

天然气中氢气的地化特征及油气成藏效应*

刘国勇^{1,2} 张刘平³ 杨振平⁴

(1. 教育部石油天然气成藏机理重点实验室 2. 石油大学盆地与油藏研究中心

3. 中国科学院地质与地球物理研究所 4. 中油国际阿尔及利亚公司)

刘国勇等. 天然气中氢气的地化特征及油气成藏效应. 天然气工业, 2004; 24(11): 31~33

摘要 在油气成因理论研究以及新型能源的研制和开发领域中, 氢气都占有极其重要的地位。在含油气盆地、构造活动带、地热区和火山岩区都已经发现富含氢气的天然气藏。研究表明, 这些天然气中氢气含量极不均一, 而且其同位素 D 值远远高出一般天然气中烷烃的氢同位素 D 值; 这些氢气主要来源于幔源氢气、高温下 H_2S 或 CH_4 的分解、水岩反应和水在辐射作用下的分解等。由于其较强的还原性, 深部的氢气在上升的过程中也可以与盆地的流体或岩石发生反应, 促进烃源岩生烃或者改善已形成油气的品质。氢气也可以作为工业原料或新型燃料直接应用。

关键词 氢气 氢同位素 成因 成藏效应

自然界中, 已经发现氢浓度很高的天然气。氢气特殊的化学性质和广泛的用途赋予这种气藏极高的研究价值。在石油天然气地质领域中, 深部的氢气在上升的过程中与盆地的流体或岩石发生反应, 可对油气成藏作出物质贡献; 在工业生产上, 氢气不仅是石油炼制和洁净煤技术的主要原料, 而且已经成为新型环保汽车和新型运载火箭的重要燃料。

在世界范围内, 富含氢气的天然气藏有着广泛的分布。它可以分布在构造活动带附近, 可以分布在地热活动区, 还可以分布在火山岩区(见表1)。在这些气藏中, 氢气的含量极不均一, 有的只含有少量的氢气, 而有的井中氢气含量却高达 85.54%^[1], 已经成为具有工业价值的特殊天然气藏。氢气在天然气中含量的不均一性可能与氢气复杂多样的成因密切相关。

一、天然气中氢气的同位素特征

天然气中氢的同位素研究对象主要是烷烃气中氢的同位素 D 和游离态氢的同位素 D。从表2中我们可以得到天然气中氢气氢同位素 D 展布特征, 天然气中氢气的氢同位素 D 分布范围是 -300‰ ~ -850‰, 大多数接近 -600‰。我国沉积盆地的甲烷氢同位素 D 分布于 -150‰ ~ -250‰, 其中以

表1 世界部分地区天然气中氢气含量表

地区	地点	H_2 (%)
含油气盆地	松辽盆地高台子油层	19~85.54 ^[1]
	楚雄盆地乌龙1井	43.79 ^[2]
	波兰 Lubina	73.1 ^[3]
	俄罗斯的 Stavropol	27.3 ^[4]
	德国的 Mulhausen	61.5 ^[4]
活动构造带	美国堪萨斯 Scott	34.7 ^[32]
	美国堪萨斯 Heins	29.6 ^[3]
	北美 Webster	96.3 ^[4]
	冰岛西南裂谷带	0.1~11 ^[5]
地热区	腾冲热海	0.32~1.17 ^[6]
	新西兰地热区	5.1~8.7 ^[7]
	瑞典格拉伯格超深井	1.1~8.1 ^[8]
	菲律宾蛇纹岩渗气区	8.4~45.6 ^[9]
火山岩区	菲律宾 Zambales	41.4 ^[32]
	乌拉尔泥盆纪喷发岩	80 ^[10]
	南奥变质岩及花岗岩	76 ^[10]
	前苏联橄榄岩	81.8 ^[10]

-200‰左右为最多^[12]。两者相比较, 天然气中氢气的氢同位素值明显低于甲烷中的氢同位素值, 氢同位素 D 在甲烷中发生富集。

对于以上差异, 可以用氢同位素分馏理论来解释。地球在演化早期阶段经历了强烈的去气作用,

* 本文受国家重点基础研究发展规划“973”项目(G1999043309)和国家自然科学基金项目(40373029)资助。

作者简介: 刘国勇, 1978年生; 石油大学(北京)盆地与油藏研究中心石油地质专业博士研究生。地址: (102249) 北京昌平石油大学教育部石油天然气成藏机理重点实验室。E-mail: liuguoyong180@sina.com

表2 世界部分地区天然气中同位素D值分析数据表

地点	δD_{H_2} (‰, SMOW)
中国腾冲热海	-583~-791 ^[6]
美国黄石公园	-660~-690 ^[6]
美国加州索尔顿湖	-513~-590 ^[6]
美国堪萨斯	-740~-836 ^[3]
新西兰地热区	-310~-600 ^[6]
阿曼北部地区	-536 ^[11]
阿曼 Semail Nappe 地区	-697~-741 ^[11]
瑞典格拉伯格超深井	-648~-759 ^[8]
菲律宾蛇纹岩渗气区	-581~-599 ^[9]
日本山崎断层带	-470~-770 ^[6]
冰岛地热区	-358~-632 ^[6]

在岩浆去气的过程中,氢同位素D富集在与岩浆处于平衡状态的水蒸气相中。在常见的岩浆温度下(600~1200℃),H₂O与H₂间的D/H分馏系数为1.297~1.145,当氢气与水蒸气接触时,必将会导致H₂中D的贫化^[13]。天然气中的氢气大部分来自于地壳之下的地幔,在运移过程中不可避免地会与水蒸气接触,从而发生同位素分馏,形成氢同位素D贫乏的现象。此外,伴随地球演化的过程中的物质分异现象,氢同位素D同时会发生分馏,可能会造成越往地心处,其 δD 值越低的现象^[14]。烷烃中的氢元素主要来自于地壳浅部的湖相或海相沉积的烃源岩,它们具有较高的氢同位素D值,所以就会造成天然气中烷烃的氢同位素D值与所含氢气的氢同位素D值的明显差异。

二、氢气的成因

目前,对于天然气中氢气的成因和来源,国内外学者都进行了深入的研究^[3,6,15],归纳起来主要有以下几点:幔源氢气、高温下H₂S和CH₄分解生成氢气、水岩反应和水在辐射作用下的分解等,下面将分类论述。

1. 幔源氢气

氢是深部流体的重要组成部分,越向深部H₂的含量越高,到中下地幔和地核则主要是H、H₂和氢化物^[16]。在许多基性—超基性岩中也含有大量的氢气,火山岩中氢体积含量与岩石体积之比可达3.96%^[17]。高温脱气实验表明深部有相当数量的氢气存在^[18]。如果这些氢气能够沿着岩浆通道或深大断裂到达地球浅部,就会可能形成氢气藏。

2. 水岩反应

在断层强烈活动的地区,断层面附近局部可以产生高达800~1000℃的高温,此时地下水与断层活动时形成的基岩新鲜表面反应可以生成H₂^[19]。

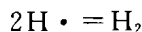
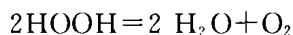
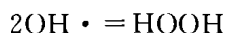
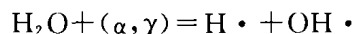
没有断层的地方,即使温度低于500℃,含橄榄石和辉石的玄武岩或橄榄岩会形成绿片岩,从而形成强的还原环境,伴随着Fe²⁺被氧化为Fe³⁺,水可以被还原成氢气。

3. 高温分解

高温条件下,H₂S发生分解,可能会生成一定数量的H₂。在腾冲热海地区深层H₂S的含量比中层平均降低了58.5%,中浅层气体中H₂含量的增加与H₂S含量的降低在数量级上大体一致,而且还存在大量的自然硫分布,这说明H₂S发生分解产生H₂是完全可能的^[6]。此外,甲烷在高温时也可以与水作用产生氢气^[20]。

4. 水的辐射分解

水的辐射分解也是氢气的一个来源^[21]。主要通过以下反应进行:



式中:“·”表示自由基。放射性的主要来源是铀、钍及其子元素。由于 α 粒子的辐射作用,水会发生辐射分解而产生氢气。

此外,有机质在演化的过程受中因生物作用发生分解也可以产生氢气。套管的腐蚀也可以产生少量的氢气。

三、氢气的油气成藏效应

地球深部存在丰富的氢,地球也在不断的向外排氢^[8,9],氢气在上升的过程中不可避免地会与地幔和地壳中的岩石或流体接触,在这个过程中,氢气有可能被圈闭捕获而直接聚集成藏,或者与所接触的围岩或地质流体发生反应,从而对油气成藏产生重大影响^[22]。

首先,当氢气在运移的过程中受到遮挡而聚集时,可以形成氢气藏:1925年,原苏联Тагильски纯橄榄岩在打钻600m时,出现了气喷,气体中氢气的含量达到81.8%;乌拉尔泥盆纪喷发岩中,氢气的含量达到80.4%;南澳前寒武纪变质岩及花岗岩打钻时,氢气的含量也达到76%^[8]。这些高浓度氢气的出现就是在地球排氢时,氢气遭遇遮挡而直接成藏的结果。

其次,如果氢气能够进入盆地内与烃源岩发生反应,将会促进烃源岩生烃。在沉积盆地中,生油的母质一般是富碳贫氢的,在高温时如果有氢气加入,会导致其中的C—C键的断裂,产生加氢反应,这种加氢反应已经为实验所证实^[23]。

再次,氢气在沿破裂带上升时,通过费托合成反应可以生成烃^[24]。当地幔脱气而生成的CO₂、CO、H₂沿破裂带上升到超基性的蛇纹岩带可能发生费托合成反应而生成烃。

如果氢气能够与已形成的油气藏接触,可以显著改善原油的品质。原油在较高的温度下加氢后,其重油的分子量可以发生显著的降低,重油分子发生自身裂解和芳构化反应,使轻质馏分增加,从而改善原油品质^[25]。在世界范围内,有许多埋深超过6000 m、地温在200℃以上的油田仍能生产出正常的原油,很可能是因为具有深源的氢补给产生加氢反应,使石油的裂解和聚合达到动态平衡的缘故^[26]。

四、结束语

富含氢气的天然气藏不仅在工业上意义重大,在油气成藏研究中也凸现了重要的研究价值。虽然研究工作已经取得了一些进展,但由于氢气隐蔽性极强、同位素值变化大、交换和分馏作用强烈、测试手段复杂,从而导致这方面的研究还不是非常深入和系统,依然有许多问题亟待解决。

(1)不同成因的氢气判识指标和标准仍需进一步研究。

(2)影响富含氢气的天然气藏分布的主控因素需要进一步探索。

(3)氢气的成藏效应研究还仅处于起步阶段,除了推理和模拟实验外,还需要结合具体的油气藏进行分析。

参 考 文 献

- 黄福堂. 松辽盆地油气水地球化学. 北京:石油工业出版社,1999:77~79
- 王万春. 天然气、石油、干酪根的氢同位素地球化学特征. 沉积学报,1996;14:131~135
- Raymond M, Coveney Jr, Gobel E D *et al*. Serpentinization and the origin of hydrogen gas in Kansas, AAPG, 1987;71(1):39~48
- Angino E E, Coveney R M. Hydrogen and Nitrogen-Origin, Distribution, and Abundance. Oil & Gas Journal, 1984;82(3):142~146
- Marty B, Gunnlaugsson E, Jambon A *et al*. Gas geochemistry of geothermal fluids, the Hengill area, southwest rift zone of Iceland. Chemical Geology, 1991;91:207~225
- 上官志官, 霍卫国. 腾冲热海地热区逸出H₂的δD值及其成因. 科学通报, 2001;46(15):1316~1320
- 戴金星, 裴锡古, 戚厚发. 中国天然气地质学(1). 北京:石油工业出版社, 1992:56
- Jeffrey A W A, Kaplan I R. Hydrocarbons and inorganic gases in the Gravberg-1 well, Siljan Ring, Sweden. Chem Geol, 1988;71(1-4):237~255
- Abrajano T, Sturchio N C, Bohlke J K *et al*. Methane-hydrogen gas seeps, Zambales ophiolite; Philippines: Deep or shallow origin? Chem Geol, 1988;71(1-4):211~222
- 杜乐天, 陈安福, 王驹等. 地球的排氢作用. 矿物岩石地球化学通报, 1995;3:193~198
- Sano Y, Urabe A, Wakita H *et al*. Origin of hydrogen-nitrogen gas seeps, Oman, Applied Geochemistry, 1993;8:1~8
- 戴金星. 我国有机烷烃气的氢同位素的若干特征. 石油勘探与开发, 1990;17(5):27~32
- Richet P, Roux J, Pineau f. Hydrogen isotope fractionation in the system H₂O-liquid NaAlSi₃O₈ new data and comments on D/H fractionation in hydrothermal experiments. Earth Planet Sci Lett, 1986;78:115~120
- 陈辉. 氢在地球演化过程中的同位素分馏. 地质科学, 1996;31(3):238~247
- Kotelnikova S. Microbial production and oxidation of methane in deep subsurface. Earth-Science Reviews, 2002;58:367~395
- Bell D R, Rossman G R. Water in earth's mantle: the role of nominally anhydrous minerals. Science, 1992;255(5050):1391~1397
- 刘刚, 王先彬, 李立武. 张家口大麻坪碱性玄武岩内地幔岩包体气体成分的初步研究. 科学通报, 1996;41:1775~1777
- Соколов В А. Очерки генезис нефти. М Тостопте хиздат, 1948;1~460
- 杨主恩, 应思淮, 林传勇等. 北京密云北石城断裂带的断层岩特征及其地震事件的可能证据. 地震地质, 1981;3(4):1~14
- 刘斌. 深部甲烷气的演化和二氧化碳的成因. 石油实验地质, 1982;11(2):167~176
- 豪厄尔 D G. 能源气的未来. 北京:石油工业出版社, 1999:89~151
- Hawkes H E. Free hydrogen in genesis of petroleum, AAPG Bull, 1972;56(11):2268~2277
- 金之钧, 张刘平, 杨雷等. 沉积盆地深部流体的地球化学特征及油气成藏效应初探. 地球科学, 2002;27(6):659~665
- Szatmari P. Petroleum formation by Fisher-tropsch synthesis in plate tectonics. AAPG Bull, 1989;73(8):989~998
- 张德祥, 高晋生等. 石油重油和煤混合加氢对重油性质的影响. 石油化工, 1996;25(7):466~470
- 李明诚. 地壳中的热流体活动和油气运移. 地学前缘, 1995;2(4):155~162

(收稿日期 2004-07-22 编辑 黄君权)