

四川盆地元坝-通南巴地区须家河组天然气地球化学特征和成因

吴小奇¹,刘光祥¹,刘全有²,刘景东³,罗开平¹

[1. 中国石化 石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所,江苏 无锡 214126;2. 中国石化 石油勘探开发研究院,北京 100083;3. 中国石油大学(华东) 地球科学与技术学院,山东 青岛 266580]

摘要:为了探讨四川盆地元坝-通南巴地区上三叠统须家河组天然气的成因,明确天然气的来源,综合利用了天然气组分和稳定碳、氢同位素等手段对天然气地球化学特征进行了分析。研究表明,四川盆地元坝-通南巴地区须家河组天然气以甲烷为主,主体表现出干气特征,干燥系数普遍高于0.97, $\delta^{13}\text{C}_1$ 和 $\delta^{13}\text{C}_2$ 值分别介于 $-34.5\text{‰} \sim -29.3\text{‰}$ 和 $-35.4\text{‰} \sim -21.5\text{‰}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值多数高于 -8‰ , $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ 值介于 $-181\text{‰} \sim -144\text{‰}$,且与 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值之间没有明显的相关性。天然气成因鉴别和气-源对比研究表明,该区须家河组天然气主体为煤成气,来自须家河组煤系烃源岩,其中元坝地区须一、须二段和通南巴地区须家河组天然气中混入了一定量的原油二次裂解气,它主要为吴家坪组烃源岩生成的原油在裂解程度相对较低时的产物。研究区须家河组烷烃气碳同位素系列普遍发生了部分倒转,其中元坝地区须三、须四段天然气的部分倒转主要源自须家河组烃源岩在高成熟阶段的产物,而元坝地区须一、须二段和通南巴地区须家河组天然气发生的部分倒转主要源自少量的原油裂解气与大量的高成熟煤型干气的混合。

关键词:地球化学特征;天然气;须家河组;元坝-通南巴地区;四川盆地

中图分类号:TE122.1

文献标识码:A

Geochemical characteristics and origin of natural gas in the Xujiahe Formation in Yuanba-Tongnanba area of Sichuan Basin

Wu Xiaoqi¹, Liu Guangxiang¹, Liu Quanyou², Liu Jingdong³, Luo Kaiping¹

(1. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, Petroleum Exploration & Production Research Institute, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214126, China; 2. Petroleum Exploration & Production Research Institute, SINOPEC, Beijing 100083, China; 3. School of Geosciences, China University of Petroleum, Qingdao, Shandong 266580, China)

Abstract: In order to investigate the origin and figure out the source of natural gas in the Upper Triassic Xujiahe Formation in Yuanba-Tongnanba area of Sichuan Basin, the composition and stable carbon and hydrogen isotopes were used to analyze the geochemical characteristics of the natural gas. The study indicates that the natural gas in the Xujiahe Formation in the Yuanba-Tongnanba area is mainly composed of methane. It appears to be dry gas with a dryness coefficient generally higher than 0.97. The $\delta^{13}\text{C}_1$ and $\delta^{13}\text{C}_2$ values are in the range of $-34.5\text{‰} \sim -29.3\text{‰}$ and $-35.4\text{‰} \sim -21.5\text{‰}$, respectively. The $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ values are generally higher than -8‰ , and the $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ values are in the range of $-181\text{‰} \sim -144\text{‰}$ without significant correlation with $\delta^{13}\text{C}_1$ values. The identification of gas origin and gas-source correlation indicate that the natural gas in the Xujiahe Formation is mainly coal-derived gas and sourced from the coal-measure source rocks in the Xujiahe Formation. The gas in the 1st and 2nd Members of the Xujiahe Formation in the Yuanba area and the Xujiahe Formation in the Tongnanba area contain a certain amount of secondary oil-cracking gas, which are mainly the product of the low-degree cracking of oil generated by the Wujiaping Formation source rocks. Some gas samples from the Xujiahe Formation in the Yuanba-Tongnanba area display partial reversal of alkane carbon isotopic series, and the partial reversal of the gas from the 3rd and 4th Members in the Xujiahe Formation in the Yuanba area is resulted from the fact that they were generated by the Xujiahe Formation source rocks in the high-mature stage, while that from the 1st and 2nd Members in the Xujiahe Formation in the Yuanba area and from the Xujiahe Formation in the Tongnanba area are attributed to the mixing of a small amount of oil cracking gas and a large amount of high-mature coal-type dry gas.

收稿日期:2015-02-02;修订日期:2015-10-16。

第一作者简介:吴小奇(1982—),男,高级工程师,天然气地质和地球化学。E-mail:xqwu@163.com。

基金项目:国家科技重大专项(2011ZX05005-001-003-2);国家自然科学基金项目(41302118,41230312,41322016)。

Key words: geochemical characteristics, natural gas, Xujiahe Formation, Yuanba-Tongnanba area, Sichuan Basin

四川盆地是我国陆上重要的天然气产区之一,近些年来在海相层系的天然气勘探取得了重要突破,陆续发现了普光、龙岗、元坝和安岳等一系列特大型气田^[1-2]。与此同时,四川盆地陆相天然气勘探也持续取得进展,上三叠统须家河组显示出巨大的勘探潜力^[3]。元坝气田是迄今为止我国埋藏最深的大型海相气田,累计获得探明地质储量 $2\ 195.82 \times 10^8\ \text{m}^3$,前人对长兴组储层特征与成藏主控因素进行了大量卓有成效的工作,取得了一系列重要成果^[4-6]。随着勘探的拓展,元坝地区及邻区中浅层正成为勘探的接替领域,呈现出海陆相立体勘探的良好局面^[7]。

近年来对四川盆地元坝-通南巴地区须家河组致密砂岩气藏的研究一方面侧重于对储层沉积相、成岩作用与孔隙演化等方面的研究^[8-10],另一方面对须家河组天然气的成因和来源也给予了广泛关注。元坝-通南巴地区须家河组天然气地球化学特征较为复杂,对其成因和来源的认识仍存在争议,如元坝须家河组天然气究竟是以煤成气为主、来自须家河组高-过成熟腐殖型烃源岩^[7, 11-12],还是主要由煤成气和油型气组成,分别来源于须家河组和龙潭组烃源岩^[13-14]。通南巴须家河组天然气究竟是以煤成气为主^[11],还是具有多源混合特征,海相来源天然气可占较高比例^[12]。对该区须家河组天然气成因和来源认识的分歧主要源自对天然气地球化学特征认识的差异。前人的研究侧重于对天然气组分和碳同位素的探讨,对氢同位素给予的关注较少,且对须家河组不同层段天然气往往不加区分的放在一起讨论,这可能会掩盖一些本来存在的现象。因此,本文拟在综合前人成果的基础上,通过

对天然气样品组分和碳氢同位素组成的测试,分析须家河组不同层段天然气的地球化学特征,探讨天然气的成因和来源,为深化对该区天然气来源的认识和后续勘探领域的拓展提供有益的信息。

1 地质背景

元坝-通南巴地区位于四川盆地川中油气区北部,处于川北坳陷低缓构造带,该区北邻米仓山南缘推覆构造带,东接大巴山前缘推覆构造带和川东高陡构造带,西为龙门山断褶构造带,横跨九龙山背斜、池溪凹陷、通南巴背斜、通江凹陷和苍溪-巴中低缓构造带等构造单元(图1)。元坝地区总体表现为低缓构造带,断裂发育规模较小,而通南巴地区表现为NEE向展布的大型背斜,在印支晚期—燕山早期已具雏形,燕山中、晚期得到进一步加强,喜马拉雅期遭受叠加改造而最终定型^[15]。

四川盆地上三叠统须家河组自下而上可以分为6段($T_3x^1-T_3x^6$)^[16-17],主要为一套滨湖、沼泽相沉积,其暗色泥岩和所夹煤层是主要烃源岩,被认为是川中和川西地区须家河组气藏的主要烃源岩。元坝地区上三叠统须家河组烃源岩厚度为160~220 m,残余有机碳含量为1.0%~3.5%,平均为1.87%,有机质类型以腐殖型为主,兼有部分偏腐殖混合型。镜质体反射率介于1.3%~2.0%,现今仍处于有机质演化的高级阶段,以生气为主^[7]。元坝-通南巴地区海相烃源岩主要为上二叠统吴家坪组/龙潭组烃源岩,岩性以泥岩和泥灰岩为主,具有偏腐泥混合型有

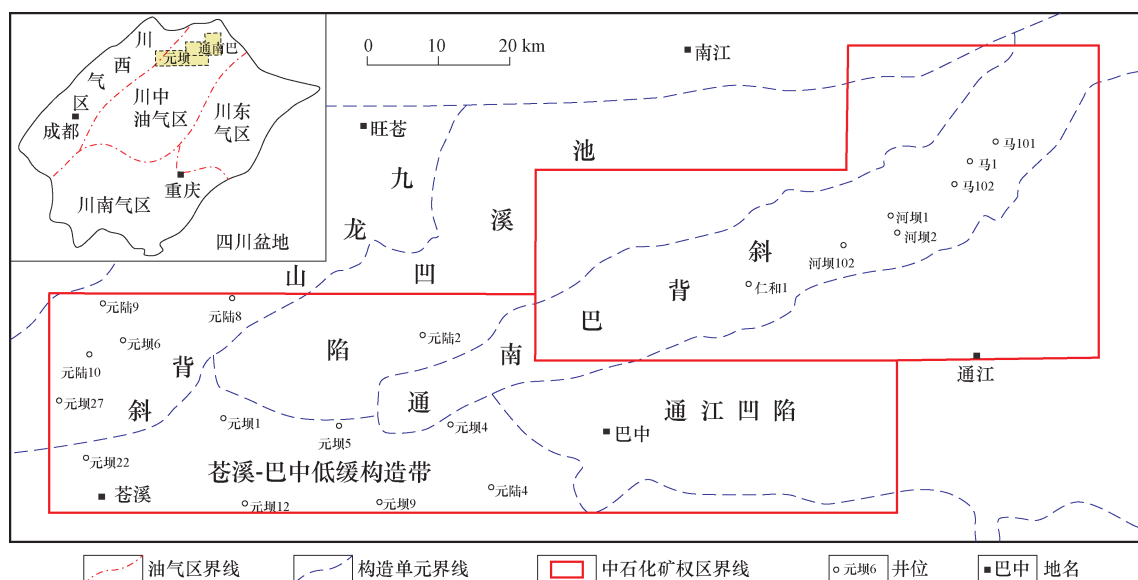


图1 元坝-通南巴地区构造单元划分与井位分布

Fig. 1 Structure units and well locations in Yuanba-Tongnanba area

机质特征,现今处于过成熟演化阶段^[7, 15]。元坝地区须家河组天然气主要赋存在须(须家河组)一段至须四段,通南巴地区须家河组天然气则赋存于须一段和须四段中。

2 分析方法

本次工作采用双阀门高压不锈钢瓶采集了四川盆地元坝气田和通南巴地区须家河组气样共10个,天然气组分和碳、氢同位素组成的分析测试均在中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所实验研究中心进行,其中天然气组分分析采用HP 7890A型气相色谱仪,碳同位素分析采用Finnigan Mat 253稳定同位素质谱仪,每个样品分析3次,分析精度为0.5‰,标准为VPDB,氢同位素分析采用Thermo Scientific Delta V Advantage同位素质谱仪进行,分析精度为3‰,标准为VSMOW。测试结果见表1。

3 天然气地球化学特征

通过对元坝-通南巴地区须家河组天然气样品的分析测试,并结合前人对该区天然气的分析数据,综合分析天然气的地球化学特征。

3.1 组分特征

元坝-通南巴地区须家河组天然气以烃类气体为主,甲烷含量普遍高于95%,重烃气含量偏低,不含戊烷(表1),干燥系数(C_1/C_{1-4})普遍高于0.97,主体表现出典型干气的特征。在非烃气体含量方面, CO_2 含量普遍低于1%, N_2 含量普遍低于3%(表1),均不含 H_2S 。元坝地区须二段有部分天然气样品具有相对较低的甲烷含量和干燥系数,其在非烃气体特征上表现

出具有明显较高的 CO_2 含量或 N_2 含量(表1);元坝和通南巴地区须家河组其他层段天然气整体上具有较为一致的组分特征,没有表现出明显的差异。本次工作中分析的元陆8井须二段天然气样品具有异常高的 N_2 和 CO_2 含量(表1),由于采集的是试气阶段的天然气,因此可能与采用氮气钻完井技术及酸化压裂工艺有关,而这对烷烃气相对组成及碳、氢同位素组成没有影响。从该样品的烷烃气相对含量、干燥系数以及后文所述的碳、氢同位素组成来看,均与研究区其他样品较为一致,表明未受到影响,不影响后文的天然气成因鉴别和气-源对比。

3.2 碳同位素特征

在烷烃气碳同位素组成方面,元坝地区须家河组天然气 $\delta^{13}C_1$ 值分布相对较为集中,为-34.5‰~-29.3‰,乙烷和丙烷碳同位素值分布较为分散, $\delta^{13}C_2$ 值为-35.4‰~-21.5‰, $\delta^{13}C_3$ 值为-33.6‰~-23.4‰。通南巴地区须家河组天然气 $\delta^{13}C_1$ 值分布区间较窄,主体为-31.7‰~-29.6‰,重烃气碳同位素值整体偏低, $\delta^{13}C_2$ 值介于-34.6‰~-30.0‰, $\delta^{13}C_3$ 值介于-37.1‰~-29.5‰(图2)。

在烷烃气碳同位素系列特征上,就元坝地区而言,须一段天然气表现出典型正序特征($\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3$),须二、须三段天然气多数表现出正序特征,其中须二段部分样品发生了碳同位素部分($\delta^{13}C_1 > \delta^{13}C_2$, $\delta^{13}C_2 > \delta^{13}C_3$)甚至连续倒转($\delta^{13}C_1 > \delta^{13}C_2 > \delta^{13}C_3$),须三段个别样品发生了甲、乙烷碳同位素的部分倒转($\delta^{13}C_1 > \delta^{13}C_2$)。须四段天然气表现出甲、乙烷碳同位素正序特征,但多数发生了乙、丙烷的部分倒转($\delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3$)(图2a)。通南巴地区须家河组天然气均发生了甲、乙烷碳同位素的部分倒转($\delta^{13}C_1 > \delta^{13}C_2$),但多数样品未发生乙烷和丙烷碳同位素的部

表1 元坝-通南巴地区须家河组天然气组分和碳、氢同位素组成

Table 1 Compositions and carbon and hydrogen isotopic compositions of natural gas from the Xujiache Formation in Yuanba-Tongnanba area

气田/ 地区	井号	层位	深度/m	组分含量/%							干燥 系数	$\delta^{13}C$ /‰				δD_{CH_4} / ‰
				CH_4	C_2H_6	C_3H_8	iC_4H_{10}	nC_4H_{10}	N_2	CO_2		C_1	C_2	C_3	CO_2	
元坝	元陆10	T_3x^4	4 069 ~ 4 077	98.05	0.93	0.09	0.01	0.01	0.20	0.67	0.999	-32.0	-25.7	-27.3	-7.5	-162
	元陆10	T_3x^3	4 305 ~ 4 327	96.93	0.31	0.03	0	0	2.64	0.08	0.995	-29.3	-25.0	-23.6	-1.5	-162
	元陆8	T_3x^2	4 065 ~ 4 088	21.59	0.21	0.02	0	0	62.83	15.33	0.999	-30.4	-33.5	-33.5	-5.6	-160
	元陆9	T_3x^2	4 455 ~ 4 479	89.71	0.72	0.06	0.01	0.01	1.29	8.13	0.999	-30.0	-33.0	-33.6	-0.5	-155
	元陆10	T_3x^2	4 533 ~ 4 546	96.16	1.10	0.10	0.01	0.01	2.56	0.05	0.990	-31.5	-32.3	-32.7	-11.1	-157
	元坝1	T_3x^2		96.60	2.39	0.35	0.04	0.04	0.58	0	0.997	-31.9	-28.5			
通南巴	河坝104	T_3x^4	3 628 ~ 3 658	95.73	0.52	0.09	0	0	2.74	0.45	0.989	-30.5	-32.2	-29.5	-3.4	
	仁和1	T_3x^4	3 653 ~ 3 726	96.03	0.62	0.06	0	0	3.07	0.12	0.991	-30.6	-31.3	-157		
	马101	T_3x^1	3 229 ~ 3 246	98.51	0.79	0.07	0	0.01	0.28	0.28	0.987	-31.5	-33.9			
	马101	T_3x^1	3 229 ~ 3 246	98.46	0.81	0.07	0	0.01	0.24	0.36	0.972	-31.1	-34.6	-33.0	-9.3	-166

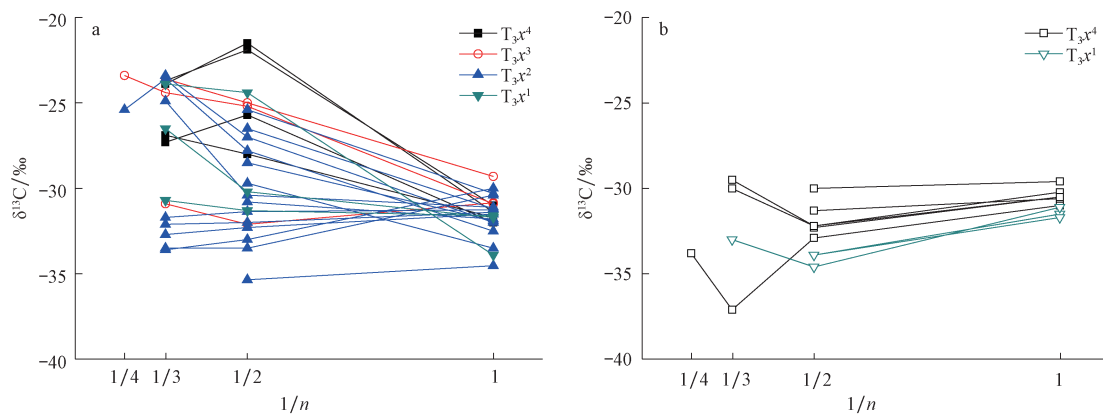


图2 元坝-通南巴地区须家河组天然气 $\delta^{13}\text{C}$ - $1/n$ 相关关系(部分数据来自文献[11-13,18-19])

Fig. 2 $\delta^{13}\text{C}$ vs. $1/n$ of gases in the Xujiahe Formation of Yuanba-Tongnanba area (Partial data from references [11-13, 18-19])

a. 元坝地区; b. 通南巴地区

(T_3x^1 至 T_3x^4 分别为上三叠统须家河组一段至四段。 n 为烷烃碳数。)

分倒转,表现出 $\delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3$ 的正序特征,仅有一个样品发生了甲烷至丙烷的碳同位素连续倒转,但未发生丙烷与丁烷碳同位素的倒转(图2b)。

元坝-通南巴地区须家河组天然气整体具有较重的 CO_2 碳同位素组成,统计结果表明,20个气样的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值中有16个高于 -8‰ ,且与 CO_2 含量之间没有明显的相关性,与 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值也没有明显的相关性。元坝地区 CO_2 碳同位素组成为 $-12.5\text{‰} \sim -0.5\text{‰}$,平均值为 -4.9‰ ;通南巴地区 CO_2 碳同位素组成为 $-16.2\text{‰} \sim -2.4\text{‰}$,平均值为 -5.7‰ 。

3.3 氢同位素特征

元坝地区须家河组天然气甲烷氢同位素值分布范围较广, $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ 值为 $-181\text{‰} \sim -144\text{‰}$,通南巴地区须家河组天然气 $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ 值为 $-173\text{‰} \sim -157\text{‰}$,甲烷碳、氢同位素值之间没有明显的相关性(图3)。由于重烃气含量较低,难以测得氢同位素值,目前仅元坝须二、须四段报道了3个乙烷氢同位素值数据,分别为 -142‰ , -141‰ 和 -133‰ ,且这3个样品均表现出甲、乙烷氢同位素正序特征^[19,20]。

4 天然气成因及来源

烷烃气根据其原始物质来源可以分为有机成因和无机成因两大类,其中无机成因烷烃气一般具有负碳同位素系列($\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3 > \delta^{13}\text{C}_4$),甲烷碳同位素值一般高于 -30‰ ,且常伴有较高的氮同位素组成(氮同位素相对值 $R/R_a > 0.5$),而有机成因烷烃气则与之相反^[22]。尽管元坝-通南巴地区须家河组一些气样发生了烷烃气碳同位素部分倒转,但整体上仍表现出正序特征,甲烷碳同位素组成普遍大于 -30‰ (图2),表现出有机成因烷烃气的特征。该区不同层

系天然气均具有较低的氮同位素组成, R/R_a 值为 $0.0033 \sim 0.0181$,表现出典型壳源特征^[12]。因此,元坝-通南巴地区烷烃气均为有机成因。

元坝-通南巴地区须家河组天然气具有相对较重的甲烷碳同位素组成,在 Bernard 图上表现出热成因气的特征,与生物气有明显的区别(图4)。根据原始有机质类型不同,可以概括性地将热成因气划分为油型(腐泥型)气和煤成(腐殖型)气^[23],二者在 Bernard 图上一一般表现出不同的趋势^[24]。元坝-通南巴地区须家河组天然气在 Bernard 图上并未表现出典型 II 型或 III 型干酪根生成的天然气的特征,其特征介于二者范围之间(图4)。

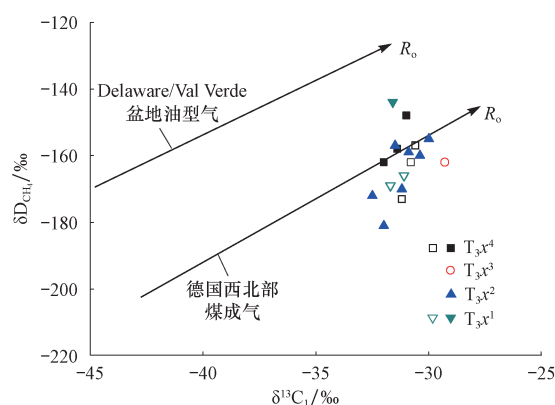


图3 元坝-通南巴地区须家河组天然气 $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ - $\delta^{13}\text{C}$ 相关关系(底图据[21],实心点和空心点分别为元坝和通南巴地区天然气,部分数据源自文献[12,19-20])

Fig. 3 $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ vs. $\delta^{13}\text{C}_1$ of gases in the Xujiahe Formation in Yuanba-Tongnanba area (basemap from reference [21], filled and empty symbols represent gases from the Yuanba and Tongnanba area respectively, partial data from references [12, 19-20])

(T_3x^1 至 T_3x^4 分别为上三叠统须家河组一段至四段,

R_a 为镜质体反射率)

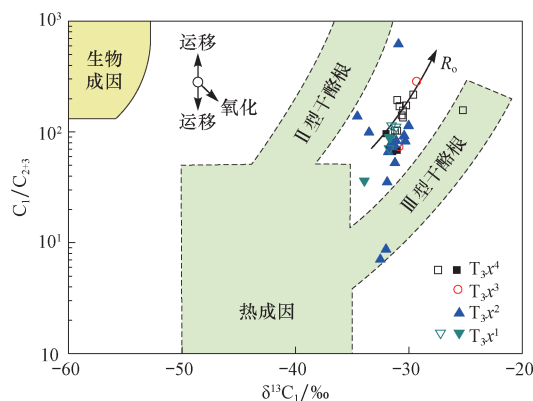


图4 元坝-通南巴地区须家河组天然气 C_1/C_{2+3} - $\delta^{13}C_1$ 相关关系(底图据[24], 实心点和空心点分别为元坝和通南巴地区天然气, 部分数据源自文献[11-13, 18-19])

Fig. 4 C_1/C_{2+3} vs. $\delta^{13}C_1$ of gases in the Xujiahe Formation in Yuanba-Tongnanba area (basemap from reference [24], the filled and empty symbols represent gases from the Yuanba and Tongnanba area, respectively, partial data from references [11-13, 18-19]) (T_3x^1 至 T_3x^4 分别为上三叠统须家河组一段至四段, C_1 为甲烷含量, C_{2+3} 为乙烷和丙烷含量, R_0 为镜质体反射率)

不同类型有机质生成的天然气在甲烷和乙烷碳同位素组成相关图上也表现出不同的趋势, 在甲烷碳同位素值相近的情况下, 腐殖型母质生成的天然气相比腐泥型母质生成的天然气具有更高的乙烷碳同位素值^[23, 25]。从整体上看, 元坝-通南巴地区须家河组天然气 $\delta^{13}C_1$ 值变化范围较窄而 $\delta^{13}C_2$ 值变化范围明显较宽(图2, 图5)。通南巴地区须家河组天然气和元坝地区须一、须二段天然气在甲烷和乙烷碳同位素值相关图上多数表现出与 Delaware/Val Verde 盆地 II 型干酪根生成的天然气一致的特征, 元坝地区须三、四段气样则多数具有相对较高的乙烷碳同位素值而与 Sacramento 盆地 III 型干酪根生成的天然气较为一致(图5), 因此研究区须家河组天然气可能具有混合成因。

一般认为, 乙烷等重烃气碳同位素具有较强的原始母质继承性, 是鉴别煤成气和油型气的有效指标, 当 $\delta^{13}C_2$ 和 $\delta^{13}C_3$ 值分别重于 -28‰ 和 -25‰ 时, 天然气一般为煤成气^[27-28]。从须家河组天然气乙烷与丙烷碳同位素值相关图上可以看出, 通南巴地区天然气 $\delta^{13}C_2$ 和 $\delta^{13}C_3$ 值分别小于 -28‰ 和 -25‰ , 表现出油型气的特征, 元坝地区须一、须二段天然气中的乙烷和丙烷主体也具有油型气的特征, 而须三、须四段重烃气则与之相反, 主体表现出煤成气的特点(图6a)。

油型气根据其生成途径可以分为干酪根直接降解和原油(包括聚集型原油和分散可溶有机质)裂解两种^[29], 根据 $(\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3) - C_2/C_3$ 相关性可以对二者进行有效的鉴别^[30]。对元坝-通南巴地区 $\delta^{13}C_2$ 和 $\delta^{13}C_3$ 值分别小于 -28‰ 和 -25‰ 的油型重烃气进行

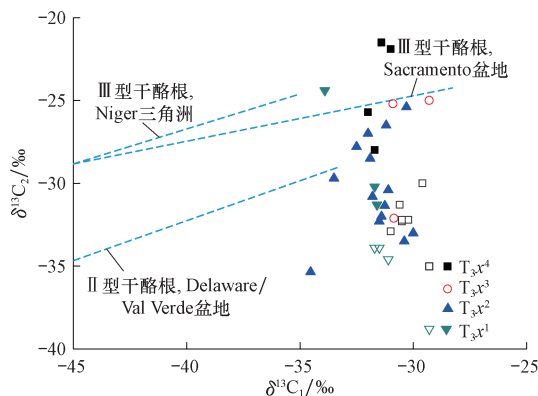


图5 元坝-通南巴地区须家河组天然气 $\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_1$ 相关关系(实心点和空心点分别为元坝和通南巴地区天然气, 部分数据源自文献[11-13, 18-19], Sacramento 盆地据[26], Niger 三角洲和 Delaware/Val Verde 盆地据[25])

Fig. 5 $\delta^{13}C_2$ vs. $\delta^{13}C_1$ of gases in the Xujiahe Formation in Yuanba-Tongnanba area (filled and empty symbols represent gases from the Yuanba and Tongnanba area, respectively, partial data from references [11-13, 18-19], Sacramento Basin from [26], Niger delta and Delaware/Val Verde Basin from [25]) (T_3x^1 至 T_3x^4 分别为上三叠统须家河组一段至四段)

进一步的判识发现, 这些油型气与干酪根初次裂解气有明显的区别, 均为二次裂解气(图6b)。元坝-通南巴地区腐泥型烃源岩主要为上二叠统吴家坪组/龙潭组烃源岩, 厚度介于 70 ~ 140 m, 是研究区长兴组、飞仙关组和嘉陵江组等海相层系天然气的主要气源岩^[7, 31]。因此, 元坝-通南巴地区须家河组中的油型重烃气主要为吴家坪组烃源岩生成的原油经历了二次裂解所形成。

原油裂解成气造成了烃类碳同位素在干酪根裂解成烃基础上的二次分馏, 因此相同演化阶段, 同类型原油裂解气的碳同位素值明显轻于干酪根直接裂解气的碳同位素值。在原油裂解初期, 重烃气碳同位素值较为稳定, 并随着裂解程度的升高而逐渐增大, 随着裂解程度的继续加深, 重烃气碳同位素值大幅度变重^[32]。研究区长兴组、飞仙关组和嘉陵江组天然气尽管具有同样的来源, 但其重烃气碳同位素值普遍高于须家河组重烃气的值^[31], 一方面这些海相层系天然气中普遍含有 H_2S , 表明气藏经历了 TSR (硫酸盐热化学还原反应) 作用的改造, 使得残余重烃气碳同位素值升高; 另一方面, 也反映了深层海相层系中的原油裂解气为原油裂解程度较高时的产物, 而须家河组中的原油裂解气则为裂解程度相对较低时的产物。

然而, 值得注意的是, 在天然气干燥系数非常高的情况下, 甲烷是天然气的绝对主体, 单纯的仅利用乙烷、丙烷或是轻烃等微量组分的特征来进行天然气成因鉴别, 进而推断在天然气中占主导地位的甲烷的成

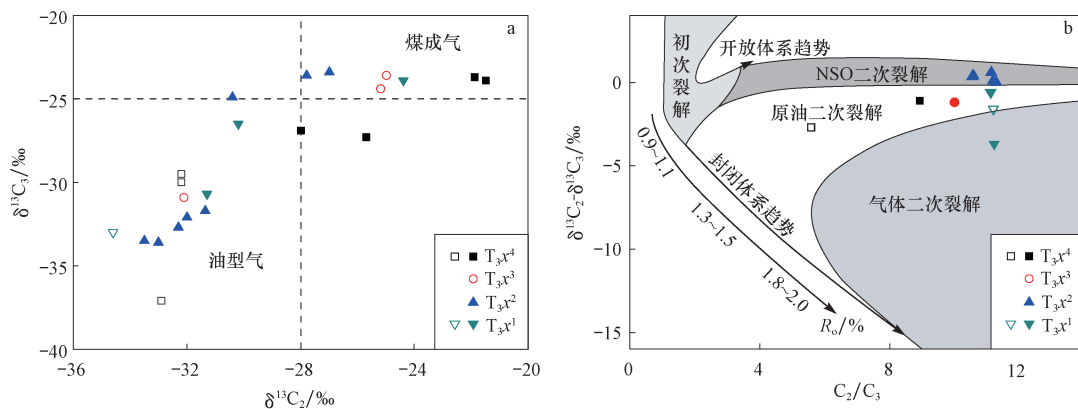


图6 元坝-通南巴地区须家河组天然气乙烷和丙烷地化特征相关关系(b图底图据[30],实心点和空心点分别为元坝和通南巴地区天然气,部分数据源自文献[11,13,18-19])

Fig. 6 Geochemical characteristics of ethane and propane in the Xujiache Formation in Yuanba-Tongnanba area (Fig. 6b based on reference[30], filled and empty symbols represent gases from the Yuanba and Tongnanba area, respectively, partial data from references[11,13,18-19])

a. $\delta^{13}C_3 - \delta^{13}C_2$ 相关图; b. $(\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3) - C_2/C_3$ 相关图

(T₃x¹至T₃x⁴分别为上三叠统须家河组一段至四段, C₂和C₃为乙烷和丙烷含量, R_o为镜质体反射率)

因有时是片面的,值得商榷,特别是对于油型气和煤成气的混合气而言,如塔里木盆地柯克亚油气田天然气中的轻烃组成指示油型气特征,而 $\delta^{13}C_2$ 和 $\delta^{13}C_3$ 值则分别重于-28‰和-25‰,表现出明显的煤成气特征,通过结合甲烷的氢同位素特征发现这些天然气主体为煤成气,其中混入了少量的油型气^[33]。元坝-通南巴地区海相层系和须家河组天然气在组分和甲烷碳同位素特征上基本类似,难以区分开来^[31]。在组分和碳同位素组成难以对天然气成因进行有效鉴别的情况下,考虑到天然气的氢同位素组成在揭示源岩沉积环境方面具有独特的优势^[27],因此,研究天然气的氢同位素组成可以对成因鉴别和气源对比进行有力的补充。

烷烃气的氢同位素组成主要受源岩沉积环境、成熟度和有机质类型3个因素制约^[23]。元坝-通南巴地区须家河组天然气其甲烷碳氢同位素值之间没有明显的相关性,并未表现出同步增大的特征(图3),表明成熟度并不是甲烷氢同位素组成的主控因素。这些天然气在甲烷碳氢同位素相关图上与德国西北部煤成气具有较为一致的特征,而与Delaware/Val Verde盆地油型气有明显的区别,表明元坝-通南巴地区天然气中的甲烷主体是煤成气,来自腐殖型烃源岩。

由于甲烷主体为煤成气,因此可以根据甲烷碳同位素值和 R_o (镜质体反射率)经验公式来计算烃源岩的有机质成熟度。元坝-通南巴地区须家河组天然气 $\delta^{13}C_1$ 值分布相对较为集中,为-34.5‰~-29.3‰,根据戴金星等(1992)^[23]提出的煤成气 $\delta^{13}C_1 - R_o$ 公式计算所得 R_o 为1.0%~2.3%,平均为1.7%,这也与区内须家河组烃源岩有机质热演化程度为1.3%~

2.0%^[7]相一致,而采用油型气公式计算所得 R_o 平均值为4.9%,明显与地质事实不符。

刘若冰等^[7]提出元坝地区陆相和海相天然气 δD_{CH_4} 值分界点为-150‰,廖凤蓉等^[34]也统计表明,四川盆地海相层系天然气 δD_{CH_4} 值明显较大,普遍高于-150‰,而陆相须家河组煤系生成的烷烃气其 δD_{CH_4} 值基本小于-150‰。元坝地区须家河组天然气 δD_{CH_4} 值为-181‰~-144‰,通南巴地区须家河组天然气 δD_{CH_4} 值为-173‰~-157‰,普遍小于-150‰,因此,元坝-通南巴地区须家河组天然气中的甲烷主体来自须家河组煤系烃源岩。

在非烃气体CO₂成因方面,统计表明,元坝地区和通南巴地区须家河组天然气整体具有较重的CO₂碳同位素组成,多数气样的 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 值高于-8‰,表现为无机成因,仅有少数气样其 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 值低于-8‰,表现为有机成因,这与前人的认识^[13]是一致的。印峰等^[13]认为元坝气田须家河组天然气中的无机成因CO₂为下伏雷口坡组碳酸盐岩的变质或水解成因,戴金星等^[11]根据雷口坡组和须家河组压力系数的差异和须家河组中发育钙屑砂岩,指出这些无机成因CO₂主要为有机酸对钙屑砂岩中碳酸盐胶结物和碳酸盐岩碎屑颗粒溶蚀所形成,是须家河组自生自储,并不是由雷口坡组向上运移而来。

因此,元坝-通南巴地区须家河组天然气主体为煤成气,来自须家河组煤系烃源岩,元坝地区须一、须二段和通南巴地区须家河组天然气中混入了一定量的原油二次裂解气,其主要为吴家坪组烃源岩生成的原油在裂解程度相对较低时的产物。

5 烷烃气碳同位素部分倒转原因

从烷烃气碳同位素系列来看,元坝-通南巴地区须家河组天然气普遍发生了部分倒转(图2),这也表明这些天然气并不是原生的,可能经历了散失或混合等作用的改造。有机成因烷烃气发生碳同位素部分倒转主要有4种原因^[35],有机成因和无机成因烷烃气混合,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,烷烃其中某一或某些组分被细菌氧化。

元坝-通南巴地区烷烃气碳同位素系列主体不具备完全反序特征,且氦同位素比值指示为壳源成因,该区也未发现典型的无机成因烷烃气,因此可以排除有机成因和无机成因烷烃气混合的可能。细菌氧化会导致烷烃气中的丙烷优先被消耗^[36],使得丙烷含量显著变低的同时碳同位素值明显升高,研究区须家河组天然气在组分含量上表现出 $C_2H_6 > C_3H_8 > C_4H_{10}$ 的正常特征,也未出现明显偏高的 $\delta^{13}C_3$ 值(表1),未表现出受细菌氧化的影响。此外,须家河组气藏埋深均超过3 000 m,不具备细菌活动的条件,因此碳同位素部分倒转不是细菌氧化所致。天然气成因鉴别和气源对比研究表明,研究区须家河组天然气主体为煤成气,部分层位天然气中混入了一定量的原油二次裂解气,因此,煤成气和油型气的混合可能是烷烃气碳同位素部分倒转的主要原因。个别样品出现碳同位素完全反序的现象,与塔里木盆地库车凹陷大宛1井和克参1井烷烃气类似,天然气的散失分馏可能是形成这类天然气的主要原因^[37]。

Chung等^[38]提出了正构烷烃 $\delta^{13}C - 1/n$ (n 为碳数)图解来判断天然气发生的次生改造,并认为原生天然气一般 $\delta^{13}C - 1/n$ 连线为直线。Zou等^[39]研究指出,上凸型的连线一般代表了高演化阶段煤成气或受TSR作用改造的天然气,而下凹型的连线则代表了高演化阶段油型气或油型气和煤成气的混合。从元坝-通南巴地区须家河组天然气 $\delta^{13}C - 1/n$ 相关图(图2)上可以看出,元坝地区须三、须四段天然气 $\delta^{13}C_1 - \delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3$ 连线普遍表现出近似直线或上凸特征,甚至发生乙烷和丙烷碳同位素倒转,但须家河组天然气中不含 H_2S ,气藏未经历TSR作用的改造,因此元坝须三、须四段中的天然气主要为须家河组原生的天然气,为须家河组烃源岩在成熟-高成熟阶段的产物。而元坝地区须一、须二段和通南巴地区须家河组天然气 $\delta^{13}C_1 - \delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_3$ 连线普遍具有下凹特征,考虑到天然气中占主导地位的甲烷主要为煤成气,因此这些层段中的天然气经历了煤成气和油型气的混合。少量的油型裂解气与源自高成熟阶段须家河组腐殖型烃

源岩生成的大量的煤型干气相混合,使得乙烷和丙烷等重烃气保持油型气特征的同时,甲烷则主要表现出煤成气的特征。

6 结论

1) 元坝-通南巴地区须家河组天然气以烃类气体为主,甲烷含量普遍高于95%,重烃气含量偏低,干燥系数普遍高于0.97,主体表现出典型干气的特征。天然气 $\delta^{13}C_1$ 值为 $-34.5\% \sim -29.3\%$, $\delta^{13}C_2$ 值为 $-35.4\% \sim -21.5\%$, $\delta^{13}C_{CO_2}$ 值为 $-16.2\% \sim -0.5\%$,多数高于 -8% , δD_{CH_4} 值为 $-181\% \sim -144\%$,且与 $\delta^{13}C_1$ 值之间没有明显的相关性。

2) 元坝-通南巴地区须家河组天然气主体为煤成气,来自须家河组煤系烃源岩。元坝地区须一、二段和通南巴地区须家河组天然气中混入了一定量的原油二次裂解气,其主要为吴家坪组烃源岩生成的原油在裂解程度相对较低时的产物。

3) 元坝-通南巴地区须家河组烷烃气碳同位素系列普遍发生了部分倒转,其中元坝地区须三、须四段中天然气的部分倒转主要源自其为须家河组烃源岩在高成熟阶段的产物。元坝地区须一、须二段和通南巴地区须家河组天然气发生的部分倒转主要源自少量的原油裂解气与大量的高成熟煤型干气的混合。

致谢:样品采集与分析测试分别得到了中国石化勘探分公司、西南油气分公司、石油勘探开发研究院无锡石油地质所的大力协助与支持,在此一并深表谢意!

参 考 文 献

- [1] 韩克猷,孙玮. 四川盆地海相大气田和气田群成藏条件[J]. 石油与天然气地质,2014,35(1):10-18.
Han Keyou, Sun Wei. Conditions for the formation of large marine gas fields and gas field clusters in Sichuan Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2014, 35(1):10-18.
- [2] 郭旭升,黄仁春,付孝悦,等. 四川盆地二叠系和三叠系礁滩天然气富集规律与勘探方向[J]. 石油与天然气地质,2014,35(3):295-302.
Guo Xusheng, Huang Renchun, Fu Xiaoyue, et al. Gas accumulation and exploration direction of the Permian and Triassic reservoirs of reef-bank facies in Sichuan Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2014, 35(3):295-302.
- [3] 戴金星,倪云燕,邹才能,等. 四川盆地须家河组煤系烷烃气碳同位素特征及气源对比意义[J]. 石油与天然气地质,2009,30(5):519-529.
Dai Jinxing, Ni Yunyan, Zou Caineng, et al. Carbon isotope features of alkane gases in the coal measures of the Xujiahe Formation in the Sichuan Basin and their significance to gas-source correlation[J]. Oil & Gas Geology, 2009, 30(5):519-529.
- [4] 范小军,彭俊,李吉选,等. 川东北元坝地区上二叠统长兴组超深层礁滩岩性气藏中裂缝特征[J]. 石油与天然气地质,2014,35

- (4):511-516.
- Fan Xiaojun, Peng Jun, Li Jixuan, et al. Fracture characteristics of ultra-deep reef-bank lithologic gas reservoirs in the Upper Permian Changxing Formation in Yuanba area, Northeastern Sichuan Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2014, 35(4):511-516.
- [5] 郭彤楼. 元坝深层礁滩气田基本特征与成藏主控因素[J]. *天然气工业*, 2011, 31(10):1-5.
- Guo Tonglou. Basic characteristics of deep reef-bank reservoirs and major controlling factors of gas pools in the Yuanba Gas Field [J]. *Natural Gas Industry*, 2011, 31(10):1-5.
- [6] 郭彤楼. 元坝气田长兴组储层特征与形成主控因素研究[J]. *岩石学报*, 2011, 27(8):2381-2391.
- Guo Tonglou. Reservoir characteristics and its controlling factors of the Changxing Formation reservoir in the Yuanba gas field, Sichuan basin, China [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2011, 27(8):2381-2391.
- [7] 刘若冰, 郭彤楼, 邵明莉. 川东北元坝地区中浅层天然气气源及成因类型[J]. *天然气工业*, 2011, 31(6):34-38.
- Liu Ruobing, Guo Tonglou, Shao Mingli. Sources and genetic types of gas in the middle-shallow strata of the Yuanba area, northeastern Sichuan Basin [J]. *Natural Gas Industry*, 2011, 31(6):34-38.
- [8] 赵霞飞, 胡东风, 张闻林, 等. 四川盆地元坝地区上三叠统须家河组的潮控河口湾与潮控三角洲沉积[J]. *地质学报*, 2013, 87(11):1748-1762.
- Zhao Xiafei, Hu Dongfeng, Zhang Wenlin, et al. Tide-dominated estuarine and deltaic deposition of the Upper-Triassic Xujiahe Formation in the Yuanba area, Sichuan Basin [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2013, 87(11):1748-1762.
- [9] 陈刚, 林良彪, 王威, 等. 元坝地区须家河组砂岩成岩作用与孔隙演化[J]. *石油实验地质*, 2014, 36(4):405-410.
- Chen Gang, Lin Liangbiao, Wang Wei, et al. Diagenesis and porosity evolution of sandstones in Xujiahe Formation, Yuanba area [J]. *Petroleum Exploration & Development*, 2014, 36(4):405-410.
- [10] 肖开华, 李宏涛, 贾爽. 川东北元坝地区须三段钙屑砂岩储层特征及控气因素[J]. *石油与天然气地质*, 2014, 35(5):654-660.
- Xiao Kaihua, Li Hongtao, Jia Shuang. Characteristics of calcarenaceous sandstone reservoirs and gas accumulation control factors of the 3rd Member of Xujiahe Formation in Yuanba area, Northeast Sichuan Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2014, 35(5):654-660.
- [11] 戴金星, 廖凤蓉, 倪云燕. 四川盆地元坝和通南巴地区须家河组致密砂岩气藏气源探讨——兼答印峰等[J]. *石油勘探与开发*, 2013, 40(2):250-256.
- Dai Jinxing, Liao Fengrong, Ni Yunyan. Discussions on the gas source of the Triassic Xujiahe Formation tight sandstone gas reservoirs in Yuanba and Tongnanba, Sichuan Basin: An answer to Yinfeng et al. [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2013, 40(2):250-256.
- [12] 王万春, 张晓宝, 刘若冰, 等. 川东北元坝与河坝地区陆相储层天然气成因[J]. *石油学报*, 2014, 35(1):26-36.
- Wang Wanchun, Zhang Xiaobao, Liu Ruobing, et al. Origin of natural gas in terrestrial reservoirs in Yuanba and Heba regions in northeastern Sichuan Basin, China [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2014, 35(1):26-36.
- [13] 印峰, 刘若冰, 秦华. 也谈致密砂岩气藏的气源——与戴金星院士商榷[J]. *石油勘探与开发*, 2013, 40(1):125-128.
- Yin Feng, Liu Ruobing, Qin Hua. About origin of tight sandstone gas: To discuss with Academician Dai Jinxing [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2013, 40(1):125-128.
- [14] 印峰, 刘若冰, 王威, 等. 四川盆地元坝气田须家河组致密砂岩气地球化学特征及气源分析[J]. *天然气地球科学*, 2013, 24(3):621-627.
- Yin Feng, Liu Ruobing, Wang Wei, et al. Geochemical characters of the tight sandstone gas from Xujiahe Formation in Yuanba gas field and its gas source [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2013, 24(3):621-627.
- [15] 龙胜祥, 郭彤楼, 刘彬, 等. 通江—南江—巴中构造河坝飞仙关组三段、嘉陵江组二段气藏形成特征研究[J]. *地质学报*, 2008, 82(3):338-345.
- Long Shengxiang, Guo Tonglou, Liu Bin, et al. Gas-pool characteristics of the second section of the Jialingjiang Formation and the third section of the Feixianguan Formation in the Heba area of Tongjiang—Nanjiang-Bazhong structure belt, north Sichuan [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2008, 82(3):338-345.
- [16] 吴小奇, 黄士鹏, 廖凤蓉, 等. 四川盆地须家河组和侏罗系煤成气碳同位素特征[J]. *石油勘探与开发*, 2011, 38(4):418-427.
- Wu Xiaoqi, Huang Shipeng, Liao Fengrong, et al. Carbon isotopic compositions of coal-derived gas in the Xujiahe Formation and Jurassic in the Sichuan Basin [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2011, 38(4):418-427.
- [17] Dai J X, Ni Y Y, Zou C N, et al. Stable carbon isotopes of alkane gases from the Xujiahe coal measures and implication for gas-source correlation in the Sichuan Basin, SW China [J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(5):638-646.
- [18] 王积宝. 川东北天然气地球化学特征及气源分析(硕士论文)[D]. 杭州:浙江大学, 2010, 1-65.
- Wang Jibao. Geochemical characteristics and origin of natural gases in northeast Sichuan Basin [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010, 1-65.
- [19] 郭彤楼, 李宇平, 魏志红. 四川盆地元坝地区自流井组页岩气成藏条件[J]. *天然气地球科学*, 2011, 22(1):1-7.
- Guo Tonglou, Li Yuping, Wei Zhihong. Reservoir forming conditions of shale gas in Ziliujing Formation of Yuanba area in Sichuan Basin [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2011, 22(1):1-7.
- [20] Hu G, Yu C, Gong D, et al. The origin of natural gas and influence on hydrogen isotope of methane by TSR in the Upper Permian Changxing and the Lower Triassic Feixianguan Formations in northern Sichuan Basin, SW China [J]. *Energy Exploration & Exploitation*, 2014, 32(1):139-158.
- [21] Schoell M. The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44(5):649-661.
- [22] Dai J X, Zou C N, Zhang S C, et al. Discrimination of abiogenic and biogenic alkane gases [J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2008, 51(12):1737-1749.
- [23] 戴金星, 裴锡古, 戚厚发. 中国天然气地质学(卷一)[M]. 北京:石油工业出版社, 1992:1-149.
- Dai Jinxing, Pei Xigu, Qi Houfa, editors. *Natural Gas Geology in China*, Vol. 1 [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1992:1-149.
- [24] Bernard B B, Brooks J M, Sackett W M. Natural gas seepage in the Gulf of Mexico [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1976, 31(1):48-54.

- [11] 李磊,王英民,黄志超,等. 尼日尔三角洲深水层序地层及地震相研究[J]. 沉积学报,2008,26(3):407-416.
Li Lei, Wang Yingming, Huang Zhihua. Study on sequence stratigraphy and seismic facies in deep-water Niger Delta[J]. Acta Petrolei Sinica,2008,26(3):407-416.
- [12] Droz L, Marsset T, Ondreas H, et al. Architecture of an active mud-rich turbidite system: The Zaire Fan (Congo - Angola margin south-east Atlantic): results from ZaiAngo 1 and 2 Cruises[J]. AAPG Bulletin,2003,87(7):1145-1168.
- [13] Tripsanas E K, Bryant W R, Phaneuf B A. Slope-instability processes caused by salt movements in a complex deep-water environment, Bryant canyon area, northwest gulf of Mexico[J]. AAPG Bulletin,2004,88(6):801-823.
- [14] Sawyer D E, Flemings P B, Shipp R C, et al. Seismic geomorphology, lithology, and evolution of the late Pleistocene Mars - Ursa turbidite region, Mississippi canyon area, northern gulf of Mexico[J]. AAPG Bulletin,2007,91(2):215-234.
- [15] 马宏霞,吕福亮,范国章,等. 缅甸若开海域块体搬运沉积地震响应及典型地质特征[J]. 石油与天然气地质,2011,32(54):751-759.
Ma Hongxia, Lü Fuliang, Fan Guozhang, et al. Seismic responses and geological characteristics of mass-transport deposits in the Rakhine Basin, Offshore Myanmar[J]. Oil & Gas Geology,2011,32(54):751-759.
- [16] Moscardelli L, Wood L, Mann P. Mass transport complexes and associated processes in the offshore area of Trinidad and Venezuela[J]. AAPG Bulletin,2006,90(7):1059-1088.
- [17] Moscardelli L, Wood L. New classification system for mass transport complexes in offshore Trinidad[J]. Basin Research,2008,20:73-98.
- [18] Middleton G V, Wilcock P R. Mechanics in the Earth and Environmental Sciences[M]. Cambridge: Cambridge University Press,1994.
- [19] Mayall M, Jones E, Casey M. Turbidite channel reservoirs-key elements in facies prediction and effective development[J]. Marine and Petroleum Geology,2006,23(11):821-841.
- [20] Mohring D, Buttle J. Deep turbidity currents in shallow channels[J]. Geology,2007,35(2):155-158.
- [21] 李华,何幼斌,王振奇. 深水高弯度水道-堤岸沉积体系形态及特征[J]. 古地理学报,2011,13(2):139-149.
Li Hua, He Youbin, Wang Zhenqi. Morphology and characteristics of deep water high sinuous channel-levee system[J]. Journal of Palaeogeography,2011,13(2):139-149.

(编辑 董立)

(上接第962页)

- [25] Rooney M A, Claypool G E, Moses C H. Modeling thermogenic gas generation using carbon isotope ratios of natural gas hydrocarbons[J]. Chemical Geology,1995,126(3-4):219-232.
- [26] Jenden P D, Kaplan I R. Origin of natural gas in Sacramento Basin, California[J]. AAPG Bulletin,1989,73(4):431-453.
- [27] Liu Q Y, Dai J X, Li J, et al. Hydrogen isotope composition of natural gases from the Tarim Basin and its indication of depositional environments of the source rocks[J]. Science in China Series D: Earth Sciences,2008,51(2):300-311.
- [28] Dai J X, Li J, Luo X, et al. Stable carbon isotope compositions and source rock geochemistry of the giant gas accumulations in the Ordos Basin, China[J]. Organic Geochemistry,2005,36(12):1617-1635.
- [29] 刘文汇. 海相层系多种烃源及其示踪体系研究进展[J]. 天然气地球科学,2009,20(1):1-7.
Liu Wenhui. Research progress on manifold hydrocarbon source and its trace system in marine strata[J]. Natural Gas Geoscience,2009,20(1):1-7.
- [30] Lorant F, Prinzhofer A, Behar F, et al. Carbon isotopic and molecular constraints on the formation and the expulsion of thermogenic hydrocarbon gases[J]. Chemical Geology,1998,147(3-4):249-264.
- [31] 刘景东,刘光祥,王良书,等. 川东北元坝-通南巴地区二叠系-三叠系天然气地球化学特征及成因[J]. 石油学报,2014,35(3):417-428.
Liu Jingdong, Liu Guangxiang, Wang Liangshu, et al. Geochemical characteristics and origin of Permian and Triassic natural gas in Yuanba-Tongnanba area, northeastern Sichuan Basin[J]. Acta Petrolei Sinica,2014,35(3):417-428.
- [32] 刘文汇,张建勇,范明,等. 叠合盆地天然气的重要来源——分散可溶有机质[J]. 石油实验地质,2007,29(1):1-6.
Liu Wenhui, Zhang Jianyong, Fan Ming, et al. Gas generation character of dissipated soluble organic matter[J]. Petroleum Exploration & Development,2007,29(1):1-6.
- [33] Wu X Q, Tao X W, Hu G Y. Geochemical characteristics and source of natural gases from Southwest Depression of the Tarim Basin, NW China[J]. Organic Geochemistry,2014,74(1):106-115.
- [34] 廖凤蓉,于聪,吴伟,等. 四川盆地中坝气田天然气碳、氢同位素特征及气源探讨[J]. 天然气地球科学,2014,25(1):79-86.
Liao Fengrong, Yu Cong, Wu Wei, et al. Stable carbon and hydrogen isotopes of natural gas from the Zhongba Gasfield in the Sichuan Basin and implication for gas-source correlation. Natural Gas Geoscience,2014,25(1):79-86.
- [35] Dai J X, Xia X Y, Qin S F, et al. Origins of partially reversed alkane $\delta^{13}\text{C}$ values for biogenic gases in China[J]. Organic Geochemistry,2004,35(4):405-411.
- [36] James A T, Burns B J. Microbial alteration of subsurface natural gas accumulations[J]. AAPG Bulletin,1984,68(8):957-960.
- [37] 秦胜飞. 塔里木盆地库车坳陷异常天然气的成因[J]. 勘探家,1999,4(3):21-23,30.
Qin Shengfei. Origin of abnormal gas in the Kuqa depression, Tarim Basin[J]. Petroleum Explorationist,1999,4(3):21-23,30.
- [38] 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(1/4):97-103.
- [39] Zou Y R, Cai Y, Zhang C, et al. Variations of natural gas carbon isotope-type curves and their interpretation A case study[J]. Organic Geochemistry,2007,38(8):1398-1415.

(编辑 张亚雄)