

文章编号:0253-9985(2010)06-0819-06

中国南方海相层系天然气烃源新认识及其示踪体系

刘文汇,王 杰,腾格尔,张殿伟,饶 丹,陶 成

(中国石油化工股份有限公司 石油勘探开发研究院,北京 100083)

摘要:通过对南方海相层系多种烃源(烃源岩、固体沥青、沥青砂岩、原油/油苗)、天然气相关模拟实验及地球化学分析,发现海相层系存在多种烃源共存且相互转化、连续或叠置生烃特征,尤其南方海相烃源岩普遍存在生气母质的物质状态转换和生烃过程与贡献的接替,呈现出“多源复合、多阶连续”的天然气形成演化特点。根据母质继承效应、同位素分馏效应及累积效应,构建了以稳定同位素组成为基础,以组分、生物标志化合物、轻烃、非烃气体和稀有气体同位素、微量元素为重要手段的不同形式烃源转化成烃过程的示踪指标体系,可以示踪不同形式烃源转化成烃过程。进一步完善了天然气形成、成藏的三元示踪体系,提出了气源岩时代模型公式以及气-源对比、成因判识指标及其示踪,初步建立混源气识别及混源比例定量判识模型。

关键词:三元示踪体系;混源气;地球化学;天然气;海相层系;中国南方

中图分类号:TE122.1 **文献标识码:**A

New knowledge of gas source rocks in the marine sequences of South China and relevant index system for tracing

Liu Wenhui, Wang Jie, Teng Ge'er, Zhang Dianwei, Rao Dan and Tao Cheng

(SINOPEC Petroleum Exploration and Production Research Institute, Beijing 100083, China)

Abstract: Simulated experiments and geochemical analyses of different types of hydrocarbon sources (source rocks, solid bitumen, asphaltic sandstone, crude oil/oil seepages) in marine sequences of South China reveal the coexistence of multiple hydrocarbon sources and their mutual transformation and continuous or overlapping hydrocarbon generation. Marine source rocks in South China commonly feature in a state conversion of gas-generating parent materials and a relay of hydrocarbon generation process, presenting a characteristic that can be described as “coexistence of multiple sources and continuity of multiple gas generating phases”. An index system for tracing is established in accordance with such effects as the parent material inheritance, isotopic fractionation and accumulation. It is based on stable isotopic components and important tracing means such as composition, biomarker, light hydrocarbon, non-hydrocarbon gases as well as rare gas isotopes and trace elements, and can be used to trace the process of transformation of different sources and hydrocarbon generation. The ternary tracing system of gas generation and accumulation is further improved. This paper presents a gas source rock timing model, gas-source correlation method, identification index of gas origin and their tracing, as well as a preliminary model for source identification and quantification of mixed gas.

Key words: ternary tracing system, source-mixed gas, geochemistry, natural gas, marine sequence, South China

中国南方海相层系发育多套烃源岩,主要为 泥质岩、泥灰岩,还有碳酸盐岩,这些海相烃源岩

收稿日期:2010-11-16。

第一作者简介:刘文汇(1957—),男,教授级高级工程师、博士生导师,天然气地质学及油气地球化学。

基金项目:石油化工联合基金项目(40739902)。

时代老,埋藏深,在多旋回构造运动下,经历了多次次生烃过程并运聚成藏,沉积盆地若持续埋藏,则干酪根连续生烃,现今处于高-过成熟阶段,已过主力生烃阶段^[1~3];若处在深埋—抬升—再深埋构造活动下,则干酪根发生再次生烃或者晚期生烃,地层中聚集和分散的原油又普遍发生后期的二次裂解成气,使得这些烃源岩的生气潜力进而转化为以原油、沥青裂解等再生烃源生气为主^[4,5]。现今天然气藏可能直接来源于高过成熟干酪根裂解气、古油藏中原油或分散可溶有机质的裂解气乃至高演化有机质加氢作用成气,所以现今海相烃源中除了常规烃源岩以外,还应包括古油藏、沥青等聚集型和分散型可溶有机质,这些残留在烃源岩、储集岩或运移途径岩石中的固体沥青、稠油沥青、运移沥青或可溶有机质可以将海相烃源岩的生气过程延续到更高的演化阶段,成为高-过成熟阶段海相层系的主要烃源^[6]。

1 天然气的多种烃源

自然界产出的天然气分为无机气、有机气和混合气,其中有机气来源于各种形式的有机烃源。根据生烃母质的性质、状态及成因类型等将多种烃源划分为不溶、可溶以及酸溶有机质(图1);根据有机质赋存形式可划分为分散型、聚集型、化学

型;综合根据有机质的形成、成气时机及其对成藏贡献可以将烃源划分为原始烃源(传统烃源岩)、再生烃源、化学烃源3种类型。聚集型(煤和油页岩)和分散型不溶有机质(I型、II型和III型干酪根)是传统意义上的烃源岩,干酪根晚期生烃理论就是在此基础上建立起来的。近年来,许多学者逐渐认识到早期形成的古油藏和源内分散可溶有机质是高-过成熟阶段成气的重要母质^[7~9],其中古油藏中的原油等聚集型可溶有机质热裂解是天然气形成的一种重要的再生烃源^[10,11],有些学者据此提出“有机质接力成气”的观点^[12,13]。系统研究发现残留在储集岩或运移途径岩石中的固体沥青、稠油沥青、运移沥青或可溶有机质等源外分散可溶有机质等后期再深埋也可以再次生排烃,形成新的轻质油气或凝析气藏^[14~16],是另一种重要的再生烃源。经历后期演化或氧化形成的固体沥青等改造型的烃源也具有一定的生气潜力及形成气藏的可能性。有机质在成岩演化过程中,伴随着有机-无机相互作用形成的有机酸盐,可能也是一种重要的化学烃源^[17~19],据此提出了海相层系存在多种烃源(岩)共存且相互转化、连续或叠置生烃特征,尤其在南方海相烃源岩普遍存在生气母质的物质状态转换和生烃过程与贡献的接替,呈现出“多源复合、多阶连续”的天然气形成演化特点。

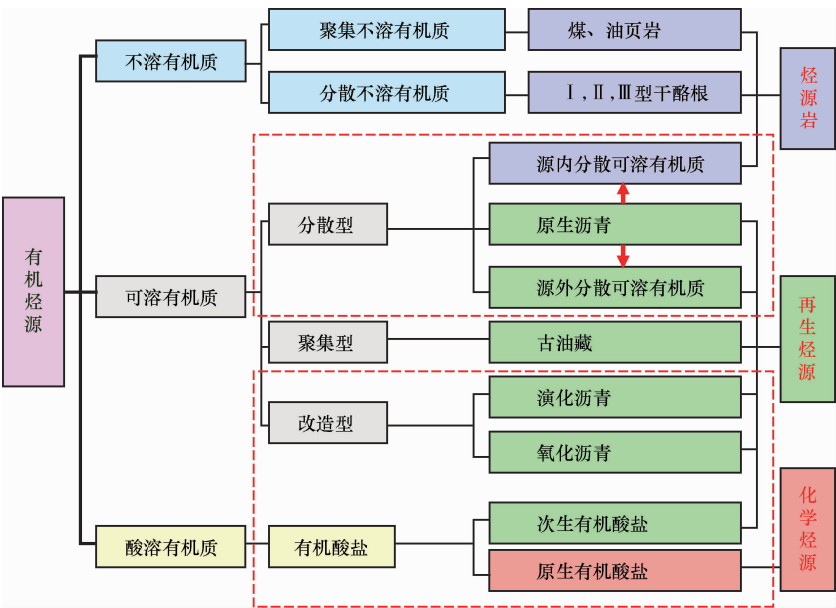


图1 中国南方海相层系多种烃源(岩)特征及类型划分

Fig. 1 Features and classification of multiple hydrocarbon sources/source rocks in the marine sequences of South China

2 多形式烃源转化及其示踪指标

由于不同形式烃源在成烃过程中,其地球化学特征变化具有一定的规律性,为气源对比和不同形式烃源的亲缘关系追溯提供了线索和手段,所以根据母质继承效应、同位素分馏效应以及同位素累积效应,初步构建了以稳定同位素组成为基础,以组分、生物标志化合物、轻烃、非烃气体和稀有气体同位素、微量元素为重要手段的不同形式烃源转化成烃过程的示踪指标体系框架(图2),特别在固-固(液)和气-源对比方面有重要进展。

2.1 固-液(固)转化迁移过程的示踪指标——稀土元素体系

稀土元素较少受生排烃过程、热演化及后期破坏作用影响,稀土元素特征能指示沥青、分散可溶有机质来源,引入稀土元素(La-Lu)灰色关联对比法,利用稀土元素组合特征的关联度判识高演化沥青(原油)与潜在源岩的亲缘关系。选取南丹大厂、湖南慈利南山坪、湖北通山半坑古油藏以及城口庙坝地区固体沥青和潜在烃源岩进行稀土元素分析,通过稀土元素灰色关联法,对固体沥青稀土元素组合与各自潜在烃源岩稀土元素组合的相关关系进行分析,发现固体沥青稀土元素组合特征与各自烃源岩的稀土元素组合特征具有很大关联度。通过对比研究发现,南丹大厂中泥盆统高峰街组(镜质体反射率 R_o 为5.05%)固体沥青稀

土元素特征与南丹中泥盆统罗富组泥岩关联度较好,具有较好的亲缘关系;湖北通山半坑下志留统新滩组(沥青反射率 R_b 为6.23%)固体沥青稀土元素特征与下志留统龙马溪组泥岩关联度较好,主要来源于下志留统龙马溪组碳质泥岩;湖南慈利南山坪震旦系灯影组(R_o 为5.88%)固体沥青稀土元素特征与下寒武统牛蹄塘组泥岩关联度较好,主要来源于下寒武统牛蹄塘组泥岩;城口长兴组固体沥青的主力源岩为下二叠统栖霞组泥质灰岩,下志留统龙马溪组碳质泥岩也应该有相当的贡献。发现古油藏的固体沥青稀土元素组合特征与各自烃源岩的稀土元素组合特征具有很大关联度,稀土元素组合特征可以作为很好的沥青来源示踪指标。

2.2 源岩-沥青-原油对比示踪指标——稳定碳同位素

稳定碳同位素组成的继承效应为源岩-沥青-原油对比提供可能。一般来讲,同源的情况下由成熟作用引起原油碳同位素比相应源岩干酪根轻1‰~3‰,而固体沥青的碳同位素要比其原始原油重2‰~3‰,固体沥青的 $\delta^{13}C$ 值要高出烃源岩干酪根1‰~2‰。利用高演化沥青(油)、源岩族组分碳同位素类型关系以及沥青质热解产物的正构烷烃碳同位素组成特征,对南方典型古油藏沥青-原油-源岩进行对比研究,取得了很好的效果。

城口白果飞仙关组油苗与该组泥灰岩氯仿沥青“A”碳同位素类型曲线相关性较好,尤其是非烃和沥青质的碳同位素特征非常接近,二叠系茅

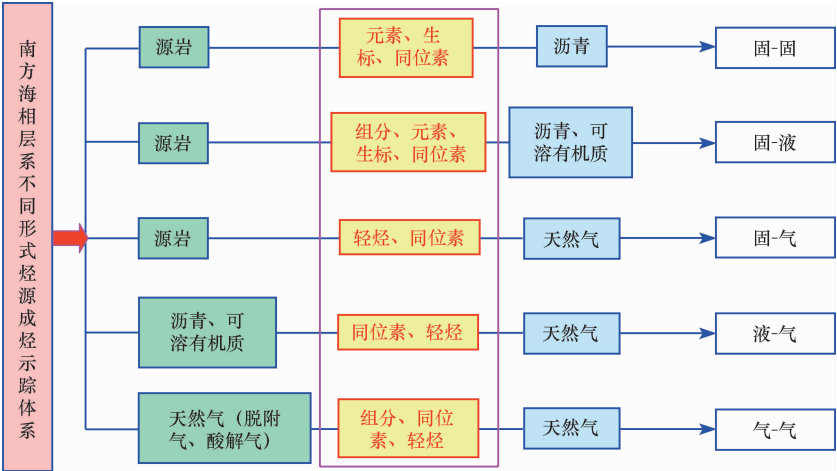


图2 中国海相层系多形式烃源生烃转化过程示踪指标体系框架

Fig. 2 Index framework for tracing transformation and hydrocarbon-generation of various hydrocarbon sources/source rocks in the marine sequences of South China

口组、长兴组储层沥青与下二叠统茅口组泥灰岩存在亲缘关系。川东北飞仙关组、长兴组沥青与川岳 84 井飞仙关组同源,碳同位素类型曲线与龙潭组源岩相似,也与下奥陶系统五峰组一下志留统龙马溪组源岩的碳同位素类型曲线相似。利用沥青质热解产物正构烷烃稳定碳同位素值可以对遭受严重生物降解的原油进行有效的油源对比。凯里下志留统翁项群油苗沉淀沥青质热解产物中正构烷烃碳同位素与麻江下奥陶统大湾组油苗、红花园组固体沥青以及下寒武统九门冲组泥岩正构烷烃 $\delta^{13}C$ 非常接近,凯里、麻江地区大湾组油苗、红花园组、翁项群油苗和固体沥青来源于下寒武统九门冲组泥岩,凯里下二叠统茅口组沥青来源二叠系源岩。

2.3 气-源对比示踪新指标——吸附气、酸解气碳同位素

对南方海相优质烃源岩、储集岩进行酸解气、脱附气碳同位素研究,并与产出天然气进行对比,发现烃源岩脱附气、储集岩酸解气具有很好天然气来源及成因指示作用。研究发现,重庆中梁山凉风垭二叠系龙潭组煤层气碳同位素组成与二叠系龙潭组煤系和泥页岩吸附气碳同位素组成具有相同的分布范围,且具有很好的对应关系,说明该区龙潭组煤层气来源于二叠系龙潭组煤系和泥页岩。对川东北烃源岩、储集岩吸附气、酸解气碳同位素组成研究,发现普光气田飞仙关组、长兴组天然气与上二叠统飞仙关组储层酸解气同源,毛坝气田飞仙关组和长兴组天然气与中三叠统雷口坡组储层脱附气、酸解气同源,说明川东北飞仙关组、长兴组以及雷口坡组天然气具有相似的来源。优质烃源岩脱附气、储集岩酸解气具有很好的天然气来源及成因示踪指示作用,不失为一种较好的示踪指标。

3 三元示踪体系的完善

在前人对天然气地球化学研究和气源对比指标研究的基础上,依据稳定同位素的母质继承效应、同位素热力学分馏效应、稀有气体同位素的放射性年代积累效应、幔源挥发分继承效应和轻烃化合物的有机分子继承效应及其形成过程的热动力分馏效应等基本原理,建立了天然气稳

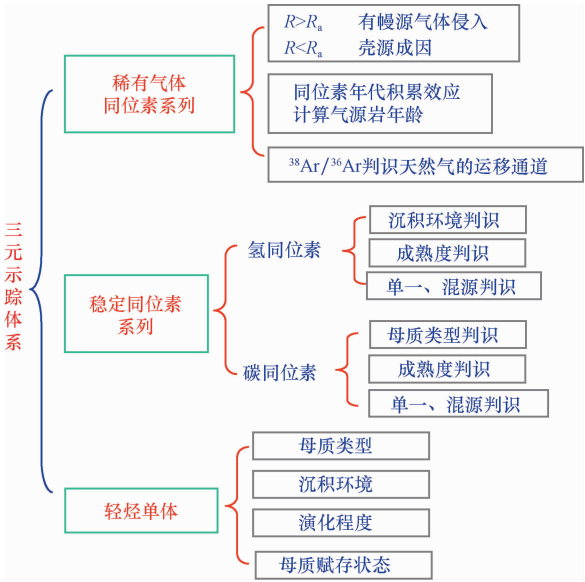


图 3 天然气形成与成藏过程三元示踪体系

Fig. 3 Ternary tracing system for gas generation and reservoiring

R. 所测定天然气中的³He/⁴He 含量比;R_a. 标准大气中的³He/⁴He 含量比

定同位素、稀有气体同位素和轻烃化合物完整的三元地球化学示踪体系^[20,21],限于篇幅,不在文中赘述,详见参考文献[20](图3)。多种赋承内涵信息的指标之间存在着相当紧密的有机联系,可以相互印证、相互衔接,择需优先,综合应用能最大限度地有效反映天然气来源,母质沉积环境、源岩的演化、天然气运移聚集成藏以及改造过程。通过近两年的研究工作,在天然气形成、成藏、烃源示踪方面取得了一些新的认识和进展,丰富和完善天然气三元地球化学示踪体系。

3.1 海相气藏⁴⁰Ar 与气源岩时代模型

在以壳源为主的天然气中,利用氦、氩同位素年代积累效应研究气源岩年代,是气源对比的有效指标。前人通过对我国含油气盆地天然气的氩同位素组成特征综合研究,建立了天然气⁴⁰Ar/³⁶Ar 值与源岩时代的数学表达式^[22,23]。但都是以在泥质源岩为主条件下建立的,用于 K(钾)丰度普遍较高(≥2.64%)的泥质源岩年代估算。我国南方海相烃源岩普遍存在大量的碳酸盐岩(K 丰度普遍较低),以上公式不一定适用。

根据海相天然气多为构造岩性气藏的特点,引入物性参数,结合源岩储层放射性元素⁴⁰K 含量与天然气中放射成因⁴⁰Ar 的对应关系,初步建立

了多参数拟合海相气源岩年龄的估算模型^[24]。针对中国南方海相地层的特点,提出如下假设:

1) 大部分气田天然气³He/⁴He 值接近壳源值,区域构造稳定,可忽略幔源⁴⁰Ar 的影响^[25];

2) 气藏形成与运移过程中俘获地壳内部非源岩层中的氩组分以大气氩为主,不存在储层氩的释放;

3) 将烃源岩和油气圈闭整体假设为封闭系统,烃源岩中的⁴⁰K 衰变形成的⁴⁰Ar 脱离宿主矿物,随烃源岩形成的油气一起运移到油气圈闭中,构成封闭系统的气相态,烃源岩作为系统中的固相态,氩组分在气、固两相达到动态平衡,理想状态下平衡常数 ε 与气藏孔隙度呈正比。

根据 K 衰变规律,气藏中⁴⁰Ar 可表示为:

$$\frac{{}^{40}\text{Ar}_{\text{gas}}}{\Phi\varepsilon} = [K] \times X_K \times \frac{\lambda_K}{\lambda} (e^{\lambda t} - 1) \quad (1)$$

式中:

⁴⁰Ar_{gas}——气藏中的⁴⁰Ar 含量,10⁻⁶;

Φ ——气藏孔隙度;

ε ——平衡常数;

[K]——源岩中的钾含量,%;

X_K ——自然界中⁴⁰K 的丰度,为 1.167×10^{-4} ;

λ_K ——⁴⁰K 衰变成⁴⁰Ar 的衰变常数,等于 5.54×10^{-10} ;

λ ——⁴⁰K 衰变成⁴⁰Ar 和⁴⁰Ca 的总衰变常数,为 5.81×10^{-11} ;

t ——气源岩年龄,a。

应用上述模型公式,对四川威远气田震旦系灯影组天然气和双庙气田下三叠统嘉陵江组天然气进行气源追索,研究发现威远气田气源岩主要来自下寒武统九老洞组暗色泥岩,双庙气田气源岩主要来自于上二叠统龙潭组烃源岩,与前人认识是一致的,展示了明该模型公式在南方地区良好的应用前景。

3.2 新的天然气母质类型示踪指标

筛选不同形式烃源(烃源岩、油、凝析油、重质油、固体沥青)进行生烃动力学模拟实验,发现无论何种烃源在任何演化阶段的产物 $\delta^{13}\text{C}_1$ 都不会重于其源干酪根或沥青“A”碳同位素组成。重烃气 $\delta^{13}\text{C}$ 组成随热演化程度也逐渐变重,演化至生烃高峰阶段时,重烃气碳同位素组成接近其源的碳同位素组成,可作为气源类型的示踪指

标。但演化至高-过成熟阶段($R_o > 1.5$),重烃碳同位素组成会重于烃源的碳同位素组成,往往会显示出类似煤型气重的重烃气碳同位素组成,故不能简单地用重烃碳同位素组成判断天然气母质类型。

不同类型干酪根与原油、分散可溶有机质在 $\ln(\text{C}_2/\text{C}_3)$ 变化规律上具有明显差异,原油(分散可溶有机质)裂解产生的天然气 $\ln(\text{C}_2/\text{C}_3)$ 变化范围明显比干酪根降解产生的天然气要大,而且随着热演化程度增加,原油(分散可溶有机质)裂解产生的天然气 $\ln(\text{C}_2/\text{C}_3)$ 增加速率明显比干酪根降解产生的天然气要大,表现出在 $\ln(\text{C}_1/\text{C}_2) - \ln(\text{C}_2/\text{C}_3)$ 图上,原油裂解气(图 4a)的斜率大于干酪根降解气(图 4b),与前人认识不一致,修正了前人经典图版的不足之处(图 5)^[26]。分散可溶有机质裂解气 $\ln(\text{C}_1/\text{C}_2)$ 和 $\ln(\text{C}_2/\text{C}_3)$ 变化相对均较大,与其既有较高的饱和烃含量,又有较高的重质组分含量是密切相关的。对于原油裂解形成的天然气 $\ln(\text{C}_1/\text{C}_2)$ 变化范围较小,且其值也小,主要分布在 0~2 内,而 $\ln(\text{C}_2/\text{C}_3)$ 变化范围较大,且其值也较大,而对于干酪根热解形成的天然气 $\ln(\text{C}_1/\text{C}_2)$ 变化范围较大,且其值也较大,主要分布在 1~4 内,而 $\ln(\text{C}_2/\text{C}_3)$ 变化范围较小,且其值也较小,所以 $\ln(\text{C}_2/\text{C}_3)$ 是判断干酪根降解气与原油(分散可溶有机质)裂解气的有效指标。

研究发现,原油与分散可溶有机质在 $\ln(\text{C}_1/\text{C}_2) - (\delta^{13}\text{C}_1 - \delta^{13}\text{C}_2)$ 关系图版上有明显差异(图 6),分散可溶有机质裂解气 $\ln(\text{C}_1/\text{C}_2)$ 变化范围较大, $(\delta^{13}\text{C}_1 - \delta^{13}\text{C}_2)$ 差异也较大,而原油裂解气 $\ln(\text{C}_1/\text{C}_2)$ 和 $(\delta^{13}\text{C}_1 - \delta^{13}\text{C}_2)$ 变化范围均较小,所以提出了 $\ln(\text{C}_1/\text{C}_2) - (\delta^{13}\text{C}_1 - \delta^{13}\text{C}_2)$ 图版可以作为判断原油裂解气与分散可溶有机质裂解气的有效指标。

3.3 天然气藏混源气识别及混源比例确定——气体烃系列同位素计算

对煤型气和油型气按不同比例进行混合,混源气烷烃气碳同位素值具有 3 阶段变化模式^[24]。对乙烷和丙烷而言,随着油型气比例的降低,呈对数关系变化,3 阶段中碳同位素组成变重的趋势逐渐变缓。甲烷碳同位素组成与混合比例总体呈线性关系,随油型气比例的降低,3 阶段中前、后两

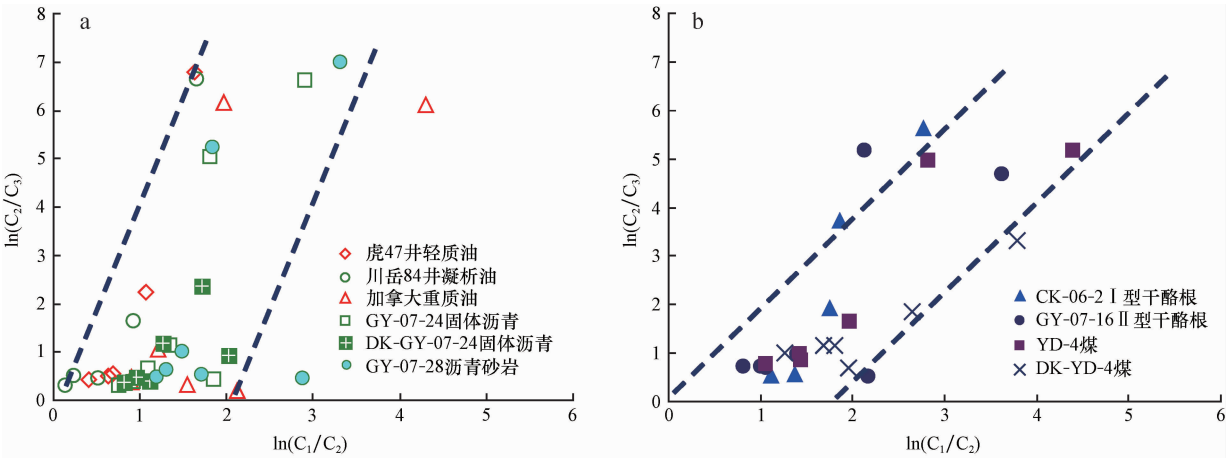


图 4 不同形式烃源热模拟产物气 $\ln(C_1/C_2)$ 随 $\ln(C_2/C_3)$ 变化规律

Fig. 4 Changing patterns of thermal simulated gas products [$\ln(C_1/C_2)$ vs. $\ln(C_2/C_3)$] from different hydrocarbon sources

a. 原油裂解气; b. 干酪根降解气

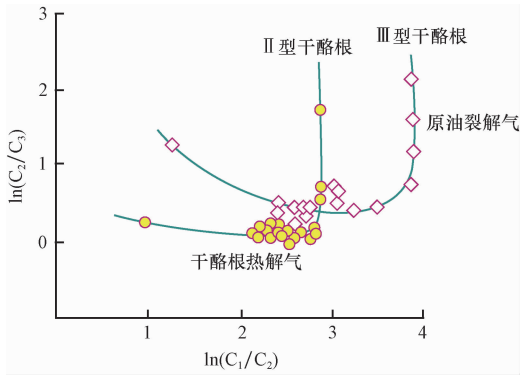


图 5 Prinzhofer(1995)提出的干酪根热解气和原油裂解气判识图版

Fig. 5 Chart board proposed by Prinzhofer (1995) for identification of kerogen thermolytical gases and the crude cracked gases

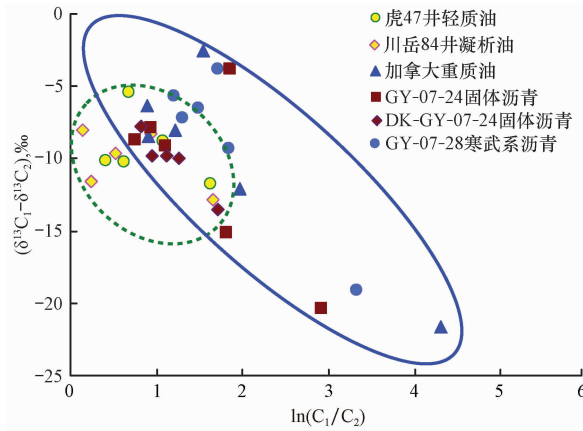


图 6 不同形式烃源热模拟产物气 $\ln(C_1/C_2)$ 随 $(\delta^{13}C_1 - \delta^{13}C_2)$ 变化特征

Fig. 6 Changing patterns of thermal simulated gas products [$\ln(C_1/C_2)$ vs. $(\delta^{13}C_1 - \delta^{13}C_2)$] from different hydrocarbon sources

个阶段甲烷碳同位素组成变化趋势相似,甲烷碳同位素组成变重的趋势较中间阶段平缓。两个端元甲烷同位素值差异较小,故用其不易识别混源气,乙、丙烷 $\delta^{13}C$ 、 δD 差异大,变化明显,用重烃气碳氢同位素易识别混源气。

煤型气、油型气二元混源实验表明,不同端元气混合过程中单体烃碳、氢同位素分馏程度主要受两个因素控制,即①不同端元气的混合比例,随油型气比例降低,各单体烃的 $\delta^{13}C$ 变重, δD 变轻,各组分同位素分馏模式不同;②同一组分的同位素值差异,两个端元气同一组分同位素组成差异大,分馏程度大,混源气容易识别,反之亦然。由于乙烷、丙烷碳同位素值主要受母质控制,能有效

判断天然气来源及混源比例,应用效果良好。发现普光-毛坝气田天然气主要来源于上二叠统龙潭组气源岩,下志留统龙马溪组气源岩的贡献很小(约 10%),其中在上二叠统气源岩产生的天然气中,龙潭组泥质岩产生的气占 60%,龙潭组煤系地层产生的气占 40%。

4 结论

1) 南方海相层系不同形式烃源成烃转化过程各异,存在相互转化,连续或叠置生烃特征,尤其南方海相烃源岩普遍存在生气母质的物质状态

转换和生烃过程与贡献的接替,天然气形成表现出“多源复合、多阶连续”的演化特征。

2) 建立以稳定同位素为基础,以组分、生物标志化合物、轻烃、非烃气体和稀有气体同位素、微量元素等为重要手段的不同形式烃源转化成烃过程的示踪指标体系,用以示踪不同形式烃源转化成烃过程,有助于大型天然气藏有效气源的判别和追踪。

3) 进一步完善了天然气形成、成藏的三元示踪体系,稀土元素、稳定同位素等在示踪不同形式烃源的来源及其相互转化过程和气源对比方面具有很好的应用前景。提出针对南方海相层系建立起来的气源岩时代模型公式和气源对比新指标,建立了天然气藏混源气识别及混源比例定量判识图版。

4) 通过系统模拟实验研究,提出了 $\ln(C_2/C_3)$ 是判识不同类型干酪根热解气与原油(分散可溶有机质)裂解气的有效指标,修正了 Prinzhofer 的判识指标和图版。初步提出 $\ln(C_1/C_2) - (\delta^{13}C_1 - \delta^{13}C_2)$ 图版可以作为判断原油裂解气与分散可溶有机质裂解气的有效指标。

参 考 文 献

1 秦建中,李志明,腾格尔. 中国南方高演化海相层系的古温标[J]. 石油与天然气地质,2009,30(5):608~615

2 王清晨,林伟. 中国南方古生界海相烃源岩的主变形期[J]. 石油与天然气地质,2008,29(5):582~588,622

3 蔡勋育,韦宝东,赵培荣. 南方海相烃源岩特征分析[J]. 天然气工业,2005,25(3):20~22

4 刘树根,马永生,孙玮,等. 四川盆地威远气田和资阳含气区震旦系油气成藏差异性研究[J]. 地质学报,2008,82(3):328~337

5 陈洪德,钟怡江,侯明才,等. 川东北地区长兴组—飞仙关组碳酸盐岩台地层序充填结构及成藏效应[J]. 石油与天然气地质,2009,30(5):539~546

6 张林,魏国齐,吴世祥,等. 四川盆地震旦系一下古生界沥青产烃潜力及分布特征[J]. 石油实验地质,2005,27(3):276~280

7 王兆云,赵文智,张水昌,等. 深层海相天然气成因与塔里木盆地古生界油裂解气资源[J]. 沉积学报,2009,27(1):153~163

8 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

9 戴金星. 威远气田成藏期及气源[J]. 石油实验地质,2003,25(5):473~479

10 蔡勋育,朱扬明,黄仁春. 普光气田沥青地球化学特征及成因[J]. 石油与天然气地质,2006,27(3):340~348

11 马永生. 普光气田天然气地球化学特征及气源探讨[J]. 天然气地球科学,2008,19(1):1~9

12 赵文智,王兆云,张水昌,等. 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

13 赵文智,王红军,王兆云,等. 天然气地质基础研究中的几项新进展及其勘探意义[J]. 自然科学进展,2006,16(4):393~399

14 秦建中,付小东,刘效曾. 四川盆地东北部气田海相碳酸盐岩储层固体沥青研究[J]. 地质学报,2007,81(8):1065~1071

15 郑伦举,秦建中,张渠,等. 中国海相不同类型原油与沥青生气潜力研究[J]. 地质学报,2008,82(3):360~365

16 刘文汇,张殿伟,高波,等. 天然气来源的多种途径及其意义[J]. 石油与天然气地质,2006,26(4):393~401

17 雷天柱,夏燕青,郑建京,等. 酮——有机酸盐生烃过程中的重要产物[J]. 矿物岩石,2009,29(2):84~87

18 伍天洪,关平,刘文汇. 作为碳酸盐岩中可能烃源物质的有机酸盐[J]. 天然气工业,2005,25(6):11~13

19 周世新,夏燕青,罗斌杰,等. 脂肪酸盐生烃热模拟研究及其意义[J]. 沉积学报,1997,15(2):118~121

20 刘文汇,陈孟晋,关平,等. 天然气成藏过程的三元地球化学示踪体系[J]. 中国科学(D辑),2007,37(7):908~915

21 刘文汇,张殿伟,高波,等. 地球化学示踪体系在海相层系新型气源识别中的应用——以塔里木盆地和田河气田为例[J]. 中国科学(D辑),2010,40(8):996~1004

22 刘文汇,徐永昌. 天然气中氦、氩同位素组成特征[J]. 科学通报,1993,38(9):818~821

23 沈平,徐永昌,刘文汇,等. 天然气研究中的稀有气体地球化学应用模式[J]. 沉积学报,1995,13(2):48~58

24 王杰,刘文汇,陶成,等. 天然气藏二元混源比例定量判识探讨及气源岩⁴⁰Ar 年龄模型[J]. 天然气地球科学,2010,21(1):125~131

25 徐永昌. 天然气中氦同位素分布及构造环境[J]. 地学前缘,1997,4(3~4):185~190

26 Prinzhofer A A, Huc A Y. Genetic and post-genetic molecular and isotopic fractionations in natural gases[J]. Chemical Geology, 1995,126(2):281~290

(编辑 董立)