

文章编号: 1000-0747(2017)06-0837-12 DOI: 10.11698/PED.2017.06.01

# 中国天然气水合物气的成因类型

戴金星, 倪云燕, 黄士鹏, 彭威龙, 韩文学, 龚德瑜, 魏伟

(中国石油勘探开发研究院, 北京 100083)

**摘要:** 基于中国祁连山冻土带、南海北部珠江口盆地、台西南盆地的陆坡等天然气水合物样品资料, 进行了天然气水合物气的成因类型分析。研究表明, 祁连山木里地区中侏罗统江仓组发现的天然气水合物气主要是油型气, 为自生自储型,  $\delta^{13}\text{C}_1$  值为 $-52.7\%$ ~ $-35.8\%$ ,  $\delta^{13}\text{C}_2$  值为 $-42.3\%$ ~ $-29.4\%$ ; 还发现了少量煤成气, 气源岩可能主要为中侏罗统木里组含煤地层,  $\delta^{13}\text{C}_1$  值为 $-35.7\%$ ~ $-31.3\%$ ,  $\delta^{13}\text{C}_2$  值为 $-27.5\%$ ~ $-25.7\%$ 。南海珠江口盆地与台西南盆地天然气水合物气主要是  $\text{CO}_2$  还原型生物气,  $\delta^{13}\text{C}_1$  值为 $-74.3\%$ ~ $-56.7\%$ ,  $\delta\text{D}_1$  值为 $-226\%$ ~ $-180\%$ ; 还发现热成因气遗迹,  $\delta^{13}\text{C}_1$  值为 $-54.1\%$ ~ $-46.2\%$ 。综合国内外 20 个地区(盆地)相关天然气水合物气地球化学资料, 提出世界天然气水合物热成因气既有油型气也有煤成气, 以油型气为主, 在中国祁连山和加拿大温哥华岛附近识别出了少量煤成气, 煤成气  $\delta^{13}\text{C}_1$  值重即大于等于 $-45\%$ ,  $\delta^{13}\text{C}_2$  值大于 $-28\%$ ; 油型气  $\delta^{13}\text{C}_1$  值为 $-53\%$ ~ $-35\%$ ,  $\delta^{13}\text{C}_2$  值小于 $-28.5\%$ 。世界天然气水合物气主要是生物成因气, 并以  $\text{CO}_2$  还原型生物气为主, 仅在俄罗斯贝加尔湖盆地发现乙酸发酵型生物气。  $\text{CO}_2$  还原型生物气  $\delta\text{D}_1$  值重即大于等于 $-226\%$ , 乙酸发酵型生物气  $\delta\text{D}_1$  值轻即小于 $-294\%$ 。世界天然气水合物的生物气  $\delta^{13}\text{C}_1$  值最重的为 $-56.7\%$ , 最轻的为 $-95.5\%$ , 其中 $-75\%$ ~ $-60\%$ 是高频段。世界天然气水合物气  $\delta^{13}\text{C}_1$  值最重为 $-31.3\%$ , 最轻的为 $-95.5\%$ ;  $\delta\text{D}_1$  值最重的为 $-115\%$ , 最轻的为 $-305\%$ 。图 6 表 3 参 87

**关键词:** 神狐海域; 祁连山冻土带; 天然气水合物气; 生物气; 油型气; 煤成气; 碳氢同位素组成; 成因类型

中图分类号: TE122.1

文献标识码: A

## Genetic types of gas hydrates in China

DAI Jinxing, NI Yunyan, HUANG Shipeng, PENG Weilong, HAN Wenxue, GONG Deyu, WEI Wei

(PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration &amp; Development, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Researches were carried out on the origin of gas hydrate samples from the tundra in the Qilian Mountain, Pearl River Mouth Basin in the northern South Sea and the continental slope of Taixinan Basin in China. Gases of the gas hydrate samples from the Jurassic Jiangcang Formation in the Muli County in Qilian Mountain are mainly of oil-derived origin, characterized by self-generation and self-preservation.  $\delta^{13}\text{C}_1$  values range from  $-52.7\%$  to  $-35.8\%$ , and the  $\delta^{13}\text{C}_2$  values vary from  $-42.3\%$  to  $-29.4\%$ . There was a small amount of coal-derived gases, which might source from the coal-bearing Middle-Jurassic Muli Formation with  $\delta^{13}\text{C}_1$  of  $-35.7\%$  -  $-31.3\%$  and  $\delta^{13}\text{C}_2$  of  $-27.5\%$  -  $-25.7\%$ . Gases of the gas hydrate samples from the Pearl River Mouth Basin and Taixinan Basin are dominated by bacterial origin of carbonate reduction, with  $\delta^{13}\text{C}_1$  of  $-74.3\%$  -  $-56.7\%$  and  $\delta\text{D}_1$  of  $-226\%$  -  $-180\%$ . A trace amount of thermogenic gases were also found in these basins with  $\delta^{13}\text{C}_1$  of  $-54.1\%$  -  $-46.2\%$ . This study combined the geochemical data of gas hydrates from 20 areas (basins) in the world, and concluded that thermogenic gases of the gas hydrates in the world can be either of coal-derived or oil-derived origin, but dominated by oil-derived origin. A small amount of coal-derived gas was also found in the Qilian Mountain in China and the Vancouver Island in Canada. The coal-derived gas has relatively heavy  $\delta^{13}\text{C}_1 \geq -45\%$  and  $\delta^{13}\text{C}_2 > -28\%$ , while the oil-derived gas has  $\delta^{13}\text{C}_1$  from  $-53\%$  -  $-35\%$  and  $\delta^{13}\text{C}_2 < -28.5\%$ . Gas hydrates in the world mainly belong to bacterial origin of carbonate reduction. Methanogenesis of acetate fermentation was only found in some gas hydrates from the Baikal basin in Russia. Bacterial gases of carbonate reduction have relatively heavy  $\delta\text{D}_1 \geq -226\%$ , while gases of acetate fermentation have  $\delta\text{D}_1 < -294\%$ . The bacterial gas of gas hydrates in the world has the highest  $\delta^{13}\text{C}_1$  value of  $-56.7\%$  and lowest of  $-95.5\%$ , with a peak range of  $-75\%$  -  $-60\%$ . Gas hydrate in the world has the highest  $\delta^{13}\text{C}_1$  of  $-31.3\%$  and lowest of  $-95.5\%$  and the highest  $\delta\text{D}_1$  of  $-115\%$  and lowest of  $-305\%$ .

**Key words:** Shenhu area; Qilian mountain permafrost; gas hydrate; biogenic gas; oil-derived gas; coal-derived gas; carbon and hydrogen isotopic composition; genetic type

引用: 戴金星, 倪云燕, 黄士鹏, 等. 中国天然气水合物气的成因类型[J]. 石油勘探与开发, 2017, 44(6): 837-848.

DAI Jinxing, NI Yunyan, HUANG Shipeng, et al. Genetic types of gas hydrates in China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2017, 44(6): 837-848.

## 0 引言

化学家在实验室发现天然气水合物差不多有 200 年了,在前期相当长时间没有认识其在能源上的重大意义。当管道堵塞的原因被认为是天然气水合物所致时,20 世纪 30 年代石油工业界开始关注水合物<sup>[1]</sup>。俄罗斯科学家在 60 年代首先发现岩石圈存在天然气水合物<sup>[2-3]</sup>。1968 年在西西伯利亚盆地北部发现了世界上第 1 个天然气水合物气田——Messoyakha 气田<sup>[4-5]</sup>。70 年代早期,一些科学家<sup>[6-7]</sup>推测水合物存在于永久冻土和海洋沉积物中。80 年代早期,科学家在深海钻探取心中发现陆缘海外围的沉积物中含有天然气水合物<sup>[8-9]</sup>,在美国阿拉斯加北坡冻土区发现 Tarm 和 Eileen 水合物气藏<sup>[10]</sup>,加拿大马更些河三角洲冻土区发现 Mallik 水合物聚集<sup>[11]</sup>,证实了 Stoll 等<sup>[6]</sup>在早期的科学推测。全球天然气水合物聚集体中的天然气资源是巨大的,但评价是推测性的,跨越 3 个数量级:天然气资源量为  $2.8 \times 10^{15} \sim 8.0 \times 10^{18} \text{ m}^3$ <sup>[12]</sup>。被广泛引用的全球天然气水合物资源量为 Kvenvolden<sup>[8]</sup>提出的  $2 \times 10^{16} \text{ m}^3$ 。在世界能源消费日益增长、污染加重的情况下,天然气水合物巨大的资源量引起人们加速勘探开发,在阿拉斯加北部、马更些三角洲、日本 Nankai 海槽<sup>[12]</sup>和中国南海神狐海域<sup>[13]</sup>开展了天然气水合物试采。

中国天然气水合物的研究和调查起步较晚,落后国外大约 30 年。20 世纪 80—90 年代地质矿产部、中国科学院、教育部有关单位翻译和搜集国外水合物调查和研究成果,为中国海域水合物调查做准备。广州海洋地质调查局于 1999—2001 年率先在南海北部西沙海槽区开展高分辨率多道地震调查。2002 年正式启动了“中国海域天然气水合物资源调查与评价”国家专项<sup>[14]</sup>。尔后,中国不仅在南海北部陆坡,还在冻土区开展水合物研究和调查,2008 年在祁连山冻土带天然气水合物钻探获得重要进展。在天然气水合物试采方面,2017 年 5 月 10 日—7 月 9 日在神狐海域试采,60 d 产气超过  $30.0 \times 10^4 \text{ m}^3$ ,创造了天然气水合物产气时间和总量的世界纪录<sup>[13]</sup>,比日本 2017 年 6 月 5 日—6 月 28 日在 Nankai 海槽 24 d 试采产气约  $20 \times 10^4 \text{ m}^3$  胜出一筹。

## 1 天然气水合物形成条件和分布

### 1.1 形成条件

天然气水合物的形成要具备 4 个条件:①低温。最佳温度是  $0 \sim 10 \text{ }^\circ\text{C}$ 。②高压。压力应大于 10.1 MPa。

温度为  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  时压力不低于 3 MPa,相当于 300 m 静水压力。在海域水合物也可在较高温度下形成,通常在水深 300~2 000 m 处(压力为 3~20 MPa),温度为  $15 \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$  时水合物仍然可形成并稳定存在,其成藏上限为海底面,下限位于海底以下 650 m 左右,甚至可深达 1 000 m<sup>[14]</sup>。③充足气源。等深流作用强的海区,一般是水合物的有利富集区,因等深流具有充足气源,例如布莱克海台水合物可能与等深流作用有关<sup>[15]</sup>。阿拉斯加北坡<sup>[16]</sup>和加拿大<sup>[17]</sup>天然气水合物研究表明,热成因烃源岩对于高丰度的天然气水合物形成是非常重要的。由此可见气源是天然气水合物成藏富集的核心因素。④一定量的水。水是天然气水合物气体赋存笼形结构的物质主体。气体和水共同体才构成天然气水合物。故水是天然气水合物形成的重要物质之一。

### 1.2 分布区域

虽然天然气水合物资源量巨大,但受上述 4 个形成条件控制,其分布不均。全球已发现天然气水合物资源量的 98% 分布在海洋陆坡,仅有 2% 分布于大陆极地、冻土带、内陆海和湖泊<sup>[18]</sup>。中国在南海北部西沙海槽盆地、琼东南盆地、珠江口盆地和台西南盆地的深水区域均发现了天然气水合物存在的地质、地球物理及地球化学证据<sup>[19]</sup>,还在东海、台湾东部海域、南沙海槽和南沙海域发现天然气水合物<sup>[18,20]</sup>。在祁连山冻土带青海省木里地区,2008 年以来多井钻获天然气水合物<sup>[21-23]</sup>。羌塘盆地和东北漠河地区多年冻土区天然气水合物勘探也有良好显示<sup>[20,24-25]</sup>。

## 2 天然气水合物气的地球化学特征

气源对比和鉴定是天然气成藏聚集、运移分析和资源评估的重要支撑性研究。与常规天然气,甚至非常规天然气中的致密气相比,天然气水合物资源 98% 分布在海洋,且大部分为生物成因的干气,往往缺失重烃气和轻烃等科学信息,致使气源对比和鉴定难度增大,只能依靠水合物气中低碳分子气组分及其碳氢同位素有关的参数进行气源研究。中国已取得天然气水合物样品,并报道了其气组分、碳同位素组成的,仅有祁连山冻土带、珠江口盆地和台西南盆地陆坡带的部分区块(见图 1)。本文将综合研讨这些天然气水合物气地球化学特征及气源问题。

### 2.1 祁连山冻土带

祁连山多年冻土面积达  $10 \times 10^4 \text{ km}^2$ ,年平均气温

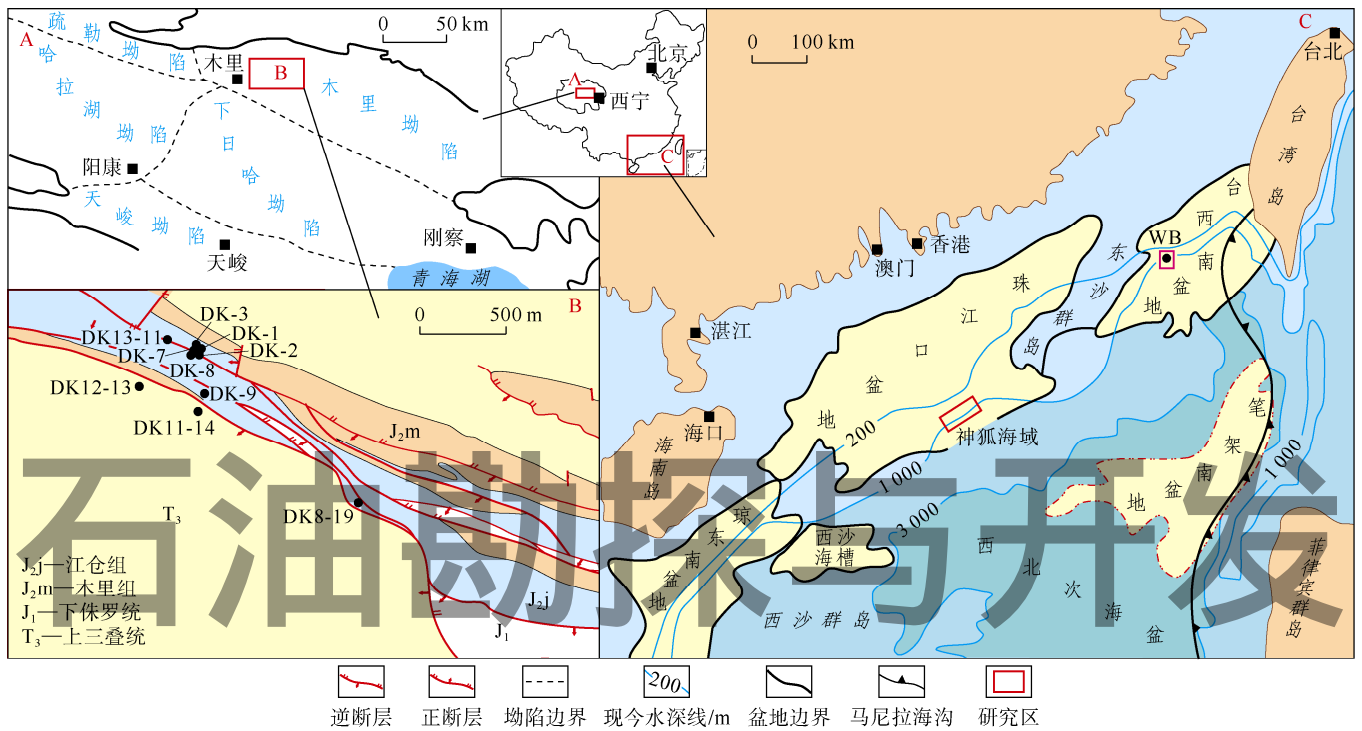


图1 中国天然气水合物气研究区位置图

低于 $-2^{\circ}\text{C}$ ，冻土层厚度为 $50\sim 139\text{m}$ <sup>[26]</sup>，具有良好的天然气水合物形成条件和勘探前景<sup>[27]</sup>。2000年至今，在南祁连盆地木里坳陷，即在祁连山南缘青海省天峻县木里镇木里煤田聚乎更矿区，中国地质调查局先后实施天然气水合物科学钻探井共10余口，其中发现天然气水合物探井11口，即DK-1、DK-2、DK-3、DK-7、DK-8、DK-9、DK-12、DK-13-11、DK-12-13、DK-11-14和DK-8-19井（见图1）。天然气水合物主要储集于中侏罗统江仓组粉砂岩和泥岩中，其次为砂岩，其产状不稳定，为与断裂关系较密切，埋深 $133.0\sim 396.0\text{m}$ <sup>[20-23]</sup>。对以上发现天然气水合物井，许多学者<sup>[20-23, 28-30]</sup>先后对其水合物气的主要地球化学参数做了研究（见表1）。

## 2.2 南海北部陆坡

广州海洋地质调查局分别于2007年、2013年、2015年及2016年4次在南海北部陆坡海域实施天然气水合物钻探，成功钻获天然气水合物，证实了此地区蕴藏着丰富的天然气水合物资源。钻探和调查研究证明，南海北部陆缘西部—中部—东部具有不同地质构造特点，天然气水合物成藏条件的差异性明显，对其成藏过程、成藏模式及空间分布产生深刻影响<sup>[31]</sup>。

目前，仅在珠江口盆地和台西南盆地有天然气水合物气的地球化学报道。

### 2.2.1 珠江口盆地

神狐海域目前是天然气水合物钻探获样品最多、

水合物气地球化学研究成果最多的地区。神狐海域构造上位于珠江口盆地珠二坳陷白云凹陷，地理上位于南海北部陆坡区中段，即西沙海槽与东沙群岛之间海域<sup>[32]</sup>。新近纪以来，神狐海域发育大量的深水沉积扇，还发育底辟带、气烟囱、海底麻坑<sup>[33]</sup>。钻井岩心Be测年显示，天然气水合物主要赋存于上中新统上部和新统底部的软性未固结沉积物中。沉积物为细粒有孔虫黏土或有孔虫粉砂质黏土，也有孔渗好、较疏松的粉砂岩。2007年在神狐海域首次实施天然气水合物钻探，在SH2、SH3和SH7等3口井获得天然气水合物样品<sup>[34]</sup>。除神狐海域外，在珠江口盆地东部也有几口井获得天然气水合物。许多学者<sup>[30, 33-37]</sup>对上述天然气水合物气的主要地球化学参数做了研究（见表2）。同时对神狐海域4 pc和23 pc站沉积物顶空气的甲烷碳同位素组成也作了研究<sup>[33]</sup>（见表3），可以认为这些沉积物顶空气与天然气水合物气应是同源的。

### 2.2.2 台西南盆地

台西南盆地位于南海东北部大陆斜坡，东沙群岛以东地区，天然气水合物气藏主要分布在海域更新统一全新统<sup>[19]</sup>。研究区内中新世浊流沉积非常发育，上新世以峡谷沉积、天然堤沉积及半远洋沉积为主。峡谷沉积以粗颗粒沉积为主，包括细砂岩、中砂岩及粗砂岩，是天然气水合物非常好的储集层；天然堤沉积以细颗粒沉积为主，包括粉砂岩、泥质粉砂岩、粉砂质泥岩以及泥岩；半远洋沉积以块状泥岩为主。2013

表 1 祁连山冻土带木里一带天然气水合物气的组分和碳氢同位素组成

井号/ 样品号	井深/m	组分/%								$\delta^{13}\text{C}$ (VPDB) /‰					$\delta\text{D}$ (VSMOW) /‰			文献
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>1</sub> /C <sub>2+3</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	
DK1	134.0	42.90	5.40	5.68	4.18	1.15	35.98	2.16	3.9	-50.5	-35.8	-31.9	-31.5	-18.0	-262	-240		[21]
	143.0	10.47	1.62	3.38	0.88	0.10	76.76	6.28	2.1	-39.5	-32.7	-30.8	-30.8	-18.0	-266			
		59.01	6.23	9.43	1.94	0.13	19.27	2.16	3.8	-47.4	-35.0	-31.8	-31.4	-17.0	-268	-254		
DK2	141.5	72.89	9.26	8.87	5.73				4.0	-31.3	-27.5	-27.6	-27.5	-6.4			[22, 28]	
	147.0	69.31	12.33	6.14	8.07				3.8	-37.4	-29.6	-29.2	-29.1	-13.6				
	238.5	86.02	8.34	3.94	1.34				7.0	-42.3	-36.7	-33.6	-31.0	-2.9				
	241.0	76.92	10.92	9.04	2.53				3.9	-40.7	-36.5	-33.5	-31.8	-4.9				
	251.0	80.72	10.19	6.74	1.85				4.8	-47.2	-38.4	-34.5	-32.8	-5.1				
	252.0	69.76	13.69	11.80	3.74				2.7	-36.3	-35.8	-33.6	-31.8	-5.5				
	266.0	71.31	9.09	16.49	2.78				2.8	-40.1	-36.3	-33.4	-30.7					
	274.0	83.49	8.44	5.80	1.80				5.9	-45.7	-37.5	-33.1	-31.2					
DK2	149.0	34.85	6.61	21.15	13.63	11.08		3.83	1.3	-49.0	-33.4	-31.1		2.3	-227	-236	-198	[29]
	253.0	62.61	8.64	22.37	3.75	1.90		0.39	2.0	-48.4	-38.2	-33.8		-24.9	-272	-265	-240	
	266.8	62.45	8.66	20.72	3.31	1.66		2.72	2.1	-49.3	-38.6	-34.7		-14.8	-285	-276	-247	
	336.0	62.98	9.22	21.04	3.78	2.33		0.11	2.1	-48.7	-38.2	-33.9		-27.9	-266	-276	-243	
	363.0	59.02	8.88	19.80	4.75	3.87		1.87	2.1	-48.8	-38.3	-33.8		-19.3	-279	-271	-244	
	372.0	62.52	8.89	21.22	4.16	2.03		0.71	2.1	-48.4	-38.2	-34.1		-18.6	-271	-271	-228	
DK3	142.0	52.20	8.73	16.57	3.90	1.64		16.03	2.1	-48.1	-34.1	-30.9		-9.2	-245	-249	-200	[30]
	395.0	86.95	2.88	0.46	0.30	0.39		8.75	26.0	-52.6	-30.7	-21.2		16.7	-255			
DK8	140.0	69.55	4.08	4.86	0.85	0.06			7.8	-50.0	-34.5	-30.5	-29.6				[20]	
	150.0	74.78	4.26	5.09	0.89	0.06			8.0	-50.8	-34.6	-30.5	-29.5					
DK8	160.0	76.00	4.39	5.30	1.03	0.07			7.8	-50.6	-34.1	-30.4	-29.4				[20]	
	190.0	71.84	3.42	3.02	0.49	0.05			11.2	-49.7	-35.1	-31.0	-29.9	-18.5				
		82.07	2.42	1.59	0.32	0.06			20.5	-51.4	-35.0	-31.8	-29.4	10.6				
		52.22	4.34	4.60	0.90	0.17			5.8	-48.8	-36.3	-32.2	-31.1	-14.3				
		65.34	11.97	9.69	6.38	3.14		0.64	3.0	-49.4	-38.2	-33.7		-10.4	-270	-285	-248	
DK9		67.00	7.67	16.21	4.66	2.05		1.19	2.8	-49.6	-35.0	-31.0		-15.2	-242	-266	-217	[30]
DK11		52.89	5.74	20.89	3.45	1.53		15.27	2.0	-48.3	-35.3	-31.2		-12.8	-232	-264	-207	
DK12		64.13	8.74	21.10	3.37	1.51		0.35	2.1	-46.5	-36.2	-31.4		-14.3	-267	-268	-223	
DK9-0-04										-43.4	-33.9	-32.6						
DK9-0-10										-39.4	-29.4	-27.6						
DK9-0-16										-49.9	-39.3	-37.0						
DK9-0-17										-35.7	-25.7	-25.4						
DK10-16-01										-48.8	-35.8	-34.5						
DK10-16-04										-47.2	-42.3	-39.7						
DK11-14-02										-42.9	-32.6	-31.1						
DK11-14-05										-36.9	-28.3	-28.8						
DK11-14-07										-46.9	-38.1	-35.3						
DK12-13-01										-47.5	-36.9	-35.6						
DK12-13-05										-44.7	-38.1	-35.9						
DK12-13-09										-50.9	-40.0	-37.9						
DK13-11-02										-49.3	-40.1	-37.4						
DK13-11-05										-52.7	-41.9	-40.3						
DK13-11-07										-43.0	-33.0	-33.0						
DK13-11-09										-35.8	-31.6	-32.1						

注：(1)—据水合物岩心 400 °C 热解所得气体

表 2 珠江口盆地和台西南盆地天然气水合物气的组分和碳氢同位素组成

盆地	海域 (地区)	样品	组分/%			C <sub>1</sub> /C <sub>2+3</sub>	$\delta^{13}\text{C}$ (VPDB) /‰		$\delta\text{D}$ (VSMOW) /‰		文献
			CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	
珠江口	神狐	SH2B-12R	99.82			575.0	-56.7		-199		[33-34]
		SH3B-13P	99.87			944.0	-60.9		-191		
		SH3B-7P	99.83			1 419.0	-62.2		-225		
		SH5C-11R	97.00			1 668.0	-54.1		-180		
		SH-2	99.49	0.49	0.020	195.1	-63.2	-31.1	-194		
			99.66	0.33	0.010	293.1	-65.7				
			SH-7	99.38	0.55	0.070	160.3	-65.1			
			SH-GH	99.49	0.49	0.020	195.1	-63.2	-31.9	-194	
			Hy-2	98.69	0.79	0.520	75.3	-61.8		-220	
			Hy-3	99.45	0.55	0.002	180.2	-64.4	-31.6	-191	-84
			东部	Hy-15	99.96	0.03	0.005	2 856.0	-71.2		-226
		Hy-19	99.97	0.02	0.008	3 570.4	-70.9		-203		
台西南	WB					-69.9				[37]	
						-70.7					

表3 神狐海域4 pc和23 pc站沉积物顶空气中的甲烷碳同位素组成<sup>[33]</sup>

样品编号	海底以下深度/m	$\delta^{13}C_1$ (VPDB) /‰	$C_1/C_{2+3}$	样品编号	海底以下深度/m	$\delta^{13}C_1$ (VPDB) /‰	$C_1/C_{2+3}$
4 pc-1/7	0~0.20	-60.7	6.1	23 pc-1/7	0~0.20	-57.0	$\infty$
4 pc-2/7	1.00~1.20	-62.1	5.8	23 pc-2/7	1.00~1.20	-62.4	13.9
4 pc-3/7	2.00~2.20	-74.3	7.8	23 pc-3/7	2.00~2.20	-64.9	15.3
4 pc-4/7	3.00~3.20	-46.2	14.9	23 pc-4/7	3.00~3.20	-62.1	21.5
4 pc-5/7	4.00~4.20	-56.9	11.1	23 pc-5/7	4.00~4.20	-61.7	16.6
4 pc-6/7	5.00~5.20	-63.8	14.6	23 pc-6/7	5.00~5.20	-59.5	24.5
4 pc-7/7	6.05~6.25	-51.0	10.9	23 pc-7/7	6.46~6.66	-69.5	49.5

年天然气水合物钻探在 WA 钻位和 WB 钻位分别获得天然气水合物实物样品。WB 钻位附近气烟囱和断裂十分发育，大量的气烟囱群，天然气水合物气的  $\delta^{13}C_1$  值为-70.7‰~-69.9‰（见表2）<sup>[37]</sup>（见图1）。

### 3 气源鉴别和讨论

近30余年来，中国学者在气源鉴别和对比上，从天然气碳氢同位素、组分、轻烃和生物标志化合物4方面对生物成因气、煤成气和油型气气源对比鉴别提出可信度高的系列鉴别指标、图版和公式，使中国气源对比研究处于世界前列，出现许多高水平成果<sup>[38-52]</sup>。

由于天然气水合物气大部分为贫重烃气的干气，所以缺乏轻烃和生物标志化合物两个方面鉴别指标的科学信息，仅有碳氢同位素和组分两个方面鉴别指标的科学信息可以利用，将表1和表2中的相关地球化学参数分别投到  $\delta^{13}C_1$ - $\delta^{13}C_2$ - $\delta^{13}C_3$  鉴别图<sup>[39,41]</sup>（见图2）和  $\delta^{13}C_1$ - $\delta D_1$  鉴别图<sup>[53]</sup>（见图3）。由于目前中国发现天然气水合物气的相关地球化学参数样品分布地域局限，所以引入国外14个地区（盆地）天然气水合物相关地球化学参数<sup>[54-71]</sup>于上述两鉴别图，首次进行世界性天然气水合物气的气源对比鉴别。

近几年中国许多学者应用  $\delta^{13}C_1$ - $C_1/(C_{2+3})$  鉴别图<sup>[20-23,25,29-30,33,35-36]</sup>来对比天然气水合物气的成因类型，该图的不足之处在于把  $\delta^{13}C_1$  值为-55‰~-50‰的天然气水合物气划入混合气，并在热解气中不能判别出油型气和煤成气。

#### 3.1 祁连山冻土带

以往许多学者<sup>[20-23,27-30]</sup>对本区天然气水合物气的成因类型和气源作了较多研究，基本有两种观点，本文在前人研究基础上进行进一步分析讨论。

##### 3.1.1 油型气为主

黄霞等根据12口水合物钻井资料研究，指出水合物主要储集于江仓组，为油型气，与煤成气关系不大，气源来自深部上三叠统尕勒得寺组烃源岩<sup>[20]</sup>（见图

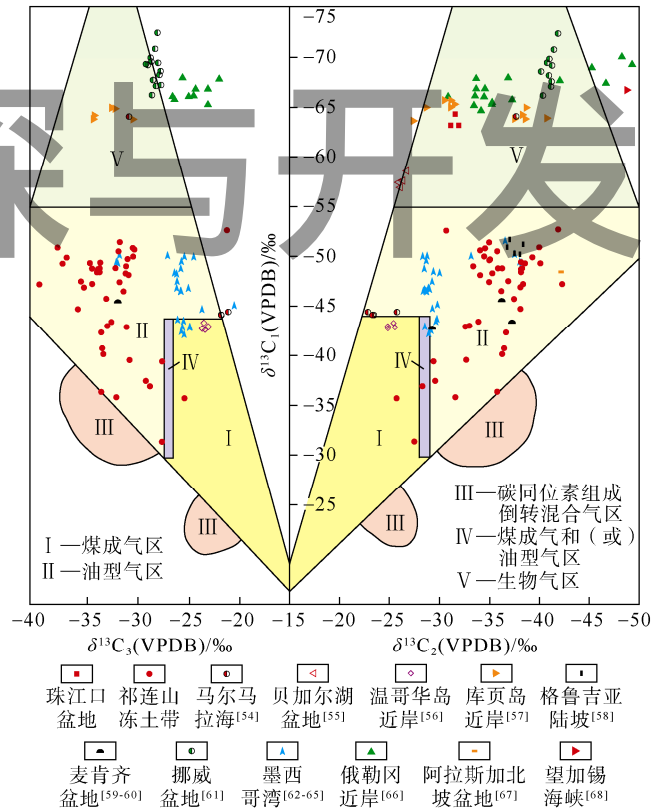


图2  $\delta^{13}C_1$ - $\delta^{13}C_2$ - $\delta^{13}C_3$  天然气成因鉴别图<sup>[39,41]</sup>

4)，卢振权等也认为水合物气与油型气密切相关，主要为原油裂解气、原油伴生气，并有少量生物气，而与煤成气关系不大<sup>[21]</sup>。唐世琪等<sup>[72]</sup>根据 DK-9 井天然气水合物岩心顶空气组分和碳同位素组成研究，指出水合物气为油型气，并含有少量生物气。

##### 3.1.2 “煤型气源”天然气水合物<sup>[73-76]</sup>

木里天然气水合物位于中侏罗统江仓组油页岩段的细粉砂岩夹层内（见图4），天然气水合物中的甲烷主要来自木里煤田的煤层气，故称为“煤型气源”天然气水合物<sup>[73-74]</sup>。曹代勇等认为该区天然气水合物中烃类气体主要来自侏罗系煤层和煤系分散有机质热演化的产物，也称之为“煤型气源”天然气水合物<sup>[75]</sup>，还有认为是以广义煤系气为主的混合气<sup>[76]</sup>。



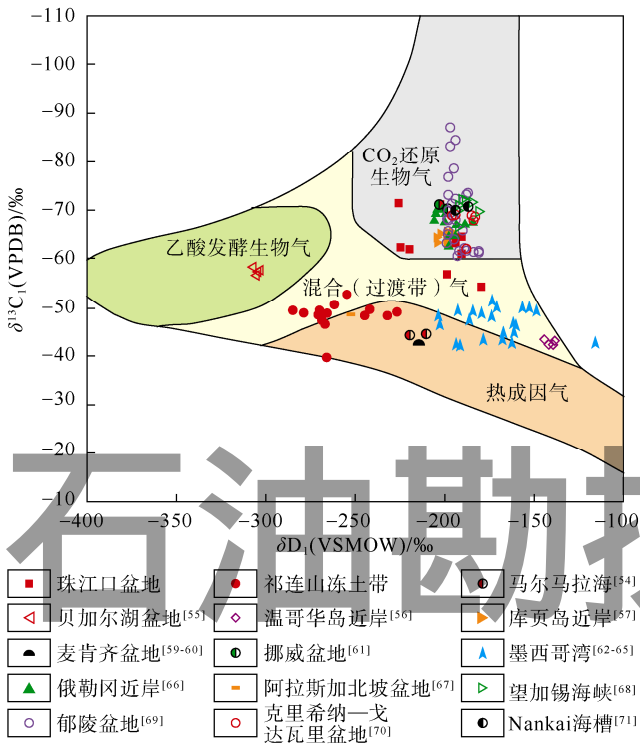


图3 δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub>-δD<sub>1</sub>天然气成因鉴别图<sup>[53]</sup>

3.1.3 气源、成因类型讨论

表1列出了木里地区9口井45个天然气水合物气样品烷烃气碳同位素组成(δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub>、δ<sup>13</sup>C<sub>2</sub>、δ<sup>13</sup>C<sub>3</sub>、δ<sup>13</sup>C<sub>4</sub>)，其中42个样品具有δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub><δ<sup>13</sup>C<sub>2</sub><δ<sup>13</sup>C<sub>3</sub><δ<sup>13</sup>C<sub>4</sub>正碳同位素组成系列，是未受次生改造的原生型天然气，有利于进行气的成因和气源对比鉴定<sup>[77-78]</sup>，由此在图2中鉴定祁连山天然气水合物气绝大部分与油气气密切相关的结论<sup>[20-23]</sup>是正确的。但其中有2个气样(DK2井141.5m深度点和DK9-0-17)的δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub>值分别为-31.3‰和-35.7‰，比其他样品的δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub>值重得多；δ<sup>13</sup>C<sub>2</sub>值分别为-27.5‰和-25.7‰，而煤成气δ<sup>13</sup>C<sub>2</sub>值重于-28‰<sup>[79]</sup>，故此两样品是煤成气(见图2)。

关于祁连山冻土带天然气水合物的气源岩，王佟等<sup>[73]</sup>和曹代勇等<sup>[75]</sup>认为气源主要是侏罗系煤成气，侏罗系煤层、炭质泥岩和油页岩是主要的烃源岩，上石炭统的暗色泥(灰)岩、下二叠统草地沟组暗色灰岩、上三叠统杂勒得寺组暗色泥岩为次要烃源岩。黄霞等<sup>[20]</sup>推测天然气水合物的气源岩主要为深部的杂勒得寺组。

上述两个煤成气样的δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub>值为-31.3‰和-35.7‰，根据煤成气样的δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub>=14.13 lgR<sub>0</sub>-34.39关系式<sup>[39]</sup>和δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub>=22.42 lgR<sub>0</sub>-34.8(R<sub>0</sub>值大于0.8%)<sup>[45]</sup>计算，δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub>值-31.3‰的源岩R<sub>0</sub>值为1.43%~1.66%；δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub>值为-35.7‰的源岩R<sub>0</sub>值为0.81%~0.91%，而本

区侏罗系煤系源岩R<sub>0</sub>值实测为0.740%~1.851%<sup>[76]</sup>，也就是说煤成气的源岩R<sub>0</sub>值在侏罗系煤系烃源岩实测R<sub>0</sub>值范围内。从图4中R<sub>0</sub>值分析，煤成气烃源岩基本发育在江仓组、木里组、杂勒得寺组上部煤层段的含煤地层中。本区南部柴达木盆地由中、下侏罗统煤系源岩形成的煤成气的δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub>值为-38.6‰~-25.3‰，δ<sup>13</sup>C<sub>2</sub>值为-28.8‰~-20.9‰<sup>[80]</sup>，本区水合物气中煤成气的δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub>值和δ<sup>13</sup>C<sub>2</sub>值(见表1)正好在柴达木盆地中、下侏罗统煤系源岩形成煤成气δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub>值和δ<sup>13</sup>C<sub>2</sub>值的数值范围中，也佐证了水合物煤成气源岩是侏罗系含煤地层。据以上分析，确定天然气水合物气中煤成气的烃源岩为江仓组底部、木里组和杂勒得寺组顶部含煤地层(见图4)。

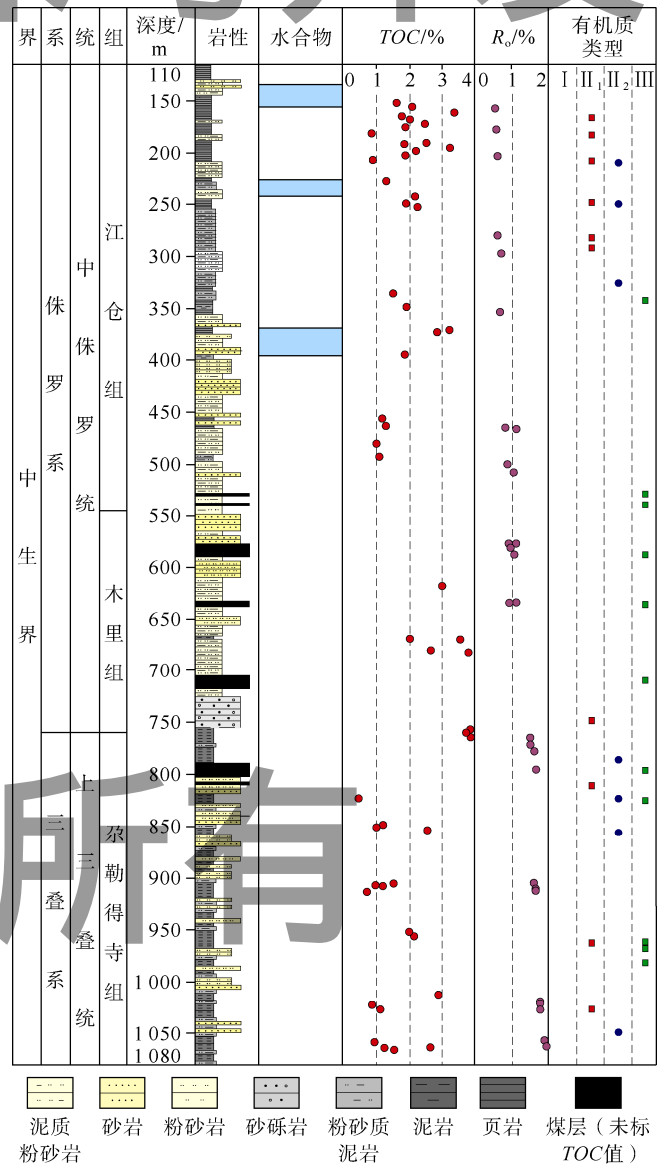


图4 木里地区天然气水合物气综合柱状图

由表1可见：煤成气最轻的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值 $-35.7\%$ 比油型气最轻的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值 $-52.7\%$ 重 $17.0\%$ ，说明油型气的烃源岩成熟度应比煤成气的低。由图4可知：油型气的烃源岩不可能是木里组，因为该组有机质类型为III型；只有江仓组中上部地层可能是油型气的烃源岩，因为该层段具有II<sub>1</sub>型和II<sub>2</sub>型可形成油型气的有机质类型，同时其 $R_o$ 值小于 $1.0\%$ ，低于煤成气烃源岩的成熟度。本区天然气水合物气中的油型气具有重烃气( $\text{C}_{2-4}$ )含量高、 $\delta^{13}\text{C}_{2-4}$ 值轻的2个特点，和鄂尔多斯盆地中生界( $\text{T}_{3\text{y}}$ 和 $\text{J}_{1\text{y}}$ )油型伴生气<sup>[81]</sup>具有相似性(见图5)，这说明祁连山冻土带天然气水合物中的油型气即为油型伴生气。

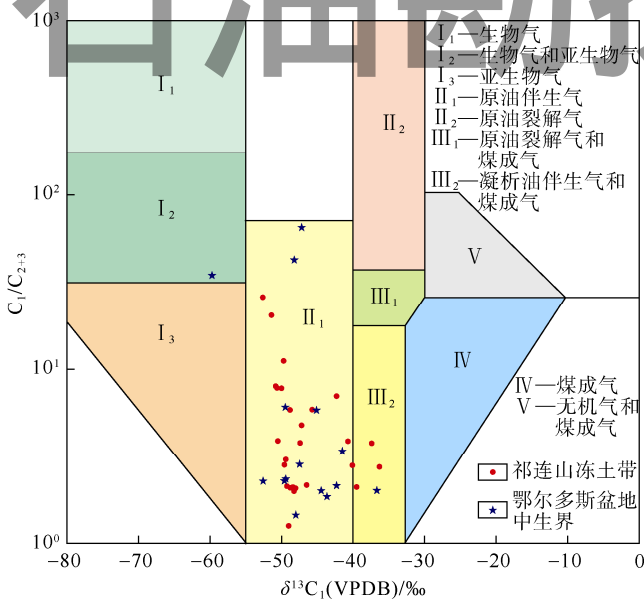


图5  $\delta^{13}\text{C}_1\text{-C}_1/\text{C}_{2+3}$  鉴别图版<sup>[39]</sup>

### 3.2 中国南海北部陆坡

南海北部陆坡珠江口盆地白云凹陷神狐海域天然气水合物气的地球化学研究较多，同时对该盆地东部和台西南盆地有少许水合物气的地球化学研究(见表2)。

关于本区天然气水合物气的成因类型，基本有两种观点：①天然气水合物的烃类气主要是生物成因的甲烷<sup>[34,36-37]</sup>，与热成因甲烷关系不大<sup>[34]</sup>；②神狐海域天然气水合物的烃类气主要来源于微生物气，同时混合少量热解气<sup>[33]</sup>。两种观点的共同点在于都认为水合物中的甲烷主要是 $\text{CO}_2$ 还原型生物成因气。

生物成因气和热解成因气是完全不同的成气作用的产物，前者是生物作用产物，后者为热降解作用产物，鉴别两者的参数是甲烷碳同位素组成( $\delta^{13}\text{C}_1$ 值)。

尽管有学者把划分两种气的界限值定为 $-60\%$ ，但通常认为生物成因气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值小于等于 $-55\%$ ，热解气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值大于 $-55\%$ <sup>[38]</sup>，即采用 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值 $-55\%$ 作为划分2者的界限值。

由表2可知，研究区天然气水合物气甲烷含量极高，为 $97.00\%\sim 99.97\%$ ，为重烃气含量极低的干气。除SH5C-11R样品 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 $-54.1\%$ 外，其他样品 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 $-71.2\%\sim -56.7\%$ ，均属生物成因气，其 $\delta^{13}\text{C}_2$ 值为 $-31.9\%\sim -31.1\%$ 。研究区天然气水合物气 $\delta\text{D}_1$ 值为 $-226\%\sim -180\%$ ， $\delta\text{D}_2$ 值为 $-84\%$ 。由图3可见研究区天然气水合物气是 $\text{CO}_2$ 还原型生物气。

由表3中神狐海域14个沉积物顶空气样品数据，可以认为这些气样与该区天然气水合物气是同源的。14个气样中有12个是生物成因气， $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 $-74.3\%\sim -56.9\%$ ，另两个气样的(4pc-4/7、4pc-7/7) $\delta^{13}\text{C}_1$ 值分别为 $-46.2\%$ 和 $-51.0\%$ ，显然是热成因气。

由上可见，南海陆坡天然气水合物气主要是 $\text{CO}_2$ 还原型生物成因气(见图3)， $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 $-74.3\%\sim -56.7\%$ ，同时也有少量热成因气。

中国天然气水合物气地球化学研究有了良好开端，但分析研究项目不全，严重影响了开展天然气水合物气深入研究和经济评价。由表1、表2、表3可见，仅有3个样品进行了天然气常规组分全分析，即除分析烃类气外还分析 $\text{N}_2$ 和 $\text{CO}_2$ ，也就是说其他样品不具备进行水合物经济评价的科学根据。大部分样品只进行烃类气组分分析，甚至连烃类气体也未分析(见表2、表3)，多数样品没有氢同位素分析资料，使天然气成因研究困难，今后应克服这些弊病。

### 3.3 世界天然气水合物主要分布地区(盆地)

根据中国祁连山冻土带(见表1)和南海北部陆坡(见表2)，以及国外天然气水合物14个主要地区(盆地)水合物气的烷烃气碳同位素组成( $\delta^{13}\text{C}_{1-3}$ )和氢同位素组成( $\delta\text{D}_1$ )，绘制了图2和图3，解读此两图基本能获得世界天然气水合物气的成因类型及其特征。

#### 3.3.1 热解成因气

以往众多研究者都肯定存在热解成因天然气水合物气，但未深入研究其中的油型气和煤成气的分布。

由图2可知：天然气水合物热解气以油型气为主，煤成气目前仅发现在中国祁连山冻土带(见表1)加拿大温哥华岛附近<sup>[56]</sup>，还有土耳其马尔马拉海<sup>[54]</sup>基本是偏煤成气分布的区域。煤成气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值较重即大于等于 $-45\%$ ， $\delta^{13}\text{C}_2$ 值大于 $-28\%$ ；油型气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 和 $\delta^{13}\text{C}_2$ 值相对煤成气的轻， $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 $-53\%\sim -35\%$ ， $\delta^{13}\text{C}_2$ 值小

于-28.5‰。

### 3.3.2 生物成因气

由图 3 可知：天然气水合物生物气以 CO<sub>2</sub> 还原型生物气占绝大部分，仅在俄罗斯贝加尔湖盆地发现乙酸发酵型生物气<sup>[55]</sup>。CO<sub>2</sub> 还原型生物气 δD<sub>1</sub> 值重，即大于等于-226‰（见表 2），乙酸发酵型生物气 δD<sub>1</sub> 值轻，即小于-294‰<sup>[55]</sup>。

### 3.3.3 生物气、油型气和煤成气 δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub> 值及 δD<sub>1</sub> 值展布

Milkov 在 2005 年<sup>[66]</sup>、贺行良等在 2012 年<sup>[82]</sup>曾对世界主要地区（盆地）天然气水合物气的地球化学参数作了汇总和研究，从中可知天然气水合物气中含量最高的组分是甲烷，对甲烷碳氢同位素的分析也最多。由此可见甲烷含量及 δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub> 和 δD<sub>1</sub> 为天然气水合物气成因对比鉴别提供了重要的科学信息。

根据表 1 和表 2，以及众多科学家<sup>[54-71, 82-87]</sup>对世界 20 个地区（盆地）天然气水合物 δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub> 和 δD<sub>1</sub> 研究，绘制了图 6。由图 6 可知：①生物气 δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub> 值最重值为-56.7‰（见表 2）在中国珠江口盆地，最轻值在日本 Nankai 海槽，为-95.5‰<sup>[12]</sup>，而出现率高频段在-75‰~-60‰。在全世界 20 个地区（盆地）中 16 个地区（盆地）有天然气水合物生物气，其中有 13 个地区（盆地）的 δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub> 值均在-75‰~-60‰高频段中，此数值段可称为天然气水合物生物气黄金高频段，预测今后新发现

的水合物气也主要位于该频段中。②天然气水合物气 δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub> 值最重的为-31.3‰（见表 1），在中国祁连山；最轻的为-95.5‰，在日本 Nankai 海槽；其数值域（最重值和最轻值之差）为 64.2‰、分布宽，其中生物气的数值域为 39.2‰，范围最大，油型气的居中为 18.7‰，煤成气的最小为 12.1‰。③天然气水合物气 δD<sub>1</sub> 值最重的为-115‰在美国墨西哥湾，最轻的为-305‰在俄罗斯贝加尔湖盆地（见图 6）。

## 4 结论

中国祁连山冻土带天然气水合物分布在中侏罗统江仓组，主要为油型气，是自生自储型，δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub> 值为-52.7‰~-35.8‰，δ<sup>13</sup>C<sub>2</sub> 值为-42.3‰~-29.4‰；还发现了少量煤成气，气源岩可能主要为江仓组底部、木里组及杂勒得寺组含煤地层，δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub> 值为-35.7‰~-31.3‰，δ<sup>13</sup>C<sub>2</sub> 值为-27.5‰~-25.7‰。中国南海北部珠江口盆地和台西南盆地陆坡发现天然气水合物气主要为生物成因气，δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub> 值为-74.3‰~-56.7‰，δD<sub>1</sub> 值为-226‰~-180‰，为 CO<sub>2</sub> 还原型生物气；同时还发现热成因气，δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub> 值为-54.1‰~-46.2‰。

综合了国内外 20 个地区（盆地）相关天然气水合物气地球化学资料，得出世界范围内天然气水合物气热解气中既有油型气也有煤成气，以油型气为主，在中国祁连山和加拿大温哥华岛附近识别出了少量煤成气，煤成气 δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub> 值重即大于等于-45‰，δ<sup>13</sup>C<sub>2</sub> 值大于-28‰。油型气 δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub> 值为-53‰~-35‰，δ<sup>13</sup>C<sub>2</sub> 值小于-28.5‰。世界天然气水合物气主要是生物成因气，并以 CO<sub>2</sub> 还原型生物气占绝大部分，仅在俄罗斯贝加尔湖盆地发现乙酸发酵型生物气。CO<sub>2</sub> 还原型生物气 δD<sub>1</sub> 值重即大于等于-226‰，乙酸发酵型生物气 δD<sub>1</sub> 值轻即小于-294‰。世界天然气水合物的生物气 δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub> 值最重的为-56.7‰，最轻的为-95.5‰，其中-75‰~-60‰是出现高频段。世界天然气水合物气 δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub> 值最重为-31.3‰，最轻的为-95.5‰。世界天然气水合物气 δD<sub>1</sub> 值最重的为-115‰，最轻的为-305‰。

### 参考文献：

- [1] HAMMERSCHMIDT E G. Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines[J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1934, 26: 851-855.
- [2] MAKOGON Y F, TREBIN F A, TROFIMUK A A, et al. Detection of a pool of natural gas in a solid (hydrate gas) state[J]. Doklady Academy of Sciences U.S.S.R.: Earth Science Section, 1972, 196: 197-200.

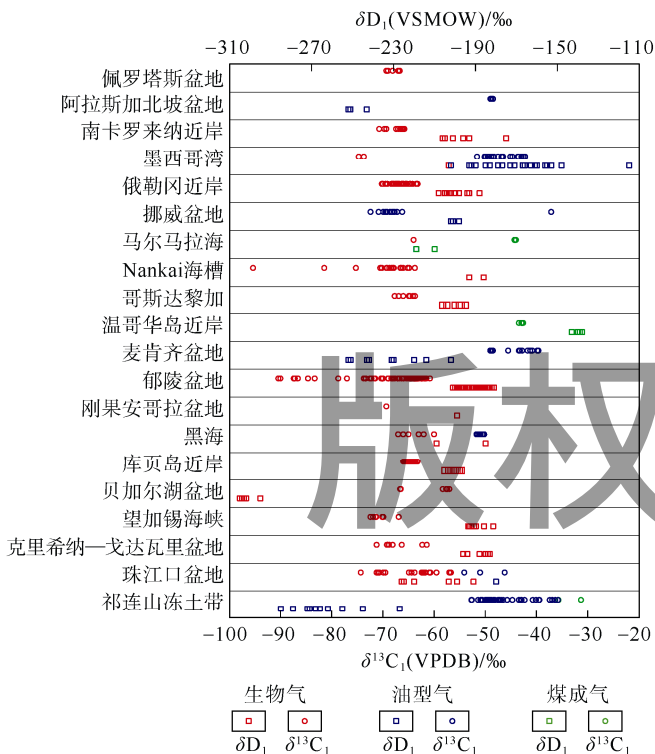


图 6 世界天然气水合物气 δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub> 值和 δD<sub>1</sub> 值展布图



- [3] TROFIMUK A A, CHERSKY N V, TSARYOV V P. The role of continental glaciation and hydrate formation on petroleum occurrence[C]//MEYER R F. The future supply of nature-made petroleum and gas. New York: Pergamon Press, 1977: 919-926.
- [4] 史斗, 郑军卫. 世界天然气水合物研究开发现状和前景[J]. 地球科学进展, 1999, 14(4): 330-339.
- SHI Dou, ZHENG Junwei. The status and prospects of research and exploitation of natural gas hydrate in the world[J]. *Advance in Earth Sciences*, 1999, 14(4): 330-339.
- [5] 肖钢, 白玉湖. 天然气水合物: 能燃烧的冰[M]. 武昌: 武汉大学出版社, 2012: 173-176.
- XIAO Gang, BAI Yuhu. *Natural gas hydrates: Flammable ice*[M]. Wuchang: Wuhan University Press, 2012: 173-176.
- [6] STOLL R D, EWING J, BRYAN G M. Anomalous wave velocities in sediments containing gas hydrates[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1971, 76(8): 2090-2094.
- [7] BILY C, DICK J W L. Naturally occurring gas hydrates in the Mackenzie Delta, N.W.T[J]. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 1974, 22(3): 340-352.
- [8] KVENVOLDEN K A. Methane hydrate: A major reservoir of carbon in the shallow geosphere?[J]. *Chemical Geology*, 1988, 71(1): 41-51.
- [9] KVENVOLDEN K A. Potential effects of gas hydrate on human welfare[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1999, 96(7): 3420-3426.
- [10] COLLETT T S. Natural gas hydrates of the Prudhoe Bay and Kuparuk River area, North Slope, Alaska[J]. *AAPG Bulletin*, 1993, 77(5): 793-812.
- [11] DALLIMORE S R, COLLETT T S. Intrapermafrost gas hydrates from a deep core hole in the Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada[J]. *Geology*, 1995, 23(6): 527.
- [12] COLLETT T S, JOHNSON A T, KNAPP C C, et al. Natural gas hydrates: Energy resource potential and associated geologic hazards[M]. Tulsa: AAPG, 2009: 146-219.
- [13] 叶乐峰. 我国南海可燃冰试开采 60 天圆满成功[N]. 光明日报, 2017-07-10(8).
- YE Lefeng. Trial mining of natural gas hydrates achieves a complete success[N]. *Guangming Daily*, 2017-07-10(8).
- [14] 金庆焕, 张光学, 杨木壮, 等. 天然气水合物资源概论[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 4-6.
- JIN Qinghuan, ZHANG Guangxue, YANG Muzhuang, et al. *Introduction to natural gas hydrates resources*[M]. Beijing: Science Press, 2006: 4-6.
- [15] MATVEEVA T, SOLOVIEV V, WALLMANN K, et al. Geochemistry of gas hydrate accumulation offshore NE Sakhalin Island (the Sea of Okhotsk): Results from the KOMEX-2002 cruise[J]. *Geo-Marine Letters*, 2003, 23(3/4): 278-288.
- [16] COLLETT T S, AGENA W F, LEE M W, et al. Assessment of gas hydrate resources on the North Slope, Alaska, 2008[EB/OL]. (2016-11-29)[2017-10-10]. <http://energy.usgs.gov/fs/2008/30731>.
- [17] DALLIMORE S R, COLLETT T S. Scientific results from the Mallik 2002 gas hydrate production research well program, Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada[J]. *Bulletin of the Geological Survey of Canada*, 2002, 585: 957.
- [18] 邹才能, 陶士振, 侯连华, 等. 非常规油气地质[M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 2013: 327-330.
- ZOU Caineng, TAO Shizhen, HOU Lianhua, et al. *Unconventional oil and gas geology*[M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 2013: 327-330.
- [19] 张光学, 陈芳, 沙志彬, 等. 南海东北部天然气水合物成藏演化地质过程[J]. 地学前缘, 2017, 24(4): 15-23.
- ZHANG Guangxue, CHEN Fang, SHA Zhibin, et al. The geological evolution process of natural gas hydrate reservoirs in the northeastern South China Sea[J]. *Earth Science Frontiers*, 2017, 24(4): 15-23.
- [20] 黄霞, 刘晖, 张家政, 等. 祁连山冻土区天然气水合物烃类气体成因及其意义[J]. 地质科学, 2016, 51(3): 934-945.
- HUANG Xia, LIU Hui, ZHANG Jiazheng, et al. Genetic-type and its significance of hydrocarbon gases from permafrost-associated gas hydrate in Qilian Mountain[J]. *Chinese Journal of Geology*, 2016, 51(3): 934-945.
- [21] 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.
- [22] 黄霞, 祝有海, 王平康, 等. 祁连山冻土区天然气水合物烃类气体组分的特征和成因[J]. 地质通报, 2011, 30(12): 1851-1856.
- HUANG Xia, ZHU Youhai, WANG Pingkang, et al. Hydrocarbon gas composition and origin of core gas from the gas hydrate reservoir in Qilian Mountain permafrost[J]. *Geological Bulletin of China*, 2011, 30(12): 1851-1856.
- [23] CHEN B, XU J B, LU Z Q, et al. Hydrocarbon source for oil and gas indication associated with gas hydrate and its significance in the Qilian Mountain permafrost, Qinghai, Northwest China[J/OL]. *Marine and Petroleum Geology*, 2017, In press [2017-10-10]. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2017.02.019>.
- [24] FU X G, WANG J, TAN F W, et al. Gas hydrate formation and accumulation potential in the Qiangtang Basin, northern Tibet, China[J]. *Energy Conversion and Management*, 2013, 73(5): 186-194.
- [25] ZHAO X M, DENG J, LI J P, et al. Gas hydrate formation and its accumulation potential in Mohe permafrost, China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2012, 35(1): 166-175.
- [26] 周幼吾, 郭东信, 邱国庆, 等. 中国冻土[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- ZHOU Youwu, GUO Dongxin, QIU Guoqing, et al. *Frozen soil in China*[M]. Beijing: Science Press, 2000.
- [27] 祝有海, 刘亚玲, 张永勤. 祁连山多年冻土区天然气水合物的形成条件[J]. 地质通报, 2006, 25(1/2): 58-63.
- ZHU Youhai, LIU Yaling, ZHANG Yongqin. Formation conditions of gas hydrates in permafrost of the Qilian Mountains, Northwest

- China[J]. Geological Bulletin of China, 2006, 25(1/2): 58-63.
- [28] 谭富荣, 刘世明, 崔伟雄, 等. 木里煤田聚乎更矿区天然气水合物气源探讨[J]. 地质学报, 2017, 91(5): 1158-1167.  
TAN Furong, LIU Shiming, CUI Weixiong, et al. Origin of gas hydrate in the Juhugeng mining area of Muli coalfield[J]. Acta Geologica Sinica, 2017, 91(5): 1158-1167.
- [29] 刘昌岭, 贺行良, 孟庆国, 等. 祁连山冻土区天然气水合物分解气碳氢同位素组成特征[J]. 岩矿测试, 2012, 31(3): 489-494.  
LIU Changling, HE Xingliang, MENG Qingguo, et al. Carbon and hydrogen isotopic compositions characteristics of the released gas from natural gas hydrates in the Qilian Mountain Permafrost[J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(3): 489-494.
- [30] LIU C L, MENG Q G, HE X L, et al. Comparison of the characteristics for natural gas hydrate recovered from marine and terrestrial areas in China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2015, 152: 67-74.
- [31] 杨胜雄, 沙志彬. “南海天然气水合物研究进展”专辑特别主编致读者[J]. 地学前缘, 2017, 24(4): 扉页.  
YANG Shengxiong, SHA Zhibin. “Research advancement of natural gas hydrate in South China Sea” album: The chief editor to readers [J]. Earth Science Frontiers, 2017, 24(4): The title page.
- [32] 杨胜雄, 梁金强, 陆敬安, 等. 南海北部神狐海域天然气水合物成藏特征及主控因素新认识[J]. 地学前缘, 2017, 24(4): 1-14.  
YANG Shengxiong, LIANG Jinqiang, LU Jingan, et al. New understandings on the characteristics and controlling factors of gas hydrate reservoirs in the Shenhu area on the northern slope of the South China Sea[J]. Earth Science Frontiers, 2017, 24(4): 1-14.
- [33] 吴庐山, 杨胜雄, 梁金强, 等. 南海北部神狐海域沉积物中烃类气体的地球化学特征[J]. 海洋地质前沿, 2011(6): 1-10.  
WU Lushan, YANG Shengxiong, LIANG Jinqiang, et al. Geochemical characteristics of hydrocarbon gases in sediments in Shenhu area, the northern South China Sea[J]. Marine Geology Frontiers, 2011(6): 1-10.
- [34] 付少英, 陆敬安. 神狐海域天然气水合物的特征及其气源[J]. 海洋地质动态, 2010, 26(9): 6-10.  
FU Shaoying, LU Jing'an. The characteristics and origin of gas hydrate in Shenhu area, South China Sea[J]. Marine Geology Letter, 2010, 26(9): 6-10.
- [35] LIU C L, MENG Q G, HE X L, et al. Characterization of natural gas hydrate recovered from Pearl River Mouth basin in South China Sea[J]. Marine and Petroleum Geology, 2015, 61(61): 14-21.
- [36] 刘昌岭, 孟庆国, 李承峰, 等. 南海北部陆坡天然气水合物及其赋存沉积物特征[J]. 地学前缘, 2017, 24(4): 41-50.  
LIU Changling, MENG Qingguo, LI Chengfeng, et al. Characterization of natural gas hydrate and its deposits recovered from the northern slope of the South China Sea[J]. Earth Science Frontiers, 2017, 24(4): 41-50.
- [37] 梁劲, 王静丽, 陆敬安, 等. 台西南盆地含天然气水合物沉积层测井响应规律特征及其地质意义[J]. 地学前缘, 2017, 24(4): 32-40.  
LIANG Jin, WANG Jingli, LU Jing'an, et al. The characteristics of logging response of the gas hydrate formation in Taixinan Basin and its geological significance[J]. Earth Science Frontiers, 2017, 24(4): 32-40.
- [38] 戴金星, 裴锡古, 戚厚发. 中国天然气地质学: 卷一[M]. 北京: 石油工业出版社, 1992: 5-92.  
DAI Jinxing, PEI Xigu, QI Houfa. Natural gas geology in China: Vol.1[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1992: 5-92.
- [39] DAI J X. Identification of various alkane gases[J]. Science in China(Series B), 1992, 35(10): 1246-1257.
- [40] 戴金星. 天然气碳氢同位素特征和各类天然气鉴别[J]. 天然气地球科学, 1993(2/3): 1-40.  
DAI Jinxing. Characteristics of carbon and hydrogen isotopes of natural gas and its identification[J]. Natural Gas Geoscience, 1993(2/3): 1-40.
- [41] 戴金星, 倪云燕, 黄土鹏, 等. 煤成气研究对中国天然气工业发展的重要意义[J]. 天然气地球科学, 2014, 25(1): 1-22.  
DAI Jinxing, NI Yunyan, HUANG Shipeng, et al. Significant function of coal-derived gas study for natural gas industry development in China[J]. Natural Gas Geoscience, 2014, 25(1): 1-22.
- [42] 徐永昌, 沈平, 刘文汇, 等. 天然气成因理论及应用[M]. 北京: 科学出版社, 1994: 334-375.  
XU Yongchang, SHEN Ping, LIU Wenhui, et al. Genesis theory of natural gas and its application[M]. Beijing: Science Press, 1994: 334-375.
- [43] 徐永昌, 沈平. 中原, 华北油气区《煤型气》地化特征初探[J]. 沉积学报, 1985, 3(2): 37-46.  
XU Yongchang, SHEN Ping. A preliminary study on geochemical characteristics of coal-type gas in Zhongyuan-Huabei oil-gas area[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1985, 3(2): 37-46.
- [44] 刘文汇, 徐永昌. 天然气成因类型及判别标志[J]. 沉积学报, 1996, 14(1): 110-116.  
LIU Wenhui, XU Yongchang. Genetic indicators for natural gases[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1996, 14(1): 110-116.
- [45] 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: 150-171.  
LIU Wenhui, CHEN Mengjin, GUAN Ping, et al. Genesis and formation of natural gas: Ternary geochemistry trace system and practice[M]. Beijing: Science Press, 2009: 150-171.
- [46] 傅家谟, 刘德汉, 盛国英. 煤成烃地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1990: 86-88, 103-113, 287-304.  
FU Jiamo, LIU Dehan, SHENG Guoying. Geochemistry of coal-generated hydrocarbons[M]. Beijing: Science Press, 1990: 86-88, 103-113, 287-304.
- [47] 彭平安, 邹艳荣, 傅家谟. 煤成气生成动力学研究进展[J]. 石油勘探与开发, 2009, 36(3): 297-306.  
PENG Ping'an, ZOU Yanrong, FU Jiamo. Progress in generation kinetics studies of coal-derived gases[J]. Petroleum Exploration and Development, 2009, 36(3): 297-306.
- [48] 王庭斌. 中国含煤-含气(油)盆地[M]. 北京: 地质出版社, 2014:

- 77-90.  
WANG Tingbin. Coal- and gas-(oil-) bearing basins in China[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2014: 77-90.
- [49] 王廷栋, 蔡开平. 生物标志物在凝析气藏天然气运移和气源对比中的应用[J]. 石油学报, 1990, 11(1): 25-31.  
WANG Tingdong, CAI Kaiping. The application of biomarkers in the study of natural gas migration and gas reservoir-source rock correlation[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 1990, 11(1): 25-31.
- [50] 刘全有, 金之钧, 张殿伟, 等. 塔里木盆地天然气地球化学特征与成因类型研究[J]. 天然气地球科学, 2008, 19(2): 234-237.  
LIU Quanyou, JIN Zhijun, ZHANG Dianwei, et al. Geochemical characteristics and genesis of natural gas in Tarim Basin[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2008, 19(2): 234-237.
- [51] 王世谦. 四川盆地侏罗系—震旦系天然气的地球化学特征[J]. 天然气工业, 1994, 14(6): 1-5.  
WANG Shiqian. Geochemical characteristics of Jurassic-Sinian gas in Sichuan Basin[J]. *Natural Gas Industry*, 1994, 14(6): 1-5.
- [52] 李剑, 李志生, 王晓波, 等. 多元天然气成因判识新指标及图版[J]. 石油勘探与开发, 2017, 44(4): 503-512.  
LI Jian, LI Zhisheng, WANG Xiaobo, et al. New indexes and charts for genesis identification of multiple natural gases[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2017, 44(4): 503-512.
- [53] WHITICAR M J. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane[J]. *Chemical Geology*, 1999, 161(1/2/3): 291-314.
- [54] BOURRY C, CHAZALLON B, CHARLOU J L, et al. Free gas and gas hydrates from the Sea of Marmara, Turkey: Chemical and structural characterization[J]. *Chemical Geology*, 2009, 264(1/2/3/4): 197-206.
- [55] KIDA M, HACHIKUBO A, SAKAGAMI H, et al. Natural gas hydrates with locally different cage occupancies and hydration numbers in Lake Baikal[J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2013, 10(5): 3093-3107.
- [56] POHLMAN J W, CANUEL E A, CHAPMAN N, et al. The origin of thermogenic gas hydrates inferred from isotopic ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  and D/H) and molecular composition of hydrate and vent gas[J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36(5): 703-716.
- [57] HACHIKUBO A, KRYLOV A, SAKAGAMI H, et al. Isotopic composition of gas hydrates in subsurface sediments from offshore Sakhalin Island, Sea of Okhotsk[J]. *Geo-Marine Letters*, 2010, 30(3): 313-319.
- [58] PAPE T, BAHR A, RETHMEYER J, et al. Molecular and isotopic partitioning of low-molecular-weight hydrocarbons during migration and gas hydrate precipitation in deposits of a high-flux seepage site[J]. *Chemical Geology*, 2010, 269(3/4): 350-363.
- [59] LORENSON T D, WHITICAR M J, WASEDA A, et al. Gas composition and isotopic geochemistry of cuttings, core and gas hydrate from the JAPEX/JNOC/GSC Mallik 2L-38 gas hydrate research well[C]//Scientific results from JAPEX/JNOC/GSC Mallik 2L-38 gas hydrate research well, Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada. Ottawa: Geological Survey of Canada, 1999: 143-164.
- [60] UCHIDA T, MATSUMOTO R, WASEDA A, et al. Summary of physicochemical properties of natural gas hydrate and associated gas-hydrate-bearing sediments, JAPEX/JNOC/GSC Mallik 2L-38 gas hydrate research well, by the Japanese research consortium[J]. *Bulletin of the Geological Survey of Canada*, 1999, 544: 205-228.
- [61] VAULAR E N, BARTH T, HAFLIDASON H. The geochemical characteristics of the hydrate-bound gases from the Nyegga pockmark field, Norwegian Sea[J]. *Organic Geochemistry*, 2010, 41(5): 437-444.
- [62] SASSEN R, LOSH S L, CATHLES L, et al. Massive vein-filling gas hydrate: Relation to ongoing gas migration from the deep subsurface of the Gulf of Mexico[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2001, 18(5): 551-560.
- [63] SASSEN R, SWEET S T, MILKOV A V, et al. Thermogenic vent gas and gas hydrate in the Gulf of Mexico slope: Is gas hydrate decomposition significant? [J]. *Geology*, 2001, 29: 107-110.
- [64] SASSEN R, ROBERTS H H, CARNEY R, et al. Free hydrocarbon gas, gas hydrate, and authigenic minerals in chemosynthetic communities of the northern Gulf of Mexico continental slope: Relation to microbial processes[J]. *Chemical Geology*, 2004, 205(3/4): 195-217.
- [65] MACDONALD I R, BOHRMANN G, ESCOBAR E, et al. Asphalt volcanism and chemosynthetic life, Campeche Knolls, Gulf of Mexico[J]. *Science*, 2004, 304: 999-1002.
- [66] MILKOV A V. Molecular and stable isotope compositions of natural gas hydrates: A revised global dataset and basic interpretations in the context of geological settings[J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36(5): 681-702.
- [67] STERN L A, LORENSON T D, PINKSTON J C. Gas hydrate characterization and grain-scale imaging of recovered cores from the Mount Elbert gas hydrate stratigraphic test well, Alaska North Slope [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2011, 28(2): 394-403.
- [68] SASSEN R, CURIALE J A. Microbial methane and ethane from gas hydrate nodules of the Makassar Strait, Indonesia[J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(8): 977-980.
- [69] CHOI J Y, KIM J H, TORRES M E, et al. Gas origin and migration in the Ulleung Basin, East Sea: Results from the Second Ulleung Basin Gas Hydrate Drilling Expedition (UBGH2)[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2013, 47(47): 113-124.
- [70] STERN L A, LORENSON T D. Grain-scale imaging and compositional characterization of cryo-preserved India NGHP 01 gas-hydrate-bearing cores[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2014, 58: 206-222.
- [71] WASEDA A, UCHIDA T. Origin of methane in natural gas hydrates from Mackenzie Delta and Nankai Trough[R]//Yokohama, Japan: Fourth International Conference on Gas Hydrates, 2002.
- [72] 唐世琪, 卢振权, 饶竹, 等. 祁连山冻土区天然气水合物岩心顶空气组分与同位素的指示意义: 以 DK-9 孔为例[J]. 地质通报,

- 2015, 34(5): 961-971.
- TANG Shiqi, LU Zhenquan, RAO Zhu, et al. The indicative significance of gas composition and isotopes of headspace gases from the gas hydrate drilling core in the Qilian Mountain permafrost: A case study of well DK-9[J]. *Geological Bulletin of China*, 2015, 34(5): 961-971.
- [73] 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 and Exploration*, 2009, 37(6): 26-30.
- [74] WANG T. Gas hydrate resource potential and its exploration and development prospect of the Muli coalfield in the northeast Tibetan plateau[J]. *Energy Exploration and Exploitation*, 2010, 28(3): 147-158.
- [75] 曹代勇, 刘天绩, 王丹, 等. 青海木里地区天然气水合物形成条件分析[J]. *中国煤炭地质*, 2009, 21(9): 3-6.
- CAO Daiyong, LIU Tianji, WANG Dan, et al. Analysis of formation conditions of natural gas hydrate in Muli coalfield, Qinghai Province[J]. *Coal Geology of China*, 2009, 21(9): 3-6.
- [76] 曹代勇, 王丹, 李靖, 等. 青海祁连山冻土区木里煤田天然气水合物气源分析[J]. *煤炭学报*, 2012, 37(8): 1364-1368.
- CAO Daiyong, WANG Dan, LI Jing, et al. Gas source analysis of natural gas hydrate of Muli coalfield in Qilian Mountain permafrost, Qinghai Province, China[J]. *Journal of China Coal Society*, 2012, 37(8): 1364-1368.
- [77] DAI J X, XIA X Y, QIN S F, et al. Origins of partially reversed alkane  $\delta^{13}\text{C}$  values for biogenic gases in China[J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35(4): 405-411.
- [78] DAI J X, NI Y Y, HUANG S P, et al. Secondary origin of negative carbon isotopic series in natural gas[J]. *Journal of Natural Gas Geoscience*, 2016, 1(1): 1-7.
- [79] 戴金星. 天然气中烷烃气碳同位素研究的意义[J]. *天然气工业*, 2011, 31(12): 1-6.
- DAI Jinxing. Significance of the study on carbon isotopes of alkane gases[J]. *Natural Gas Industry*, 2011, 31(12): 1-6.
- [80] DAI J X, ZOU C N, LI J, et al. Carbon isotopes of Middle-Lower Jurassic coal-derived alkane gases from the major basins of northwestern China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2009, 80(2): 124-134.
- [81] HU Anping, LI Jian, ZHANG Wenzheng, et al. Geochemical characteristics and genetic types of natural gas from Upper Paleozoic, Lower Paleozoic and Mesozoic reservoirs in the Ordos Basin, China[J]. *SCIENCE CHINA Earth Sciences*, 2008, 51(s1): 183-194.
- [82] 贺行良, 王江涛, 刘昌岭, 等. 天然气水合物客体分子与同位素组成特征及其地球化学应用[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2012, 32(3): 163-174.
- HE Xingliang, WANG Jiangtao, LIU Changling, et al. Guest molecular and isotopic compositions of natural gas hydrates and its geochemical applications[J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2012, 32(3): 163-174.
- [83] WASEDA A, UCHIDA T. The geochemical context of gas hydrate in the eastern Nankai Trough[J]. *Resource Geology*, 2004, 54(1): 69-78.
- [84] MILLER D J, KETZER J M, VIANA A R, et al. Natural gas hydrates in the Rio Grande Cone (Brazil): A new province in the western South Atlantic[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 67: 187-196.
- [85] BLINOVA V N, IVANOV M K, BOHRMANN G. Hydrocarbon gases in deposits from mud volcanoes in the Sorokin Trough, north-eastern Black Sea[J]. *Geo-Marine Letters*, 2003, 23(3): 250-257.
- [86] STADNITSKAIA A, IVANOV M K, POLUDETAKINA E N, et al. Sources of hydrocarbon gases in mud volcanoes from the Sorokin Trough, NE Black Sea, based on molecular and carbon isotopic compositions[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2008, 25(10): 1040-1057.
- [87] CHARLOU J L, DONVAL J P, FOUQUET Y, et al. Physical and chemical characterization of gas hydrates and associated methane plumes in the Congo-Angola Basin[J]. *Chemical Geology*, 2004, 205(3): 405-425.
- 第一作者简介: 戴金星 (1935-), 男, 浙江温州人, 中国科学院院士, 中国石油勘探开发研究院教授级高级工程师, 主要从事天然气地质与地球化学方面的研究工作。地址: 北京市海淀区学院路 20 号, 中国石油勘探开发研究院, 邮政编码: 100083。E-mail: djx@petrochina.com.cn
- 收稿日期: 2017-10-12 修回日期: 2017-10-18
- (编辑 张朝军)

版权所有