

中国一些地区温泉中天然气的地球化学特征及碳、氮同位素组成*

戴金星 戴春森 ** 宋 岩 廖永胜

(北京石油勘探开发科学研究院地质研究所, 北京 100083)

摘要

中国一些地区温泉气的主要组分是 CO_2 或 N_2 , 烷烃气含量低或无, 同时含极微量的氦。温泉气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 主频率峰在 $-20\text{\textperthousand}$ 至 $-22\text{\textperthousand}$, 说明温泉气的甲烷主要是无机成因的。温泉气的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 主频率峰在 $-4\text{\textperthousand}$ 至 $-8\text{\textperthousand}$, 反映温泉气的 CO_2 也主要是无机成因的。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值与 CO_2 含量正相关, 其回归方程为 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}(\text{\textperthousand}) \approx 0.966\lg \text{CO}_2 - 6.354$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值与 N_2 含量负相关, 其回归方程为 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}(\text{\textperthousand}) \approx -3.193 - 0.109 \text{N}_2$ 。根据氦同位素组成特点, 可划分出慢源温泉气和壳源温泉气, 前者 $R/R_a > 1$, 后者 $R/R_a < 1$ 。

关键词 温泉气、地球化学、碳和氮同位素、回归方程

地球的脱气作用把地壳深部和地幔的无机成因的天然气, 运移到地表。与火山活动、断裂作用和地震有成因关系的温泉, 往往是地球脱气作用的有利场所。因此, 温泉是研究无机成因气的重要窗口之一。但不是每个温泉都可取到有效的无机成因气的, 这是因为: (1)有的温泉出气率很慢, 出气规模很小, 难于短时(几个小时)取到气样; (2)由于人工开发利用热水, 有的甚至是钻井强度抽水, 使热水位大大下降, 并导致含有有机成因气的地表水大量地、高速率地加入原始热水系统, 使原始热水中无机成因气的性质失真, 有的甚至某组分完全是地表水中溶解的气组分, 这是研究温泉气时值得注意的。

近几年来, 我们在云南、广东、湖南、海南、福建、江西、浙江、四川、河北、吉林和内蒙古 41 处温泉露头(包括少部分地热井), 进行以天然气为目标的调查和取样, 为研究温泉气提供了许多科学信息。本文在此基础上成文的。

气样以排水取气法用玻璃瓶取得, 用 Mat-251 测碳、氧同位素, 其误差为 $\pm 0.2\text{\textperthousand}$, 氦同位素用 VG-5400 测得。

表 1—4 是我国一些地区温泉气的组分和碳、氧、氦同位素组成。根据此 4 个表, 可总结

1993-06-08 收稿, 1993-10-04 改修改稿。

* 国家自然科学基金资助项目。

** 南京大学地球科学系, 南京 210008。

表 3 云南一些温泉气的气组分及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值(上官志冠、张培仁, 1990)

取 样 地 点	气的主要组分(%)						$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ (‰, PDB)
	N ₂	CO ₂	CH ₄	Ar	He	H ₂	
下关温泉	11.12	81.30		0.16	0.0005	0.0030	-6.7
南涧碱坝温泉	14.65	76.51		0.18	0.0007	0.0520	-8.3
巍山热水塘温泉	15.54	79.89	0.08	0.20	0.0005	0.0009	-7.8
剑川后甸温泉	46.92	38.70		0.59	0.0270	0.0030	-6.4
洱源洱城温泉	7.29	84.11	0.12	0.10	0.0005	0.0033	-3.5
洱源牛街温泉	2.77	89.40	0.39	0.06	0.0005	0.0213	-3.3
洱源九台温泉	29.30	58.46	3.14	0.39	0.0035	0.0046	-4.2
洱源江干温泉	27.47	68.44	4.09				-3.88
弥渡高孟营温泉	71.68	14.74	0.48	0.93	0.0118	0.0279	-10.7
鹤庆姜寅温泉	89.50	8.64	0.88	1.06	0.1500	0.0046	-7.4

表 4 四川省甘孜县拖坝镇温泉气组分和同位素组成

样 品 编 号	气 组 分 (%)						PDB(‰)			氮 同 位 素		
	N ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ S	Ar	He	H ₂	$\delta^{13}\text{C}_1$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$	$\delta^{18}\text{O}$	${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$	R/R _a
江泉 1	2.72	93.00	3.64		0.038	微	0.602	-24.94	-2.92	-14.62	$(7.00 \pm 0.20) \times 10^{-7}$	0.50
江泉 2	2.20	94.53	3.16		0.032	0.008	0.070	-26.60	-2.46	-8.58	$(4.99 \pm 0.14) \times 10^{-7}$	0.36
C	1.88	96.72	1.32		0.066	0.001	0.013	-25.01	-3.59	-8.96		
E	0.22	98.72	0.90		0.045	0.001	0.114	-23.84	-4.77	-10.41		
G	98.60	1.07	0.020	0.020	微	0.110	-24.82	-4.20	-8.84	$(5.38 \pm 0.16) \times 10^{-7}$	0.38	

气的 CO₂ 含量很高(表 1), 均在 96% 以上。活动断裂及其附近的地震频繁发生地区温泉气的 CO₂ 含量也相当高(表 3, 表 4), 从 9—99%, 绝大部分在 60% 以上, 例如: 滇西北地区活动断裂带温泉气^[1] 和甘孜地区活动断裂温泉气。开发利用的温泉和地热井中的天然气, CO₂ 含量低, 从 0.03—29.69%, 一般含量小于 5%, 但 N₂ 的含量却很高, 从 54.53—99.82%, 绝大多数在 86% 以上。

由图 1(a) 可见, 温泉气的 CO₂ 含量 0—5% 的样品占 31%, 95—100% 的样品占 28%。由图 1(b) 可见, 温泉气的 N₂ 含量与 CO₂ 的频率相似, 含量 0—5% 的样品占 32.5%, 95—100% 的样品占 25%。

1.2 烷烃气含量低或无

在 44 个气样中含有烷烃气的 36 个, 主要是含少量甲烷, 含量最高的为 6.54%, 大部分含量在 0.5% 以下或无。由图 1(c) 可见, 温泉气含甲烷在 0.5% 以下的占 65.7%。

1.3 氮含量低微

含量从微量至 0.73%, 频率峰在 0—0.1% (图 1(d))。25 个气样的平均含量为 0.114%, 比工业品位 0.05%^[2] 高。

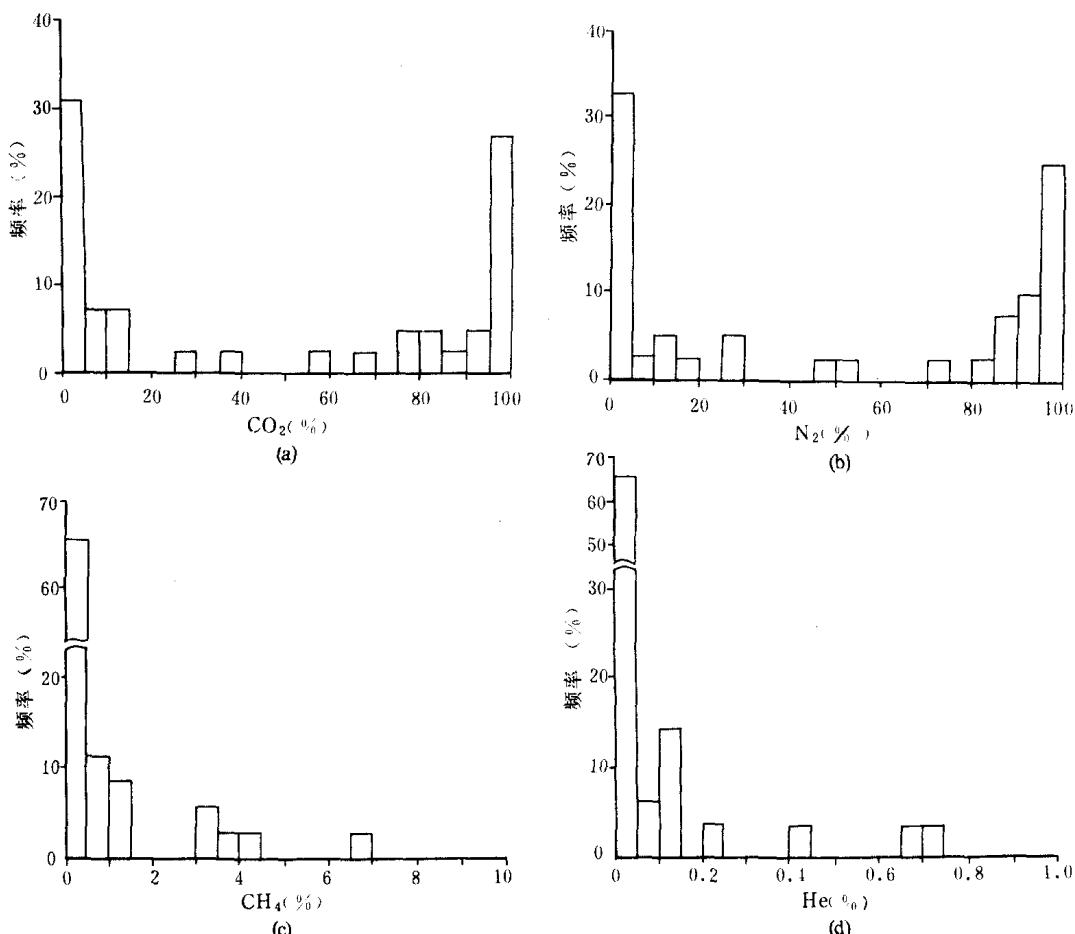
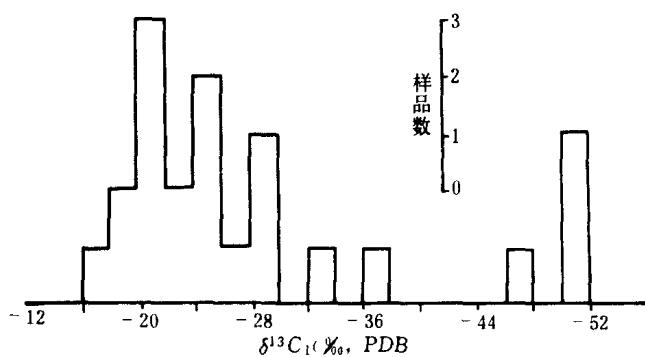


图1 温泉气组分含量频率图

2 温泉气的碳同位素组成

2.1 甲烷的碳同位素组成 ($\delta^{13}\text{C}_1$)

$\delta^{13}\text{C}_1$ 值从 -16.16‰ 至 -51.16‰ (表 1—4)。 $\delta^{13}\text{C}_1$ 主频率段在 -20‰ 至 -26‰ ，主频率峰在 -20‰ 至 -22‰ (图 2)，这与 Faure^[3] 指出绝大多数地热区 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值在 -20‰ 至 -30‰ 不谋而合。戴金星^[4] 认为除高成熟和过成熟的极少数煤型甲烷外，凡 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值大于 -30‰ 的是无机成因甲烷。上述温泉所在处无煤系存在，因此，处在 $\delta^{13}\text{C}_1$ 主频率段温泉气的甲烷是无机成因的。但也有少部分温泉中的甲烷是有机成因的，例如：丰顺丰良(I), (II) 甲烷和云南省沅江温泉甲烷的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值均小于 -50‰ (表 2)，比无机成因 $\delta^{13}\text{C}_1$ 最轻值 -39‰ ^[4] 的

图2 温泉气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 频率图

都轻,这些有机成因甲烷是从温泉外运移来的。吉林省长白山温泉(1)甲烷的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 -36.24‰ (表 1), 纯从数值分析属于有机成因似乎合理,但结合温泉周边地质条件,与长白山温泉(3)甲烷的相似,故十分可能也是无机成因的,因为小部分无机(内生)成因的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值最轻可为 -39‰ ^[5]。由图 2 可见,多数温泉气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值偏重,在无机成因的范畴之内。

2.2 二氧化碳的碳同位素组成 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$)

温泉气的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值从 -1.18‰ 至 -25.41‰ (表 1—4), 上官志冠等^[1,6] 和高文学等^[7] 测得滇西北地区活动断裂带上温泉气的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值,也在此区间值内。根据这些成果编制了温泉

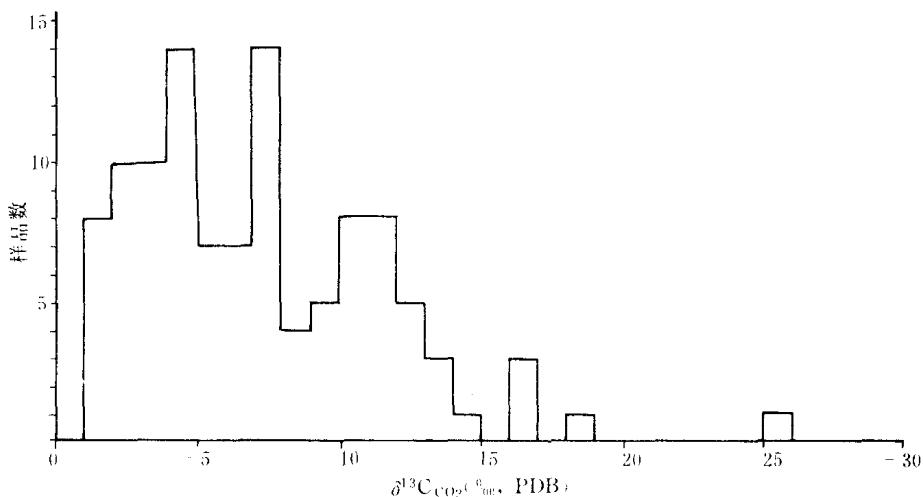


图 3 温泉气的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值频率图

气的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值频率图(图 3),由图 3 看出温泉气 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值绝大多数大于 -12‰ , 主频率段在 -1‰ 至 -8‰ , 主频率峰总体上在 -4‰ 至 -8‰ ,基本上与我国二氧化碳 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 频率图(图 4)

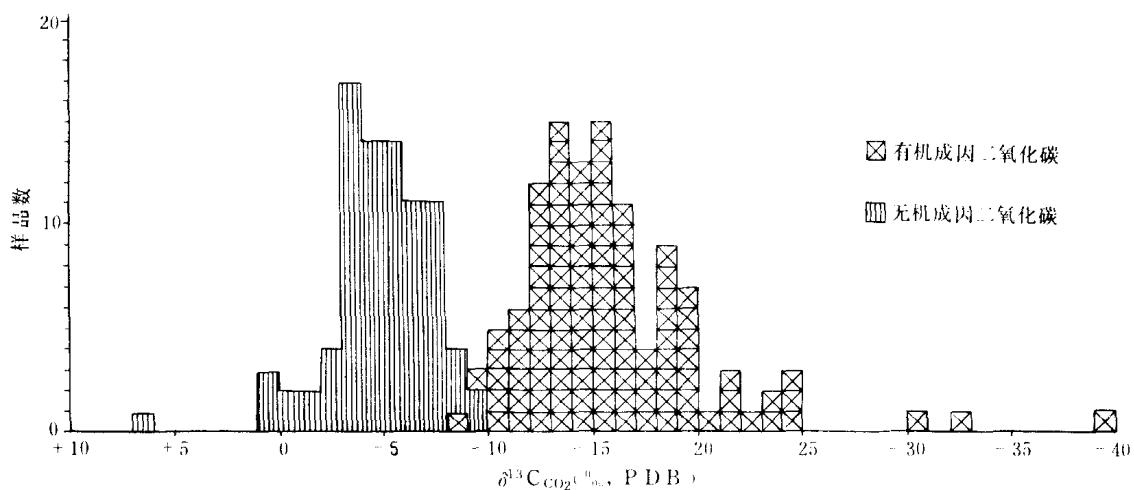


图 4 中国天然气的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值频率图

戴金星, 1989, 修改

的无机成因的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 主频率段为 -3\% 至 -8\% 的重叠, 可见温泉的二氧化碳大部分属无机成因。大部分温泉气的二氧化碳是无机成因, 这是因为许多温泉形成与分布, 一是同活动的深大断裂有关^[6]; 二是在壳内存在熔融物质的莫霍面埋藏浅的火山发育区(腾冲地区)^[8]。因此, 温泉就成为考察地球深部(地幔等)脱气作用的有利窗口。

由于 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值大于 -8\% 的为无机成因的二氧化碳; 当 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值小于 -10\% 的是有机成因的二氧化碳^[4]。因此, 温泉气中也存在部分有机成因的二氧化碳(表2), 其是由外运移来的。

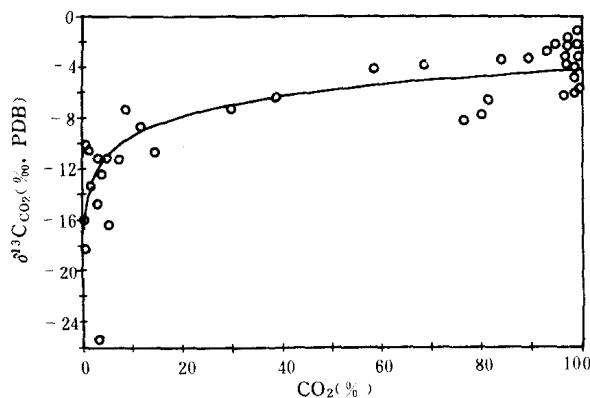


图5 温泉气的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值与 CO_2 含量关系图

回归线和回归方程:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} (\text{\%}) \approx -3.193 - 0.109\text{N}_2, r=0.82.$$

应维华等^[9]根据 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值确定湘西桑植-石门复向斜中温泉气高含氮(91.83—94.80%), 氮是大气成因的。这是由于大气溶于地表水, 地表水沿着断裂等渗流入地下运移。在运移过程中大气中氧随运移距离增大而由氧化作用耗尽, 而氮则随运移距离增大含量相对增加, 与此同时, 水中溶解碳同位素偏轻的有机成因的 CO_2 (土壤和浅层沉积由细菌生物化学作用, 每年形成有机成因 CO_2 达 $13.5 \times 10^{10}\text{t}$)也随之增加。因此, 当温泉气中 N_2 含量变大, 相应地碳同位素轻的有机成因 CO_2 的影响增大, 此可能是导致温泉气的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值与 N_2 含量呈负相关的最重要的因素。

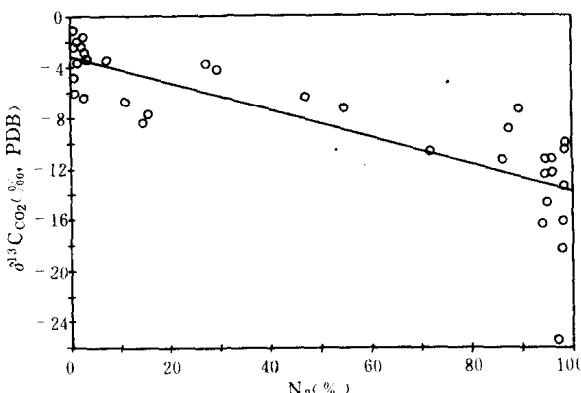


图6 温泉气的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值和 N_2 含量关系图

3 温泉气的氮同位素组成

氮是稀有气体之一, 它和整个稀有气体一样只有无机成因。地球的氮有三种来源: 大气氮、壳源氮和幔源氮, 它们的 ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ 表征值分别为 1.4×10^{-6} , 2.0×10^{-8} 和 1.1×10^{-5} ^[10], 并常以 R_a (大气 ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} = 1.4 \times 10^{-6}$) 与 R (某样品 ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$) 比值, 即 R/R_a 来表示氮同位素的特征。 $R/R_a < 1$ 是壳源氮的特征, 而 $R/R_a > 1$ 则说明有幔源氮(${}^3\text{He}$)的加入。

表1是第四纪有火山活动的腾冲地区和长白山地区温泉气, 其 R/R_a 均大于 1, R/R_a 变化区

间值为 1.19—4.49, 可称为幔源温泉气, 表示了均有不等量幔源氦的加入, 说明这些死火山或休眠火山地区, 在火山活动期后, 仍有开启的联系着幔源的通道, 使温泉气不断有条件获得地幔脱气作用产物的 He. R/R_a 大于 1 的温泉气的 CO_2 含量均极高, 即在 95% 以上, 二氧化碳是无机成因的.

除 R/R_a 大于 1 的幔源温泉气外, 还有一类温泉气 R/R_a 小于 1(表 2, 表 4), R/R_a 变化区间值从 0.011—0.83, 可称为壳源温泉气, 这类温泉气的氦是壳源成因. 壳源温泉气又可分为两种: 一种是低二氧化碳壳源温泉气, CO_2 含量在 30% 以下, 多数在 15% 以下, 并是以有机成因二氧化碳为主; 另一种是高二氧化碳壳源温泉气, CO_2 含量在 90% 以上, 二氧化碳是无机成因的(表 4).

4 温泉天然气的组合类型

以温泉气的组分含量为主, 宋岩等^[1] 对我国东部温泉气的组合类型及其成因进行过研讨, 并分出三种类型: (1) 以二氧化碳为主的温泉气, 二氧化碳含量高, 二氧化碳碳同位素组成重, 即 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值分布在 -1‰ 至 -7‰ 区间内; (2) 以氮气为主的温泉气, 氮是空气成因的, 而伴生的少量二氧化碳为有机成因; (3) 以甲烷为主的温泉气, $\delta^{13}\text{C}_1$ 值 -53.1‰ 至 -65.1‰, 是生物气.

本文将根据温泉气组分含量、碳和氮同位素组成及其相互配置关系, 对温泉气进行组合类型划分.

4.1 二氧化碳幔源温泉气

此类型气特点是: (1) 二氧化碳含量在 96% 及其以上(表 1), 二氧化碳同位素重, 即 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值从 -1.18‰ 至 -6.30‰, 是无机成因的, 主要来自幔源; (2) R/R_a 均大于 1, 有不等数量幔源 ^3He 的加入, 例如: 我国腾冲地区大部分温泉气; (3) 有微量甲烷或无, 含量从 0—1.35%. 温泉气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 -16‰ 至 -36‰, 绝大部分 >-30‰ (-16‰ 至 -30‰), 是无机成因的甲烷.

综上所述, 二氧化碳幔源温泉气, 从整体上来说属于幔源无机成因气, 是地幔脱气的产物.

4.2 二氧化碳壳源温泉气

此类型气特点是: (1) 二氧化碳含量很高, 在 93% 及其以上. 二氧化碳同位素重, 即 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值从 -2.46‰ 至 -4.77‰ (表 4), 是无机成因的, 为碳酸盐岩的岩石化学作用形成的; (2) R/R_a 均小于 1, 具有壳源氦的特征. 例如: 我国四川甘孜拖坝镇温泉气; (3) 有少量甲烷, 含量从 1—4% 左右, $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 -23‰ 至 -27‰ 左右, 它可能是岩石化学成因的 CO_2 和氢气反应形成的无机成因的甲烷¹⁾.

综上所述, 二氧化碳壳源温泉气, 从整体上来说属于壳源无机成因气, 主要是地壳中岩石化学作用和放射性蜕变作用的产物.

4.3 高氮低二氧化碳温泉气

此类型气特点是: (1) 氮含量很高, 绝大部分在 85% 以上, 主要是来自大气成因氮(表 2);

1) 戴金星等著, 中国东部无机成因气及其气藏形成条件, 科学出版社, 待出版.

(2) 二氧化碳含量低,个别含量最高的也不超过30%,通常在5%以下。二氧化碳有两种成因:其一,大部分是有机成因,它的含量,在10%以下,通常在5%以下, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值在 $-10.10\text{\textperthousand}$ 至 $-25.41\text{\textperthousand}$;其二,个别是无机成因,它的含量相对较高,在10—30%之间, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值在 $-7.30\text{\textperthousand}$ 至 $-8.87\text{\textperthousand}$;(3)含有少量甲烷或无,含量从0—6.54%。甲烷有两种成因:其一,无机成因,甲烷含量相对低, $\delta^{13}\text{C}_1$ 值从 $-21.76\text{\textperthousand}$ 至 $-28.40\text{\textperthousand}$;其二,有机成因,甲烷含量相对高些, $\delta^{13}\text{C}_1$ 值从 $-50.32\text{\textperthousand}$ 至 $-51.16\text{\textperthousand}$ 。

综上所述,高氮低二氧化碳温泉气,从整体上来说,主要是属于大气来源的无机成因气。

参 考 文 献

- [1] 上官志冠、张培仁,滇西北地区活动断裂,地震出版社,北京,1990, 156—169.
- [2] Якуцени, В. П., Наука, Ленинград, 1984, 80 — 84.
- [3] Fanre, G., 同位素地质学原理(潘曙兰、乔广生译),科学出版社,北京,1988, 310—312.
- [4] 戴金星,中国科学, B辑, 1992, (2): 183 — 193.
- [5] Зорькин, Л. М., Старобинец, И. С., Стадник, Е. В., Недра, Москва, 1984, 150 — 164.
- [6] 上官志冠、张仲禄,现代地壳运动研究(5),地震出版社,北京,1991, 87 — 95.
- [7] 高文学、邱纯一、李桂茹等,现代地壳运动研究(5),地震出版社,北京,1991, 77 — 86.
- [8] 丁国瑜主编,中国岩石圈动力学概论,地震出版社,北京,1991, 67 — 71.
- [9] 应维华、黄良汉,石油与天然气地质, 1989, 10(2): 170 — 181.
- [10] 徐永昌,沉积学报, 1992, 10(3): 57 — 69.
- [11] 宋 岩、戴金星,天然气地球科学, 1991, 2(5): 199 — 202.