

https://doi.org/10.3799/dqkx.2019.133



一种解释高一过成熟烷烃气碳同位素系列倒转的新观点：芳香烃脱甲基作用

彭威龙^{1,2,3}, 刘全有², 胡国艺³, 吕玥³, 孟庆强², 郭丰涛², 关海洋⁴

1. 页岩油气富集机理与有效开发国家重点实验室, 北京 100083
2. 中国石化石油勘探开发研究院, 北京 100083
3. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083
4. 中国石油辽河油田分公司勘探开发研究院, 辽宁盘锦 124010

摘要: 天然气成因机理复杂, 鉴于在高一过成熟阶段烷烃气碳同位素系列倒转普遍存在, 而高一过成熟阶段有机质中常富含芳环结构, 利用芳香烃(甲苯)热裂解实验探讨高一过成熟阶段烷烃气碳同位素系列倒转成因. 甲苯热裂解实验表明随着模拟温度的增加, 烷烃气产率逐渐增大; 模拟产物中 H₂ 产率也随着模拟温度的增加而增加. 甲苯裂解产物中 $\delta^{13}\text{C}_1$ 、 $\delta^{13}\text{C}_2$ 和 $\delta^{13}\text{C}_3$ 分布区间分别为 $-31.8\text{‰} \sim -27.7\text{‰}$, $-31.0\text{‰} \sim -20.4\text{‰}$ 和 $-31.0\text{‰} \sim -20.4\text{‰}$. 在甲苯热模拟实验 450°C 时, 出现了烷烃气碳同位素系列的部分倒转 ($\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3$). 发现无论是煤气还是油型气, 在高一过成熟阶段都会出现烷烃气碳同位素系列的倒转, 结合本次模拟实验结果, 认为芳香烃脱甲基作用可能是烷烃气高一过成熟阶段出现碳同位素系列倒转的一个重要原因.

关键词: 热模拟实验; 天然气; 碳同位素; 芳香烃裂解; 甲苯; 烃.

中图分类号: P618.13

文章编号: 1000-2383(2020)04-1308-07

收稿日期: 2019-06-04

A New Interpretation of Carbon Isotope Series Reverse of Highly-Over Mature Alkane Gases: Demethylation of Aromatic Hydrocarbons

Peng Weilong^{1,2,3}, Liu Quanyou², Hu Guoyi³, Lü Yue³, Meng Qingqiang², Guo Fengtao², Guan Haiyang⁴

1. State Key Laboratory of Shale Oil and Gas Enrichment Mechanisms and Effective Development, SINOPEC, Beijing 100083, China
2. Petroleum Exploration and Production Research Institute, SINOPEC, Beijing 100083, China
3. Research Institute of Petroleum Exploration & Development, PetroChina, Beijing 100083, China
4. Exploration and Development Research Institute of Liaohe Oilfield Company, CNPC, Panjin 124010, China

Abstract: The genetic mechanism of natural gas is complex. In view of the fact that carbon isotope series reverse of alkane gas exists generally in the highly-over mature stage, and the organic matter in the highly-over mature stage is often rich in aromatic ring structure, the carbon isotope series reverse of alkane gas in the highly-over mature stage is discussed by means of pyrolysis experiments of aromatic hydrocarbons (toluene). The pyrolysis of toluene shows that the yield of alkane gas increases with the

基金项目: 中国博士后科学基金项目(No.2019M650967); 国家自然科学基金项目(Nos.41902160, 41625009); 国家重大科技专项(No.2016ZX05007-001); 国家重点研发计划(No.2017YFC0603102); 中国科学院 A 类战略先导科技专项(No.XDA14010404).

作者简介: 彭威龙(1988-), 男, 博士后, 主要从事热模拟实验, 天然气地质和天然气地球化学方面的研究.

ORCID: 0000-0003-3608-3170. E-mail: pengwl26@yeah.net

引用格式: 彭威龙, 刘全有, 胡国艺, 等, 2020. 一种解释高一过成熟烷烃气碳同位素系列倒转的新观点: 芳香烃脱甲基作用. 地球科学, 45(4): 1308-1314.

increase of simulated temperature, and the yield of H₂ in the product increases with the increase of simulated temperature. The distribution ranges of $\delta^{13}\text{C}_1$, $\delta^{13}\text{C}_2$ and $\delta^{13}\text{C}_3$ in toluene pyrolysis products are -31.8% to -27.7% , -31.0% to -20.4% and -31.0% to -20.4% , respectively. In the toluene thermal simulation experiment at 450 °C, partial reversal of carbon isotope series of alkanes occurred ($\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3$). It is found that carbon isotope series reversal occurs in both coal type gas and oil type gas at highly-over mature stage. Combining with the simulation results, it is considered that aromatic hydrocarbon demethylation may be an important reason for carbon isotope series reversal in highly-over mature stage of alkane gas.

Key words: thermal simulation experiment; natural gas; carbon isotope; aromatic hydrocarbon pyrolysis; toluene; hydrocarbons.

0 引言

分析烷烃气碳同位素组成是研究天然气地球化学特征最常用的有效手段(Hunt, 1979; Schoell, 1980, 1983; Tissot and Welte, 1984; 戴金星, 1992; 戴金星等, 1992; Galimov, 2006; Dai *et al.*, 2016a),然而随着勘探的深入,天然气的发现逐渐由中浅层向深层和超深层发展,由常规天然气向非常规天然气发展(Liu *et al.*, 2019).与此同时,伴随着对天然气地球化学特征认识不断地突破传统观点(Liu *et al.*, 2019).传统观点一般认为有机成因烷烃气具有正碳同位素系列($\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3$),而无机成因烷烃气具有负碳同位素系列($\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$)(戴金星, 1992; 戴金星等, 1992; Galimov, 2006; Dai *et al.*, 2016a),即烷烃气碳同位素系列完全倒转.近年来在有机成因的烷烃气中发现了越来越多的烷烃气碳同位素系列部分倒转以及负碳同位素系列,即烷烃气碳同位素组成不按照碳数的增加而逐渐变重(Dai *et al.*, 2016a; Liu *et al.*, 2019).对于烷烃气碳同位素系列倒转,前人提出过多种解释的观点,主要有以下6种:①有机成因烷烃气和无机成因烷烃气混合(Dai *et al.*, 2004);②不同源烷烃气的混合(Dai *et al.*, 2004);③同源不同期烷烃气的混合(Liu *et al.*, 2018);④微生物作用(戴金星等, 1992);⑤水溶气作用(秦胜飞, 2012);⑥TSR作用(Liu *et al.*, 2013, 2014).虽然在不同地质背景下,上述6种原因都可能引起烷烃气碳同位素系列的异常,然而近年来的勘探实践表明烷烃气碳同位素系列倒转主要出现在高一过成熟天然气中(赵力彬等, 2006; 王杰等, 2006; Hill *et al.*, 2007; 张俊等, 2012; 孙明亮和柳广弟, 2013; Dai *et al.*, 2014, 2016b; Li *et al.*, 2014; 汤国民等, 2014; 于聪等, 2014; 高波, 2015; 魏祥峰等, 2016; 宋振响等, 2016; 翟丽娜等, 2017; Feng *et al.*, 2018).Dai *et al.* (2016a)认为高温可能是造成烷烃气碳同位素系列倒转的一个重要原因.研究表明无论是腐泥型

烃源岩还是腐殖型烃源岩在高一过成熟阶段,有机质都会不断地芳构化和环化(Mi *et al.*, 2014, 2018).腐殖型有机质相对于腐泥型有机质含有更多的芳香结构,因此有机质芳构化现象在腐殖型有机质的高一过成熟阶段可能更加明显(Mi *et al.*, 2014, 2018).研究表明,在高一过成熟阶段芳香烃裂解是天然气形成的一种重要途径(Hill *et al.*, 2003; 胡国艺等, 2010).从有机质演化角度出发,芳香烃的裂解可能与高一过成熟阶段烷烃气碳同位素系列倒转有着重要联系.当前对于烷烃气碳同位素系列的倒转,很多学者都只是从统计学推测来解释,而很少有学者从生烃机理方面来进行研究(Dai *et al.*, 2016a).分析烷烃气碳同位素系列异常可以辅助分析天然气成因及成藏作用,对天然气基础理论研究具有重要科学意义(戴金星等, 1992; Dai *et al.*, 2016a).因此笔者拟从芳香烃裂解实验角度出发,探索高一过成熟阶段烷烃气碳同位素系列异常的原因.

1 样品与实验

芳香烃裂解是高一过成熟阶段天然气的一种重要来源(Hill *et al.*, 2003; 胡国艺等, 2010).为了让实验更为简单而易于解释,作者使用纯度为99.99%的甲苯作为裂解实验样品.在众多热模拟实验仪器中黄金管热模拟体系可以同时模拟温度和压力对有机质热演化的影响并且黄金化学性质比较稳定,不易与热模拟产物发生反应而且具有良好的延展性,因此被认为是模拟有机质生气特征最合适的体系之一(Peng *et al.*, 2018).综合考虑后,选用甲苯的黄金管热模拟实验体系研究芳香烃裂解产物的地球化学特征并以此探索高一过成熟阶段烷烃气碳同位素系列倒转的原因.

将适量(50~100 mg)甲苯在氩气保护下封入金管(52.0 mm×4.2 mm)中,将金管分别放入不同的高压釜中.考虑到高一过成熟阶段有机质一般经历

过高温高压地质条件,因此本次实验的设计压力较大,利用压力传感器调节,使热模拟实验体系的压力维持在 50 MPa. 为了更加全面地研究甲苯裂解生气过程,本实验设计的温度点较多,共设计温度点 11 个,分别为 325 °C, 350 °C, 375 °C, 400 °C, 400 °C, 425 °C, 450 °C, 475 °C, 500 °C, 525 °C, 550 °C. 升温程序为从室温 20 °C 以 20 °C/h 快速升温到目标温度,并恒温 72 h. 然后使反应体系温度快速降低至室温,取出金管对热模拟气体产物进行组分、碳同位素组成分析. 实验产物分析方法在文献中有详细描述 (Mi *et al.*, 2014, 2018; 蔡郁文等, 2017). 热模拟实验以及气体地球化学分析均在中国石油勘探开发研究院油气地球化学重点实验室完成.

2 实验结果

由于芳香烃类化合物较为稳定,在检测热模拟产物时,发现温度低于 450 °C 时气体产物量非常少,不在仪器检测精度范围内,故 450 °C 以下温度点没有数据. 具体的甲苯模拟实验气体产率、相对含量、碳同位素组成等参数如表 1 和表 2 所示.

2.1 模拟气体的产率特征

甲苯热模拟实验产物中不单只形成 CH₄ 这样的简单烷烃化合物,也形成了 C₂H₆ 和 C₃H₈ 等重烃气. 随着实验温度的增高,CH₄ 产率逐渐增大. 从 450 °C 到 550 °C, CH₄ 产率从 13.23 mL/g 增加到 249.55 mL/g (表 1, 图 1a). 重烃气产率具有随着温度的增加先增大后降低的特点,其中 C₂H₆ 产率最大可达 11.23 mL/g (表 1, 图 1a). CH₄ 在烷烃气中占据绝对

表 1 甲苯裂解主要产物产率特征

Table 1 Yield characteristics of main products from toluene pyrolysis

| 温度(°C) | 样品量(mg) | 主要组分产率(mL/g) | | | | | | 烃类气产率(mL/g) |
|--------|---------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|-------------|
| | | CH ₄ | C ₂ H ₆ | C ₃ H ₈ | iC ₄ | nC ₄ | H ₂ | |
| 450 | 72.9 | 13.23 | 0.25 | 0.07 | 0.01 | 0.01 | 1.16 | 13.56 |
| 475 | 69.7 | 55.12 | 0.70 | 0.18 | 0.01 | n.d. | 1.36 | 56.02 |
| 500 | 61.1 | 193.99 | 6.19 | 0.99 | 0.04 | n.d. | 3.61 | 201.22 |
| 525 | 60.2 | 260.85 | 11.23 | 0.60 | 0.02 | n.d. | 5.08 | 272.70 |
| 550 | 52.9 | 294.55 | 8.48 | 0.18 | n.d. | n.d. | 6.26 | 303.21 |

注:“n.d.”表示没有检测到数据,下同.

表 2 甲苯裂解主要产物相对含量及碳同位素组成

Table 2 Relative content and carbon isotope composition of main products from toluene pyrolysis

| 温度(°C) | 主要化学组成(%) | | | | | | C ₁ /C ₁₋₄ | δ ¹³ C(‰, VPDB) | | |
|--------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------------------------|----------------------------|----------------|----------------|
| | CH ₄ | C ₂ H ₆ | C ₃ H ₈ | iC ₄ | nC ₄ | H ₂ | | C ₁ | C ₂ | C ₃ |
| 450 | 12.42 | 0.24 | 0.06 | 0.01 | 0.01 | 1.09 | 0.975 | -27.7 | -28.1 | -23.5 |
| 475 | 64.61 | 0.82 | 0.21 | 0.02 | n.d. | 1.59 | 0.984 | -31.8 | -31.0 | -23.1 |
| 500 | 89.34 | 2.85 | 0.46 | 0.02 | n.d. | 1.66 | 0.964 | -30.5 | -28.8 | -19.3 |
| 525 | 91.17 | 3.93 | 0.21 | 0.01 | n.d. | 1.78 | 0.957 | -29.9 | -24.4 | -15.1 |
| 550 | 91.37 | 2.63 | 0.06 | n.d. | n.d. | 1.94 | 0.971 | -29.5 | -20.4 | -16.9 |

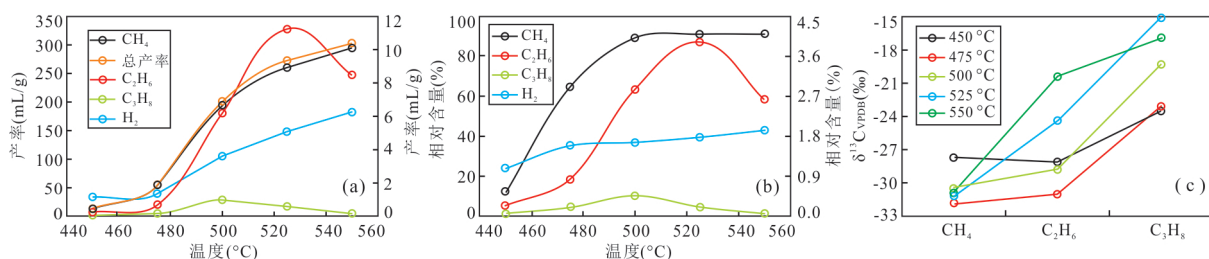


图 1 甲苯裂解产物产率特征(a)、相对含量特征(b)和烷烃气碳同位素连线(c)

Fig. 1 Yield characteristics (a), relative content characteristics (b) and carbon isotope series of alkane gas (c) of toluene pyrolysis products

优势,因此总烷烃气产率的变化与 CH_4 产率一致.在甲苯的热模拟实验中 H_2 产率具有明显的随着温度增加而增大的趋势,从 450°C 到 550°C , H_2 产率从 1.16 mL/g 增加到 6.26 mL/g (表1,图1a)说明有机质热演化具有脱氢特征.

2.2 模拟气体的组分特征

甲苯黄金管热模拟实验产物中主要形成的是 CH_4 ,形成的气体干燥系数较高,从 450°C 到 550°C 都表现为干气($\text{C}_1/\text{C}_{1-4}>0.95$).在 450°C 时甲苯裂解产物中有 C_4H_{10} 被检测出,说明甲苯裂解过程较为复杂,并不只是简单的脱甲基和脱氢作用.在 525°C 和 550°C 时 CH_4 含量超过91%(表2,图1b). H_2 的相对含量具有随着温度的增加而逐渐增加的趋势(表2,图1b).

2.3 模拟气体的碳同位素组成

甲苯热模拟产物中 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值随着模拟温度的增加先减小后增大,其分布区间为 $-31.8\text{‰}\sim-27.7\text{‰}$; $\delta^{13}\text{C}_2$ 值随着模拟温度的增加先减小后增大,其分布区间为 $-31.0\text{‰}\sim-20.4\text{‰}$; $\delta^{13}\text{C}_3$ 值随着模拟温度的增加先增大后减小,其分布区间为 $-31.0\text{‰}\sim-20.4\text{‰}$ (表2,图1c).在 450°C 发现了烷烃气碳同位素系列的部分倒转($\delta^{13}\text{C}_1>\delta^{13}\text{C}_2<\delta^{13}\text{C}_3$)(图1c).

3 讨论

3.1 烷烃气碳同位素系列倒转

在甲苯热模拟实验中出现了明显的烷烃气碳同位素系列的部分倒转($\delta^{13}\text{C}_1>\delta^{13}\text{C}_2<\delta^{13}\text{C}_3$)(450°C)(图1c).首先是对前人提出的几种解释观点进行分析并加以排除:①由于是有机质的热模拟实验,因此不存在无机气的混入;②模拟实验原始样品为99.99%的甲苯,因此不存在不同源烷烃气的混合;③实验体系为甲苯快速升温至目标温度的热裂解

不存在不同期烷烃气混合的条件;④实验体系不存在微生物生存的条件;⑤实验体系中没有加水,不存在水溶气;⑥实验体系中没有硫酸根离子和镁离子,不存在TSR作用.从上述分析可知,烷烃气碳同位素系列倒转成因较为复杂,当前的解释观点还存在不足,有待进一步补充完善.

无论是腐殖型有机质还是腐泥型有机质在演化程度较高时都含有相对较高的芳香状或者环状结构,芳香烃脱甲基作用是有机质高一过成熟阶段形成天然气的重要途径(胡国艺等,2010; Mi *et al.*, 2014, 2018),在本次甲苯裂解的模拟实验中也进一步说明了芳香烃在高温裂解时产气潜力较大(图1a).结合前人公开发表的数据(赵力彬等,2006; 王杰等,2006; Hill *et al.*, 2007; 张俊等,2012; 孙明亮和柳广弟,2013; Dai *et al.*, 2014, 2016b; Li *et al.*, 2014; 汤国民等,2014; 于聪等,2014; 高波,2015; 魏祥峰等,2016; 宋振响等,2016; 翟丽娜等,2017; Feng *et al.*, 2018)发现,无论是煤成气(图2a)还是油型气(页岩气)(图2b),随着热演化的增加, $\delta^{13}\text{C}_1$ 值逐渐增大,并且进入演化后期都会出现烷烃气碳同位素系列的倒转($\delta^{13}\text{C}_1>\delta^{13}\text{C}_2$),这一现象在松辽盆地和鄂尔多斯盆地煤成气以及福特沃斯盆地页岩气中尤为明显(图2).不同成因天然气都在高一过成熟阶段出现碳同位素系列的倒转进一步佐证了芳香烃脱甲基作用可能是高一过成熟阶段烷烃气碳同位素系列倒转的一个重要原因.

3.2 芳香烃脱甲基机理

虽然在甲苯热模拟实验中出现了烷烃气的碳同位素系列部分倒转,可是仅仅出现在了 450°C ,而在更高温度时碳同位素系列部分倒转现象消失(表2,图1c).从机理上分析芳香烃裂解形成烷烃气,将有助于深入认识碳同位素系列倒转的原因(王东良

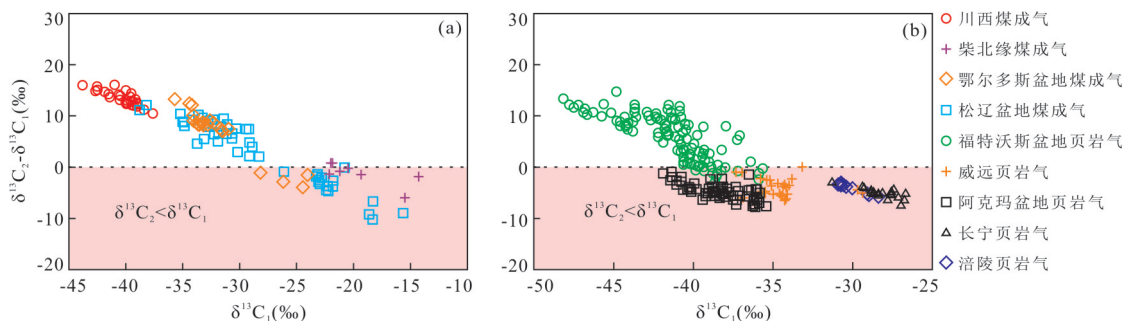
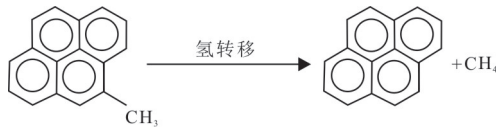


图2 煤成气 $\delta^{13}\text{C}_2-\delta^{13}\text{C}_1$ 和 $\delta^{13}\text{C}_1$ 相关图(a)和页岩气 $\delta^{13}\text{C}_2-\delta^{13}\text{C}_1$ 和 $\delta^{13}\text{C}_1$ 相关图(b)

Fig.2 $\delta^{13}\text{C}_2-\delta^{13}\text{C}_1$ vs. $\delta^{13}\text{C}_1$ of coal type gas (a); $\delta^{13}\text{C}_2-\delta^{13}\text{C}_1$ vs. $\delta^{13}\text{C}_1$ of shale gas (b)

图3 芳香族化合物脱甲基形成CH₄示意图Fig.3 Demethylation of aromatic compounds to form CH₄

等, 2012). 芳香烃在受到热力作用后, 甲基侧链断裂, 同时由于氢转移作用, 形成甲烷气体(图3). 由于在高一过成熟阶段已经没有较长的脂肪侧链结构, 因此形成的烷烃气以甲烷为主. 在甲苯裂解实验中气体产物的干燥系数一直高于0.95, 为典型干气. 但是注意到在形成CH₄的同时, 确实有少量重烃气形成.

当有机质演化到其结构中主要是芳核甲基侧链时, 此时脱落下来的甲基碳同位素通常比相对低演化阶段脱落下来的甲基碳同位素重. 并不意味着此时从煤结构中脱落下来的甲基全部为⁻¹³CH₃, 还含有大量的⁻¹²CH₃(Tang *et al.*, 2000), 只不过相对于较低成熟度时脱落下来的甲基中含有更多的⁻¹³CH₃. 即从有机质上脱落的甲基既有⁻¹²CH₃, 也有⁻¹³CH₃. 脱落的甲基进一步连接形成C₂H₆、C₃H₈(量很少), 由于⁻¹²CH₃质量比⁻¹³CH₃轻, 其能量与化学活性更强, 所以⁻¹²CH₃与⁻¹²CH₃连接的概率要大于⁻¹²CH₃与⁻¹³CH₃及⁻¹³CH₃与⁻¹³CH₃连接概率, 导致了通过甲基连接生成的C₂H₆中可能富集了更多的¹²C, 因此δ¹³C₂有可能比δ¹³C₁更轻(表2). 当形成了少量同位素较轻的C₂H₆时便形成了碳同位素系列的部分倒转(δ¹³C₁ > δ¹³C₂). 模拟实验生成重烃气体相对含量随恒温时间延长其含量降低, 同位素会变重. 这一现象主要是由于实验温度较高, 通过甲基连接生成的重烃气发生二次裂解的缘故, 即重烃气存在动态平衡过程, 既有重烃气的形成也有重烃气的裂解. 当重烃气长时间经历高温时, 同位素较轻的重烃气发生二次裂解, 导致重烃气碳同位素组成发生变化. 因此在甲苯热模拟实验中只有在450°C出现了烷烃气碳同位素的部分倒转, 而在更高温度时烷烃气仍然表现为正碳同位素系列(δ¹³C₁ < δ¹³C₂ < δ¹³C₃). 在实际地质条件下的地层温度比热模拟实验条件下温度较低, 甲基连接生成的重烃气体发生了二次裂解相对比较难发生, 因此在实际地层条件下烷烃气碳同位素系列倒转现象得以保存下来.

4 结论

(1) 通过黄金管封闭体系热模拟实验对甲苯裂解产物进行分析, 发现其烷烃气最大产率为303.21 mL/g, 并且随着模拟温度的增加, 烷烃气产率逐渐增大; 模拟产物中H₂产率也随着模拟温度的增加而增加. 甲苯裂解产物中δ¹³C₁、δ¹³C₂和δ¹³C₃分布区间分别为-31.8‰~-27.7‰, -31.0‰~-20.4‰和-31.0‰~-20.4‰.

(2) 在甲苯热模拟实验中450°C时, 出现了烷烃气碳同位素系列的部分倒转(δ¹³C₁ > δ¹³C₂ < δ¹³C₃). 同时发现无论是煤成气还是油型气在高一过成熟阶段都会出现烷烃气碳同位素系列的异常, 结合本次模拟实验结果认为芳香烃脱甲基作用可能是烷烃气高一过成熟阶段出现碳同位素系列倒转的一个重要原因.

致谢: 感谢中国石油勘探开发研究院戴金星院士、中国石油化工集团马永生院士的悉心指导! 感谢中石油勘探开发研究院米敬奎教授对作者从事热模拟实验研究的指导. 感谢审稿专家提出宝贵的修改建议!

References

- Cai, Y. W., Zhang, S. C., He, K., et al., 2017. The Effect of Magnetite on the Products and Isotopic Fractions of Gaseous Hydrocarbons. *Natural Gas Geoscience*, 28(2): 331–340 (in Chinese with English abstract).
- Dai, J. X., 1992. Identification of Alkane Gas. *Science China Earth Sciences*, 2: 185–193 (in Chinese).
- Dai, J. X., Ni, Y. Y., Huang, S. P., et al., 2016a. Secondary Origin of Negative Carbon Isotopic Series in Natural Gas. *Journal of Natural Gas Geoscience*, 1(1): 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jnggs.2016.02.002>
- Dai, J. X., Xia, X. Y., Qin, S. F., et al., 2004. Origins of Partially Reversed Alkane δ¹³C Values for Biogenic Gases in China. *Organic Geochemistry*, 35(4): 405–411. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2004.01.006>
- Dai, J. X., Zou, C. N., Dong, D. Z., et al., 2016b. Geochemical Characteristics of Marine and Terrestrial Shale Gas in China. *Marine and Petroleum Geology*, 76: 444–463. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.04.027>
- Dai, J. X., Zou, C. N., Liao, S. M., et al., 2014. Geochemistry of the Extremely High Thermal Maturity Longmaxi Shale Gas, Southern Sichuan Basin. *Organic Geochemistry*, 74: 3–12. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2014.01.018>

- Dai, J. X., Pei, X. G., Qi, H. F., 1992. Natural Gas Geology in China (Vol.1). Petroleum Industry Press, Beijing, 116—129 (in Chinese).
- Feng, Z. Q., Dong, D. Z., Tian, J. Q., et al., 2018. Geochemical Characteristics of Longmaxi Formation Shale Gas in the Weiyuan Area, Sichuan Basin, China. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 167: 538—548. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.04.030>
- Galimov, E. M., 2006. Isotope Organic Geochemistry. *Organic Geochemistry*, 37(10): 1200—1262. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.04.009>
- Gao, B., 2015. Geochemical Characteristics of Shale Gas from Lower Silurian Longmaxi Formation in the Sichuan Basin and Its Geological Significance. *Natural Gas Geoscience*, 26(6): 1173—1182 (in Chinese with English abstract).
- Hill, R. J., Jarvie, D. M., Zumberge, J., et al., 2007. Oil and Gas Geochemistry and Petroleum Systems of the Fort Worth Basin. *AAPG Bulletin*, 91(4): 445—473. <https://doi.org/10.1306/11030606014>
- Hill, R. J., Tang, Y. C., Kaplan, I. R., 2003. Insights into Oil Cracking Based on Laboratory Experiments. *Organic Geochemistry*, 34(12): 1651—1672. [https://doi.org/10.1016/s0146-6380\(03\)00173-6](https://doi.org/10.1016/s0146-6380(03)00173-6)
- Hu, G. Y., Li, J., Li, Z. S., et al., 2010. Composition and Carbon Isotopic Distribution Characteristics of Light Hydrocarbon in Coal-Derived Gas and Natural Gas Exploration. *Acta Petrolei Sinica*, 31(1): 42—48 (in Chinese with English abstract).
- Hunt, J., 1979. Petroleum Geochemistry and Geology. Freeman and Company, New York.
- Li, J., Li, J., Li, Z. S., et al., 2014. The Hydrogen Isotopic Characteristics of the Upper Paleozoic Natural Gas in Ordos Basin. *Organic Geochemistry*, 74: 66—75. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2014.01.020>
- Liu, Q. Y., Jin, Z. J., Li, H. L., et al., 2018. Geochemistry Characteristics and Genetic Types of Natural Gas in Central Part of the Tarim Basin, NW China. *Marine and Petroleum Geology*, 89: 91—105. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2017.05.002>
- Liu, Q. Y., Worden, R. H., Jin, Z. J., et al., 2013. TSR versus Non-TSR Processes and Their Impact on Gas Geochemistry and Carbon Stable Isotopes in Carboniferous, Permian and Lower Triassic Marine Carbonate Gas Reservoirs in the Eastern Sichuan Basin, China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 100: 96—115. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.09.039>
- Liu, Q. Y., Worden, R. H., Jin, Z. J., et al., 2014. Thermochemical Sulphate Reduction (TSR) versus Maturation and Their Effects on Hydrogen Stable Isotopes of very Dry Alkane Gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 137: 208—220. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.03.013>
- Liu, Q. Y., Wu, X. Q., Wang, X. F., et al., 2019. Carbon and Hydrogen Isotopes of Methane, Ethane, and Propane: A Review of Genetic Identification of Natural Gas. *Earth-Science Reviews*, 190: 247—272. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2018.11.017>
- Mi, J. K., Zhang, S. C., He, K., 2014. Experimental Investigations about the Effect of Pressure on Gas Generation from Coal. *Organic Geochemistry*, 74: 116—122. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2014.05.012>
- Mi, J. K., Zhang, S. C., Su, J., et al., 2018. The Upper Thermal Maturity Limit of Primary Gas Generated from Marine Organic Matters. *Marine and Petroleum Geology*, 89: 120—129. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2017.06.045>
- Peng, W. L., Hu, G. Y., Liu, Q. Y., et al., 2018. Research Status on Thermal Simulation Experiment and Several Issues of Concern. *Journal of Natural Gas Geoscience*, 3(5): 283—293. <https://doi.org/10.1016/j.jnggs.2018.11.006>
- Qin, S. F., 2012. Carbon Isotopic Composition of Water-Soluble Gases and Its Geological Significance in the Sichuan Basin. *Petroleum Exploration and Development*, 39(3): 313—319 (in Chinese with English abstract).
- Schoell, M., 1980. The Hydrogen and Carbon Isotopic Composition of Methane from Natural Gases of Various Origins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(5): 649—661. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90155-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90155-6)
- Schoell, M., 1983. Genetic Characterization of Natural Gas. *AAPG Bulletin*, 67: 2225—2238.
- Song, Z. X., Gu, Y., Lu, Q. H., et al., 2016. Genetic Types of Natural Gas and Its Exploration Direction in Lishu Fault Sag, Songliao Basin. *Acta Petrolei Sinica*, 37(5): 622—630 (in Chinese with English abstract).
- Sun, M. L., Liu, G. D., 2013. Genesis Type and Source Analysis in Lower Cretaceous of Changling Depression in Songliao Basin. *Geoscience*, 27(5): 1186—1192 (in Chinese with English abstract).
- Tang, Y., Perry, J. K., Jenden, P. D., et al., 2000. Mathematical Modeling of Stable Carbon Isotope Ratios in Natural Gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(15): 2673—2687. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(00\)00377-x](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(00)00377-x)

- Tang, G. M., Luo, Q., Pang, X. Q., et al., 2014. Natural Gas Genetic Type and Accumulation Characteristics in Erboliang III Structure in North Margin of Qaidam Basin. *Xinjiang Petroleum Geology*, 35(1): 17–22(in Chinese with English abstract).
- Tissot, B. P., Welte, D. H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*(Second Edition). Springer - Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo.
- Wang, D. L., Zhang, Y., Lu, S. F., et al., 2012. The Simulation Experiment on Gas-Generating Potential of Over Mature Source Rocks. *Acta Sedimentologica Sinica*, 30(6): 1172–1179(in Chinese with English abstract).
- Wang, J., Chen, J. F., Wang, T. G., et al., 2006. Gas Source Rocks and Gas Genetic Type in Shuangcheng - Taipingchuan Area of Songliao Basin. *Acta Petrolei Sinica*, 27(3):16–21(in Chinese with English abstract).
- Wei, X. F., Guo, T. L., Liu, R. B., et al., 2016. Geochemical Features of Shale Gas and Their Genesis in Jiaoshiba Block of Fuling Shale Gasfield, Chongqing. *Natural Gas Geoscience*, 27(3):539–548(in Chinese with English abstract).
- Yu, C., Gong, D. Y., Huang, S. P., et al., 2014. Geochemical Characteristics of Carbon and Hydrogen Isotopes for the Xujiahe Formation Natural Gas in Sichuan Basin. *Natural Gas Geoscience*, 25(1):87–97(in Chinese with English abstract).
- Zhai, L. N., Ni, Y. Y., Wu, C. D., et al., 2017. Geochemical Characteristics of the Natural Gas from the Xujiahe Formation in the Central Sichuan Basin, China. *Natural Gas Geoscience*, 28(4):539–549(in Chinese with English abstract).
- Zhang, J., Zhao, H. J., Zhang, M., et al., 2012. Geochemical Characteristics and Origin of Natural Gas in Lishu Fault Depression, Songliao Basin. *Petroleum Geology & Experiment*, 34(4): 417–421(in Chinese with English abstract).
- Zhao, L. B., Huang, Z. L., Ma, Y. J., et al., 2006. A Study on Geochemical Character and Origin of Deep Natural Gas in Dehui Fault Depression of the Southern Songliao Basin. *Natural Gas Geoscience*, 17(2):177–182(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 蔡郁文, 张水昌, 何坤, 等, 2017. 磁铁矿对有机质生烃及同位素分馏的影响. *天然气地球科学*, 28(2):331–340.
- 戴金星, 1992. 各类烷烃气的鉴别. *中国科学:地球科学*, 2: 185–193.
- 戴金星, 裴锡古, 戚厚发, 1992. *中国天然气地质学(卷一)*. 北京: 石油工业出版社, 116–129.
- 高波, 2015. 四川盆地龙马溪组页岩气地球化学特征及其地质意义. *天然气地球科学*, 26(6):1173–1182.
- 胡国艺, 李谨, 李志生, 等, 2010. 煤成气轻烃组分和碳同位素分布特征与天然气勘探. *石油学报*, 31(1):42–48.
- 秦胜飞, 2012. 四川盆地水溶气碳同位素组成特征及地质意义. *石油勘探与开发*, 39(3):313–319.
- 宋振响, 顾忆, 路清华, 等, 2016. 松辽盆地梨树断陷天然气成因类型及勘探方向. *石油学报*, 37(5):622–630.
- 孙明亮, 柳广弟, 2013. 松辽盆地长岭断陷下白垩统天然气成因及气源分析. *现代地质*, 27(5):1186–1192.
- 汤国民, 罗群, 庞雄奇, 等, 2014. 柴北缘鄂博梁 III 号构造天然气成因类型及其成藏特征. *新疆石油地质*, 35(1): 17–22.
- 王东良, 张英, 卢双舫, 等, 2012. 烃源岩过成熟阶段生气潜力的实验室模拟. *沉积学报*, 30(6):1172–1179.
- 王杰, 陈践发, 王铁冠, 等, 2006. 松辽盆地双城—太平川地区天然气成因类型及气源. *石油学报*, 27(3):16–21.
- 魏祥峰, 郭彤楼, 刘若冰, 等, 2016. 涪陵页岩气田焦石坝地区页岩气地球化学特征及成因. *天然气地球科学*, 27(3): 539–548.
- 于聪, 龚德瑜, 黄士鹏, 等, 2014. 四川盆地须家河组天然气碳、氢同位素特征及其指示意义. *天然气地球科学*, 25(1):87–97.
- 翟丽娜, 倪云燕, 吴朝东, 等, 2017. 川中地区须家河组天然气地球化学特征. *天然气地球科学*, 28(4):539–549.
- 张俊, 赵红静, 张敏, 等, 2012. 松辽盆地梨树断陷天然气地球化学特征及成因探讨. *石油实验地质*, 34(4):417–421.
- 赵力彬, 黄志龙, 马玉杰, 等, 2006. 松辽盆地南部德惠断陷深层天然气地球化学特征及成因. *天然气地球科学*, 17(2):177–182.