

综述与评述

非生物成因气与松辽盆地深层气:综述与思考

邹艳荣¹, 魏志福^{1,2}, 蔡玉兰¹, 陶伟³, 刘金钟¹

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039;

3. 国家海洋局南海分局, 广东 广州 510300)

摘要:结合封闭体系费—托合成实验,综述了已知非生物气苗和松辽盆地深层天然气化学成分及碳氢同位素组成特征与进展。对非生物气和松辽盆地深层天然气研究现状进行了思考。建议关注非生物气化学组成特征和实验条件的探索,加强热力学平衡体系和气藏后期地质过程的研究,综合研究松辽盆地深层天然气的成因。

关键词:非生物气;天然气;费—托合成实验;松辽盆地;深层气

中图分类号:TE122.1⁺¹

文献标识码:A

文章编号:1672-1926(2009)05-0657-07

0 引言

普遍认为,石油、天然气是地质历史时期有机质在热作用下形成的。非生物成因气(即无机气)指油气的组成元素是非生物源,其形成与生物作用无关而是无机化学作用的结果^[1]。按无机气的形成机制,进一步划分为原始成因说、幔内合成说和蛇绿岩化说。原始成因说是指地球形成时保存在地球内部的烃气,在地幔内部的高温高压下,烃分子(主要是甲烷)已经达到热力学平衡状态。该假说认为,天然气形成于深部含碳物质,其形成时间可追溯到地球形成时期。土卫六——泰坦上至今仍存在甲烷海和液态甲烷湖。幔内合成说认为,在地幔内的热力学平衡计算条件下,会形成新的烃类混合物。除原始成因外,无论幔内合成说还是蛇绿岩化说,无机气的形成均与费—托过程有关。

近年来,我国松辽盆地徐家围子深层发现的天然气的烷烃气及其碳—氢同位素特征与常规天然气具有很大差别,对其成因有不同的认识。多数学者认为是无机气,部分学者认为是有机成因气,还有学者认为是有机—无机混合气,尚未取得统一认识。本文结合实验,通过与已知的无机气的组成与同位素特征进行对比,以期探索松辽盆地深层气的可能成因提供一些新线索与思考。

1 非生物气特征

为了解无机非生物气的特征,常采用费—托合成实验和样品分析,进行气体成分与同位素组成,包括实验室合成样品和地质样品的研究。目前,国内外学者已经进行了不同条件下的费—托合成实验,开展了已知的非生物成因气样品组成、碳/氢同位素分析,对探索、研究无机气特征是非常有益的。

1.1 费—托合成实验

已开展的费—托合成实验主要包括3种:封闭体系^[2-3]、开放体系^[4]和水热体系^[5-8]。笔者用金管—高压釜封闭体系在390℃、30 MPa下开展了费—托合成实验,并分别对I型干酪根、III型干酪根进行了等温热解实验^[2],分析了气体成分和碳同位素组成(表1)。结果表明,无论是费—托合成的,还是干酪根热解的,气态烃稳定碳同位素均为正序分布,未发现反序现象。胡桂兴等^[3]在270~300℃、0.7~2.0 MPa下有铁系催化剂的封闭体系用CO和H₂进行了费—托合成实验,观察到碳同位素的反序或部分反序现象^[3]。Fu等^[6]在压力为50 MPa、温度为400℃,有铁系催化剂的封闭体系下费—托合成实验得出类似的结果,亦未观察到气态烃碳同位素反序。

开放体系的费—托合成实验在工业生产上较多,用于天然气成因研究较少。Taran等^[4]用CO

和 H₂ 在开放体系 Fe 催化条件下进行了费—托合成实验,实验温度为 260~300℃、压力为 3 MPa,结果显示,只有在 CO 转化率低时,气态烃碳同位素倒

转/反序。Taran 等^[4]认为,其他过程(如,2 个或 2 个以上端元的简单混合)或其他温—压条件下的碳还原可能是同位素倒转的原因。

表 1 封闭体系费—托合成及干酪根热解气体成分与碳同位素组成^[2]

样品	温度 (℃)	时间 (h)	产率(mL/g)					碳同位素值(‰)		
			C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₁	C ₂	C ₃
NaHCO ₃ + H ₂	390	8	71.18	3.35	2.06	1.04	0.24	-45.79	-30.45	-28.66
		20	147.85	11.99	6.496	2.88	0.87	-42.07	-32.48	-27.72
		32	108.22	6.07	5.926	3.14	0.63	-37.24	-33.01	-31.07
		56	114.82	7.41	3.89	1.69	0.66	-30.79	-24.69	-23.04
I 型干酪根	390	8	24.27	11.88	7.87	3.65	1.30	-46.26	-36.72	-35.36
		20	31.45	14.50	11.69	6.71	2.41	-45.61	-37.05	-35.63
		56	47.02	23.74	18.53	9.58	3.20	-45.44	-37.73	-35.99
		72	53.79	25.09	18.92	9.38	3.02	-45.51	-37.59	-36.14
Ⅲ型干酪根	390	8	15.45	4.40	2.32	0.74	0.17	-34.63	-28.83	-28.08
		68	19.66	7.79	1.25	0.31	0.06	—	—	—

国内外已开展了一些水热体系费—托合成实验,主要目的是探讨生命起源和非生物气成因。因水热体系气体产物较低,一般在 μL/kg 级,为避免污染通常用¹³C 标记的 NaHCO₃ 进行实验,因而报道的产物组成较多,碳同位素数据很少。最近,季福武等^[5]报道了水热条件下合成了烃气;McCollom

和 Seewald^[9]报道了水热条件下合成了烃气的组成与碳同位素特征(表 2)。水热体系费—托合成实验不但证实了 McCollom 和 Seewald^[9]的结果,而且烃气氢同位素随碳数的变化具 δD_{C₁} > δD_{C₂} < δD_{C₃} 的规律^[6]。McCollom 和 Seewald^[9]的数据显示,气态烃碳同位素随碳数增加而变重,碳同位素为正序。

表 2 水热体系烃气成分与碳同位素组成

实验条件	时间	产率/碳同位素	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	文献来源
300℃, 30 MPa	76 d	含量(μmol/kg)	74	2.1	1.6	0.71	0.2	季福武等 ^[5]
250℃, 32.5 MPa	44 h	含量(mmol/kg)	10.1	3.1	1.1	0.64	0.25	McCollom 和 Seewald ^[9]
		δ ¹³ C(‰)	−49.0	−44.5	−44.6			
	86 h	含量(mmol/kg)	10.9	3.3	1.2	0.64	0.26	
		δ ¹³ C(‰)	−50.3	−44.4	−47.1	−43.8	−49.3	

根据现有的实验结果,非生物气碳同位素是否反序与实验条件(温度、压力、时间)密切相关。封闭体系实验观察到反序现象,开放体系实验也有正序的结果;水热体系发现过碳同位素正序,封闭干体系也观察到碳同位素反序。因而,碳同位素反序与否和实验体系无关,如 Taran 等^[4]的实验,转化率(受温度、压力、时间的制约)很可能是重要的控制因素。目前的实验数据显示,只有在转化率较低的情况下,天然气碳同位素才可能反序。

费—托合成实验是个烃链增长反应,产物随链长呈指数下降,特别是乙烷含量明显低于甲烷和丙烷,即满足所谓的 ASF(Anderson-Shultz-Flory)分布。根据表 1 和表 2 数据,干燥封闭体系费—托合成烃气满足 ASF 分布(图 1a);干酪根热解天然气不满足 ASF 分布(图 1b);水热体系费—托合成天

然气既有满足 ASF 分布的也有不满足 ASF 分布的(图 1c);有趣的是火成岩脱气实验的烃气数据^[10]符合 ASF 分布(图 1d)。不符合 ASF 分布很可能与二次反应有关。混合与后期变化是否形成类似的 ASF 分布,目前还没有相关报道,需要进一步验证。

1.2 已知的非生物气特征

报道较多的非生物气主要是大洋水热体系(如洋中脊)和前寒武地盾(如南非 Mponeng)。前寒武地盾的非生物气中,南非 Driefontein Kloof、Mponeng 有生物气混入,加拿大前寒武地盾的非生物气具有一定的代表性(图 2)。根据 Sherwood *et al.*, Sherwood-Lollar *et al.*^[11-13]数据,具有如下特点:①烃气中甲烷碳同位素最重,在 -32‰~-36‰(PDB,下同)之间,乙烷碳同位素最轻,在 -36‰~-39‰之间,C₂⁺ 烃气具有随碳数增加变重的总体

趋势;②烃气的氢同位素为正序,即随烃气碳数增加而变重;甲烷氢同位素较轻,多在一300‰~一450‰

(SMOW,下同)之间;③气中含有较高的 N₂ (一般在 20%以上),H₂ 和 CO₂ 含量低,均在 1%以下。

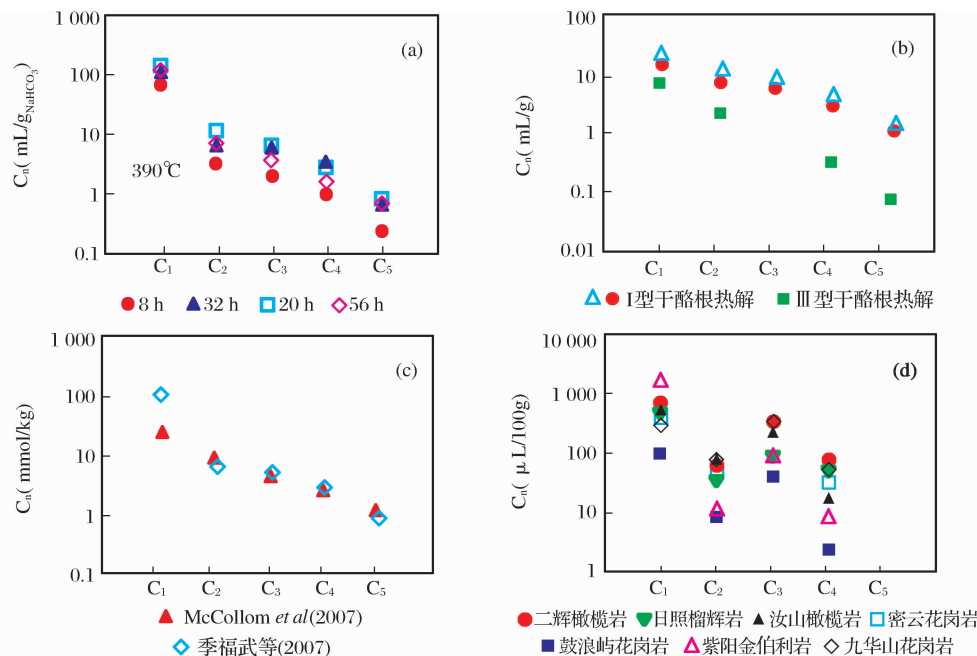


图 1 天然气组成分布特征

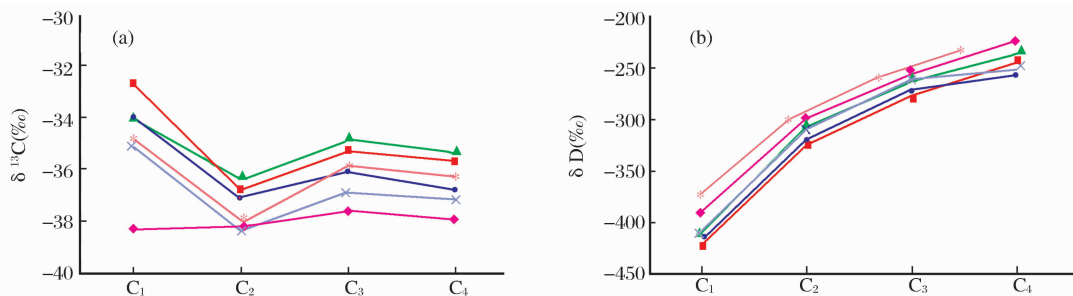


图 2 加拿大前寒武地盾的非生物气碳(a)、氢(b)同位素分布(据 Sherwood-Lollar B et al., 2006, KC8558 孔资料)

大洋水热体系非生物气主要与蛇绿岩和/或玄武岩的水一岩相互作用过程中的费一托反应有关,如大西洋洋中脊(Mid-Atlantic Ridge),东太平洋洋隆(East Pacific Rise)等。其中,对位于大西洋洋中脊附近的 Lost City 热水脉流体研究较为详细。据 Proskurowski 和 McCollom 等^[14-15]的数据, Lost City 水热脉流体中,气体组成及同位素的特点(图 3)是:①甲烷同系物中,甲烷碳同位素最重,在一9.4‰~一13.6‰之间,C₁—C₂碳同位素明显反序;C₂—C₄碳同位素为部分反序。②甲烷氢同位素重,在一119‰~一147‰之间,C₂—C₃氢同位素总体表现为反序趋势;部分为正序。③气体化学组成上,C₂+ 烃气很少,非烃气体含量变化较大,H₂/CH₄值为 1~15,而大西洋洋中脊其他蛇绿岩区的 H₂/CH₄值多在 1.0 附近,CO₂/CH₄值约为 5.7~6.5;

CO 含量很高,一般是甲烷的 5 000 倍以上。

陆内水热体系,即地热系统,主要以温泉为代表,其气体组成与同位素反映了深部气体特征以及在地壳运移过程中水一岩相互作用的结果。在运移及水一岩相互作用过程中有机质是否参与,取决于流体经过地层的岩性。据杜建国、钱丽萍等^[16-17]报道,五大连池火山区泉水气体或水溶气的组分以非烃气体占绝对优势,甲烷在气体组分中不足 1%,未有其他烃气的报道。CO₂的碳同位素为一5‰~一17‰,氢同位素 R/Ra=1.1~3.3。钱丽萍等^[17]报道的桦林沸泉水溶气中甲烷含量为 14.82%,CO₂含量为 81.47%,这是已报道的五大连池火山区泉水气体中甲烷含量最高的。假设甲烷是来自地幔和运移过程中由幔源 CO₂还原形成的。以此估计,最高 15.4%的幔源 CO₂转化为 CH₄。

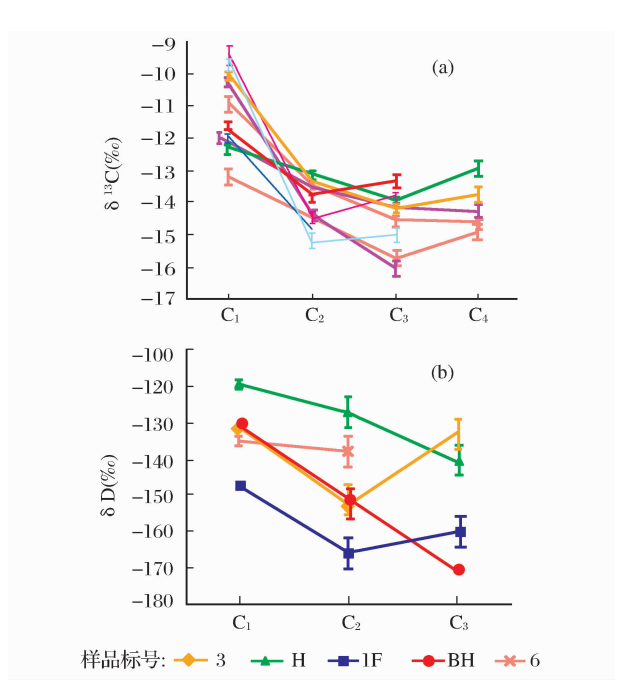


图3 Lost City 热水脉烃气碳和氢同位素随碳数的变化特征(据 Proskurowski G *et al.*, 2008)

1.3 火成岩气和火山气

杜乐天^[18]以索科洛夫的著作为主线对国外天然气地球科学研究成果进行了介绍与分析。其中,综述了火成岩气、火山气等。据杜乐天^[18]的数据,若以 $\text{CH}_4/(\text{CO}_2 + \text{CH}_4) \times 100\%$ 表示二者的相对含量(包括 CO),甲烷相对含量,则在 $0.1\% \sim 3.5\%$ 之间;火成岩中的气体,甲烷相对含量为 $1.0\% \sim 30.0\%$ 。刘刚等^[19]采用分步加热法和色谱-质谱联用的方法提取分析了大麻坪碱性玄武岩内黑色辉石岩和尖晶石二辉橄榄岩包体中 CO_2 、CO 和 CH_4 的碳同位素组成, 600°C 以下 CO_2 碳同位素值大约为 -26% ,推测可能存在有机污染。张铭杰等^[20]对不同地幔源区上地幔原始流体组成的研究,气体中的甲烷相对含量不到 2% ,再循环地壳交代流体中,甲烷相对含量小于 6.5% 。岩浆中气体成分和岩浆温度密切相关,对堪察加火山气体测量结果表明,在高温熔浆中以 H_2 为主,而 CO_2 含量很少,到了 400°C 以下的低温熔浆中 CO_2 含量急速上升,最高达 85% ,而 H_2 含量大大减少^[18]。这反映了幔源气体上升过程中气体组分的转化。地幔流体在向上运移过程中,原来的氧化—还原平衡被打破,氧化反应占具优势。 CO_2 含量上升,很可能是烃类气体氧化而成;而 H_2 被转化成 H_2O 。换言之,虽然许多幔源气中 CH_4 、CO 和 H_2 含量都高并含有较重的烃类,高压会抑制烃类化合物的热分解, CH_4 是稳定的。但是,地幔流体在

向上运移过程中,随着温度、压力的降低,烃类气体很可能转化为 CO_2 ,使得 CO_2 含量上升; H_2 变成 H_2O ,其含量降低。这可能是火成岩脱气及火山气中甲烷含量较低、 CO_2 含量较高的原因。

2 松辽盆地的深层天然气与典型非生物气的比较

松辽盆地深层天然气,甲烷碳同位素重,部分样品的气态烃碳同位素显示为反序。 CO_2 碳同位素较重,在 $-16.5\% \sim -5.1\%$ 之间;氮同位素比值 $R/R_a = 0.58 \sim 2.50$ ^[21]。对徐家围子 178 个层段统计, $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2$ 的占 58.4% ; $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2$ 的占 41.6% 。烃气碳同位素反序相对多一些。根据不同特征,不同学者对松辽盆地的深层天然气成因有不同认识。这里,根据公开发表的数据和我们的实验结果,对松辽盆地的深层天然气与典型非生物气进行比较。

2.1 天然气组成的比较

松辽盆地的深层天然气中, CO_2 含量变化很大。据文献^[22-23]报道,具有同位素反序特征的天然气中 CO_2 含量一般 $< 10\%$, $\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3)$ 值多在 $40 \sim 100$ 间。对松辽盆地的深层烃气组成^[22-23]与干酪根热解、费—托合成实验(表 1)及加拿大地盾(Kidd Creek)非生物气^[24]的比较见图 4。图 4 显示,松辽盆地的深层气与热成因气相近(图 4a),而非生物

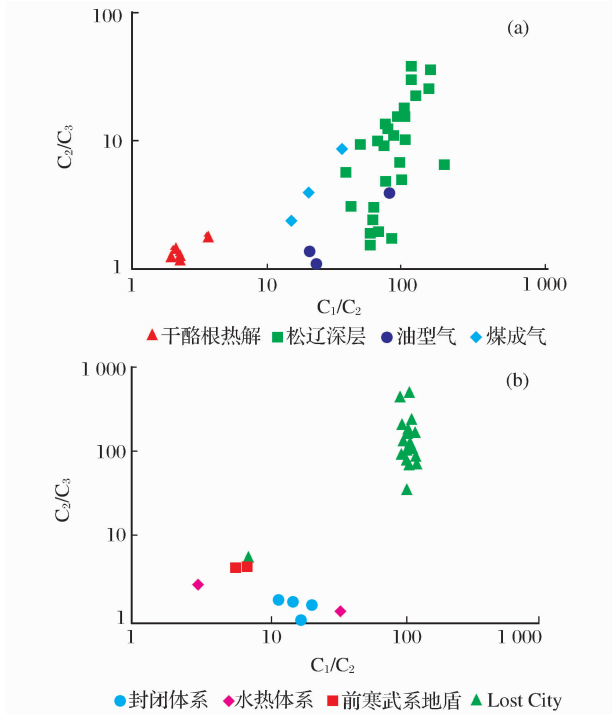


图4 松辽盆地烃气组成与热解气(a)及与费—托合成实验和典型非生物气(b)的比较

气在烃气组成上具有不同的变化规律(图 4b),有向大洋水热体系非生物气^[14]过渡的趋势。

2.2 天然气碳—氢同位素特征

松辽盆地的深层天然气碳同位素变化有正序和反序 2 个系列,氢同位素均为正序。图 5 显示了碳—氢同位素随碳数的变化规律(数据源自文献^[14,23-24])。可见,正序和反序 2 个系列碳—氢同位素范围相近,与大洋水热体系(Lost City)非生物气同位素范围相当,而与加拿大地盾(Kidd Creek)的同位素差别较大。就同位素变化样式而言,松辽盆地的深层天然气同位素变化与大洋水热体系(Lost City)和加拿大地盾(Kidd Creek)非生物气同位素变化都不同,表现在松辽盆地的深层天然气碳同位素为反序,氢同位素为正序^[23];加拿大地盾非生物气碳同位素仅 $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2$, C_2+ 的碳同位素为正序趋势^[24];而大洋水热体系(Lost City)非生物气碳、氢同位素均为反序^[14],展示出不同的变化趋势。

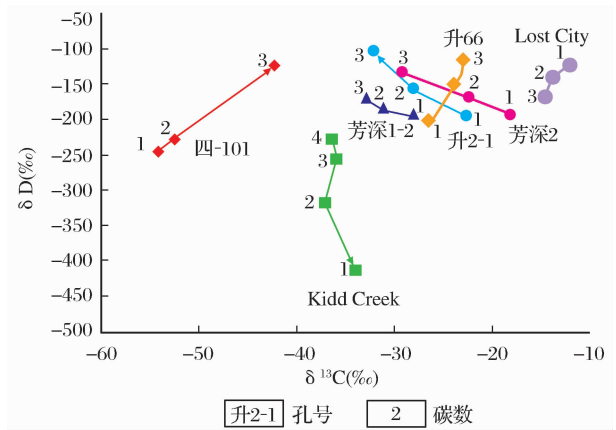


图 5 天然气碳—氢同位素随碳数的变化

2.3 碳—氢同位素分馏

根据报道资料^[3,4,6,9,14,21,23],我们统计了不同自然环境和实验条件下 CO/CO_2 与甲烷的碳同位素分馏(图 6)。平均而言,自然环境中 CO_2 与甲烷的碳同位素分馏值为 $15\text{‰} \sim 25\text{‰}$;实验条件下, CO/CO_2 与甲烷的碳同位素分馏值变化较大,在 $20\text{‰} \sim 40\text{‰}$ 之间,与转化率有关^[4,6],转化率越低碳同位素分馏越大。值得注意的是,松辽盆地的深层天然气中,甲烷碳同位素变化有限,似乎与 CO_2 碳同位素无关(图 6)。如果用 CO_2 转化率来解释,则意味着幔源 CO_2 合成甲烷的转化率较低,并有有机成因 CO_2 的补充,暗示二者之间有着复杂的关系。

非生物气形成过程中,氢同位素也发生分馏。水热体系^[6]和开放体系^[4]实验提供少量数据(图 7)。图 7 显示,非生物甲烷在合成过程中碳—氢同位素均发

生分馏,且碳同位素分馏值随转化率增加而增加;氢同位素分馏值随转化率增加而降低。综合上述的讨论,估计甲烷碳同位素分馏值在 $20\text{‰} \sim 25\text{‰}$ 之间比较合适;氢同位素分馏值早期为 170‰ 、晚期为 80‰ 。凝析油可参考的碳、氢同位素分馏值分别为 20‰ 和 180‰ 。封闭干体系费—托合成实验(表 1)显示,甲烷碳同位素值有随 C_1/C_2 值的降低而增加的趋势,意味着碳同位素分馏值在减小,很可能与高转化率及聚合作用^[23-24]有关。

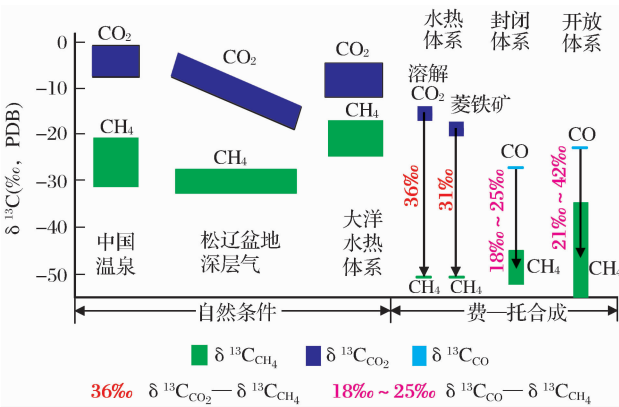


图 6 不同环境下的碳同位素分馏

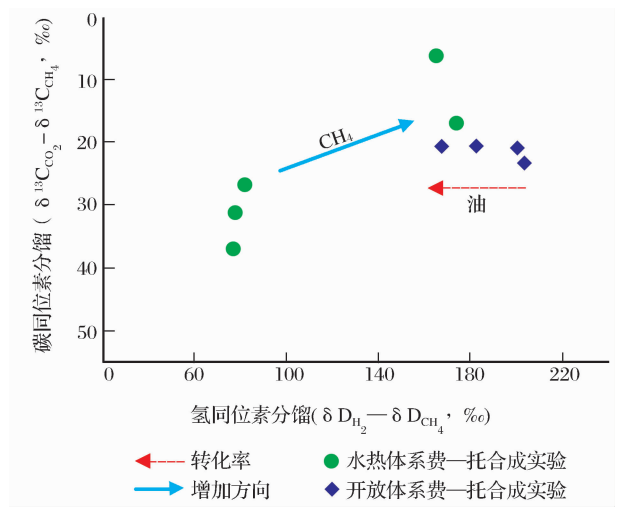


图 7 实验条件下的碳—氢同位素分馏

3 总结与思考

虽然非生物成因油气的提出与研究已经有几十年的历史,但无论是模拟实验还是地质实例的研究依然薄弱,仍有一些关键问题有待解决;有些现象看似相互矛盾,尚不能容易地识别是否为非生物气。

近几年来,特别是近 2 年来,国内外出版的非生物气的实验与研究明显增加,有利于查明和认识非生物气特征及判据。然而,不得不承认,目前的模拟实验因实验条件的不同,实验结果差别较大。根据

前文分析,目前还没有哪项实验与已知的非生物气苗或气藏在化学组成、同位素特征上接近一致,需要进一步优化实验条件,如温度、压力、水、转化率等控制因素。当前的实验中,对烃气氢同位素分析还不多,氢同位素能够提供新的约束和信息,值得进一步加强。此外,不同成因的天然气因其形成机理不同,不但其碳—氢同位素组成上有差异,其化学成分及其比例很可能也有差异。ASF 分布可能有助于识别非生物气^[2],但有的费—托合成实验并不符合 ASF 分布。换句话说,ASF 分布能否作为非生物成因气判识指标,仍有待于进一步检验。

有证据表明,在地幔内部的高温高压下,烃分子(主要是甲烷)已经达到热力学平衡状态,是稳定的。然而,在其向地壳运移过程以及在储层条件下,组分及同位素是否会发生变化以及如何变化尚缺乏理论和实验研究。这很可能成为幔源气能否成藏的关键因素,值得进一步探讨。

松辽盆地深层气的成因目前依然存在不同认识,与已知非生物气苗/藏无论在气体成分还是同位素组成上均有较大差别,无法直接进行类比。已知非生物气苗和水热体系费—托合成碳同位素资料显示,非生物成因气甲烷、乙烷碳同位素是反序的,乙烷、丙烷碳同位素多为正序。松辽盆地深层气尚缺乏公认的非生物成因气端元的组分相对含量和碳同位素数据。这给无机气对松辽盆地深层天然气影响的评价带来很大困难。一方面反映松辽盆地深层气成因的复杂性;另一方面已知非生物气苗/藏有可能发生过尚没意识到的次生变化。需要从两个方面着手加以研究。

对于松辽盆地深层气而言,不同学者根据不同的地球化学指标,得出不同的认识,为综合研究和全面认识其成因提供了理论基础、素材和新的视角。天然气地球化学和稀有气体地球化学的综合研究,可能是深入理解松辽盆地深层气成因的有效途径之一。目前的稀有气体数据还不够丰富,应予以重视。根据 CO₂ 和稀有气体同位素,松辽盆地深层气中有幔源 CO₂ 和幔源氦的贡献。从现有资料看,只有在 CO₂ 转化率较低情况下,幔源烃气才能保持同位素反序(负碳系列碳同位素),幔源气应有较高比例的 CO₂。中国东部油气区 CO₂ 和 He 同位素统计资料表明,高浓度 CO₂ (>70%) 部分³He/⁴He 值较高、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 较集中(−8‰~+2‰)为非生物来源;天然气中 CO₂ 的中低浓度部分(<30%)包括了非生物的和生物来源的 2 种类型,非生物来源是主导因

素^[25]。目前,没有证据证明高 CO₂ 转化率下烃气碳同位素也是负碳系列,选择端元样品进行天然气混合实验或数字模拟时,可考虑稀有气体和/或 CO₂ 含量的约束。松辽盆地深层具有负碳系列的天然气,甲烷碳同位素值多大于−25‰。无机 CO₂ 合成甲烷,CO₂—CH₄ 的碳同位素分馏估计在 20‰~25‰之间。从碳同位素分馏的角度讲,合成甲烷的 CO₂ 碳同位素应在 0~−5‰之间。松辽盆地深层,有 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值>−2‰的报道^[26],比幔源 CO₂ 碳同位素(−6‰±2‰)还重,似乎应有石炭系海相碳酸盐岩($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ = 0‰ 左右)的贡献。气“指纹”混合比计算结果显示,松辽盆地昌德气藏天然气有石炭—二叠系的贡献^[27-28];而石炭—二叠系的浅变质板岩热解实验并没发现碳同位素反序现象^[29]。碳同位素反序究竟是烃气来源还是后期变化造成的?在松辽盆地天然气资源中,非生物气和深层气占 50%以上^[30]。深层天然气处于深部热力学平衡体系储层中的天然气化学组成不仅受初始物质来源的制约,而且与热力学平衡体系本身的演化密切相关;气体组分构成的复杂耦合关系受该体系温度、压力、氧逸度和储层矿物组合物特征等因素的制约,并最终决定气藏的化学组成特征^[31]。当前,我国天然气热力学平衡体系和储层天然气后期变化的研究还比较薄弱。

近年来,我国学者从不同角度就非生物气和松辽盆地深层气已经开展了很多卓有成效的研究。加强学科交叉与综合研究或许会获得新的甚至统一的认识。

致谢:实验过程中得到许安教授的大力帮助,在此深表谢意。

参考文献:

- [1] 戴金星,石昕,卫延召. 无机成因油气论和无机成因的气田(藏)概略[J]. 石油学报,2001,22(6):5-10.
- [2] 陶伟. 非生物成因气与松辽盆地深层气——实验、动力学与应用研究[D]. 广州:中国科学院广州地球化学研究所,2008.
- [3] 胡桂兴,欧阳自远,王先彬,等. 原始太阳星云条件下 Fischer-Tropsch 反应中的碳同位素分馏[J]. 中国科学:D 辑,1997,27(5):395-400.
- [4] Taran Y A, Kliger G A, Sevastianov V S. Carbon isotope effects in the open-system Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,2007,71:4474-4487.
- [5] 季福武,周怀阳,杨群慧. 热液条件下 CO₂ 和 H₂ 反应合成丁烷和戊烷[J]. 地球化学,2007,36(2):171-175.
- [6] Fu Q, Sherwood Lollar B, Horita J, *et al.* Abiotic formation of hydrocarbons under hydrothermal conditions: Constraints

- from chemical and isotope data[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71:1982-1998.
- [7] Foustoukos D I, Scyfried W E. Hydrocarbons in hydromthermal vent fluids; The role of chromium-bearing catalysts[J]. *Science*, 2004, 304(5673): 1002-1005.
- [8] Horita J, Berndt M E. Abiogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions[J]. *Science*, 1999, 285(5430): 1055-1057.
- [9] McCollom T M, Seewald J S. Carbon isotope composition of organic compounds produced by abiotic synthesis under hydrothermal conditions[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 243: 74-84.
- [10] 杜乐天, 陈安福, 王驹, 等. 地球的排氢作用[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 1995, (3): 193-195.
- [11] Sherwood B, Fritz P, Frapet S K, *et al.* Methane occurrences in the Canadian Shield[J]. *Chemical Geology*, 1988, 71: 223-236.
- [12] Sherwood Lollar B, Westgate T D, Ward J A, *et al.* Abiogenic formation of gaseous alkanes in the Earth's crust as a minor source of global hydrocarbon reservoirs[J]. *Nature*, 2002, 416: 522-524.
- [13] Sherwood Lollar B, Lacrampe-Couloume G, Slater G F, *et al.* Unravelling abiogenic and biogenic sources of methane in the Earth's deep subsurface[J]. *Chemical Geology*, 2006, 226: 328-339.
- [14] Proskurowski G, Lilley M D, Seewald J S, *et al.* Abiogenic hydrocarbon production at lost city hydrothermal field[J]. *Science*, 2008, 319: 604-607.
- [15] McCollom T M, Seewald J S. Abiotic synthesis of organic compounds in deep-sea hydrothermal environments [J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(2): 382-401.
- [16] 杜建国, 李圣强, 刘连柱, 等. 五大连池火山区气体地球化学特征[J]. *地球化学*, 1999, 28(2): 171-176.
- [17] 钱丽萍, 王旭. 五大连池地区泉水气体地球化学特征[J]. *人民长江*, 2007, 38(17): 188-191.
- [18] 杜乐天. 国外天然气地球科学研究成果介绍与分析——以索科洛夫的著作为主线[J]. *天然气地球科学*, 2007, 18(1): 1-17.
- [19] 刘刚, 王先彬, 文启彬. 张家口大麻坪碱性玄武岩内深源岩体流体的碳同位素组成[J]. *科学通报*, 1998, 43(19): 2908-2101.
- [20] 张铭杰, 王先彬, 胡沛青, 等. 地幔流体化学组成与成烃[J]. *天然气地球科学*, 2006, 17(1): 31-35.
- [21] 戴金星, 邹才能, 张水昌, 等. 无机成因和有机成因烷烃气的鉴别[J]. *中国科学: D 辑, 地球科学*, 2008, 38(11): 1329-1341.
- [23] Wang Xianbin, Guo Zhanqian, Tuo Jincui, *et al.* Abiogenic hydrocarbons in commercial gases from the Songliao Basin, China[J]. *Science in China: Series D*, 2009, 52(2): 213-226.
- [23] 倪云燕, 戴金星, 周庆华, 等. 徐家围子断陷无机成因气证据及其份额估算[J]. *石油勘探与开发*, 2009, 36(1): 35-45.
- [24] Sherwood Lollar B, Lacrampe-Couloume G, Voglesonger K, *et al.* Isotopic signatures of CH₄ and higher hydrocarbon gases from Precambrian Shield sites: A model for abiogenic polymerization of hydrocarbons[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72: 4778-4795.
- [25] 徐永昌, 沈平, 刘文汇, 等. 东部油气区天然气中慢源挥发份的地球化学——幔源挥发份中的氦-氩及碳化合物[J]. *中国科学: D 辑*, 1996, 26(2): 187-172.
- [26] 霍秋立, 付丽, 王雪. 松辽盆地北部 CO₂ 及 He 气成因与分布[J]. *大庆石油地质与开发*, 2004, 23(4): 1-5.
- [27] 李景坤, 刘伟, 宋兰斌, 等. 天然气混合比例研究新方法及其应用[J]. *天然气工业*, 2005, 25(3): 14-18.
- [28] 付丽, 霍秋立, 张居和, 等. 徐家围子断陷深层混源天然气源岩贡献率计算方法[J]. *大庆石油学院学报*, 2007, 31(6): 4-9.
- [29] 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.
- [30] 王先彬, 妥进才, 周世新, 等. 论天然气形成机制与相关地球科学问题[J]. *天然气地球科学*, 2006, 17(1): 7-13.
- [31] 王先彬, 妥进才, 李振西, 等. 天然气成因理论探索——拓宽领域、寻找新资源[J]. *天然气地球科学*, 2003, 14(1): 30-34.

Abiogenic Gas and the Deep Gas in the Songliao Basin: An Overview and Consideration

ZOU Yan-rong¹, WEI Zhi-fu^{1,2}, CAI Yu-lan¹, TAO Wei³, LIU Jin-zhong¹

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, CAS, Guangzhou 510640, China;

2. Graduate School of Chinese Academy Sciences, Beijing 100039, China;

3. South China Sea Branch, State Oceanic Administration, Guangzhou 510300, China)

Abstract: The characteristics and the research advances of the chemical components and carbon-hydrogen isotope compositions of known abiogenic gas seepages and the deep gas in the Songliao basin are reviewed, combined with our Feisch-Tropsch synthesis in a close-system. The abiogenic gas and the deep gas in the Songliao basin are reexamined in this paper. Attentions should be drawn to the chemical components and the experimental condition. It is suggested that the thermodynamics, thermodynamic equilibrium, post-genetic processes be focused on in the future. Moreover, an integrated study on the deep gas in the Songliao basin needs to be performed to investigate the origin of the deep gas.

Key words: Abiogenic gas; Natural gas; Feisch-Tropsch synthesis; Songliao basin; Deep gas.