

火山喷溢-喷流活动与 半无机成因天然气的形成和类型^①

熊寿生

卢培德

(无锡市地学学会, 214151)

(石油实验地质编辑部, 无锡 214151)

本文以现代岩浆火山活动成烃作用和加氢模拟实验为基础, 研究和总结断陷盆地烃源岩与火山岩伴生共存的沉积环境和成烃特征, 提出了半无机成因天然气的新概念。作者认为火山喷溢-喷流环境是形成低熟高效烃源岩的前提; 岩浆火山高温气液对沉积有机物的催化加氢作用是形成半无机成因天然气的条件; 由于喷溢-喷流的方式不同, 形成了不同类型的半无机成因烃类气。

关键词 天然气 火山喷溢-喷流环境 加氢催化 半无机成因类型

第一作者简介 熊寿生 男 70岁 教授级高工 石油地质

1 半无机成因天然气的提出

随着含油气盆地勘探开发的深入发展, 在裂谷型断陷盆地内普遍见有几种特殊地质景观。一是沿断裂破碎带常发育有烃源岩与基性火山岩伴生共存的多种沉积体; 二是在火山喷溢体周缘的烃源岩中, 常富含广盐性生物化石并夹有较多的云化灰岩扁豆体; 三是富产低熟天然气或低、高熟烃类气藏相迭置。显然, 这些复杂的地质景观单纯以有机成烃学解释是很难自圆其说的。为此, 作者借鉴层控成矿原理和火山喷溢成矿学说, 应用多源多成因成烃机理, 以阐明裂谷型断陷盆地出现的这些异常地质景观。

无机成因天然气系指来自地壳深部或上地幔与岩浆脱气作用有关的深源气, 亦即泛指的非生物成因气; 有机成因天然气系指沉积物中有机质经埋藏热演化而形成的烃类气。一个多世纪以来, 成烃模式的探讨饱受经典成矿学说的桎梏, 亦即充满了水火之争和有机无机成因之争, 认为不是无机成因的, 就是有机成因的; 不是海相的, 就是陆相的; 不是晚期热降解, 就是早期菌解的。各持己见, 片面强调各自的区别、对立及其排它性, 而忽视它们之间内在的统一性和互补性。60年代的红海热卤水喷流的烃类气到80年代太平洋中脊火山喷溢的热液烃的发现, 既为喷溢喷流沉积成烃提供了理论基础, 也为深源高温无机气液与有机质沉积物的成烃说提供了实例。为了区别前述单一有机和无机成烃说, 突出岩浆火山喷溢-喷流活动的高温无机气液对沉积成烃演化环境的作用(诸如对水介质物化条件的改变和水生生物繁衍及有机质富集和保存; 对成烃环境的催化加氢作用等), 我们将高温无机气液对有机质的催化加氢成烃作用称之为半无机成烃作用, 其所形成的烃与非烃气, 分别称之为半无机成因烃类气和非烃气(即半无机成因天然气)。顾名思义, 半无机成因天然气强调无机气液对有机源岩的制约和催化加氢作用, 较前人提出的与岩浆火山活动有关的热液烃(气)、氯化气、火山烃类气和裂解气、深源气等概念显著不同。一种新的油气成因概念的提出, 还需在勘探

① 本文根据“八五”科技成果《无机半无机成因天然气生成条件的研究》改写而成, 参加工作的还有汤福生先生

实践中检验和完善,它虽不一定可形成一种新的勘探方法(Gold. J. 1982),但对开阔油气科研思路,扩大油气评价视野,制定勘探开发战略具有重要意义。我国具有多旋回构造体制,在各个地史阶段都发育有裂谷型断陷盆地,与烃源岩伴存的火山喷溢-喷流活动较为普遍,因此,半无机成因烃与烃类气的形成条件也是较多的。

2 喷溢-喷流活动的沉积模式与烃源岩组合

我国各裂谷型断陷盆地的主力烃源岩中,都先后钻遇了玄武质熔岩及其凝灰碎屑岩和膏盐岩夹层。表明这些主力烃源岩的沉积过程中,都伴有水下火山喷溢活动(Underwater Volcanic Eruptoin)或深源喷流活动(Hypogene Exhalative)。亦即从地幔、深部地壳上涌的岩浆融熔体或高温气液流,沿断裂破碎带向湖盆或海盆底部水体喷溢或喷流,形成了在烃源岩中夹有较多的火山岩或膏盐岩。为了便于讨论,本文将烃源岩中存在的火山岩或膏盐岩夹层,归纳为火山喷溢或火山喷流活动的方式不同所形成。二者统称为火山喷溢-喷流活动。

2.1 主力烃源岩中的火山岩展布概况

松辽盆地为我国最大油气盆地之一,其主力烃源岩的青山口组即夹有多层玄武岩及凝灰岩。沿中央拗陷的深大断裂带,北起齐家断凹,南至乾安断凹,在青二、三段都曾钻遇玄武岩夹层,单层 4~32m,总厚可达 209m(蔺毓秀,1989)。其顶底部和周缘的烃源岩中,夹有较多的生物灰岩、云灰岩扁豆体群,且富含多属种广盐性变异生物化石(图 1),显示了与烃源岩同沉积期的水下喷溢产物。

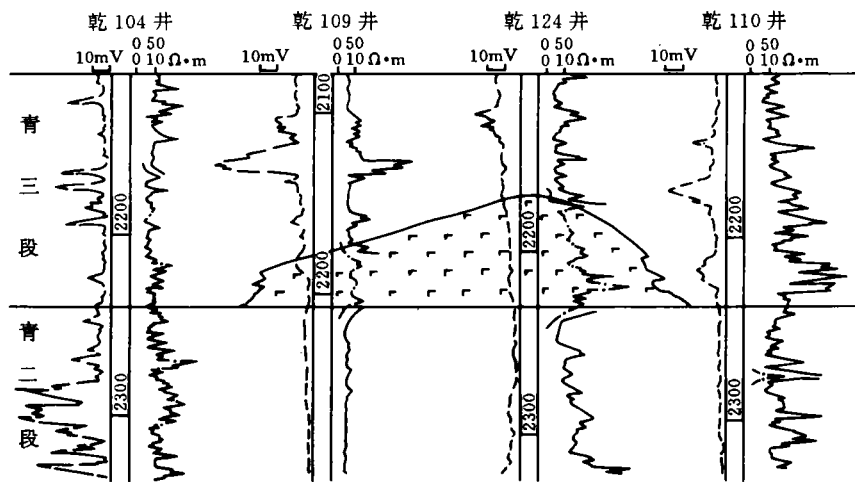


图 1 松辽盆地主力烃源岩(K_{2qn})中火山岩钻井剖面图(据韩广玲)

黄骅断陷中部的沙三段主力烃源岩中,已圈绘出 46 个火山喷溢体和 3 个喷溢中心,岩体面积 0.5~3.0km² 不等(张树国,1987)。济阳的惠民断凹,夏 8 井和夏 5 井的沙河街组主力烃源岩中的玄武质熔岩及凝灰岩分别为 778m/148 层和 1027m/184 层(李训海,1987)。玄

武质火山岩在横向上呈串珠状展布,在纵向上则呈垛状迭置,表明二者同为火山喷溢环境所形成。

苏北-南黄海裂谷的各次级断陷或断凹的主力烃源岩中,亦夹有玄武岩及其凝灰岩。金湖断凹的泰州组和阜二、阜四段主力烃源中,已有 40 个钻孔钻遇玄武质火山岩,单层厚 1~50m,总厚达 200~340m(侯建国,1993)。远离喷溢中心,火山岩渐次减少变薄,与烃源岩呈犬牙交错而尖减,亦显示同沉积期水下喷溢活动的特征(图 2)。

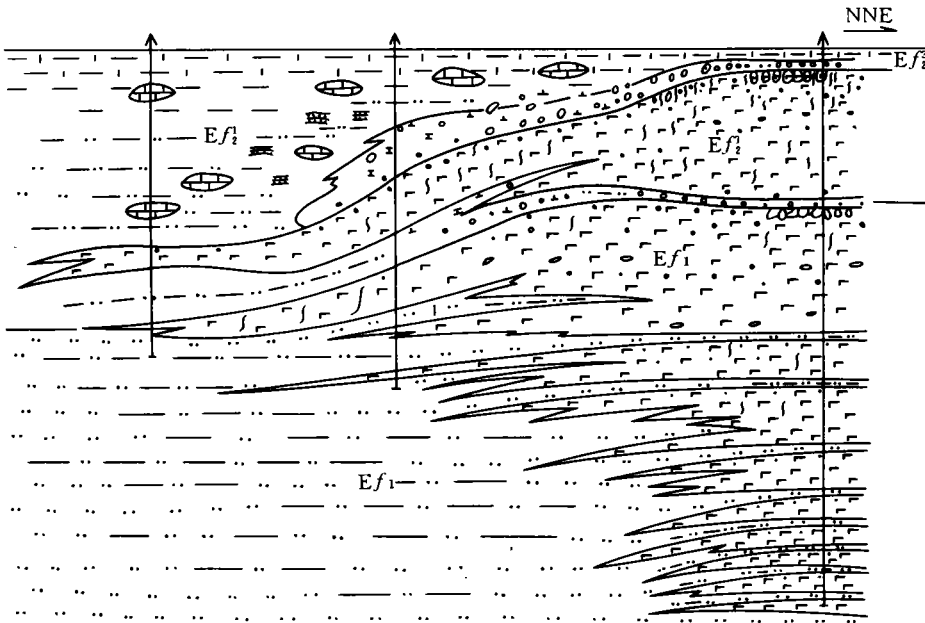


图 2 金湖断凹闵桥地区阜宁组下部火山岩夹层剖面示意图(据章志英)

东海和珠江口-南海裂谷型断陷盆地,各主力烃源也夹有多世代、多层次的玄武质熔岩及凝灰碎屑岩,同样在火山岩的顶底部及其周缘常产出优质高效烃源岩。

值得指出,古生代不同构造演化期的海陆相灰泥质岩中,当其夹有基性火山岩层时,亦常可构成较好烃源岩。如燕辽裂谷震旦系泥灰岩、灰岩(郝石生,1989),华南裂谷和秦岭裂谷中古生界海相泥灰质岩石(闫秀刚,1985;高长林,1991)。在准噶尔和吐-哈断陷盆地的二叠系烃源岩中,亦夹有多层次的玄武岩及凝灰岩,著名的克拉玛依油气田的烃源岩,现已证实主要为玄武质凝灰沙泥岩所构成(周中毅,1991)。

江汉、泌阳断陷和华北-渤海裂谷盆地的膏盐烃源岩中,除顶底部夹多层中基性火山熔岩及其碎屑岩外,在泥页岩中局部亦常夹有玄武岩和云化灰岩、含沸石重碳酸钠盐等扁豆体群(周建民,1989)。

2.2 火山喷溢-喷流活动与烃源岩组合

我国烃源岩分布较广,各个地质时代均有发育,按烃源岩沉积过程及其以后地史时期的

岩浆-火山活动情况,可划分为 5 种烃源岩组合。

(1)基性火山岩-暗色泥页岩烃源岩组合:富含有机质的暗色泥页岩夹有厚度不等的玄武质熔岩和凝灰岩等,并常夹有富含沸石的云灰岩、油页岩和生物灰岩等。如松辽的青山口组和嫩江组,华北的沙三、沙一段和苏北的泰二、阜二、阜四段等。此外,准噶尔二叠系凤城组亦属之。

(2)膏盐岩-暗色泥页岩烃源岩组合:由富含有机质泥页岩与膏盐卤岩不等厚的韵律互层所组成,普遍具有纹层结构和微细层理,含有较多的方沸石和钠沸石,膏盐卤界面清晰,为闭塞断陷水体分层的深源喷流所形成。如东濮的沙三、沙一段,南襄的核三、核二段和江汉的荆河镇组、潜江组和新沟咀组均属之(周建民,1989)。

(3)火山岩-含煤碳质泥页岩烃源岩组合:含煤砂泥岩与中基性火山熔岩及沉凝灰岩交互成层,有时还夹有酸性火山岩流。只有在两个主煤层的中部,暗色泥页岩较厚,并夹有基性火山岩层,才是较好的主力烃源岩。如阜新的沙海组和伊通油气田奢岭组厚层泥页岩等。

(4)晚期岩浆岩-暗色泥质岩烃源岩组合:富含有机质的陆相泥页岩和海相砂泥岩、灰质岩等,在沉积过程中虽无岩浆火山活动,但后期构造运动中遭受岩浆侵入活动,导致烃源岩强烈蚀变演化。如冀中和东濮石炭二叠系含煤砂泥岩等均有后期岩浆侵入,促使烃源岩发生二次成烃作用。

(5)无岩浆岩的暗色泥质岩、灰质岩烃源岩组合:烃源岩沉积过程及其以后的地史时期,长期处于稳定构造环境,没有岩浆火山活动。如鄂尔多斯和四川部分地区的三叠系—侏罗系烃源岩,其烃类组成和地化特征远较裂谷盆地单一。

2.3 盆地构造演化与火山喷溢活动

根据松辽、华北-渤海和苏北-南黄海盆地的构造演化和烃源岩发育特征,可将我国不同时代的裂谷盆地划分如下几个发育阶段(图 3)。

(1)张裂前的区域上隆阶段:地幔上隆莫霍面抬升,地壳发生区域性拱曲隆起,形成一系列拉张断裂。高热熔融物质聚积的地幔垫,既为热胀上隆和横向拉伸提供了动能,也为裂谷盆地的形成和岩浆火山活动创造了条件(图 3A)。

(2)早期强烈张裂阶段:随着拉张应力的加强,由单一断陷发展为复式地堑群体。当断陷与周边地区差异升降运动继续加大时,常堆积巨厚的类磨拉石组合和火山岩-红色砂泥岩组合,

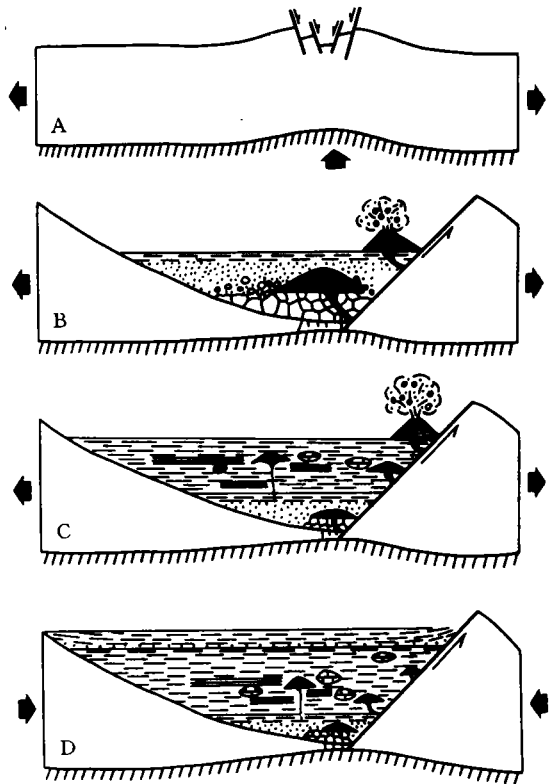


图 3 裂谷型断陷盆地火山喷溢环境演化模式图

A. 区域上隆阶段; B. 早期强烈张裂阶段;

C. 中期快速稳定裂陷阶段; D. 晚期挤压抬升阶段

不利于烃源岩的形成,对成油成气无明显的奉献(图 3B)。

(3)中期快速稳定裂陷阶段:由强烈差异升降演化为快速稳定沉降,有几个显著标志:一为周边山地大部夷为低缓丘陵,输入盆地的沉积物主要为富含有机质的淤泥或粉砂质淤泥;二为沉降速率大于沉积速率,水体较深和具有分层结构;三为深断裂带常成为水下火山喷溢活动的通道,在暗色砂泥岩中夹有较多的火山喷溢体(图 3C)。

(4)晚期挤压抬升阶段:随着拉张活动渐次减弱而转为抬升挤压,火山喷溢活动亦渐次减弱或停止,进入夷平侵蚀或上叠新的类磨拉石沉积(图 3D)。

2.4 火山喷溢喷流活动与烃源岩沉积模式

我国东部各断陷盆地乃至全国的类裂谷盆地,都经历了上述几个相类似的发育阶段,尽管各个裂谷盆地都有各自的构造活动和火山喷溢活动特点,但各类烃源岩组合都出现在中期快速稳定裂陷阶段。根据火山活动和岩性关系,可划分为 3 种不同烃源岩沉积模式。

(1)基性火山喷溢环境泥页岩烃源岩沉积模式:在中期快速稳定裂陷阶段,随着沉降速率大于沉积速率,以断裂破碎带为通道的水下火山喷溢活动更趋活跃,形成以泥质、粘土质的泥页岩中夹有较多的同沉积期火山喷溢体。如松辽的青山口组、嫩江组烃源岩,华北-渤海的孔店组和沙河街组沙一、沙三段,苏北的泰二、阜二、阜四段烃源岩等,在其沉积中都伴随有玄武质火山喷溢活动(图 4)。

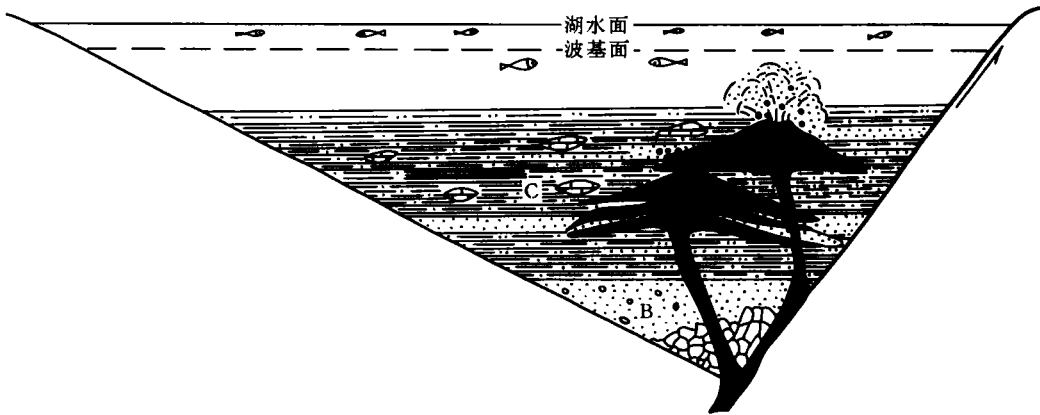


图 4 基性火山喷溢环境烃源岩沉积模式图
B 为早期强烈张裂阶段; C 为中期快速稳定裂陷阶段

(2)中基性火山喷溢环境含煤砂泥岩烃源岩沉积模式:在盆地演化早中期阶段,断裂切割深度相对较小,差异升降强烈,含煤砂泥岩沉积过程多为中酸性火山喷溢活动。当盆地沉降大于沉积,在淤泥粘土质沉积过程中,伴随有基性火山喷溢活动,形成夹有玄武质熔岩及凝灰岩的泥页岩,才是主力烃源岩(图 5)。而位于上、下层位的含煤层组不是主力烃源岩(黄振裕,1987)。

(3)深源喷流环境膏盐烃源岩沉积模式:早期张裂阶段火山活动所形成的闭塞湖盆,在快速稳定裂陷阶段,深源热流(包括岩浆火山气液流和热卤水流、地下水流)代替了火山喷溢

流向湖盆倾注(图 6)。当含盐热流强度较大时,盐跃层(Holocline)界面上浮,稀释层变薄,卤水层厚度增大,形成较厚盐类沉积;当含盐热流强度相对减小,盐跃层界面降低,稀释层厚度增大,广盐性水生生物大量繁衍,富含生物遗骸的有机质淤泥大量堆积。深源热流强弱变化,导致泥页岩烃源岩与膏盐岩韵律层大量出现(图 7),如东濮的沙三、沙一段和南襄的核二、核三段,江汉的荆河镇组、潜江组和新沟咀组(周建民,1989)。

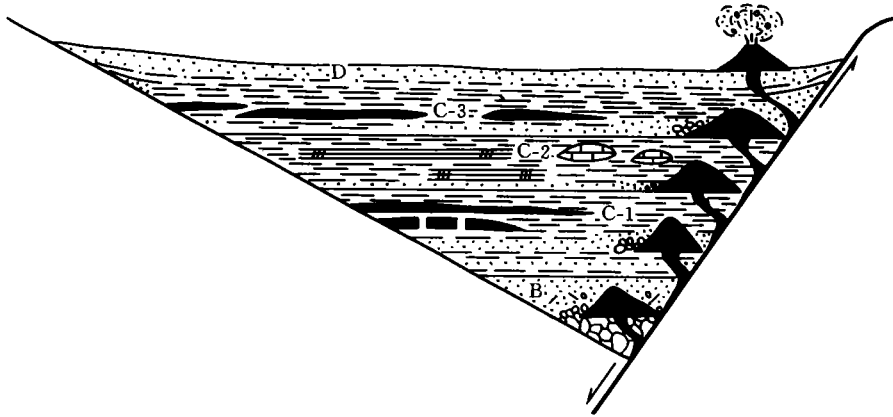


图 5 中基性火山喷溢环境含煤烃源岩沉积模式图
C₁、C₃ 为快速稳定裂陷阶段含煤层; C₂ 为快速稳定裂陷阶段烃源岩层

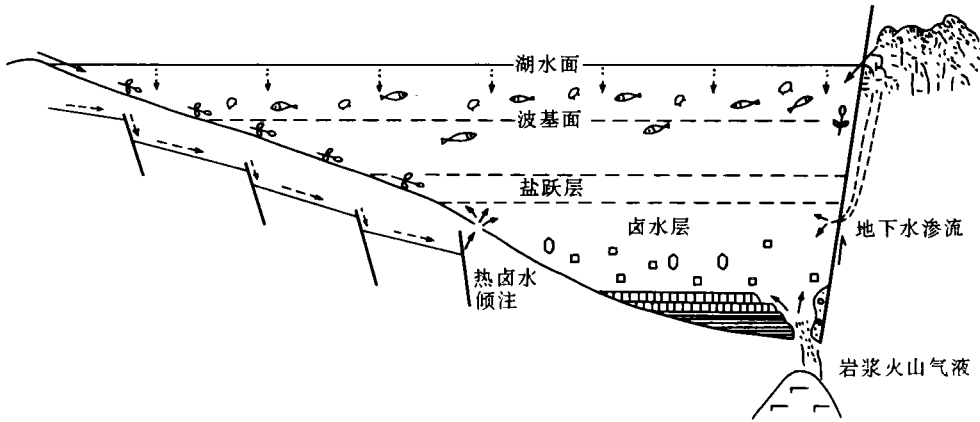


图 6 深源喷流环境膏盐烃源岩沉积模式图
(据金强,1984)

3 喷溢-喷流环境烃源岩地质地球化学特征

3.1 水下喷溢-喷流环境

从钻孔岩心和测井曲线分析,喷溢-喷流环境烃源岩中的火山岩或膏盐岩夹层,其接触

关系多为整合或微角度假整合。在垂向上二者多为渐变,其间常有凝灰质砂泥岩和沉凝灰岩过渡层组出现,而无火山集块岩、角砾岩,表明为水下喷溢作用所形成。局部也可见无过渡岩石、无烘烤变质的突变层界,其成因可能为火山在尚未固结的层面上喷流或顺层贯入所致。同样烃源岩中火山岩夹层在横向演化上,也呈现犬牙交错渐次尖灭。在一个火山喷溢体四周,根据其岩石组成可依次区分为火山口相、近源喷溢相、远源喷流相和交错递变相(图 8),亦显示湖底水下喷溢-喷流环境的特征。

烃源岩夹有火山岩的组段,由于深源气液可通过湖盆水体的对流作用,常可波及喷溢体周缘水体乃至全湖盆,导致在同沉积期没有火山岩的烃源岩组段中,亦显示程度不同的火山喷溢-喷流环境特征。如济阳断陷牛 38 井 E_{s3} 烃源岩中虽未

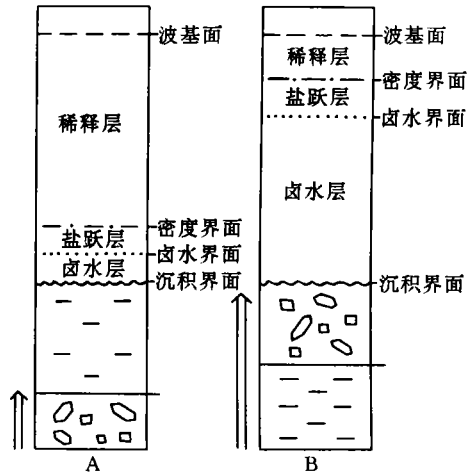


图 7 深源喷流与水体分层关系图

- A. 喷流强度小稀释层厚度大;
- B. 喷流强度大盐跃层上升

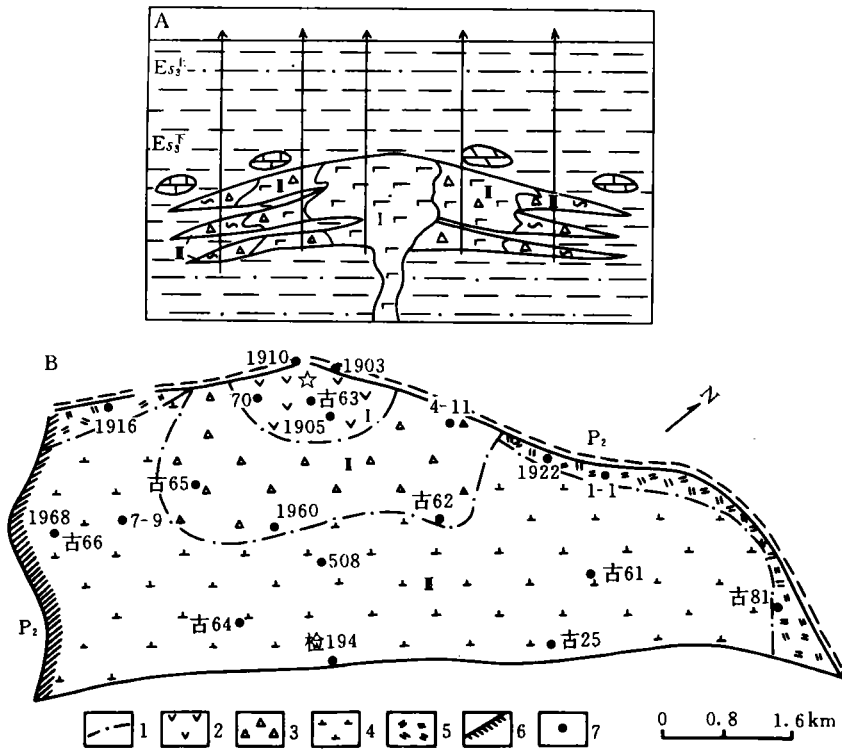


图 8 烃源岩中火山岩相示意图

- I. 复合火山口-近火山口喷溢相; II. 复合火山斜坡喷流相; III. 复合火山远斜坡变蚀相
- 1. 相带界线; 2. 火山口相; 3. 喷溢相; 4. 喷流相; 5. 变蚀相; 6. 含油气边界; 7. 井号

钻遇玄武岩夹岩,但其中所夹的三个高磁化率段,也显示了火山喷溢环境磁学的特征(图 9),因为在其相邻地段恰为夹有较多火山岩的层段。

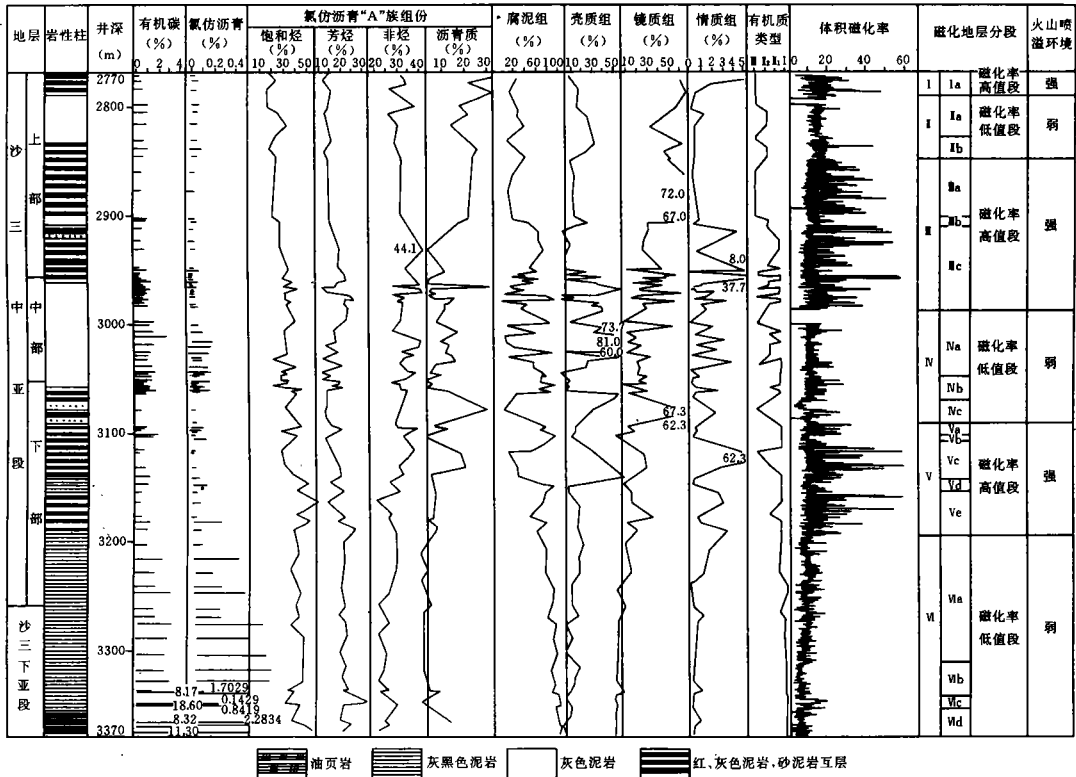


图 9 牛 38 井 E₃ 烃源岩有机质丰度环境磁学综合图 (据舒小辛、洪志华等改编)

3.2 富含广盐性变异生物化石和云灰岩扁豆体

生物对环境的反映是较为灵敏的,古湖盆在正常沉积条件下,发育繁衍一定的生物属种。当湖盆出现火山喷溢活动,随着水温、水质、含氧量、盐度、酸碱度和食物链构成的改变,湖盆中的生物群落,也必然要“优胜劣汰,适者繁衍”。太平洋加拉伯戈斯扩张中心瓜伊玛斯(Guaymas)盆地和大西洋洋中脊等区域,由于洋底火山喷溢的高温气液和富营养的矿物质,而出现了大体形特殊变异生物群落(Keith A. Kenvolden et al., 1990)。我国各裂谷盆地主力烃源岩沉积过程中,伴有多旋回火山喷溢活动或深源热液喷流活动,因而在烃源岩中出现了正常湖相生物属种与火山环境广盐性特异生物属种相互叠置或叠合的现象。即具有下列 5 个变异属种:

- (1) 菌藻类化石,包括沟鞭藻和疑原类、钙藻和钙质超微化石如 *Deflandrea-Lejeunia* 组合等;
- (2) 有孔虫类如 *Ammoia* sp, *Discorbis*, *Triloculina* 等;

(3)多毛纲虫管化石如 *Serpulidae*, *Spirorbine*, *Serpula* 等;

(4)介形类化石如 *Austrocypris Lewis* 组合等;

(5)广盐性腹足和瓣鳃类化石如 *Stenothyra*, *Musculus* 等。

这些属种化石,亦即前人所指的“海相化石”夹层,并借以确定为烃源岩中的海侵证据(丘东洲,1986;张国栋,1987)。但必须指出的是,这些广盐性生物化石产出地区的层位恰与火山喷溢活动的地区和组段相一致,即在纵向上和横向上广盐性变异生物属种发育程度,与该组段的火山喷溢强度、广度呈正相关性。参照太平洋扩张中心火山喷溢活动带具有变异生物群落的新成果,显然,这些广盐性生物化石的出现,不是与海侵有关而是与火山喷溢活动有关,它是火山喷溢环境的烃源岩重要标志之一,也是火山喷溢环境形成的烃源岩富含有机质的重要原因。

同样在火山喷溢-喷流环境的烃源岩中,都富含生物灰岩(包括介屑、粒屑、钙藻和鲕粒灰岩)和泥灰岩、云灰岩夹层或扁豆体。其特点是层数多、单层薄,累计厚度约占暗色泥质烃源岩总厚的 3%~10%。如松辽中央拗陷带主力烃源岩青山口组中的碳酸盐岩夹层,其层次多,总厚大,恰与该拗陷带火山喷溢活动最强地带相叠合。泰康古龙断凹和乾安黑帝庙断凹的钻井中,钻遇火山岩层次多,在其上下碳酸盐岩夹层亦多,如塔 6 井青二、三段烃源岩总厚 192m,夹有碳酸盐岩 58 层,总厚 18m,占 9.18%(王衡鉴、周书欣,1984)。济阳惠民断凹的魏家集 E₅¹ 烃源岩中,所含生物灰岩厚度、层数也与火山喷溢活动有关(戴学荣,1987)。

各盆地主力烃源岩中的碳酸盐岩夹层或透镜体群,都有不同程度的白云石化。近火山锥或喷溢中心的四周,白云石化更为强烈。按照白云岩混合形成机制(Badiozarmani,1973),其成因为高热的玄武质熔岩流与湖盆水体相遇,即可导致镁和其它盐类在水体中形成 MgCO₃ 过饱和溶液,这种过饱和溶液随着火山气液溢流,而使生物灰岩、泥灰岩发生白云石化。烃源岩中碳酸盐岩的普遍白云石化,显示与火山喷溢环境有关。

3.3 富含沸石碱性变蚀矿物和重碳酸钠盐卤矿物

在烃源岩及其玄武岩夹层中,都富含沸石类、蛇纹石和重碳酸钠盐卤矿物。如济阳惠民断凹和二连阿北油气田的玄武岩气孔及其烃源岩的裂隙中,均被沸石类矿物所充填,并普遍具蛇纹化和绿泥石化(陶洪兴,1993);苏北阜二段烃源岩的“七尖峰”和“高阻多尖峰”电性标志层的上下层序中(D38 井),普遍夹有 2~5 层沸石化凝灰岩、沸石岩和含沸石白云岩(雷一心,1993);冀北沙三段烃源岩中亦常具斑点状沸石类矿物。克拉玛依油气田的沸石化蚀变更显著,可划分 2 个旋回和 3 个沸石带,即浊沸石-钠长石带、方沸石-片沸石带和斜发沸石-方沸石带(孙玉善,1993)。江汉、泌阳和东濮等断陷的膏盐烃源岩层序中,也普遍出现的重碳酸钠盐和方沸石、钠沸石、白云石等矿物。这些碱性蚀变矿物与玄武质岩石伴生共存,其成因与火山喷溢-喷流有关。

3.4 富含深源重碳重硫同位素

Hoafs(1980)利用碳氧同位素比值变化,划分不同的沉积相带。Keith 和 Weber(1964)运用碳氧同位素与水体盐度关系,提出了判别水体盐度和环境 Z 值公式:

$$Z = 2.048 \times (\delta^{13}\text{C} + 50) + 0.498 \times (\delta^{18}\text{O} + 50) \quad (1)$$

$$\delta_{(PDB)}^{18} = \frac{\delta^{18}O_{(smow)} - 295}{1.0295} \quad (2)$$

Keith 和 Weber 认为,当 Z 值 > 120,水体盐度较大,属海相沉积的灰岩;Z 值 < 120,水体盐度较小,属淡水湖相的灰岩。众所周知,生活在不同环境生物的光合作用,所吸收 CO₂ 碳源是不相同的,淡水-微咸水浅表湖生生物,是利用大气中的 CO₂ 进行光合作用,其 δ¹³C 较轻;较深湖和火山环境底栖生物是利用湖盆中重碳酸根离子分解的 CO₂ 或深源 CO₂ 气液进行光合作用,故其 δ¹³C 较重(黄第藩,1993)。从我国几个裂谷盆地主力烃源岩中碳酸盐岩的碳氧同位素组成和环境 Z 值的情况看(图 10),显示如下几个显著特征。

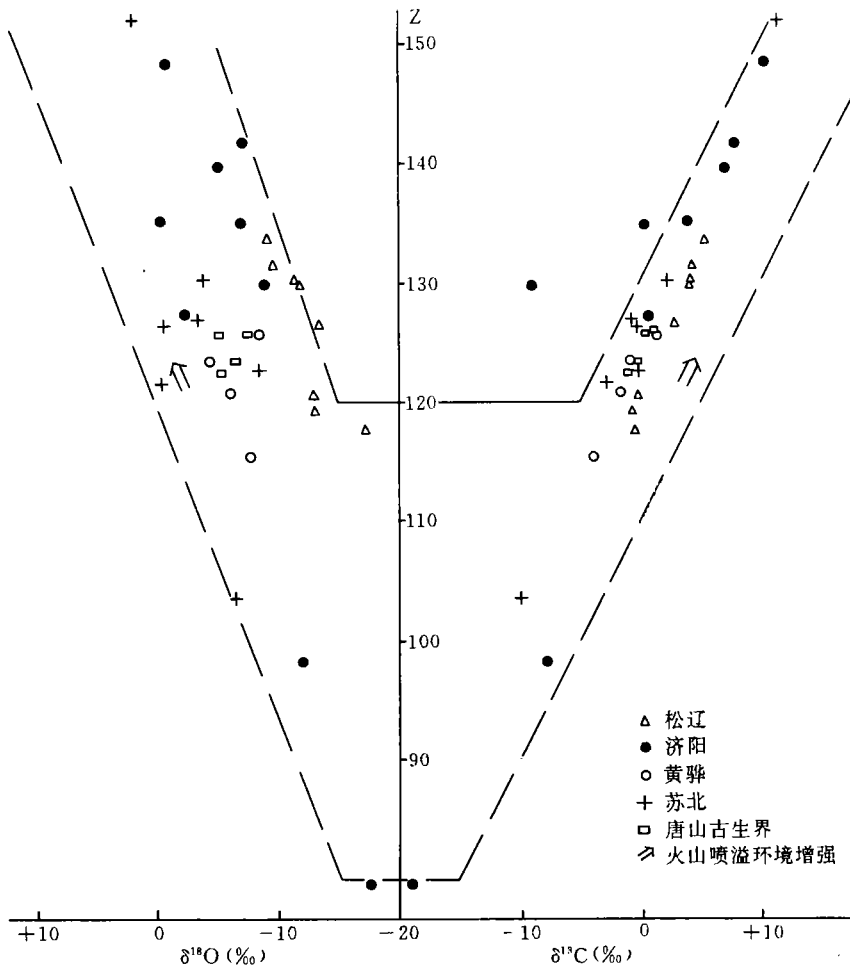


图 10 中国东部主力烃源岩中碳酸盐岩夹层
碳氧同位素和环境 Z 值关系图

(1)各地烃源岩中的碳酸盐岩 δ¹³C 均较重(+2.78‰~+11.54‰),大部比唐山早古生代海相碳酸盐岩为重(-0.38‰~+1.09‰);在火山喷溢活动较为强烈的组段,其 δ¹³C 更

重,大部为正值;火山活动较弱组段 $\delta^{13}\text{C}$ 较轻,大部为负值。表明具火山喷溢活动的烩源岩,其 ^{13}C 来自深源气液或重碳酸根离子,而不是来自富含 ^{12}C 表层腐殖腐泥质。

(2)火山喷溢环境烩源岩中碳酸盐岩的环境 Z 值,大部介于 120~148,其平均值远大于海相灰岩的环境 Z 值(图 10)。根据图中点群的地质特征分析,火山喷溢活动和深源喷流活动愈强烈,其环境 Z 值愈大, $\delta^{13}\text{C}$ 与 Z 值交点和 $\delta^{18}\text{O}$ 与 Z 值交点愈向两翼展开;反之,火山或喷流活动减小,点群则向“V”形尖端聚敛。

烩源岩氯仿抽提物“A”,习惯上称其为残留在烩源岩中的分散沥青。在正常沉积环境中,其族组成碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 相对较轻,但黄骅、济阳火山环境烩源岩的氯仿抽提物 $\delta^{13}\text{C}$ 值(图 11),明显增重,局部并出现逆转(廖永胜,1986;宋一涛,1992),显示火山喷溢环境的深源碳特征。烩源岩族组成 $\delta^{13}\text{C}$ 值大部均大于 -28% 。

(3)邻近火山喷溢体的烩源岩和富含颗石藻类烩源岩,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值较重($> -27\% \sim -26\%$)(图 11)。反之,距火山喷溢体较远或不含颗石藻烩源岩,族组成 $\delta^{13}\text{C}$ 值相对较轻(廖永胜,1992)。因此,图 11 以 $\delta^{13}\text{C}$ 值 -28.0% 为界,可区分为火山喷溢环境烩源岩和非火山环境烩源岩。

同样,在深源喷流环境的含膏盐烩源岩,其硫同位素值特高($\delta^{34}\text{S} 33.1\% \sim 37.5\%$),远较正常海陆相沉积物硫同位素值大($\delta^{34}\text{S} < 25.0\%$)(李任伟,1989)。

3.5 具低熟早期成烩地球化学标志

喷溢-喷流环境由于深源高温无机气液大量倾注湖盆,引起了水温、酸碱度和沉积环境的变化,也改变了生物链和油气形成的物理化学条件。其形成的烩源岩具如下几个显著特征。

(1)有机质丰富、烩产率高,多为优质高效烩源岩。如苏北的泰州组、阜二段和阜四段烩源岩,其有机碳含量为 $1.0\% \sim 2.4\% \sim 5.02\%$;氯仿沥青“A” $0.1\% \sim 0.47\% \sim 0.925\%$,总烩含量为 $100 \times 10^{-6} \sim 1200 \times 10^{-6} \sim 2810 \times 10^{-6}$ (图 12A)(孙春友,1992;王文军,1992;张传林,1992)。其它各地主力烩源岩亦相类似,同样,在火山喷溢活动较为强烈的二连断陷盆地,烩源岩的有机质丰度与火山喷溢活动强弱亦有密切关系。

火山喷溢环境烩源岩的有机质,多为兰绿藻硅藻、钙质超微化石等广盐性水生生物所组成,富氢贫氧产烩率高,常可介于 $4 \sim 20\text{kg/t-R}$ (周中毅,1989)。

(2)烩源岩具显著的三高三低地化标志,即高转化率、高非烩、高不稳定生物标记化合物和低姥植比、低奇偶优势、低镜煤反射率(图 12),显示为非干酪根未熟、低熟早期成烩特点(周光甲,1986)。

(3)富含 γ 蜡烷和颗石藻(Coccolithophorida)、兰藻、钙藻、硅藻等菌类化石。如济阳孤东断凹沙一段烩源岩中, γ 蜡烷含量 $> 3.5\%$ (宋一涛,1992)。其有机碳和氯仿“A”亦相对较高(图 12)。

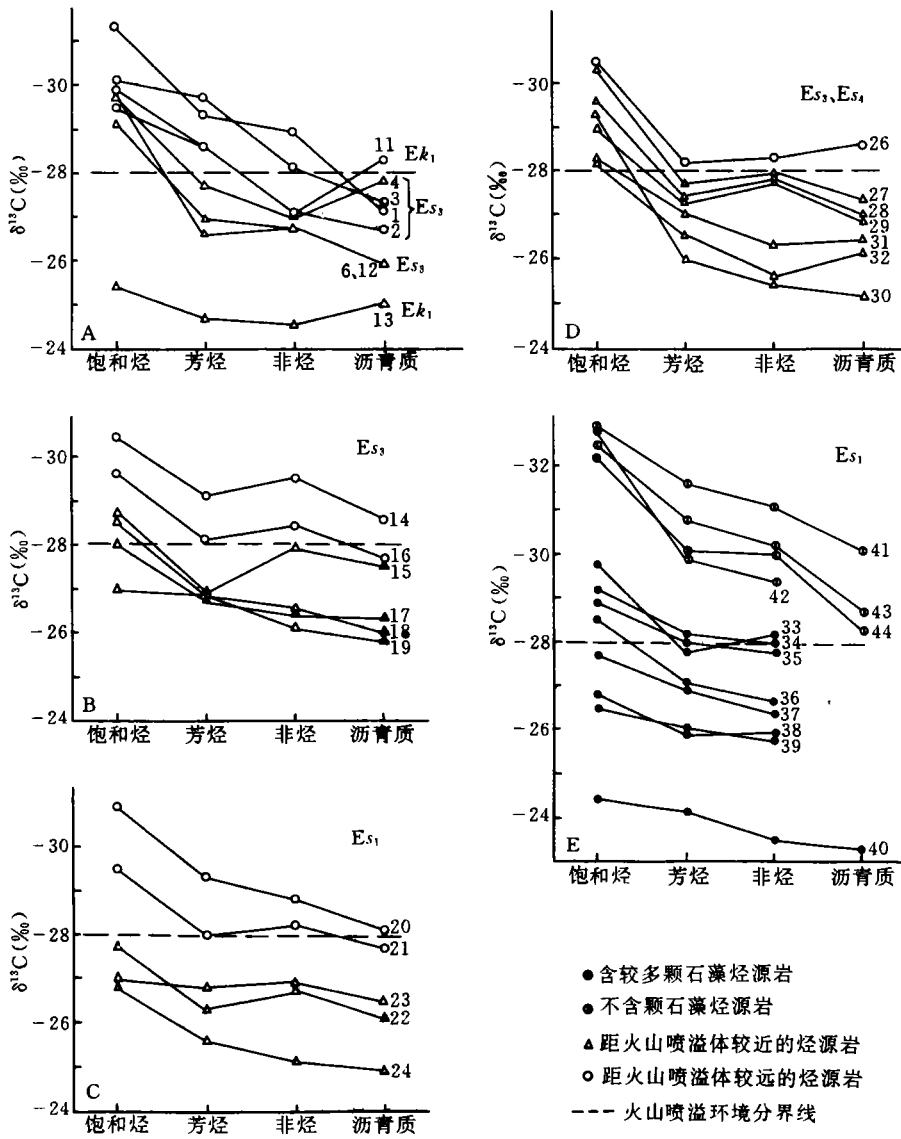


图 11 烃源岩抽提物族组成 $\delta^{13}\text{C}$ 特征图

A. 黄骅断陷; B. 东营断陷; C. 沾化断陷

D. 车镇断陷; E. 孤东断陷

A

组段	岩性特征	岩石组合与标志层	井号井深	有机质丰度						饱和烃 (%)	非烃 (%)	OEP	Pr/Ph	Ro (%)	C ₁₅ / C ₁₀	17β(H) / Tm		C ₂₀ / C ₁₅		C ₂₅ / C ₂₀			
				"C" (%)	"A" (%)	ΣHC (ppm)	A ₂ C (%)	HC ₂ (%)	1020							5	10	1.5	4.5	30	50	1	2
E _{f1}	灰黑色泥岩夹薄层泥灰岩、白云岩, 感应曲线有3-5层高导层	S140 S120 ZC1 883 G1 898 L1 1214 C2 1455 S1 2003 YC1 2444	S140	1.02	0.30																		
			ZC1 883	5.02								3.3											
			G1 898																				
			L1 1214																				
			C2 1455																				
			S1 2003	4.50																			
			YC1 2444																				
E _{f2}	灰黑色泥岩为主夹泥灰岩、生物灰岩, 沸石化和七尖峰、四尖峰为火山喷溢标志	H1 1011 B2 1562 M15 1640 M2 1675 C3 1803 M17 1870 L1 1911 C5 2148 S117 D38	H1 1011		0.925				31.9														
			B2 1562				2810																
			M15 1640																				
			M2 1675																				
			C3 1803		0.49																		
			M17 1870																				
			L1 1911		0.47												2.56						
			C5 2148																				
E _{t2}	暗色泥质岩, 灰黑色泥晶灰岩与泥质岩互层为标志层	S138 S140 Haian	S138																				
			S140						15.5					0.95									
			Haian																				

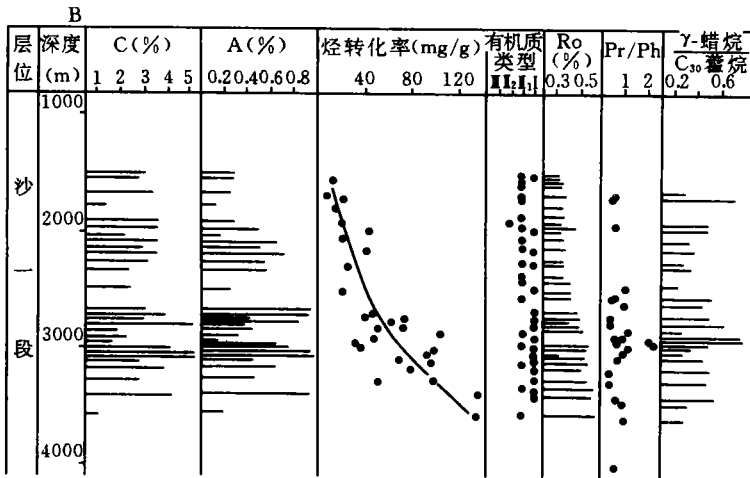


图 12 火山喷溢环境主力烃源岩地球化学特征图

A. 苏北断陷(据孙春友, 张传林, 王文军, 黄宛平); B. 济阳断陷(据宋一涛)

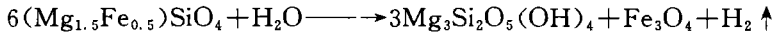
4 加氢模拟实验与半无机成烃作用

4.1 思路与实验条件

参照层控成矿原理(王曰伦, 1988)和矿源、水源与热源的“三源”学说(季克俭, 1987), 另外, 根据太平洋中脊瓜伊马斯盆地已发现的烃类气有可能是无机气液与沉积有机质相互作用所形成的论断(Welhan, J. A., 1982)。显然, 火山喷溢环境的无机高温气液及无机矿物质, 对烃源岩中有机质可能具有催化加氢成烃作用。按照这一构思, 我们以火山喷溢环境地质实体中富含的各种矿物作为添加剂, 与富含有机质烃源岩进行不同条件的模拟实验。

沸石类矿物在火山喷溢环境和深源喷流环境的烃源岩中,分布较为普遍,局部甚至可形成沸石岩或各种沸石网脉。沸石矿物类的高硅沸石是新近开发的炼制品油的高效催化剂,即 DSCOP 烷烃裂解和稀烃叠合协同反应(专利技术,赵毓章,1992)。沸石类矿物对重质油的提炼可作催化剂,它在地质体内大量存在,对促使烃源岩成烃当然有奉献。我们重点引进了高硅沸石作为添加剂进行模拟实验。

烃源岩中的玄武质基性火山岩,都有不同程度的蛇纹石化、绿泥石化和碳酸盐化,其放出的氢气对烃源岩成烃,亦可能有加氢作用,我们在模拟实验中,加入了超基性岩作添加剂。



沸石类矿物 $[\text{6NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 中的高硅沸石 $\text{SiO}_2/\text{Al} > 5$,采自浙江嵊县玄武岩分布区,橄榄岩采自甘肃秦岭地区,褐煤采自山东黄县,有机碳含量为 58.26%,油页岩产自广东茂名,有机碳为 5.56%。因此,分别以高硅沸石、橄榄岩、卤化盐、碳酸钙、蒙脱石和氯化钠等为添加剂,与褐煤、油页岩、泥岩和源岩抽提物加热生氢和加氢成烃实验,其有关数据与未加添加剂进行了对比。

每组试样按有机质样品:添加剂:水=50mg:1000mg:150mg 的比例,加入小口径玻璃管内,密封,分别以 250℃,300℃,350℃,400℃,450℃和 500℃6 个温度点恒温加热 72 小时。各温度点热解气分别测定 H_2 和甲烷、总烃组份及部分残渣元素、 R^o 、 $\delta^{13}\text{C}$ 。

4.2 加氢模拟实验产率的比较

根据实验取得的有关数据,编制了不同母质源岩在不同实验条件下产率图(图 13、14、15、16、17、18)。

4.2.1 褐煤在不同条件下的氢和甲烷产率

从图 13 可知,褐煤单独加热时,产氢率随温度升高而缓慢增加;当加入橄榄岩,在 300℃~400℃温阶,氢产率明显增大,但升至 400℃~500℃温阶,氢产率增值减少;当褐煤与沸石加热时,在 300℃~400℃温阶,与褐煤单独加热时的氢产率基本相似,但 400℃以后氢产率呈高斜率上升;在褐煤中加入橄榄岩和金属卤化物(邦宪增;1990)升温后,氢产率大幅度增大。从氢产率增长变化可知,蛇纹石化橄榄岩在较低温阶具有较大的催化生氢作用,而沸石类矿物在较高温阶才具有较强的催化生氢作用,只有金属卤化物在各温阶都有较强的催化生氢效能。

褐煤在不同条件下加热的甲烷产率,与其在相应条件下的氢产率密切相关。褐煤与橄榄岩在较低温阶的氢产率高,其甲烷产率亦高,在较高温阶产氢率降低或减少,甲烷产率也随之降低;褐煤与沸石在较高温阶的产氢率大,其甲烷产率亦大,甚至最终甲烷产率超过以金属卤化物为添加剂的甲烷产率。表明橄榄岩和沸石类矿物对褐煤都具有催化生氢和加氢生烃作用,而且当氢产率增高,其甲烷产率亦随之增高(图 14)。

4.2.2 油页岩在不同条件下氢和甲烷产率

从图 15、图 16 可知,油页岩与沸石加热时,氢和甲烷产率均可持续增长,在高温阶生氢较多,甲烷产率也可超过橄榄岩和卤化盐类作添加剂的甲烷产率。油页岩加橄榄岩、或加橄榄石与卤化盐加热时,在 300~400℃较低温阶,氢和甲烷产率均高;在 400℃~500℃较高温阶,产氢率降低,其甲烷产率也随之减少。同时表明上述几种添加剂对油页岩成烃过程,都有催化加氢效应,而且产氢率高,其成烃率也高。

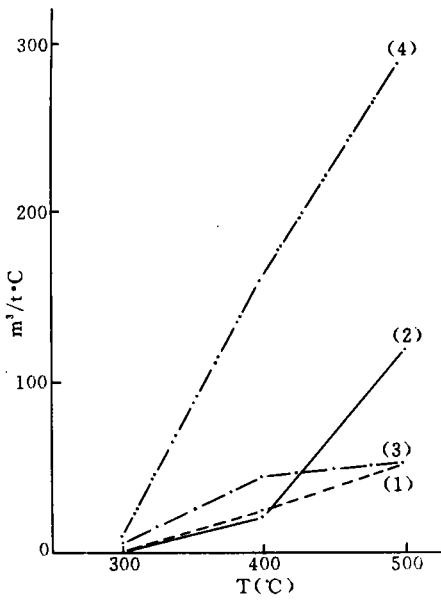


图 13 黄县褐煤 4 种条件下氢产率曲线图

(1)黄褐煤单独加热;(2)黄县褐煤加沸石加热;(3)黄县褐煤加橄榄岩加热;(4)黄县褐煤加橄榄岩和金属卤化物加热

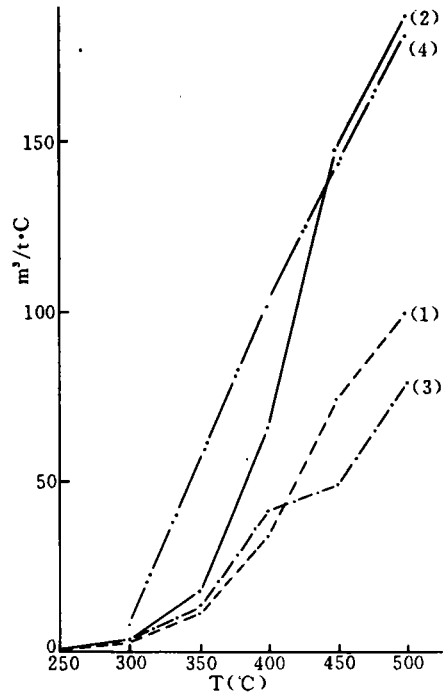


图 14 黄县褐煤 4 种条件下甲烷产率曲线图

(图例同图 13)

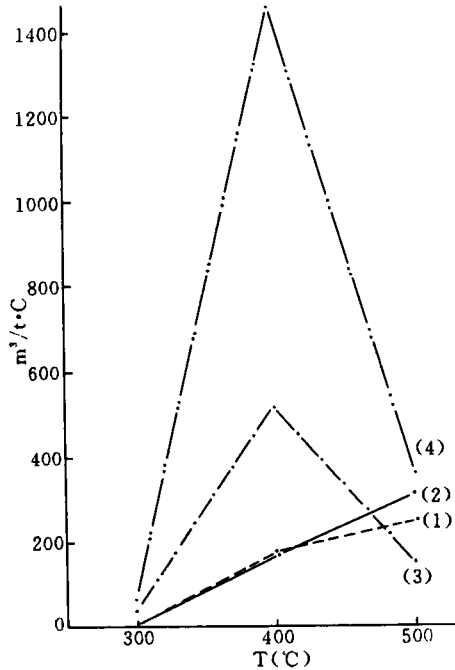


图 15 茂名油页岩 4 种条件下氢产率曲线图

(1)茂名油页岩单独加热;(2)茂名油页岩加沸石加热;(3)茂名油页岩加橄榄岩加热;(4)茂名油页岩加橄榄岩和金属卤化物加热

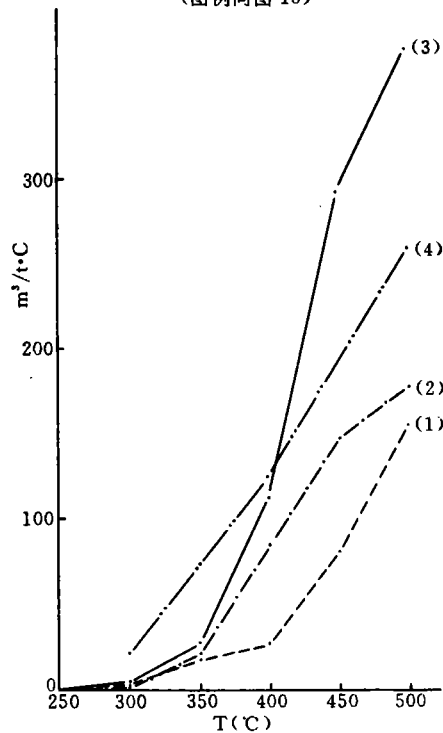


图 16 茂名油页岩 4 种条件下甲烷产率曲线图

(图例同图 15)

黄县褐煤和茂名油页岩在不条件下甲烷产率与总烃产率图形相近似(图 17、图 18),在测试过程中,甲烷占总烃量的 98%以上,表明喷溢-喷环境的深源无机盐类和卤化物,有利于催化加氢作用和甲烷生成。

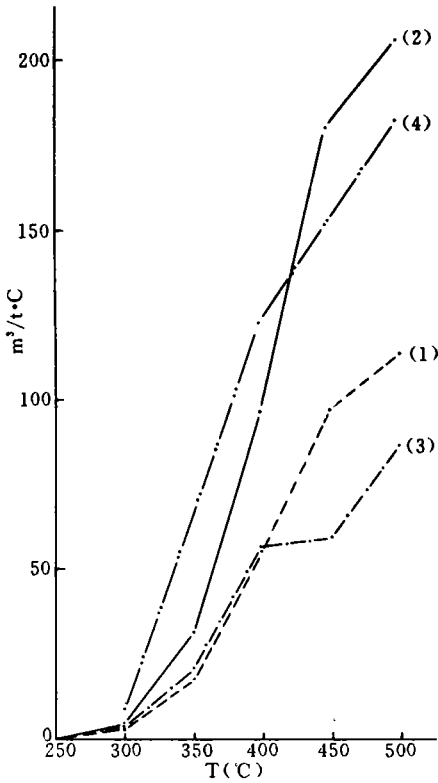


图 17 黄县褐煤 4 种条件下总烃产率曲线图
(图例同图 13)

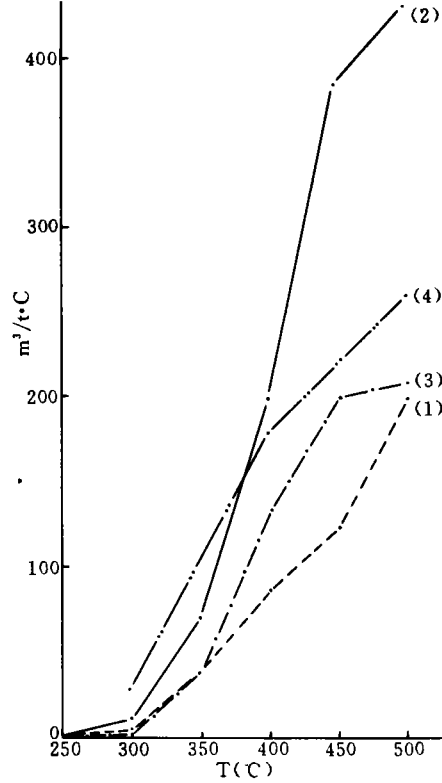


图 18 茂名油页岩 4 种条件下总烃产率曲线图
(图例同图 15)

4. 2. 3 烃源岩抽提物在不同条件下产烃率

喷溢-喷流环境的烃源岩中,常含有较多的碳酸盐类和蒙脱石粘土矿物,二者在源岩成烃过程都有催化效用,可提高烃与烃类气产率(曹慧缙,1991)。碳酸盐矿物主要为缩聚脱侧链催化作用,在低未熟成烃阶段提高气态烃产率。在源岩抽提物分别加入碳酸钙和蒙脱石,烃产率都有所增加,但加入蒙脱石烃产率增加较大(图 19)。

4. 2. 4 泥岩在不同条件下产烃率

泥岩和灰质泥岩加入或不加入 NaCl 无机盐类的模拟实验表明,两者的烃产率有较大差异(张国防,1993)。如午参 2 井和周 19 井的泥质岩,加入 NaCl 无机盐类后烃产率有较大增加,特别在较低温阶增加较多。证明无机盐类对粘土质矿物具有缩合脱水脱氢催化作用,

也是膏盐烃源岩能形成未低熟油气的重要因素(图 20)。

4.3 半无机成烃作用

源岩有机质及其岩系无机矿物基质均处于同一地质体内,它们在形成、富集及沉积后期演化成烃过程中,必然具有互补互约的关系。

通过上述几组催化加氢模拟实验,证明橄榄石和沸石类矿物、金属卤化物等无机盐类矿物,对有机质烃源岩的成烃演化,在低未熟阶段具有催化加氢作用。因此可认为,夹有火山岩的烃源岩在地史上经历了火山喷溢-喷流活动的催化加氢成烃作用。同时,这种火山喷溢-喷流环境的半无机成烃作用,不受有机质成熟度的控制,可加速或提前有机质成烃作用,其产烃率也比一般正常热演化高。

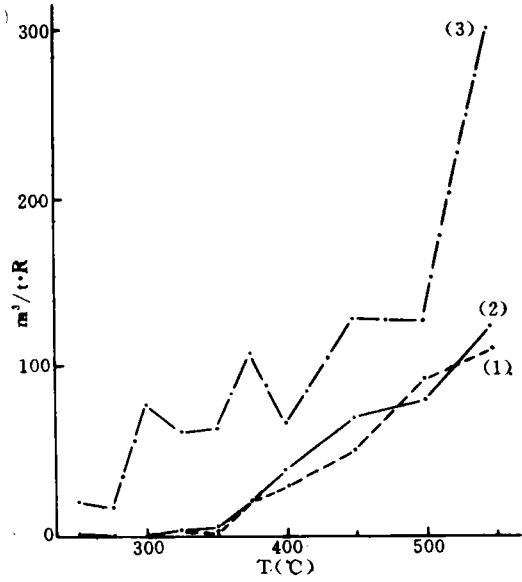


图 19 源岩抽提物 3 种条件下烃产率曲线图 (据曹慧缙)

(1)源岩抽提物热解烃产率;(2)源岩抽提物加碳酸钙热解烃产率;(3)源岩抽提物加蒙脱石热解烃产率

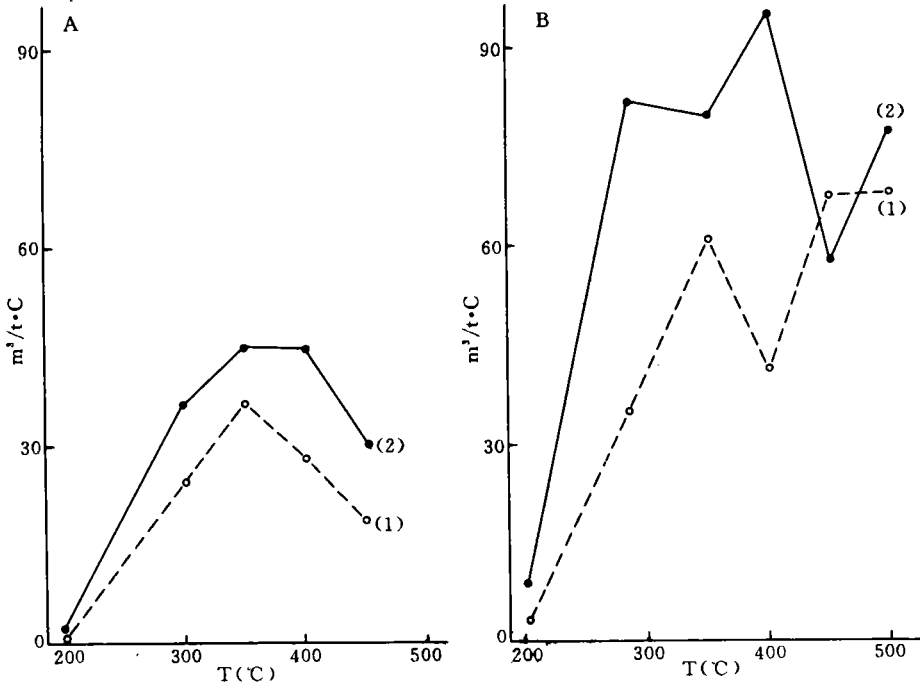


图 20 泥岩烃类气产率对比图(据张国防、吴德云)

A. 午参 2 井 Eh² 黑色泥岩;B. 周 19 井 K₁ 灰质泥岩

(1)样品中未加 NaCl;(2)样品中加入 NaCl

5 半无机成因烃类气形成条件与类型

5.1 现代火山喷溢-喷流活动的半无机成烃作用

北纬 21°太平洋中脊断裂带和瓜依玛斯盆地基底断裂带,断续展布的串珠状的基性岩浆火山喷溢口,除有大量金属硫化物外,在地热流中普遍含有烃与非烃气(其中甲烷含量介于 500~1000mL/L)。Didyk, B. M 和 Simoneit(1989)根据放射性同位素年龄测定,其形成时间为距今 $4.2 \times 10^3 \sim 4.9 \times 10^3$ 年,其烃和非烃气系洋底火山喷溢的高温气液流与洋底有机质软泥相互作用所形成。

我国各大深断裂带和火山喷溢口亦常有断续展布的温泉和深源喷流,在其中除金属硫化物外,亦着遍含有烃与非烃气体。如云南腾冲澡塘河温泉水温高达 85℃~94℃,在热泉中以 CO₂ 为主,含有微量甲烷和氦氩气体。其气体和碳同位素组成与太平洋洋中脊产出的烃与非烃气相类似,成因上亦系高温热流对上覆岩层有机质的催化加氢作用所形成。

山东大汶口断陷和云南腾冲断陷,在砂泥岩沉积过程中,都伴有水下火山喷溢-喷流活动。由于深源无机盐类富养料高温气液流的涌入,形成了硅藻土与粉砂质泥岩交互成层的硅藻土矿层,其中可熔有机质较高,而且 EOM/C 亦较大,与“C”成正相关(宋振亚,1986)。表明火山喷溢-喷流环境有利于硅藻和其它菌藻繁衍,也有利在低、未熟演化阶段成烃。从硅藻土的 δ¹³C 较重,亦可说明硅藻碳原子与深源火山活动有关(图 21、图 22)。它们是较新地质时期和现代火山喷溢-喷流活动的半无机成烃作用的模式之一。

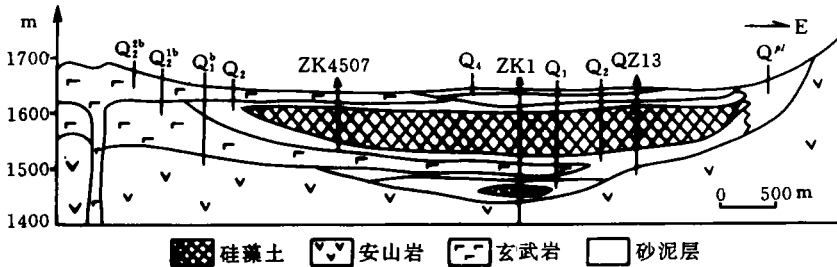


图 21 腾冲断陷硅藻土与火山岩关系剖面图(据宋振亚)

我国各裂谷型断陷盆地的主力烃源岩沉积过程中,伴随的基性火山喷溢-喷流活动,归纳起来,有关的高温无机气液流的半无机成烃作用有(1)高温气液提高了水温,丰富了养料,在利于生物繁衍和有机质的富集;(2)偏基性、偏碱性水溶液,有利于有机质保存及还原菌藻繁衍和菌解成烃;(3)热液蚀变的蛇纹石化、沸石化、碳酸盐化、绿泥石化有利于对有机质沉积物的催化加氢作用,促使烃源岩低、未熟早期成烃。

5.2 半无机成因烃类气的类型与展布

岩浆火山的物理化学特性是较为复杂的,其活动早晚与方式的不同,对沉积物有机质的催化加氢有较大差异;同样各断陷盆地之间的差异,对半无机成烃作用亦有较大影响。参照这两个主要因素,可将我国半无机成因烃类气类型作如下划分。

层组	硅藻土岩性段	样品		有机质组成						EOM/“C”	HC/C (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (PDB) ‰
		样号	深度 (m)	C (%)	EOM (ppm)	饱和烃 (%)	芳烃 (%)	非烃 (%)	沥青质 (%)			
Q ₄		T ₁₋₃	10.0	2.98	1904.8	2.89	4.46	45.87	46.49	0.07	0.49	-30.9 -29.83
Q ₃		T ₁₋₄	41.0	2.78	2503.6	2.39	5.36	47.64	44.61	0.09	0.69	
		T ₁₋₅	58.5	1.35	2515.6	—	5.62	—	44.53	0.19	—	
Q ₂		T ₁₋₇	120.0	0.90	1170.0	2.15	5.55	51.69	40.62	0.13	1.00	
		T ₁₋₈	120.5	0.88	835.1	3.25	6.99	62.39	27.27	0.09	0.98	
		T ₁₋₉	129.0	0.96	981.6	1.58	5.80	48.78	43.84	0.10	0.75	
Q ₁												

图 22 腾冲断陷第四系硅藻土地球学化特征图(据宋振亚改编)

5.2.1 与基性火山喷溢活动有关的半无机成因气

在开阔非闭塞性断陷盆地,泥质源岩中夹有较多的玄武质熔岩及其凝灰岩,在其周缘展布有低未熟的半无机成因气。如我国松辽、华北-渤海和苏北-南黄海以及准噶尔断陷盆地属之。列入世界大油气田塔拉纳基盆地的科拉油气田和毛伊气田,其烃源岩中都夹有多层玄武质熔岩及凝灰岩,油田地质特征与我国济阳断陷相类似,同属于半无机成因气类型(图 23)。

5.2.2 与深源喷流活动有关的半无机成因气

在闭塞性断陷盆地,当火山喷溢活动演化为深源喷流活动,常形成膏盐岩与烃源岩韵律互层,其中产出为低、未熟半无机成因烃与非烃气。如东濮、南襄、江汉等断陷盆地的含膏盐烃源岩,大部均具三高、三低地化特征,显示深源喷流的高温无机气液对有机质的催化加氢成烃的标志。美国犹因塔断陷盆地,巨厚的绿河含油岩系即为泥页岩与膏盐岩互层所构成。著名的 Rozel Point 油气田即产于绿河组含膏盐泥页岩中,其大量产出的未低熟油气和重质油能与我国有关烃与烃类气相类比,应属同一类型。

5.2.3 与中基性火山喷溢活动有关的半无机成因煤型气

从含煤断陷盆地的构造演化可知,伴有中酸性火山岩喷溢活动的含煤砂泥岩组合,系不稳定张裂阶段的产物,只有处于盆地快速稳定断陷阶段,伴有基性火山岩喷溢活动泥页岩的沉积过程,才有利于形成火山喷溢活动的半无机成因煤型气。如我国阜新煤田的沙海页岩、海拉尔的伊敏群厚层泥岩、伊通地堑的双阳煤层与奢岭煤层之间的厚层泥页岩和东海海域

一些油气田等,夹于两个含煤层中部的的主力烃源岩较为发育,其成烃前景较好(图 24)。我国其它含煤盆地多处于不稳定构造环境,缺失快速稳定堆积的夹有玄武岩的泥质岩烃源岩,故成烃条件较差。

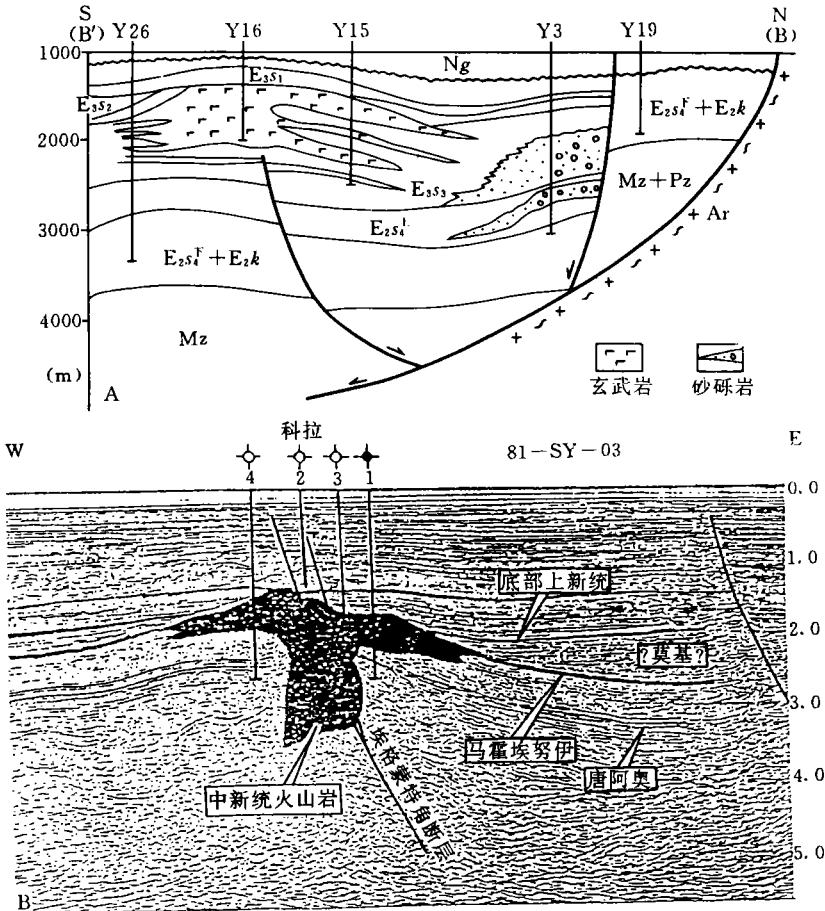


图 23 烃源岩中的基性火山喷溢体及油气藏剖面图

A. 济阳断凹南北向剖面(据冯友良,1994);

B. 北塔拉纳基裂谷科拉 4-1 井剖面(据 Clyde Bennett, 1992)

澳大利亚库珀含煤成烃盆地,其构造演化和我国海拉尔伊通盆地相类似,在两个含煤层的中部,发育有较厚的夹有玄武岩的暗色泥页岩主力烃源岩,故其前景较好。显然,在勘探开发我国半无机成因煤型气,首先应选择具有基火山喷溢活动的厚层泥页岩展布区进行。

5.2.4 与岩浆侵入活动有关的高熟半无机成因气

岩浆侵入活动的高温气液,除促使围岩重结晶发生变质作用外,并能产生多种热液蚀变,对富含有机质的砂泥岩或碳酸盐岩石等烃源岩来说,亦具有催化加氢作用,有利于源岩再次成烃或瞬时快速成烃,形成高熟半无机成因气。如冀中断陷文安气田和两淮地区的煤型

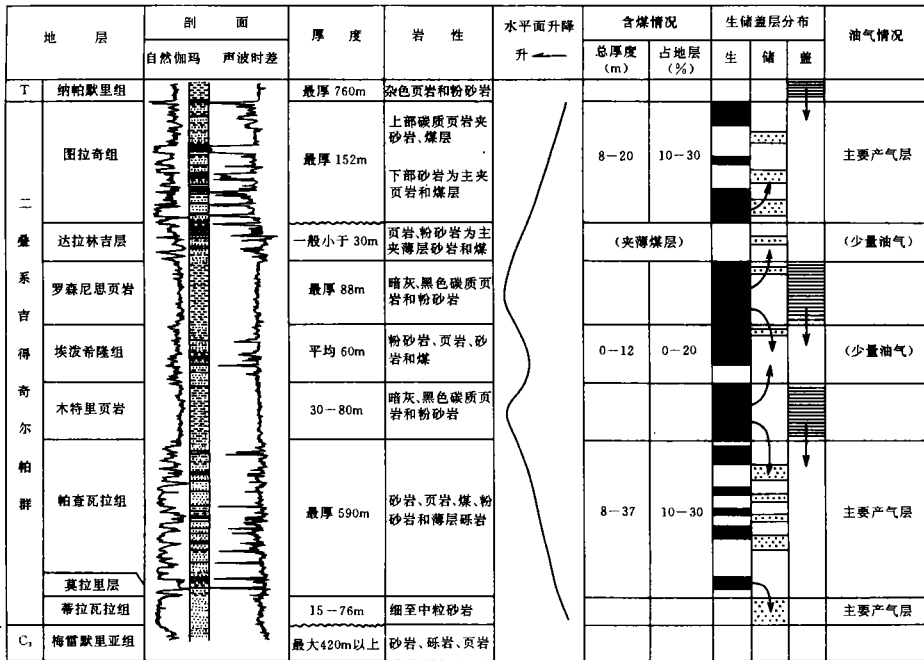
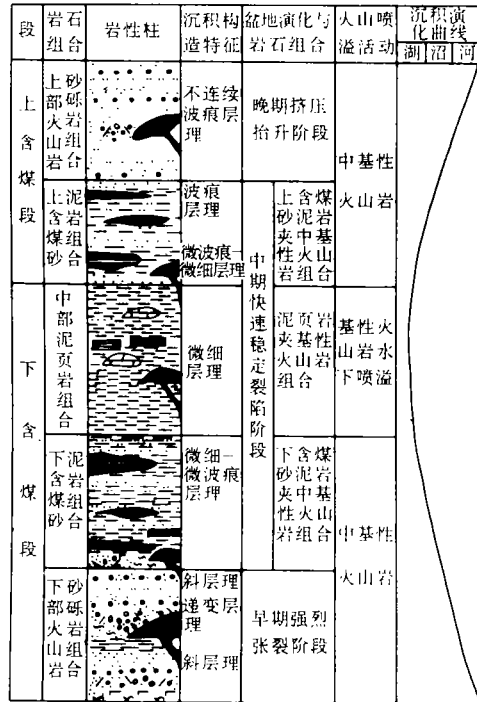


图 24 火山喷溢环境含煤成烃盆地源岩组合演化图

- A. 中国中生代、新生代含煤烃源岩组合(据黄振裕);
- B. 澳大利亚库珀含煤烃源岩组合(Clyde Bennett)

气、煤层气,即为石炭二叠系含煤砂泥岩遭受岩浆侵入活动的高温气液所形成的半无机成因煤型气和煤层气。同样在碳酸盐岩或海相砂泥岩展布区,遭受后期岩浆侵入活动亦可形成半无机成因油型气。前者如川中、川西南地区,在海西和印支期岩浆侵入活动期,对古生代烃源岩的催化加氢作用形成的高熟半无机成因油型气(图 25、图 26);后者如松辽昌德气田昌 1 井的高熟半无机成因油型气,即为晚古生代泥质岩遭受海西岩浆侵入活动后所形成。

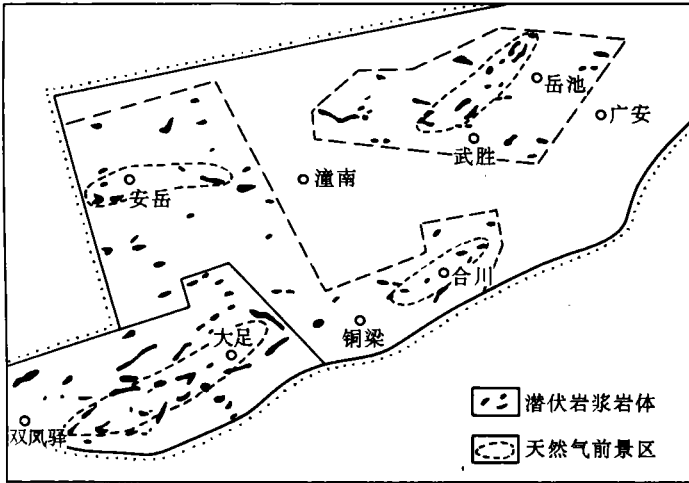


图 25 川中、川南碳酸盐烃源岩中潜伏岩浆岩体与油气展布示意图
(据刘开时改编)

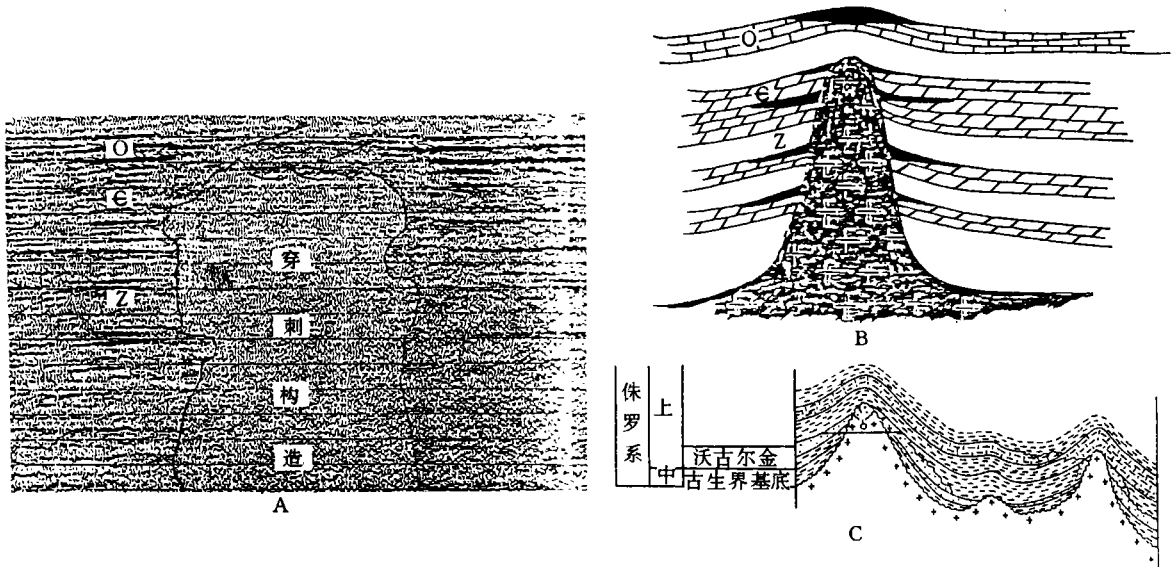


图 26 高熟半无机烃类气与岩浆岩体关系图(据刘开时)
A、B. 川中××线地震剖面与地质解释剖面;C. 南伊格里姆气田剖面

国外一些高过熟油气的成因,除少数与埋深较大、热演化较高有关外,大部均与岩浆侵入活动有关,即经受岩浆高温气液和地热流的催化加氢作用而再次成烃。如加州萨克拉门托盆地北部各气田的高成熟气,即与岩浆侵入活动密切相关。

值得特别指出的是,全球各大中型裂谷型断陷盆地,常有多旋回的岩浆火山活动,与源岩同沉积期的火山喷溢-喷流活动,可促使源岩形成多成因类型低未熟半无机成因烃与非烃气;在后期岩浆侵入活动中,由于催化加氢作用也可形成高熟半无机成因烃与非烃气。构成多世代不同成因气的相互迭置,即多源、多温阶、多成因机制烃与非烃气的相互迭生共存。从松辽和萨克拉门托盆地的天然气 $\delta^{13}C_1$ 对比中,表明两裂谷盆地中都产有未熟、低熟、成熟、高熟和过熟的烃与非烃气(图 27)。因此,可以认为裂谷型断陷盆地的岩浆火山活动的催化加氢作用,不仅有利于形成低未熟半无机成因气,也有利于形成高熟半无机烃与非烃气。

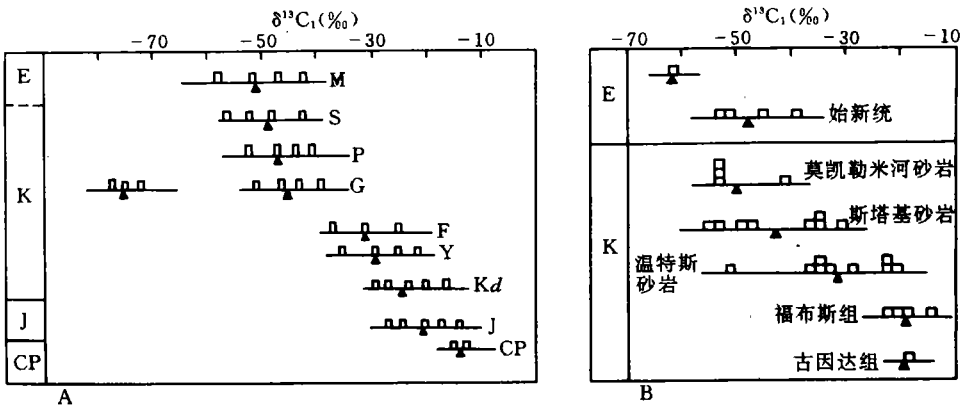


图 27 松辽与萨克拉门托盆地多源多成因天然气 $\delta^{13}C_1$ 对比图

A. 松辽盆地 M、S、P、G、F、Y 等分别为各油气层代号; B. 美国加州萨克拉门托盆地

(收稿日期:1994 年 12 月 30 日)

VOLCANIC ERUPTION-EFFUSION AND THEIR RELATIONSHIP WITH THE FORMATION AND TYPE OF SEMI-INORGANIC GAS

Xiong Shousheng

(Wuxi Geological Association)

Lu Peide

(Editorial office, Experimental Petroleum Geology)

(下转 70 页)

- 10 范小林等. 雪峰古陆地区深部地质构造探讨. 西安地质学院学报, 1994, 16(1)
- 11 关士聪. 关士聪地质文选. 北京: 地质出版社, 1988
- 12 陈海泓等. 雪峰山大地构造的基本特征初探. 地质科学, 1993, 28(3)
- 13 孙肇才等主编. 中国南方古、中生界海相油气勘查研究. 北京: 科学出版社, 1993
- 14 陈彦华等. 扬子区早古生代沉积演化及其对油气的控制. 中国南方古、中生界海相油气勘查研究, 北京: 科学出版社, 1993
- 15 Ziegler P A. Inverted basins in the Alpine foreland, in Bally A. W. ed. Seismic Expression of structural styles. AAPG, 1983, 3(15)
- 16 Prodor A. Petroleum systems: Models and applications. *Journal of Petroleum Geology*, 1993, 15(3)

THE GEOLOGICAL STRUCTURE OF THE XIEFENG MOUNTAINS-YUANMA BASIN AND ITS SIGNIFICANCE TO OIL EXPLORATION

Fan Xiaolin

(Central Lab of Petroleum Geology MGMR)

Abstract

To study the relationship among mountain system, basin and hydrocarbon is an important (element) in hydrocarbon-bearing basin analysis. The Xiefeng mountain system and the Yuanma basin have been controlled by "intraplate deformation" dynamic condition since the Meso-Cenozoic, and the 'basinmountain system' was formed. The orogenic compressional activity controlled basinal structural (sedimentary) pattern and petroleum system resulted in 'structural reversion' of the basin and damage or re-organization of hydrocarbon accumulation. It is very important to study the 'mountain system-basin-hydrocarbon' system of the area to evaluate and explore for oil and gas in the continental basins of the South China.

(上接 35 页)

Abstract

Based on hydrocarbon formation in modern volcanic activities and Simulation experiments of hydrogenation, sedimentary environments and hydrocarbon-generation characteristics of source rocks associated with volcanics in faulted basins were studied and summarized, and the concept of semi-inorganic gases was suggested. The environment of volcanic spout and effusion is presupposition essential for low mature source rocks to produce hydrocarbons effectively; and hydrogenation of magmatic hyperthermal gas-liquid upon sedimentary organic matters is the condition for the generation of semi-inorganic gases. Due to different modes of volcanic Eruption-effusion, different types of semi-inorganic gases were generated.