔源气体, 往往深部流体携带大量热能在含Fe矿物催化作用下很容易使得CO_2/CO和H_2发生费托合成, 形成烷烃气体, 特别是甲烷气体. 但如何有效区分费托合成甲烷与幔源甲烷以及有机质热裂解形成甲烷仍然面临诸多地质与地球化学难题.

4 深部流体对储盖溶蚀改造

4.1 深部流体对碳酸盐岩溶蚀改造

深部热液流体在沿着断裂裂缝体系(Hooper, 1991)从深部向浅部运移过程中, 其温度、压力及成分组成与所经过的浅部围岩地层有着显著的差异, 如比所经地层中的地层水具有更好的温度压力、富含CO_2、CO_3^{2-}、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Si等活跃组分, 因此会打破地层流体与围岩之间的物理化学平衡, 从而与浅部地层发生显著的水岩相互作用. 对碳酸盐岩储层来说, 深部热液流体主要是使碳酸盐岩发生溶蚀、白云岩化、硅化等作用等, 在碳酸盐岩中形成丰富的次生溶蚀孔隙、晶间孔隙等, 对深层/超深层优质碳酸盐岩储层发育起着重要的作用(Qing等, 2001; 金之钧等, 2006; 朱东亚等, 2008; 何治亮等, 2011), 热液改造形成的碳酸盐岩储集体多呈准层状、透镜状等分布(赵文智等, 2014).

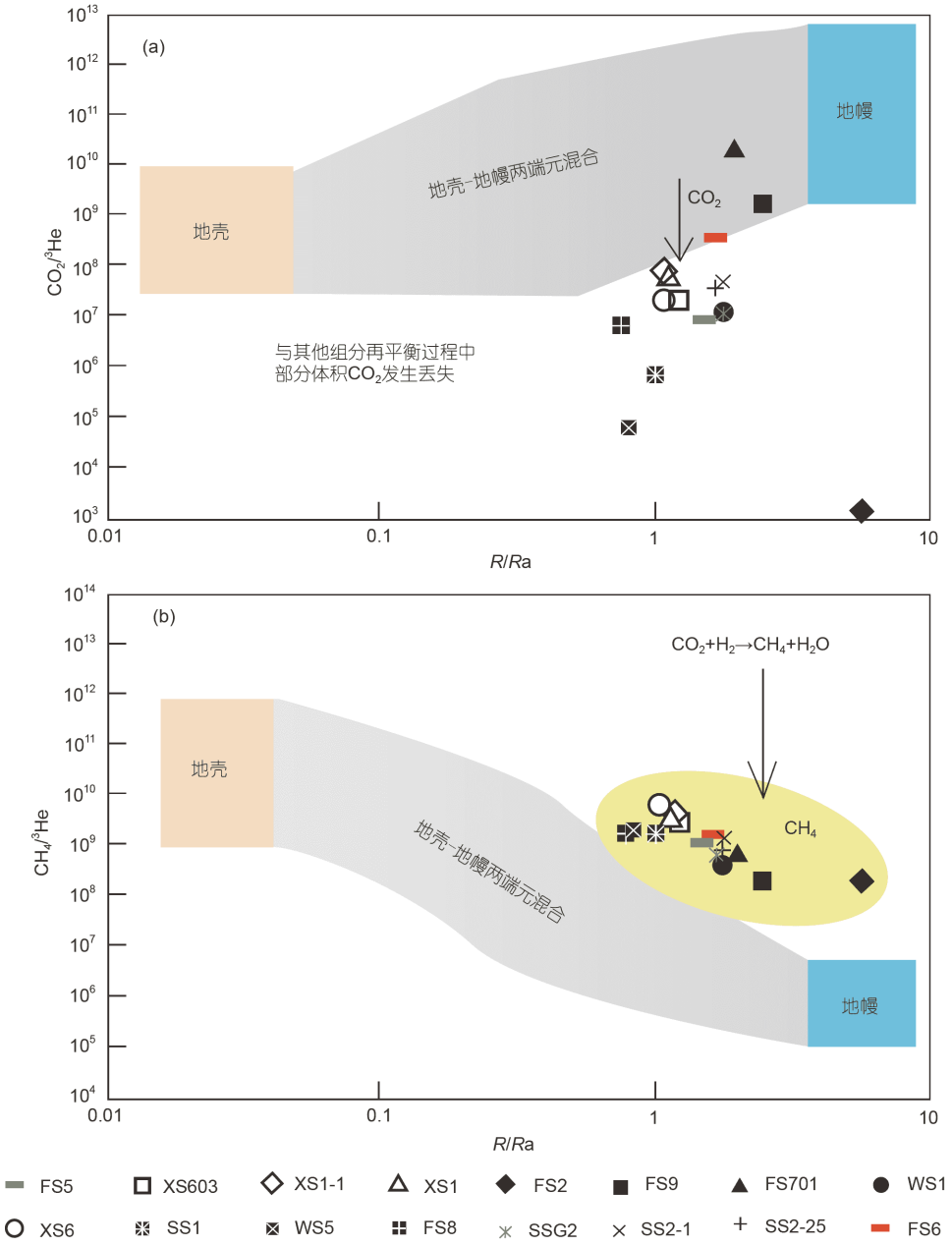


图 5　**松辽盆地庆深气田*R*/*Ra*与$CO_2/^3He$、$CH_4/^3He$比值鉴别壳幔端元天然气**

壳幔二端元混合区域外指示费托合成消耗CO_2和生成CH_4. 据Liu等(2016)

深部流体可从岩浆侵入体中通过水岩反应获得一定数量的Mg^{2+}离子, 并沿断裂裂缝体系促使热液白云岩化作用(Jacquemyn等, 2014), 使得碳酸盐岩发生热液白云岩化(Hurley和Budros, 1990; Davies和Smith, 2006). 热液白云岩已成为北美、中东等地区古生界油气勘探主要目标(Al-Aasm, 2003; Davies和Smith, 2006); 美国和加拿大的世界级大油气藏就赋存在奥陶系(Hurley和Budros, 1990)和泥盆系(Davies和Smith, 2006)的热液白云岩储层中; 已发表的大量数据和事实表明中东地区世界级的油气藏也有构造控制的热液白云岩化和溶蚀改造作用(Davies和Smith, 2006). 中国的四川盆地在震旦系灯影组、寒武系龙王庙组、奥陶系

等层位中都发育有深部流体溶蚀改造型白云岩储层(Liu等, 2014; 蒋裕强等, 2016). 四川盆地栖霞组和茅口组总体以灰岩为主, 但沿着主要断裂体系, 广泛发育透镜状的热液白云岩化储集体(舒晓辉等, 2012). 基于Duan和Li(2008)热力学理论模型计算结果, 深部流体在深部对碳酸盐岩具有持续溶蚀的能力, 会使深层/超深层碳酸盐岩储层具有持续发育和保持的能力. 塔里木盆地在深层/超深层寒武系和奥陶系中揭示深部流体溶蚀改造形成的优质碳酸盐岩储层(朱东亚等, 2010), 特别是塔深1井在7000~8400m深处发现了多层段的优质热液改造型白云岩储层, 并在中途测试中获得了少量的凝析油(Zhu等, 2015a). 塔深1井从7000~8400m孔隙度逐渐增加至9.1%, 证实了深部持续发育和保持的能力(Zhu等, 2015b; 图6). 因此, 在深部

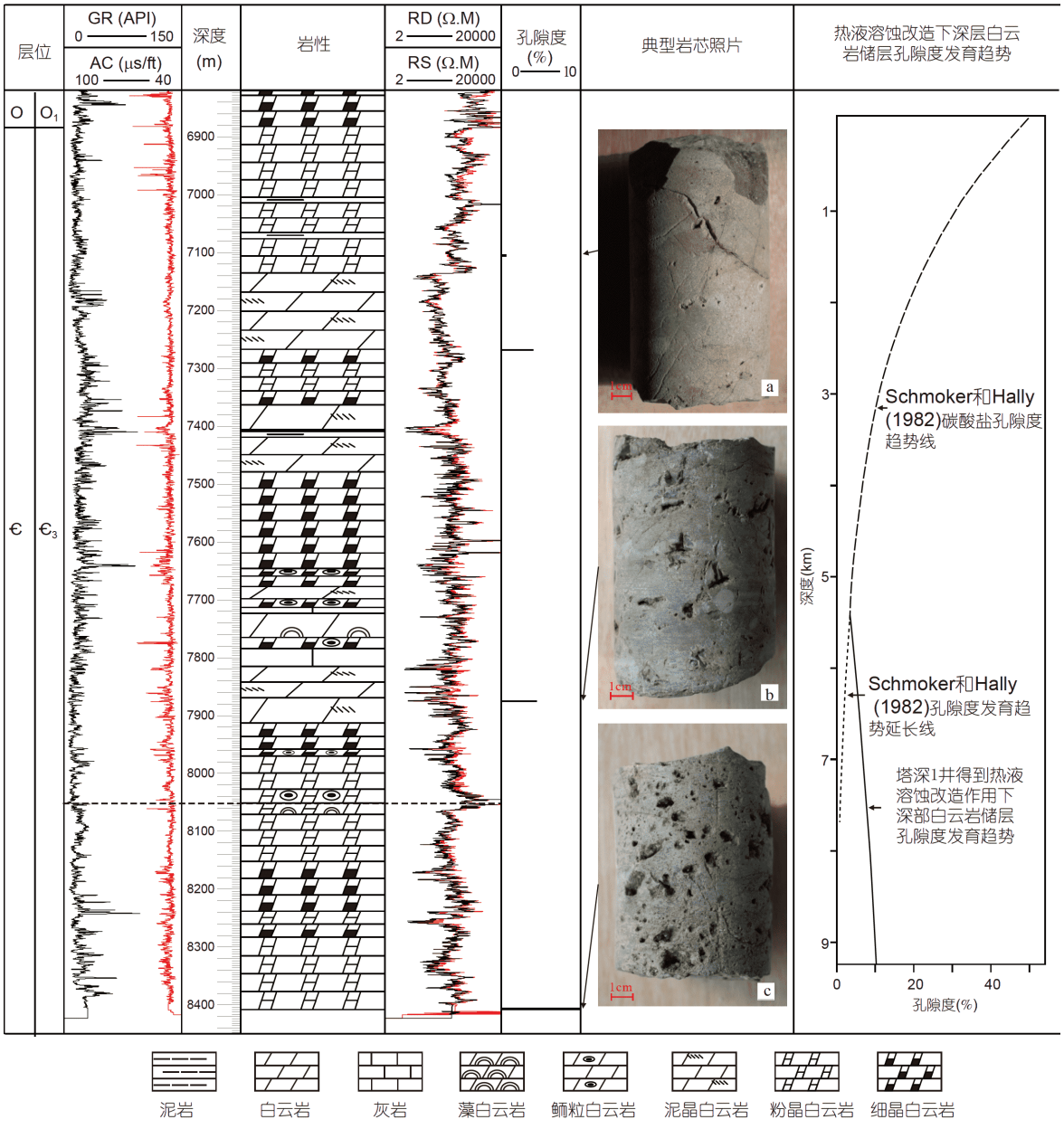


图 6　深部流体溶蚀改造作用下深层-超深层白云岩储层发育特征与规律

据Zhu等(2015a, 2015b)

热液溶蚀改造作用下，深层碳酸盐岩储层具有持续向深部拓展的能力, 使深部仍发育优质白云岩储层.

4.2　深部流体对碎屑岩溶蚀改造

深部来源CO_2从深部向盆地浅部运移过程中，部分CO_2溶解到水中可形成富HCO_3^-的酸性流体，酸性流体往往要引起储集砂岩中长石等可溶性矿物的溶蚀, 并伴有石英、黏土等新矿物的沉淀，进而能使储集砂岩的孔隙度和渗透率发生改变. Shiraki和Dunn(2000)的模拟实验结果表明, CO_2注入砂岩储层后, 长石发生蚀变并向高岭石转变，白云石等碳酸盐岩矿物将发生溶解从而储层孔隙度可能增加. Bertier等(2006)以比利时东北部Westphalian和Buntsandstein砂岩为例，开展了超临界CO_2-水-岩反应实验，认为CO_2的注入会导致砂岩储集层中的白云石、铁白云石以及铝硅酸盐的溶蚀, 从而改善储层储集物性.

片钠铝石一般认为是高含CO_2地层中CO_2与碎屑岩相互作用的典型矿物(Worden, 2006). 在中国东部CO_2气藏的碎屑岩储集岩或火山作用所波及到岩石中, 相继发现了与高含量CO_2和碳酸盐岩热解碳来源有关的片钠铝石(高玉巧等, 2007)、铁白云石(刘立等, 2006)等碳酸盐矿物，这表明深部来源的CO_2一部分以气田或气藏等资源形式存在外，一部分与含水的储集岩发生物理化学作用，以片钠铝石、铁白云石等碳酸盐矿物形式被固化在岩石中.

以苏北盆地黄桥油气藏为例，深部来源CO_2在志留系至二叠系龙潭组长石石英砂岩储层中富集成藏(Liu Q等, 2017; 图7a和7b). 储集层中的CO_2大量溶解在地层水中, 形成较高含量的HCO_3^-, 会对长石形成较强的溶蚀能力. 如S174井志留系砂岩地层水中的HCO_3^-含量达到12932mg L^{-1}; 溪平1井二叠系龙潭组砂岩地层水中的HCO_3^-含量达到18011.79mg L^{-1}(Zhu等, 2018). 在富CO_2及HCO_3^-流体作用下, 黄桥油气藏储集砂岩中的长石发生了显著的次生溶蚀作用，溶蚀作用在长石颗粒中形成大量的微小的次生溶蚀孔隙(图7a和7b). 如溪平5井P_2l砂岩中的长石颗粒在单偏光下可见次生溶蚀作用，在正交偏光下仍能发现长石聚片双晶的现象(图7c和7d). 长石溶蚀之后形成丰富的粒内溶蚀孔隙和粒间孔隙. 扫描电镜下也可发现溪3井、溪1井龙潭组砂岩具有大量微小溶蚀孔隙的溶蚀残余长石颗粒(图7e). 溶蚀长石颗粒内部和边缘见片钠铝石(图7f)、自生石英和高岭石的沉淀，是长石次生蚀变后的产物. 受溶蚀形成的次生孔隙影响，二叠系龙潭组致密砂岩的孔隙度可达12.3%, 而无CO_2溶蚀改造的句容地区砂岩的孔渗性则较差. 长石蚀变形成的片钠铝石在龙潭组砂岩中非常常见，并与蚀变形成的自生石英、高岭石等相伴生. 胡文瑄(2016)提出了深部富CO_2流体作用下致密碎屑岩储层发育的地质模式, 认为有利于溶蚀改造的储层主要沿着深部流体活动的断裂附近发育，对寻找深部CO_2活动区域油气藏具有重要的指示意义.

4.3　深部流体增强泥岩盖层封闭性

深部富CO_2流体沿深大断裂运移至油气藏圈闭后, 不仅对储层发生溶蚀作用，也对泥岩盖层发生改造作用. 深部富CO_2流体对储层砂岩溶蚀改造, 溶蚀长石、碳酸盐岩胶结物等，然后携带这些组分至上覆泥岩盖层中. 由于上覆泥岩盖层因受构造作用而发育大量的微小裂缝，对盖层封闭性产生很大不利作用(Nygård等, 2006; Jin等, 2014). 深部流体从储集砂岩中溶蚀携带的物质在盖层微裂缝中沉淀形成方解石、石英等矿物，使微裂缝得以愈合，从而提高了泥岩的封盖性能(Oelkers和Cole, 2008). 渤海湾盆地济阳坳陷、苏北盆地黄桥CO_2油气藏等钻井岩心观察发现, 富CO_2流体作用下不仅储层砂岩长石发现了显著的溶蚀作用，而且上覆泥岩盖层微孔和微裂缝中见石英、方解石等矿物充填作用，增强了盖层封闭能力(图8). 泥岩盖层裂缝中的方解石脉(图8)中的流体包裹体均一温度为179℃, 远高于所在的地层温度. 方解石的$\delta^{13}C$和$\delta^{18}O$分别为−1.9‰和−11.6‰. 在稀土元素组成上具有显著的Eu正异常的特征, 其δEu高达3.0. 这些数据表明方解石脉的形成与深部热液流体有关(Hecht等, 1999; 胡文瑄等, 2010). 因为溶蚀溶解化学性质相对不稳定的物质或矿物, 在流体条件达到一定环境条件下, 将会沉淀形成片钠铝石、白云石、菱铁矿、方解石等碳酸盐矿物(Oelkers和Cole, 2008). Lu等(2009)对北海Miller油田相邻30km的两口钻井中取上覆储层的泥岩盖层样品进行碳酸盐矿物稳定同位素分析，表明$\delta^{13}C$具有良好的向上线性递减的趋势, 其受到CO_2渗透影响. 美国科罗拉多高原的Springerville-St. Johns CO_2气藏, 大量碳酸盐沉积记录了CO_2的充注和泄露过程，碳酸盐胶结物含量为13~26%，片钠铝石含量约为2~7%(Moore等,

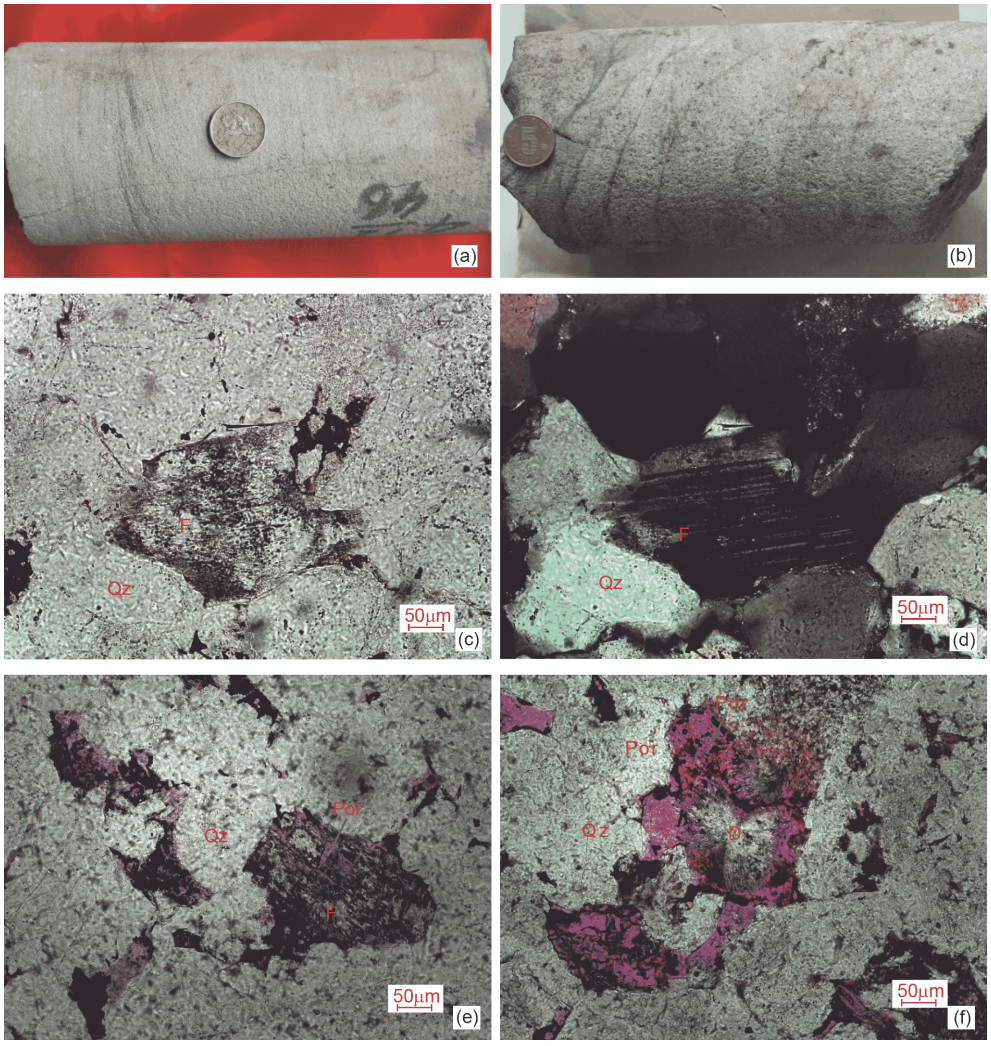


图 7　深部富CO_2流体对碎屑岩储层溶蚀改造作用

Qz, 石英; F, 长石; D, 片钠铝石; Por, 溶蚀孔隙. (a) 褐灰色细中粒砂岩, P_2l, 溪2井, 溶蚀孔隙发育; (b) 浅灰色细中砂岩, 富含大量溶蚀孔隙, 见油斑, P_2l, 溪3井; (c) 砂岩中的长石颗粒发生次生蚀变, 单偏光, P_2l, 溪平5井; (d) 砂岩中的长石颗粒发生次生蚀变, 具有聚片双晶特征, 正交偏光, P_2l, 溪平5井; (e) 砂岩中的长石颗粒发生次生蚀变, 发育粒内溶蚀孔隙和粒间孔隙, 单偏光, 铸体薄片, P_2l, 溪1井; (f) 砂岩中长石颗粒的次生蚀变和片钠铝石的形成, 发育粒间孔隙和溶蚀孔隙, 单偏光, P_2l, 溪3井. 据Zhu等(2018)

2005). 中国海拉尔盆地乌尔逊凹陷10口井钻遇CO_2气, 研究表明该CO_2气及附近地层发育的片钠铝石均为幔源碳来源, CO_2沿裂隙充注后, 储层岩石发育片钠铝石和铁白云石胶结物, 片钠铝石胶结物含量从3~23%不等, 碳酸盐胶结物总量最高达34%(Gao等, 2009). 松辽盆地南部红岗背斜青山口组发育大量片钠铝石, 含量2~19%不等, 碳酸盐胶结物体积分数高达34%, 碳氧同位素数据证实片钠铝石中碳来源为幔源CO_2(Liu等, 2011). 尽管盖层的渗透率通常小于1mD, 但孔隙度范围较大, 有时可达30%(Armitage等, 2011), CO_2酸性地层水进入到这些孔隙中从而引发与矿物的相互作用. 由于碳酸盐矿物具有较快的反应动力学性质, 无论是储层还是盖层中, 碳酸盐矿物将最先发生溶蚀溶解(Alemu等, 2011). 中国东部松辽、渤海湾、苏北、莺歌海等含油气盆地中发现众多CO_2气藏(Huang等, 2004; Dai等, 2005; Huang等, 2015; Liu Q等, 2017), 也见CO_2与油气共同聚集成藏的现象, 同样的美国科罗拉多St. Johns-Springerville Dome(Moore等, 2005)、英

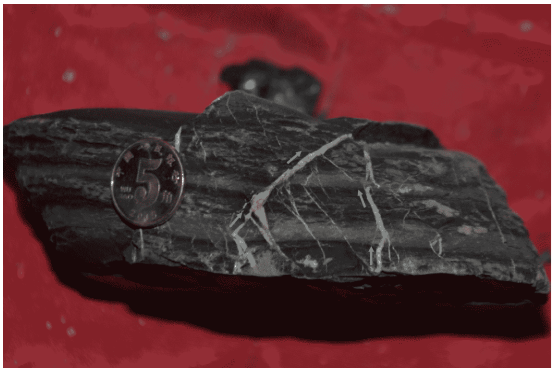


图 8　苏北盆地黄桥富CO_2油气藏中泥岩充填方解石脉体
溪3井上二叠统大隆组泥岩充填方解石脉体, 1539.0m, 箭头代表流体侵入方向

国北海(Wilkinson等, 2009)、巴西Santos(马安来等, 2015)等地区也在油气勘探时发现了CO_2气藏.

4.4　成岩早期促进微生物岩形成

微生物岩作为一种重要的储层类型越来越受到重视(罗平等, 2013; Słowakiewicz等, 2013; 钱一雄等, 2017). 微生物岩(Microbialite)在1987年首次被提出(Burne和Moore, 1987), 被认为是底栖微生物群落的生物沉积物, 底栖微生物群落包括光能原核生物、真核微生物和化能(自养和异养)微生物. 底栖微生物主要通过粘结、凝块化、包覆、造架等方式形成碳酸盐岩建造. Vasconcelos和McKenzie(1997)最早提出了微生

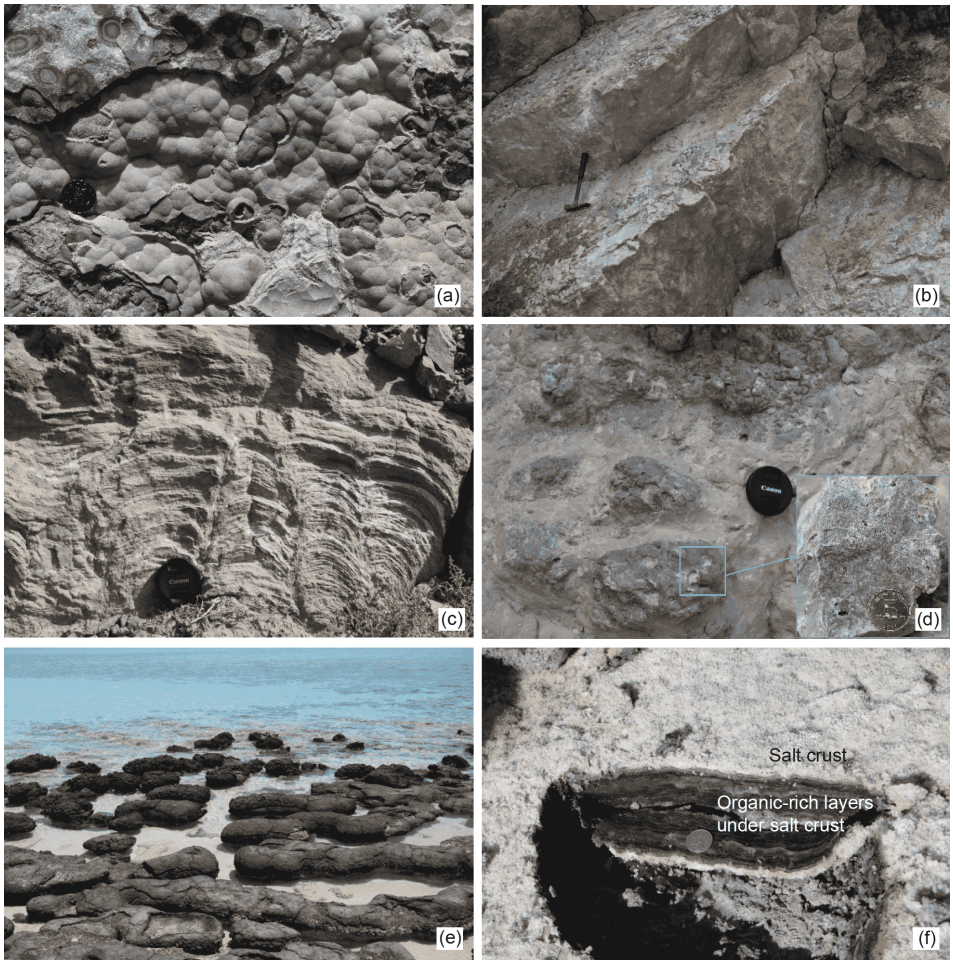


图 9　微生物岩储层和烃源发育特征
(a) 葡萄状微生物白云岩储层, 震旦系灯影组, 四川盆地北部南江杨坝剖面; (b) 中厚层状葡萄状微生物白云岩储层, 多层累计厚度达15m, 震旦系灯影组, 四川盆地北部南江杨坝剖面; (c) 叠层石白云岩, 上震旦统奇格布拉克组, 塔里木盆地西北部肖尔布拉克剖面; (d) 柱状微生物叠层石, 新鲜断面见丰富孔隙(右下角), 上震旦统奇格布拉克组, 塔里木盆地西北部肖尔布拉克剖面; (e) 现代叠层石, 澳大利亚西海岸Hamelin Pool; (f) 高盐度泻湖中盐壳下的富有机质泥岩, 高盐度和硫化环境保证了有机质的良好保存条件, 澳大利亚西海岸Hamelin Pool

物白云石的形成模式.

微生物岩建造主要发育在安静的高盐度泻湖环境中, 如西澳Hamelin Pool现代叠层石发育区海水水体盐度大约是正常海水的两倍, 约为55~70‰(Bauld, 1984), 形成叠层石的主要生物类型为蓝细菌(Cyanobacteria). 海水的高盐度和沉积物之下的厌氧硫化环境非常有利于微生物活动形成的有机质的保存(图9). 西澳Hamelin Pool叠层石和微生物席中的有机碳含量一般都大于20%(Pagès等, 2014). 而深部流体沿深大断裂注入, 会提供丰富的生命营养元素, 如Fe、Mn、Si、S、P等, 能促使微生物的发育和微生物岩的形成. 较为典型的区域为大洋中的海底“黑烟囱”, “黑烟囱”是指海底富含硫化物的高温热液活动区(Rona等, 1986; Von Damm, 1990), 因热液喷出时形似“黑烟”而得名. 喷溢海底热泉的出口, 由于物理和化学条件的改变, 含有多种金属元素的矿物在海底沉淀下来, 尤其是喷溢口的周围连续沉淀, 不断加高, 形成了一种烟囱状的地貌, 叫做黑烟囱. 黑烟囱附近存在着庞大的生物群落, 包括细菌微生物和大型的蠕虫类的软体动物, 其中细菌以消耗硫化物为食, 其他生物则以细菌微生物为食, 构成了完整的生物链条(Pedersen等, 2010). 海底热液、火山活动、火山岩石的风化等都能为海洋中输送大量的生物繁育所需要的营养元素, 会促进微生物的发育和微生物岩的沉淀形成.

微生物岩建造内部由于富含粒内孔、粒间孔、窗格孔、格架孔等原生孔隙, 受后期成岩改造作用影响下, 还会进一步发育次生溶蚀孔隙, 构成优质油气储层. 中国的四川盆地震旦系灯影组广泛发育叠层状微生物岩和葡萄状微生物岩(宋金民等, 2017), 已有钻井在这类微生物岩储层发现了天然气产量和储量. 灯影组微生物岩储层构成了威远、安岳气田的主要储集体(罗平等, 2013). 塔里木盆地在深层-超深层的寒武系和奥陶系中也发现了大量的微生物岩建造, 包括微生物叠层石、层纹石、凝块石等, 具有良好的储集性能(胡文瑄等, 2014), 已经成为深层-超深层的重要勘探目的层.

深部流体在促成微生物岩发育和成烃生物勃发机制上具有类似之处, 即深部流体提供了两种环境中微生物繁育所必需的生命营养元素. 但由于所处的水体环境和生物类型的差异, 导致形成微生物岩或者烃源岩. 如在浅水环境中, 蓝细菌活动形成叠层石; 在深水环境中, 浮游藻类等成烃生物发育形成烃源岩. 高盐度泻湖环境中微生物作用能形成紧密配合的微生物岩生储建造体系, 而深部流体活动贡献的营养物质元素无疑将促进微生物岩的生储建造体系的形成发育.

5 深部流体对深层油气运聚的动力作用

5.1 超临界CO_2对深层原油萃取作用

CO_2达到超临界状态需要温度和压力分别为30.98℃和7.38MPa. 在超临界状态下, CO_2对有机质溶解能力大幅提高(Hyatt, 1984), 可以把油页岩中的有机质抽提(Bondar和Koel, 1998), 甚至其对沉积物中有机质的抽提能力超过索氏抽提法(Akinlua等, 2008). 基于超临界CO_2的抽提能力, 通过人工注入超临界CO_2来驱采地下致密油, 提高原油的采收率. 深部流体携带的大量CO_2在深层均达到超临界CO_2的温压条件. 由于具有气体的特征, 与通常流体相比超临界流体具有较高的扩散能力、低的黏度和较低的表面张力. 所以, 超临界CO_2在地层等介质中具有很强的扩散迁移能力(Monin等, 1988), 能以扩散的方式通过沉积地层. 当大规模超临界CO_2沿着断裂裂缝等通道体系从深部向盆地浅部运移过程中, 超临界CO_2将对围岩(烃源岩或致密储层)中滞留液态烃进行萃取和驱取, 促使沉积地层中有机组分活化迁移(Zhong等, 2014). 超临界萃取实验表明, 超临界CO_2会优先萃取沉积物中的小分子量烃类组分(图10), 并携带这些轻质组分运移至浅部聚集成藏(Zhu等, 2017). 例如, 黄桥(Zhu等, 2017)、莺歌海(Huang等, 2015). 在黄桥地区的二叠系龙潭组等层位具有超临界CO_2与油共存的特征, 龙潭组砂岩裂缝中的石英脉中发现了CO_2与油共生的包裹体, 表明了超临界CO_2对油萃取作用的存在(Liu等, 2017). 基岩中发现一些“无机成因”油藏常沿深部断裂分布, 其附近缺少生油岩, 这些聚集可能与富CO_2流体的溶解运移作用有关(刘国勇等, 2005).

5.2 超临界CO_2对页岩气替驱作用

由于超临界CO_2分子中静电矩的存在, 使其相比于CH_4等非极性分子更易吸附于泥页岩等烃源岩的孔隙中, 从而导致CH_4从有机质中解吸, 促进烃源岩中CH_4的排出(Middleton等, 2015), 提高了页岩气的产量(Jung等, 2010; Heller和Zoback, 2014). 同时, 超临界

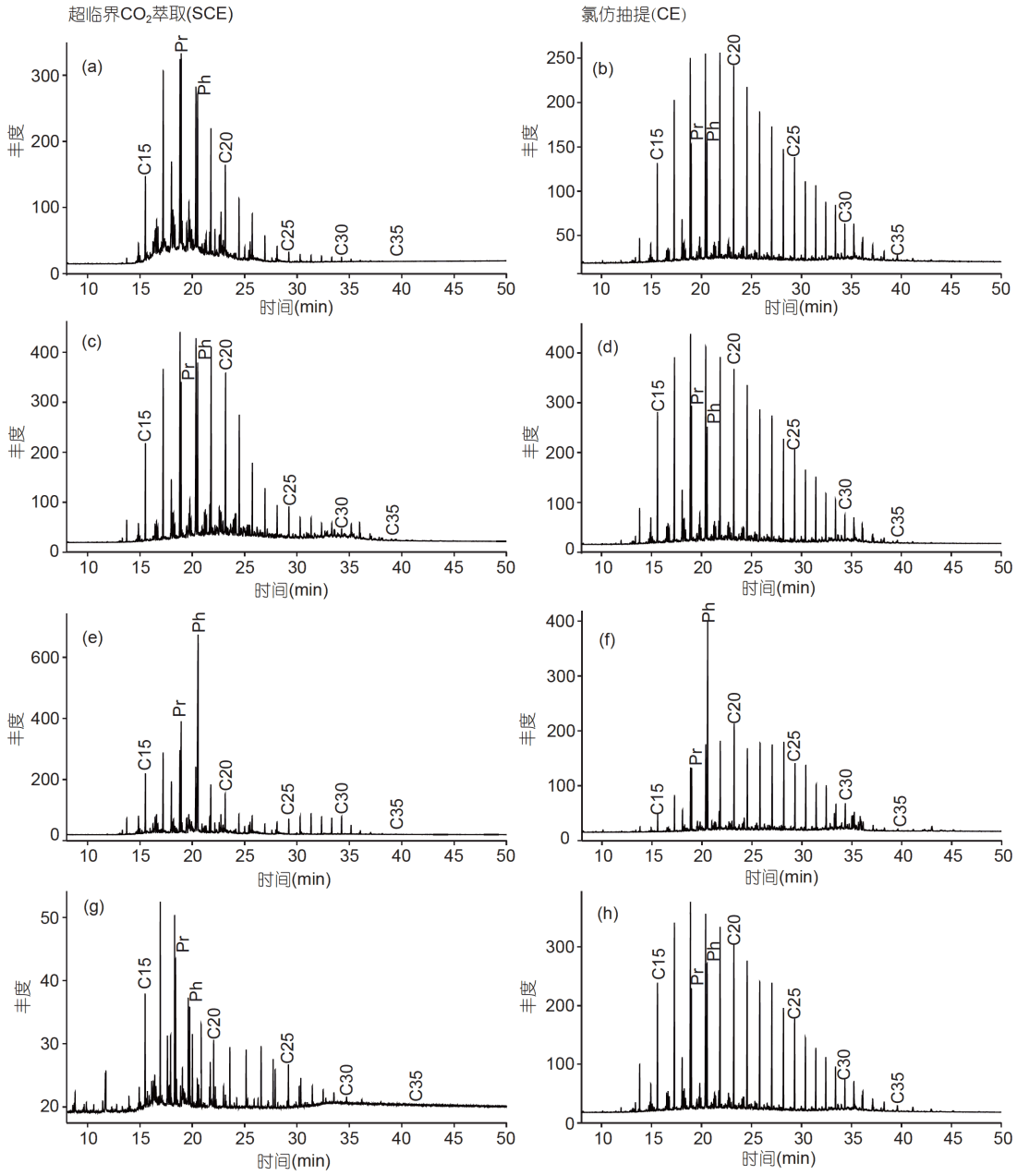


图 10　**超临界CO_2萃取和氯仿沥青抽提饱和烃色谱比较**

样品来自苏北盆地黄桥地区的二叠系龙潭组. 超临界CO_2萃取样品: (a) S174井-1, (c) S174井-17, (e) X3井-2, (g) X2井-7. 常规氯仿抽提样品: (b) S174井-1, (d) S174井-17, (f) X3井-2, (h) X2井-7

CO_2作为一种无水流体, 易于与烃类混溶, 减少水力压裂中工作液对缝洞的封堵, 因为传统压裂液中水常导致蒙脱石等黏土矿物膨胀, 堵塞孔缝, 而超临界CO_2作为压裂液避免矿物膨胀引起的孔隙堵塞(Dehghanpour等, 2012; Makhanov等, 2014). 由于超临界CO_2具有清洁、可与烃类混溶、减少工作液对缝洞的封堵等优点, 被视为一种可能替代水力压裂的重要增产增效手段(Middleton等, 2015).

5.3　深部流体携带能量改变原油物理化学属性(热液石油)

由于深部流体不仅携带富含C、H等挥发分流体,

而且也携带大量热能量. 这些热液流体对沉积盆地油气产生热蚀变, 使得原油的地球化学特征发生改变. 由于热液对原油热蚀变促进了原油发生芳构化或者热裂解, 原油构成以芳烃或者非烃+沥青质为主(Simoneit, 1990), 芳烃和非烃+沥青质含量介于30~98%(Didyk和Simoneit, 1990; Simoneit, 1990; Yamanaka等, 2000), 在美国黄石国家公园热液石油的芳烃和非烃+沥青质含量甚至可达99%以上(Clifton等, 1990). 尽管中国苏北盆地黄桥地区原油芳烃含量小于10%, 饱和烃含量大于90%(Liu Q等, 2017), 但从饱和烃、芳烃、非烃+沥青质三者关系(图11)来看, 黄桥地区原油族组分与巴西Santos油气田具有相似性的原油族组分分布特征. 黄桥地区原油饱和烃色谱碳数分布在C_{13}~C_{34}, 主峰碳以C_{16}和C_{17}为主, 表现为明显鼓包(UCM)的单峰型特征, C_{25}以后正构烷烃丰度相对较低(图4); 同时, CPI介于0.91~0.98, Pr/Ph比值介于1.1~1.47, Pr/nC_{17}比值介于0.55~0.77, Ph/nC_{18}比值为0.53~0.64(Liu Q等, 2017). 这些原油饱和烃正构烷烃分布特征与热液石油具有相似性(Simoneit, 1990; Yamanaka等, 2000; Simoneit等, 2004). 由于黄桥和Santos原油产量达到工业价值的标准, 因此, 遭受热液改造的石油不仅存在分布广泛, 而且也能形成工业性油流.

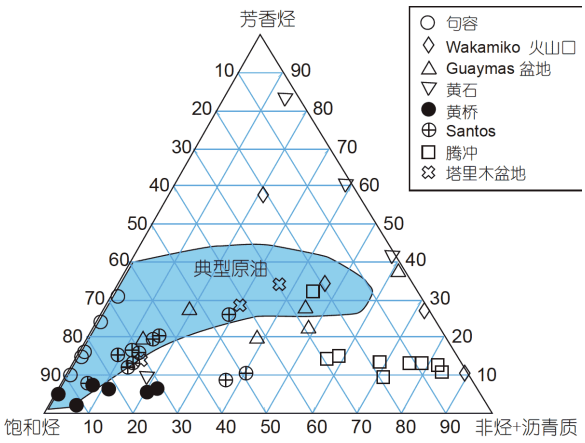


图 11　苏北盆地黄桥富CO_2油气藏原油族组成关系图

5.4　深部流体促进H_2、He等气体富集

由于H_2活泼的化学性质和强还原能力, 极易被氧化. 在地质条件下, 很难发现H_2单独聚集成藏或者高含H_2的气藏. Woolnough(1934)最早报道了澳大利亚New Guinea地区H_2含量高于10%. 前苏联学者Bohdanowic(1934)报道了Strvropol地区H_2含量最高达到27.3%. 北美Kansas地区Forest City盆地发现含量为17%的H_2与烃类气体共生(Newell等, 2007). 加拿大和Fennoscandian前寒武系地盾、显生宙蛇绿岩气苗以及Kansas地区金伯利岩侵入的气井中, H_2含量大于30%(Sherwood Lollar等, 2014). 中国柴达木盆地三湖地区岩屑罐顶气中最高检查到H_2含量高达99%(帅燕华等, 2010). 在深部流体活跃区域, H_2的含量范围较大. 菲律宾群岛Zambales地区(Thayer, 1966; Abrajano等, 1988)、阿曼北部火山岩省(Neal和Stanger, 1983)、瑞典Gravberg-1井(Jeffrey和Kaplan, 1988)等H_2含量超过10%; 而中国东部沿郯庐断裂带附近, H_2含量从0.01%到5.5%不等(上官志冠和霍卫国, 2001; 孟庆强等, 2011). Goebel等(1983)根据Kans地区Heins井天然气中的H_2和N_2同位素特征, 认为该井中的高浓度H_2是地球脱气作用形成的. Marty等(1991)认为冰岛西南裂谷带温泉气中H_2是地球脱气作用过程的产物. Hawkes(1972)计算了每1kg岩石从地球深部15km运移至地表, 可以释放出75cm^{3}的H_2, 而每100cm^{3}的水从地下15km运移至地表, 可以释放出1200cm^{3}的H_2. 金之钧等(2007)根据玄武岩中橄榄石和辉石斑晶的热释气体组分和含量, 估算出东营-惠民凹陷幔源火成-岩浆活动能向该凹陷输入约44.1×10^{9}m^{3}的H_2. 由于对高含H_2气藏形成的地质认识薄弱, 对H_2能否聚集形成具有工业价值气藏一直存在较大争议. 但H_2作为一种清洁能源, 如果从地质环境中能够获取廉价H_2, 将对未来清洁能源供给具有重要意义.

He由于具有特殊的物理化学性质, 被广泛应用在国防、军工以及化学分析等科研生产的各个方面. 但迄今为止He唯一的来源仍然是含氦天然气, 其具有工业经济价值的含量下限为0.05%(张子枢, 1987). 由于He在大气中的含量很低, 具有工业经济意义的He主要来源于地壳与地幔(徐永昌等, 1989). 壳源He气藏以威远气藏为代表, He含量超过0.15%, 如威100井He含量为0.3%, 达到工业He气藏的品位(王顺玉和李兴甫, 1999). 中国东部断裂带附近的含油气盆地是深部幔源He气藏的主要分布区域. 如松辽盆地芳深9井He含量最高可达2.743%, 汪9-12井中He含量为2.104%(冯子辉等, 2001). 渤海湾盆地济阳坳陷的东营凹陷和惠民凹陷交界的花沟地区天然气中He含量为5.11%(花501

井459.1~461.7m)(车燕等, 2001), 中国东南部三水盆地中He含量最高可达0.427%(杨长清和姚俊祥, 2004). 由于油气勘探与生产实践中对He资源关注不足, 对于He富集规律认识研究薄弱, 但其作为战略性资源具有重要工业和经济价值, 也是提高天然气经济效益的着力点.

6 结语

大量研究与油气勘探实践已经证实, 深部流体携带的物质和能量不仅对烃源岩发育和生烃过程、储集空间改造与页岩油气的驱替有明显的正面作用, 而且催化加氢和费托合成CH_4拓展了经典干酪根生烃理论范围, 增加了新的油气来源. 因此, 壳幔有机无机相互作用是值得关注的全新研究新领域, 它极大地拓展了经典的石油地质理论. 然而, 由于深部流体介入油气的形成和成藏过程十分复杂, 涉及诸多的有机与无机相互作用过程, 目前的研究仅仅是一个良好开端, 还有诸多科学问题需要进一步深化研究, 譬如, 深部流体促进成烃生物勃发能否引起生物种群的改变、深部流体作用能在多大程度上提高古老烃源(干酪根、沥青)再活化生烃潜力、深部流体如何改变原油有机地球化学属性、深部流体溶蚀是否意味着油气储集空间没有深度限制、费托合成CH_4与干酪根热裂解烷烃有何差异性以及能否形成工业性气藏. 深入探索这些科学问题对于深入认识地球系统演化和油气形成具有重要科学意义与指导油气勘探开发的实际价值.

致谢 感谢审稿专家提出的宝贵意见和建议.

参考文献

蔡郁文, 王华建, 王晓梅, 何坤, 张水昌, 吴朝东. 2017. 铀在海相烃源岩中富集的条件及主控因素. 地球科学进展, 32: 199–208

车燕, 姜慧超, 穆星, 李军亮. 2001. 花沟气田气藏类型及成藏规律. 油气地质及采收率, 8: 32–34

冯子辉, 霍秋立, 王雪. 2001. 松辽盆地北部氦气成藏特征研究. 天然气工业, 21: 29–30

高玉巧, 刘立, 杨会东, 尤丽, 刘娜. 2007. 松辽盆地孤店二氧化碳气田片钠铝石的特征及成因. 石油学报, 28: 62–67

韩崇仁. 2001. 加氢裂化工艺与工程. 北京: 中国石化出版社. 224–226

何治亮, 魏修成, 钱一雄, 鲍征宇, 范明, 焦存礼, 彭守涛, 陈冬. 2011. 海相碳酸盐岩优质储层形成机理与分布预测. 石油与天然气地质, 32: 489–498

胡文瑄. 2016. 盆地深部流体主要来源及判识标志研究. 矿物岩石地球化学通报, 35: 817–826

胡文瑄, 陈琪, 王小林, 曹剑. 2010. 白云岩储层形成演化过程中不同流体作用的稀土元素判别模式. 石油与天然气地质, 31: 810–818

胡文瑄, 朱井泉, 王小林, 由雪莲, 何凯. 2014. 塔里木盆地柯坪地区寒武系微生物白云岩特征、成因及意义. 石油与天然气地质, 35: 860–869

蒋裕强, 陶艳忠, 王珏博, 强子同, 江娜, 林刚, 蒋婵. 2016. 四川盆地高石梯-磨溪地区灯影组热液白云石化作用. 石油勘探与开发, 43: 1–10

焦念志. 2012. 海洋固碳与储碳——并论微型生物在其中的重要作用. 中国科学: 地球科学, 42: 1473–1486

金之钧, 胡文瑄, 张刘平, 陶明信. 2007. 深部流体活动及油气成藏效应. 北京: 科学出版社

金之钧, 朱东亚, 胡文瑄, 张学丰, 王毅, 闫相宾. 2006. 塔里木盆地热液活动地质地球化学特征及其对储层影响. 地质学报, 80: 245–253

李曙光. 2015. 深部碳循环的Mg同位素示踪. 地学前缘, 22: 143–159

刘国勇, 张刘平, 金之钧. 2005. 深部流体活动对油气运移影响初探. 石油实验地质, 27: 269–275

刘立, 高玉巧, 曲希玉, 蒙启安, 高福红, 任延广, 朱德丰. 2006. 海拉尔盆地乌尔逊凹陷无机CO_2气储层的岩石学与碳氧同位素特征. 岩石学报, 22: 1861–1868

罗平, 王石, 李朋威, 宋金民, 金廷福, 王果谦, 杨式升. 2013. 微生物碳酸盐岩油气储层研究现状与展望. 沉积学报, 31: 807–823

罗渝然. 2004. 化学键能数据手册. 北京: 科学出版社. 1–396

马安来, 黎玉战, 张玺科, 张忠民. 2015. 桑托斯盆地盐下J油气田CO_2成因、烷烃气地球化学特征及成藏模式. 中国海上油气, 27: 13–20

孟庆强, 陶成, 朱东亚, 金之钧, 王强, 郑伦举. 2011. 微量氢气定量富集方法初探. 石油实验地质, 33: 314–316

钱一雄, 冯菊芳, 何治亮, 张克银, 金婷, 董少峰, 尤东华, 张永东. 2017. 从岩石学及微区同位素探讨四川盆地灯影组皮壳-葡萄状白云石成因. 石油与天然气地质, 38: 665–676

上官志冠, 霍卫国. 2001. 腾冲热海地区逸出H_2的δD值及其成员. 科学通报, 46: 1316–1320

舒晓辉, 张军涛, 李国蓉, 龙胜祥, 吴世祥, 李宏涛. 2012. 四川盆地北部栖霞组-茅口组热液白云岩特征与成因. 石油与天然气地质, 33: 442–448

帅燕华, 张水昌, 苏爱国, 王汇彤, 蔡报元, 王慧. 2010. 柴达木盆地三湖地区产甲烷作用仍在强烈进行的地球化学证据. 中国科学: 地球科学, 39: 734–740

宋金民, 刘树根, 李智武, 罗平, 杨迪, 孙玮, 彭瀚霖, 余永强. 2017. 四川盆地上震旦统灯影组微生物碳酸盐岩储层特征与主控因素.

石油与天然气地质, 38: 741–752
王顺玉, 李兴甫. 1999. 威远和资阳震旦系天然气地球化学特征与含气系统研究. 天然气地球科学, 10: 63–69
吴亮亮, 廖玉宏, 方允鑫, 耿安松. 2012. 不同成熟度烃源岩的催化加氢热解与索氏抽提在生物标志物特征上的对比. 科学通报, 57: 3067–3077
徐永昌, 沈平, 李玉成. 1989. 中国最古老的气藏——四川威远震旦纪气藏. 沉积学报, 7: 3–14
杨长清, 姚俊祥. 2004. 三水盆地二氧化碳气成藏模式. 天然气工业, 24: 36–39
张立飞, 陶仁彪, 朱建江. 2017. 俯冲带深部碳循环: 问题与讨论. 矿物岩石地球化学通报, 36: 185–196
张泉兴, 李雨梁, 胡忠良, 张启明. 1989. 莺歌海盆地梅山组的石油深热成因和水相运移. 中国海上油气, 3: 25–33
张子枢. 1987. 我国氦资源及其开发与保护. 资源开发与市场, 3: 28–31
赵斐宇, 姜素华, 李三忠, 曹伟, 汪刚, 张慧璇, 高嵩. 2017. 中国无机CO_2气藏与(古)太平洋板块俯冲关联. 地学前缘, 24: 370–384
赵文智, 沈安江, 周进高, 王小芳, 陆俊明. 2014. 礁滩储集层类型、特征、成因及勘探意义——以塔里木和四川盆地为例. 石油勘探与开发, 41: 257–267
朱东亚, 金之钧, 胡文瑄, 张学丰. 2008. 塔里木盆地深部流体对碳酸盐岩储层影响. 地质论评, 54: 348–354
朱东亚, 金之钧, 胡文瑄. 2010. 塔北地区下奥陶统白云岩热液重结晶作用及其油气储集意义. 中国科学: 地球科学, 40: 156–170
Abrajano T A, Sturchio N C, Bohlke J K, Lyon G L, Poreda R J, Stevens C M. 1988. Methane-hydrogen gas seeps, Zambales Ophiolite, Philippines: Deep or shallow origin? Chem Geol, 71: 211–222
Akinlua A, Torto N, Ajayi T R. 2008. Supercritical fluid extraction of aliphatic hydrocarbons from Niger Delta sedimentary rock. J Supercrit Fluid, 45: 57–63
Al-Aasm I. 2003. Origin and characterization of hydrothermal dolomite in the Western Canada sedimentary basin. J Geochem Explor, 78-79: 9–15
Alemu B L, Aagaard P, Munz I A, Skurtveit E. 2011. Caprock interaction with CO_2: A laboratory study of reactivity of shale with supercritical CO_2 and brine. Appl Geochem, 26: 1975–1989
Algeo T J, Rowe H. 2012. Paleoceanographic applications of trace-metal concentration data. Chem Geol, 324-325: 6–18
Anders E, Hayatsu R, Studier M H. 1973. Organic compounds in meteorites: They may have formed in the solar nebula, by catalytic reactions of carbon monoxide, hydrogen, and ammonia. Science, 182: 781–790
Anderson R B, Köllbel H, Rálek M. 1984. The Fischer-Tropsch Synthesis. New York: Academic Press. 1–30
Armitage P J, Faulkner D R, Worden R H, Aplin A C, Butcher A R, Iliffe J. 2011. Experimental measurement of, and controls on, permeability and permeability anisotropy of caprocks from the CO_2 storage project at the Krechba Field, Algeria. J Geophys Res, 116: B12208
Bauld J. 1984. Microbial mats in marginal marine environments: Shark Bay, Western Australia, and Spencer Gulf, South Australia. In: Cohen Y, Castenholz R W, Halvorson H O, eds. Microbial Mats: Stromatolites. New York: Alan Liss. 39–58
Bertier P, Swennen R, Laenen B, Lagrou D, Dreesen R. 2006. Experimental identification of CO_2-water-rock interactions caused by sequestration of CO_2 in Westphalian and Buntsandstein sandstones of the Campine Basin (NE-Belgium). J Geochem Explor, 89: 10–14
Bishop A N, Love G D, McAulay A D, Snape C E, Farrimond P. 1998. Release of kerogen-bound hopanoids by hydropyrolysis. Org Geochem, 29: 989–1001
Bohdanowic C. 1934. Natural gas occurrence in Russia (U.S.S.R). AAPG Bull, 18: 746–759
Bondar E, Koel M. 1998. Application of supercritical fluid extraction to organic geochemical studies of oil shales. Fuel, 77: 211–213
Browning T J, Bouman H A, Henderson G M, Mather T A, Pyle D M, Schlosser C, Woodward E M S, Moore C M. 2014. Strong responses of Southern Ocean phytoplankton communities to volcanic ash. Geophys Res Lett, 41: 2851–2857
Burne R V, Moore L S. 1987. Microbialites: Organosedimentary deposits of benthic microbial communities. Palaios, 2: 241–254
Clifton C G, Walters C C, Simoneit B R T. 1990. Hydrothermal petroleums from Yellowstone National Park, Wyoming, U.S.A.. Appl Geochem, 5: 169–191
Dai J, Yang S, Chen H, Shen X. 2005. Geochemistry and occurrence of inorganic gas accumulations in Chinese sedimentary basins. Org Geochem, 36: 1664–1688
Dasgupta R, Hirschmann M M, Withers A C. 2004. Deep global cycling of carbon constrained by the solidus of anhydrous, carbonated eclogite under upper mantle conditions. Earth Planet Sci Lett, 227: 73–85
Davies G R, Smith Jr. L B. 2006. Structurally controlled hydrothermal dolomite reservoir facies: An overview. AAPG Bull, 90: 1641–1690
Dehghanpour H, Zubair H A, Chhabra A, Ullah A. 2012. Liquid intake of organic shales. Energy Fuels, 26: 5750–5758
Demaison G J, Moore G T. 1980. Anoxic environments and oil source bed genesis. Org Geochem, 2: 9–31
Dick G J, Anantharaman K, Baker B J, Li M, Reed D C, Sheik C S. 2013. The microbiology of deep-sea hydrothermal vent plumes: Ecological and biogeographic linkages to seafloor and water column

habitats. Front Microbiol, 4: 124

Dick G J, Tebo B M. 2010. Microbial diversity and biogeochemistry of the Guaymas Basin deep-sea hydrothermal plume. Environ Microbiol, 12: 1334–1347

Didyk B M, Simoneit B R T. 1990. Petroleum characteristics of the oil in a Guaymas Basin hydrothermal chimney. Appl Geochem, 5: 29–40

Duan Z, Li D. 2008. Coupled phase and aqueous species equilibrium of the H_2O–CO_2–NaCl–$CaCO_3$ system from 0 to 250°C, 1 to 1000 bar with NaCl concentrations up to saturation of halite. Geochim Cosmochim Acta, 72: 5128–5145

Etiope G. 2017. Abiotic methane in continental serpentinization sites: An overview. Procedia Earth Planet Sci, 17: 9–12

Fang Y, Liao Y, Wu L, Geng A. 2014. The origin of solid bitumen in the Honghuayuan Formation (O1h) of the Majiang paleo-reservoir—Evidence from catalytic hydropyrolysates. Org Geochem, 68: 107–117

Fitzsimmons J N, John S G, Marsay C M, Hoffman C L, Nicholas S L, Toner B M, German C R, Sherrell R M. 2017. Iron persistence in a distal hydrothermal plume supported by dissolved-particulate exchange. Nat Geosci, 10: 195–201

Frezzotti M L, Huizenga J M, Compagnoni R, Selverstone J. 2014. Diamond formation by carbon saturation in C–O–H fluids during cold subduction of oceanic lithosphere. Geochim Cosmochim Acta, 143: 68–86

Frogner P, Reynir Gíslason S, Óskarsson N. 2001. Fertilizing potential of volcanic ash in ocean surface water. Geology, 29: 487–490

Frost D J, McCammon C A. 2008. The redox state of Earth's mantle. Annu Rev Earth Planet Sci, 36: 389–420

Fu Q, Sherwood Lollar B, Horita J, Lacrampe-Couloume G, Seyfried Jr. W E. 2007. Abiotic formation of hydrocarbons under hydrothermal conditions: Constraints from chemical and isotope data. Geochim Cosmochim Acta, 71: 1982–1998

Gao Y, Liu L, Hu W. 2009. Petrology and isotopic geochemistry of dawsonite-bearing sandstones in Hailaer basin, northeastern China. Appl Geochem, 24: 1724–1738

Goebel E D, Coveney R M J, Angino E E, Zeller E J. 1983. Naturally occurring hydrogen gas from a borehole on the western flank of Nemaha anticline in Kansas. AAPG Bull, 67: 1324

Pagès A, Grice K, Ertefai T, Skrzypek G, Jahnert R, Greenwood P. 2014. Organic geochemical studies of modern microbial mats from Shark Bay: Part I: Influence of depth and salinity on lipid biomarkers and their isotopic signatures. Geobiology, 12: 469–487

Hawkes H E. 1972. Free hydrogen in genesis of petroleum. AAPG Bull, 56: 2268–2270

Hecht L, Freiberger R, Gilg H A, Grundmann G, Kostitsyn Y A. 1999. Rare earth element and isotope (C, O, Sr) characteristics of hydrothermal carbonates: Genetic implications for dolomite-hosted talc mineralization at Göpfersgrün (Fichtelgebirge, Germany). Chem Geol, 155: 115–130

Heller R, Zoback M. 2014. Adsorption of methane and carbon dioxide on gas shale and pure mineral samples. J Unconv Oil Gas Resour, 8: 14–24

Hoffmann L J, Breitbarth E, Ardelan M V, Duggen S, Olgun N, Hassellöv M, Wängberg S Å. 2012. Influence of trace metal release from volcanic ash on growth of Thalassiosira pseudonana and Emiliania huxleyi. Mar Chem, 132-133: 28–33

Hooper E C D. 1991. Fluid migration along growth faults in compacting sediments. J Pet Geol, 14: 161–180

Horita J, Berndt M E. 1999. Abiogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions. Science, 285: 1055–1057

Huang B, Tian H, Huang H, Yang J, Xiao X, Li L. 2015. Origin and accumulation of CO_2 and its natural displacement of oils in the continental basins, northern South China Sea. AAPG Bull, 99: 1349–1369

Huang B, Xiao X, Zhu W. 2004. Geochemistry, origin, and accumulation of CO_2 in natural gases of the Yinggehai Basin, offshore South China Sea. AAPG Bull, 88: 1277–1293

Hurley N F, Budros R. 1990. Albion-Scipio and Stoney Point Fields-USA Michigan Basin. AAPG Special Volumes. 1–37

Hyatt J A. 1984. Liquid and supercritical carbon dioxide as organic solvents. J Org Chem, 49: 5097–5101

Jacquemyn C, El Desouky H, Hunt D, Casini G, Swennen R. 2014. Dolomitization of the Latemar platform: Fluid flow and dolomite evolution. Mar Pet Geol, 55: 43–67

Jeffrey A W A, Kaplan I R. 1988. Hydrocarbons and inorganic gases in the Gravberg-1 well, Siljan Ring, Sweden. Chem Geol, 71: 237–255

Jin Z, Yuan Y, Sun D, Liu Q, Li S. 2014. Models for dynamic evaluation of mudstone/shale cap rocks and their applications in the Lower Paleozoic sequences, Sichuan Basin, SW China. Mar Pet Geol, 49: 121–128

Jin Z J, Zhang L P, Yang L, Hu W X. 2004. A preliminary study of mantle-derived fluids and their effects on oil/gas generation in sedimentary basins. J Pet Sci Eng, 41: 45–55

Jones R W, Edison T A. 1978. Microscopic observations of kerogen related to geochemical parameters with emphasis on thermal maturation. Pacific Section SEPM. 1–12

Jung J W, Espinoza D N, Santamarina J C. 2010. Properties and phenomena relevant to CH_4-CO_2 replacement in hydrate-bearing sediments. J Geophys Res, 115: B10102

Kerrick D M, Connolly J A D. 1998. Subduction of ophicarbonates and

recycling of CO_2 and H_2O. Geology, 26: 375–378

Kvenvolden K A, Rapp J B, Hostettler F D, Morton J L, King J D, Claypool G E. 1986. Petroleum associated with polymetallic sulfide in sediment from Gorda Ridge. Science, 234: 1231–1234

Lancet M S, Anders E. 1970. Carbon isotope fractionation in the Fischer-Tropsch synthesis and in meteorites. Science, 170: 980–982

Lee C T A, Jiang H, Ronay E, Minisini D, Stiles J, Neal M. 2018. Volcanic ash as a driver of enhanced organic carbon burial in the Cretaceous. Sci Rep, 8: 4197

Lewan M. 1993. Laboratory simulation of petroleum formation: Hydrous pyrolysis. In: Engel M H, Macko S A, eds. Organic Geochemistry-Principle and Applications. New York: Plenum Press. 419–422

Lewan M D, Winters J C, McDonald J H. 1979. Generation of oil-like pyrolyzates from organic-rich shales. Science, 203: 897–899

Li J, Cui J, Yang Q, Cui G, Wei B, Wu Z, Wang Y, Zhou H. 2017. Oxidative weathering and microbial diversity of an inactive seafloor hydrothermal sulfide chimney. Front Microbiol, 8: 1378

Liao Y, Fang Y, Wu L, Geng A, Hsu C S. 2012. The characteristics of the biomarkers and $\delta^{13}C$ of *n*-alkanes released from thermally altered solid bitumens at various maturities by catalytic hydropyrolysis. Org Geochem, 46: 56–65

Liu N, Liu L, Qu X, Yang H, Wang L, Zhao S. 2011. Genesis of authigene carbonate minerals in the Upper Cretaceous reservoir, Honggang Anticline, Songliao Basin: A natural analog for mineral trapping of natural CO_2 storage. Sediment Geol, 237: 166–178

Liu Q, Dai J, Jin Z, Li J, Wu X, Meng Q, Yang C, Zhou Q, Feng Z, Zhu D. 2016. Abnormal carbon and hydrogen isotopes of alkane gases from the Qingshen gas field, Songliao Basin, China, suggesting abiogenic alkanes? J Asian Earth Sci, 115: 285–297

Liu Q, Liu W, Dai J. 2007. Characterization of pyrolysates from maceral components of Tarim coals in closed system experiments and implications to natural gas generation. Org Geochem, 38: 921–934

Liu Q, Zhu D, Jin Z, Meng Q, Wu X, Yu H. 2017. Effects of deep CO_2 on petroleum and thermal alteration: The case of the Huangqiao oil and gas field. Chem Geol, 469: 214–229

Liu S, Huang W, Jansa L F, Wang G, Song G, Zhang C, Sun W, Ma W. 2014. Hydrothermal dolomite in the Upper Sinian (Upper Proterozoic) Dengying Formation, East Sichuan Basin, China. Acta Geol Sin-Engl Ed, 88: 1466–1487

Liu S A, Wu H, Shen S, Jiang G, Zhang S, Lv Y, Zhang H, Li S. 2017. Zinc isotope evidence for intensive magmatism immediately before the end-Permian mass extinction. Geology, 45: 343–346

Love G D, Snape C E, Carr A D, Houghton R C. 1995. Release of covalently-bound alkane biomarkers in high yields from kerogen via catalytic hydropyrolysis. Org Geochem, 23: 981–986

Lu J, Wilkinson M, Haszeldine R S, Fallick A E. 2009. Long-term performance of a mudrock seal in natural CO_2 storage. Geology, 37: 35–38

Makhanov K, Habibi A, Dehghanpour H, Kuru E. 2014. Liquid uptake of gas shales: A workflow to estimate water loss during shut-in periods after fracturing operations. J Unconv Oil Gas Resour, 7: 22–32

Martin J H, Fitzwater S E. 1988. Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic. Nature, 331: 341–343

Marty B, Gunnlaugsson E, Jambon A, Oskarsson N, Ozima M, Pineau F, Torssander P. 1991. Gas geochemistry of geothermal fluids, the Hengill area, southwest rift zone of Iceland. Chem Geol, 91: 207–225

McCollom T M, Seewald J S, Lollar B S, Lacrampe-Couloume G. 2006. Isotopic signatures of abiotic organic synthesis under geologic conditions. Geochim Cosmochim Acta, 70: A0407

Meng Q, Sun Y, Tong J, Fu Q, Zhu J, Zhu D, Jin Z. 2015. Distribution and geochemical characteristics of hydrogen in natural gas from the Jiyang Depression, Eastern China. Acta Geol Sin-Engl Ed, 89: 1616–1624

Michaelis W, Jenisch A, Richnow H H. 1990. Hydrothermal petroleum generation in Red Sea sediments from the Kebrit and Shaban Deeps. Appl Geochem, 5: 103–114

Middag R, de Baar H J W, Laan P, Cai P H, van Ooijen J C. 2011. Dissolved manganese in the Atlantic sector of the Southern Ocean. Deep-Sea Res Part II-Top Stud Oceanogr, 58: 2661–2677

Middleton R S, Carey J W, Currier R P, Hyman J D, Kang Q, Karra S, Jiménez-Martínez J, Porter M L, Viswanathan H S. 2015. Shale gas and non-aqueous fracturing fluids: Opportunities and challenges for supercritical CO_2. Appl Energy, 147: 500–509

Milesi V, Prinzhofer A, Guyot F, Benedetti M, Rodrigues R. 2016. Contribution of siderite-water interaction for the unconventional generation of hydrocarbon gases in the Solimões basin, north-west Brazil. Mar Pet Geol, 71: 168–182

Monin J C, Barth D, Perrut M, Espitalié M, Durand B. 1988. Extraction of hydrocarbons from sedimentary rocks by supercritical carbon dioxide. Org Geochem, 13: 1079–1086

Moore C M, Mills M M, Arrigo K R, Berman-Frank I, Bopp L, Boyd P W, Galbraith E D, Geider R J, Guieu C, Jaccard S L, Jickells T D, La Roche J, Lenton T M, Mahowald N M, Marañón E, Marinov I, Moore J K, Nakatsuka T, Oschlies A, Saito M A, Thingstad T F, Tsuda A, Ulloa O. 2013. Processes and patterns of oceanic nutrient limitation. Nat Geosci, 6: 701–710

Moore J, Adams M, Allis R, Lutz S, Rauzi S. 2005. Mineralogical and geochemical consequences of the long-term presence of CO_2 in

natural reservoirs: An example from the Springerville–St. Johns Field, Arizona, and New Mexico, U.S.A. Chem Geol, 217: 365–385

Morel F M M, Milligan A J, Saito M A. 2003. Marine bioinorganic chemistry: The role of trace metals in the ocean cycles of major nutrients. Treat Geochem, 6: 113–143

Neal C, Stanger G. 1983. Hydrogen generation from mantle source rocks in Oman. Earth Planet Sci Lett, 66: 315–320

Newell K D, Doveton J H, Merriam D F, Lollar B S, Waggoner W M, Magnuson L M. 2007. H_2-rich and hydrocarbon gas recovered in a deep Precambrian well in Northeastern Kansas. Nat Resour Res, 16: 277–292

Nishijima A, Kameoka T, Sato T, Matsubayashi N, Nishimura Y. 1998. Catalyst design and development for upgrading aromatic hydrocarbons. Catal Today, 45: 261–269

Nygård R, Gutierrez M, Bratli R K, Høeg K. 2006. Brittle-ductile transition, shear failure and leakage in shales and mudrocks. Mar Pet Geol, 23: 201–212

Oelkers E H, Cole D R. 2008. Carbon dioxide sequestration a solution to a global problem. Elements, 4: 305–310

Ogawa H, Amagai Y, Koike I, Kaiser K, Benner R. 2001. Production of refractory dissolved organic matter by bacteria. Science, 292: 917–920

Olgun N ı, Duggen S, Andronico D, Kutterolf S, Croot P L, Giammanco S, Censi P, Randazzo L. 2013. Possible impacts of volcanic ash emissions of Mount Etna on the primary productivity in the oligotrophic Mediterranean Sea: Results from nutrient-release experiments in seawater. Mar Chem, 152: 32–42

Pedersen R B, Rapp H T, Thorseth I H, Lilley M D, Barriga F J A S, Baumberger T, Flesland K, Fonseca R, Früh-Green G L, Jorgensen S L. 2010. Discovery of a black smoker vent field and vent fauna at the Arctic Mid-Ocean Ridge. Nat Commun, 1: 126

Peter J M, Peltonen P, Scott S D, Simoneit B R T, Kawka O E. 1991. ^{14}C ages of hydrothermal petroleum and carbonate in Guaymas Basin, Gulf of California: Implications for oil generation, expulsion, and migration. Geology, 19: 253–256

Price L C, Wenger L M. 1992. The influence of pressure on petroleum generation and maturation as suggested by aqueous pyrolysis. Org Geochem, 19: 141–159

Qing H, Bosence D W J, Rose E P F. 2001. Dolomitization by penesaline sea water in Early Jurassic peritidal platform carbonates, Gibraltar, western Mediterranean. Sedimentology, 48: 153–163

Reeves E P, Seewald J S, Sylva S P. 2012. Hydrogen isotope exchange between *n*-alkanes and water under hydrothermal conditions. Geochim Cosmochim Acta, 77: 582–599

Rona P A, Klinkhammer G, Nelsen T A, Trefry J H, Elderfield H. 1986. Black smokers, massive sulphides and vent biota at the Mid-Atlantic Ridge. Nature, 321: 33–37

Saxby J D, Riley K W. 1984. Petroleum generation by laboratory-scale pyrolysis over six years simulating conditions in a subsiding basin. Nature, 308: 177–179

Schimmelmann A, Lewan M D, Wintsch R P. 1999. D/H isotope ratios of kerogen, bitumen, oil, and water in hydrous pyrolysis of source rocks containing kerogen types I, II, IIS, and III. Geochim Cosmochim Acta, 63: 3751–3766

Schimmelmann A, Mastalerz M, Gao L, Sauer P E, Topalov K. 2009. Dike intrusions into bituminous coal, Illinois Basin: H, C, N, O isotopic responses to rapid and brief heating. Geochim Cosmochim Acta, 73: 6264–6281

Shen Y, Farquhar J, Zhang H, Masterson A, Zhang T, Wing B A. 2011. Multiple S-isotopic evidence for episodic shoaling of anoxic water during Late Permian mass extinction. Nat Commun, 2: 210

Sherwood Lollar B, Onstott T C, Lacrampe-Couloume G, Ballentine C J. 2014. The contribution of the Precambrian continental lithosphere to global H_2 production. Nature, 516: 379–382

Shiraki R, Dunn T L. 2000. Experimental study on water-rock interactions during CO_2 flooding in the Tensleep Formation, Wyoming, USA. Appl Geochem, 15: 265–279

Simoneit B R T. 1984. Hydrothermal effects on organic matter—High vs low temperature components. Org Geochem, 6: 857–864

Simoneit B R T. 1990. Selected papers from the symposium: Organic matter in hydrothermal systems-maturation, migration and biogeochemistry at the third chemical congress of North America and the 195th American chemical society national meeting. Appl Geochem, 5: 1–15

Simoneit B R T, Aboul-Kassim T A T, Tiercelin J J. 2000. Hydrothermal petroleum from lacustrine sedimentary organic matter in the East African Rift. Appl Geochem, 15: 355–368

Simoneit B R T, Lonsdale P F. 1982. Hydrothermal petroleum in mineralized mounds at the seabed of Guaymas Basin. Nature, 295: 198–202

Simoneit B R T, Kvenvolden K A. 1994. Comparison of ^{14}C ages of hydrothermal petroleums. Org Geochem, 21: 525–529

Simoneit B R T, Lein A Y, Peresypkin V I, Osipov G A. 2004. Composition and origin of hydrothermal petroleum and associated lipids in the sulfide deposits of the Rainbow field (Mid-Atlantic Ridge at 36°N). Geochim Cosmochim Acta, 68: 2275–2294

Słowakiewicz M, Tucker M E, Pancost R D, Perri E, Mawson M. 2013. Upper Permian (Zechstein) microbialites: Supratidal through deep subtidal deposition, source rock, and reservoir potential. AAPG Bull, 97: 1921–1936

Suda K, Ueno Y, Yoshizaki M, Nakamura H, Kurokawa K, Nishiyama E, Yoshino K, Hongoh Y, Kawachi K, Omori S, Yamada K, Yoshida

N, Maruyama S. 2014. Origin of methane in serpentinite-hosted hydrothermal systems: The CH_4–H_2–H_2O hydrogen isotope systematics of the Hakuba Happo hot spring. Earth Planet Sci Lett, 386: 112–125

Thayer T P. 1966. Serpentinization considered as a constant-volume metasomatic process. Miner Soc Amer, 51: 685–710

Tissot B T, Durand B, Espitalie J, Combaz A. 1974. Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum. AAPG Bull, 58: 499–506

Van Cappellen P, Ingall E D. 1994. Benthic phosphorus regeneration, net primary production, and ocean anoxia: A model of the coupled marine biogeochemical cycles of carbon and phosphorus. Paleoceanography, 9: 677–692

Vasconcelos C, McKenzie J A. 1997. Microbial mediation of modern dolomite precipitation and diagenesis under anoxic conditions (Lagoa Vermelha, Rio de Janeiro, Brazil). J Sediment Res, 67: 378–390

Von Damm K L. 1990. Seafloor hydrothermal activity: Black smoker chemistry and chimneys. Annu Rev Earth Planet Sci, 18: 173–204

Wei J, Ge Q, Yao R, Wen Z, Fang C, Guo L, Xu H, Sun J. 2017. Directly converting CO_2 into a gasoline fuel. Nat Commun, 8: 15174

Weitkamp J, Raichle A, Traa Y. 2001. Novel zeolite catalysis to create value from surplus aromatics: Preparation of C_{2+}-*n*-alkanes, a high-quality synthetic steamcracker feedstock. Appl Catal A-General, 222: 277–297

Welhan J A, Craig H. 1979. Methane and hydrogen in East Pacific rise hydrothermal fluids. Geophys Res Lett, 6: 829–831

Wilkinson M, Haszeldine R S, Fallick A E, Odling N, Stoker S J, Gatliff R W. 2009. CO_2-mineral reaction in a natural analogue for CO_2 storage—Implications for modeling. J Sediment Res, 79: 486–494

Woolnough W G. 1934. Natural gas in Australia and New Guinea. AAPG Bull, 18: 226–242

Worden R H. 2006. Dawsonite cement in the Triassic Lam Formation, Shabwa Basin, Yemen: A natural analogue for a potential mineral product of subsurface CO_2 storage for greenhouse gas reduction. Mar Pet Geol, 23: 61–77

Yamanaka T, Ishibashi J, Hashimoto J. 2000. Organic Geochemistry of hydrothermal petroleum generated in the submarine Wakamiko caldera, southern Kyushu, Japan. Org Geochem, 31: 1117–1132

Zhang G, Zhang X, Hu D, Li D, Algeo T J, Farquhar J, Henderson C M, Qin L, Shen M, Shen D, Schoepfer S D, Chen K, Shen Y. 2017. Redox chemistry changes in the Panthalassic Ocean linked to the end-Permian mass extinction and delayed Early Triassic biotic recovery. Proc Natl Acad Sci USA, 114: 1806–1810

Zhang S, He K, Hu G, Mi J, Ma Q, Liu K, Tang Y. 2018. Unique chemical and isotopic characteristics and origins of natural gases in the Paleozoic marine formations in the Sichuan Basin, SW China: Isotope fractionation of deep and high mature carbonate reservoir gases. Mar Pet Geol, 89: 68–82

Zhang S, Mi J, He K. 2013. Synthesis of hydrocarbon gases from four different carbon sources and hydrogen gas using a gold-tube system by Fischer-Tropsch method. Chem Geol, 349-350: 27–35

Zhong L, Cantrell K, Mitroshkov A, Shewell J. 2014. Mobilization and transport of organic compounds from reservoir rock and caprock in geological carbon sequestration sites. Environ Earth Sci, 71: 4261–4272

Zhu D, Liu Q, Jin Z, Meng Q, Hu W. 2017. Effects of deep fluids on hydrocarbon generation and accumulation in Chinese Petroliferous Basins. Acta Geol Sin-Engl Ed, 91: 301–319

Zhu D, Meng Q, Jin Z, Liu Q, Hu W. 2015a. Formation mechanism of deep Cambrian dolomite reservoirs in the Tarim basin, northwestern China. Mar Pet Geol, 59: 232–244

Zhu D, Meng Q, Liu Q, Zhou B, Jin Z, Hu W. 2018. Natural enhancement and mobility of oil reservoirs by supercritical CO_2 and implication for vertical multi-trap CO_2 geological storage. J Pet Sci Eng, 161: 77–95

Zhu D, Meng Q, Jin Z, Hu W. 2015b. Fluid environment for preservation of pore spaces in a deep dolomite reservoir. Geofluids, 15: 527–545

Zhu J, Li S, SunXZhu J, Xin M, Xu H. 1994. Discovery of early tertiary hydrothermal activity and its significance in oil/gas geology, Dongpu Depression, Henan Province, China. Chin J Geochem, 13: 270–283

(责任编委: 朱茂炎)