

天然气丙烷位置特异性同位素地球化学：烷烃形成、演化与次生改造过程示踪

刘鹏¹ 刘翰林^{2,3,4*} 邹才能^{2,3,4*} 赵群^{2,3,4} 陈艳鹏^{2,3,4} 邓泽^{2,3,4} 周国晓⁵ 郭睿良⁶

刘昌杰⁷ 宋董军⁸ 王晓锋⁹

1. 西安科技大学安全科学与工程学院, 陕西西安 710054
2. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083
3. 中国石油天然气集团有限公司煤岩气重点实验室, 河北廊坊 065007
4. 国家能源页岩气研发(实验)中心, 河北廊坊 065007
5. 中国石油长庆油田分公司勘探开发研究院, 陕西西安 710018
6. 西安石油大学地球科学与工程学院, 陕西西安 710065
7. 中国科学院西北生态环境资源研究院, 甘肃兰州 730000
8. 兰州大学地质科学与矿产资源学院, 甘肃兰州 730000
9. 西北大学地质学系, 陕西西安 710069

摘要: 天然气中丙烷位置特异性同位素研究是当前油气地球化学的前沿热点。本文系统介绍了丙烷位置特异性同位素组成的测试技术进展, 探讨了其在天然气中分布的控制机理, 并阐述了该技术对烷烃形成路径、排烃过程及次生改造作用的示踪原理与应用。此外, 通过应用烃源岩热脱附气的丙烷位置特异性同位素特征, 成功实现了气藏与多套邻近烃源岩的精细气源对比。该技术为研究天然气的形成、演化与改造提供了新型示踪工具。最后展望了未来需结合实验与数值模拟, 以推动其在复杂地质条件下的进一步应用。

关键词: 天然气; 丙烷; 位置特异性同位素组成; 形成路径; 排滞过程; 次生改造。

中图分类号: P593

收稿日期: 2026-01-12

Position-specific isotopes in propane of natural gas: tracing of hydrocarbons generation, evolution, and secondary alteration

基金项目: 深地国家科技重大专项《油气田有关天然气藏中氦气富集与探测》青年科学家项目《富氦煤岩优势组构与氦气赋存及聚集机制》(2025ZD1010507)

作者简介: 刘鹏(1990-), 副教授, 博士, 主要从事非常规油气地质和同位素地球化学研究。

E-mail: pliu52@hotmail.com

通讯作者: 刘翰林(1992-), 高级工程师, 博士, 主要从事非常规油气地质和油气能源战略研究。E-mail: lhldmc@163.com

邹才能(1963-), 中国科学院院士, 博士, 主要从事常规—非常规油气地质学理论与勘探、新能源技术、能源战略、碳中和等领域的研究工作。E-mail: zcn@petrochina.com.cn

Peng Liu¹, Hanlin Liu^{2,3,4}, Caineng Zou^{2,3,4}, Qun Zhao^{2,3,4}, Yanpeng Chen^{2,3,4}, Ze Deng^{2,3,4}, Guoxiao, Zhou⁵, Ruiliang Guo⁶, Changjie Liu⁷, Dongjun Song⁸, Xiaofeng Wang⁹

1. College of Safety Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China;
2. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing, 100083, China;
3. China National Petroleum Corporation Key Laboratory of Coal-Rock Gas, Langfang 065007, China;
4. National Energy Shale Gas R & D (Experiment) Center, Langfang 065007, China;
5. Exploration and Development Research Institute of PetroChina Changqing Oilfield Company, Xi'an 710018, China;
6. School of Earth Sciences and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an, 710065, China;
7. Northwest Institute of Eco-Environment and Resources, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, Gansu, China;
8. School of Earth Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;
9. Department of Geology, Northwest University, Xi'an, 710069, China.

Abstract: The study of position-specific isotopes in natural gas propane is an emerging hotspot in petroleum geochemistry. This review summarizes advancements in analytical techniques for determining position-specific isotope compositions of propane in natural gas and examines the controlling mechanisms of position-specific isotope distributions in natural gases. The approach provides a novel means to trace hydrocarbon generation pathways, expulsion-retention processes and secondary alteration. By applying position-specific isotope signatures of propane desorbed from source rock, refined gas source correlation can be achieved, especially in basins with multiple adjacent source rock intervals. In summary, position-specific isotopes of propane provide a powerful tool for elucidating the formation, evolution, and alteration processes of natural gases. Further studies should integrate experimental and modeling approaches to extend its application to more complex geological systems.

Keywords: Natural gas; Propane; Position-specific isotope composition; Formation pathway; Expulsion and retention processes; Secondary alteration.

引言

天然气的形成演化具有多源复合、多阶连续的特征（徐永昌等，1994）。按照天然气物质

来源、形成演化阶段及地球化学特征，可以将天然气划分为有机成因与无机成因气，而基于烃源岩母质类型，将天然气划分为油型气与煤型气。作为有效示踪工具之一，烷烃单体碳氢同位素组成常用于示踪天然气来源并广泛应用于天然气成因类型判识(Stahl and Carey, 1975; James, 1983; Schoell, 1983; James, 1990; Dai, 1992; Xu et al., 2006)。随着测试技术的进步，实现了烷烃同位素组成测定从整体分子到分子内的突破(Gao et al., 2016; Gilbert et al., 2016; Piasecki et al., 2016a; Liu et al., 2018)。在此背景下，天然气中丙烷位置特异性同位素地球化学研究应运而生。丙烷位置特异性同位素组成是指丙烷分子内不同位置碳（氢）原子的稳定同位素组成，其能够定量化表征丙烷形成温度并从原子微观层次揭示烷烃形成演化机制，其参数包括不同位置碳氢稳定同位素组成与其差值，差值的表达包括 Δ_{C-T} 值与 SP 值(Piasecki et al., 2018; Gilbert et al., 2019; Liu et al., 2019; Xie et al., 2020; Li et al., 2021; Gilbert et al., 2022; Li et al., 2022a; Li and Horita, 2022; Li et al., 2022b; Zhang et al., 2022; Liu et al., 2023b; Shuai et al., 2023; Shuai et al., 2024; Wang et al., 2024)。本文对天然气丙烷位置特异性同位素组成测试技术和国内典型含油气盆地中烷烃来源与形成路径示踪、排滞行为刻画、次生改造过程判识与精细气源对比等研究进行系统归纳总结，以期丙烷位置特异性同位素组成在天然气勘探领域的进一步应用提供理论基础。

1.丙烷位置特异性同位素组成测试技术发展及优化

1.1 不同丙烷位置特异性同位素组成测试技术的特点

随着地球化学测试技术的发展，包括酶与化学前处理联用 IRMS 技术(Gao et al., 2016)、高分辨率同位素比质谱(HR-IRMS)技术(Piasecki et al., 2016a)、气相色谱-裂解-气相色谱-同位素比质谱(GC-Py-GC-IRMS)技术(Gilbert et al., 2016; Li et al., 2018)及定量核磁共振(q-NMR)技术(Liu et al., 2018)的开发实现了对天然气中丙烷位置特异性同位素组成的测定。

Gao et al. (2016)应用酶与化学前处理联用 IRMS 技术开展了天然气中丙烷位置特异性碳同位素组成测定。该技术应用酶反应将纯化后的丙烷转化为 2-丙醇。2-丙醇经铬酸氧化为丙酮，再通过碘仿反应转化为乙酸。对丙烷和乙酸的单体碳同位素组成开展测定，从而通过计算获取丙烷位置特异性同位素组成。Piasecki et al. (2016a)应用 HR-IRMS 技术，通过分析丙烷在电子轰击电离过程中产生的碎片离子的同位素组成，来重建其位置特异性碳同位素分布，无需复杂的化学前处理，仅通过质谱碎片离子的同位素测定即可推算分子内不同碳位点的同位素差异。而 Gilbert et al. (2016)开发了 GC-Py-GC-IRMS 技术在线进行天然气中丙烷位置特异性同位素组成的测定。天然气经过第一台色谱后进行分离，随后进入裂解炉进行裂解，裂解的碎片则进入

第二台色谱分离，分离的碎片则进入同位素比质谱开展稳定同位素组成的测定。产物中甲烷与乙烷来自丙烷的甲基碳，而乙烯则由丙烷中甲基碳与亚甲基碳贡献。在此基础上，通过计算可获取丙烷位置特异性碳同位素组成。该方法是在线测试方法，对样品需要量少。但是，上述三种测试方法中均存在同位素动力学分馏，从而影响准确获取丙烷位置特异性同位素组成特征。Liu et al. (2018)建立了应用 q-NMR 技术开展丙烷位置特异性碳氢同位素组成的测试技术，经过纯化后的丙烷 (>95%) 在真空线中装入蓝宝石管开展 NMR 测试，使用软件进行谱图去卷积和拟合并计算丙烷位置特异性同位素组成值。该方法属于无损测试，利用甲基/亚甲基的学位移差异区分非等效位点，避免了同位素分馏。但是，该方法对纯丙烷需求量大(约 7mmol)，前处理流程复杂，限制了其在天然气藏中的进一步地质应用。

1.2 GC-Py-GC-IRMS 技术的进一步优化

Li et al. (2018)在 GC-Py-GC-IRMS 技术的基础上进行了进一步改进，通过 ^{13}C 标记丙烷的裂解实验计算出了与丙烷主要裂解反应的同位素分馏系数，明确了热解碎片的碳原子来源。基于碎片的 $\delta^{13}\text{C}$ 值和不同裂解反应路径的分馏系数，从而对 GC-Py-GC-IRMS 技术进行了校正。前人应用 q-NMR 技术实现了丙烷位置特异性同位素组成的无损测试，但该方法前处理复杂、样品需求量大且测试时间长。而 GC-Py-GC-C-IRMS 技术虽实现了丙烷位置特异性同位素组成的快速在线测定，但丙烷裂解过程中存在同位素分馏。Liu et al. (2023a)对比了 q-NMR 和 GC-Py-GC-IRMS 技术测试天然气丙烷位置特异性碳同位素组成的结果。结果表明，q-NMR 技术与 GC-Py-GC-IRMS 技术在测定天然气丙烷位置特异性同位素组成之间存在相对稳定的差异，表明了天然气丙烷 GC-Py-GC-IRMS 测试过程中位置特异性同位素组成存在稳定的同位素分馏。基于此，Liu et al. (2023a)对 GC-Py-GC-IRMS 测试中的碳同位素分馏开展了校正。同时，研究结果表明了不同 GC-Py-GC-IRMS 系统中丙烷裂解的分馏系数存在明显差异，与裂解温度、裂解管长度及载气流速等因素有关。

2.天然气中丙烷位置特异性同位素分布：热力学平衡还是动力学过程控制？

前人开展了丙烷分子内热力学平衡计算，明确了其作为地质温度计指示丙烷形成温度的潜力(Webb and Miller, 2014; Piasecki et al., 2016b)。丙烷分子内同位素处于热力学平衡态时，其分子内亚甲基碳(氢)与甲基碳(氢)的差值随着温度的升高而降低(图 2)。然而，笔者对 Liu et al. (2019)和 Zhao et al. (2020)应用 q-NMR 技术获取的美国 Arkoma 盆地 Woodford 页岩气和德克萨斯州南部 Eagle Ford 页岩气丙烷位置特异性碳氢同位素组成数据进行了分析，并与热力学平衡模型进行了系统比较(图 1)。结果表明，仅有个别样品的丙烷位置特异性同位素达

到了热力学平衡并反演其形成温度，而多数天然气样品并未达到热力学平衡。同时，笔者对我国不同含油气盆地天然气丙烷位置特异性同位素组成数据进行的系统分析也表明了类似特征（图 2），大量天然气藏丙烷位置特异性碳同位素组成明显偏离理论热力学平衡值。上述结果表明了天然气中丙烷分子内同位素分布受到了非可逆的动力学过程控制，主要包括干酪根裂解的动力学控制与次生改造的动力学过程扰动热力学平衡态二种情况。因此，处于非热力学平衡态的天然气样品，虽无法通过丙烷位置特异性同位素组成计算丙烷形成温度，但可从另外一个方面为我们提供了天然气形成演化过程的地质信息。

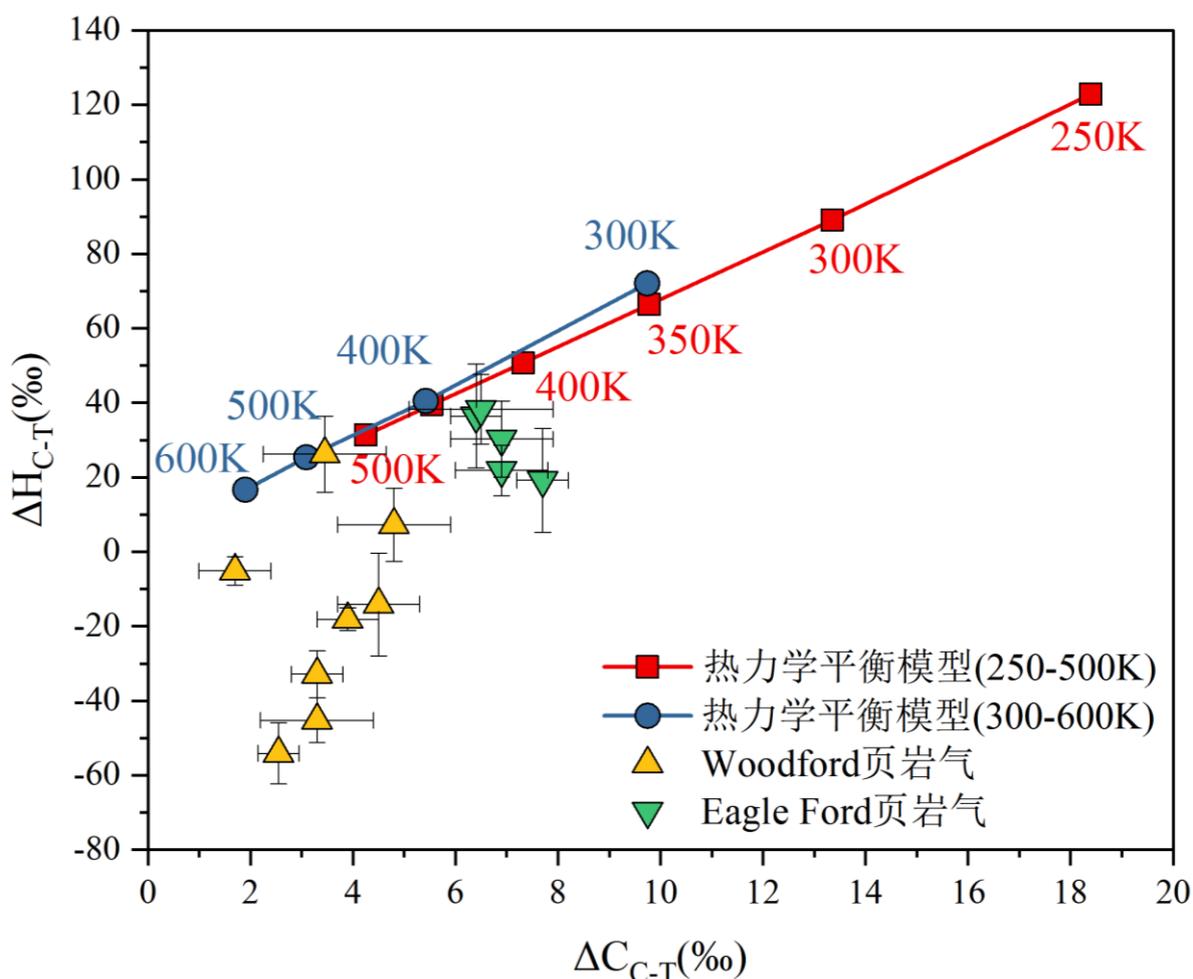


图 1 美国页岩气丙烷位置特异性碳氢同位素组成与热力学平衡模型比较

Fig.1 Comparison of position-specific carbon and hydrogen isotope compositions of propane from US shale gases with thermodynamic equilibrium models.

Woodford 页岩气样品数据来自于 Liu et al. (2019), Eagle Ford 页岩气数据来自于 Zhao et al. (2020), 热力学平衡模型中 250-500K 和 300-600K 数据分别来自于 Piasecki et al. (2016b)和 Webb and Miller (2014)

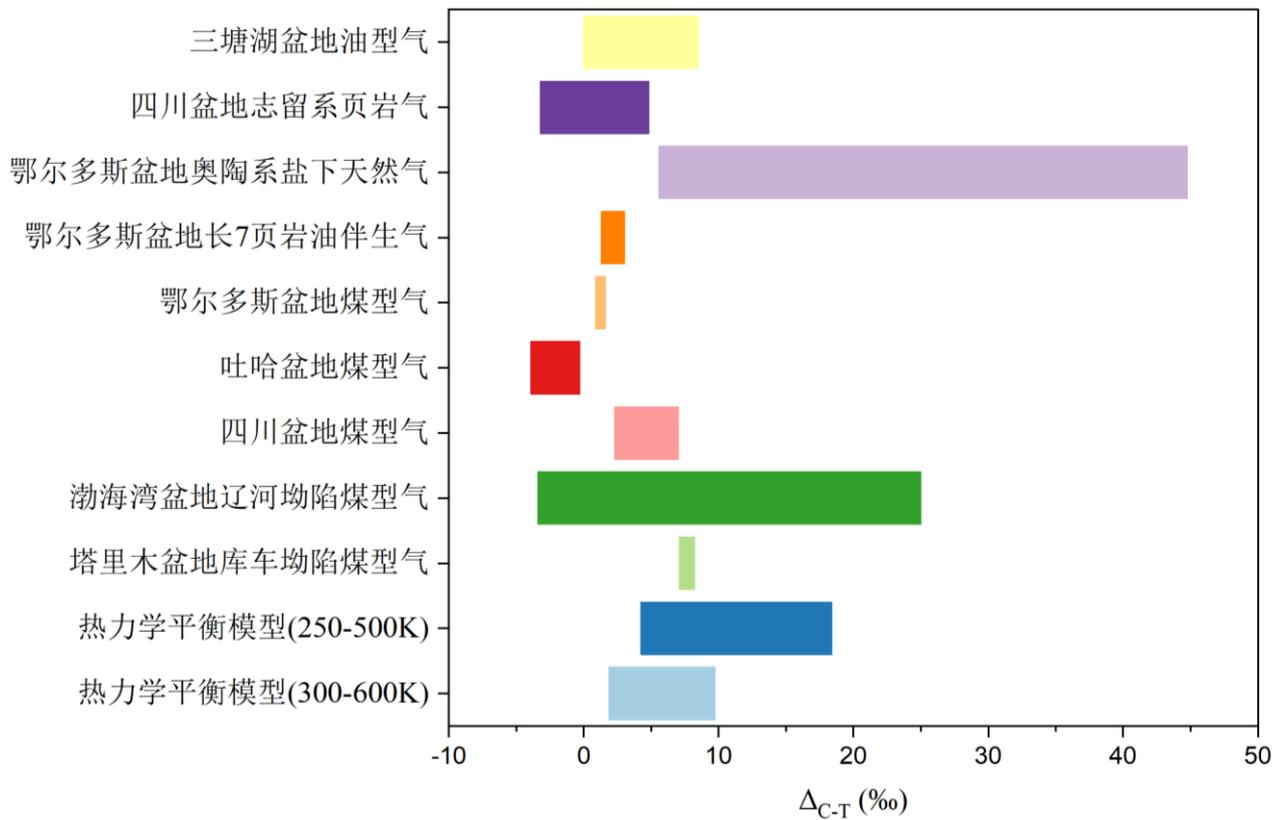


图 2 我国典型含油气盆地天然气丙烷位置特异性碳同位素组成分布特征与热力学平衡模型比较
 Fig.2 Comparison of position-specific carbon isotope compositions of propane from natural gas in Chinese sedimentary basins with thermodynamic equilibrium models.

三塘湖盆地油型气数据来自于 Liu et al.(2024), 鄂尔多斯盆地奥陶系盐下天然气数据来自于 Liu et al.(2025b), 鄂尔多斯盆地长 7 页岩油伴生气数据来自于 Guo et al.(2025), 四川盆地志留系页岩气数据来自于 Song et al. (2025), 鄂尔多斯盆地、吐哈盆地、塔里木盆地、四川盆地与渤海湾盆地煤型气数据来自于 Liu et al.(2023)和 Wang et al.(2024), 热力学平衡模型中 250-500K 和 300-600K 数据分别来自于 Piasecki et al. (2016b)和 Webb and Miller (2014)

3.天然气中丙烷形成路径与生烃机理

3.1 丙烷形成过程的位置特异性同位素分馏

热成因天然气中丙烷的形成涉及到干酪根或原油的裂解,其形成的正丙基或异丙基自由基通过捕获氢原子最终形成丙烷。上述正丙基与异丙基反应路径中 C-C 键断裂位置存在差异,其首要同位素动力学分馏效应分别发生在甲基碳与亚甲基碳上,进而导致不同的丙烷位置特异性碳同位素分馏特征。一般而言,碳-碳键断裂过程中,对断裂一侧的碳原子具有首要同位素动力学分馏效应,而其相邻的碳原子则具有更弱的次要同位素动力学分馏效应(Tang et al., 2000)。因此,丙烷形成的正丙基反应路径中,首要同位素动力学分馏效应发生在甲基碳上,会造成形成的丙烷亚甲基碳同位素组成较甲基碳偏重;而丙烷形成的异丙基反应路径中,首要同位素动力学分馏效应发生在亚甲基碳上,会导致形成的丙烷甲基碳同位素组成较亚甲基碳偏

重(Liu et al., 2023b) (图 3)。

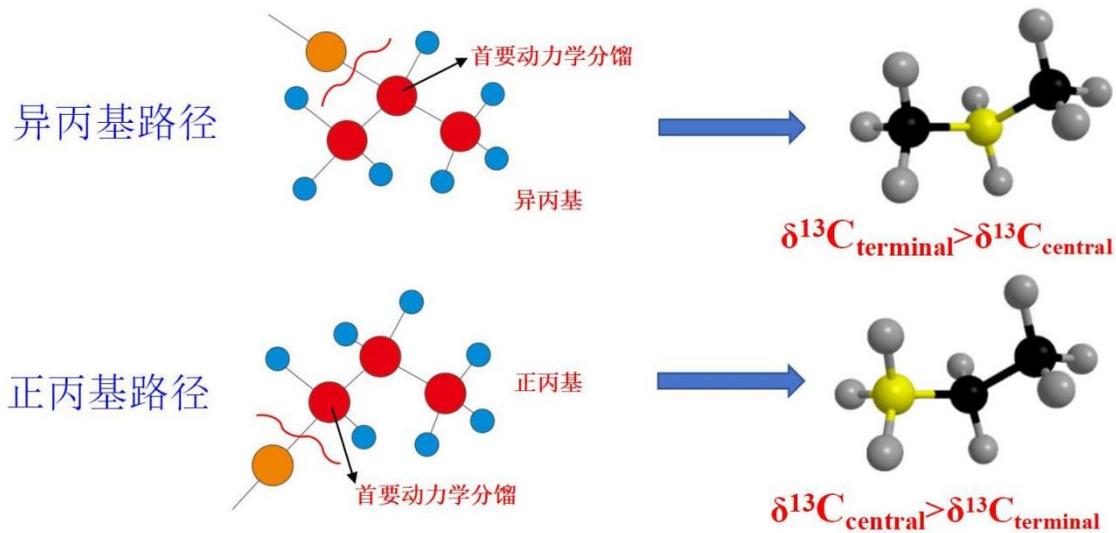


图 3 有机质裂解形成丙烷反应路径与位置特异性碳同位素分馏

Fig.3 Reaction pathways and position-specific carbon isotope fractionation during propane generation via organic matter cracking

前人研究表明，干酪根裂解反应中累积生成的丙烷单体碳同位素组成可用 Rayleigh 分馏模型描述(Rooney et al., 1995)。在此基础上，Liu et al.(2023)假设丙烷形成前驱体的末端三个碳同位素组成一致，引入了 C-C 键断裂形成丙烷的末端三个碳原子的同位素分馏系数，并应用 Rayleigh 分馏模型，成功描述了热成因过程中累积生成丙烷的位置特异性碳同位素组成演化。Liu et al.(2024)与 Wang et al.(2024)根据不同类型干酪根有机碳同位素组成特征，分别构建了腐泥型与腐殖型干酪根裂解生成丙烷的理论模型，预测了不同反应路径下丙烷的位置特异性碳同位素组成。但是，上述模型的假设条件是干酪根裂解形成丙烷的末端三个碳原子同位素组成一致，而干酪根结构中自身同位素结构的差异可能会影响丙烷位置特异性同位素组成(Taguchi et al., 2025)。因此，上述模型需要在后续研究中进一步完善。

3.2 我国含油气盆地煤型气中丙烷形成路径

前人对我国鄂尔多斯盆地、吐哈盆地、塔里木盆地、四川盆地以及渤海湾盆地中典型煤型气开展了丙烷位置特异性同位素组成分析(Liu et al., 2023b; Wang et al., 2024)。结果表明了不同盆地煤型气丙烷位置特异性同位素组成存在明显差异。其中，吐哈盆地天然气样品中丙烷 $\Delta_{\text{C-T}}$ 值小于 0，其分布范围为-3.9 至-0.3‰，平均值为-2.1‰。而鄂尔多斯盆地、四川盆地和塔里木盆地库车坳陷煤型气则具有 $\Delta_{\text{C-T}}$ 值大于 0 的特征，其平均值分别为 1.3‰, 5.4‰和 7.6‰。渤海湾盆地辽河坳陷煤型天然气样品丙烷 $\Delta_{\text{C-T}}$ 值则具有较广的分布范围，其值为-3.4‰至 25.0‰。多数煤型气样品中丙烷位置特异性同位素组成明显偏离了丙烷分子内热力学平衡态的理论值。

表明了其受控于非可逆的动力学过程。

我国典型含油气盆地中煤型气丙烷位置特异性碳同位素组成与理论计算对比如图 4 所示。干酪根断裂形成异丙基自由基的活化能较形成正丙基自由基的活化能低。因此，在干酪根热成熟过程中异丙基会优先从干酪根断裂，从而形成 Δ_{C-T} 值小于 0 的丙烷。随着干酪根演化程度的增加，丙烷形成过程中正丙基路径比例进一步提高，丙烷 Δ_{C-T} 值会变为正值。不同含油气盆地的天然气中丙烷形成路径存在明显差异。对于吐哈盆地低熟阶段天然气而言，其形成途径以异丙基反应路径为主，成熟度更高的鄂尔多斯盆地天然气样品中丙烷形成过程则体现为以正丙基反应路径为主的特征。此外，塔里木盆地库车坳陷天然气偏离了理论计算模型，与前人开展的煤岩在 430-450°C 的热解实验结果吻合（Easy Ro 为 2.3-2.7%），可能表明了其经历了二次裂解过程。虽然少数渤海湾盆地辽河坳陷天然气丙烷形成路径表现为异丙基反应路径为主的特征，但是整体样品具有较宽泛的 $\delta^{13}C_{\text{central}}$ 值分布范围和变化幅度较小的 $\delta^{13}C_{\text{terminal}}$ 值。与之类似，少数四川盆地天然气丙烷表现为以正丙基反应路径为主的特征，而其余样品偏离了干酪根裂解模型，但整体样品的 $\delta^{13}C_{\text{central}}$ 分布范围相对集中和 $\delta^{13}C_{\text{terminal}}$ 值变化亦不显著。这些位置特异性碳同位素组成特征，可能与后期次生改造过程有关，具体讨论见后文。

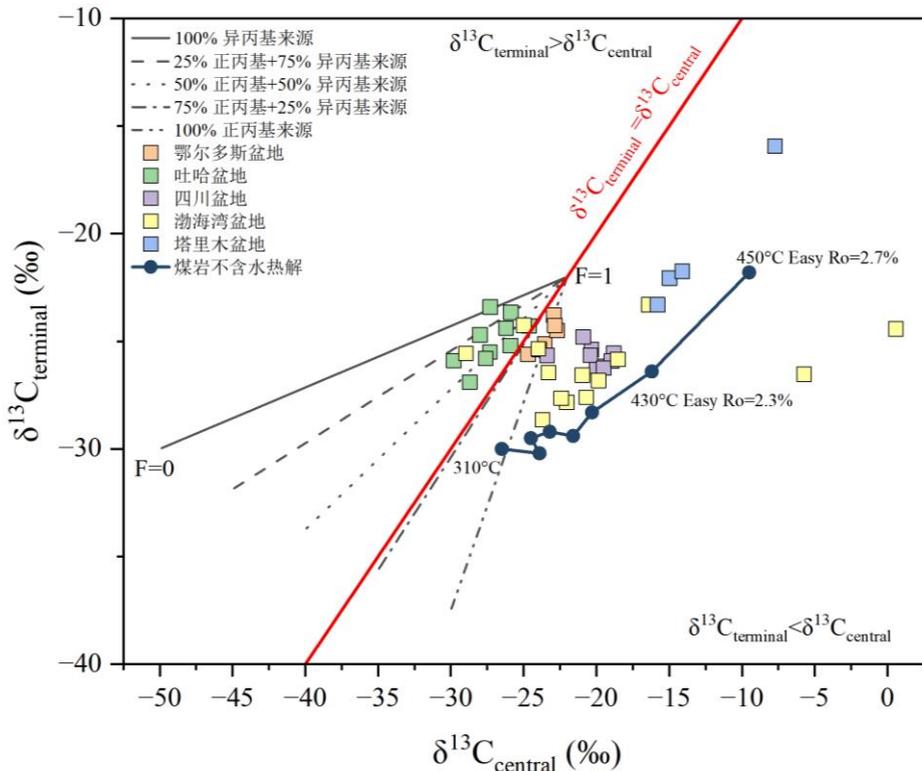


图 4 煤型气丙烷位置特异性同位素组成特征

Fig.4 Position-specific isotopic composition of propane in coal-type gases

天然气样品数据来自于 Liu et al. (2023b)与 Wang et al. (2024),煤岩热模拟实验结果来自于 Li and Horita (2022)

3.3 油型气丙烷位置特异性同位素组成特征与干酪根化学结构

我国典型油型气样品的丙烷位置特异性同位素组成与美国油型气数据和理论模型对比结果如图 5 所示。结果表明，低成熟的三塘湖盆地油型气存在丙烷 Δ_{C-T} 值随着成熟度增加从负值变为正值的反转现象，更高成熟度的鄂尔多斯盆地延长组页岩油伴生气、美国 Arkoma 盆地 Woodford 页岩气、美国得克萨斯州南部 Eagle Ford 页岩气中丙烷 Δ_{C-T} 值均为正值，表现为以正构烷烃裂解为主的形成路径特征。而处于过成熟阶段的四川盆地志留系页岩气又表现为 Δ_{C-T} 值为负的特点。

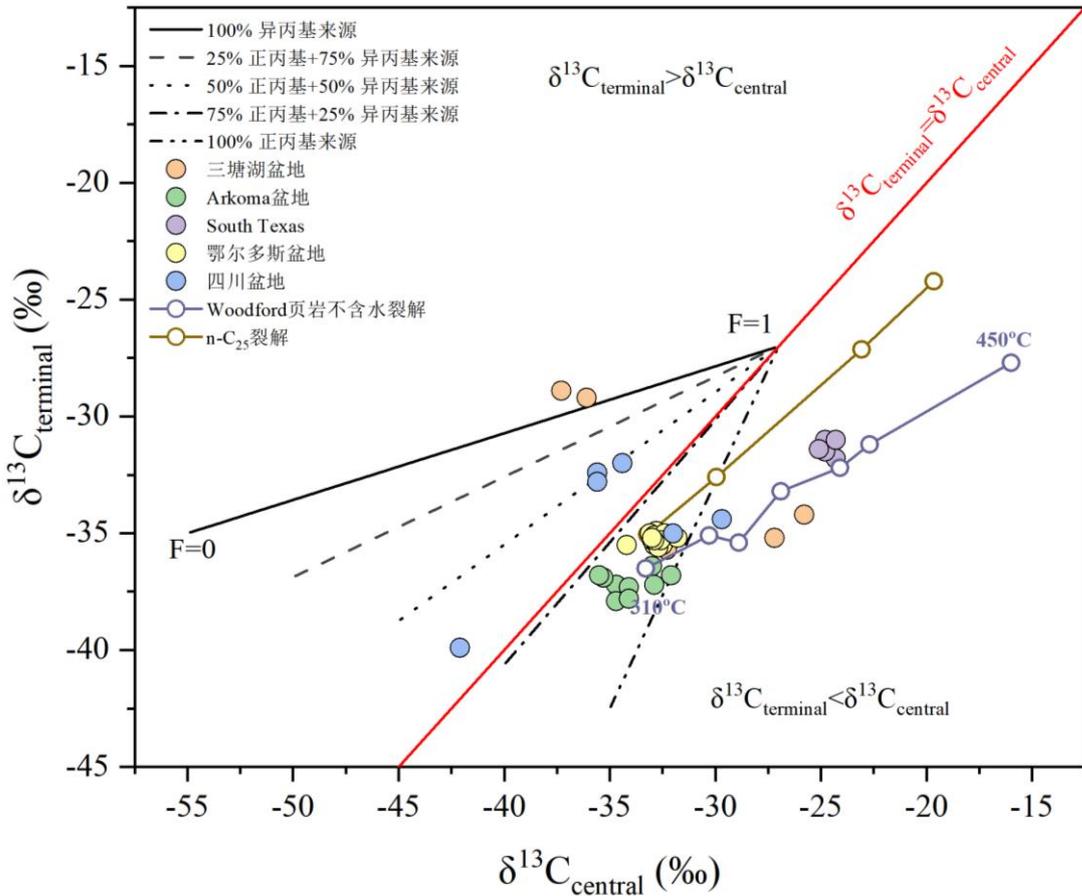


图 5 油型气丙烷位置特异性同位素组成特征

Fig.5 Position-specific isotopic composition of propane in oil-type gases

美国 Arkoma 盆地 Woodford 页岩气、美国得克萨斯州南部 Eagle Ford 页岩气、鄂尔多斯盆地延长组页岩油伴生气与三塘湖盆地低熟油型气和四川盆地志留系页岩气数据分别来自于 Liu et al. (2019)、Zhao et al. (2020)、Guo et al. (2025)、Liu et al. (2024)和 Song et al. (2025), Woodford 页岩热解实验数据来自于 Li and Horita (2022), $n-C_{25}$ 裂解实验数据来自于 Gilbert et al. (2019)

三塘湖盆地低熟油型气丙烷位置特异性同位素组成随热演化程度升高出现的反转现象揭示了低熟阶段丙烷形成路径的转化过程。干酪根结构中的异构基团优先被活化，随着成熟度的增加，更多的正构基团将参与干酪根裂解生烃过程。总体而言，干酪根的化学结构直接控制着

丙烷的生成路径与位置特异性同位素分馏行为。若其中支链比例较低，在热演化的低熟阶段，支链结构会迅速消耗殆尽，丙烷形成路径会从异丙基路径迅速转换为正丙基路径，丙烷形成的首要动力学同位素分馏效应也将从亚甲基碳迅速转变为甲基碳，导致了丙烷位置特异性同位素组成的反转。反之，若干酪根化学结构中支链比例高，干酪根裂解过程中支链将持续对生烃作出贡献，造成丙烷形成路径会缓慢的从异丙基路径过渡到正丙基路径，不会出现丙烷位置特异性同位素组成的反转现象。而在处于高-过成熟阶段的油型气中丙烷 Δ_{C-T} 值会再次反转($\Delta_{C-T}<0$)，普遍认为与更低碳数烷烃的合成反应(Shuai et al., 2023; Li et al., 2024)、氢提取过程(Xia and Gao, 2024)以及干酪根芳构化过程(Li et al., 2026)有关。

4. 烷烃排滞过程示踪

富有机质页岩的排滞过程不仅调控着常规与非常规油气资源的分配格局，也深刻影响页岩的晚期生气潜力与页岩气地球化学特征。若假设页岩系统内有机质热裂解生成的气体全部滞留在源岩内部，且乙烷、丙烷未发生进一步裂解，则页岩气的干燥系数理论上可维持在 0.93 左右(Xia, 2014)。然而，实际观测中高过成熟海相页岩气的干燥系数普遍超过 0.95(Milkov et al., 2020)，这一现象明确支持了差异排滞作用在页岩气形成过程中的关键影响。随着排烃效率的提高，页岩在二次热解过程中的烃类气产率逐渐降低，而气态烃（尤其是 C_{2+} 等湿气组分）的碳同位素组成则逐步变重(Tian et al., 2012; Gai et al., 2019; Song et al., 2022)。从烃类的生成机理来看，原油裂解比干酪根裂解生成较多重气态烃(Xia et al., 2013)。由于排滞过程直接调控干酪根裂解气与原油裂解气的比例，丙烷作为湿气的主要组成，其位置特异性碳同位素组成可作为示踪油气排滞过程的有效指标。

Song et al. (2025)通过开展腐泥型页岩的封闭与半封闭体系热模拟实验（图 6），发现不同排滞条件下丙烷位置碳同位素的演化规律具有显著差异。在封闭体系中，由于二次裂解程度较高， Δ_{C-T} 值在上升至 19.3‰ 后出现明显倒转，倒转幅度达 8.5‰，且 $\delta^{13}C_3$ 与 $\delta^{13}C_{central}$ 拟合曲线的斜率 k 为 1.31。相比之下，半封闭体系中的 Δ_{C-T} 值则呈单调上升趋势， k 值升至 1.69。这种同位素演化特征的差异，为判断页岩气藏体系的封闭性提供了新依据。例如，鄂尔多斯盆地长 7 页岩油伴生气、Arkoma 盆地 Woodford 页岩气及四川盆地威远地区龙马溪组页岩气的 k 值分别为 1.66、1.64 与 1.57，均符合半封闭体系特征；而四川盆地长宁地区龙马溪组页岩气的 k 值为 1.36，则与封闭体系下的实验结果接近。上述同位素指标与各页岩系统的沉积构造背景、稀有气体组成等独立证据相互吻合，充分显示了丙烷位置碳同位素在识别页岩系统排滞过程方面的重要潜力。

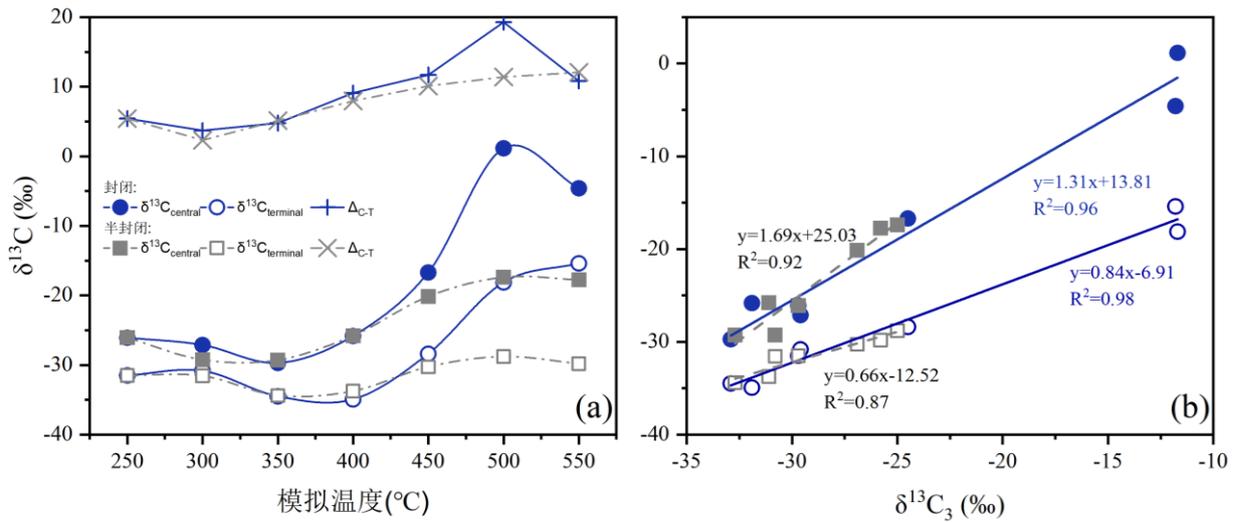


图 6 不同体系条件下丙烷位置特异性同位素组成演化特征 (a) 与线性拟合 (b) (Song et al., 2025)
 Fig.6 Evolution of position-specific isotopic composition in propane under varying system conditions(a) and linear fitting (b) (Song et al.,2025)

5. 天然气次生改造过程示踪

5.1 天然气微生物降解

微生物厌氧氧化过程是天然气藏常见的次生改造作用之一(Kniemeyer et al., 2007; Li et al., 2019)。微生物厌氧氧化作用会改变天然气原有组分与碳氢同位素组成特征(Musat et al., 2025), 从而给天然气成因类型判识与气源对比带来困难。天然气藏中的微生物降解方式以厌氧氧化为主。对于气态烷烃而言, 经历微生物厌氧氧化的天然气藏中重气态烃的含量会降低, 同位素组成会变重。前人研究表明了微生物厌氧氧化对不同碳数烷烃具有不同的反应速率, 其大小顺序如下: $\text{C}_3 > \text{n-C}_4 > \text{n-C}_5 > \text{i-C}_5 > \text{i-C}_4 > \text{neo-C}_5$ (Meng et al., 2017)。因此, 常应用丙烷单体碳同位素组成示踪微生物厌氧氧化过程。然而, 只有微生物降解程度较高时, 天然气中丙烷单体碳同位素才有明显变化, 从而具有识别微生物降解的能力。因此, 作为微生物厌氧氧化过程的识别标志之一, 丙烷单体碳同位素组成应用范围极为有限。鉴于此, 建立灵敏识别天然气微生物厌氧氧化过程的同位素指标则对天然气藏的成因类型与气源对比研究至关重要。

丙烷分子中甲基上的碳原子为伯碳, 而亚甲基上的碳原子为仲碳。相对于伯碳, 仲碳更容易被氧化(Xia and Gao, 2024)。因此, 丙烷的微生物降解过程具有明显的位置选择效应。Jackel et al. (2014)与 Gilbert et al. (2019)开展了丙烷厌氧氧化实验, 结果表明了丙烷亚甲基碳同位素组成随着微生物厌氧氧化过程会迅速变重而末端碳则相对保持稳定。Wang et al. (2024)应用 Rayleigh 分馏模型建立了微生物厌氧氧化过程中剩余丙烷不同位置的碳同位素组成和丙烷单体碳同位素组成之间的线性关系。其中, 丙烷亚甲基碳与单体碳 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{central}} - \delta^{13}\text{C}_3$) 的线性拟合

斜率理论值为 2.58，丙烷甲基碳与单体碳 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{terminal}}-\delta^{13}\text{C}_3$) 的线性拟合斜率理论值为 0.22。以此为基础，Wang et al. (2024)对我国典型煤型天然气藏中的微生物厌氧氧化作用开展了系统鉴别。对于鄂尔多斯盆地、吐哈盆地和塔里木盆地煤型气而言，其丙烷亚甲基/甲基碳同位素组成与丙烷单体碳同位素组成的线性拟合斜率与理论值区别较大，表明其并未经历明显的微生物厌氧氧化过程。而渤海湾盆地辽河拗陷煤型气亚甲基/甲基碳同位素组成的拟合斜率分别为 2.35 与 0.32，而四川盆地须家河组煤型气丙烷亚甲基/甲基碳同位素组成与丙烷单体碳同位素组成的线性拟合斜率分别为 2.43 与 0.28，上述两个盆地的煤型气丙烷线性拟合斜率与微生物厌氧氧化的理论值接近，丙烷亚甲基碳具有明显的重同位素富集特征。结合其地质背景，揭示了渤海湾盆地辽河拗陷与四川盆地须家河组煤型气样品发生的不同程度的微生物厌氧氧化作用。

5.2 热化学硫酸盐还原反应 (TSR) 过程

TSR 是沉积盆地中发生的典型有机-无机相互作用(Seewald, 2003)，该过程发生在高温(通常 $>120^\circ\text{C}$)条件下，烃类会与硫酸盐发生氧化-还原反应并生成 H_2S 和 CO_2 (Worden et al., 1995; Cai et al., 2022)。该过程会显著改变天然气的化学组成和同位素特征，使残余烃类分子整体的碳同位素组成变重，该同位素指标是识别地质体中 TSR 现象的关键指标(Cai et al., 2013; Liu et al., 2013)。然而，传统的分子单体碳氢同位素指标在进行气源对比时，可能因 TSR 等后生作用的叠加改造而产生误判。

对于 TSR 过程而言，丙烷不同官能团的碳原子对其响应存在明显差异，而亚甲基碳被认为优先参与 TSR 过程(Xia and Gao, 2024)。Liu et al. (2025b)聚焦于鄂尔多斯盆地奥陶系盐下高含 H_2S 的天然气藏，率先利用丙烷位置特异性碳同位素测试技术揭示了 TSR 对丙烷同位素分馏的微观机制，为 TSR 过程中丙烷强烈的位置选择效应提供了直接证据。研究发现，TSR 对丙烷分子具有显著的化学位点选择，更倾向于氧化反应活性更高的中心碳原子，导致强 TSR 改造样品中丙烷亚甲基碳同位素值重达 11.9‰，而末端碳原子的同位素值则保持相对稳定，从而使得 $\Delta_{\text{C-T}}$ 值高达 44.7‰。同时，该研究也表明了丙烷的甲基碳同位素组成在 TSR 过程中具有稳定性，能够较好地抵抗 TSR 的次生改造，因而可以作为追溯遭受 TSR 改造的天然气原始母质来源的可靠指标。这一认识突破了传统同位素地球化学的局限，为复杂成藏过程中天然气的成因判识提供了新的关键技术手段。

5.3 金属氧化过程

高价态 Mn、Fe 等金属元素多以氧化物形式存在于地层中，可与烷烃发生氧化-还原反应，

其产物主要为低碳数有机物、二氧化碳和水（帅燕华等，2023）。前人开展的热模拟实验证实了高价态金属氧化物能够与烷烃发生氧化—还原反应（帅燕华等，2024）。前人研究也表明了准噶尔盆地下三叠统百口泉组储层内自生碳酸盐胶结物碳同位素负偏是高价态 Mn 元素氧化甲烷所导致(Hu et al., 2018)。由于丙烷甲基与亚甲基碳反应活性的差异，其在金属氧化过程中会发生丙烷位置特异性同位素分馏。帅燕华等（2023）对塔里木盆地克深 8 气藏的丙烷位置特异性同位素研究表明其可能存在金属氧化过程。对于金属元素而言，其种类和价态的差异会导致金属元素氧化性的强弱差异，从而可能导致其在丙烷氧化过程中不同的位置特异性同位素分馏效应。因此，需要结合金属氧化的热模拟实验，明确不同类型和价态的金属元素在氧化丙烷过程中的位置特异性同位素分馏系数，从而为沉积地层中金属氧化烃类过程提供同位素示踪指标。

6.天然气精细气源对比与勘探应用

气源对比是将天然气与可能烃源岩之间有机质母质来源的亲缘关系进行综合对比分析，判断和追溯天然气成因与来源。前人开展的气源对比研究中，经常通过天然气类型与成熟度等间接指标与烃源岩进行对比，从而明确天然气烃源特征。然而，含油气盆地中往往发育多套烃源岩层系，其有机质类型和成熟度较为接近。因此，单独使用天然气化学组分、烷烃稳定同位素组成与轻烃化学组分特征虽能区分天然气成因类型与成熟度，但无法准确追溯邻近多层系烃源岩中的主力烃源岩。而干酪根裂解过程中生成的烃类会保存在烃源岩内部，其保存着烃源岩生烃过程的重要地质信息。应用在线烃类热脱附提取装置可获取烃源岩热脱附气（图 7），对其开展丙烷位置特异性同位素分析并与天然气藏中丙烷位置特异性同位素组成开展对比研究，从而可以直接揭示烃源岩与天然气藏的亲缘关系。

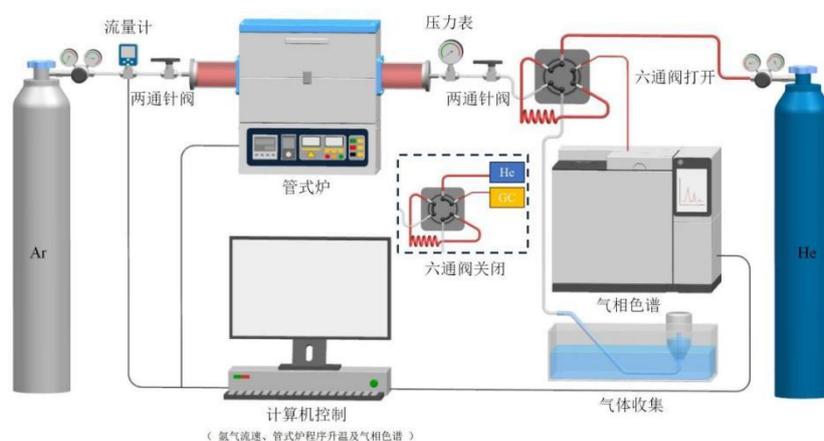


图 7 烃源岩热脱附烃提取收集装置(改自 Liu et al. (2025a))

Fig.7 Scheme of thermal desorption apparatus(modified from Liu et al.(2025a))

Liu et al. (2025a)以吐哈盆地侏罗系煤系烃源岩为研究对象，对侏罗系发育的八道湾组（J_{1b}）、三工河组（J_{1s}）和西山窑组（J_{2x}）三套煤系烃源岩开展了系统的烃源岩热脱附烃的研究。图 8 为吐哈盆地侏罗系煤系烃源岩的热脱附气丙烷末端碳与中间碳同位素组成之间的关系，结果表明了 J_{1b}、J_{1s} 和 J_{2x} 三套煤系烃源岩的丙烷形成反应路径存在一定差异，对于下侏罗统的 J_{1b} 和 J_{1s} 烃源岩而言，其形成的丙烷中存在更多的正丙基路径的贡献，而中侏罗统的 J_{2x} 烃源岩所形成的丙烷几乎为异构基团参与丙烷生成反应。上述结果表明了三套煤系烃源岩干酪根化学结构上存在差异。其中，J_{2x} 烃源岩较 J_{1b} 和 J_{1s} 烃源岩具有更多的支链结构。前人开展的生物标志化合物分析也表明了下侏罗统的 J_{1b} 和 J_{1s} 烃源岩存在水生生物的贡献，具有更多长直链结构(Feng et al., 2025)。热脱附烃中丙烷位置特异性同位素所代表的母质化学结构差异也是其能够应用于精细气源对比的基础。

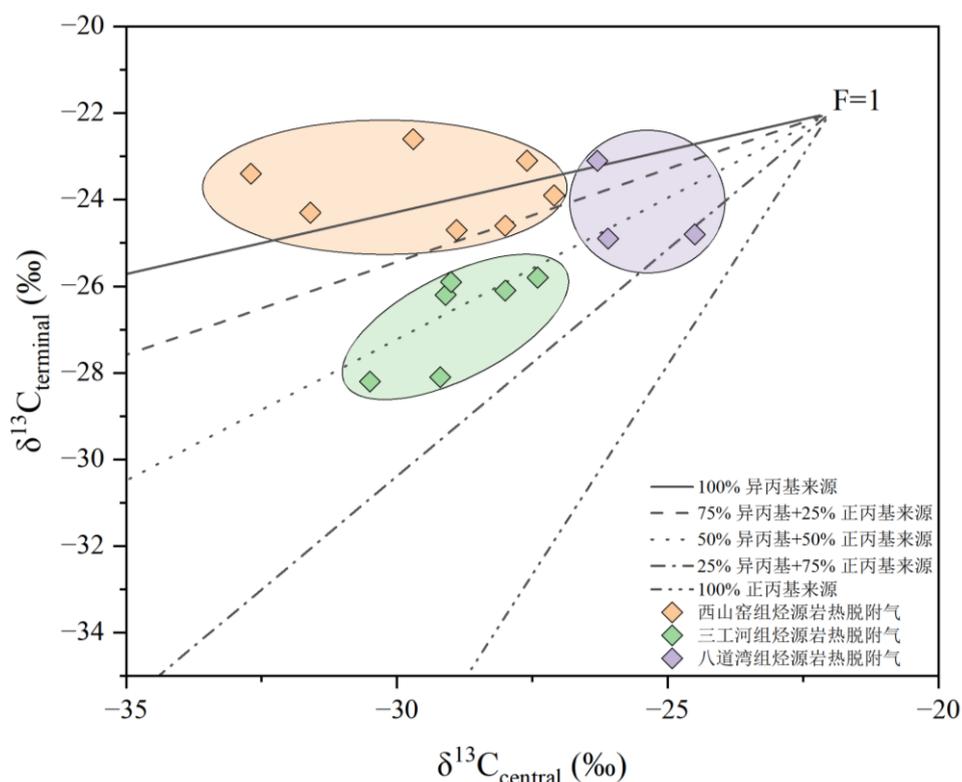


图 8 吐哈盆地煤系烃源岩热脱附气丙烷位置特异性同位素组成特征

Fig.8 $\delta^{13}\text{C}_{\text{central}}$ vs. $\delta^{13}\text{C}_{\text{terminal}}$ of propane in natural gases and thermally desorbed gases from the Jurassic source rocks of the Turpan-Hami Basin

天然气样品数据来源于 Liu et al.(2025a)

对于热脱附烃而言，其主要以吸附形式存在与烃源岩中，而地质条件下的吸附/解吸作用不会引起明显的丙烷位置特异性同位素分馏。丙烷分子中亚甲基碳活性更强，其更容易参与化学反应。因此，天然气的微生物厌氧氧化与 TSR 过程中，丙烷亚甲基碳同位素组成将迅速变

重，而甲基碳同位素组成则基本保持不变。因此，丙烷甲基碳基本能够保留其形成时的同位素原始组成特征，从而可以作为有效指标开展直接气源对比。图 9 为吐哈盆地侏罗系深层致密砂岩气和侏罗系煤系烃源岩热脱附气的丙烷位置特异性碳同位素组成与丙烷单体同位素组成之间的关系。结果显示了深层致密气与 J_{1s} 烃源岩热脱附气具有明显的亲缘关系，表明了吐哈盆地侏罗系深层致密气的主力烃源为 J_{1s} 泥岩。上述研究为丙烷位置同位素组成在天然气精细气源对比研究中的首次应用，将为精细气源对比的进一步研究提供方法与思路。

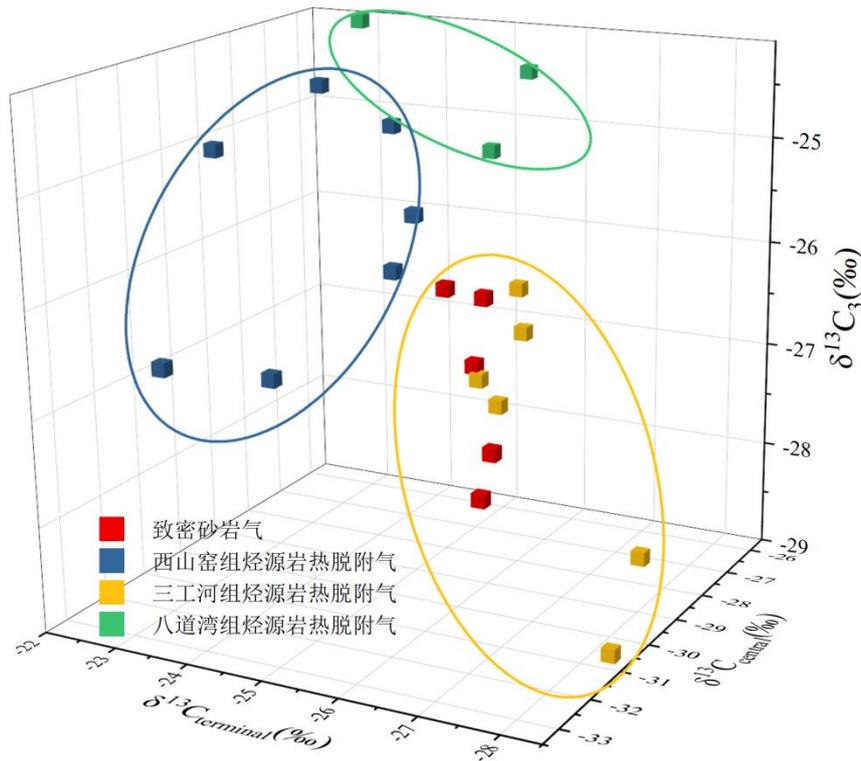


图 9 吐哈盆地天然气与煤系烃源岩热脱附气丙烷末端碳同位素组成与丙烷单体碳同位素组成三维关系图

Fig.9 Three-dimensional scatter plot showing the position-specific isotopic composition of propane in natural gases and thermally desorbed gases from the Jurassic source rocks of the Turpan-Hami Basin
天然气与热脱附气样品数据来源于 Liu et al.(2025a)

7.结论与展望

本文围绕丙烷位置特异性同位素组成在天然气地球化学中的应用，系统总结测试方法建立、形成演化研究与气源对比应用，进一步明确了不同丙烷位置特异性同位素测试技术的优缺点，提出了丙烷 Δ_{C-T} 值用于有效区分干酪根裂解过程中不同的丙烷形成路径。同时，丙烷亚甲基碳优先被氧化，而甲基碳（伯碳）稳定性高，通过 Δ_{C-T} 与单体同位素值的线性关系可识别次生改造过程，为遭受生物降解或 TSR 的天然气提供母质来源追溯指标。通过对烃源岩热脱附

气与天然气藏中丙烷位置特异性同位素组成的对比研究，明确了天然气与烃源岩的亲缘关系，凸显该技术在多套烃源岩区分中的优势。

未来天然气位置特异性同位素地球化学研究需要扩展至其他气态烷烃的位置特异性同位素分析。此外，需要结合常规天然气传统地球化学参数与甲烷团簇同位素指标，构建高维地球化学示踪体系，提升天然气成因判识与资源评价的可靠性。总之，丙烷位置特异性同位素技术已从方法探索迈向地质应用，未来有望成为天然气地质与地球化学研究的有利工具，推动油气同位素地球化学示踪技术向分子级溯源发展。

参考文献

- Cai, C., Li, H., Li, K., et al. 2022. Thermochemical Sulfate Reduction in Sedimentary Basins and Beyond: A Review. *Chemical Geology*, 607: 121018
- Cai, C., Zhang, C., He, H., et al. 2013. Carbon Isotope Fractionation During Methane-Dominated Trs in East Sichuan Basin Gasfields, China: A Review. *Marine and Petroleum Geology*, 48: 100-110
- Dai, J. 1992. Identification and Distinction of Various Alkane Gases. *Science in China(Series B)*, 35(10): 1246-1257
- Feng, D., Wang, X., Liu, P., et al. 2025. Differential Geochemical Characteristics and Control Mechanism of Source Rocks in the Shuixigou Group, Turpan–Hami Basin. *Geological Journal*, n/a(n/a).<https://doi.org/10.1002/gj.70163>
- Gai, H., Tian, H., Cheng, P., et al. 2019. Influence of Retained Bitumen in Oil-Prone Shales on the Chemical and Carbon Isotopic Compositions of Natural Gases: Implications from Pyrolysis Experiments. *Marine and Petroleum Geology*, 101: 148-161
- Gao, L., He, P., Jin, Y., et al. 2016. Determination of Position-Specific Carbon Isotope Ratios in Propane from Hydrocarbon Gas Mixtures. *Chemical Geology*, 435: 1-9.<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.04.019>
- Gilbert, A., Nakagawa, M., Taguchi, K., et al. 2022. Hydrocarbon Cycling in the Tokamachi Mud Volcano (Japan): Insights from Isotopologue and Metataxonomic Analyses. *Microorganisms*, 10(7): 1417.<https://doi.org/10.3390/microorganisms10071417>
- Gilbert, A., Sherwood Lollar, B., Musat, F., et al. 2019. Intramolecular Isotopic Evidence for Bacterial Oxidation of Propane in Subsurface Natural Gas Reservoirs. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 116(14): 6653-6658.[doi:10.1073/pnas.1817784116](https://doi.org/10.1073/pnas.1817784116)
- Gilbert, A., Yamada, K., Suda, K., et al. 2016. Measurement of Position-Specific ¹³C Isotopic Composition of Propane at the Nanomole Level. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 177: 205-216.<https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.01.017>
- Guo, R., Zhou, X., Lei, X., et al. 2025. Intramolecular Isotopic Distributions of Associated Propane in Shale Oil Determined by an Improved Gc-Pyrolysis-Gc-Irms Approach: Insights into Influence of Kerogen Structures on Enrichment of Hydrocarbon Deposits. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 188: 107023
- Hu, W.-X., Kang, X., Cao, J., et al. 2018. Thermochemical Oxidation of Methane Induced by High-Valence metal Oxides in a Sedimentary Basin. *Nature Communications*, 9(1): 5131. [doi:10.1038/s41467-018-07267-x](https://doi.org/10.1038/s41467-018-07267-x)

- Jaekel, U., Vogt, C., Fischer, A., et al. 2014. Carbon and Hydrogen Stable Isotope Fractionation Associated with the Anaerobic Degradation of Propane and Butane by Marine Sulfate-Reducing Bacteria. *Environmental microbiology*, 16(1): 130-140. doi:10.1111/1462-2920.12251
- James, A. T. 1983. Correlation of Natural Gas by Use of Carbon Isotopic Distribution between Hydrocarbon Components. *AAPG Bulletin*, 67(7): 1176-1191. doi:10.1306/03b5b722-16d1-11d7-8645000102c1865d
- James, A. T. 1990. Correlation of Reservoired Gases Using the Carbon Isotopic Compositions of Wet Gas Components. *AAPG Bulletin*, 74(9): 1341-1458. doi:10.1306/0c9b24f7-1710-11d7-8645000102c1865d
- Kniemeyer, O., Musat, F., Sievert, S. M., et al. 2007. Anaerobic Oxidation of Short-Chain Hydrocarbons by Marine Sulphate-Reducing Bacteria. *Nature*, 449(7164): 898-901
- Li, F.-J., Liu, P., Yang, W.-W., et al. 2026. Kerogen Aromatization and Late Hydrocarbon Generation: Evidence from Position-Specific Isotope Composition of Propane. *Petroleum Science*. <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2026.01.024>
- Li, J., Liu, C., He, X., et al. 2019. Aerobic Microbial Oxidation of Hydrocarbon Gases: Implications for Oil and Gas Exploration. *Marine and Petroleum Geology*, 103: 76-86
- Li, X., Birdwell, J. E., & Horita, J. 2022a. Bulk and Intramolecular Carbon Isotopic Compositions of Hydrocarbon Gases from Laboratory Pyrolysis of Oil Shale of the Green River Formation: Implications for Isotope Structures of Kerogens. *International Journal of Coal Geology*, 264: 104141. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2022.104141>
- Li, X., & Horita, J. 2022. Kinetic and Equilibrium Reactions on Natural and Laboratory Generation of Thermogenic Gases from Type II Marine Shale. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 333: 263-283. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.07.020>
- Li, X., Mastalerz, M., & Horita, J. 2022b. Gas Generation and Intramolecular Isotope Study in Laboratory Pyrolysis of the Springfield Coal from the Illinois Basin. *Organic Geochemistry*, 171: 104466. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2022.104466>
- Li, X., McGovern, G. P., & Horita, J. 2021. Kinetics of Propane Cracking and Position-Specific Isotope Fractionation: Insights into the Origins of Natural Gases. *Organic Geochemistry*, 155: 104234. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2021.104234>
- Li, Y., Jiang, W., Liu, W., et al. 2024. Contribution of Abiotic Methane Polymerization of C₂+ Hydrocarbons in Highly Mature Natural Gas Reservoirs. *Organic Geochemistry*, 192: 104798. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2024.104798>
- Li, Y., Zhang, L., Xiong, Y., et al. 2018. Determination of Position-Specific Carbon Isotope Ratios of Propane from Natural Gas. *Organic Geochemistry*, 119: 11-21. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2018.02.007>
- Liu, C., Liu, P., McGovern, G. P., et al. 2019. Molecular and Intramolecular Isotope Geochemistry of Natural Gases from the Woodford Shale, Arkoma Basin, Oklahoma. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 255: 188-204. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.04.020>
- Liu, C., Liu, P., Wang, X., et al. 2023a. Establishing Accuracy of Position-Specific Carbon Isotope Analysis of Propane by Gc-Pyrolysis-Gc-Irms. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*: e9494. <https://doi.org/10.1002/rcm.9494>
- Liu, C., McGovern, G. P., Liu, P., et al. 2018. Position-Specific Carbon and Hydrogen Isotopic Compositions of Propane from Natural Gases with Quantitative Nmr. *Chemical Geology*, 491:

- 14-26.<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.05.011>
- Liu, P., Wang, X.-F., Wang, J., et al. 2025a. Deciphering Origins of Hydrocarbon Deposits by Means of Intramolecular Carbon Isotopes of Propane Adsorbed on Sediments. *Petroleum Science*, 22(2): 546-556
- Liu, P., Wang, X., Liu, C., et al. 2024. Intramolecular Carbon Isotopic Rollover in Propane from Natural Gas Reservoirs of the Santanghu Basin: Insights into Chemical Structure of Kerogen. *Organic Geochemistry*, 188: 104740.<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2024.104740>
- Liu, P., Wang, X., Liu, C., et al. 2023b. Kinetic Isotope Effects and Reaction Pathways of Thermogenic Propane Generation at Early Maturation Stage: Insights from Position-Specific Carbon Isotope Analysis. *Marine and Petroleum Geology*, 153: 106252.<https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2023.106252>
- Liu, P., Wang, X., Liu, H., et al. 2025b. Intramolecular Carbon Isotopic Fractionation of Propane Via Thermochemical Sulfate Reduction (TSR) in Natural Gas Reservoirs. *Natural Gas Industry B*.<https://doi.org/10.1016/j.ngib.2025.12.001>
- Liu, Q., Worden, R., Jin, Z., 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
- Meng, Q., Wang, X., Wang, X., et al. 2017. Gas Geochemical Evidences for Biodegradation of Shale Gases in the Upper Triassic Yanchang Formation, Ordos Basin, China. *International Journal of Coal Geology*, 179: 139-152.<https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.05.018>
- Milkov, A. V., Schwietzke, S., Allen, G., et al. 2020. Using Global Isotopic Data to Constrain the Role of Shale Gas Production in Recent Increases in Atmospheric Methane. *Scientific Reports*, 10(1): 4199
- Musat, F., Chen, S.-C., Musat, N., et al. 2025. Anaerobic Oxidation of Short-Chain Volatile Alkanes. *Trends in Microbiology*
- Piasecki, A., Sessions, A., Lawson, M., et al. 2016a. Analysis of the Site-Specific Carbon Isotope Composition of Propane by Gas Source Isotope Ratio Mass Spectrometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 188: 58-72.<https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.04.048>
- Piasecki, A., Sessions, A., Lawson, M., et al. 2018. Position-Specific ^{13}C Distributions within Propane from Experiments and Natural Gas Samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 220: 110-124.<https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.09.042>
- Piasecki, A., Sessions, A., Peterson, B., et al. 2016b. Prediction of Equilibrium Distributions of Isotopologues for Methane, Ethane and Propane Using Density Functional Theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 190: 1-12.<https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.06.003>
- Rooney, M. A., Claypool, G. E., & Moses Chung, H. 1995. Modeling Thermogenic Gas Generation Using Carbon Isotope Ratios of Natural Gas Hydrocarbons. *Chemical Geology*, 126(3): 219-232.[https://doi.org/10.1016/0009-2541\(95\)00119-0](https://doi.org/10.1016/0009-2541(95)00119-0)
- Schoell, M. 1983. Genetic Characterization of Natural Gases. *AAPG Bulletin*, 67(12): 2225-2238.[10.1306/ad46094a-16f7-11d7-8645000102c1865d](https://doi.org/10.1306/ad46094a-16f7-11d7-8645000102c1865d)
- Seewald, J. S. 2003. Organic-Inorganic Interactions in Petroleum-Producing Sedimentary Basins. *Nature*, 426(6964): 327-333
- Shuai, Y., Bai, B., Liu, X., et al. 2024. Position-Specific Carbon Isotopes of Propane in Coal Systems in China. *Fuel*, 360: 130515

- Shuai, Y., Li, J., Tao, X., et al. 2024. High-valence metal oxide reduction reaction, identification, and its impact on petroleum accumulation. *Natural Gas Geoscience*, 2024, 35(12): 2228-2239 <https://doi.org/10.11764/j.issn.1672-1926.2024.05.008> **(In Chinese with English Abstract)**
- Shuai Y H, Peng PA, Tao X W, et al. Intramolecular ^{13}C isotope distributions in propane from natural gases and produced in the laboratory. *Chin Sci Bull*, 2023, 68: 4995-5008, doi: 10.1360/TB-2023-0210 **(In Chinese with English Abstract)**
- Shuai, Y., Xiong, Y., Li, J., et al. 2023. Unusual ^{13}C Depletion in the Central Carbon of Propane in the Gases of Longmaxi Shale in the Sichuan Basin. *Organic Geochemistry*, 184: 104658
- Song, D., Liu, P., Horita, J., et al. 2025. Position-Specific Carbon Isotope Compositions of Propane as a Novel Proxy for Tracing Sealing Integrity of Shale Systems. *GSA Bulletin*.10.1130/b38616.1
- Song, D., Tuo, J., Dai, S., et al. 2022. New Insights into the Role of System Sealing Capacity in Shale Evolution under Conditions Analogous to Geology: Implications for Organic Matter Evolution and Petroleum Generation. *Marine and Petroleum Geology*, 140: 105659
- Stahl, W. J., & Carey, B. D. 1975. Source-Rock Identification by Isotope Analyses of Natural Gases from Fields in the Val Verde and Delaware Basins, West Texas. *Chemical Geology*, 16(4): 257-267.[https://doi.org/10.1016/0009-2541\(75\)90065-0](https://doi.org/10.1016/0009-2541(75)90065-0)
- Taguchi, K., Ueno, Y., Gilbert, A., et al. 2025. Clumped ^{13}C – ^{13}C Isotopes of Ethane from Laboratory Pyrolysis of Kerogen: Implications for Intramolecular ^{13}C Distributions. *Organic Geochemistry*, 204: 104951.<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2025.104951>
- 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)
- Tian, H., Xiao, X., Wilkins, R. W., et al. 2012. An Experimental Comparison of Gas Generation from Three Oil Fractions: Implications for the Chemical and Stable Carbon Isotopic Signatures of Oil Cracking Gas. *Organic Geochemistry*, 46: 96-112
- Wang, X., Liu, P., Liu, W., et al. 2024. Intramolecular Carbon Isotope of Propane from Coal-Derived Gas Reservoirs of Sedimentary Basins: Implications for Source, Generation and Post-Generation of Hydrocarbons. *Geoscience Frontiers*: 101806.<https://doi.org/10.1016/j.gsf.2024.101806>
- Webb, M. A., & Miller, T. F., III. 2014. Position-Specific and Clumped Stable Isotope Studies: Comparison of the Urey and Path-Integral Approaches for Carbon Dioxide, Nitrous Oxide, Methane, and Propane. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(2): 467-474. 10.1021/jp411134v
- Worden, R., Smalley, P. C., & Oxtoby, N. 1995. Gas Souring by Thermochemical Sulfate Reduction at 140 C. *Aapg Bulletin*, 79(6): 854-863
- Xia, X. 2014. Kinetics of Gaseous Hydrocarbon Generation with Constraints of Natural Gas Composition from the Barnett Shale. *Organic geochemistry*, 74: 143-149
- Xia, X., Chen, J., Braun, R., et al. 2013. Isotopic Reversals with Respect to Maturity Trends Due to Mixing of Primary and Secondary Products in Source Rocks. *Chemical Geology*, 339: 205-212
- Xia, X., & Gao, Y. 2024. Compound-Specific, Intra-Molecular, and Clumped ^{13}C Fractionations in the Thermal Generation and Decomposition of Ethane and Propane: A Dft and

- Kinetic Investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 375: 50-63.<https://doi.org/10.1016/j.gca.2024.05.001>
- Xie, H., Ponton, C., Formolo, M. J., et al. 2020. Position-Specific Distribution of Hydrogen Isotopes in Natural Propane: Effects of Thermal Cracking, Equilibration and Biodegradation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 290: 235-256.<https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.09.009>
- Xu, Y., Liu, W., Shen, P., et al. 2006. Carbon and Hydrogen Isotopic Characteristics of Natural Gases from the Luliang and Baoshan Basins in Yunnan Province, China. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 49(9): 938-946.[10.1007/s11430-006-0938-8](https://doi.org/10.1007/s11430-006-0938-8)
- Xu, Y., et al. 1994. Origin Theory and Application of Natural Gas. Science Press, Beijing. **(In Chinese)**
- Zhang, L., Li, Y., Jiang, W., et al. 2022. Position-Specific Carbon Isotopic Composition of Thermogenic Propane: Insights from Pyrolysis Experiments. *Organic Geochemistry*, 166: 104379.<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2022.104379>
- Zhao, H., Liu, C., Larson, T. E., et al. 2020. Bulk and Position-Specific Isotope Geochemistry of Natural Gases from the Late Cretaceous Eagle Ford Shale, South Texas. *Marine and Petroleum Geology*, 122: 104659.<https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2020.104659>

附中文参考文献

- 帅燕华,李剑,陶小晚,等.2024.地质盆地金属氧化物还原作用及其识别和对油气的影响.天然气地球科学,35(12):2228-2239.
- 帅燕华,彭平安,陶小晚,等.2023.丙烷分子内碳同位素示踪作用.科学通报,68(36):4995-5008.
- 徐永昌,等.1994.天然气成因理论及应用.北京:科学出版社.