

松辽盆地大庆长垣伴生气中二氧化碳成因讨论

杨 春¹, 刘全有², 米敬奎³, 周庆华³, 胡安平¹

(1. 浙江大学地球科学系, 浙江 杭州 310027; 2. 中国石化石油勘探开发研究院, 北京 100083;
3. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083)

摘要: 松辽盆地大庆长垣伴生气中 $\delta^3\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值为 $+3.65\text{‰} \sim +11.81\text{‰}$, 重于碳酸盐岩受热分解特征值 ($0 \pm 3\text{‰}$), 是国内发现最重的 $\delta^3\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值。通过对大庆长垣伴生气及松辽盆地其他地区浅层气中二氧化碳及与其共生甲烷碳同位素判别和数值模拟计算认为, 造成长垣伴生气中的 $\delta^3\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值偏重的原因是 CO_2 被细菌还原; CO_2 被细菌还原为 CH_4 的过程中, 在转化相同比例 CO_2 的情况下, 高分馏条件比低分馏条件下剩余 CO_2 的 $\delta^3\text{C}$ 值变重要快; 要使剩余 CO_2 的 $\delta^3\text{C}$ 值表现出现今特征值, 单一有机质热降解来源的 CO_2 需要被细菌还原 40%, 碳酸盐岩热分解的 CO_2 则只需 6%; 由于来自有机质热降解的二氧化碳对气藏组分产生较大影响, 因此大庆长垣伴生气中 CO_2 应主要来自碳酸盐岩热分解。

关键词: 松辽盆地; 伴生气; 二氧化碳成因; 碳同位素; 细菌还原作用

中图分类号: TE122.1⁺13

文献标识码: A

文章编号: 1672-1926(2008)02-0244-06

0 引言

二氧化碳是天然气中重要的非烃组分之一, 主要可以分为两大成因类型, 即有机成因与无机成因。无机成因二氧化碳包括碳酸盐岩热分解、火山—幔源成因、岩石变质和陨石撞击等, 目前发现的无机二氧化碳气主要是火山—幔源、碳酸盐岩热分解 2 种成因。有机成因二氧化碳主要有生物作用来源与有机质在埋深过程中受热分解^[1]。松辽盆地是世界上最富油的陆相盆地之一, 大庆长垣是松辽盆地石油聚集的主要构造位置, 对于大庆长垣伴生气中的二氧化碳因为与石油共生而又鲜有研究, 过去理所当然被认为是有机成因^[2]。但王连生等^[2]、郭占谦等^[3]通过对大庆长垣从南至北 11 个伴生气取样点的样品分析发现, 伴生气二氧化碳碳同位素异常偏重, 为 $+3.65\text{‰} \sim +11.81\text{‰}$, 认为其成因应属碳酸盐岩受热分解; 同时他们根据松辽盆地盖层为陆相沉积, 不含有碳酸盐岩地层, 认为伴生气中 CO_2 可能是盆地基底的石炭—二叠系碳酸盐岩热变质作用的产物。本文对其成因提出不同的认识。因为即使长垣伴生气中的 CO_2 大部分是来自碳酸盐岩热分解, 也并不能使其碳同位素变

重, 因为混入过程中必定与有机质热降解 CO_2 发生混合, 而这一混合过程只能使来自碳酸盐岩分解的 $\delta^3\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值变轻, 而不是变重; 另外, 这一数值大于碳酸盐岩受热分解的 $\delta^3\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值 ($0 \pm 3\text{‰}$)^[4], 表现出异常偏重现象。造成 $\delta^3\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值异常偏重的可能与其他原因有关, 因为虽然天然气碳同位素在生成和运移过程中会随着热演化程度发生稳定变化(这是判断其成因的有效手段)^[5-11], 但是次生蚀变作用(细菌氧化或还原、TSR、BSR 等)或不同成因或不同热演化阶段天然气的混合^[12-19], 都能引起天然气各组分中碳同位素的变化。

1 地质背景与样品

在松辽盆地, 沉积盖层中有机质热降解成因的 $\delta^3\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值与伴生气藏中 $\delta^3\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值差异很大, 而与盆地基底关系密切。盆地基底构成较为复杂, 对其研究较为薄弱。目前的勘探成果表明, 盆地基底主要由古生代浅变质—未变质的泥岩、板岩、千枚岩及花岗岩、片麻岩及糜棱岩等组成。大庆长垣以北有大面积碳酸盐岩分布, 西部主要为花岗岩岩石构成盆

地基底,东南部主要为浅变质泥、板岩以及千枚岩(图1)^[20-21]。

在整个松辽盆地,天然气成因类型复杂多样,有煤成气、油型气、生物气、火山—幔源成因气和无机烷烃气等众多说法^[4, 22-26],各种成因气的混合及其次生变化更给天然气成因厘定增加了困难。为了进

一步厘清长垣伴生气二氧化碳成因,本文对松辽盆地内朝51井和杜6井,(其中朝51井位于盆地东部的朝阳沟阶地,杜6井位于盆地北部的西斜坡构造位置上)天然气地球化学进行了分析(图1),同时,还收集了结合前人关于该区域天然气地球化学的分析数据^[1-2]。

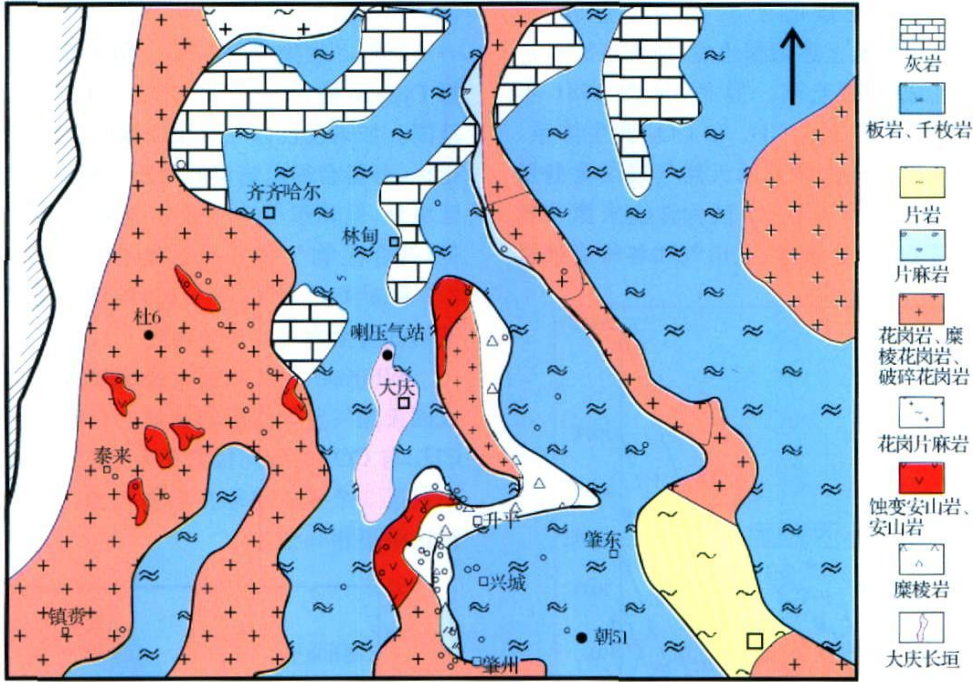


图1 松辽盆地北部基底岩性预测与分布^[20-21]

2 天然气地球化学特征

3个天然气样品的地球化学数据见表1。大庆长垣气样气体组成以烷烃气为主,烷烃气(C₁₋₅)含量一般大于95%;非烃气体主要有二氧化碳,含量1%~5%,其次为氮气、硫化氢。喇压气站甲烷含量在大庆长垣最高,达到89.36%,重烃(C₂₊)含量为

6.73%;长垣其他气样甲烷含量为50%~70%,重烃含量较高,一般为20%~23%。朝51井和杜6井2个气样气体组分都以甲烷占绝对优势,均大于90%,重烃(C₂₊)含量≤0.6%;非烃中二氧化碳含量为0.10%~0.15%,比长垣伴生气中二氧化碳含量低一个数量级。其共同点特点是二氧化碳碳同位素值均偏离有机成因二氧化碳碳同位素值的范围。

表1 气体样品地球化学参数

取样点	取样深度 (m)	天然气主要组分(%)					碳同位素(‰, PDB)					
		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	CO ₂	δ ¹³ C ₁	δ ¹³ C ₂	δ ¹³ C ₃	δ ¹³ C ₄	δ ¹³ C _{CO₂}
喇压气站 ^[1-2]	920~1 035	89.36	1.31	2.14	2.04	1.05	3.24	-50.13	-38.65	-32.43	-30.72	+5.66
朝51井	900	97.33	0.4	0.06	0.09	0.05	0.15	-52.92	-49.12	-35.35		+0.11
杜6井	737~746	90.63	0.03				0.10	-59.10				-1.9

3 大庆长垣伴生气中二氧化碳成因讨论

3.1 用 δ¹³C_{CO₂} 值与 δ¹³C₁ 值判别 CO₂ 成因

二氧化碳碳同位素组成(δ¹³C_{CO₂})是一种鉴别有机成因和无机成因二氧化碳的有效方法,国内外许

多学者对此做过较多研究。戴金星^[1, 4, 9, 27-28]指出我国 δ¹³C_{CO₂} 值主要分布在+7‰~-39‰之间,其中有机成因 δ¹³C_{CO₂} 值主要为-10‰~-39.14‰,主频率段为-12‰~-17‰;无机成因 δ¹³C_{CO₂} 值主要为+7‰~-8‰,主频率段在-3‰~-8‰之间。

沈平等^[29]认为无机成因 $\delta^3\text{C}_{\text{CO}_2} > -7\text{‰}$, 而有机质分解和细菌活动形成的有机成因 $\delta^3\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值为 $-10\text{‰} \sim -20\text{‰}$ 。上官志冠等^[30]指出, 变质成因的 $\delta^3\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值应与沉积碳酸盐岩的 $\delta^3\text{C}$ 值相近, 即在 $+1\text{‰} \sim -3\text{‰}$ 之间, 而幔源的 $\delta^3\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值平均为 $-5\text{‰} \sim -8.5\text{‰}$ 。Moore 等^[31]指出太平洋中脊玄武岩包裹体中二氧化碳的 $\delta^3\text{C}$ 值为 $-4.5\text{‰} \sim -6.0\text{‰}$ 。如果仅仅从上述依据出发, 研究区 $\delta^3\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值必落在无机成因的范围。但是, 早在 1981 年 Гудало^[32] 研究了自然界的 CH_4 和 CO_2 共生体系, 提出了 CH_4 和 CO_2 共生体系的天然气成因类型划分(图 2)。图中共分 3 个区, I 区为地幔来源天然气, 包括洋脊喷出气、温泉气、火山气和各种岩浆岩

和宇宙物质包裹的气体, 形成温度为 $200 \sim 1\,200\text{℃}$, $\delta^3\text{C}_1$ 值分布在 $-41\text{‰} \sim -7\text{‰}$ 之间, $\delta^3\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值分布在 $-7\text{‰} \sim +27\text{‰}$ 之间, II 区为生物成因 CH_4 和 CO_2 共存体系的天然气, $\delta^3\text{C}_1$ 值为 $-92\text{‰} \sim -54\text{‰}$, $\delta^3\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值为 $-36\text{‰} \sim +1\text{‰}$, III 区为有机质经热力作用形成的 CH_4 和 CO_2 共存体系的天然气, $\delta^3\text{C}_1$ 值为 $-40\text{‰} \sim -19\text{‰}$, $\delta^3\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值为 $-30\text{‰} \sim -16\text{‰}$ 。生物成因 $\delta^3\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值最重达到 $+1\text{‰}$ 。根据 Гудало 模板, 杜 6 井 $\delta^3\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值落在了生物气的范围。如果仅仅以二氧化碳碳同位素组成作为鉴别指标, 可能会得出错误的判断。朝 51 井虽然落在了区域外, 但其组分中甲烷占绝对优势, 重烃含量很低, 符合生物气的特征。结合 $\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3)$ 值为 212 和 $\delta^3\text{C}_1 + \delta^3\text{C}_2 > -100\text{‰}$ 可初步判定朝 51 井天然气为生物气或亚生物气^[1,9]。

Whiticar^[33-34] 根据大量实验数据, 提出了不同成因天然气鉴别指标与图版, 判识也是基于共生的 CH_4 与 CO_2 的碳同位素关系(图 3)。在其图版上, 研究区 3 个样品均落在生物气的区域当中, 与前文讨论结果相一致。

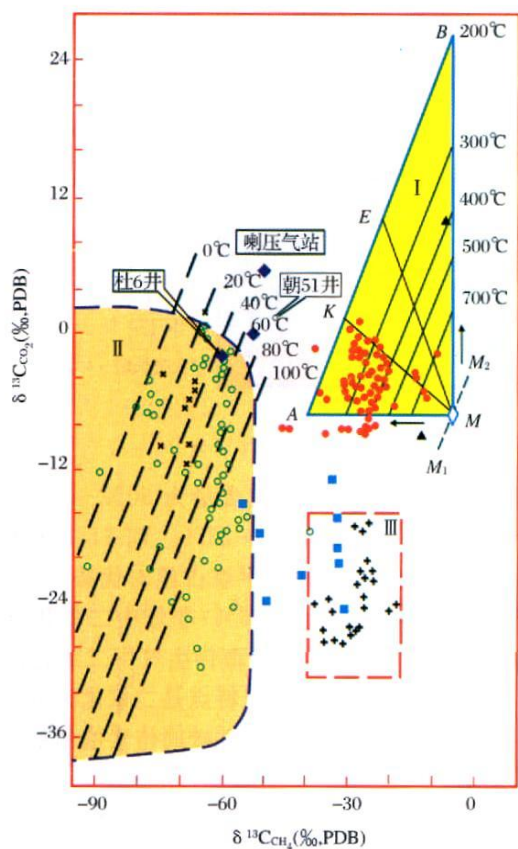


图 2 自然界 CH_4 与 CO_2 共生体系的 $\delta^3\text{C}_1$ 值和

$\delta^3\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值分布(据 Гудало, 1981)

I 内生(地幔)甲烷和二氧化碳区

II 生物产生的甲烷和二氧化碳区

III 有机质热变质生成的甲烷和二氧化碳区

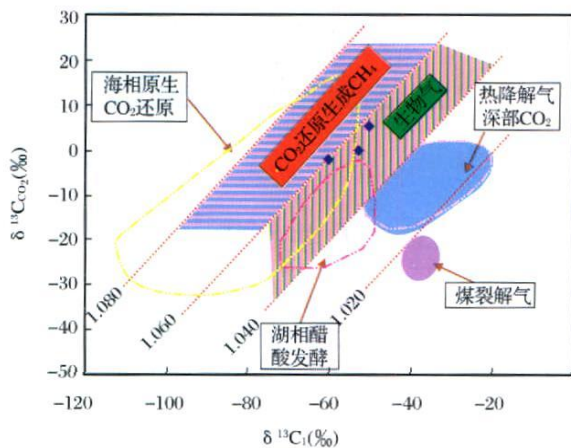


图 3 $\delta^3\text{C}_1$ 值和 $\delta^3\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值关系

(据 Whiticar 等, 1986, 1999)

3.2 CO_2 转化机制与来源

生物气形成于有机质演化的未成熟—低成熟阶段, 埋藏深度可以从几十米到上千米, 一般小于 1 500 m, 其形成过程非常复杂和多元化, 主要通过 $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ 生物化学还原反应和乙酸发酵 2 条途径完成^[33-34]。简化反应过程如下:

乙酸发酵: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4$ (1)

二氧化碳还原: $\text{CO}_2 + 8(\text{H}) \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (2)

在各种环境下二氧化碳均可还原生成甲烷, 而

泛存在海洋环境中的二氧化碳还原与淡水环境中的乙酸分解^[33,35]。后来发现淡水环境中甲烷也可主要通过二氧化碳还原生成,如伊利诺伊州的冰河漂流沉积物的情况^[36],在海洋环境中也可主要为乙酸分解成甲烷,如加利福尼亚海域 Scripps 海峡的情况^[37]。即使同一海平面表层沉积物中的甲烷形成也会随季节(温度)变化而变化,如冬季以二氧化碳还原为主,夏季以乙酸分解为主。根据沉积物中甲烷与深度关系,如随着埋深的增加,乙酸分解生成的甲烷量相对减少,而二氧化碳还原生成的甲烷比例增高^[38]。二氧化碳还原生成甲烷过程中发生明显的碳同位素分馏效应。在进行不同碳源的生物模拟实验中,当模拟样品中生成甲烷痕量时,培养瓶中 CO₂ 的碳同位素与初始碳源相似,基本上没有发生碳同位素分馏现象。然而当甲烷生成量较多时,CO₂ 的碳同位素发生明显的分馏效应,CO₂ 的碳同位素相对于初始碳源变重。甲烷产率越高,CO₂ 的碳同位素分馏效应越强^[39]。为了模拟不同比例二氧化碳被细菌还原为甲烷后剩余 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值,本文对其进行数值模拟计算。将不同成因的二氧化碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 设定特征初始值,即有机质热降解成因 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 初始值设定为-20‰,碳酸盐岩分解 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 初始值

设定为 0‰。同时,根据公式(2),模拟计算的最终产物简化为单一的甲烷(只计算碳的同位素分馏过程)。最终产物甲烷的同位素值设定为-55‰和-110‰,分表代表了二氧化碳中¹²C 与¹³C 的最低和最高分馏比例。计算过程中,¹³C/¹²C 标准采用国际标准样品即美国南卡罗莱州白垩系皮狄组灰岩中的美洲拟箭石(PDB 标准),其¹³C/¹²C 值为 $1\,123.72\times 10^{-5}$ 。在本文的讨论当中,二氧化碳转化比率定义为转化为甲烷的二氧化碳与初始二氧化碳的摩尔数之比。数值模拟结果(表 2 和图 4)表明:有机质热成因二氧化碳在最高分馏比(即产物 $\delta^{13}\text{C}_1$ 为-110‰)条件下二氧化碳转化率需大于 20%,剩余 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值才大于+2.6‰;最低分馏比(即 $\delta^{13}\text{C}_1$ 为-55‰)时只有转率达到 40%,剩余 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 为+3.3‰。碳酸盐岩分解二氧化碳在最高分馏比条件时,转化率仅为 3%时剩余 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值就可达到+3.4‰;最低分馏比条件时,二氧化碳转化 6%时,其剩余的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值为+3.5‰。高分馏比低分馏剩余二氧化碳碳同位素组成变化要快,也就是代表 2 条-110‰的曲线斜率比 2 条-55‰的曲线斜率要高(图 4),这与实际情况相符合。

通过以上数据,来自碳酸盐岩分解的二氧化碳

表 2 二氧化碳转化甲烷剩余产物碳同位素数值(δ¹³C_{CO₂}, ‰)模拟

生成 CH ₄ 的 δ ¹³ C 值 (‰)	初始 CO ₂ 的 δ ¹³ C 值 (‰)	二氧化碳转化率(%)															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	20	30	40	50		
-110	-20	-19.1	-18.2	-17.2	-16.2	-15.3	-14.2	-13.2	-12.2	-11.1	-10.0	2.6	18.7	40.2	70.3		
-55	-20	-19.6	-19.3	-18.9	-18.5	-18.2	-17.8	-17.4	-17.0	-16.5	-16.1	-11.2	-5.0	3.3	15.0		
-110	0	1.1	2.2	3.4	4.6	5.8	7.0	8.3	9.6	10.9	12.2	27.6	47.3	73.5	110.4		
-55	0	0.6	1.1	1.7	2.3	2.9	3.5	4.1	4.8	5.4	6.1	13.8	23.6	36.7	55.1		

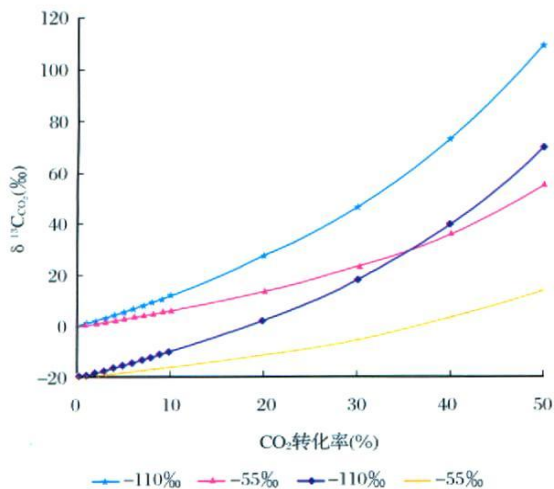


图 4 数值模拟剩余二氧化碳碳同位素值与二氧化碳转化率的关系

即使是在最低分馏比条件下,仅需要转化 6%就可使剩余 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值出现现今特征。这时,二氧化碳转化比率不会引起气藏组分中二氧化碳含量的大量亏损。但是,如果二氧化碳来自是有机质热降解,则对气藏中二氧化碳含量产生较大影响。因此,来自碳酸盐岩受热分解的二氧化碳可能性更大。另外,关于王连生等^[2]、郭占谦等^[3]提到的大庆长垣伴生气中二氧化碳含量有逐年增高的趋势,笔者认为主要是由于油气采集过程中对 CO₂ 含量产生的影响较大(二氧化碳被细菌还原为甲烷的过程相对于人类活动的影响要漫长和微弱)。

3.3 CO₂ 与基底岩性的关系

在空间分布上,上述 3 个重碳同位素二氧化碳的气样均分布在盆地的浅层(<1 500 m),而目前的

深层天然气研究中(主要是徐家围子断陷与长岭断陷)二氧化碳却未见如此重的碳同位素组成。朝 51 井与杜 6 井分布代表了从盆地东部的朝阳沟阶地到盆地西部的西斜坡,在没有碳酸盐岩分布地区出现异常重二氧化碳碳同位素组成,说明该研究区域 CO₂ 与碳酸盐岩热分解成因关系不大。从图 1 可知,杜 6 井基底为花岗质岩石,不会对气藏组分产生影响;而长垣和朝 51 井基底为石炭—二叠系浅变质板岩、千枚岩。长垣北部与碳酸盐岩分布区距离最近,同时林甸地区是石炭—二叠系预测厚度最大的地区,达到 7 km^[20-21],碳酸盐岩受热分解的 CO₂ 容易运移到长垣;而朝 51 井则远离碳酸盐岩分布区,基底为浅变质板岩、千枚岩。通过对石炭—二叠系浅变质板岩进行热模拟实验^[40],生成的二氧化碳的 δ³C 值为-12.4‰~-17.3‰(表 3),与有机质热成因二氧化碳碳同位素值一致,其下基底生成的二氧化碳不会导致 CO₂ 碳同位素变重。因此,杜 6 井和朝 51 井二氧化碳碳同位素值接近,都属于生物作用成因。

表 3 模拟气体不同温阶产物二氧化碳含量及其碳同位素值^[40]

样品	模拟温度(℃)	CO ₂ (%)	δ ³ Cco ₂ (‰ PDB)
肇深 6 井板岩	300	8.62	-16.4
	350	0.71	-15.5
	400 *	—	-16.4
	450	30.28	-12.4
	500	3.27	-17.3

* 400℃时由于收集的气量少未对其进行组分测定

4 结论

通过大庆长垣伴生气及松辽盆地其他地区浅层二氧化碳及与其共生甲烷碳同位素判别,该长垣伴生气中的二氧化碳碳同位素偏重,为生物还原作用所致。通过数值模拟计算表明,不同分馏比导致剩余二氧化碳碳同位素变化不同,高分馏比低分馏条件剩余二氧化碳碳同位素变重快。要使剩余二氧化碳碳同位素表现出现今特征值,对应有机质热降解与碳酸盐岩分解两种单一成因,需要被细菌还原的二氧化碳最大比例为 40%和 6%。

来自碳酸盐岩受热分解的二氧化碳即使是在最低分馏比条件下,仅需要转化 6%就可使剩余 δ³Cco₂ 值出现现今特征。来自有机质热降解二氧化碳转化为甲烷,会对气藏中二氧化碳含量产生较大影响。因此,大庆长恒伴生气中的二氧化碳来自碳酸盐岩受热分解的可能性更大。

参考文献:

[1] 戴金星,裴锡古,戚厚发. 中国天然气地质学(卷一)[M] . 北京:石油工业出版社,1992: 147-169.

[2] 王连生,郭占谦,马志红,等. 大庆长垣伴生气中二氧化碳含量的变化及原因[J] . 新疆石油地质, 2005 26(6): 612-613, 626.

[3] 郭占谦,王连生,刘立,等. 大庆长垣伴生气中二氧化碳的成因研究[J] . 天然气地球科学, 2006, 17(1): 48-50.

[4] 戴金星,宋岩,戴春森,等. 中国东部无机成因气及其气藏形成条件[M] . 北京:科学出版社,1995.

[5] Schoell M. Recent advance in petroleum isotope geochemistry [J] . Organic Geochemistry, 1984, 6: 645-663.

[6] Galimov E. Sources mechanisms of formation of gaseous hydrocarbon on sedimentary rocks[J] . Chem Geol, 1988, 71: 77-95.

[7] Stahl W. Carbon isotope fractionation in natural gas [J] . Nature, 1974, 251: 134-135.

[8] James A T. Correlation of natural gas by use of carbon isotope distribution between hydrocarbon components [J] . AAPG Bull, 1983, 67(7): 1176-1191.

[9] 戴金星. 天然气碳氢同位素特征和各类天然气鉴别[J] . 天然气地球科学, 1993, 3(4): 1-40.

[10] 戴金星,陈英. 中国生物气中烷烃组分的碳同位素特征及其鉴别标志[J] . 中国科学: B 辑, 1993, 23(3): 303-310.

[11] Dai J X, Yang S F, Chen H L, et al. Geochemistry and occurrence of inorganic gas accumulations in Chinese sedimentary basins [J] . Organic Geochemistry, 2005, 36: 1664-1688.

[12] 戴金星. 概论有机烷烃气碳同位素倒转的成因问题[J] . 天然气工业, 1990, 10 (6): 15-201.

[13] Dai J X, Xia X Y, Qin S F, et al. Origins of partially reversed alkane δ¹³C values for biogenic gases in China [J] . Organic Geochemistry, 2004, 35: 405-411.

[14] Coleman D D, Risatti J B, Schoell M. Fractionation of carbon and hydrogen isotopes by methane-oxidizing bacteria[J] . Geochim Cosmochim Acta, 1981, 45: 1033-1037.

[15] James A T, Burns B J. Microbial alteration of subsurface natural gas accumulation [J] . AAPG Bull, 1984, 68: 957-960.

[16] Rice D D, Claypool G E. Generation, accumulation, and resource potential of biogenic gas [J] . AAPG Bull, 1981, 65: 5-25.

[17] Tang Y, Perry J K, Jenden P D, et al. Mathematical modeling of stable isotope ration in natural gas[J] . Geochim Cosmochim Acta, 2000, 64: 2673-2687.

[18] Prinzhofer A, Pernaton E. Isotopically light methane in natural gas: bacterial imprint or diffusive fractionation? [J] . Chem Geol, 1997, 142: 193-200.

[19] 朱光有,张水昌,梁英波,等. 硫酸盐热化学还原反应对烃类的蚀变作用[J] . 石油学报, 2005, 26(5): 54-58.

[20] 庞庆山,方德庆,翟培民,等. 松辽盆地北部基底石炭—二叠系的分布[J] . 大庆石油学院学报, 2002, 26(3): 92-94.

[21] 余和中,蔡希源,韩守华,等. 松辽盆地石炭—二叠系分布与构造特征[J] . 大地构造与成矿学, 2003, 27(3): 277-281.

- [22] 王杰, 陈践发, 王铁冠, 等. 松辽盆地双城—太平川地区天然气成因类型及气源[J]. 石油学报, 2006, 27(3): 16-21.
- [23] 冯子辉, 冯志强, 刘伟, 等. 松辽盆地北部深层凝析油及油型气的成因研究[J]. 沉积学报, 2004, 22(增刊): 45-49.
- [24] 王雪, 冯子辉, 宋兰斌. 松辽盆地北部生物气特征及其成因[J]. 天然气工业, 2006, 26(4): 5-7.
- [25] 郭占谦, 王先彬, 刘文龙. 松辽盆地非生物成因的成藏特征[J]. 中国科学: D 辑 地球科学, 1997, 27(2): 143-148.
- [26] 王先彬, 李春园, 陈践发, 等. 论非生物成因天然气[J]. 科学通报, 1997, 42(12): 1233-1241.
- [27] 戴金星. 云南省腾冲县硫磺塘天然气的碳同位素组成特征和成因[J]. 科学通报, 1988, 33(15): 1168-1170.
- [28] 戴金星. 非生物天然气资源的特征与前景[J]. 天然气地球科学, 2006, 17(1): 1-6.
- [29] 沈平, 徐永昌, 王先彬, 等. 气源岩和天然气地球化学特征及成气机理研究[M]. 兰州: 甘肃科学出版社, 1991: 115-122.
- [30] 上官志冠, 张培仁. 滇西北地区活动断层[M]. 北京: 地震出版社, 1990: 162-164.
- [31] Moore J G, Bachelder N, Cunningham C G. CO₂-filled vesicles in mid-ocean basalt[J]. J Volcano Geotherm Res 1977, (2): 309.
- [32] Гуцаля Л К, Плутников А. М. Изотопный состав углерода системы CO₂—CH₄ как критерий генезиса метана и углекислоты в природных газах Земли [J]. Доклады АН СССР, 1981, 259(2): 470-473.
- [33] Whiticar M J, Faber E, Schoell M. Biogenic methane formation in marine and fresh-water environments ~ CO₂ reduction vs acetate fermentation isotope evidence [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1986, 50: 693-709.
- [34] Whiticar M J. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane [J]. Chem Geol, 1999, 161: 291-314.
- [35] Woltemate I, Whiticar M J, Schoell M. Carbon and hydrogen isotopic composition of bacterial methane in a shallow fresh-water lake [J]. Limnology Oceanography, 1984, 29: 985-992.
- [36] Dennis D. Coleman, Chao-Li Liu and Kerry M. Riley. Microbial methane in the shallow Paleozoic sediments and glacial deposits of Illinois, USA [J]. Chemical Geology, 1988, 71 (1/2/3): 23-40.
- [37] Jenden P D, Kaplan I R, Porda R J, *et al.* Origin of nitrogen rich natural gas in the California Great Valley, evidence from helium, carbon and nitrogen isotopes ratios [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1988, 52: 851-861.
- [38] Schoell M. Multiple origins of methane in the Earth [J], Chemical Geology, 1988, 71: 1-10.
- [39] 戚厚发, 关德师, 钱贻伯, 等. 中国生物气成藏条件[M]. 北京: 石油工业出版社, 1997: 55-59.
- [40] 杨春, 罗霞, 李剑, 等. 松辽盆地北部基底浅变质岩热模拟实验及其气态产物地球化学特征[J]. 中国科学: D 辑, 2007, 37(增刊 II): 118-124.

Discussion about the CO₂ Origin in Associated Gas from Daqing Placanticline, Songliao Basin

YANG Chun¹, LIU Quan-you², MI Jing-kui³, ZHOU Qin-hua³, HU An-ping¹

(1. Department of Earth Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. Exploration & Production Research Institute, SINOPEC, Beijing 100083, China;

3. Research Institute of Petroleum Exploration & Development, PetroChina, Beijing 100083, China)

Abstract: The isotopically heavier carbon for CO₂ in the associated gases from the Daqing Placanticline is observed in China, and the $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ values rang from +3.65‰ to +11.81‰, more positive than those from thermal decomposition of carbonate with $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = 0 \pm 3\text{‰}$. According to the identification of the carbon isotopic composition of CO₂ and symbiotic CH₄ in the associated gas and shallow gases in the Songliao basin, the heavier $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ is caused by bacteria reduction. Meanwhile, based on numerical modeling, the $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ value changes fast for residual gas from the higher fractionation than from the lower during the bacteria reduction from CO₂ to CH₄. If the reduced CO₂ has the similar $\delta^{13}\text{C}$ values to the present gas, the proportions of the reduced CO₂ from the thermal degradation of organic matter and carbonate decomposition are up to 40% and 6%, respectively. Obvious change of gas composition in the associated gas in the Daqing Placanticline would happen if the CO₂ compound were derived from organic matter. Therefore, the thermal decomposition of carbonate is the main source of CO₂ in the associated gas of the Daqing Placanticline.

Key words: Songliao basin; Associated gas; CO₂ origin; Carbon isotope; Bacteria reduction.