

# 祁连山冻土区天然气水合物中轻烃分析方法及应用

张敏<sup>1,2</sup>, 何瑜<sup>1,2</sup>, 陈祖林<sup>1,2</sup>, 龚建明<sup>3</sup>

(1. 长江大学 资源与环境学院, 武汉 430100; 2. 长江大学 油气资源与勘查技术教育部重点实验室, 武汉 430100;  
3. 青岛海洋地质研究所, 山东 青岛 266071)

**摘要:**通过自行研发的一套真空密闭加热脱附以及冷柱头零压力进样装置,对采集到的顶空气样进行轻烃在线分析,实现了天然气水合物轻烃 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>化合物的有效检测。根据 Kováts 保留指数等前人研究成果,对祁连山木里煤田聚乎更矿区天然气水合物轻烃中 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>共 27 个单体化合物进行了定性分析,对该区天然气水合物的轻烃地球化学进行研究。利用甲基环己烷指数对该区天然气水合物成因类型进行划分,揭示木里冻土区天然气水合物气体有 2 种成因 3 种类型,其中以混合型为主,并伴有少部分的油型气和煤型气。

**关键词:**天然气水合物; C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>轻烃化合物; 定性分析; 木里地区; 祁连山

**中图分类号:** TE135

**文献标识码:** A

## Analysis method and geological significance of C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> light hydrocarbons in natural gas hydrate in permafrost, Qilian Mountain

ZHANG Min<sup>1,2</sup>, HE Yu<sup>1,2</sup>, CHEN Zulin<sup>1,2</sup>, GONG Jianming<sup>3</sup>

(1. School of Earth Environment and Water Resources, Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, China; 2. Key Laboratory of Exploration Technology for Oil and Gas Research of Ministry of Education, Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, China;  
3. Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao, Shandong 266071 China)

**Abstract:** A sample introduction device of vacuum thermal desorption, cold on-column and zero-pressure was built for the identification of C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> light hydrocarbons in gas hydrate. On the basis of previous Kováts index research, 27 compounds of C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> light hydrocarbons were identified, which provided a foundation for the geochemical study on light hydrocarbons in gas hydrate in the Juhugeng mining area, Muli coal field, Qilian Mountain. Two genetic types of gas hydrate in the Muli permafrost were divided into three types, including oil-type, coal-type and mixed-type gas based on the methylcyclohexane index. The mixed-type gas predominates in the Muli permafrost, while the other two types are in the minority.

**Key words:** natural gas hydrate; C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> light hydrocarbons; qualitative analysis; Muli permafrost; Qilian Mountain

轻烃普遍存在于地质体中,作为天然气与原油的重要成分,蕴藏着丰富的地球化学信息。自 SCHAEFER 于 20 世纪 70 年代建立了用于岩石与石油中 C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>轻烃单体成分的毛细管气相色谱技术<sup>[1]</sup>,在随后几十年,对轻烃的精细分离和定性分析有了大量的研究工作<sup>[2-6]</sup>,对轻烃组分的研究日趋成熟,在轻烃地球化学的应用研究中,更是作为油—天然气—源岩三位一体的研究桥梁<sup>[7-12]</sup>。

随着天然气水合物实物在中国陆上祁连山木里冻土带的检出,其在能源方面的重大意义越来越引起人们的关注。烃类气体是形成天然气水合物的物质基础,查明天然气水合物的气源成因,有助于深入了解祁连山冻土带天然气水合物的形成机制以及运移聚集过程。在前人的研究中,海域以及

国外高纬度冻土区的天然气以甲烷为主,甲烷含量大部分在 99%以上,重烃含量极低;而处于中纬度的祁连山木里冻土区其天然气水合物气体组成复杂,重烃普遍发育<sup>[13-22]</sup>。有关木里地区天然气的成因研究,目前尚无明确的定论。王佟等<sup>[23]</sup>和祝有海等<sup>[24]</sup>根据甲烷含量、 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值、 $\delta\text{D}$ 值和  $\delta^{13}\text{C}_n$ 值的  $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4 < \delta^{13}\text{C}_n$ 特征,结合木里煤田煤层气地质特征,认为煤层气是木里冻土区天然气水合物的主要来源。卢振权<sup>[25]</sup>根据气体组成和同位素特征及  $\delta^{13}\text{C}_1 - 1/n$ 、 $\text{C}_1 / (\text{C}_2 + \text{C}_3) - \delta^{13}\text{C}_1$ 、 $\delta\text{D}_{\text{CH}_4} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 、 $(\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_3) - \ln(\text{C}_2/\text{C}_3)$ 、 $\ln(\text{C}_2/\text{C}_3) - \ln(\text{C}_1/\text{C}_2)$ 等关系图解的综合研究,认为天然气水合物的气体来源与油型气密切相关,而与煤型气关系不大。

在前人研究中,其重点是围绕天然气水合物中  $C_1-C_4$  的组成特点以及碳、氢同位素值对其来源成因进行讨论。作为一个重大突破口,轻烃中  $C_5-C_7$  化合物相对  $C_1-C_4$  其组成更为复杂、同分异构体繁多,并开始出现环烷烃以及芳烃,蕴含着更为丰富的地球化学信息。本文旨在以祁连山木里冻土区天然气水合物轻烃中  $C_5-C_7$  化合物组成特征为切入点,通过自行研发一套真空密闭加热脱附以及冷柱头零压力进样装置,对采集到的顶空气样进行轻烃在线分析,使得天然气水合物中  $C_5-C_7$  轻烃化合物的系统研究成为可能,并探讨了祁连山木里冻土区天然气水合物气源的可能来源。

## 1 样品与实验

### 1.1 样品

本次实验系统采集木里煤田聚乎更矿区4口钻井中可能具有天然气水合物的岩心样品29个,并保存在密封罐中。4口钻井分别为DK10-16井(12个样品)、DK11-14井(7个样品)、DK12-13井(5个样品)和DK13-11井(5个样品),其中

DK11-14井、DK12-13井和DK13-11井3口井均钻获到天然气水合物实物,DK10-16井仅具天然气水合物异常现象。

研究区样品烃类气体中甲烷含量见图1,主要以湿气为主,按常规方法进行轻烃分析,从罐顶空间采集气体,注入高效毛细管气相色谱仪中。实验所显示轻烃组分丰度较低,虽含有一定量的重烃气体,但含量甚微且变化较大(图2)。为了能准确检测到天然气水合物中  $C_5-C_7$  轻烃化合物,必须对常规实验装置进行改进,以达到分析与鉴定的水平。

### 1.2 仪器装置与实验方法

鉴于此,本次实验改进装置共分为3个部分:脱附气装置、冷柱头零压力进样装置和色谱分析装置。

(1)脱附气装置。根据岩心的吸附烃在常压下逐渐脱附而富集于密封罐顶部空间的原理,采集顶部空间气体。由于这一过程较为缓慢且脱附气量低,为最大化获得岩心脱附气量,并且使岩心中的吸附气较快速脱附解吸,采用真空加热法进行脱气实验。已知  $nC_5-nC_7$  沸点为  $36.1\sim 98.4\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $iC_5-iC_7$  沸点为  $27.9\sim 91.9\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $CyC_5-CyC_7$  沸点为  $49.3\sim$

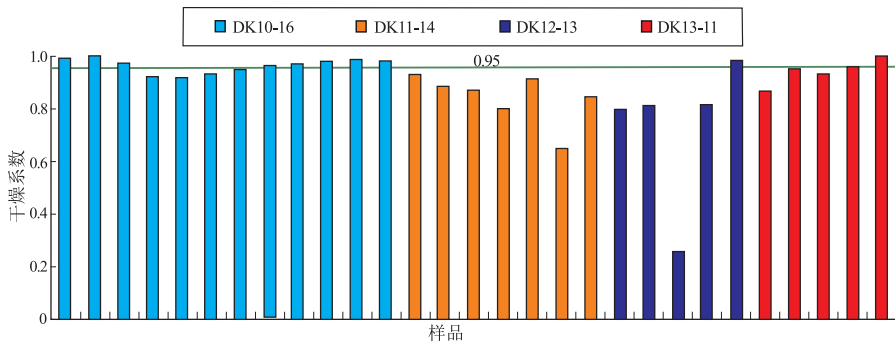


图1 祁连山木里煤田聚乎更矿区天然气水合物干燥系数分布

Fig.1 Dryness coefficients of natural gas hydrate in Juhugeng mining area, Muli coal field, Qilian Mountain

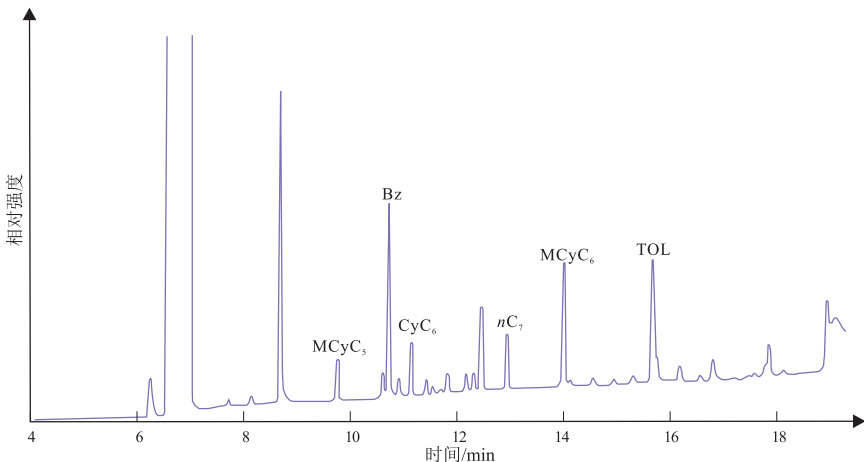


图2 常规直接进样法分析祁连山木里煤田聚乎更矿区天然气水合物色谱

Fig.2 Chromatogram of directly injected gas hydrate in Juhugeng mining area, Muli coal field, Qilian Mountain

104.9 ℃, 苯—甲苯的沸点为 80.1~110.6 ℃。在常压下试验了不同温度区间内和一定温度下的脱气量以及脱气效率, 结果表明加热温度控制在 85~100 ℃ 之间脱气效率最高。这一脱气装置具有以下优点: ①样品适用范围广; ②获取解吸气气量较大; ③真空度高, 密闭性较好; ④采用无水集气装置, 减少污染源。

(2) 冷柱头零压力进样装置。气体手动进样, 为尽量减少气体的逸散, 利用液氮富集气体, 采用冷柱头零压力进样装置。其优点在于: ①零压力使得进样方便简单, 且易于操作, 适合大批量样品进样; ②冷柱头易于气体的富集, 结果更精确; ③本方法重复性高, 不同顶空气样的分析结果中,  $nC_5-nC_7$  之间同一化合物其保留时间最大相差 0.015 min。

(3) 色谱分析装置(即 Agilent 6890N 气相色谱仪)中色谱柱的冷阱富集气体, 同冷柱头零压力进样装置具有相同的效果, 尽量减少气体的散失, 使分析的气体量最大化。

仪器与色谱条件为: Agilent 6890N 气相色谱仪, HP-PONA 毛细柱, 0.23 mm×60 m, 膜厚 0.25 μm; 载气为氦气(行业标准 SY/T5259-2013: 色谱柱长 50~100 m, 直径 0.15~0.35 mm, 载气为 He,  $N_2$ ); 初始温度为 35 ℃, 恒温 5 min 后, 以 4 ℃/min 升温至 200 ℃。进样方法采用新技术冷柱头零压力进样法, 以流速 1.0 mL/min 脉冲不分流方式以及恒流模式进样。结合液氮富集气体装置, FID 检测器温度为 280 ℃。应用这一脱气以及进样装置, 使得轻烃  $C_5-C_7$  各个化合物分离准确。整个实验装置以及试验方法不采用任何化学试剂, 同样不存在污染以及其他化学反应, 测得的组分分离程度

高, 代表性较强, 可以真实反映天然气水合物中轻烃组分的原始面貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 天然气水合物 $C_5-C_7$ 轻烃化合物定性分析

本次实验中, 整个实验装置以及试验方法满足行业标准 SY/T5259-2013 的要求。在同一样品的背景下, 轻烃  $C_5-C_7$  中共检测到 27 个化合物。虽有混合峰的存在, 但气样经改进装置分析后, 难分离的物质如 2-甲基己烷和 2,3-二甲基戊烷(如图 3 中 7-5 峰和 7-6 峰), 其分离程度较高, 达到 80% 以上; 很难分离的 3-乙基戊烷与反-1,2-二甲基环戊烷也能够较好地分离出来(如图 3 中 7-11 峰和 7-12 峰)。各相邻色谱峰的峰宽分离度皆大于 1.5, 符合行业标准 SY/T5259-2013 的要求。上述实验结果表明改进装置后的色谱分离度较好, 可以满足轻烃化合物地球化学方面研究的需求。

根据前人研究的 Kováts 指数公式计算保留指数<sup>[26-28]</sup>, 并结合王培荣<sup>[12]</sup>有关生物标志物质量色谱图集互为补充, 对所检测到的峰定性分析, 结果见表 1。

实验证明, 同系物的保留值与分子结构单元重复性呈线性规律。在相同的色谱条件下, 同系物保留值的对数与分子中的碳原子数成正比, 即存在  $\log_2(t_{R(A)}) = a + bn$  这一关系<sup>[29]</sup>。其中  $t_{R(A)}$  为 A 化合物出峰的调整保留时间, a, b 为给定色谱条件和同系物这一条件下的常数, n 为分子中碳原子数。分别以正构烷烃中正戊烷、正己烷、正庚烷, 异构烷烃中异戊烷(2-甲基丁烷)、2-甲基戊烷、2-甲基己烷, 环烷烃中环戊烷、甲基环戊烷和乙基环戊

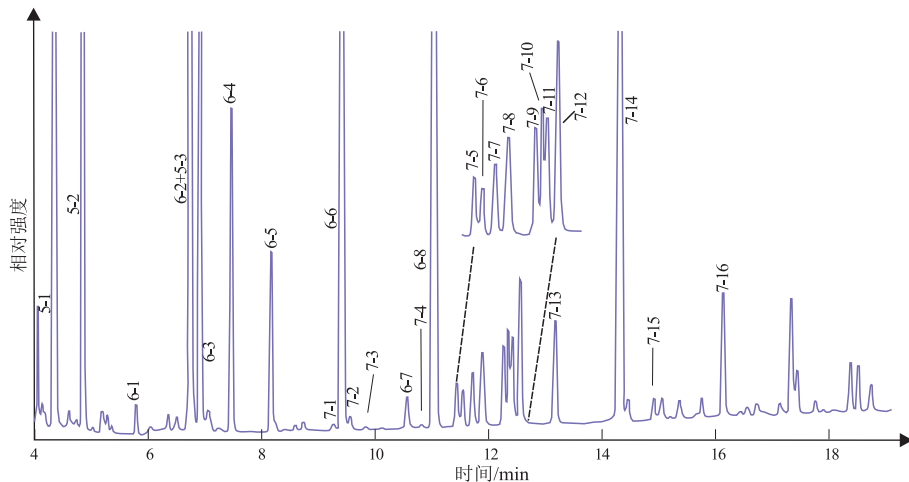


图3 改进装置分析祁连山木里煤田聚乎更矿区天然气水合物色谱  
图中标注峰的信息见表1。

表1 祁连山木里煤田聚乎更矿区  
天然气水合物轻烃中 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>化合物定性

Table 1 Qualitative analyses of light hydrocarbons (C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>) of gas hydrates in Juhugeng mining area, Muli coal field, Qilian Mountain

系列	峰号	名称	分子量	卡瓦保留指数平均值	标准偏差/%
C <sub>5</sub> 系列	5-1	异戊烷	72		
	5-2	正戊烷	72	500.00	
	5-3	环戊烷	70	562.63	0.04
C <sub>6</sub> 系列	6-1	2,2-二甲基丁烷	86	534.66	0.39
	6-2	2,3-二甲基丁烷	86	562.63	0.04
	6-3	2-甲基戊烷	86	567.32	0.11
	6-4	3-甲基戊烷	86	582.31	0.04
	6-5	正己烷	86	600.00	
	6-6	甲基环戊烷	84	629.34	0.01
	6-7	苯	78	653.49	0.02
	6-8	环己烷	84	662.81	0.02
C <sub>7</sub> 系列	7-1	2,2-二甲基戊烷	100	626.04	0.06
	7-2	2,4-二甲基戊烷	100	632.95	0.28
	7-3	2,2,3-三甲基丁烷	100	638.96	0.27
	7-4	3,3-二甲基戊烷	100	658.42	0.13
	7-5	2-甲基己烷	100	669.81	0.03
	7-6	2,3-二甲基戊烷	100	671.89	0.02
	7-7	1,1-二甲基环戊烷	98	667.01	0.08
	7-8	3-甲基己烷	100	678.08	0.03
	7-9	顺-1,3-二甲基环戊烷	98	679.82	0.08
	7-10	反-1,3-二甲基环戊烷	98	683.04	0.45
	7-11	3-乙基戊烷	100	686.52	0.01
	7-12	反-1,2-二甲基环戊烷	98	686.72	0.16
	7-13	正庚烷	100	700.00	
	7-14	甲基环己烷	98	724.72	0.03
	7-15	乙基环戊烷	98	736.30	0.34
	7-16	甲苯	94	759.66	0.03

烷为例,计算 a,b 值。利用公式对正己烷、2-甲基戊烷、甲基环戊烷的保留时间进行计算,并将计算得到的保留时间与实验保留时间进行比较。表2中,正构烷烃与异构烷烃中,计算化合物保留时间与实验化合物保留时间差值不大,且正构烷烃中计算出的 a,b 值与异构烷烃相近,说明正构烷烃与异构烷烃结构较为相似;而环烷烃中计算与实验化合物保留时间差值稍大,可能与环烷烃中的复杂结构有一定的关系。C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>化合物中同系物保留值与碳原子数关系如图4所示,正构烷烃、异构烷烃和

表2 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>同系物计算保留时间与实验保留时间对比  
Table 2 Correlation of calculated vs. experimental retention time of light hydrocarbon (C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> homologous series)

同系物	a	b	计算化合物保留时间/min	实验化合物保留时间/min	差值/min
正构烷烃	-0.22	0.19	8.55	8.59	0.05
异构烷烃	-0.22	0.18	7.64	7.42	0.22
环烷烃	0.07	0.16	10.44	9.77	0.67

注:a,b 为给定色谱条件和同系物这一条件下的常数。

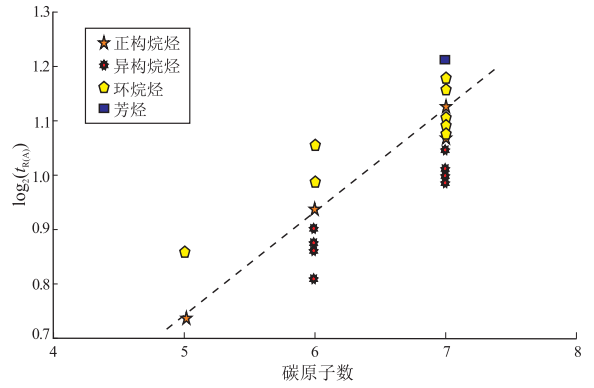


图4 祁连山木里煤田聚乎更矿区 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>化合物中同系物保留值与碳原子数关系

Fig.4 Chromatographic retention values of light hydrocarbon (C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> homologous series) vs. carbon number in Juhugeng mining area, Muli coal field, Qilian Mountain

环烷烃都处于一定的线性范围内。

## 2.2 技术方法在木里冻土区的初步应用

在此次实验中共检测到天然气水合物轻烃中 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>共 27 个单体化合物,其准确度已满足对天然气水合物更进一步地球化学应用研究的所需。在前人研究中,轻烃 C<sub>7</sub>系列化合物中的组成与天然气的母质来源有关,具有天然气成因的指示意义。甲基环己烷具有明显的生源意义,主要来自于高等木质素、纤维素和糖类等,且热力学稳定;而二甲基环戊烷来源于水生生物,正庚烷来源于藻类以及细菌<sup>[30]</sup>。这 3 个指标生源意义较为明确,故可以通过这三者的相对百分含量判断天然气的成因母质。通过这一原理,胡国艺等提出应用正庚烷或甲基环戊烷相对含量区分油型气和煤型气<sup>[31]</sup>。如图 5 所示,木里地区天然气水合物中正庚烷、二甲基环戊烷和甲基环戊烷三角图中,按胡国艺提出的

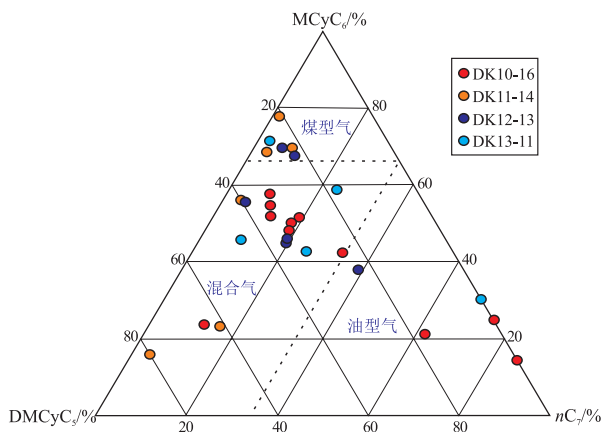


图5 祁连山木里煤田聚乎更矿区天然气水合物 C<sub>7</sub>系列化合物组成三角图

Fig.5 Composition of C<sub>7</sub> light hydrocarbon in gas hydrate in Juhugeng mining area, Muli coal field, Qilian Mountain



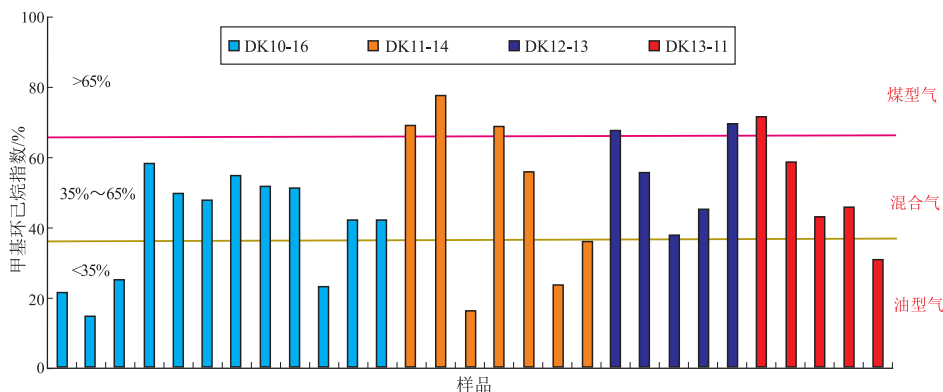


图 6 祁连山木里煤田聚乎更矿区天然气水合物样甲基环己烷指数直方图

Fig.6 Histogram of methylcyclohexane index of gas hydrate in Juhugeng mining area, Muli coal field, Qilian Mountain

划分标准,煤型气、油型气和混合气均有分布。此外,甲基环己烷指数同样也能判断天然气中的母质成因。胡惕麟应用这一指数区分华北地区古近系沙河街组等产气层的气体成因<sup>[30]</sup>;张敏等利用甲基环己烷指数探讨了松辽盆地梨树断陷天然气成因类型<sup>[32]</sup>。本文利用甲基环己烷指数对木里地区天然气水合物的成因类型进行划分。研究成果揭示了木里冻土区天然气水合物气体具有 2 种成因 3 种类型的特征(图 6),即油型气(甲基环己烷指数小于 35%)、煤型气(甲基环己烷指数大于 65%)和两者的混合气(甲基环己烷指数介于 35%~65%之间)。由此可知,木里冻土区天然气水合物多数为混合成因气,并伴有少部分的油型气和煤型气。此结论与前文根据  $C_7$  系列化合物组成所得认识相一致。

### 3 结论

(1)通过研发一套真空密闭加热脱附以及冷柱头零压力进样装置,减少天然气水合物中轻烃的损失,建立了天然气水合物中轻烃化合物富集与色谱分析方法,取得较好的效果。

(2)应用 Kováts 保留指数以及同系物保留值的对数与分子中的碳原子数成正比等研究成果,开展了天然气水合物轻烃  $C_5$ - $C_7$  中共 27 个单体化合物的定性研究,揭示了天然气水合物中重烃的组成特征及其地球化学意义。

(3)探讨了祁连山木里冻土区天然气水合物的轻烃的相对组成及分布特征,并根据研究区轻烃组成特征尤其是甲基环己烷指数,划分了天然气水合物的成因类型,即 2 种成因 3 种类型,其中祁连山木里冻土区天然气水合物以油型气与煤型气混合为主。

### 参考文献:

- [1] SCHAEFER R G, WEINER B, LEYTHAEUSER D. Determination of sub-nanogram per gram quantities of light hydrocarbons ( $C_2$ - $C_9$ ) in rock samples by hydrogen stripping in the flow system of a capillary gas chromatograph[J]. Analytical Chemistry, 1978, 50(13): 1848-1854.
- [2] 武杰, 陆婉珍.  $C_4$ ~ $C_{10}$  烃类在 OV-101 柱上的保留指数[J]. 色谱, 1984, 1(1): 11-17.  
WU Jie, LU Wanzhen. The retention index of  $C_4$ - $C_{10}$  hydrocarbon in OV101 column[J]. Chinese Journal of Chromatography, 1984, 1(1): 11-17.
- [3] 詹智玉. 岩石与天然气中  $C_1$ - $C_9$  烃类分析方法的研究[J]. 石油实验地质, 1990, 12(3): 326-332.  
ZHAN Zhiyu. Study of an analytical method for  $C_1$ - $C_9$  hydrocarbons in rocks and natural gas[J]. Experimental Petroleum Geology, 1990, 12(3): 326-332.
- [4] 朱俊章, 王培荣. 原油中  $nC_4$ - $nC_{14}$  馏分峰的色谱鉴定及地质应用初探[J]. 色谱, 1994, 12(5): 336-341.  
ZHU Junzhang, WANG Peirong. The identification of  $nC_4$ - $nC_{14}$  fraction in crude oil and its preliminary geological application[J]. Chinese Journal of Chromatography, 1994, 12(5): 336-341.
- [5] 陆诗文, 郭宗伟, 李宝艳, 等. 轻烃分析评价储层含油性技术在文中油田的应用[J]. 化学工程与装备, 2012, (12): 116-118.  
LU Shiwen, GUO Zongwei, LI Baoyan, et al. Light hydrocarbon analysis and evaluation of reservoir oil-bearing technology in Wenzhong oilfield [J]. Chemical Engineering & Equipment, 2012, (12): 116-118.
- [6] 李继文, 姜丽燕, 刘俊彦, 等.  $C_5$ - $C_7$  烃类组分在  $Al_2O_3$  毛细管色谱柱上的分离及应用[J]. 色谱, 2015, 33(9): 1009-1014.  
LI Jiwen, JIANG Liyan, LIU Junyan, et al. Separation of  $C_5$ - $C_7$  hydrocarbon components on  $Al_2O_3$  capillary column and its application[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2015, 33(9): 1009-1014.
- [7] THOMPSON K F M. Light hydrocarbons in subsurface sediments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1979, 43(5): 657-672.
- [8] MANGO F D. The light hydrocarbons in petroleum: A critical review[J]. Organic Geochemistry, 1997, 26(7/8): 417-440.

- [9] ODDEN W. A study of natural and artificially generated light hydrocarbons ( $C_4-C_{13}$ ) in source rocks and petroleum fluids from offshore Mid-Norway and the southernmost Norwegian and Danish sectors[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 1999, 16(8): 747-770.
- [10] THOMPSON K F M. Classification and thermal history of petroleum based on light hydrocarbons [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983, 47(2): 303-316.
- [11] 林壬子. 轻烃技术在油气勘探中的应用[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1992.  
LIN Renzi. Light hydrocarbons techniques & its application in oil & gas exploration [M]. Wuhan: China Geological University Press, 1992.
- [12] 王培荣. 烃源岩与原油中轻馏分烃测定及其地球化学应用[M]. 北京: 石油工业出版社, 2011.  
WANG Peirong. The determination of hydrocarbon source rocks and petroleum and their geochemical applications [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2011.
- [13] SLOAN E D Jr. Clathrate hydrates of natural gases [M]. New York: Marcel Dekker, 1989: 641.
- [14] KVENVOLDEN K A. Methane hydrate: A major reservoir of carbon in the shallow geosphere [J]. *Chemical Geology*, 1988, 7(1/3): 41-51.
- [15] SLOAN E D. Natural gas hydrate phase equilibria and kinetics: Understanding the state-of-the-art [J]. *Oil & Gas Science and Technology*, 1990, 45(2): 245-266.
- [16] MAKOGON Y F, HOLDITCH S A, MAKOGON T Y. Natural gas hydrates: A potential energy source for the 21st century [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2007, 56(1/3): 14-31.
- [17] WANG Pingkang, HUANG Xia, PANG Shouji, et al. Geochemical dynamics of the gas hydrate system in the Qilian Mountain Permafrost, Qinghai, Northwest China [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 59: 72-90.
- [18] STOTLER R L, FRAPE S K, AHONEN L, et al. Origin and stability of a permafrost methane hydrate occurrence in the Canadian Shield [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 296(3/4): 384-394.
- [19] SUN Zhongjun, YANG Zhibin, MEI Hai, et al. Geochemical characteristics of the shallow soil above the Muli gas hydrate reservoir in the permafrost region of the Qilian Mountains, China [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2014, 139: 160-169.
- [20] COLLETT T S, LEE M W, AGENA W F, et al. Permafrost-associated natural gas hydrate occurrences on the Alaska North Slope [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2011, 28(2): 279-294.
- [21] LU Zhengquan, ZHU Youhai, LIU Hui, et al. Gas source for gas hydrate and its significance in the Qilian Mountain permafrost, Qinghai [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2013, 43: 341-348.
- [22] LU Zhengquan, ZHU Youhai, ZHANG Yongqin, et al. Gas hydrate occurrences in the Qilian Mountain permafrost, Qinghai Province, China [J]. *Cold Regions Science and Technology*, 2011, 66(2/3): 93-104.
- [23] 王佟, 刘天绩, 邵龙义等. 青海木里煤田天然气水合物特征与成因 [J]. *煤田地质与勘探*, 2009, 37(6): 26-30.  
WANG Tong, LIU Tianji, SHAO Longyi, et al. Characteristics and origins of the gas hydrates in the Muli coalfield of Qinghai [J]. *Coal Geology & Exploration*, 2009, 37(6): 26-30.
- [24] 祝有海, 张永勤, 文怀军, 等. 祁连山冻土区天然气水合物及其基本特征 [J]. *地球学报*, 2010, 31(1): 7-16.  
ZHU Youhai, ZHANG Yongqin, WEN Huaijun, et al. Gas hydrates in the Qilian mountain permafrost and their basic characteristics [J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2010, 31(1): 7-16.
- [25] 卢振权, 祝有海, 张永勤, 等. 青海祁连山冻土区天然气水合物的气体成因研究 [J]. *现代地质*, 2010, 24(3): 581-588.  
LU Zhenquan, ZHU Youhai, ZHANG Yongqin, et al. Study on genesis of gases from gas hydrate in the Qilian Mountain permafrost, Qinghai [J]. *Geoscience*, 2010, 24(3): 581-588.
- [26] 吴桐, 杨涛, 徐森, 等. 轻烃自动定性及解释方法研究与应用 [J]. *录井工程*, 2010, 21(3): 19-24.  
WU Tong, YANG Tao, XU Sen, et al. Study and application of automatic qualitative and interpretation method of light hydrocarbons [J]. *Mud Logging Engineering*, 2010, 21(3): 19-24.
- [27] 张彩明, 唐晓红, 王瑞. 不同原油轻烃分析方法对比研究 [J]. *化学工程与装备*, 2008(6): 103-108.  
ZHANG Caiming, TANG Xiaohong, WANG Rui. Contrastive study of the methods for light hydrocarbon in crude oil analysis [J]. *Chemical Engineering & Equipment*, 2008(6): 103-108.
- [28] 贺行良, 夏宁, 刘昌岭, 等. FID/TCD 并联气相色谱法测定天然气水合物的气体组成 [J]. *分析测试学报*, 2012, 31(2): 206-210.  
HE Xingliang, XIA Ning, LIU Changling, et al. Compositional analysis of gases in natural gas hydrates by GC-FID/TCD [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2012, 31(2): 206-210.
- [29] 赵晨曦, 梁逸曾, 胡黔楠, 等. 气相色谱保留指数定性方法研究进展 [J]. *分析化学*, 2005, 33(5): 715-721.  
ZHAO Chenxi, LIANG Yizeng, HU Qiannan, et al. Review on gas chromatographic retention index [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2005, 33(5): 715-721
- [30] 胡惕麟, 戈葆雄, 张义纲, 等. 源岩吸附烃和天然气轻烃指纹参数的开发和应用 [J]. *石油实验地质*, 1990, 12(4): 375-394.  
HU Tilin, GE Baoxiong, ZHANG Yigang, et al. The development and application of fingerprint parameters for hydrocarbons absorbed by source rocks and light hydrocarbons in natural gas [J]. *Experimental Petroleum Geology*, 1990, 12(4): 375-394.
- [31] 胡国艺, 李剑, 李瑾, 等. 判识天然气成因的轻烃指标探讨 [J]. *中国科学(D辑 地球科学)*, 2007, 37(S II): 111-117.  
HU Guoyi, LI Jian, LI Jin, et al. Preliminary study on the origin identification of natural gas by the parameters of light hydrocarbon [J]. *Science in China (Series D Earth Sciences)*, 2008, 37(S I): 131-139.
- [32] 张敏, 李洪波, 陈小慧, 等. 松辽盆地梨树断陷油气生成 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2014.  
ZHANG Min, LI Hongbo, CHEN Xiaohui, et al. Oil and gas generation of Lishu Fault in Songliao Basin [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2014.