

广东三水盆地 天然气非烃组分同位素地球化学¹

杜建国 刘文汇 孙明良

(中国科学院兰州地质研究所)

提要 根据广东省三水盆地天然气中氦、氩、二氧化碳和氮等非烃组分的稳定同位素地球化学特征,探讨了该区天然气的来源以及大地热流。测得天然气中³He/⁴He (*R*) 值为 $(1.60-6.36) \times 10^{-6}$, 比大气的³He/⁴He (*R_a*) 值 (1.4×10^{-6}) 大; 氩的稳定同位素组成 (⁴⁰Ar/³⁹Ar = 450—841) 较大气氩富⁴⁰Ar; 二氧化碳的 $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) 值在-20—2‰的范围内, $\delta^{15}\text{N}$ (Air) 值在-57—+95‰之间。根据³He/⁴He 值求得研究区的大地热流值 (*Q*) 为 72—82 mWm⁻²。大地热流和非烃组分同位素组成的高值以及研究区特别发育的火山岩等地质资料表明三水盆地有较强的地球深部流体(物质的和热的)向上溢出。一些油气藏中相当一部分氦、氩和氮来自地幔, 各种天然气中均混有地壳来源的非烃气体。贫¹³C 的二氧化碳气主要为地层中有机质分解的产物; 富¹³C 的二氧化碳则主要来自岩石化学反应的产物, 并混有深部来源的二氧化碳。相当一部分大地热流源于上地幔。

关键词 稀有气体 二氧化碳 氮 大地热流 来源 广东三水

第一作者简介 杜建国 男 33岁 助理研究员 地球化学

前 言

天然气中主要非烃组分有 CO₂、N₂、He、Ar、H₂ 和 H₂S 等。通过研究天然气组分和同位素组成, 结合地质背景可以解决天然气的来源、运移等问题(熊寿生等, 1984; 徐永昌等, 1985; Horing, 1958; Stahl, 1977; Schoell, 1984; Sano, 1988), 也可以解决大地热流方面的问题(Polyak *et al.*, 1979, 1985)。

许多研究资料表明天然气中 CO₂ 主要来自地壳, 少数地区有源于地幔的; He、Ar 主要来自地壳和地幔, 同一地区 CO₂ 和 He、Ar 的来源往往是不同的(Fuller, 1905; Headlee, 1962; Craig *et al.*, 1955, 1978; Wetham *et al.*, 1979; Valyayav *et al.*, 1985; Kaneoda & Toraoka, 1978, 1985)。天然气氮同位素地球化学的研究资料甚少, 国内几乎还是空白。利用氮同位素示踪法可以研究油气的来源、运移以及有机母质沉积环境(Horing *et al.* 1958; Stahl, 1977; Hoefs, 1980; Rigby *et al.* 1986; 杜建国等, 1988)。

三水盆地的天然气按组分含量和工业价值可分为烃类天然气、高 CO₂ 天然气、高氮

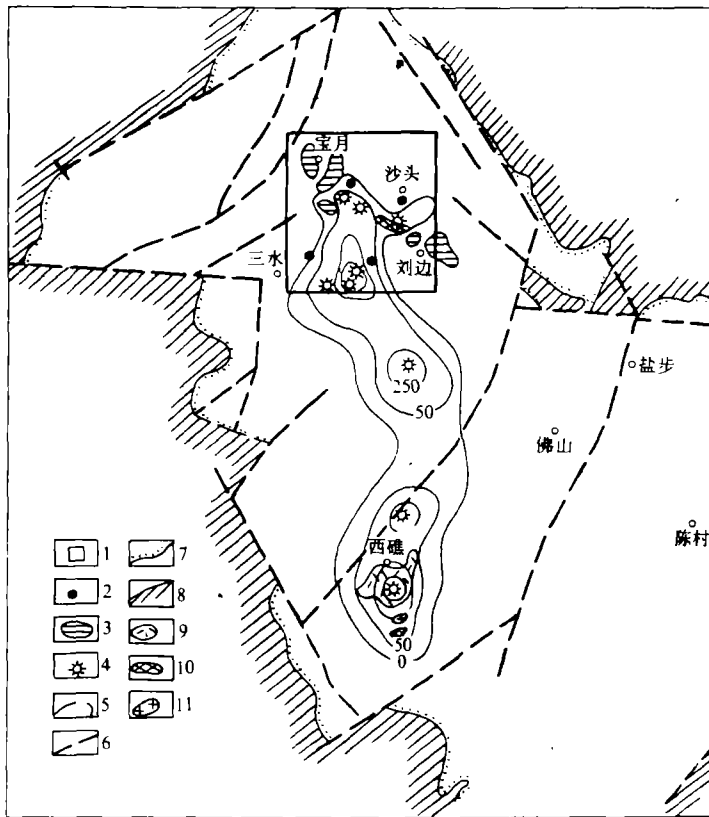
¹ 国家自然科学基金委资助项目 0488013

气、高氦气及其混合气。《三水盆地石油地质普查勘探报告》(地矿部十二普, 1983, 内部资料) 中详细地论述了研究区的地质背景。本文的主要目的是通过分析三水盆地天然气中 He、Ar、N₂、CO₂ 的同位素组成, 探讨它们的来源以及大地热流。

一、 样品采集与分析

研究区位于三水盆地的北部(图 1)。天然气样用耐高压钢瓶和玻璃瓶采集保存。分析氮、氦同位素的天然气样均是用耐高压钢瓶采集、保存的。

天然气中 CO₂ 碳同位素组成的分析过程是用冷冻法将 CO₂ 自天然气中分离、接收, 质谱仪测定。用气相色谱仪和与其连接的真空系统将天然气中的氮分离、接收, 再用质谱仪测定同位素组成。



1. 研究区; 2. CO₂ 气井; 3. 油气田; 4. 华涌期火山口; 5. 华涌期火山熔岩等厚线(米);
6. 断层; 7. 不整合界线; 8. 盆地边界; 9. 粗面岩; 10. 玄武岩; 11. 流纹岩

图 1 三水盆地火山活动及研究区示意图(据唐忠取, 1984, 改编)

Fig. 1 Diagram of Volcanic Activity and Research Region in Sashui Basin, Guangdong Province.

用 MAT-251 型质谱仪测定碳、氮同位素组成, 测定误差分别为 0.3‰ 和 1.4%。氮、

氩同位素组成分别用 VG5400 型和改进的 Th-1301 型质谱仪测定, 分析误差分别为 1% 和 3%。三水盆地天然气的碳、氮、氦、氩同位素组成分析结果列于表 1。

表 1 三水盆地天然气的 He、Ar、N、C 同位素分析结果

Table 1 Isotopic Composition of He, Ar, N and C of Natural Gases in Sanshui Basin.

| 编号 | 井号 | $^3\text{He}/^4\text{He}$ ($\times 10^{-6}$) | R/Ra | $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ | $^{40}\text{Ar}_{\text{非}}$ (ppm) | $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ (‰) | $\delta^{15}\text{N}$ (‰) |
|----|-------|---|------|---------------------------------|--------------------------------------|--|------------------------------|
| 1 | 宝 1 | 1.60 | 1.14 | | | -19.5 | |
| 2 | 水深 3 | 5.72 | 4.09 | 793 | 231.2 | -16.9 | -1.6 |
| 3 | 水深 17 | 1.71 | 1.22 | 450 | 84.6 | | |
| 4 | 水深 9 | 6.02 | 4.30 | 841 | 75.0 | -2.8 | |
| 5 | 水深 44 | 6.36 | 4.54 | | | -9.0 | |
| 6 | 水深 24 | | | | | -5.7 | |
| 7 | 水深 40 | | | | | | +95.1 |
| 8 | 水深 12 | | | | | | +6.8 |
| 9 | 水深 11 | | | | | | -57.7 |
| 10 | 水基 1 | | | | | | -33.7 |
| 11 | 宝 7 | | | | | | -2.5 |
| 12 | 南 18 | | | | | | +32.2 |
| 13 | 南 20 | | | | | | -40.8 |

二、讨 论

1. 二氧化碳

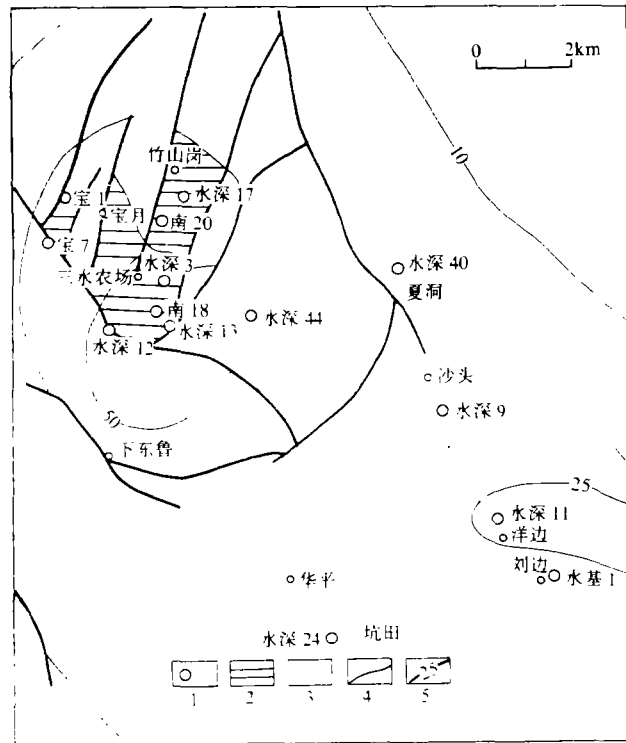
三水盆地天然气中 CO_2 的含量变化很大。烃类天然气中 CO_2 的浓度 $< 18\%$ 。水深 3 井不同油气层中 CO_2 的含量在 $1.82\% - 14.16\%$ 之间; 2 号样中 CO_2 含量为 12.54% ; 1 号样为次生生物变质气, CO_2 含量 $< 18\%$ (杜建国等, 1988)。1、2 号气样的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值 (表 1) 与吉林营城煤田高含 CO_2 天然气中源于侏罗系煤层的 CO_2 同位素组成 ($\delta^{13}\text{C} = -11.0\% - -20.8\%$)^① 相符, 接近现代河床沉积物中有机质分解产生的 CO_2 碳同位素组成 ($\delta^{13}\text{C}$ 平均值为 -20.0% , Parada *et al.*, 1983)。表明三水盆地烃类天然气中 CO_2 主要是有机质分解的产物。水深 3 井中天然气 CO_2 含量及其 $\delta^{13}\text{C}$ 值都较大, $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值也较大, 说明混入了无机成因的 CO_2 和深部来源的气体。

高含 CO_2 ($> 80\%$) 天然气 (4、5、6 号样) 中 CO_2 较富 ^{13}C , $\delta^{13}\text{C}$ 值在 -9.0% 和 -2.0% 之间。这样的碳同位素组成与火山气、基性—超基性岩包体、热泉气、热液矿床的碳

^① 廖永胜, 1984, 碳同位素分析在天然气成因和油气勘探方面的应用。

同位素组成 (约为-15‰至+3‰, Hoefs, 1980) 相似。三水盆地火成岩的碳同位素组成一般为-11‰到+2‰之间。若在岩浆活动过程中 CO_2-CaCO_3 之间近于同位素平衡, 700℃时, CO_2-CaCO_3 之间碳的同位素分馏约为 2.3‰ (Bottinga *et al.*, 1979)。因此, 推断本区岩浆来源的 CO_2 的 $\delta^{13}C$ 值应在-10‰至+4‰之间, 与 CO_2 气藏 (4、5、6号样) 中 CO_2 的 $\delta^{13}C$ 值一致。研究区中, 新生代火山活动强烈, 中生代—古生代发育巨厚的灰岩, 新生代也有灰岩层。实验表明 $CaCO_3$ 在 450℃ (甚至更低) 开始分解, 生成 CO_2 和 CaO 。岩浆侵入并与灰岩接触, 会导致岩浆挥发份中 CO_2 浓度增大。因此, 可以认为岩浆来源的 CO_2 是高含 CO_2 天然气的来源之一。

宏观和显微镜下观察发现该区岩石普遍发育次生裂隙和蚀变现象。裂隙充填物为方解石、石英、白云石。岩石蚀变以碳酸盐化、硅化等为主。这表明该区热液活动和地下水活动强烈。岩浆热液和挥发分渗入地下水中, 使地下水中强酸根离子浓度增大。这种地下水与碳酸盐岩作用就会产生大量 CO_2 。



1. 采样点; 2. Na_2SO_4 型, 3. $CaCl$ 型, 4. $NaHCO_3$ 型, 5. 总矿化度等值线 (g/l)

图 2 采样点及油田水分析成果平面图 (杜建国等, 1988)

Fig. 2 Map of Sampling Positions and Analysing Results of Oil-field Water.

1 唐忠取, 1984, 三水盆地二氧化碳气地球化学特征及成因探讨

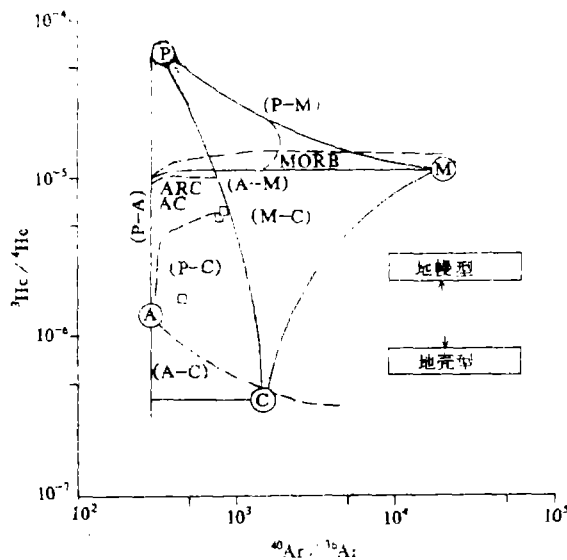
另外, 4、5、6号气样的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(表1)与研究区灰岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(-2.1‰—+5.6‰)之差值(大约6‰)同实验测得 $\text{CO}_2\text{--CaCO}_3$ 、 $\text{HCO}_3\text{--CO}_2$ 、 $\text{CaCO}_3\text{--HCO}_3$ 碳同位素分馏值(50℃时分别为8.2、5.5、2.67‰, Emrich, 1970)接近。灰岩硅化过程($\text{CaCO}_3+\text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3+\text{CO}_2$)产生的碳同位素分馏(约为6.0‰, Shieh *et al.*, 1969)也同三水盆地 CO_2 与灰岩之间的碳同位素分馏相近。这些说明 CO_2 气藏中 CO_2 主要是碳酸盐溶蚀的产物。

三水盆地不同层位油、气、水界面不一致, 不同构造单元内地下水类型和矿化度也不一样(图2)。这意味着构造成了地下水活动的屏障, 使地下水在不同的构造单元内有各自的动态特征。 CO_2 在水中的溶解度大(17.25ml/g, 50atm, 50℃), CO_2 的运移可能以水溶相进行的。当压力降低或温度升高, CO_2 从地下水中逸出, 进入圈闭形成 CO_2 气藏。

2. 氦和氩

氦氩同位素地球化学特征 三水盆地天然气中氦含量($<0.08\%$ — 0.295%)较高, 部分已超过工业品位(0.10%)。而氩的含量很低($<10^{-7}$)。天然气的氦含量与其 $^3\text{He}/^4\text{He}$ (R)值呈正相关($r=0.54$, $n=5$), 与气藏埋藏深度无关($r=0.02$, $n=5$), 但是, R 值与气藏埋藏深度成正比($r=0.62$, $n=5$)。

2、4、5、8号样来自距古火山口较近的油气井(图1和2), 测得 R 值的变化范围为 6.36×10^{-6} — 5.72×10^{-5} , 为大气对流层中 R_a 值的4—5倍。2和4号样的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 值分别为793和841, 放射性成因的氩(^{40}Ar 放)分别为231.2和75.0ppm(表1)。远离古山口的1、3号气样含氦较少(0.014%), 氦的同位素组成与大气的相近(R 、 R_a 为1.14和1.22), 氩的同位素组成也较低($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}=450$)。



P.地幔羽型; M.大洋中脊玄武岩型; A.大气型; C.地壳型; ARC.岛弧型(Kaneoka and Fukuoka, 1985.)

图3 不同来源稀有气体混合的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ — $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 图解

Fig. 3 Diagram of $^3\text{He}/^4\text{He}$ vs. $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ for Identifying Mixture of Rare Gas From Different Origins.

稀有气体的来源 测得天然气的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 、 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 值都较大气的(分别为 1.4×10^{-6} 和295.5)高。天然气中氩的含量较氦的低。大气中氩的含量(0.93%)较氦的含量(5.24ppm)高得多;在水中氩的溶解度(0.051ml/g, 0°C, 0.1兆帕)约为氦的(0.0099, 0°C, 0.1兆帕)5倍。显然,用大气通过沉积水体或大气降水进入沉积物,再脱溶混入到天然气藏的过程是难以解释三水盆地天然气中稀有气体的来源的。研究表明天然气中放射性成因氩存在明显的源岩时代效应和新生古储气藏中储层时代效应(刘文汇等, 1987)。在没有外来气体加入的情况下,天然气的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 值随源岩时代变老而增大。一般第三系天然气的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 值小于400,而三水盆地第三系自生自储天然气的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 值均大于400。这表明研究区天然气中有来自地球深部的气体。

图3为判别稀有气体来源的氦、氩同位素图解(Kaneoka and Takaoka, 1985)。研究区2和4号样具有较高的R值(分别4.09Ra和4.30Ra)和较高的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 值。在图3中这两个点位于P—C混合线和岛弧区(ARC)的边缘。消减带的氩同位素组成(2—9Ra, Torgersen *et al.*, 1982)与2、4、5、8号样的相符。研究表明在环太平洋的日本、新西兰等地带R值的地理分布有相同的趋热:在岛弧前R值低,岛弧后R值高,岛弧区地幔氩伴随岩岩浆活动逸出,存在相对富集 ^3He 、 ^{36}Ar 等原始组分的稀有气体(Kaneoka and Takaoka, 1985; Sano, 1988)。三水盆地邻近消减带,天然气中高的稀有气体同位素比值标征着氦、氩主要来自地幔和地壳,属于P—C型。3号样在图3中落于P—C—A区靠近A的地方。3号样采自距深部气体逃逸通道——古火山口较远的地方,混入的地幔氦、氩相对少,地壳和大气来源的稀有气体含量相增多。这意味着3号样(水深17井)中稀有气体为多来源的,属C—A—P型。

$^3\text{He}/^4\text{He}$ 与大地热流 研究表明构造活动地区的大地热流值和天然气中 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值都较构造稳定地区的高,两者之间有如下关系(Polyak *et al.*, 1979, 1985):

$$(^3\text{He}/^4\text{He}) \times 10^8 = \exp. (0.143Q - 5.2) \quad (1)$$

$$\text{或 } Q = 6.993 \ln (^3\text{He}/^4\text{He}) + 165.16 \quad (2)$$

式中Q代表大地热流,单位为每平方米毫瓦(mWm^{-2}), $(^3\text{He}/^4\text{He})$ 代表测得氦同位素比值。表2中列出了三水盆地计算的大地热流值。在华北地区上地幔隆起的东明地段大地热流值较高(Q为 77mWm^{-2});沂源上地幔凹陷区Q为 54mWm^{-2} ;郯庐断裂带大地热流

表2 三水盆地地热流值

Table 2 The Values of Heat Fluid in Sanshui Basin.

| 样 品 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-------------------------|------|------|------|------|------|
| R ($\times 10^{-6}$) | 1.60 | 5.72 | 1.71 | 6.02 | 6.36 |
| Q (mWm^{-2}) | 72 | 81 | 72 | 81 | 82 |

值最高, $Q = 88\text{mWm}^{-2}$ (吴乾蕃等, 1985)。这说明大地热流值高与地幔热量加入有关。研究区计算的Q为 78mWm^{-2} ,与华北高地热区的Q值相当,比古老地台区地热流值($< 42 - 58\text{mWm}^{-2}$, Polyak *et al.*, 1985; 吴乾蕃等, 1985)大得多。研究区有大量来自地壳下面的玄武岩。因此,三水盆地大地热流很大一部分来自地幔。在奥地利大阿提西亚盆地测得地

热流值为 75mWm^{-2} , 其中 37mWm^{-2} 为地壳来源, 38mWm^{-2} 源于地幔 (Torgersen *et al.*, 1978)。这是一个很好的例证。

3. 氮气

三水盆地天然气中氮含量 ($<1\%—90\%$) 和 $\delta^{15}\text{N}$ 值 ($-57\text{‰}—+95\text{‰}$) 变化很大。氮含量与 $\delta^{15}\text{N}$ 值不相关 ($r=-0.08$, $n=7$), $\delta^{15}\text{N}$ 值随气藏埋藏深度增大有减少的趋势 ($r=-0.50$, $n=7$)。研究区不同构造单元内天然气的 $\delta^{15}\text{N}$ 值存在差异。这些变化与氮的来源和形成过程有关。

三水盆地天然气中烃含量与氮含量之比在 $1.0—44.5$ 之间。实验证明有机质在煤化过程中能产生 N_2 (徐永昌等, 1987)。热模拟产生的气体中烃与氮的深浓度比在 20 左右。研究区部分天然气的同位素组成 (表 1) 与德国北部天然气的氮同位素组成 ($-8.7\text{‰}—18.0\text{‰}$, Stahl, 1977) 和美国几个州原油伴生气中氮的同位素组成 ($-11\text{‰}—+12\text{‰}$, Hoering *et al.*, 1958) 一致。这表明研究区大分天然气藏中的氮气是地层中有机质热解的产物。岩浆挥发分含有一定量的氮气。三水盆地多期次岩浆 (火山) 活动在各构造单元形成一系列岩性不同的火成岩。氮同位素组成变化大与岩浆来源的氮加入有关。研究区天然气中大气来源的氮是少量的 (杜建国等, 1988)。

结 论

三水盆地天然气的来源复杂, 没有发现深部来源的烃类气藏, 但有来自地球深部的非烃组分。低含 CO_2 气藏中 CO_2 主要为有机质热解的产物, 高含 CO_2 属无机成因, 以地层中碳酸盐岩溶蚀产生的 CO_2 为主, 也混有一定量岩浆来源的 CO_2 。天然气中稀有气体主要来自地幔和地壳, 属 P—C 和 C—A—P 混合型。天然气中氮主要来自沉积有机质, 部分气藏中混有相当量岩浆来源的氮气。三水盆地不仅存在来自上地幔的物质流体, 而且存在来源于地幔的地热流。

收稿日期: 1989年10月12日

参 考 文 献

- (1) 刘文汇、徐永昌, 1987, 中国科学院兰州地质研究所生物、气体地球化学开放研究实验室研究年报 (1986), 191—200页, 甘肃科技出版社。
- (2) 杜建国、徐永昌, 1988, 中国科学院兰州地质研究所生物、气体地球化学开放研究实验室研究年报 (1987), 150—166页, 甘肃科技出版社。
- (3) 吴乾蕃、谢毅真、祖金华、王都, 1985, 现代地壳运动研究, 133—141页, 地震出版社。
- (4) 徐永昌、沈平, 1985, 沉积学报, 3卷, 2期, 37—46页。
- (5) 徐永昌、沈平、申歧祥、徐胜, 1987, 中国科学院兰州地质研究所生物、气体地球化学开放研究实验室研究年报 (1986), 86—105页。
- (6) 唐忠驭, 1984, 石油与天然气地质, 5卷, 2期, 89—100页。
- (7) 熊寿生、张文达、卢培德、吴德源, 1984, 石油实验地质, 6卷, 3期, 213—227页。
- (8) Bottinga D.J., Ross J.D. and Clarke W.B., 1984, *Geochim. Cosmochim. Acta*, V.48, p.1973—1985.

- (9) Craig H., Clarke W.B. and Beg M.A., 1975, *Earth Planet. Sci. Lett.*, V.26, p.125—132.
- (10) Craig H., Lupton J. E. and Horibe Y., 1978, *Advances in Earth and Planetary Sciences*, Cent. Acad. Publ. Tokyo, V.3, p.3—16.
- (11) Emrich K. et al., 1970, *Earth Planet. Sci. Lett.*, V.8, p.804.
- (12) Fuller M.L., 1905, *Mineral Resources*, V.21, p.1259.
- (13) Headlee A.J.W., 1962, *World Oil*, V.155, N.5, p.126—144.
- (14) Hoefs J., 1980, *Stable Isotope Geochemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.
- (15) Hoering T.C. and Moore H.E., 1958, *Geochim. Cosmochim. Acta*, V.13, p.225—235.
- (16) Kaneoka I., Takaoka N. and Aoki K., 1978, *Terre. Rare Gases*, ed. E. C. Alexander Jr. and M. Ozima, Cent. Publ. Jpa, p.71—84.
- (17) Kaneoka I. and Takaoka N., 1985, *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.)*, V.52, p.75—94.
- (18) Parada C.B., Long A. and Davis S.N., 1983, *Isot. Geosci.*, V.1, p.219—236.
- (19) Polyak B.G., Tolshikhin I.N. and Yakutceniv P., 1979, *Geotektonika*, V.1779, p.3—23.
- (20) Polyak B.G., Prasolov E.M., Cermak V. and Verkhovskiy A.B., 1985, *Geochim. Cosmochim.*
- (21) Rigby D. and Batts B.D., 1986, *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.)*, V.58, p.273—282.
- (22) Sano Y., 1988, *Geochemistry (in Japanese)*, V.22, p.1—11.
- (23) Schoell M., 1984, *Adv. Petro. Geochem.*, V.1, p.215—245.
- (24) Shieh Y.N. and Faylor H.P., 1969, *J. Petro.*, V.1, p.307—331.
- (25) Stahl W.J., 1977, *Org. Geochem.*, V.3, p.111—131.
- (26) Torgersen T. and Clarke W.B., 1987, *Earth Planet. Sci. Lett.*, V.84, p.345—355.
- (27) Torgersen T. and Jenkins W.J., 1982, *Geochim. Cosmochim. Acta*, V.46, p.739—748.
- (28) Valgagiev B.M. and Grinchenko Yu.I., 1985, *J. Geol. Rev.*
- (29) Wetham J.A. and Grain G., 1979, *Geophys. Res. Lett.*, V.6, p.829—831.

Isotopic Geochemistry of Nonhydrocarbons in Natural Gas from Sanshui Basin, Guangdong

Du Jianguo Liu Wenhui Song Minliang

(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences)

Abstract

Based on geochemical characteristics of stable helium, argon, carbon and nitrogen isotopes for natural gas, origins of nonhydrocarbons and fluids are discussed. $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios in natural gas are 1.14—4.54 times as much as that in the air. Stable isotope compositions of argon of natural gas are rich in ^{40}Ar ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 450—841$). Carbon isotope compositions ($\delta^{13}\text{C}$ PDB) of carbon dioxide vary from -20‰ to -2‰ . The $\delta^{15}\text{N}$ values of natural gases range between -57.7‰ and 95.1‰ . The values (Q) of heat fluid in the Sanshui Basin calculated depend on $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios, change from 72 mWm^{-2} to 82 mWm^{-2} . The high values of heat fluid and isotopic ratios of He, Ar, C and N have a relation to ancient volcanos. The

geochemical qualities of stable isotopes of He, Ar, C and N in natural gases indicate that there are strong deep (matter and heat) fluids in the Sanshui basin. Part of He, Ar and N in some reservoirs came from the mantle. Nonhydrocarbons originated from the crust are mixed in various kinds of natural gases. Carbon dioxide in natural gases is mainly originated from the crust, CO_2 depleted in ^{13}C is mainly originated from degradation of organic matter in strata; but CO_2 enriched in ^{13}C are from reaction between carbonate rocks and under ground water and thermal fluids, and mixed in CO_2 from the deep earth. An amount of heat fluid was derived from the upper mantle.