

中国有机烷烃气碳同位素系列倒转的成因

戴金星, 夏新宇, 秦胜飞, 赵靖舟

(中国石油勘探开发研究院, 北京 100083)

摘要: 所谓烷烃气碳同位素系列是指依烷烃气分子中碳数顺序递增, $\delta^{13}\text{C}$ 值依次递增或递减。递增者称正碳同位素系列, 递减者叫负碳同位素系列。当烷烃气的 $\delta^{13}\text{C}$ 值不按正、负碳同位素系列规律, 排列出现混乱时, 谓之碳同位素系列倒转。致使倒转的原因有有机烷烃气和无机烷烃气的混合; 煤成气和油型气的混合; 同型不同源气或同源不同期气的混合和烷烃气中某一或某些组分被细菌氧化。倒转可由其中一种原因, 也可由两种或更多种原因所致。

关键词: 有机烷烃气; 碳同位素; 倒转; 次生气; 混合气; 中国

第一作者简介: 戴金星, 男, 67岁, 院士, 天然气地质和地球化学

中图分类号: TE112.113

文献标识码: A

研究烷烃气碳同位素系列及其倒转问题, 能对天然气的成因、原生性和其经受某种次生变化作出判断, 并可作为天然气运移途径和气源对比的一种间接方法。显然, 天然气成因, 是否原生或次生, 以及气源对比等问题的解决, 对天然气勘探是十分重要的。

1 涵义及其类型

所谓烷烃气碳同位素系列是指依烷烃气分子中碳数顺序递增, $\delta^{13}\text{C}$ 值依次递增或递减。我们把烷烃气分子依碳数顺序递增, $\delta^{13}\text{C}$ 值依次递增者称为正碳同位素系列; $\delta^{13}\text{C}$ 值依次递减者叫负碳同位素系列^[1~4]。

有机成因原生烷烃气的碳同位素系列是正碳同位素系列, 即: $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$, 不仅在中国含油气盆地中经常见到(表1), 而且在加拿大阿尔伯达盆地^[5]、美国 Vol Verde 盆地等^[6]也常见。无机成因原生烷烃气的碳同位素系列是负碳同位素系列, 即: $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$, 在含油气盆地中很少见, 近年来在中国松辽盆地昌德气藏^[7,8]、芳深九 CO_2 气藏等^[9]和东海盆地天外天构造1井^[10], 以及在俄罗斯 Khibiny 地块岩浆岩中^[11]已发现了负碳同位素系列的天然气(表2)。

当烷烃气的 $\delta^{13}\text{C}$ 值不按正、负碳同位素系列规律, 排列出现混乱时, 称为碳同位素系列倒转或

逆转。例如: $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$, $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$ 等。

2 倒转的成因

2.1 有机烷烃气和无机烷烃气相混合

有机烷烃气正碳同位素系列和无机烷烃气负碳同位素系列的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化方向正好相反(表2), 故当两者气混合时, 最容易产生碳同位素系列倒转。尽管有机烷烃气在自然界普遍存在, 但无机烷烃气在含油气盆地中可见率低, 因此, 此两类气混合造成的烷烃气碳同位素系列倒转则很少见。在松辽盆地升平气田升61和升66井发现由无机成因气和煤成气混合而形成碳同位素系列倒转, 例如升61井 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 -2.869% , $\delta^{13}\text{C}_2$ 值为 -2.480% , $\delta^{13}\text{C}_3$ 值为 -2.708% , $\delta^{13}\text{C}_4$ 值为 -2.742% 。

2.2 煤成气和油型气的混合

由于相应成熟度源岩形成的煤成气比油型气的气组分要“干”些, 同时相同或相近成熟度源岩形成的煤成气甲烷及其同系物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 比油型气对应组分的 $\delta^{13}\text{C}$ 值要重^[1](表3)。故当相同或相近成熟度源岩形成的煤成气和油型气混合后, 最易产生碳同位素系列倒转。如四川盆地二叠统是海相碳酸盐的油型气源岩, 上二叠统龙潭组煤系是煤成气源岩, 两者以东吴运动造成的古侵蚀面呈上、下直接接触, 故源岩成熟度相近(图1)。东吴期古侵蚀面为两种气源岩形成的气的相互运

表1 中国有机烷烃气正碳同位素系列

Table 1 Normal carbon isotope order of biogenic alkane gas in China

盆地	井号	层位	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}^*$			
			$\delta^{13}\text{C}_1$	$\delta^{13}\text{C}_2$	$\delta^{13}\text{C}_3$	$\delta^{13}\text{C}_4$
四川	角37	J_4^4	-4.313	-3.294	-3.022	-2.934
	中29	T_{3x}^2	-3.477	-2.476	-2.370	-2.352
	川93	T_{3x}^4	-3.499	-2.438	-2.162	-2.075
	卧13	T_{1j}^{51}	-3.313	-2.866	-2.590	-2.421
鄂尔多斯	塞34	T_{3y}^3	-4.946	-3.758	-3.365	-3.291
	任6	P_{1x}	-3.534	-2.638	-2.433	-2.323
	陕68	O_{1m}^5	-3.400	-2.350	-2.160	-
	洲1	O	-3.217	-2.520	-2.387	-2.312
塔里木	YH4	N_{1j}	-3.289	-2.468	-2.117	-2.116
	LN58-1	T	-3.592	-3.404	-3.198	-2.883
	塔中1	O	-4.272	-4.062	-3.426	-2.915
柴达木	中4	Q_{1+2}	-6.782	-4.652	-3.258	-
	涩21	Q_{1+2}	-6.490	-3.766	-2.357	-
	Y11-6	E_3^1	-4.204	-2.869	-2.631	-2.621
准噶尔	呼2	E_{2z}	-3.784	-2.296	-2.120	-2.117
	五5153	T_2^1	-3.389	-2.878	-2.825	-2.815
	二区7518	C	-4.505	-3.918	-3.163	-3.077
吐哈	温1	J_{2s}	-3.975	-2.673	-2.531	-2.480
	红台2	J_{2s}	-4.045	-2.472	-2.459	-2.430
	丘东3	J_{2x}	-3.955	-2.764	-2.612	-2.513
松辽	乾32-8	K_1g^3	-4.905	-3.677	-3.303	-3.216
	红35	K_1gn^3	-5.283	-3.685	-3.428	-3.109
	升81	K_1q^4	-3.534	-3.245	-3.191	-2.959
渤海湾	宁3	Ed^3	-5.293	-3.244	-2.911	-2.822
	文63	E_{2-3s}^1	-5.042	-3.971	-3.421	-3.019
	平4	E_{2-3s}^4	-5.138	-3.296	-2.994	-2.861
	文23	E_{2-3s}^4	-2.780	-2.431	-2.411	-2.390
	苏402	O	-3.773	-2.587	-2.409	-2.392
苏北	真98	E_{1d}	-4.446	-2.837	-2.734	-2.730
	东60	E_{1f}^2	-5.000	-4.297	-2.906	-2.891
琼东南	Ya13-1-2	E_3l	-3.560	-2.514	-2.423	-2.413
	Ya13-1-4	E_3l	-3.778	-2.596	-2.451	-2.448
莺歌海	DF1-1-2	N_{yth}	-3.320	-2.480	-2.470	-2.380
	DF15-1-1	N_{yth}	-3.464	-2.349	-2.025	-1.902
	LD20-1-1	N_{yth}	-3.204	-2.420	-2.134	-2.104
东海	P3	E_{2p}	-3.608	-2.744	-2.727	-2.726
	天1	E_{2h}	-3.558	-2.826	-2.672	-2.623
	LS36-1-1	$E_1^2m-E_3^1m$	-4.613	-2.931	-2.707	-2.693

* 为PDB标准

表2 中国及国外具有负碳同位素系列的无机成因烷烃气

Table 2 Carbon isotope order of abiogenic gas of in China and abroad

国家	盆地	井号	$\delta^{13}\text{C}_1/\text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}_2/\text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}_3/\text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}_4/\text{‰}$
中国	松辽	芳深1	-1.870	-2.240	-2.410	-2.820
		芳深2	-1.890	-1.900	-3.410	-
		芳深9	-2.711	-3.005	-3.005	-3.298
		升501	-2.726	-2.769	-2.890	-
		四深1	-2.800	-3.400	-3.410	-
	东海	天1	-1.700	-2.200	-2.900	-
俄罗斯	Khimbiny 地块		-0.320	-0.910	-1.620	-
美国	黄石公园泥火山		-2.150	-2.650	-	-

移混合提供了有利条件,所以在该侵蚀面上下由煤成气与油型气混合形成的气藏相当普遍(表4)。Fuex^[5]曾指出甲烷和乙烷的倒转十分罕见,但四川盆地南部气区由于煤成气和油型气的混合则普遍发生甲烷和乙烷的倒转。

在图2中,用端元A和端元B分别表示这两种类型的气。现假设A端元 $\delta^{13}\text{C}_1=-4.0\text{‰}$, $\delta^{13}\text{C}_2=-3.8\text{‰}$, $\text{C}_1\text{‰}=90\text{‰}$, $\text{C}_2\text{‰}=10\text{‰}$;B端元 $\delta^{13}\text{C}_1=-3.1\text{‰}$, $\delta^{13}\text{C}_2=-2.8\text{‰}$, $\text{C}_1\text{‰}=99.5\text{‰}$, $\text{C}_2\text{‰}=0.5\text{‰}$ 。当B和A以0.2:1到4:1的比例混合时,

表 3 相同或相近成熟度源岩形成的煤成气和油型气的甲烷及其同系物对应组分 $\delta^{13}\text{C}$ 值对比
Table 3 Comparison of $\delta^{13}\text{C}$ values of methane and its homologues components from humic and sapropelic sources having the same or similar maturity

盆地	井号	层位	气的类型	$R_o/\%$	$\delta^{13}\text{C}/\%$			
					$\delta^{13}\text{C}_1$	$\delta^{13}\text{C}_2$	$\delta^{13}\text{C}_3$	$\delta^{13}\text{C}_4$
鄂尔多斯	华 11- 32 色 1	J_{1Y}^9	油型气	平均 1.038	- 4.641	- 3.595	- 3.230	- 3.116
		P_{1s}	煤成气	1.040	- 3.204	- 2.558	- 2.422	- 2.314
鄂尔多斯	阳 8	T_{3Y}^{2-8}	油型气	1.080~ 1.100	- 4.737	- 3.720	- 3.309	- 3.168
琼东南	崖 13- 1- 2	E_3l	煤成气	1.090~ 1.100	- 3.560	- 2.514	- 2.423	- 2.413
四 川	角 2	J_1^1	油型气	平均 1.045	- 4.626	- 3.278	- 3.000	- 2.982
渤海湾	苏 401	O	煤成气	1.050±	- 3.650	- 2.560	- 2.370	-
鄂尔多斯	牛 1	O	油型气	1.900±	- 3.671	- 2.930	- 2.731	-
准噶尔	彩参 1	C_2b	煤成气	1.900±	- 2.990	- 2.276	-	-

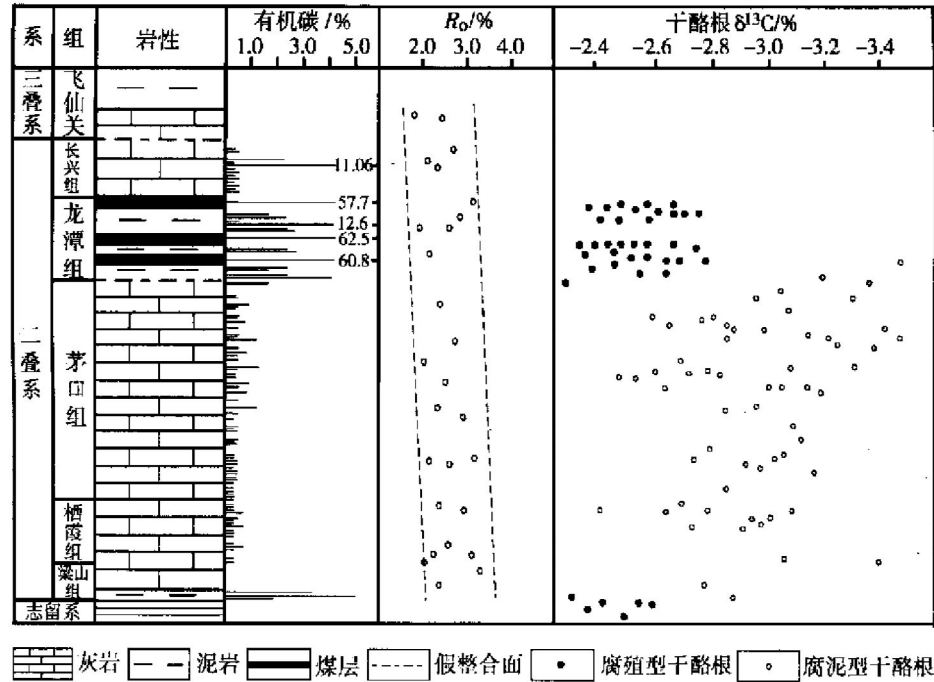


图 1 四川盆地南部气区上、下二叠统源岩地球化学剖面示意图

Fig. 1 Geochemical profile of later-early Permian source rocks in gas producing area in southern Sichuan basin

表 4 四川盆地南部气区二叠系烷烃气碳同位素系列倒转
Table 4 Reversed order of carbon isotope of alkane gas in the southern gas area in Sichuan basin

气田	井号	井深/m	产层	$\delta^{13}\text{C}/\%$		
				$\delta^{13}\text{C}_1$	$\delta^{13}\text{C}_2$	$\delta^{13}\text{C}_3$
自流井	自 3	2 143~ 2 153 2 342~ 2 352	P_1	- 3.318	- 3.542	- 3.053
白节滩	白 2	2 915.5~ 2 982	$\text{P}_{12}^3\text{A}-\text{B}$	- 3.221	- 3.347	- 2.985
付家庙	付 11	2 266~ 2 326.2	$\text{P}_{12}^3\text{A}-\text{B}$	- 3.252	- 3.367	- 3.029
老翁场	老 5	2 341~ 2 358	$\text{P}_{12}^3\text{A}-\text{B}$	- 3.318	- 3.399	- 2.985
纳溪	纳 6	2 300~ 2 337.2	$\text{P}_{12}^3\text{A}-\text{B}$	- 3.225	- 3.517	- 3.189
	纳 33	2 333.5~ 2 355.0	$\text{P}_{12}^3\text{A}-\text{B}$	- 3.295	- 3.538	- 3.169
	纳 17	2 051~ 2 052.3	P_{12}^3A	- 3.291	- 3.544	- 3.188
	纳 21	2 643~ 2 649	P_{12}^3A	- 3.209	- 3.614	- 3.194
丹凤场	丹 7	-	P_2	- 3.266	- 3.422	- 3.000
	丹 4	-	P_1	- 3.264	- 3.420	- 2.762
庙高寺	寺 23	2 851~ 2 852	P_2	- 3.272	- 3.517	- 2.834
	寺 47	3 052.7~ 3 085	P_{12}^3	- 3.142	- 3.557	- 3.164
合江	合 4	2 891~ 2 897.2	P_{13}^3	- 3.072	- 3.467	- 3.108

尽管混合气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 较重,但是 $\delta^{13}\text{C}_2$ 显示出明显的腐泥气特征值(−3.63%)。所以仅根据 $\delta^{13}\text{C}_2$ 很难区分气层中混源气的主要源岩^[4]。

当然,成熟度不同的源岩形成的煤成气和油型气混合,也可产生烷烃气碳同位素系列倒转。如鄂尔多斯盆地摆宴井油田摆10-8井的油层伴生气,主要气源是石炭、二叠系运移来的煤成气,同时也掺混部分上三叠统延长组生成的油型气。这两种不同成熟度源岩形成的煤成气和油型气的混合气^[12],出现碳同位素系列倒转,即 $\delta^{13}\text{C}_1$ 为−3.500%, $\delta^{13}\text{C}_2$ 为−2.526%, $\delta^{13}\text{C}_3$ 为−2.857%, $\delta^{13}\text{C}_4$ 为−2.916%。

在烷烃气碳同位素系列倒转中,由煤成气和油型气混合造成的倒转很普遍。在松辽、渤海湾、鄂尔多斯、四川和东海等盆地都可见到此现象。

2.3 “同型不同源”气或“同源不同期”气的混合

四川盆地川东地区中石炭统一些烷烃气的碳同位素系列倒转,是“同型不同源”气的两种油型气

混合形成的。如卧52井 $\delta^{13}\text{C}_1$ 为−3.213%, $\delta^{13}\text{C}_2$ 为−3.534%, $\delta^{13}\text{C}_3$ 为−3.048%,是由下伏志留系黑色页岩和上覆二叠系栖霞组深灰色灰岩及泥灰岩两种腐泥型源岩产生的油型气混合的结果^[13]。又如:四川盆地川东地区下寒武统黑色页岩和下志留统黑色页岩都是同型的腐泥型烃源岩。前者成熟度较高。当前者(设为端元C)和后者(端元A)以大约0.2:1到100:1的比例混合,甲、乙烷碳同位素组成也出现倒转(图2)。相18井和池18井中石炭统天然气的甲、乙烷碳同位素系列倒转可能由此因所致。相18井 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值−3.440%, $\delta^{13}\text{C}_2$ 值−3.768%, $\delta^{13}\text{C}_3$ 值−3.454%。池18井 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值−3.658%, $\delta^{13}\text{C}_2$ 值−4.036%和 $\delta^{13}\text{C}_3$ 值−3.714%^[14]。同源早期较低成熟度源岩形成的天然气散失一部分后的剩余气,与晚期较高成熟度同源源岩形成的天然气相掺合,也可导致烷烃气的碳同位素系列倒转^[5]。

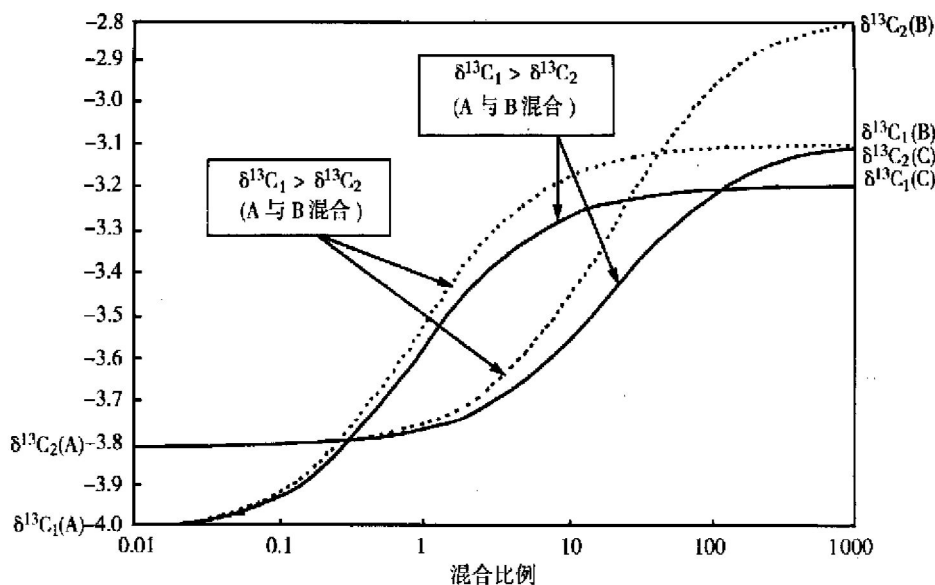


图2 不同类型烃源岩气的混合所导致的碳同位素系列倒转

Fig. 2 Reversed order of isotope caused by mixing of gas from different- types source rocks

2.4 某一或某些组分被细菌氧化

甲烷及其同系物由于细菌作用,可发生氧化或降解。由于菌种不同,引起被氧化降解组分也不一样。存在甲烷氧化菌时,天然气中甲烷就被降解消耗,致使剩余甲烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变重;存在乙烷氧化菌时,天然气中乙烷就被降解消耗,使剩余乙烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变重;存在丙烷或丁烷氧化菌时,同样

使剩余丙烷或丁烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变重。Lebedew 等的实验表明,细菌氧化甲烷使剩余甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 值变重 0.2%~0.5%^[14]。Coleman 等以 A 和 B 两种细菌分别在 11.5℃和 26℃情况下氧化降解甲烷,发现剩余甲烷随其浓度减少, $\delta^{13}\text{C}$ 值逐渐变重^[15]。

细菌将甲烷及其同系物氧化为二氧化碳。在甲烷及其同系物的分子中,由于轻的碳同位素

(^{12}C) 组成的分子 ($^{12}\text{CH}_4$, $^{12}\text{C}_2\text{H}_6$, $^{12}\text{C}_2^{13}\text{CH}_8$, $^{12}\text{C}_3^{13}\text{CH}_{10}$) 中碳的键能比由重的碳同位素 (^{13}C) 组成的分子 ($^{13}\text{CH}_4$, $^{13}\text{C}_2\text{H}_6$, $^{13}\text{C}_3\text{H}_8$, $^{13}\text{C}_4\text{H}_{10}$) 中碳的键能小, 故细菌先氧化, 或者说由轻的碳同位素组成的甲烷及其同系物的分子易氧化, 从而使剩余的甲烷及其同系物中的重碳同位素组成的分子相对增多, 故导致剩余甲烷及其同系物的碳同位素变重。这种作用(既在气层气、又在伴生气中, 特别常发生埋藏较浅的油层中) 的结果, 改变了甲烷及其同系物原始碳同位素组成, 在自然界中不乏其例。

中国和国外均已发现甲烷被细菌氧化导致剩余甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 值变重的现象。中国云南保山县境内怒江上猛古地段发现的气苗, 是含甲烷 90.30%~84.04%, 不含重烃气的干气。根据对该地区地质综合分析, 这些气是生物气, 其 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 -5.31%~-5.33%, 比一般认为是生物气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 小于 -5.5% 而要重, 这是由于细菌氧化生物甲烷后的结果。在乌克兰科谢列夫斯卡地区 (Koshelewska area in the Ukraine), 土壤深度大于 6 m 时, 甲烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -7.0% 左右, 具有典型生物甲烷的特征, 在这个深度范围内没有发现氧化甲烷的细菌。深

度变浅时, 氧化甲烷的细菌数目逐渐增加, 土壤中甲烷的碳同位素变重, 接近地表处 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 -3.0%^[14]。Rice 等人指出了非洲湖相沉积生成的生物气, 其 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 -4.5%, 美国犹他州湖相沉积生成的生物气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 为 -4.58%, 以及加利福尼亚淤泥生成的生物气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 为 -4.71%, 均是由于原来碳同位素轻的生物甲烷接近地面, 被细菌氧化所引起的^[16]。

重烃气某一组分被细菌氧化, 使该剩余部分组分的 $\delta^{13}\text{C}$ 变重。在细菌氧化重烃气作用中, 乙烷氧化菌降解乙烷的作用出现概率较低, 而丙烷氧化菌降解丙烷的出现概率较高。在中国天然气中发现有细菌氧化重烃气某一组分, 并使其剩余组分碳同位素系列变重, 导致好些烷烃气碳同位素系列倒转(表 5)。渤海湾盆地大港油田 5-73 井天然气中 CH_4 为 92.61%, C_2H_6 为 3.86%, C_3H_8 为 1.08%, C_4H_{10} 为 1.12%。按一般规律, 烷烃气随分子中碳数增大顺序, 其含量是依次递减的, 但 5-73 井则出现 C_4H_{10} 含量比 C_3H_8 的多。如果结合该井的 $\delta^{13}\text{C}_{1-4}$ 分析成果(表 5), 发现 $\delta^{13}\text{C}_3$ 为 -2.213%, 比 $\delta^{13}\text{C}_4$ 为 -2.430% 还重, 不具有有机成因烷烃气正碳同位素系列。把这两种现象有机结

表 5 中国一些烷烃气被细菌氧化的某一组分 $\delta^{13}\text{C}$ 值变重
Table 5 $\delta^{13}\text{C}$ value of one component of heavy alkane gas caused by bacterial oxidation in China

盆地	油气田	井号	井深/m	层位	气体主要组分/%						$\delta^{13}\text{C}/\%$			
					N_2	CO_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	$\delta^{13}\text{C}_1$	$\delta^{13}\text{C}_2$	$\delta^{13}\text{C}_3$	$\delta^{13}\text{C}_4$
鄂尔多斯	安塞	塞 18	-	T_{3y}^6	8.79	0.19	33.82	13.07	27.65	14.35	-4.695	-3.843	-3.872	-3.312
	葫芦河	葫 401	599.2~608.3	T_{3y}^2	2.40	0.84	91.53	1.55	0.60	2.71	-4.858	-3.130	-2.916	-3.237
准噶尔	古牧地	牧 3	528.6~532.0	J_2	5.64	0.71	90.10	0.49	0.78	1.43	-4.432	-2.652	-2.197	-2.424
		牧 4	561.2~569.0	J_2	0.65	14.52	84.52	0.12	0.08	0.12	-3.880	-2.642	-2.157	-2.476
	克拉玛依	四区 146	310.0~725.8	$\text{K}-\text{C}_1$	1.87	0.00	95.15	1.15	0.70	0.74	-4.076	-2.596	-2.603	-2.842
松辽	红岗	红 201	1 185.6~1 216.0	K_{1y}	1.62	1.39	95.32	0.95	0.16	0.29	-5.087	-3.676	-2.982	-3.020
渤海湾	大港	5-7	1 824.0~1 826.5	Ng	0.13	1.20	92.61	3.86	1.08	1.12	-4.283	-2.636	-2.213	-2.430
	舍女寺	女 14	1 944.4~1 956.0	Es_3	1.34	0.58	83.09	2.01	3.93	4.30	-5.389	-3.889	-2.830	-2.888
	扣村	扣 11	1 552.4~1 568.8	P	3.75	34.04	51.95	2.11	4.24	2.75	-4.089	-2.817	-3.019	-3.171
	兴隆台	兴 213	2 196.0~2 236.0	Es_4	3.71	0.76	73.92	5.96	5.29	6.21	-3.536	-2.545	-2.441	-2.484
北部湾	乌 16-1	乌 16-1-5	2 664~2 669	E_2L_2	0.28	4.01	52.61	12.38	15.54	10.45	-4.362	-2.976	-2.994	-2.914

合在一起可看出该井 C_3H_8 具有被细菌氧化的特征。准噶尔盆地牧 3 井、牧 4 井的 C_3H_8 均具有被细菌氧化而其 $\delta^{13}\text{C}_3$ 变重的特征。国外也有类似实例, 加拿大阿尔伯达盆地 Princess 气田 1 200 m 深的 Blaimore 地层中天然气的烷烃气由于 C_3H_8 被细菌氧化, 致使剩余 C_3H_8 的碳同位素明显变重, 从而造成碳同位素倒转, 即 $\delta^{13}\text{C}_1$ 为 -5.93%,

$\delta^{13}\text{C}_2$ 为 -3.41%, $\delta^{13}\text{C}_3$ 为 -2.86%, $\delta^{13}\text{C}_4$ 为 -3.01%^[15]。但也有细菌氧化作用致使某烷烃气含量未减少的。如渤海湾盆地孤东、孤岛和埕东等油气田浅气层遭受细菌氧化降解, $\delta^{13}\text{C}_3$ 变重^[17], 但 C_3H_8 未减少(表 6)。这可能表示细菌氧化降解程度较浅。

表 6 胜利油田细菌降解的浅层气的主要组分和碳同位素组成

Table 6 Major components and carbon isotope compositions of shallow gas formed by bacterial degradation in Shengli oilfield

井号	井深/m	层位	气体主要组分/ %							$\delta^{13}\text{C}/\%$			
			N_2	CO_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}		$\delta^{13}\text{C}_1$	$\delta^{13}\text{C}_2$	$\delta^{13}\text{C}_3$	$\delta^{13}\text{C}_4$
孤东 7	1 288.3~ 1 324	Ng	1.75	0.16	96.98	0.82	0.22	0.07		- 4.280	- 2.917	- 1.904	- 2.315
孤东中 3- 15	1 386~ 1 393	Ng	0.11	0.59	94.94	1.80	1.66	0.72		- 4.054	- 3.768	- 1.905	- 2.180
单 2- 1	1 140~ 1 164.8	Es^1	1.57	1.38	95.91	0.81	0.21	0.12		- 4.868	- 3.069	- 2.427	- 2.642
单 2- 9	1 136~ 1 190	Es^1	1.43	1.91	95.34	0.84	0.21	0.17		- 4.897	- 3.027	- 2.231	- 2.588

3 结论

(1) 有机烷烃气碳同位素系列倒转的成因是由有机烷烃气和无机烷烃气的相混合; 煤成气和油型气的混合; 同型不同源气或同源不同期气的混合和烷烃气中某一或某些组分被细菌氧化等原因致使的。可由上述一种原因, 也可由两种或更多原因所致。

(2) 甲烷和乙烷的碳同位素倒转一般罕见, 但高熟的煤成气和油型气混合在四川盆地南部气区形成普遍的甲烷和乙烷的碳同位素倒转。

(3) 碳同位素系列倒转是次生气或混合气的特征之一。

参 考 文 献

1 Dai Jinxing, Song Yan, Wu Changlin, et al. Characteristics of carbon isotopes of organic alkanes gases in petroliferous basins of China[J]. Journal of Petroleum Sciences and Engineering. 1992, 7: 329~ 338

2 Dai Jinxing. Identification and distinction of various alkane gases[J]. Science in China (Series B), 1992, 35(10) : 1 246~ 1 257

3 Dai Jinxing, Song Yan, Dai Chunsen, et al. Condition Governing the Formation of Abiogenic Gas and Gas pools in Eastern China[M]. Beijing: Science Press, 2000. 13~ 19

4 Dai Jinxing, Xia Xinyu, Wei Yanzhao, et al. Carbon isotope characteristics of natural gas in the Sichuan Basin, China[M]. Delhi: B R publishing CO, 2000

5 Fuex A N. The use of stable carbon isotope in hydrocarbon exploration

[J]. Journal of Geochemical Exploration, 1977, 7: 155~ 188

6 Stahl W J, Carey B D. Source- rock identification by isotope analyses of natural gases from fields in the Verde and Delaware, West Texas [J]. Chemical Geology, 1975, 16(4) : 257~ 267

7 郭占谦, 王先彬. 松辽盆地非生物成因气的探讨[J]. 中国科学 B 辑, 1994, 24(3) : 303~ 309

8 戴金星, 石听, 卫延召. 无机成因油气论和无机成因的气田(藏) 概论[J]. 石油学报, 2001, 22(6) : 5~ 10

9 侯启军, 杨玉峰. 松辽盆地无机成因天然气及勘探方向探讨[J]. 天然气工业, 2000, 22(3) : 5~ 10

10 张义纲. 天然气的生成聚集和保存[M]. 南京: 河海大学出版社, 1991. 78~ 81

11 Зорькин Л М, Старобинец И С, Стаднин Е В. Геохимия природных газов нефтяных бассейнов[M]. Москва: Недра, 1984. 162~ 164

12 戴金星. 碳、氢同位素组成在油气运移上的意义[J]. 石油学报, 1988, 9(4) : 27~ 32

13 陶庆才, 陈文正. 四川盆地天然气成因类型判别与气源探讨[J]. 天然气工业, 1989, 9(2) : 1~ 6

14 Lebedew W C, Owsjanskow G A, Mogilewskij G A, et al. Fraktionierung der kohlenstoffisotope durch mikrobiologische Prozesse in der biochemischen zone[J]. Z Angew Geol, 1969, 15(12) : 621~ 624

15 Coleman D D, Risatti J B. Fractionation of carbon and hydrogen isotopes by methane- oxidizing bacteria[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1981, 45: 1 033~ 1 037

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

17 张林晔, 李学田. 济阳坳陷滨海地区浅层天然气的成因[J]. 石油勘探与开发, 1990, 17(1) : 1~ 7

DISCUSSION ON RECOVERABLE OIL RESOURCES IN CHINA

Zhang Kang

(*Exploration & Production Research Institute, SINOPEC, Beijing*)

Abstract: There is great difference between the petroleum resources used in China and the concept of resources commonly used in the world, which would easily result in confusion and misunderstanding. So, we especially regard the resources used in China as geological resources, which can be called recoverable resources after it has been revised with its economic availability and predicted recovery. It can then be approximately correlated with the resources in the world. Based on the composite volume of proved reserves and geological resources in 2000 to be $1035 \times 10^8 \text{t}$, and the recoverable resources is calculated to be $116.1 \times 10^8 \text{t}$, correspondingly, the degree of resources to be proved is 52.2%. After averaging the 16 values independently estimated by different geological experts in different periods, the recoverable resources is about $132.5 \times 10^8 \text{t}$. Being compared to the equivalent values, the recoverable oil resources in China is slightly higher than that of natural gas. For both resources and undiscovered oil recoverable resources, eastern China ranks first, and the second would be north-western China and the continental shelf.

Key words: oil; resources; recoverable resources; degree of resources to be proved

(Continued from Page 6)

CAUSATION OF PARTLY REVERSED ORDERS OF $\delta^{13}\text{C}$ IN BIOGENIC ALKANE GAS IN CHINA

Dai Jinxing Xia Xinyu Qin Shengfei Zhao Jingzhou

(*Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing*)

Abstract: The $\delta^{13}\text{C}$ values change in a regular manner with the increase of hydrocarbon gas molecular weight, i. e. change in normal order or reverse order. The normal order is $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$, and the reverse order is $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3 > \delta^{13}\text{C}_4$. Partly reversed order is also common in gas samples from different basins in China, such phenomenon can be attributed to one or several of the following reasons: (a) Mixing of biogenic gas and abiogenic gas; (b) Mixing of gases from sapropelic sources and humic sources; (c) Mixing of gases from two source rock intervals of the same type but of different maturity; (d) Mixing of gases from one source rock interval of varying maturity.

Key words: biogenic alkane gas; carbon isotope; reverse; secondary gas; mixing gas; China