

文章编号:1001-6112(2012)06-0617-06

热模拟实验甲烷碳同位素演化特征

——兼析实验与自然条件下 $\delta^{13}\text{C}_1-R_0$ 关系的差异

薛 罗,徐思煌,袁彩萍,刘晓霞,李松峰

(中国地质大学(武汉)构造与油气资源教育部重点实验室,武汉 430074)

摘要:对珠一坳陷古近系5个泥岩样品进行了热模拟实验,测定了热模拟甲烷碳稳定同位素值。研究发现,热模拟条件下甲烷碳稳定同位素在 R_0 为1.2%~1.3%之前是随着 R_0 的增大而减小,之后是随着 R_0 的增大而增大。用甲烷的碳同位素动力学模型来分析这种“先减小后增大”的规律,认为这是由 ^{13}C 甲烷(重甲烷)与 ^{12}C 甲烷(轻甲烷)的活化能差异造成的。对比发现,实验条件下与自然条件下甲烷碳稳定同位素与成熟度的关系有明显的差异性,认为这是由“成烃后作用”造成的,其中大规模气体运移将导致碳同位素分馏效果弱化。这对于气田的勘探有较好的指导意义,甲烷碳同位素重,说明气源岩成熟度高、运移体积规模大、大气藏勘探前景较好。

关键词:甲烷碳同位素;热模拟实验;动力学模型;活化能;体积效应

中图分类号:TE122.1⁺13

文献标识码:A

Evolution characteristics of methane stable carbon isotope in thermal simulation experiment:

Discussion of $\delta^{13}\text{C}_1-R_0$ relationship under experimental and natural conditions

Xue Luo, Xu Sihuang, Yuan Caiping, Liu Xiaoxia, Li Songfeng

(Key Laboratory of Tectonics and Petroleum Resources of Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074, China)

Abstract: By means of thermal simulation experiment, 5 mudstone samples from Palaeogene of the Zhu I Depression have been tested. The studies of methane stable carbon isotope have shown that when R_0 is below 1.2%~1.3%, methane stable carbon isotope decreases as R_0 increases. When R_0 is over 1.2%~1.3%, methane stable carbon isotope increases as R_0 increases. The changing principle may be explained by the differences of activation energy between ^{13}C methane (heavy methane) and ^{12}C methane (light methane). Under experimental and natural conditions, the relationship between methane stable carbon isotope and R_0 are different, which might be the results of “effects after hydrocarbon generation”. Due to the effects, massive gas migration leads to the weakening of carbon isotope fractionation. The studies may guide gas field exploration. Heavy methane carbon isotope indicates high-mature gas source rocks, large-scale migration and good prospects for gas exploration.

Key words: methane carbon isotope; thermal simulation experiment; kinetic model; activation energy; volume effect

碳稳定同位素在油气生成和运移及油源对比研究中发挥着极为重要的作用,其中,应用最广、技术上最成熟的指标是甲烷、乙烷碳稳定同位素。为了适应油气勘探的需求,广大学者利用未熟—低熟沉积岩样成烃热模拟实验来研究甲烷碳稳定同位素与温度、成熟度的关系,定量标定了在实验过程中甲烷碳稳定同位素的热演化规律。在大量理论研究实验的基础上,深化了对于热模拟条件下甲

烷碳稳定同位素演化规律的认识,普遍认为在热模拟条件下,甲烷碳稳定同位素随着热演化程度的增加,呈现出先减小、后增大的趋势^[1-12];同时建立起基于实验数据的甲烷碳同位素动力学模型^[13-15]。但是目前对于实验条件下甲烷碳稳定同位素的热演化规律的本质认识还存在诸多分歧^[1-8]。

国内外学者对自然条件下甲烷碳稳定同位素与其对应母岩成熟度的关系进行了广泛的探讨与研究,

收稿日期:2012-06-11;修订日期:2012-09-25。

作者简介:薛罗(1988—),男,在读硕士,从事油气地球化学及资源评价方面的研究工作。E-mail:xueluo5555@126.com。

通讯作者:徐思煌(1962—),男,教授,从事石油及天然气地质研究与教学。E-mail:xusih@cug.edu.cn。

基金项目:国家科技重大专项子课题(2011ZX05023-001-015)资助。

建立起了实测甲烷碳稳定同位素与其对应母岩成熟度的关系式^[16-19],这种关系是一种线性关系,显然与热模拟条件下的甲烷碳同位素演化规律存在明显差异,对此现象国内外文献鲜有报道。本文正是在热模拟实验的基础上,通过实验数据,分析了甲烷碳稳定同位素在热模拟条件下的演化规律,同时结合碳同位素动力学方程分析了在热模拟过程中造成甲烷这种碳稳定同位素演化规律的主控因素,研究了实验与自然条件下 $\delta^{13}C_1-R_o$ 关系的差异性,及其造成二者差异性的原因及相应的勘探指导意义。

1 选样与实验

选取珠江口盆地珠一坳陷古近系 5 口井的 5 个泥质烃源岩样品进行热模拟实验,5 个样品具有不同的成熟度、有机质丰度、有机质类型,但总体上其成熟度都较低,样品具有一定的代表性(表 1)。

实验由中国石化无锡石油地质研究所完成。实验方式:采用原样单温阶加热法,样品和生成的油气未脱离反应体系,相当于封闭体系。实验过程中加水量为样品重量的 10% ~ 50%;分别设置 300,325,350,375,400,450,500,550 °C 共 8 个温度点;升温速率 1 °C/min,各温度点均恒温 24 h。实验产物:得到气体量、凝析油量、轻油量、残余油量和残余岩样品。检测仪器及编号为 C033-MAT253。

表 1 实验样品基本参数

Table 1 Basic parameters of samples

| 样品号 | 层位 | 岩性 | $R_o/\%$ | $\omega(\text{TOC})/\%$ | 有机质类型 |
|--------|-----|-------|----------|-------------------------|-----------------------------------|
| PY58x | 文昌组 | 黑灰色泥岩 | 0.70 | 1.24 | I - II ₁ |
| LF132x | 文昌组 | 黑灰色泥岩 | 0.56 | 2.80 | II ₁ - II ₂ |
| HZ257x | 文昌组 | 灰色泥岩 | 0.67 | 3.09 | I - II ₁ |
| HZ81x | 恩平组 | 黑灰色泥岩 | 0.75 | 3.25 | II ₁ - II ₂ |
| HZ232x | 恩平组 | 灰色泥岩 | 0.78 | 0.12 | II ₂ - III |

表 2 热模拟实验中甲烷碳稳定同位素及体积组成

Table 2 Volume and stable carbon isotope of methane in thermal simulation experiment

| $T/^\circ\text{C}$ | PY58x | | | HZ232x | | | LF132x | | | HZ81x | | | HZ257x | | |
|--------------------|----------|----------------------------------|--------|----------|----------------------------------|--------|----------|----------------------------------|--------|----------|----------------------------------|--------|----------|----------------------------------|--------|
| | $R_o/\%$ | $\delta^{13}C_{1\text{PDB}}/\%e$ | $V/\%$ | $R_o/\%$ | $\delta^{13}C_{1\text{PDB}}/\%e$ | $V/\%$ | $R_o/\%$ | $\delta^{13}C_{1\text{PDB}}/\%e$ | $V/\%$ | $R_o/\%$ | $\delta^{13}C_{1\text{PDB}}/\%e$ | $V/\%$ | $R_o/\%$ | $\delta^{13}C_{1\text{PDB}}/\%e$ | $V/\%$ |
| 300 | 0.7 | -30.4 | 0.63 | 0.78 | -31.85 | 0.06 | 0.56 | -33.27 | 0.08 | 0.79 | -33.42 | 0.39 | 0.67 | | |
| 325 | 0.8 | -37.29 | 2.76 | 1 | -34.66 | 0.46 | 0.75 | -36.71 | 2.34 | 0.84 | -34.80 | 0.79 | 0.77 | | |
| 350 | 1.1 | -37.9 | 4.50 | 1.23 | -36.27 | 0.38 | 1.08 | -39.53 | 4.37 | 0.91 | -36.32 | 1.62 | 0.82 | -34.58 | 2.74 |
| 375 | 1.6 | -38.04 | 6.61 | 1.54 | -36.21 | 0.90 | 1.45 | -40.50 | 6.37 | 1.12 | -39.27 | 6.44 | 1.09 | -36.90 | 7.42 |
| 400 | 1.8 | -37.42 | 8.88 | 1.94 | -35.89 | 0.70 | 1.95 | -40.34 | 9.24 | 1.5 | -39.11 | 11.34 | 1.5 | -37.10 | 10.13 |
| 450 | 2.5 | -32.64 | 16.27 | 2.39 | -35.4 | 1.64 | 2.46 | -37.03 | 18.47 | 2.29 | -36.75 | 21.62 | 2.26 | -33.64 | 14.52 |
| 500 | 3.1 | -29.68 | 22.40 | 3.07 | -36.44 | 2.03 | 3.82 | -34.47 | 24.60 | 2.95 | -34.20 | 25.01 | 3.03 | -31.97 | 21.85 |
| 550 | 4.4 | -28.14 | 24.08 | 4.25 | -32.82 | 2.03 | 4.17 | -32.99 | 14.93 | 3.52 | -31.52 | 27.55 | 3.28 | -29.11 | 13.80 |

2 实验结果

根据上述实验方法,对所选 5 个泥岩样品进行了 8 个温度点热模拟实验(表 2),部分样品由于特定产物较少,故无相应碳稳定同位素值。

3 结果讨论

3.1 实验条件下 $\delta^{13}C_1$ 演化规律

由于各样品初始碳同位素值、干酪根类型均有差异,故相应的 $\delta^{13}C_1$ 数值差异明显,但是各个样品的实验结果显示,随着成熟度的增大, $\delta^{13}C_1$ 演化趋势相似,都是呈现先减小、后增大的规律。将 5 个样品 $\delta^{13}C_1$ 数据组合可得 $\delta^{13}C_1$ 在热压模拟条件下整体变化趋势(图 1)。从图 1 可见, $\delta^{13}C_1$ 随热演化的变化特征为: $R_o < 1.2\% \sim 1.3\%$ 时, $\delta^{13}C_1$ 总体减小,当 $R_o > 1.2\% \sim 1.3\%$ 时, $\delta^{13}C_1$ 开始增大。这似乎与自然条件下随着热演化程度的增高,碳稳定同位素也逐渐增大的规律有明显差异。

3.2 实验条件下 $\delta^{13}C_1$ 演化规律主控因素

上述实验结果与近年来国内外学者的报道类

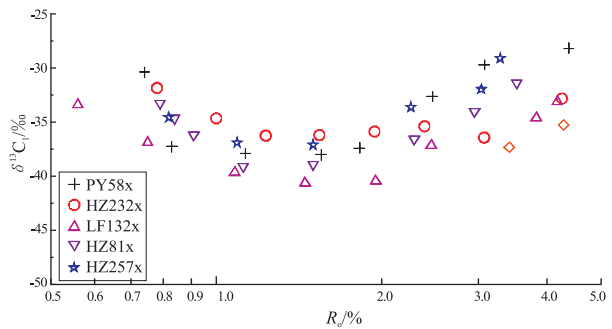


图 1 热模拟实验中甲烷碳稳定同位素与成熟度关系
Fig. 1 Relationship between methane stable carbon isotope and maturity in thermal simulation experiment

似,但解释不尽相同。帅燕华等认为,对于限定体系和开放体系均存在的这种趋势,其根本原因是有机质的非均质性^[6]。Tocque, Lorant, Hill 等认为这种现象是由未熟干酪根的未知的、特殊的先驱物引起的^[4-5,13]。Galimov 等认为较为简单的解释就是实验中选择任何自然样品都有其以前的转化历史,在实验的初始阶段,来自上一阶段的残余碳被释放,残余碳相对富¹³C,然后被新裂解产生的同位素较轻的碳超过,并且随着进程达到稳定状态,产物的同位素又逐渐变重^[7]。卢双舫等认为,不同的活化能区其碳同位素的生成具有差异性,低活化能区(200 ~ 230 kJ/mol)生成¹²C 的反应分数稍高于¹³C 的反应分数,而高活化能区(240 ~ 290 kJ/mol)则相反,因此成气反应早期,气体的碳同位素组成反而随着实验温度的升高而变轻^[8]。与此同时,不少学者建立了甲烷生成的碳同位素动力学模型,很好地模拟了甲烷碳同位素在热压模拟条件下的生成过程,从定量的角度计算出了甲烷碳稳定同位素在每个温度点的值,计算结果与实验结果相符,二者变化趋势一致^[14-15,20](图 2)。

对不同学者的实验结果分析并对比,可以看出在不同的热压模拟实验中,得到的碳稳定同位素与成熟度的关系曲线形状具有很大的相似性。说明这个结果的出现绝非偶然,有机质的非均质性、干酪根的未知先驱物这些多变性因素可能是造成这种实验结果的原因。但是利用甲烷碳同位素动力学模型的计算结果能与实验结果很好吻合,说明实验结果是由甲烷生成过程中的碳同位素动力学参数所控制。本文利用 Cramer 所提出的甲烷碳同位素分馏模型[式(1)]^[14],试着从论证的角度来发现在热压模拟过程中造成气体的这种碳稳定同位素变化规律的主控因素。

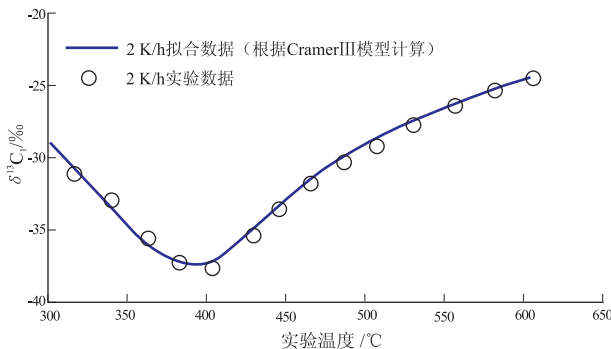


图 2 甲烷碳同位素实验数据与拟合数据
Fig. 2 Experimental and fitting data of methane stable carbon isotope

$$R_{\text{cum}}(t) = \frac{\sum_{i=1}^n C_{i^{13}\text{C}}(t)}{\sum_{i=1}^n C_{i^{12}\text{C}}(t)} = \frac{\sum_{i=1}^n (f_{i^{13}\text{C}}^0 - f_{i^{13}\text{C}}^0) \exp\left[\int_0^t {}^{13}A_i \exp\left(-\frac{{}^{13}E_i}{R \cdot T(t)}\right) dt\right]}{\sum_{i=1}^n (f_{i^{12}\text{C}}^0 - f_{i^{12}\text{C}}^0) \exp\left[\int_0^t {}^{12}A_i \exp\left(-\frac{{}^{12}E_i}{R \cdot T(t)}\right) dt\right]} \quad (1)$$

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{R_{\text{cum}} - R_r}{R_r} \times 1000\text{‰} \quad (2)$$

式中: $R_{\text{cum}}(t)$ 为 t 时刻生成¹³C 甲烷总量与¹²C 甲烷总量之比,其可以代表 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值的相对大小[式(2)中 R_r 为国际 PDB 标准]; $C_i(t)$ 为 t 时刻第 i 个反应的甲烷总生成量; f_i^0 代表第 i 个反应的生烃潜力; A_i 表示指前因子; E_i 表示活化能; R 表示气体常数; $T(t)$ 表示 t 时刻的温度。其中上标为 13 的变量代表重甲烷,上标为 12 的代表轻甲烷。在式(1)中需要标定的参数有二套 8 个:分子上一套数据为描述轻甲烷生成过程的 4 个参数,即反应个数 i 、生烃潜力 $f_{i^{12}\text{C}}^0$ 、指前因子¹² A_i 和活化能¹² E_i ;另一套是分母上描述重甲烷生成过程的 4 个参数,即反应个数 i 、生烃潜力 $f_{i^{13}\text{C}}^0$ 、指前因子¹³ A_i 和活化能¹³ E_i 。从这 8 个参数出发,逐步分析每个参数则可得到碳同位素在热压模拟条件下的演化规律的主控因素。

3.2.1 指前因子

指前因子是计算化学反应速率的一个参数,是一个只由反应本性决定而与反应浓度及系统中物质浓度无关的常数。一般在应用碳同位素动力学模型计算模拟过程中的碳同位素值时是假定指前因子不变的。每位学者在选用该参数的具体值时差异较大。如刘文汇等^[21]利用甲烷的碳同位素动力学模型模拟神山煤矿实验甲烷的碳同位素值时假定指前因子不变,设定¹³ $A_i = {}^{12}A_i = 3 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$;帅燕华^[20]在鄂尔多斯盆地上古生界煤热解甲烷碳同位素实验数据拟合时设定¹³ $A_i = {}^{12}A_i = 5.17 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 。二者所选用的参数差距如此之大,但是计算结果与实验结果均能很好吻合。由此可见指前因子并不是其演化过程中的主控因素。

3.2.2 反应个数、活化能

在碳同位素动力学模型中所涉及的参数中,反应个数与活化能二者密切相关。卢双舫等^[22]在实验中将煤型干酪根生烃动力学参数通过最小二乘法拟合,认为活化能分布图中的反应个数必须小于等于数据点数。前人研究表明活化能分布图中的反应个数较少,导致反应之间的活化能差值偏大;

各个反应之间的活化能差值偏大,会给在生烃动力学基础上的同位素拟合带来人为的被动^[23]。所以增加反应个数有利于同位素拟合结果的准确性。但增加反应个数的前提是提高数据点数,因此在有限数据点数的前提下,采用插值的方法或数学分布的方法可以提高数据点数^[4,22]。

目前,已知不同的学者在应用这些参数时所采用的值略有差异。Cramer 等应用活化能的分布范围为 40 ~ 85 kcal/mol,活化能间隔 1 kcal/mol,46 个反应;Gaschnitz 等采用的活化能范围为 45.4 ~ 84.9 kcal/mol,活化能间隔取 0.6 kcal/mol,67 个反应^[24];帅燕华等采用活化能 30 ~ 64 kcal/mol,35 个反应;刘文汇等选取活化能取值范围为 40 ~ 84 kcal/mol,反应间隔 1 kcal/mol,共 45 个反应。以上描述均是甲烷生成过程的参数,没有分轻甲烷与重甲烷。但在实际应用时由于生成甲烷中重甲烷含量极少,一般将上述甲烷参数视之为轻甲烷的参数。而重甲烷的相应参数中,反应个数与轻甲烷一致,而活化能则相对于轻甲烷有变化,二者之间存在一个差值 ΔE_i ,且随着反应过程的进行发生着变化,如 Tang 等认为 ΔE_i 相对于 E_i 为一个“S 型”分布函数^[15]。由此可见在前人所取的参数中反应个数变化较大,但是拟合效果都良好,反之对于活化能的取值范围则较一致,因此在这 2 个参数中,对碳同位素动力学方程拟合结果起主导因素的是活化能。

3.2.3 生烃潜力

在上述不同的实验中,每位学者所选用的样品均有差异,因此就每个样品的生烃潜力而言就是有差别的。本次实验所选的 5 个样品的生烃潜力也是有很大差别,且每个样品在不同的温度点生成的甲烷量亦不相同(表 2)。但在计算时应用的是 i 个平行一级反应的生烃潜力 f_i^0 ,而 f_i^0 的求取通常是构造函数而求取,但是一般假定的平行一级反应 i 的个数都远大于实验设置的温度点即取样点,所以求取 i 个未知数是不可能的,解决的办法是假定这些未知数服从一种数学分布的形式,从而减少未知的个数,最终求得 f_i^0 。所以每个温度点甲烷的产量由式(3)来计算(X_i 代表甲烷反应分数)。在生烃潜力遵循一定数学分布形式的前提下,决定在某个温度点生成甲烷的数量是由反应分数 X_i 决定的。而 X_i 则由反应温度与活化能所决定[式(4)]。归根结底在反应过程中每个温度点生成了多少甲烷是由活化能所控制的。

$$C_i(t) = \sum_{i=1}^n f_i^0 X_i \quad (3)$$

$$X_i = 1 - \exp\left[\int_0^t A_i \exp\left(-\frac{E_i}{R \cdot T(t)}\right) dt\right] \quad (4)$$

甲烷由重甲烷与轻甲烷所组成,它们有各自的独立参数。由以上分析可知,在反应过程中轻甲烷、重甲烷的活化能决定了在每个温度点轻甲烷、重甲烷的生成量。同时正因为轻甲烷、重甲烷的活化能存在差异,所以其在每个温度点生成轻、重甲烷的比值是不固定的。一般来说,轻甲烷的活化能小于重甲烷的活化能,在低温区随着温度的增加,较低活化能的轻甲烷生成量相对于重甲烷较多,而在高温区则重甲烷产量相对轻甲烷而开始增加。因此可以说是轻、重甲烷的活化能差异性导致了甲烷碳稳定同位素在热演化过程中的这种“先减小、后增大”的规律。

4 实验与自然条件下 $\delta^{13}C_1-R_0$ 关系的差异

4.1 自然条件下 $\delta^{13}C_1-R_0$ 关系

一般而言,自然条件下气藏中天然气样品 $\delta^{13}C_1$ 是随着对应母岩成熟度的增大而增大的,即是一种线性关系,这在 20 世纪 80 年代国内外学者如戴金星、沈平、Stahl、Schoell 等已做过深入研究^[16-19],同时建立起了基于气田的实测数据的静态分类模版与实测甲烷碳稳定同位素与其对应母岩成熟度的关系式。图 3 中的①号线是戴金星等所提出的 $\delta^{13}C_1-R_0$ 趋势线^[18],回归方程为: $\delta^{13}C_1 = 15.80 \log R_0 - 42.20$ 。这条趋势线代表了自然条件下天然气 $\delta^{13}C_1-R_0$ 的关系。

4.2 $\delta^{13}C_1-R_0$ 关系差异的原因

由图 1 可知,在热模拟条件下, $\delta^{13}C_1$ 与 R_0 的关系并不是线性的,而是一种先减小、后增大的关

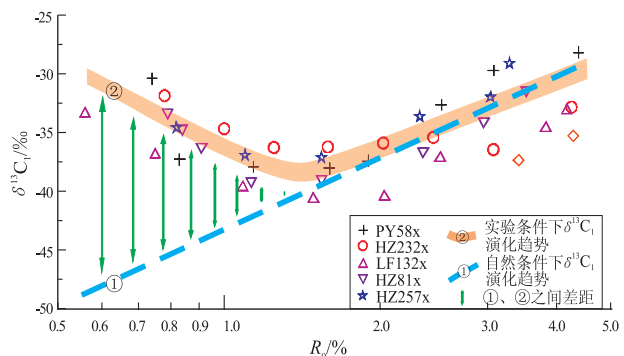


图3 甲烷碳稳定同位素实验、自然条件下演化趋势差异
Fig.3 Evolutionary trend differences of methane stable carbon isotope under experiment and geological conditions

系。图3中的②号线正是实验所测干酪根成熟度与所产甲烷碳同位素值的趋势线,可见①号线与②号线的主要区别就在于 $R_0 < 1.2\% \sim 1.3\%$ 时。图3中显示在 R_0 等于 $1.2\% \sim 1.3\%$ 之前,成熟度由小到大二者之间的差距越来越小,至 R_0 等于 $1.2\% \sim 1.3\%$ 之后二者的趋势一致。这种差异性可能是由“成烃后作用”所造成,成烃后作用包括烃源岩成烃之后的排烃、二次运移,以及其他成藏因素。徐永昌、刘文汇、史基安等的研究涉及到了成烃后作用对于天然气甲烷碳同位素的控制作用^[20-21,25-26],但目前对于成烃后作用对于天然气碳同位素的确切影响的研究还是比较薄弱。所以,通过某地区的地质条件和热模拟条件下的碳稳定同位素与成熟度的关系对比,为该地区的地质演化史的再现提供分析依据是今后天然气同位素发展的一个方向。从图3来看,成熟度较低的母岩生成的甲烷碳同位素更容易遭受成烃后作用的改造。

本文认为成烃后作用对于天然气同位素的改造与排烃过程中的天然气体积大小有关。热成因气在成气初期主要生成的是石油伴生气,体积小,容易遭受成烃后作用的改造;而随着母岩成熟度的增加,生成气体量快速增大,因此在干酪根生烃后期生成的气体体积大,在运移、成藏过程中所受的改造作用也越来越小,当达到一定的“体积门限”时,在气体的运移、成藏过程中,其碳同位素所受的改造作用几乎是不明显的。所以在热压模拟下的碳同位素值与气藏中的碳同位素值差异越来越小,最后可趋于一致。这体现了在排气及运移成藏过程中,“体积效应”对碳同位素改造的差异。Welte曾指出天然气运移主要有2种形式,一种是规模与气量较大的体积运移,在运移过程中甲烷碳同位素分馏不明显;另一种是规模与气量较小的扩散运移,在运移过程中甲烷碳同位素分馏作用十分明显^[27]。

4.3 $\delta^{13}\text{C}_1-R_0$ 关系差异的勘探指导意义

分析可知,在勘探中如果发现甲烷气体的碳同位素较重,则不仅指示了气体的母岩成熟度高,更可能反映了该气体的大规模运移;同时结合区域的烃源岩发育状况及其他地质条件,还可推断大型气藏的勘探前景。而如果天然气的碳同位素较轻,则体现的是一种石油伴生气,反映了小规模的气体运移,因此形成大气藏的几率大大下降。如目前发现的克拉2大气田,主要由重甲烷组成,碳同位素较重,可能体现的就是烃源岩成熟度较高、大规模的气体聚集过程。刘文汇的研究也表明克拉2气藏为气源岩高成熟度的情况下,生成气大规模短期聚

集的结果^[21]。

5 结论

1) 热模拟条件下甲烷的碳稳定同位素随着热演化程度的增加,体现的是一种“先减小、后增大”的特征; R_0 在 $1.2\% \sim 1.3\%$ 之前碳稳定同位素是随着 R_0 的增大而减小,之后是随着 R_0 的增大而增大。

2) 用甲烷的碳同位素动力学模型来分析这种“先减小、后增大”的规律,认为这是由重甲烷与轻甲烷的活化能差异造成的。

3) 热模拟实验条件下和自然条件下甲烷碳稳定同位素随成熟度的变化特征有明显的差异性,这是由“成烃后作用”造成的,其中“体积效应”控制了甲烷碳同位素运移过程中的分馏,较重的甲烷碳同位素对于母岩的成熟度及气体的运移规模具有指示意义,可用于指导勘探。

参考文献:

- [1] Rohrback B G, Peters K E, Kaplan I R. Geochemistry of artificially heated humic and sapropelic sediments II: oil and gas generation[J]. AAPG Bulletin, 1984, 68(8): 961-970.
- [2] 陈安定, 张文正, 徐永昌. 沉积岩成烃热模拟实验产物的同位素特征及应用[J]. 中国科学: B 辑化学, 1993, 23(2): 209-217.
- [3] Du Jianguo, Jin Zhijun, Xie Hongsen, et al. Stable carbon isotope compositions of gaseous hydrocarbons produced from high pressure and high temperature pyrolysis of lignite[J]. Organic Geochemistry, 2003, 34(1): 97-104.
- [4] Tocque E, Behar F, Budzinski H. Carbon isotopic balance of kerogen pyrolysis effluents in a closed system[J]. Organic Geochemistry, 2005, 36(6): 893-905.
- [5] Hill R J, Tang Y, Kaplan I. Insight into cracking based on laboratory experiments [J]. Organic Geochemistry, 2003, 34(12): 1651-1672.
- [6] 帅燕华, 邹艳荣, 彭平安. 天然气甲烷碳同位素动力学模型与地质应用新进展[J]. 地球科学进展, 2003, 18(3): 405-411.
- [7] Galimov E M. 同位素有机地球化学[M]. 宫色, 李剑, 胡国艺, 译. 北京: 石油工业出版社, 2007: 30-31.
- [8] 卢双舫, 李吉军, 薛海涛, 等. 碳同位素分馏模型比较研究[J]. 天然气工业, 2006, 26(7): 1-4.
- [9] 承秋泉, 范明, 黄继文, 等. 塔里木盆地库车坳陷烃源岩热模拟实验中甲烷碳同位素的二阶分馏[J]. 石油实验地质, 2009, 31(1): 101-104.
- [10] 李景坤, 方伟, 曾花森, 等. 徐家围子断陷烷烃气碳同位素反序机制[J]. 石油学报, 2011, 32(1): 54-61.
- [11] 王杰, 刘文汇, 腾格尔, 等. 南方海相层系不同类型烃源(岩)生烃模拟实验及其产物同位素演化规律[J]. 天然气地球科学, 2011, 22(4): 684-691.
- [12] Zhang Haizu, Geng Ansong, Xiong Yongqiang, et al. Closed-system programmed-temperature pyrolysis on n-octadecane: impli-

cations for the conversion of oil to gas [J]. *Geochemical Journal*, 2008, 42 (5) : 403-412.

[13] 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.

[14] Cramer B, Faber E, Gerling P, et al. Reaction kinetics of stable carbon isotopes in natural gas—insights from dry, open system pyrolysis experiments [J]. *Energy & Fuels*, 2001, 15 (3) : 517-532.

[15] Tang Y, Perry J K, Jenden P D, et al. Mathematical modeling of stable carbon isotope ratios in nature gases [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64 (15) : 2673-2687.

[16] Schoell M. Genetic characterization of natural gases [J]. *AAPG Bulletin*, 1983, 67 (12) : 2225-2238.

[17] Stahl W J. Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration [J]. *Chemical Geology*, 1977, 20 (2) : 121-149.

[18] 戴金星. 各类烷烃气的鉴别 [J]. *中国科学: B 辑化学*, 1992 (2) : 185-193.

[19] 沈平, 申歧祥, 王先彬, 等. 气态烃同位素组成特征及煤型气判识 [J]. *中国科学: B 辑化学*, 1987 (6) : 647-656.

[20] 帅燕华. 天然气组分及碳同位素动力学研究与地质应用 [D]. 广州: 中国科学院研究生院广州地球化学研究所, 2004.

[21] 刘文汇, 陈孟晋, 关平, 等. 天然气成烃、成藏三元地球化学示踪体系及实践 [M]. 北京: 科学出版社, 2009: 14-15, 200.

[22] 卢双舫, 付晓泰, 刘晓燕, 等. 油成气的动力学模型及其标定 [J]. *天然气工业*, 1996, 16 (6) : 6-9.

[23] Cramer B, Kross B M, Littke R. Modelling isotope fractionation during primary cracking of natural gas: A reaction kinetic approach [J]. *Chemical Geology*, 1998, 149 (3-4) : 235-250.

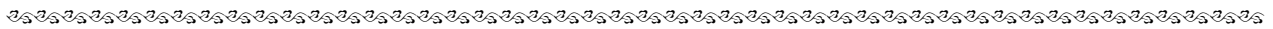
[24] Gaschnitz R, Kross B M, Gerling P, et al. On-line pyrolysis-GC-IRMS: isotope fractionation of thermally generated gases from coals [J]. *Fuel*, 2001, 80 (15) : 2139-2153.

[25] 徐永昌, 刘文汇, 沈平, 等. 辽河盆地天然气的形成与演化 [M]. 北京: 科学出版社, 1993: 130-133.

[26] 史基安, 孙秀建, 王金鹏, 等. 天然气运移物理模拟实验及其组分分异与碳同位素分馏特征 [J]. *石油实验地质*, 2005, 27 (3) : 293-298.

[27] 史训知, 戴金星, 王则民, 等. 联邦德国煤成气的甲烷碳同位素研究和对我们的启示 [J]. *天然气工业*, 1985, 5 (2) : 1-9.

(编辑 徐文明)



(上接第 616 页)

[7] 薛冈, 管路平, 王良书, 等. 盆地超压地层识别方法: 以四川盆地通南巴构造带为例 [J]. *地球物理学进展*, 2004, 19 (3) : 645-651.

[8] 李仲东, 张健, 江兴福, 等. 川东北飞仙关组鲕滩气藏压力与成藏特征研究 [J]. *矿物岩石*, 2009, 29 (4) : 39-44.

[9] 郭彤楼, 张元春, 邹华耀. 川东北碳酸盐岩层系现今应力场与裂缝特征 [J]. *断块油气田*, 2010, 17 (6) : 718-721.

[10] 孙波, 周光亮, 宋玲. 川东北地区地层孔隙压力预测新方法及应用 [J]. *石油天然气学报 (江汉石油学院学报)*, 2011, 33 (8) : 96-101.

[11] 何建坤, 卢华复, 张庆龙, 等. 四川盆地东北缘含气藏构造分析 [J]. *石油学报*, 1997, 18 (3) : 7-12.

[12] 郭正吾, 邓康龄, 韩永辉, 等. 四川盆地形成与演化 [M]. 北京: 地质出版社, 1996: 48-88.

[13] Alan R. The future of pore-pressure prediction using geophysical methods [J]. *The leading edge*, 2002: 199-205.

[14] Hunt J M. Generation and migration of petroleum from abnormally pressured fluid compartments [J]. *AAPG Bulletin*, 1990, 9 (3) : 1-12.

[15] Bradley J S, Powley D E. Pressure compartments in sedimentary basins: A review [M] // Ortleva P J. *Basin compartments and seals*, AAPG Memoir 61. Tulsa: AAPG Press, 1994: 3-26.

[16] Fillippone W. R. Estimation of formation parameters and the prediction of overpressure from seismic data [J]. *The SEG Research Symp, Geopressure studies*, 1982 (10) : 17-21.

[17] Hottman C E, Johnson R K. Estimation of formation pressures from log-derived shale properties [J]. *J Pet Technol*, 1991, 17: 717-722.

[18] Wallace E W. Application of electric log measured pressures to drilling problems and a new simplified chart for wellsite pressure computation [J]. *Log Anal*, 1965, 60: 4-10.

[19] Foster J B, Whalen H E. Estimation of formation pressure from electrical survey-offshore Louisiana [J]. *Journal of Petroleum Technology*, 1966, 18 (2) : 165-171.

[20] Eaton B A. Graphical method predicts geopressure worldwide [J]. *World Oil*, 1976, 183 (1) : 100-104.

[21] 何生, 宋国奇, 王永诗, 等. 东营凹陷现今大规模超压系统整体分布特征及主控因素 [J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 2012, 37 (5) : 1029-1042.

(编辑 徐文明)