

甲烷及其同系物 ^{13}C 值反序排列特征的 数值模拟与非生物成因天然气藏探讨

李春园 王先彬 夏新宇

(中国科学院兰州地质研究所气体地球化学国家重点实验室 兰州 730000)

摘要 本文采用数值模拟的方法对天然气中甲烷及其同系物的 ^{13}C 排序特征进行了研究,结果表明:两种具正序分布特征的生物成因天然气混合后可产生具反序分布特征的天然气。相应地,两种具反序分布特征的非生物成因天然气混合后也可产生具正序分布特征的天然气。对于前者而言,作为混合的两个端元天然气,它们必须具有不同的成因或来源,或它们是明显不同的演化阶段的产物。关于松辽盆地昌德气藏若干口天然气井甲、乙、丙、丁烷碳同位素排序特征的讨论表明,用两种生物成因天然气混合的观点很难解释这种反序排列。

关键词 甲烷及其同系物 ^{13}C 排序特征 数值模拟 松辽盆地 气藏成因
中图分类号 P593; P618.13 文献标识码 A

The Possibility and Explanation of Complete Reverse Isotopic Distribution of Light Hydrocarbons in Natural Gas

LI Chun-yuan WANG Xian-bin XIA Xin-yu

(Lanzhou Institute of Geology Chinese Academy of Sciences Lanzhou China 730000)

Abstract

Carbon isotope distribution among the C_1 to C_4 hydrocarbon is one of the most important criteria to identify the genesis of natural gas. Generally, biogenic natural gases possess a "normal distribution" in carbon isotopes of C_1 to C_4 hydrocarbons and abiogenic natural gases a "reversal distribution" in carbon isotopes of C_1 to C_4 hydrocarbons. Some scholars consider that "isotopic reversals" can result from the mixture of two kinds of biogenic natural gas with "normal distribution" in carbon isotope. However, previous numerical simulation did not confirm the viewpoint. By means of numerical simulation, the possibility of "isotopic reversals" in C_1 to C_4 hydrocarbons resulted from the mixture of two kinds of biogenic natural gas was discussed in this paper.

Computation in this article shows that a complete reverse carbon isotopic distribution

be produced by the mixture of two kinds of biogenic gas with a normal carbon isotopic distribution (i.e. ^{13}C methane < ^{13}C ethane < ^{13}C propane < ^{13}C n-butane). While a normal carbon isotopic distribution in natural gas can also be produced by two endmembers with reverse distributions. As for the first case, the two endmembers should be of different source, different formation, or of different evolutionary stage.

It is unreasonable to explain the isotopic reverse distribution of the gas samples from several wells of the Changde pool, Songliao Basin by the mixture model, because the isotopically higher endmember needed to form this real gas is not found in Songliao Basin. So a better explanation to the isotopic reversal in this gas pool is to consider it to be abiogenic.

Key words light hydrocarbons ^{13}C distribution numerical simulation Songliao Basin genesis of gas field

1 引言

天然气中甲烷及其同系物的碳同位素组成分布特征是判识生物成因与非生物成因天然气的重要地球化学指标。生物成因的天然气主要源于沉积物中分散有机质的分解,在复杂有机物分解形成小分子烃类气体的过程中,由于 ^{12}C - ^{12}C 键的键能低于 ^{12}C - ^{13}C 键,因此生物成因天然气中甲烷及其同系物的碳同位素组成具有随碳数的增大而变重的分布特征(正序分布),即 $^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} < ^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6} < ^{13}\text{C}_{\text{C}_3\text{H}_8} < ^{13}\text{C}_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$ 。这种分布特

征几乎存在于所有生物成因的天然气藏并被有机质热解成烃的模拟实验和理论推导所证实〔1-5〕。非生物成因天然气藏中的烃类气体主要是合成反应(如费托反应)的产物,在由甲烷聚合形成高分子烃类或一氧化碳加氢合成烃类的过程中,由于 ^{12}C - ^{13}C 键的键能低于 ^{12}C - ^{12}C 键,导致非生物成因天然气中甲烷及其同系物的碳同位素组成具有随碳数的增大而变轻的分布特征(反序分布),即

$^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} > ^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6} > ^{13}\text{C}_{\text{C}_3\text{H}_8} > ^{13}\text{C}_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$ 。同样地,这一分布特征已被模拟实验结

果所证实〔6,7〕,并在自然界中(如流体包裹体、陨石等)也可观察到〔8~10〕。

除了在上述流体包裹体、陨石等中观察到的甲烷及其同系物的碳同位素组成反序分布外,人们在天然气的研究中也观察到了甲烷及其同系物的碳同位素组成局部反序分布的现象,如 $^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} > ^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}$, $^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6} > ^{13}\text{C}_{\text{C}_3\text{H}_8}$, $^{13}\text{C}_{\text{C}_3\text{H}_8} > ^{13}\text{C}_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$ 等。这

种局部反序现象通常被解释为不同成因或来源的天然气的混合或细菌的选择性氧化〔11~15〕。近期在我国松辽盆地昌德气藏中发现了甲烷、乙烷、丙烷和丁烷碳同位素组成的完全反序排列,显示非生物成因甲烷及其同系物的碳同位素分布特征〔16〕。然而一些学者认为这种完全反序的分布特征可能是不同成因或来源生物成因天然气的混合所致,并不能视为非生物成因天然气的有力证据。基于此,本文拟以数值模拟的方法探讨不同成因或来源的生物成因天然气混合后导致天然气甲烷、乙烷、丙烷和丁烷碳同位素组成完全反序的可能性。

关于两种生物成因的天然气混合后能否造成混合天然气中甲、乙、丙、丁烷 ^{13}C 值完全反序排列的数值模拟,已有一定的研究积累, Jenden等〔17〕近期的模拟结果表明:两种生物成因的天然气混合后,可产生 $^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} > ^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}$,甚至

$^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6} > ^{13}\text{C}_{\text{C}_3\text{H}_8} > ^{13}\text{C}_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$ 的局部反序排列,然而,产生甲、乙、丙、丁烷四个

组分的完全反序非常不可能。但他们一未给出数学上的求证,二未给出系统的模拟结果,因此,对上述问题并未从根本上给出可靠的结论。

2.1 几点前提

由于本项数值模拟旨在考察两种生物成因的天然气混合后能否造成混合后的天然气中甲烷、乙烷、丙烷和丁烷碳同位素组成的完全反序,因此,不涉及两种生物成因的天然气混合成藏后,烃类组分以扩散、微渗漏等方式向上运移而产生的组分及同位素分馏效应的讨论;不涉及两种生物成因的天然气混合成藏后,烃类组分以任何方式(如被某些细菌的选择性氧化)与外界发生物质交换的讨论;要求进行混合的每一生物成因天然气均含有甲烷、乙烷、丙烷和丁烷;不考虑各模拟参数的分析误差。

2.2 公式推导

假定有X份A与Y份B两种生物成因的天然气。A中甲烷、乙烷、丙烷和丁烷浓度的百分数分别为 n_{1A} 、 n_{2A} 、 n_{3A} 和 n_{4A} ,它们的碳同位素组成分别为 $^{13}\text{C}_{1A}$ 、 $^{13}\text{C}_{2A}$ 、 $^{13}\text{C}_{3A}$ 和 $^{13}\text{C}_{4A}$ 。B中甲烷、乙烷、丙烷和丁烷浓度的百分数分别为 n_{1B} 、 n_{2B} 、 n_{3B} 和 n_{4B} ,它们的碳同位素组成分别为 $^{13}\text{C}_{1B}$ 、 $^{13}\text{C}_{2B}$ 、 $^{13}\text{C}_{3B}$ 和 $^{13}\text{C}_{4B}$ 。其中A和B中甲烷、乙烷、丙烷和丁烷浓度的百分数应遵循下列关系式:

$$n_{1A} + n_{2A} + n_{3A} + n_{4A} = 1 \quad (1)$$

$$n_{1B} + n_{2B} + n_{3B} + n_{4B} = 1 \quad (2)$$

即它们浓度的百分数之和小于或等于100%。

由于A和B均是生物成因的天然气,因此它们甲烷、乙烷、丙烷和丁烷的碳同位素组成应依次增重,即:

$$^{13}\text{C}_{1A} < ^{13}\text{C}_{2A} < ^{13}\text{C}_{3A} < ^{13}\text{C}_{4A} \quad (3)$$

$$^{13}\text{C}_{1B} < ^{13}\text{C}_{2B} < ^{13}\text{C}_{3B} < ^{13}\text{C}_{4B} \quad (4)$$

天然气中甲烷、乙烷、丙烷和丁烷的碳同位素组成通常以下式给出:

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{样}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{标}}} - 1 \right] \times 1000 \quad (5)$$

式中 ^{13}C 为样品的碳同位素组成, $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{样}}$ 为样品 ^{13}C 与 ^{12}C 的丰度比, $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{标}}$ 为标准样品 ^{13}C 与 ^{12}C 的丰度比。目前国际上通用的标准样品是美国南卡罗莱州白垩系皮狄组灰岩中的美洲拟箭石制备的 CO_2 样品(即PDB标准), 其 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值为 1123.72×10^{-5} 。本文下述讨论 $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{标}}$ 就采用PDB标准的值。

由式(5)可以得知, X份A与Y份B两种生物成因的天然气混合后某烃类组分的碳同位素组成应如下列关系式所示。

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{混}} = \left[\frac{(^{13}\text{C}_{\text{混}}/^{12}\text{C}_{\text{混}})}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{标}}} - 1 \right] \times 1000 \quad (6)$$

由式(6)可知, 要求出 $^{13}\text{C}_{\text{混}}$, 需求出X份A与Y份B两种生物成因的天然气混合后的 $^{13}\text{C}_{\text{混}}$ 和 $^{12}\text{C}_{\text{混}}$ 。

由式(5)可得

$$\frac{(\delta^{13}\text{C}/1000 + 1)(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{标}}}{(\delta^{13}\text{C}/1000 + 1)(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{标}} + 1} \quad (7)$$

由式(7)可知, 如果令1份样品某烃类组分 ^{13}C 的丰度为 $(\delta^{13}\text{C}/1000 + 1)(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{标}}$ 个单位, 则其 ^{12}C 的丰度就为1个单位。那么样品中 ^{13}C 和 ^{12}C 丰度的百分数分别

为 $\frac{(\delta^{13}\text{C}/1000 + 1)(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{标}}}{(\delta^{13}\text{C}/1000 + 1)(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{标}} + 1}$ 和 $\frac{1}{(\delta^{13}\text{C}/1000 + 1)(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{标}} + 1}$, 由此可知, X份某天然气样品中占百分数为n的某烃类组分, 其 ^{13}C 和 ^{12}C 的丰度分别为

$$[^{13}\text{C}] = \frac{n_x (\delta^{13}\text{C}/1000 + 1) (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{标}}}{(\delta^{13}\text{C}/1000 + 1) (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{标}} + 1} \quad (8)$$

$$[^{12}\text{C}] = \frac{n_x}{(\delta^{13}\text{C}/1000 + 1) (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{标}} + 1} \quad (9)$$

由式(8)和式(9), 我们依据简单的质量平衡原理可求出X份A和Y份B两种生物成因天然气混合后某一烃类组分的 $^{13}\text{C}_{\text{混}}$ ($[^{13}\text{C}_A] + [^{13}\text{C}_B]$) 和 $^{12}\text{C}_{\text{混}}$ ($[^{12}\text{C}_A]$)

+ [$^{12}\text{C}_\text{B}$]) , 进而依据式(6)计算出该烃类组分的 $^{13}\text{C}_\text{混}$ 。按上述步骤推导出的X份A

达式分别为

$$\delta^{13}\text{C}_1 = \left(\frac{xn_{1A}\Delta_{1A}\Delta_{1B}\delta_{\text{标}} + xn_{1A}\Delta_{1A} + yn_{1B}\Delta_{1A}\Delta_{1B}\delta_{\text{标}} + yn_{1B}\Delta_{1B}}{xn_{1A} + yn_{1B} + xn_{1A}\Delta_{1B}\delta_{\text{标}} + yn_{1B}\Delta_{1A}\delta_{\text{标}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (10)$$

$$\delta^{13}\text{C}_2 = \left(\frac{xn_{2A}\Delta_{2A}\Delta_{2B}\delta_{\text{标}} + xn_{2A}\Delta_{2A} + yn_{2B}\Delta_{2A}\Delta_{2B}\delta_{\text{标}} + yn_{2B}\Delta_{2B}}{xn_{2A} + yn_{2B} + xn_{2A}\Delta_{2B}\delta_{\text{标}} + yn_{2B}\Delta_{2A}\delta_{\text{标}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (11)$$

$$\delta^{13}\text{C}_3 = \left(\frac{xn_{3A}\Delta_{3A}\Delta_{3B}\delta_{\text{标}} + xn_{3A}\Delta_{3A} + yn_{3B}\Delta_{3A}\Delta_{3B}\delta_{\text{标}} + yn_{3B}\Delta_{3B}}{xn_{3A} + yn_{3B} + xn_{3A}\Delta_{3B}\delta_{\text{标}} + yn_{3B}\Delta_{3A}\delta_{\text{标}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (12)$$

$$\delta^{13}\text{C}_4 = \left(\frac{xn_{4A}\Delta_{4A}\Delta_{4B}\delta_{\text{标}} + xn_{4A}\Delta_{4A} + yn_{4B}\Delta_{4A}\Delta_{4B}\delta_{\text{标}} + yn_{4B}\Delta_{4B}}{xn_{4A} + yn_{4B} + xn_{4A}\Delta_{4B}\delta_{\text{标}} + yn_{4B}\Delta_{4A}\delta_{\text{标}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (13)$$

式中, $^{13}\text{C}_1$ 、 $^{13}\text{C}_2$ 、 $^{13}\text{C}_3$ 、 $^{13}\text{C}_4$ 分别为X份A与Y份B混合后甲烷、乙烷、丙烷、丁烷的碳同位素组成, $\delta = ^{13}\text{C}/1000 + 1$, $\delta_{\text{标}} = (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}} = 1123.72 \times 10^{-5}$

由式(10)-(13)可以看出, 混合后的某一烃类组分的碳同位素组成是A、B两种生物成因天然气混合的份数之比X/Y, 混合前该烃类组分所占的百分数 n_A 、 n_B 及其 $^{13}\text{C}_A$ 和 $^{13}\text{C}_B$ 的函数, 也就是说, 混合后某一烃类组分的碳同位素组成涉及5个变量, 因此混合后 $^{13}\text{C}_1 > ^{13}\text{C}_2 > ^{13}\text{C}_3 > ^{13}\text{C}_4$ 不等式的求证涉及17个变量, 由于组分浓度及其碳同位素组成仅有式(1)-(4)的限制, 它们彼此之间缺乏定量的函数关系, 混合后甲烷、乙烷、丙烷和丁烷碳同位素组成反序的数学求证十分困难。因此, 只能用归纳法进行数值模拟, 即在每一变量可能出现的数值范围内, 赋予其一定的值, 求出混合后甲烷、乙烷、丙烷和丁烷的 ^{13}C 值, 验证其是否可能出现完全反序的分布特征〔18, 19〕。

2.3 数值模拟

用于数值模拟的甲烷、乙烷、丙烷和丁烷的浓度及其碳同位素组成的取值范围详见表1。确定取值范围的主要参考的文献有〔18,19〕。取值范围确定后,采用随机归纳的方法进行编程。

3 模拟结果及讨论

部分数值模拟结果如表2所示，由表2可以看出，两种 ^{13}C 、 ^{13}C

$^{13}\text{C}_{\text{C}_3\text{H}_8}$ 和 $^{13}\text{C}_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$ 完全正序分布的天然气相混合后，完全可以导致混合后的天然气中甲烷、乙烷、丙烷和丁烷碳同位素组成完全反序排布(A-J，表2)。同样地，两种甲烷、乙烷、丙烷和丁烷碳同位素组成完全反序排布的天然气混合后，也可造成混合后的天然气中甲烷、乙烷、丙烷和丁烷碳同位素组成的完全正序排布(K-N，表2)。其关键在于一种天然气甲烷的 ^{13}C 值要较明显地

表1 天然气组分及同位素组成取值范围

Table 1 Employed numerical scale of ^{13}C and chemical compositions of C_1 to C_4 natural gases

混合端元	组分	碳同位素 / ‰,PDB			浓度 / %			混合比	
		范围	增量	个数	范围	增量	个数	范围	个数
A	甲烷	-105 ~ -10	0.2	476	99.9 ~ 50	0.5	101	1 ~ 10 ⁵	100
B	乙烷	-45 ~ -9	0.2	181	40 ~ 0.1	0.2	200	1 ~ 10 ⁵	10

表2 部分数值模拟结果

Table 2 Results of Numerical Simulation

样品号	碳同位素组成/‰, PDB				组分浓度/%				混合后的 $\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$, PDB				混合比例
	甲烷	乙烷	丙烷	丁烷	甲烷	乙烷	丙烷	丁烷	甲烷	乙烷	丙烷	丁烷	
A	-104	-99	-84		71.04	18.88	10.08		-65.0	-71.1	-80.8		A:B=1:1
B	-34	-20	-9		89.22	10.33	0.45						
C	-15	-14	-13	-12	95.22	4	0.58	0.2	-16.3	-18.0	-22.0	-22.3	C:D=8:1
D	-30	-28	-26	-25	71.04	12.88	10.58	6					
E	-45	-40	-39		71.04	18.88	10.08		-29.0	-35.5	-38.0		E:F=1:1
F	-17	-16	-15		95.22	4	0.58						
G	-28	-24	-21	-20	96.22	3	0.68	0.1	-29.8	-31.7	-33.2	-34.7	G:H=8:1
H	-50	-46	-38	-36	68.04	12.88	10.58	9					
I	-28	-24	-23	-20	97.39	2.45	0.14	0.02	-30.0	-31.9	-32.6	-33.6	I:J=8:1
J	-48	-44	-38	-36	85.52	12.88	2	0.9					
K	-28	-30	-32	-34	95.22	4	0.58	0.2	-26.6	-25.1	-19.5	-19.0	K:L=8:1
L	-12	-13	-14	-15	71.04	12.88	10.58	6					
M	-28	-30	-32	-34	95.22	4	0.68	0.1	-26.6	-25.1	-20.1	-17.2	M:N=8:1
N	-12	-13	-14	-15	71.04	12.88	10.58	6					

注：A—J是由正序排列混合为反序排列，K—N是由反序排列混合为正序排列

大于另一种天然气丁烷的 ^{13}C 值。举例来说，已知一种天然气中丁烷的 ^{13}C 值为 -30.0‰，如果它与一种比其具更重的 $^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 的天然气混合，并使混合后的天然气的

甲烷、乙烷、丙烷和丁烷的碳同位素组成具反序分布特征，那么另一种天然气中甲烷的 ^{13}C 值应较明显地大于 -30.0‰，或为 -28.0‰，或为 -26.0‰ 或更重，因为混合后的天然气中的丁烷的 ^{13}C 值的最小值为 -30.0‰，如要实现甲烷、乙烷、丙烷和丁烷碳同位素组成的完全反序，另一种天然气甲烷的 ^{13}C 值必须较明显地大于 -30.0‰。这意味着天然气中甲烷、乙烷、丙烷和丁烷的碳同位素组成的反序排列，如果是两种生物成因的天然气混合而造成的话，那末这两种生物成因的天然气必须具有不同的成因或来源，至少它们的演化程度有明显的差别。

两种甲、乙、丙、丁烷 ^{13}C 正序排布的天然气相混合，可产生甲、乙、丙、丁烷 ^{13}C 反序排布的天然气，而两种甲、乙、丙、丁烷反序排列的天然气混合后，也可产生甲、乙、丙、丁烷正序排列的天然气。这是否意味着天然气甲、乙、丙、丁烷的排序特征失去了成因指示意义，答案显然是否定的。然而，本项研究表明，如果要利用天然气甲、乙、丙、丁烷的排序特征判识天然气的成因，首先应排除多元混合的可能性或查明各混合端元的碳同位素组成特征。

讨

松辽盆地若干口甲、乙、丙、丁烷 ^{13}C 反序排列的天然气井的分析结果列于表3。以芳深2井为例,其甲、乙、丙烷的 ^{13}C 值分别为-16.7‰、-19.2‰和-24.3‰。用多元混合的观点很难解释这种反序排列,据本次模拟结果,如果芳深2井甲、乙、丙烷 ^{13}C 的反序排列是由两种生物成因天然气混合所造成。那末其中一个端元的生物成因天然气甲、乙、丙烷的 ^{13}C 最轻为-15‰(或-16.0‰), -14‰和-13‰,且这种类型的天然气在混合天然气中所占的比例约90%(表2, C、D)。-15‰、-14‰、-13‰的甲、乙、丙烷的碳同位素分布特征无法与有机质演化的任一个阶段相对应,也不能与松辽盆地两套主力产气层产出的天然气的甲、乙、丙烷的碳同位素分布特征相吻合。因此,以目前的研究程度,依据生物成因理论,不能给上述结果作出合理的解释。

表3 松辽盆地若干口井甲烷及其同系物的组分浓度及其 ^{13}C 值

Table 3 ^{13}C values and chemical compositions C_1 to C_4 in natural gases from Songliao Basin

样品	组 分 / %				碳同位素组成 / ‰ PDB			
	甲烷	乙烷	丙烷	丁烷	甲烷	乙烷	丙烷	丁烷
芳深1	91.82	1.38	0.17	0.03	-18.7	-22.4	-24.1	-28.2
芳深2	92.95	1.20	0.09	0.02	-16.7	-19.2	-24.3	
肇深1	95.03	2.35	0.35	0.12	-24.0	-28.8	-30.1	-31.3

综上所述,松辽盆地若干口天然气井中甲、乙、丙、丁烷 ^{13}C 的反序排列可能指示该气藏为非生物成因的天然气藏。

5 结论

本项研究表明:两种具 $^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} < ^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6} < ^{13}\text{C}_{\text{C}_3\text{H}_8} < ^{13}\text{C}_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$ 正序分布特征的生物成因天然气混合后可产生具 $^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} > ^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6} > ^{13}\text{C}_{\text{C}_3\text{H}_8} > ^{13}\text{C}_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$ 反序分布特征的天然气。相应地,两种具 $^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} > ^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6} > ^{13}\text{C}_{\text{C}_3\text{H}_8} > ^{13}\text{C}_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$ 反序分布特征的非生物成因天然气混合后也可产生具

$^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} < ^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6} < ^{13}\text{C}_{\text{C}_3\text{H}_8} < ^{13}\text{C}_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$ 正序分布特征的天然气。对于前者而言,作为混合的两个端元天然气,它们必须具有不同的成因或来源,或它们是明显不同的演化阶段的产物。松辽盆地若干口天然气井甲、乙、丙、丁烷碳同位素排序特征的讨论表明,用两种生物成因天然气的混合的观点很难解释这种反序排列。因为具-

15‰, -14‰, -13‰的甲、乙、丙烷 ^{13}C 值的生物成因天然气无法与有机质演化的任气, 因此, 松辽盆地若干口井的甲、乙、丙、丁烷的反序排列特征指示该气藏为非生物成因的天然气藏。

国家自然科学基金资助项目(基金编号: 492 33060)

第一作者简介 李春园 男 1964年出生 博士 研究员 地球化学

作者单位: 李春园 王先彬 夏新宇(中国科学院兰州地质研究所气体地球化学国家重点实验室 兰州 730000)

参考文献

- [1] Chung H M, Gormly J R, Squires R M, Origin of gaseous hydrocarbons in subsurface environments; theoretical considerations of carbon isotope distribution [J] . Chemical Geology, 1988, 71 97 ~ 103
- [2] McCarty H B, Felbeck G T, High temperature simulation of petroleum formation. Stable carbon isotope studies of gaseous hydrocarbons [J] . Organic Geochemistry, 1986, 9 183-192
- [3] James A T. Correlation of natural gas by use of carbon isotopic distribution between hydrocarbon components [J] . American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 1983, 67 1176 ~ 1191
- [4] Galimov E M. Sources and mechanisms of formation of gaseous hydrocarbons in sedimentary rocks [J] . Chemical Geology. 1988, 71 77 ~ 95
- [5] Clayton C. Carbon isotope fractionation during natural gas generation from kerogen [J] . Marine and Petroleum Geology. 1991, 8 232 ~ 240
- [6] Des Marais D J, Donchin J H, Nehring N L et al. Molecular carbon isotopic evidence for the origin of geothermal hydrocarbons [J] . Nature, 1981, 292 826 ~ 828
- [7] Chang S, Des Marais D J, Mack R, Prebiotic organic synthesis and the origin of life [A] . In : Schopf J W, ed, Earth's earliest biosphere, its origin and evolution [C] . Princeton, N J, Princeton University Press, 1983. 54 ~ 92
- [8] Galimov E M, Carbon isotopes in oil-gas geology [R] . U.S. Department of Commerce, National Technical Information Service, N75-27563, 1975, 395
- [9] Konnerup Madsen J, Kreulen R, Rose-Hansen J. Stable isotope characteristics of hydrocarbon gases in the alkaline Ilimaussaq complex, South Greenland [J] . Bulletin de Mineralogie, 1988, 111 567-576
- [10] Yuen G, Blair N, Des Marais D J, Chang S. Carbon isotope composition of low molecular weight hydrocarbons and monocarboxylic acids from Murchison meteorite [J] . Nature, 1984, 307 252 ~ 254
- [11] Fuex A N. The use of stable carbon isotopes in hydrocarbon exploration [J] . Journal of Geochemical Exploration, 1977, 7 155 ~ 188

- [12] Schoell M. Wasserstoff- and Kohlenstoff Isotope in organischen Substanzen,
- [13] Jenden P D , Kaplan I R. Origin of natural gas in the Sacramento basin, California [J] . American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 1989, 73 : 431 ~ 453
- [14] Des Marais D J, Stallard M L, Nehring N L , Truesdell A H. Carbon isotope geochemistry of hydrocarbons in the Cerro Prieto geothermal field, Baja California Norte, Mexico [J] . Chemical Geology, 1988, 71 : 159 ~ 167.
- [15] James A T, Burns B J. Microbial alteration of subsurface natural gas accumulations [J] . American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 1984, 68 : 957 ~ 960.
- [16] 郭占谦, 王先彬. 松辽盆地非生物成因气的探讨 [J] . 中国科学, 1994, 3 : 303 ~ 309.
- [17] Jenden P D, Hilton D R, Kaplan I R, Craig H. Abiogenic hydrocarbons and mantle helium in oil and gas fields [A] , In : David G H , et al , eds . The Future of Energy Gases [C] . 1994. 31 ~ 56.
- [18] 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, (2) : 1 ~ 40.
- [19] 徐永昌. 天然气成因理论及应用 [M] . 北京: 科学出版社, 1994. 84 ~ 101

收稿日期: 1998-11-12