

【编者按】中国矿物岩石地球化学学会自 1978 年成立的 30 多年来,有一个很好的对学科发展“十年一回顾”的传统。进入 21 世纪的十年来,我国在矿物学、岩石学、地球化学、沉积学及其相关学科的研究中都有了长足的进展,在一些领域还有某些重大的突破;及时系统地进行综合总结和展望,对促进学科发展无疑有着十分重要的意义。学会第七届理事会拟继续这一工作,组织编纂《21 世纪前十年学科进展的回顾与展望》的文集;所有文章将先在《矿物岩石地球化学通报》上刊出,待后再辑册出版。本刊从 2012 年第 3 期开始陆续刊登该文集的系列文章,以饕读者。

中国天然气地球化学研究新进展及展望

宋 岩^{1,2}, 赵孟军¹, 胡国艺¹, 朱光有¹

1. 中国石油勘探开发研究院,北京 100083; 2. 中国石油大学(北京)非常规天然气研究院,北京 102249

摘要:本文系统总结了近十年来中国天然气地球化学最新研究进展,包括天然气生成理论(生物气-低熟气成因、海相有机质和煤系气源岩高演化阶段生气潜力)、大气田成藏过程示踪研究(海相叠合盆地深层、陆相深层砂岩和火成岩大气田)、非烃气体地球化学特征及成因(CO₂ 等 H₂S)、非常规天然气地球化学特征(致密砂岩气、页岩气和煤层气)、天然气实验新技术和新方法等。这些研究进展丰富了天然气地质学理论,促进了中国大气田的发现。但是随着中国天然气勘探向复杂地质环境区域、深部层系和致密砂岩气等非常规天然气资源发展,地质条件下全过程天然气生排运聚地球化学模型、深部天然气生成和运移及成藏地球化学、致密气等非常规天然气成藏地球化学等是今后天然气地球化学的重要研究方向。

关键词: 天然气生成理论;成藏示踪;非烃气体;非常规天然气;实验技术

中图分类号: P593; P618. 13 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2802(2012)06-0529-14

Progress and Perspective of natural gas geochemistry researches in China

SONG Yan^{1,2}, ZHAO Meng-jun¹, HU Guo-yi¹, ZHU Guang-you¹

1. *Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083, China;*

2. *Research Institute of Unconventional Natural Gas, China University of Petroleum, Beijing 102249, China*

Abstract: The research progresses of natural gas geochemistry in the past ten years in China have been reviewed systematically. In past years, important progresses have been made in gas generation theories (biogenic-low mature gas generation, gas generation of marine organic matter and the potential of natural gas generation of coal measures in the high evolutionary stages), the tracing study on the accumulation process of large gas fields (gas fields developed in the deep marine superimposed basins, deep terrestrial sandstone and igneous rocks), the geochemical characteristics and the origin of non-hydrocarbon gases (CO₂, H₂S), the geochemical characteristics of unconventional natural gases (tight sandstone gas, shale gas and coal bed methane). These progresses develop the natural gas geology theories and help in the discovery of giant gas fields. But with China's natural gas exploration in complex geological regions, deep stratigraphic gas and other unconventional natural gas resources, the study of natural gas geochemistry will be focused on geochemical models of generation and expulsion of natural gas in geological conditions, the migration and accumulation of deep natural gas, the accumulation of unconventional natural gases (e. i. tight sand gas, shale gas and so on).

Key words: gas generation model; accumulation; non-hydrocarbon gas; unconventional natural gas; experimental technology

自2000年以来,中国天然气工业迅速发展,先后发现了28个大气田,占全国47个大气田中的59.6%,天然气探明储量平均以 $4700 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{年}$ 的速度增长。目前,前陆、岩性、碳酸盐岩和火山岩等成为我国天然气勘探和储量增长的四大领域,我国非常规天然气资源也非常丰富,已受到高度关注。伴随着天然气工业的快速发展,天然气生成及成藏等地球化学的研究也取得了不少成果。

1 天然气生成理论

1.1 生物气和低熟气

生物气以组分简单、极轻的甲烷稳定碳同位素等为主要特征,但是特殊的成气机理导致生物气的研究难度较大^[1]。早期许多认识基于生化模拟实验的结果,如对生气时机和模式的理解,认为 $30 \sim 55^\circ\text{C}$ ^[2]、尤以 $30 \sim 45^\circ\text{C}$ 是最为适宜的温度范围^[3];针对柴达木盆地东部三湖地区,一般认为1700 m应是生物气的生气下限。

“十一五”期间,通过对柴达木盆地三湖地区涩北1井沉积物中微生物的分析发现,1700 m之下地层仍然检测到大量活体微生物,更为关键的是深部仍然存在可供微生物利用的母质。传统观点过于强调原始继承性活性有机质的作用,该部分物质随着埋藏深度增加、微生物的持续利用导致其在深部相对比较缺乏,然而此观点忽视了低温热力作用下可产生大量次生活性有机质^[4]。微生物可利用的次生活性有机质研究突破了生物气生成下限的认识,拓展了柴东地区生物气1700 m的勘探深度下限,对柴东地区台南气田2100 m产层天然气的发现有重要的指导作用。

近十年来,在低演化阶段另一重要进展为低熟气的提出^[5]。低熟气形成阶段划定为 $R_o = 0.4\% \sim 0.8\%$,下限值考虑了生物化学作用基本结束,上限值考虑了和成熟天然气相关性、二阶段模式以及低熟气藏相关的实际资料。王万春等^[6]提出的生物-热催化过渡带气强调的是生物化学和热催化两种主要天然气成因机制之间过渡带的概念,气成熟度标尺 R_o 。定在 $0.4\% \sim 0.6\%$ 。低熟气气体组分普遍含有较高 C_2 ,为湿气(干燥系数 $< 95\%$),甲烷碳同位素组成为 $-39\% \sim -54\%$;甲烷氢同位素组成初步确定在 $\delta\text{D}_{\text{CH}_4} \approx -300\% \sim -212\%$ 。低熟气潜力约为总生气潜力的 $15\% \sim 20\%$,有利于低熟气产生的有机质类型为III和II型含硫干酪根。低熟气的提出大大拓展了天然气勘探范围,经典油气形成理论认为不能形成工业性气藏的1000~2500 m的层段

可能具有低熟气的勘探潜力。

1.2 有机质“接力成气”模式

天然气生成理论比较复杂,1979年我国出现煤成气理论之前仅以油型气“一元论”指导天然气勘探,煤成气理论的出现使中国天然气勘探指导理论从单一油型气“一元论”转变为煤成气和油型气理论指导勘探的“两元论”^[7],徐永昌等^[8]提出多阶连续主阶定名的天然气成因模式,多阶主要是有机质演化过程,受不同的外生营力作用,在不同阶段可以形成具有不同地球化学性质的天然气,如生物气、热催化气和高温裂解气。

自“六五”我国天然气科技攻关以来,中国天然气生成理论研究从未间断。近年来,赵文智等在海相天然气生成理论方面提出了有机质“接力成气”认识^[9,10]。有机质接力成气是指成气过程中生气母质的转换与生气时机的接替。生气母质的转换是指由干酪根热降解生气转换到液态烃裂解成气,生气时机的接替是指主生气时机和先后贡献上构成接力过程。Tissot等^[11]将有机质生气过程划分为热解气和裂解气两个阶段,但没有明确指出有机质生气的时限和生气量的贡献,特别是高一过成熟阶段天然气物质来源与液态烃裂解成气主生气时机和贡献的厘定。有机质接力成气模式主要是针对烃源岩中滞留烃在高一过成熟阶段的生气与成藏潜力提出的。有机质接力成气认识指出含I、II型有机质的烃源岩在高一过成熟阶段,干酪根降解气和液态烃裂解气的贡献比大致为1:3,二是干酪根降解形成的液态烃只有一部分可排出烃源岩,绝大部分则呈分散状滞留在烃源岩内,在高一过成熟阶段($R_o > 1.6\%$)发生裂解,使烃源岩仍然具有良好的生气和成藏潜力。有机质接力成气认识的重点有四个方面:①烃源岩滞留烃数量及作为高一过成熟阶段有效气源岩的丰度下限;②滞留烃主生气时机;③由滞留烃裂解形成的天然气的鉴别;④高成岩(无压缩)环境中天然气有效排驱机理与条件。

有机质接力成气模式对高一过成熟度阶段的烃源岩内部滞留液态烃成藏潜力的关注和传统石油地质些理论的发展等都具有重要意义。

1.3 煤成气高演化阶段生成潜力及阶段性

煤及煤系泥岩作为“全天候气源岩”而使得煤成气的生成贯穿于成煤作用的整个演化过程,这已得到广泛共识。但是,对于煤及煤系泥岩在各演化阶段产气率的研究仍存在一些争议,如煤在高演化阶段生气量问题,早期的观点认为煤在 R_o 为 $2.5\% \sim 3.0\%$ 之后生气潜力很低^[12]。国外学者认为煤系气

源岩在高演化阶段有机质可以重新组合形成新的干酪根,在更高的演化阶段(R_o 达 5.0%)还可以生成大量的天然气^[13]。陈建平等^[14]认为以煤为代表的有机质高度富集的Ⅲ型有机质生烃率低,生烃延续的成熟阶段长,没有明显的生气高峰,腐殖煤生气成熟度最高可达镜质体反射率 10%。因此,对煤及煤系泥岩在高演化阶段生气潜力问题目前还存在争议。

由于煤系气源岩干酪根中含有大量烷基酚类化合物和芳构化结构的物质,这些物质只有在高温环境下才能发生裂解,因此煤系气源岩在过成熟阶段仍然可以生成大量的天然气。由于煤系气源岩在 $R_o = 2.5\% \sim 3.0\%$ 之后仍可生成较大量的天然气,我国四川、鄂尔多斯、塔里木、准噶尔和松辽深层等主要含气盆地 $R_o > 2.5\% \sim 3.0\%$ 的煤系气源岩分布面积广,而过去可能忽视了这些地区过成熟后期阶段的生气量,因而这些认识对高成熟含煤盆地煤成气资源量评价具有重要的指导作用。

1.4 无机烷烃气判识及分布

早在 18 世纪中叶,俄罗斯的很多学者就注意到油气与火山活动有关的无机成因构想,20 世纪下半叶以来,有确切地球化学证据的无机成因二氧化碳、甲烷及烷烃气的报道不断出现,如中国、俄罗斯、加拿大、美国、菲律宾、新西兰、希腊、土耳其、瑞典、冰岛、丹麦(格陵兰)和东太平洋中脊均发现有无机成因甲烷或烷烃气,中国松辽盆地昌德、肇州西等商业天然气藏烷烃气体的无机成因特征和成藏条件,提供了研究无机成因烷烃形成商业气藏的典型实例,但在中国也有诸多学者提出了诸多不同的见解,争论的焦点在于如何鉴别非生物成因烷烃气体。戴金星等^[15]在中国有机成因气及无机成因烷烃气(甲烷)碳同位素系列、 R/R_a 以及 $CH_4/{}^3He$ 大量分析数据的基础上,结合美国、俄罗斯、德国和澳大利亚等国家的分析数据,综合提出甲烷碳同位素组成大于 -30% 、具有负碳同位素系列是无机成因烷烃气的指标^[16,17]。

王先彬等^[18]根据松辽盆地商业天然气 26 口井、41 个天然气样品同位素分布特征指出:松辽盆地存在无机烷烃气,这些无机烷烃气主要分布于徐家围子断陷和莺山一庙台,表明在自然界不仅存在无机烷烃气,而且还能聚集形成有商业价值的天然气藏。当然,对松辽盆地深层的无机烷烃气还存在争议,但大都认为存在无机烷烃气的混合。松辽盆地无机烷烃气田的发现为在世界范围内研究和寻找商业无机烷烃气提供了一个典型实例,表明中国东部无机烷烃气可能具有良好的资源前景。

2 天然气成藏地球化学示踪

2.1 典型大气田的气源对比

2000 年之后,我国发现储量大于 300 亿 m^3 的大气田 28 个,其中大于 1000 亿 m^3 的大气田 12 个。这 28 个气田中有 22 个气田源自或主要源自煤系地层气源岩,6 个源自海相地层气源岩,1 个为二者的混合(表 1)。说明我国已发现天然气田仍以煤成气为主,同时海相油型气在我国已发现大气田的地位越来越重要。

煤系气源岩主要发育在前陆盆地、断陷盆地和克拉通盆地^[19]。前陆盆地煤系气源岩主要发育于中生界^[20],以侏罗系为主,沉积相多为湖沼相,其次为滨浅湖相;克拉通盆地煤系气源岩多发育于上古生界石炭-二叠系,以海陆过渡相沉积为主;断陷盆地煤系气源岩主要发育于白垩系,沉积相为湖沼相。这三种煤系含气盆地气源岩的有机质类型均以Ⅲ型为主。苏里格、子洲、大牛地、神木、克拉 2、迪那 2、英买 7、大北、玛河、克拉美丽、合川、邛西、广安、洛带、八角场等气田均为源于煤系气源岩的大气田。这些大气田以甲烷为主,其 $\delta^{13}C_1$ 值大多集中在 $-27.1\% \sim -48.4\%$ 、 $\delta^{13}C_2$ 值大多集中在 $-17.9\% \sim -27.7\%$ 、 CO_2 和 N_2 含量大多占气态组分总量的 1% 以上,个别气田甚至可达 50% 以上。

海相气源岩在塔里木、四川和鄂尔多斯等克拉通盆地内发育,主要赋存于下古生界,以台内凹陷和台缘斜坡-深水陆棚沉积为主;有机质类型以 I-II 型为主。普光、铁山坡、塔中 1、塔河气田都是源自海相气源岩的油型大气田,其 $\delta^{13}C_1$ 值主要集中在 $-29.5\% \sim -50.6\%$ 、 $\delta^{13}C_2$ 值主要集中在 $-29.0\% \sim -39.2\%$,气组分以烃类气为主(一般含量在 90%~95% 以上),其中又以甲烷为主。

2.2 海相叠合盆地深层大气田天然气成藏示踪

2.2.1 普光气田 普光气田是非烃含量较高的气田,其中烃类气体以甲烷为主,几乎没有重烃,甲烷含量一般在 80% 左右,乙烷以上的重烃类含量在 0.05% 以下,干燥系数 $C_1/(C_1-C_5)$ 在 0.995 以上。另外, H_2S 和 CO_2 含量较高, H_2S 含量高达 16%~17%, CO_2 含量达 9%~10%,另含有少量氮气、氦气和氢气等非烃类气体。

普光气田天然气中甲烷碳同位素值的分布较为集中,其 $\delta^{13}C_1$ 为 $-30.10\% \sim -31.06\%$;乙烷碳同位素值却分布较宽,其 $\delta^{13}C_2$ 为 $-25.04\% \sim -29.1\%$ ^[21],介于油型气和煤成气之间。普光气田

表1 中国大气田及天然气地球化学特征一览表(自2000年以来)

Table 1 Geochemical characteristics of natural gas from Giant gas fields discovered in China (since 2000)

盆地	气田	储量 /亿 m ³	探明 年份	主力 气层	储层 岩性	主要 气源岩	成因 类型	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	N ₂ (%)	¹³ C ₁ (‰)	¹³ C ₂ (‰)
塔里木	克拉2	2840.29	2000	K,E	砂岩			93.50~98.62	0~2.40	0~4.51	-27.10~ -27.80	-17.90~ -19.40
	迪那2	1752.18	2002	E	砂岩	侏罗系煤系	煤成气	88.78	0.36	0.62	-36.90	-21.30
	英买7号	309.15	2006	E ¹⁻² , Km	砂岩			61.54~ 90.57	0.04~ 3.75	0.65~ 99.43	-33.80	-22.70~ -25.50
	塔河	364.98	2006	O,T	碳酸 盐岩	寒武系海相 泥岩、泥质 碳酸盐岩	油型气	52.06~ 91.68			-36.50~ -43.00	-34.60~ -39.20
	塔中1号	2376.04	2005	C	碳酸 盐岩	寒武系 泥质灰岩		63.85~ 94.63	0~13.34	1.58~ 30.70	-37.70~ -50.60	-37.00~ -32.00
准噶尔	大北	586.99	2007	K	砂岩	侏罗系煤系	煤成气	91.00~ 91.87	0.53~ 1.69	2.54~ 4.14	-29.30	-26.70~ -28.10
	玛河	313.98	2008	E ₁₋₂ z ³	砂岩	侏罗系 煤系	煤成气					-24.50~ -25.50
鄂尔多斯	克拉美丽	1053.34	2008	C	火山岩	石炭系 煤系	煤成气	72.00~ 92.32			-29.40~ -48.40	-23.70~ -27.70
	苏里格	8715.26	2001	P ₁ x ⁸ , P ₁ s ¹	砂岩			87.30~ 97.91	0~3.31	0~3.56	-30.00~ -36.50	-23.20~ -24.00
	大牛地	3745.25	2002	C ₃ , P ₁	砂岩	石炭-二叠 系煤系	煤成气	66.21~ 96.19	0~2.14	0~17.30	-34.50~ -38.50	-24.80~ -27.20
	子洲	1151.97	2005	P ₁ x ⁸ , P ₁ s ²	砂岩							-24.30~ -25.10
四川盆地	神木	934.90	2007	C ₃ , P ₁	砂岩							-23.90~ -24.70
	合川	2299.35	2009	T ₃ x	砂岩			86.44~ 92.55	0.15~ 0.30	0.31~ 0.54	-38.30~ -41.40	
	邛西	323.25	2006	J,T	砂岩			93.17~ 96.50	0~1.67	0~0.26	-33.20~ -36.50	-21.80~ -24.20
	洛带	323.83	2004	J ₃	砂岩	上三叠 统煤系	煤成气	85.57~ 90.66		0.96~ 5.92	-32.70~ -34.50	
	八角场	351.07	2004	J ₁ ,T ₃	砂岩			87.53~ 94.66	0~0.40	0~1.96	-37.60~ -41.00	
	广安	1355.58	2006	T ₃ x	砂岩			87.57~ 94.31	0~1.46	0~5.28	-37.10~ -43.00	-24.20~ -27.80
	磨溪	702.31	2006	T ₁	碳酸 盐岩	二叠系煤 系和泥岩	混合气	93.03~ 97.66	0~1.27	0~2.02	-31.40~ -33.73	-28.50~ -32.10
	普光	4121.73	2006	T ₁	碳酸 盐岩			75.07~ 75.63	7.96~ 8.57		-28.20~ -33.20	-25.00~ -29.10
	铁山坡	373.97	2004	T ₁	碳酸 盐岩			78.50	5.87		-29.50~ -30.10	
	渡口河	359.00	2004	T ₁	碳酸 盐岩	志留系和二 叠系海相泥 页岩、灰岩	油型气	73.70	8.27		-29.50~ -30.10	
松辽	罗家寨	797.36	2006	T ₁	碳酸 盐岩			81.40	6.74		-30.20~ -31.50	-29.40
	大天池	1067.55	2006	T,P,C	碳酸 盐岩							
	徐深	2217.59	2005	K	火山岩、 砂砾岩	下白垩 统含煤地 层、无机	煤成气、 无机气 混合	70.72~ 95.97	0.02~ 25.25	0.71~ 2.36	-25.90~ -29.80	-29.30~ -33.90
珠江口	长岭1号	706.30	2007	K ₁ yc	火山岩	白垩系 煤系为主	混合气	1.84~ 92.06	0.02~ 97.13	0~6.73	-22.10~ -24.20	
	松南	484.65	2007	K ₁ yc	火山岩、 砂砾岩	白垩系 煤系	煤成气					-20.70~ -27.00
珠江口	番禺30-1	300.92	2003	N ₁	砂岩	下第三 系煤系	煤成气 为主					
	荔湾3-1	475.81		N ₁ ,E ₃	砂岩							

邻近的川岳 83、川岳 84 井乙烷碳同位素值为 $-29.21\% \sim -32.02\%$, 反映出油型气的特征; 气田北侧的毛坝气田天然气的乙烷碳同位素值却明显偏重, 为 $-25.04\% \sim -25.19\%$, 属煤成气。说明天然气应为混合成因, 即煤成气和油型气的混合。

H_2S 气体大多富集在含膏盐的硫酸盐和碳酸盐岩相沉积地区。综合分析可知, 普光气藏中 H_2S 不可能来自气源岩, 而是来自气藏内部, 对于其成因主要认识是来源于硫酸盐的热化学还原作用 (TSR), 这与国外高含硫化氢天然气田类似, 储层主要以碳酸盐岩为主, 普遍经历过高温条件。

2.2.2 塔河气田 塔河气田位于塔里木盆地沙雅隆起阿克库勒凸起中南部, 其天然气组分以烃类气体为主, 占气体总体积的 $73.62\% \sim 98.23\%$, 平均 94.09% ; 非烃气体以 N_2 和 CO_2 为主, 其平均含量分别占气体的 4.52% 和 1.19% 。烃类气体中以甲烷占绝对优势, 含量为 $52.06\% \sim 91.68\%$, 平均 76.23% ; 且重烃含量较高, 平均 17.86% ; 干燥系数 $C_1/(C_1-C_5)$ 为 $0.71 \sim 0.94$, 平均 $0.81^{[22]}$, 整体上属湿气范畴。

塔河气田天然气属于典型的油型气, 其成熟度较高, 为成熟到过成熟阶段产物。主体区天然气碳同位素分布曲线呈现明显的二阶段模式, 表明塔河气田主体区天然气的甲烷、乙烷和丙烷为不同的来源, 显示了该区天然气具有两期充注、复合的特征。早期充注的为正常原油伴生气, 分布广泛; 晚期充注的为过成熟的高温裂解干气。从其干燥系数由东向西逐渐减小、成熟度逐渐降低的特征来看, 说明晚期干气的充注方向是从东到西, 即充注方向为吉拉克-解放渠-轮南。

2.2.3 元坝气田 元坝气田天然气组分以 CH_4 为主, C_2 很少, 表现为高热演化程度的干气。非烃气体含量相对较高, 且主要是 CO_2 、 N_2 和 $H_2S^{[23]}$ 。

元坝气田天然气的 $\ln(C_1/C_2)$ 值总体上呈高值, 且随 $\ln(C_2/C_3)$ 值的增加有降低趋势, 这说明元坝区块天然气为古油藏裂解二次裂解气, 其原生气藏原油就已经发生了 TSR 反应, 从而导致元坝区块的 H_2S 含量较高。

2.3 陆相深层砂岩或火成岩大气田天然气成藏示踪

2.3.1 迪那 2 气田 迪那 2 气田位于库车坳陷秋里塔格构造带东部, 是继克拉 2 气田后在塔里木盆地发现的第二个地质储量上千亿方的大气田。该气田天然气相对密度低 ($0.63 \sim 0.64$), 总烃含量高 (97.6%), 非烃含量低。其甲烷平均含量 88.2% 、乙烷 7.3% 、丙烷 1.4% 、丁烷 0.57% , 天然气干燥

系数平均为 0.90 , 为湿气气藏。甲烷碳同位素普遍轻, 在 $-34.4\% \sim -36.7\%$, 乙烷碳同位素值为 -21.0% , 具有煤型气的特点。利用煤型气甲烷碳同位素与镜质体反射率之间的二阶段分布模式, 计算出源岩的 R_o 为 $0.88\% \sim 1.05\%^{[24]}$ 。气源岩对比结果表明, 天然气主要源自侏罗系煤系地层, 混有三叠系煤系地层的天然气。

2.3.2 克拉美丽气田 克拉美丽气田是准噶尔发现的第一个千亿方大气田, 其烃源岩主要是石炭系气源岩。从气源岩的类型看, 下石炭统滴水泉组为一套海陆过渡相沉积, 干酪根的 $\delta^{13}C$ 为 $-22.0\% \sim -27.2\%$, 表现出偏腐殖型有机质的特征。上石炭统巴山组为一套陆相沉积, 其烃源岩干酪根的 $\delta^{13}C$ 为 $-21.0\% \sim -26.0\%$, 烃源岩有机质类型主要以 III 型腐殖型为主, 巴山组烃源岩比滴水泉组烃源岩更偏向于 III 型腐殖型有机质。

克拉美丽气田天然气以烃类气体占绝对优势, 非烃气体含量较低, 其中石炭系气藏天然气甲烷含量为 $72.00\% \sim 92.32\%$, 干燥系数为 $0.88 \sim 0.98$, 平均为 0.92 , 以湿气为主。天然气的碳同位素较重, $\delta^{13}C_{CH_4}$ 平均为 -30.0% , $\delta^{13}C_2$ 均值为 -26.4% , 具有煤成气组成特征。侏罗系气藏天然气干燥系数平均为 0.95 , $\delta^{13}C_{CH_4}$ 平均为 -25.7% 。白垩系天然气藏天然气干燥系数平均为 0.95 , $\delta^{13}C_{CH_4}$ 平均值为 $-27.2\%^{[25]}$ 。总体来看, 侏罗系气藏和白垩系气藏天然气与石炭系均来自腐殖型烃源岩, 天然气组分的差异主要是由于油气从下部石炭系向上部侏罗系和白垩系运移的分馏效应造成的。

流体包裹体研究表明, 克拉美丽气田的天然气成藏以近源为主, 油气成藏经历了海西晚期、印支晚期和燕山中期的多期油气充注和成藏, 不同地区油气成藏具有时序性。

2.3.3 庆深气田 庆深气田是在徐家围子断陷发现的超千亿方的大气田, 其天然气主要以烃类气体为主, 其次为 N_2 和 CO_2 , 含有少量氢气和稀有气体 (氦和氩)。

虽然庆深气田天然气主要以烃类气体为主, 但烷烃气的碳同位素组成随着碳数的增加呈变轻趋势, 且 $\delta^{13}C_1 > -30\%$, 烷烃气碳同位素序列关系具有无机成因特征; $\delta^{13}C_{CO_2}$ 值为 $-16.5\% \sim -5.1\%$, R/R_a 值为 $0.77 \sim 5.84$, 多数样品 $R/R_a > 1.0$ 。烷烃气的重烃含量较高, 说明庆深气田的重烃气可能来源于有机质热降解, 但烷烃气的碳同位素组成随着碳数的增加有变轻趋势, 说明可能与深部无机气

的混入有关。

庆深气田天然气具有重的甲烷碳同位素组成、烷烃气碳同位素完全倒转和高稀有气体同位素组成 ($R/R_a > 1.0$) 的特征,暗示该气田存在无机成因气。利用 R/R_a 与 $CO_2/{}^3He$ 和 R/R_a 与 $CH_4/{}^3He$ 关系对庆深气田天然气成因类型的识别,认为该气田烷烃气中甲烷有部分为无机成因,重烃气则主要为有机成因^[26]。

2.4 成藏过程对天然气地球化学特征的影响

天然气从烃源岩生成到聚集成藏之间经历了生成、排驱、运移、聚集和成藏后的改造,这些过程都可能导致天然气组分和同位素组成的变化^[19]。赵孟军等^[27]将控制天然气组分和同位素的主要因素归纳为三方面:①受类型和成熟度控制,即所谓的源控;②受成藏过程控制,即天然气聚集历史及在运移过程中分馏作用的控制;③受成藏后天然气次生作用如扩散、降解等作用的控制。这里主要介绍阶段聚气、水溶解气和扩散作用对天然气地球化学影响研究的主要进展。

2.4.1 阶段聚气 成藏过程对天然气地球化学特征的控制

主要表现为天然气在运移过程中的分馏和聚集史造成的差异。现以克拉 2 气田和阿克莫木气田为例说明阶段聚气对天然气组分和碳同位素的影响^[27]。

克拉 2 和阿克莫木气田的天然气都具有组分明显偏干、碳同位素值明显偏重的特征,二者的干燥系数都接近 1.0,克拉 2 井天然气的 $\delta^{13}C_1$ 为 -27.3% ~ -31.1% ,阿克 1 井天然气的 $\delta^{13}C_1$ 为 -21.9% ~ -25.2% 。根据克拉 2 和阿克 1 天然气组分碳同位素特征可认为这些天然气应该属于过成熟煤成气,这样计算得到的天然气成熟度远大于实测和模拟计算的源岩成熟度。因此成藏过程是造成克拉 2 和阿克莫木气田天然气都具有组分明显偏干、碳同位素明显偏重的主要因素。

结合成藏地质条件和成藏过程分析,可认为克拉 2 气田主要聚集了高成熟阶段的天然气,即聚集了三叠系在 R_a 为 1.3% 之后的天然气和侏罗系在 R_a 为 0.9% 之后生成的天然气;阿克莫木气田聚集的主要是过成熟阶段的天然气,即聚集了石炭系烃源岩在 R_a 为 1.5% ~ 1.8% 之后生成的天然气。

2.4.2 水溶气成藏

水溶气是指溶解在水中或与水溶作用有关的天然气。一般将水溶气根据其赋存状态分为两种^[28,29]:一是水体容积足够、天然气在水中的溶解度大时的水溶气气藏;二是水溶气的地质条件发生改变,水溶气脱溶形成的常规天然气藏,这

里的水溶气是游离气藏形成的载体。近年来,水溶气作为运移载体形成常规天然气藏的研究倍受重视。

烃与水的互溶性实验逐渐由气态烃拓展到轻质液态烃组分,实验目的不仅讨论轻烃与水的相互溶解度,而且还探讨轻烃-水溶液体系的热力学平衡参数、天然气溶解-脱溶过程中生物标志化合物的变化和同位素的分馏,并据此解释水溶气的组成特征:一般以甲烷含量高,乙烷以上组分很少,且大多含有较高的 CO_2 和 N_2 。这已被许多实例证实,如吐哈盆地地层侏罗系砂岩水溶气甲烷平均含量为 69.37%,干燥系数平均值为 0.77;而游离气藏中甲烷平均含量为 85.42%,干燥系数平均值为 0.87%^[30]。

研究明确了水溶气脱溶成藏的三种机制:①地层超压系统的破坏,饱和的水溶气一方面向系统外运移,另一方面因压力降低而脱溶、释气,在具备成藏条件的圈闭成藏,如迪那 2 气田。②构造抬升使含水地层的埋深变浅、压力和温度降低,从而引起其中的水溶气脱溶、成藏。典型实例当属我国四川盆地乐山—龙女寺古隆起带东南斜坡上的威远气田震旦系气藏。③水溶气沿断裂或输导体向构造高部位运移,发生脱溶、成藏。和田河气田是沿断裂水溶气成藏的实例^[31]。李伟等^[32]研究认为,水溶气的脱溶成藏是大川中地区大面积岩性气藏发育及天然气规模聚集的重要成藏机理之一,也是合川—安岳地区须一段烃源岩发育很差而须二段却能形成大规模天然气聚集的重要原因。水溶气脱溶成藏主要存在地层抬升减压降温脱溶成藏与水溶气顺层侧向运移减压脱溶成藏两种模式,从而形成远离气源区的水溶气脱溶气藏,并以甲烷含量高、干燥系数较大、异构烷烃与正构烷烃比值大、甲烷与乙烷碳同位素较重为特征。

3 非烃气体地球化学进展

3.1 高含 CO_2 天然气的形成与分布

高含 CO_2 天然气主要分布在中国的东部和南部。何家雄^[33]将中国东部诸多陆相断陷盆地与近海陆架盆地不同成因类型的 CO_2 划分为两大类运聚成藏模式:①中国东部陆相断陷盆地和近海海域东海盆地、南海北部琼东南盆地东部及珠江口盆地火山幔源型成因 CO_2 运聚成藏模式;②南海北部边缘西区莺歌海盆地壳源型及壳-幔混合型成因 CO_2 运聚成藏模式。

中国东部陆相断陷盆地与近海的东海盆地和南海北部琼东南盆地东部及珠江口盆地幔源型 CO_2

气藏及高含 CO₂ 油气藏,其形成及运聚乃至富集成藏,均主要受沟通地壳深部火山幔源活动气源中心的基底深大断裂发育展布程度及晚期次生活动断裂的控制与制约,即气源断裂体系是形成幔源型 CO₂ 气藏及高含 CO₂ 油气藏,并控制其运聚分布规律的主控因素,而幔源岩浆脱气所形成的 CO₂ 气源充足与否,以及充注程度,则是其富集成藏的前提条件。

对于壳源型及壳-幔混合型成因 CO₂ 的复杂运聚分布规律。近几年来,在松辽盆地深层发现了高含 CO₂ 天然气气田,如长岭气田等,CO₂ 主要为无机幔源成因^[34,35]。松辽盆地深层 CO₂ 气大多分布在营城组火山岩储层中,随着火山喷发和基底断裂的活动,火山侵入体携带了大量的幔源 CO₂ 气而成为充足的 CO₂ 气源。

松辽盆地莫霍面上隆,深大断裂、热流底辟体和壳内岩浆房发育,构造和岩浆多期活动,为深部幔源 CO₂ 气向上运移和聚集提供了有利条件^[36~38]。盆地南部断陷层系构造活动强烈,发生多期火山活动,广泛分布的深大断裂,为深层无机成因气的运移通道,有无机成因气的地质条件^[39]。

松辽盆地主要有幔源岩浆、火山岩、碳酸盐岩和有机质 4 种潜在的 CO₂ 气源。结晶基底的幔源岩浆是松辽盆地最重要的气源,幔源 CO₂ 进入沉积盆地中有 3 种脱气模式:沿岩石圈断裂直接脱气模式、热流底辟体脱气模式和壳内低速高导岩浆房中转-基底断裂组合脱气模式^[40]。

3.2 高含 H₂S 天然气的形成与分布

近年来,随着四川盆地罗家寨、普光、渡口河、铁山坡、七里北等高含 H₂S 大气田的发现,对高含 H₂S 天然气的成因和分布研究取得了新的进展。

四川盆地 H₂S 主要有硫酸盐热化学反应(TSR)和含硫有机质的热裂解(BSR)两种成因。其中川东飞仙关组、威远震旦系、中坝和磨溪雷口坡组,以及嘉陵江组等高含 H₂S 均与储层或气藏附近的石膏或膏质岩类有关,属于 TSR 成因;而二叠系的低含 H₂S 气藏属于 BSR 成因。不同成因类型的 H₂S,由于硫同位素动力学分馏过程和分馏机理的不同,H₂S 的硫同位素组成差异明显。其中 BSR 成因的硫同位素分馏最大,比硫酸盐硫同位素低 20%左右。TSR 则分馏较小,一般比硫酸盐偏低 5%~15%左右。由于不同成因 H₂S 的浓度差异明显,借助其硫同位素特征,并综合其它地质分析,可以较准确地地区分 H₂S 的成因类型^[41,42]。TSR 是形成 H₂S、CO₂ 含量较高、甲烷含量高而 C₂ 重烃含量较低及碳同位素较重的主要原因。

4 非常规天然气地球化学

4.1 致密砂岩气

致密砂岩气已成为天然气勘探开发的重要领域,目前世界上尚无统一的致密气标准和界限。20 世纪 70 年代,美国联邦能源管理委员会将储层渗透率小于 0.1 mD 的气藏(不包含裂缝)定义为致密气藏,中国将孔隙度小于 10%、渗透率为 0.01~1.00 mD、孔径 0.1~1.0 μm 的砂岩储层称之为致密砂岩气储层^[43,44]。

致密砂岩储层一般具有较高的毛细管压力,束缚水饱和度变化也比较大,一般储层中的束缚水饱和度都比较高。致密砂岩气具有如下特征:①大范围、低丰度、连续性聚集;②广覆式优质烃源岩与紧密接触式生储盖组合,即源储共生,近源聚集。分布在烃源岩层及与其大面积紧密接触的近源致密储集层系,油气主要赋存于致密储集体中,渗流能力较差,运移距离短,供烃范围局限,主要在源岩内部及近源储集体系中呈层状聚集。近源储集层油气聚集,包括致密油储集层孔喉直径一般在几百纳米范围内,位于盆地中心或斜坡部位^[45];③主要发育于大型陆相拗陷或海陆交互相浅水河流三角洲体系;④与以大范围准层状岩性型、成岩型和毛细管压力型为主的多种圈闭类型共生;⑤达西流和非达西流双重渗流机理多种类型油气水关系并存;⑥气水分布复杂,具有甜点高产、带状富集、宏观连片的资源分布规律等^[44]。

大型致密砂岩气区,烃源岩多为腐殖型泥岩或煤系地层,以生气为主,生油次之,致密砂岩中油、气、水的重力分异不明显,而经常出现气、水倒置现象^[46]。致密砂岩气一般资源丰度较低,含气饱和度差异大,一般在溶蚀区或裂缝区富集高产。

我国致密低渗透储层天然气资源丰富,陕甘宁、四川、松辽、渤海湾、吐哈、南阳、准噶尔、东濮等地致密碎屑岩储层都相当发育,发现较多的致密天然气藏。从全国第二轮资源评价结果来看,我国陆上天然气资源量为 $30.23 \times 10^{12} \text{ m}^3$,其中非常规致密天然气资源占我国天然气总资源量的 40%左右(约 $12 \times 10^{12} \text{ m}^3$),目前我国天然气产量中有近 1/3 产自非常规的致密碎屑岩储层。就探明储量和技术实力而言,致密砂岩气藏是中国最具现实勘探开发意义的非常规天然气领域。四川盆地和鄂尔多斯盆地致密砂岩气藏的勘探开发已取得显著成效,堪称中国致密砂岩气藏勘探开发的典范。

4.2 页岩气

全球页岩气资源具有很大的开发潜力,是一种非常重要的非常规资源,主要分布在北美、中亚和中国、中东和北非、拉丁美洲、前苏联等地区,与常规天然气相当。美国已经在密西根、印第安纳等多个盆地实现了页岩气商业开采,页岩气产量已超过 1000 亿 m^3 。

页岩气指储集在富含有机质的细粒碎屑岩中的天然气,一部分以游离态存在于孔隙和裂缝中,另一部分则吸附于有机质和粘土矿物内表面,表现为典型的“原地”成藏模式。从某种意义上来说,页岩气藏的形成是天然气在源岩中大规模滞留的结果,由于储集条件特殊,天然气在其中以游离、吸附和溶解多种形式赋存。页岩气的成因^[47,48]为生物成因、热解成因或混合成因。热解成因的页岩气藏包括以下几种类型:①高成熟度页岩;②低成熟度页岩;③包含页岩、沙、淤泥的混合岩性的层内系统;④由成熟页

岩和低成熟页岩组成的层内系统,气体在成熟页岩部分形成然后运移到低成熟部分;⑤包含常规和非常规天然气的混合气藏^[49]。

中国页岩气尚处于资源和地质选区评价阶段。对页岩气资源评价因素研究主要采用实验分析、测井评价、地震解译等方法。对页岩气资源量的计算,可根据不同勘探开发阶段,采用成因法、类比法和统计法等,目前常采用类比法、FORSPAN 法、单井(动态)储量估算法、容积法等^[45,50]。

页岩气经济开发的核心区有 5 个富集高产条件,通常是指 TOC>2%、处在生气窗内、脆性矿物含量大于 40% 的有效页岩。有效页岩厚度大于 30~50 m(有效页岩连续发育时大于 30 m,断续发育或 TOC<2% 时,累计厚度大于 50 m)时亦足以满足商业开发要求^[45,51](表 2)。

表 2 页岩气各项参数评价分级表

Table 2 The Parameters of the shale gas evaluation scale (INES)

参数级别	TOC(%)	R_o (%)	脆性矿物(%)	孔隙度(%)	厚度/m	埋深/m	评价标准
一级	≥ 6.0	1.5~2.0	≥ 40	≥ 8	≥ 50	300~1500	100
二级	4.0~6.0	1.1~1.5 或 2.0~3.0	35~40	4~8	35~40	1500~2500 或 <300	80
三级	2.0~4.0	3.0~4.5	30~35	2~4	25~35	2500~3500	60
四级	1.0~2.0	0.5~1.1 或 >4.4	20~30	1~2	15~25	3500~5000	40
五级	0.5~1.0	<0.5	<20	<1	<15	>5000	20

中国页岩气发育区大致分布在南方聚气区、华北聚气区、东北聚气区、西北聚气区,古生界页岩气资源量大约是中生界的两倍,平面分布以南方和西北地区为主,四川盆地、鄂尔多斯盆地的古生界等是勘探的主要层系^[52]。

4.3 煤层气

煤层气是指赋存于煤层中的自生自储式非常规天然气^[53],以甲烷为主,含少量其它气体成分。它是成煤物质在煤化过程中生成并储集于煤层中的气体,又称煤层甲烷。国家 973 煤层气项目在煤层气地球化学特征及其影响因素研究方面取得了重要进展。

与常规天然气相比,煤层气的 CH_4 和 CO_2 的 $\delta^{13}C$ 值的分布范围很宽,尤其存在特高值。其 $\delta^{13}C_1$ 约为 $-80\% \sim -10\%$,有限的 δD_1 为 $-333\% \sim -117\%$, CO_2 的 $\delta^{13}C_1$ 值为 $-29.4\% \sim 18.6\%$ 。一般将煤层气概略划分为(原生)生物成因煤层气和热成因煤层气两种成因类型^[54],前者又分为原生生物气和次生生物气^[55]。原生生物气一般在低级煤中生成,很难保存下来。次生生物成因气常与后来的

煤层含水系统的细菌活动有关。后者的生成始于高挥发分烟煤($R_o=0.5\% \sim 0.8\%$)。与分散的 I/II 型或 III 型干酪根生成的气体相比,煤层气的地球化学组成变化较大,反映了控制煤层气组成和成因的因素多而复杂,主要包括煤岩组分、煤级、生气过程和埋藏深度及相应的温度、压力条件。

煤层气的碳同位素组成受水动力等地质条件影响较大,流动的地下水是煤层甲烷碳同位素变轻的根本原因^[56]。煤系水动力条件强的地区,不仅煤的含气量相对较低,而且甲烷碳同位素变轻的程度也较大;反之,在水动力较弱的地区或滞流水区,煤层气的含量相对较高,甲烷碳同位素变轻的程度也相对较小。在煤级相似的煤层中,煤层气的含量与甲烷碳同位素有较大的相关性,煤层含气量越低,甲烷碳同位素越轻。

我国大部分地区中-高煤级煤储层中现存煤层气的碳同位素组成分布主要受控于热动力学机制之下的同位素分异,解吸-扩散-运移分馏效应在此背景之上的叠加,可能是导致煤层甲烷碳同位素偏轻的主要原因^[57]。煤对 $^{13}CH_4$ 有优先吸附、滞后解

吸的特点,从而揭示了煤层甲烷解吸、扩散、运移引起同位素分馏的机理。热演化程度最高的地质时期是决定煤层气地球化学特征的重要地质时期,煤层气的组分和碳同位素特征则反映了成藏过程^[58]。宋岩等通过国家 973 项目研究认为,解吸—扩散作用、水动力作用和生物作用三大因素都可能导致煤层气甲烷硫同位素变轻^[59]。

5 天然气地球化学实验技术和方法

5.1 地球化学实验技术

近十年来,天然气地球化学实验技术发展较快,主要表现在天然气单体氢同位素、 H_2S 硫同位素和稀有气体同位素等分析技术方面。

天然气氢同位素分析方法主要有离线分析法和在线分析方法。离线分析是在 20 世纪 90 年代之前国内外实验室普遍采用的氢同位素分析方法。但由于离线分析工序繁多、重复性差,同时利用锌等金属还原水蒸气制备 H_2 的过程中,可能因为锌等催化剂不能使水完全还原成 H_2 ,存在着氢同位素的分馏等原因,因而天然气氢同位素我国在 90 年代中后期处于停滞状态。美国 ThermoFinnigan 公司于 1998 年制造的 GC/TC/IRMS 色谱质联用仪实现了有机物单个分子氢同位素的在线分析,我国主要实验室陆续在 2000 年后大量引进 GC/TC/IRMS 色谱质谱仪,进行油气单体氢同位素分析。这种方法减少了离线制样过程中各个环节可能造成的误差,测试精度大大提高(误差在 5‰ 以内),而且能够更容易地测得重烃($C_2 \sim C_4$)的氢同位素组成。总的来讲,氢同位素在线分析技术具有快捷、精确的优点,因此在过去的十年内被广泛引用到我国天然气地球化学研究中,在研究天然气成熟度、来源、形成环境以及成藏期方面发挥了重要作用。

随着川东北地区罗家寨、普光等高含 H_2S 天然气大气田群被发现之后,在我国掀起了一股有关 H_2S 成因及来源的研究热潮,也带动了天然气中硫同位素分析技术的发展和應用研究。 H_2S 气体硫同位素的分析方法主要包括离线检测法、在线检测法。由于离线检测法在样品转化和处理过程很容易造成人为误差、 H_2S 含量太低则无法检测以及井场条件限制等,该方法的可操作性差。近几年发展起来的一种新的硫同位素在线检测法,利用元素分析—连续流接口—同位素质谱联机技术,将天然气样品直接进样,实现了天然气中 H_2S 气体硫同位素的在线分析,可以消除在井场将 H_2S 转化为 ZnS 过程及 SO_2 气体独立制样过程中的人为误差,同时检

测精度和效率也大大提高。该方法是取微量气密性进样针取适量样品注入元素分析仪,天然气样品经元素分析仪氧化炉氧化为 CO_2 、 H_2O 、 SO_2 ,经过脱水净化后随载气通过连续流质谱接口直接进入离子源进行同位素测定。

油气中的稀有气体同位素比值蕴涵着十分丰富的油气地质信息,孙明良^[60]建立了高真空、低漏率和低本底的天然气进样系统,成功地解决了实验室分析过程中空气 Ar 对天然气样品的污染。中国石油勘探开发研究院廊坊分院自行设计的天然气稀有气体制样装置,其测定方法包括对系统抽真空、进样控制、样品纯化、样品分离和同位素分析等四大步骤,可以测定 He、Ne、Ar、Kr、Xe 等稀有气体同位素。

5.2 天然气生成的同位素动力学方法

天然气生成的碳同位素动力学方法、技术及应用被认为是近年来天然气地球化学领域的最大进展之一。天然气生烃动力学与碳同位素动力学自上世纪 90 年代以来已成功应用于东南亚、加拿大、美国和澳大利亚等盆地的天然气评价与勘探^[61,62],显示出广泛的应用前景。

我国天然气生成的碳同位素动力学方法和应用研究相对较晚,“十五”期间有机地球化学国家重点实验室与美国加州理工学院能源与环境研究中心唐永春教授合作,开发出了生烃动力学实验装置,引进了碳同位素分析仪及生烃动力学专用软件 Kinetics,在国内率先开展了生烃动力学与碳同位素动力学研究,并广泛应用于塔里木盆地、鄂尔多斯盆地等盆地天然气生成及成因研究中^[63~65]。

天然气生成的碳同位素动力学在天然气成熟度、成因类型和来源、运移聚集史和油气藏油气比的预测等方面具有重要的作用。根据天然气实测碳同位素值,运用碳同位素动力学模型推导的动力学参数,可判识天然气成因类型和气源。在地质条件下,气藏中的天然气一般不能用单一模式描述,应该是介于阶段聚气与累积聚气之间,因此,建立阶段聚气与累积聚气两种碳同位素变化模式,对于油气聚集史研究具有重要意义。此外,碳同位素动力学模拟研究结果还可用来研究盆地受热史、排烃效率等实际问题。

6 展 望

我国天然气资源较为丰富,岩性地层、前陆盆地、碳酸盐岩等重点领域依然是天然气勘探的主体,但总体上具有向复杂地质环境区域、向深部层系和

向致密砂岩气、页岩气和煤层气等非常规天然气资源方向发展的趋势,也反映了天然气成藏地球化学的发展方向。根据天然气资源勘探趋势如下几点应是今后天然气成藏地球化学的研究重点。

(1)地质条件下全过程天然气生排运聚地球化学模型:天然气生成地球化学已进入到系统科学和过程科学发展阶段,针对沉积盆地地质条件下全过程有机质形成天然气的生排运聚模型研究,结合实验室天然气生成、运移与聚集的物理模拟实验,重点开展不同类型沉积盆地中常规天然气资源与非常规天然气资源之间的关系、不同类型天然气系统(不同的灶-藏关系)中排烃量-运移损失量-聚集烃量模型和高过成熟源岩生烃机理和化学动力学过程等研究,全面系统地明确沉积盆地天然气资源构成和空间分布特征。

(2)深部天然气生成、运移及成藏地球化学:以岩性地层、前陆盆地、碳酸盐岩等重点勘探领域为主体的天然气成藏地球化学研究和勘探已经取得重要进展,尽管在库车克拉苏构造带深层天然气勘探已超过 8000 m,但总体上沉积盆地深层天然气地质认识和勘探还十分薄弱,深层、超深层天然气的探明率只有 3.9%、5.7%,这与之丰富的天然气资源量极不相称。通过物理模拟、数值模拟和古流体分析等技术方法,重点开展深部温压条件对烃源岩生烃演化的控制作用、生烃增压作用对油气生成及排出的影响、深部储层流体动力场演化及对油气运移的影响、高温高压下油气水相态转换与深层油气充注机理和关键成藏期温压场恢复及深部油气运聚过程等研究,明确沉积盆地深层、超深层天然气勘探潜力评价与天然气藏聚集、分布特征。

(3)致密气、页岩气和煤层气等非常规天然气成藏地球化学:致密气、页岩气和煤层气等非常规天然气勘探潜力巨大,是全球和我国未来重要的油气资源的接替领域,2010 年美国非常规天然气产量已超过常规天然气产量。我国非常规天然气资源潜力巨大,初步估算的煤层气总资源量达 36.81 万亿 m^3 、页岩气地质资源约 86~166 万亿 m^3 、致密砂岩气资源量 17~25 万亿方。与常规天然气藏相比,致密气、页岩气和煤层气等非常规天然气在天然气赋存方式、充注机制和“藏”的概念等存在明显差异。大面积、“连续型”成藏机制是致密气、页岩气和煤层气等非常规天然气未来的研究重点,但也存在差异。对于致密气,天然气成藏地球化学的研究重点是微米、纳米级孔隙中天然气赋存方式、充注机制与致密岩的含气性;对于煤层气,天然气成藏地球化学的研

究重点是温压地质条件下的有机质吸附-解吸机制、吸附量与煤层气富集机制;对于页岩气和泥页岩气,则介于上述两者之间。基于此,发展分子动力学、流体力学数值模拟技术将成为致密气、页岩气和煤层气等非常规天然气成藏研究的重要方向。

参考文献 (References):

- [1] 陈英,戴金星,戚厚发. 关于生物气研究中几个理论及方法问题的研究[J]. 石油实验地质, 1994, 16(3): 209-218.
Chen Ying, Dai Jinxing, Qi Houfa. The study on some theories and methodological issues about the biological gas[J]. Experimental Petroleum Geology, 1994, 16(3): 209-218. (in Chinese with English abstract)
- [2] 李明宅,张洪年,刘华,张辉,邓宇,连莉文,尹小波. 生物气模拟试验的进展[J]. 石油与天然气地质, 1996, 17(2): 117-122.
Li Mingzhai, Zhang Hongnian, Liu Hua, Zhang Hui, Deng Yu, Lian Liwen, Yin Xiaobo. Advances in simulated test of Biogas[J]. Oil & Gas Geology, 1996, 17(2): 117-122. (in Chinese with English abstract)
- [3] 戚厚发. 中国生物气成藏条件[M]. 北京:石油工业出版社, 1997.
Qi Houfa. The reservoiring conditions of biological gas in China[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1997. (in Chinese)
- [4] 帅燕华,张水昌,陈建平,苏爱国. 深部生物圈层微生物营养底物来源机制及生物气源岩特征分析[J]. 中国科学(D), 2010, 53(8): 1163-1168.
Shuai Yanhua, Zhang Shuichang, Chen Jianping, Su Aiguo. Source of nutrient substances for microbes in deep biosphere and characteristics of biogenic gas source rock[J]. Science in China(D), 2010, 53(8): 1163-1168. (in Chinese with English abstract)
- [5] 徐永昌,王志勇,王晓锋,郑建京,杜宏宇. 低熟气及我国典型低熟气田[J]. 中国科学(D), 2008, 38(1): 87-93.
Xu Yongchang, Wang Zhiyong, Wang Xiaofeng, Zheng Jianjing, Du Hongyu. Low-mature gases and typical low-mature gas fields in China[J]. Science in China(D), 2008, 38(1): 87-93. (in Chinese with English abstract)
- [6] 王万春,刘文汇,徐永昌. 辽河盆地天然气地球化学特征[M]. 北京:科学出版社, 1988: 63-81.
Wang Wanchun, Liu Wenhui, Xu Yongchang. Geochemical characteristics of natural gas in Liaohe Basin[M]. Beijing: Science Press, 1988: 63-81. (in Chinese)
- [7] 戴金星,杨春,胡国艺,倪云燕,陶小晚. 煤气是中国天然气工业的主角[J]. 天然气地球科学, 2008, 19(6): 733-740.
Dai Jinxing, Yang Chun, Hu Guoyi, Ni Yunyan, Tao Xiaowan. Coal-formed Gas Plays a Significant Role in the Natural Gas Industry of China[J]. Natural Gas Geoscience, 2008, 19(6): 733-740. (in Chinese with English abstract)
- [8] 徐永昌,沈平. 天然气成因新模式——II. 多阶连续、主阶定名[J]. 中国科学(B), 1993, 23(7): 751-755.

- Xu Yongchang, Shen Ping. The new pattern of the origin of natural gas — II. multistage continuous, master order named [J]. *Science in China (B)*, 1993, 23(7): 751—755. (in Chinese with English abstract)
- [9] 赵文智, 王兆云, 张水昌, 王红军, 赵长毅, 胡国义. 有机质“接力成气”模式的提出及其在勘探中的意义[J]. *石油勘探与开发*, 2005, 32(2): 1—7.
- Zhao Wenzhi, Wang Zhaoyun, Zhang Shuichang, Wang Hongjun, Zhao Changyi, Hu Guoyi. Successive generation of natural gas from organic materials and its significance in future exploration [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2005, 32(2): 1—7. (in Chinese with English abstract)
- [10] 赵文智, 王兆云, 王红军, 李永新, 胡国义, 赵长毅. 再论有机质“接力成气的内涵与意义” [J]. *石油勘探与开发*, 2011, 38(2): 129—135.
- Zhao Wenzhi, Wang Zhaoyun, Wang Hongjun, Li Yongxin, Hu Guoyi, Zhao Changyi. Further discussion on the connotation and significance of the natural gas relaying generation model from organic materials [J]. *Petroleum Exploration And Development*, 2011, 38(2): 129—135. (in Chinese with English abstract)
- [11] Tissot B P, Welte D H. *Petroleum formation and occurrence: A new approach to oil and gas exploration* [M]. New York: Springer-Verlag, 1978: 185—188.
- [12] 肖芝华, 胡国艺, 钟宁宁, 李志生. 塔里木盆地煤系烃源岩产气率变化特征 [J]. *西南石油大学学报*, 2009, 31(1): 9—13.
- Xiao Zhihua, Hu Guoyi, Zhong Ningning, Li Zhisheng. The changing characteristics of hydrocarbon generation rate of Coal—Measure source rocks in Tarim Basin [J]. *Journal of Southwest Petroleum University*, 2009, 31(1): 9—13. (in Chinese with English abstract)
- [13] Erdmann M, Horsfield B. Enhanced late gas generation potential of petroleum source rocks via recombination reactions: Evidence from the Norwegian North Sea [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, 70: 3943—3956.
- [14] 陈建平, 赵文智, 王招明, 张水昌, 邓春萍, 孙永革, 肖中饶. 海相干酪根天然气生成成熟度上限与生气潜力极限探讨——以塔里木盆地研究为例 [J]. *科学通报*, 2007, 52(A01): 95—100.
- Chen Jianping, Zhao Wenzhi, Wang Zhaoming, Zhang Shuichang, Deng Chunping, Sun Yongge, Xiao Zhongrao. The upper limit of maturity degree and potential of natural gas generation from marine kerogen: Tarim basin as a studying example [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2007, 52(A01): 95—100. (in Chinese with English abstract)
- [15] 戴金星, 邹才能, 张水昌, 李剑, 倪云燕, 胡国艺, 罗霞, 陶士振, 朱光有, 米敬奎, 李志生, 胡安平, 杨春, 周庆华, 帅燕华, 张英, 马成华. 无机成因和有机成因烷烃气的鉴别 [J]. *中国科学(D)*, 2008, 38(11): 1329—1341.
- Dai Jinxing, Zou Caineng, Zhang Shuichang, Li Jian, Ni Yunyan, Hu Guoyi, Luo Xia, Tao Shizheng, Zhu Guangyou, Mi Jingkuai, Li Zhisheng, Hu Anping, Yang Chun, Zhou Qihua, Shuai Yanhua, Zhang Ying, Ma Chenghua. Discrimination of abiogenic and biogenic alkane gases [J]. *Science in China (D)*, 2008, 38(11): 1329—1341. (in Chinese with English abstract)
- [16] 宋岩, 陈孟晋, 秦胜飞, 裴明祥. 中国天然气地质理论进展 [J]. *石油勘探与开发*, 2004, 31(1): 8—11.
- Song Yan, Chen Mengjin, Qin Shengfei, Qiu Mingxiang. Progress in the study of natural gas in China [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2004, 31(1): 8—11. (in Chinese with English abstract)
- [17] 宋岩, 徐永昌. 天然气成因类型及其鉴别 [J]. *石油勘探与开发*, 2005, 32(4): 24—29.
- Song Yan, Xu Yongchang. Origin and identification of natural gases [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2005, 32(4): 24—29. (in Chinese with English abstract)
- [18] 王先彬, 郭占谦, 妥进才, 郭洪岩, 李振西, 卓胜广, 蒋鸿亮, 曾龙伟, 张铭杰. 中国松辽盆地商业天然气的非生物成因烷烃气体 [J]. *中国科学(D)*, 2009, 39(5): 602—614.
- Wang Xianbin, Guo Zhanqian, Tuo Jincai, Guo Hongyan, Li Zhengxi, Zhuo Shengguang, Jiang Hongliang, Zeng Longwei, Zhang Mingjie. Abiogenic hydrocarbons in commercial gases from the Songliao Basin, China [J]. *Science in China (D)*, 2009, 39(5): 602—614. (in Chinese with English abstract)
- [19] 戴金星, 陈践发, 钟宁宁. 中国大气田及其气源 [M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- Dai Jinxing, Chen Jianfa, Zhong Ningning. Large gas fields and its source in China [M]. Beijing: Science Press, 2003. (in Chinese)
- [20] Song Y, Dai J X, Xia X Y. Geneses and distributions of natural gases in foreland basins of China [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2004, 41(1-3): 21—29.
- [21] 马永生, 蔡勋育, 郭彤楼. 四川盆地普光大型气田油气充注与富集成藏的主控因素 [J]. *科学通报*, 2007, 52: 149—155.
- Ma Yongsheng, Cai Yunyu, Guo Tonglou. The main control factors of oil and gas injection and accumulation of Puguang gas field in Sichuan basin [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2007, 52: 149—155. (in Chinese with English abstract)
- [22] 高波, 刘文汇, 范明, 张殿伟, 南青云. 塔河油田成藏期次的地球化学示踪研究 [J]. *石油实验地质*, 2006, 28(3): 276—280.
- Gao Bo, Liu Wenhui, Fan Ming, Zhang Dianwei, Nan Qingyun. Study on geochemical tracking for the periods of reservoir-forming of oil and gas in the Tahe oilfield [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2006, 28(3): 276—280. (in Chinese with English abstract)
- [23] 李凤, 张卿, 黄仁春, 赵永庆, 田江, 朱详. 元坝、通南巴地区天然气地球化学特征与成藏关系研究 [J]. *石油天然气学报*, 2011, 33(6): 36—39.
- Li Feng, Zhang Qin, Huang Renchun, Zhao Yongqin, Tian Jiang, Zhu Xiang. Relation between geochemical characteristics of natural gas and hydrocarbon accumulation in Yuanba

- and Tongnanba Areas[J]. *Journal of Oil and Gas Technology*, 2011, 33(6): 36—39. (in Chinese with English abstract)
- [24] 马玉杰, 谢会文, 蔡振忠, 张丽娟, 郜国玺. 库车坳陷迪那2气田地质特征[J]. *天然气地球科学*, 2003, 14(5): 371—374.
Ma Yujie, Xie Huiwen, Cai Zhengzhong, Zhang Lijuan, Gao Guoxi. The geology feature of Dina 2 gas field, Kuche Depression[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2003, 14(5): 371—374. (in Chinese with English abstract)
- [25] 达江, 胡咏, 赵孟军, 宋岩, 向宝力. 准噶尔盆地克拉美丽气田油气源特征及成藏分析[J]. *石油与天然气地质*, 2010, 31(2): 187—192.
Da Jiang, Hu Yong, Zhao Mengjun, Song Yan, Xiang Baoli. Features of source rocks and hydrocarbon pooling in the Kelameili gasfield, the Junggar Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 2010, 31(2): 187—192. (in Chinese with English abstract)
- [26] 杨春, 刘全有, 周庆华, 李剑, 冯子辉, 李志生. 松辽盆地大庆深气田天然气成因类型鉴别[J]. *地球科学*, 2009, 34(5): 792—798.
Yang Chun, Liu Quanyou, Zhou Qinghua, Li Jian, Feng Zihui, Li Zhisheng. Genetic identification of natural gases in Qingshen gas Field, Songliao Basin[J]. *Earth Science*, 2009, 34(5): 792—798. (in Chinese with English abstract)
- [27] 赵孟军, 潘文庆, 张水昌, 韩剑发. 成藏过程对天然气地球化学特征的影响[J]. *沉积学报*, 2004, 22(4): 683—688.
Zhao Mengjun, Pan Wenqing, Zhang Shuichang, Han Jianfa. The effect on the geochemical characteristics of natural gas by filling process[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2004, 22(4): 683—688. (in Chinese with English abstract)
- [28] 张占国, 卞从胜. 水溶气的类型特征及成藏的主控因素探讨[J]. *天然气地球科学*, 2008, 19(6): 876—881.
Zhang Zhanguo, Bian Congsheng. Category features of water-soluble gas and main controlling factors for its accumulation[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2008, 19(6): 876—881. (in Chinese with English abstract)
- [29] 徐思煌. 水溶气非常规资源及其脱溶成藏[J]. *地质科技情报*, 2010, 29(1): 43—48.
Xu Sihuang. Unconventional dissolved gas resources in water and gas pool formation with degasification[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2010, 29(1): 43—48. (in Chinese with English abstract)
- [30] 张晓宝, 徐永昌, 刘文汇, 沈平, 吉利明, 马立元. 吐哈盆地水溶气组分与同位素特征形成机理及意义探讨[J]. *沉积学报*, 2002, 20(4): 705—710.
Zhang Xiaobao, Xu Yongchang, Liu Wenhui, Shen Ping, Ji Liming, Ma Liyuan. A discussion of formation mechanism and its significance of characteristics of chemical composition and isotope of water-dissolved gas in Turpan-Hami Basin[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2002, 20(4): 705—710. (in Chinese with English abstract)
- [31] 秦胜飞, 赵靖舟, 李梅, 刘银河. 水溶天然气运移地球化学示踪——以塔里木盆地和田河气田为例[J]. *地学前缘*, 2006, 13(5): 524—532.
Qin Shengfei, Zhao Jingzhou, Li Mei, Liu Yinhe. A case study: geochemical tracing indices on the migration of water-soluble gases in Hetianhe gas field, Tarim Basin[J]. *Earth Science Frontiers*, 2006, 13(5): 524—532. (in Chinese with English abstract)
- [32] 李伟, 秦胜飞, 胡国艺. 四川盆地须家河组水溶气的长距离侧向运移与聚集特征[J]. *天然气工业*, 2012, 32(2): 32—37.
Li Wei, Qin Shengfei, Hu Guoyi. Long-distance lateral migration and accumulation of water-solved natural gas in the Xujiahe Formation, Sichuan Basin[J]. *Natural Gas Industry*, 2012, 32(2): 32—37. (in Chinese with English abstract)
- [33] 何家雄. 中国东部及近海陆架盆地 CO₂ 成因及运聚规律与有利成藏富集区预测[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2007.
He Jiaxiong. Analysis and discussion of the characters of the origin, migration and distribution of CO₂ onshore and offshore eastern China[D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, CAS, 2007. (in Chinese with English abstract)
- [34] 杨映涛, 陈恭洋, 王连桥, 代迎辉. 松辽盆地深层 CO₂ 气成藏主控因素分析[J]. *石油天然气学报*, 2009, 31(4): 54—57.
Yang Yingtao, Chen Gongyang, Wang Lianqiao, Dai Yinghui. Study of mine control factors of deep CO₂ gas accumulation in Songliao Basin[J]. *Journal of Oil and Gas Technology*, 2009, 31(4): 54—57. (in Chinese with English abstract)
- [35] 魏立春, 鲁雪松, 宋岩, 柳少波. 松辽盆地昌德东 CO₂ 气藏形成机制及成藏模式[J]. *石油勘探与开发*, 2009, 36(2): 174—180.
Wei Lichun, Lu Xuesong, Song Yan, Liu Shaobo. Formation and pool-forming model of CO₂ gas pool in eastern Changde area, Songliao Basin[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2009, 36(2): 174—180. (in Chinese with English abstract)
- [36] 付晓飞, 宋岩. 松辽盆地无机成因气及气源模式[J]. *石油学报*, 2005, 26(4): 23—28.
Fu Xiaofei, Song Yan. Inorganic gas and its resource in Songliao Basin[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2005, 26(4): 23—28. (in Chinese with English abstract)
- [37] 鲁雪松, 宋岩, 柳少波, 洪峰, 付晓飞. 幔源 CO₂ 释出机理、脱气模式及成藏机制研究进展[J]. *地学前缘*, 2008, 15(6): 293—302.
Lu Xuesong, Song Yan, Liu Shaobo, Hong Feng, Fu Xiaofei. Progress in the studies of mantle-derived CO₂ degassing mechanism, degassing model and pool-forming mechanism[J]. *Earth Science Frontiers*, 2008, 15(6): 293—302. (in Chinese with English abstract)
- [38] 朱岳年. 二氧化碳地质研究的意义及全球高含二氧化碳天然气的分布特点[J]. *地球科学进展*, 1997, 12(1): 26—31.
Zhu Yuenian. The significance of carbon dioxide geological research and the distribution characteristics of global natural

- gas with high carbon dioxide[J]. *Advances in Earth Science*, 1997, 12(1): 26—31. (in Chinese with English abstract)
- [39] 焦里力, 罗小平, 李仲东, 于璐, 曹军. 松南气田火山岩储层天然气地球化学特征及成因探讨[J]. *矿物岩石*, 2010, 30(2): 103—110.
- Jiao Lili, Luo Xiaoping, Li Zhongdong, Yu Lu, Cao Jun. Study on geochemical characters and origin of deep natural gas in volcanic rock reservoir, Songnan gas field of southern Soliao basin[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2010, 30(2): 103—110. (in Chinese with English abstract)
- [40] 李振生, 张文俊, 吴小奇, 刘德良. 松辽盆地二氧化碳的气源及其脱气模式[J]. *天然气地球科学*, 2011, 22(1): 29—35.
- Li Zhengsheng, Zhang Wenjun, Wu Xiaoqi, Liu Deliang. Gas source of carbon dioxide and its degassing model in Songliao Basin[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2011, 22(1): 29—35. (in Chinese with English abstract)
- [41] 朱光有, 张水昌, 梁英波. TSR 对烃类气体组分和碳同位素的蚀变作用[J]. *石油学报*, 2005, 26(5): 54—58.
- Zhu Guangyou, Zhang Shuichang, Liang Yingbo. Alteration of thermochemical sulfate reduction to hydrocarbons and carbon isotopic[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2005, 26(5): 54—58. (in Chinese with English abstract)
- [42] 朱光有, 张水昌, 梁英波, 马永生, 郭彤楼, 周国源. 四川盆地高含 H₂S 天然气的分布与 TSR 成因证据[J]. *地质学报*, 2006, 80(8): 1208—1218.
- Zhu Guangyou, Zhang Shuichang, Liang Yingbo, Ma Yongsheng, Guo Tonglou, Zhou Guoyuan. Distribution of high H₂S-bearing natural gas and evidence of TSR origin in the Sichuan Basin[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2006, 80(8): 1208—1218. (in Chinese with English abstract)
- [43] 朱如凯, 赵霞, 刘柳红, 王雪松, 张鼎, 郭宏莉, 宋丽红. 四川盆地须家河组沉积体系与有利储集层分布[J]. *石油勘探与开发*, 2009, 36(1): 46—55.
- Zhu Rukai, Zhao Xia, Liu Lihong, Wang Xueson, Zhang Din, Guo Hongli, Song Lihong. Depositional system and favorable reservoir distribution of Xujiahe Formation in Sichuan Basin[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2009, 36(1): 46—55. (in Chinese with English abstract)
- [44] 邹才能, 陶士振, 袁选俊, 朱如凯, 侯连华, 王岚, 高晓辉, 公言杰. 连续型油气藏形成条件与分布特征[J]. *石油学报*, 2009, 30(3): 324—331.
- Zou Caineng, Tao Sizheng, Yuan Xuanjun, Zhu Rukai, Hou Lianhua, Wang Lan, Gao Xiaohui, Gong Yanjie. The formation conditions and distribution characteristics of continuous petroleum accumulations[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2009, 30(3): 324—331. (in Chinese with English abstract)
- [45] 邹才能, 董大忠, 王社教, 李建忠, 王玉满, 李登华, 程克明. 中国页岩气形成机理、地质特征及资源潜力[J]. *石油勘探与开发*, 2010, (6): 641—653.
- Zou Caineng, Dong Dazhong, Wang Shejiao, Li Jianzhong, Wang Yuman, Li Denghua, Cheng Keming. Geological characteristics, formation mechanism and resource potential of shale gas in China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2010, (6): 641—653. (in Chinese with English abstract)
- [46] 王金琪. 中国大型致密砂岩含气区展望[J]. *天然气工业*, 2000, 20(1): 10—16.
- Wang Jinqi. Prospects for the large sized tight sandstone gas bearing regions in China[J]. *Natural Gas Industry*, 2000, 20(1): 10—16. (in Chinese with English abstract)
- [47] 张金川, 金之钧, 袁明生. 页岩气成藏机理和分布[J]. *天然气工业*, 2004, 24(7): 15—18.
- Zhang Jinchuan, Jin Zhijun, Yuan Mingsheng. Reservoiring mechanism of shale gas and its distribution[J]. *Natural Gas Industry*, 2004, 24(7): 15—18. (in Chinese with English abstract)
- [48] 李新景, 胡素云, 程克明. 北美裂缝性页岩气勘探开发的启示[J]. *石油勘探与开发*. 2003, 34: 392—400.
- Li Xinjing, Hu Suyun, Chen Keming. Suggestions from the development of fractured shale gas in North America[J]. 2003, 34: 392—400. (in Chinese with English abstract)
- [49] Jarvie D M, Hill R J, Ruble T E, Pollastro R M. Unconventional shale-gas systems: The mississippian barnett shale of north-central texas as one model for the rmogenic shale-gas assessment[J]. *AAPG Bulletin*, 2007, 91: 475—499.
- [50] 董大忠, 程克明, 王世谦, 吕宗刚. 页岩气资源评价方法及其在四川盆地的应用[J]. *天然气工业*, 2009, 29(5): 33—39.
- Dong Dazhong, Chen Keming, Wang Shiqian, Lv Zonggang. An evaluation method of shale gas resource and its application in the Sichuan Basin[J]. *Natural Gas Industry*, 2009, 29(5): 33—39. (in Chinese with English abstract)
- [51] 李延钧, 刘欢, 刘家霞, 曹利春, 贾学成. 页岩气地质选区及资源潜力评价方法[J]. *西南石油大学学报*, 2011, 33(2): 28—34.
- Li Yanjun, Liu Huan, Liu Jiaxia, Cao Lichun, Jia Xuecheng. Geological regional selection and anevaluation method of resource potential of shale gas[J]. *Journal of Southwest Petroleum University*, 2011, 33(2): 28—34. (in Chinese with English abstract)
- [52] 刘洪林, 王红岩, 刘人和, 赵群, 林英姬. 中国页岩气资源及其勘探潜力分析[J]. *地质学报*, 2010, 84(9): 1374—1378.
- Liu Honglin, Wang Hongyan, Liu Renhe, Zhao Qun, Lin Yingji. China shale gas resources and prospect potential[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2010, 84(9): 1374—1378. (in Chinese with English abstract)
- [53] Clayton J L. Geochemistry of coalbed gas — A review[J]. *Int. J. Coal Geol.*, 1998, 35: 159—173.
- [54] 宋岩, 赵孟军, 柳少波, 王红岩, 陈振宇. 构造演化对煤层气富集程度的影响[J]. *科学通报*, 2005, 50(B10): 1—5.
- Song Yan, Zhao Mengjun, Liu Shaobo, Wang Hongyan, Chen Zhenyu. The influence of Tectonic evolution on the coalbed methane enrichment degree[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2005, 50(B10): 1—5. (in Chinese with English abstract)

- [55] 陶明信. 煤层气地球化学研究现状与发展趋势[J]. 自然科学进展, 2005, (6): 648—652.
Tao Mingxin. The research status and development trend of coal seam gas geochemistry[J]. Progress in Natural Science, 2005, (6): 648—652. (in Chinese with English abstract)
- [56] 秦胜飞, 唐修义, 宋岩, 王红岩. 煤层甲烷碳同位素分布特征及分馏机理[J]. 中国科学(D), 2006, 36(12): 1092—1097.
Qin Shengfei, Tang Xiuyi, Song Yan, Wang Hongyi. Distribution and fractionation mechanism of stable carbon isotope of coalbed methane[J]. Science in China (D), 2006, 36(12): 1092—1097. (in Chinese with English abstract)
- [57] 秦勇, 唐修义, 叶建平, 焦思红. 中国煤层甲烷稳定碳同位素分布与成因探讨[J]. 中国矿业大学学报, 2000, (2): 113—119.
Qin Yong, Tang Xiuyi, Ye Jianping, Jiao Sihong. Characteristics and origins of stable carbon isotope in coalbed methane of China[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2000, (2): 113—119. (in Chinese with English abstract)
- [58] 赵孟军, 宋岩, 苏现波, 柳少波, 秦胜飞, 洪峰. 煤层气与常规天然气地球化学控制因素比较[J]. 石油勘探与开发, 2005, 32(6): 21—24.
Zhao Mengjun, Song Yan, Su Xianbo, Liu Shaobo, Qin Shengfei, Hong Feng. Differences for geochemical controlling factors between coal-bed and conventional natural gases[J]. Petroleum Exploration and Development, 2005, 32(6): 21—24. (in Chinese with English abstract)
- [59] 宋岩, 柳少波, 洪峰, 秦胜飞. 中国煤层气地球化学特征及成因[J]. 石油学报, 2012, 33(增刊): 99—106.
Song Yan, Liu Shaobo, Hong Feng, Qin Shengfei. Geochemical characteristics and genesis of coalbed methane in China[J]. Acta Petrolei Sinica, 2012, 33(suppl.): 99—106. (in Chinese with English abstract)
- [60] 孙明良. 天然气中稀有气体同位素的分析技术[J]. 沉积学报, 2001, 19(2): 271—275.
Sun Mingliang. Measurement technology of noble gas isotopes in natural gases [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2001, 19(2): 271—275. (in Chinese with English abstract)
- [61] Cramer B, Faber E, Gerling P. Reaction kinetics of stable carbon isotopes in natural gas—insights from dry, open system pyrolysis experiments[J]. Energy & Fuels, 2001, 15: 517—532.
- [62] Tang Y, Perry J K, Jenden P D. Mathematical modeling of stable carbon isotope ratios in nature gases[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2000, 64: 2673—2687.
- [63] Tian H, Xian M X, Ronald W T. Genetic origins of marine gases in the Tazhong area of the Tarim basin, NW China: Implications from the pyrolysis of marine kerogens and crude oil[J]. Int. J. Coal Geol., 2010, 82(1—2): 17—26.
- [64] 李贤庆, 肖贤明, 唐永春, 肖忠饶, 米敬奎, 刘德汉, 申家贵, 刘金钟. 库车拗陷依南 2 气藏天然气生成与聚集[J]. 科学通报, 2004, 49(1): 100—106.
Li Xianqing, Xiao Xianming, Tang Yongchun, Xiao Zhongrao, Mi Jingkui, Liu Dehan, Sheng Jiahuan, Liu Jinzhong. The generation and accumulation of natural gas in Yinan 2 gas, Kuche[J]. Chinese Science Bulletin, 2004, 49(1): 100—106. (in Chinese with English abstract)
- [65] 邹艳荣, 帅燕华, 孔枫, 彭平安. 煤成甲烷碳同位素演化的数学模型与应用[J]. 天然气地球科学, 2003, 14(2): 92—96.
Zou Yanrong, Shuai Yanhua, Kong Feng, Peng Pingan. Mathematic models of stable carbon isotope composition of coal-derived methane and their applications[J]. Natural Gas Geoscience, 2003, 14(2): 92—96. (in Chinese with English abstract)