

文章编号：1000-0747(2025)04-0000-13 DOI: 10.11698/PED.20240100

中国无机成因气同位素分馏与成因鉴别

倪云燕¹, 龚德瑜², 杨春², 姚立邈², 张烨³, 蒙春³,
张津川¹, 王力¹, 王圆¹, 董国梁¹(1. 中国石油大学(北京), 北京 102249; 2. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083; 3. 自然资源部
页岩气资源勘查重点实验室(重庆地质矿产研究院), 重庆 401120)基金项目：中石油十四五前瞻性基础性课题(2021DJ0502); 自然资源部页岩气资源勘查重点实验室(重庆地质矿产研究院)
开放课题(KLSGE-2023)

摘要：在国内外天然气地球化学数据分析的基础上，通过比较温泉热液系统和沉积盆地(包括松辽、渤海湾、三水、四川、鄂尔多斯、塔里木、莺琼等)中无机成因和有机成因天然气的地球化学组成，系统梳理无机成因气在组分与碳、氢、氦同位素组成方面的识别标志。研究表明：①在温泉气体中，无机成因烷烃气含量极低，甲烷通常小于1%，C₂₊重烃气几乎缺失，气体主要以CO₂为主，部分样品中N₂占优势；②无机成因烷烃气表现出一系列典型的同位素组成特征，包括甲烷碳同位素偏重($\delta^{13}\text{C}_1$ 通常大于-25‰)、负碳同位素系列($\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3 > \delta^{13}\text{C}_4$)、氦同位素富集(R/R_a 值大于0.5、CH₄/³He值普遍小于10¹⁰)。③无机成因烷烃气的氢同位素组成分布形式多样，可呈现正序排列($\delta\text{D}_1 < \delta\text{D}_2 < \delta\text{D}_3$)、反序排列($\delta\text{D}_1 > \delta\text{D}_2 > \delta\text{D}_3$)或“V”型分布($\delta\text{D}_1 > \delta\text{D}_2 < \delta\text{D}_3$)，其中甲烷的氢同位素组成变化幅度较小(约9‰)，可能受到与同生水氢交换作用的影响。④判别气体成因方面，CH₄/³He- R/R_a 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ - R/R_a 图版相较于CO₂/³He- R/R_a 图版具有更强的判别能力。上述地质新认识为天然气成因类型识别及无机气的进一步研究提供了理论线索和判别图版支持。

关键词：无机成因气；碳同位素；氢同位素；氦同位素；同位素分馏；温泉热液；沉积盆地

中图分类号：TE122 文献标识码：A

Isotopic fractionation and genetic identification of abiogenic gases in China

NI Yunyan¹, GONG Deyu², YANG Chun², YAO Limiao², ZHANG Ye³, MENG Chun³,
ZHANG Jinchuan¹, WANG Li¹, WANG Yuan¹, DONG Guoliang¹

(1. China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China; 2. PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Beijing 100083, China; 3. Key Laboratory of Shale Gas Exploration, Ministry of Natural Resources (Chongqing Institute of Geology and Mineral Resources), Chongqing 401120, China)

Abstract: Based on previously published data from natural gas samples across spring water systems and sedimentary basins (e.g. Songliao, Bohai Bay, Sanshui, Sichuan, Ordos, Tarim, and Yingqiong), this paper systematically compares the geochemical and isotopic characteristics of abiogenic versus biogenic gases. Emphasis is placed on the diagnostic signatures of abiogenic alkane gases in terms of gas composition, and carbon, hydrogen and helium isotopes. The main findings are as follows. (1) In hydrothermal spring systems, abiogenic alkane gases are extremely scarce. Methane concentrations are typically less than 1%, with almost no detectable C₂₊ hydrocarbons. The gas is dominantly composed of CO₂, while N₂ is the major component in a few samples. (2) Abiogenic alkane gases display distinct isotopic signatures, including enriched methane carbon isotopes ($\delta^{13}\text{C}_1 > -25\text{‰}$ generally), complete carbon isotopic reversal ($\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3 > \delta^{13}\text{C}_4$), and enriched helium isotope ($R/R_a > 0.5$, CH₄/³He < 10¹⁰ generally). (3) The hydrogen isotopic composition of abiogenic alkane gases may be characterized by a positive sequence ($\delta\text{D}_1 < \delta\text{D}_2 < \delta\text{D}_3$), or a complete reversal ($\delta\text{D}_1 > \delta\text{D}_2 > \delta\text{D}_3$), or a V-shaped distribution ($\delta\text{D}_1 > \delta\text{D}_2 < \delta\text{D}_3$). The hydrogen isotopic compositions of methane generally show limited variation (about 9‰), possibly due to isotopic exchange with formation water. (4) In identifying gas origin, CH₄/³He- R/R_a and $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ - R/R_a charts are more effective than CO₂/³He- R/R_a chart. These new geological insights provide theoretical clues and diagnostic charts for genetic identification of natural gas and further research on abiogenic gases.

Key words: abiogenic gas; carbon isotope; hydrogen isotope; helium isotope; isotopic fractionation; hot spring hydrothermal fluid; sedimentary basin

引用：倪云燕, 龚德瑜, 杨春, 等. 中国无机成因气同位素分馏与成因鉴别[J]. 石油勘探与开发, 2025, 52(4): 1-13.

NI Yunyan, GONG Deyu, YANG Chun, et al. Isotopic fractionation and genetic identification of abiogenic gases in China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2025, 52(4): 1-13.

0 引言

油气成因理论在油气勘探生产实践中有着重要的指导意义,分为有机成因和无机成因。生产实践证明,油气主要是通过有机质的微生物降解(生物成因)^[1]和/或有机质的热降解/热裂解(热成因)^[2-3]等有机成因形成的。通常来讲,无机成因天然气主要指无机成因烷烃气和二氧化碳气体,其形成过程则与生物作用无关,为无机化学作用的产物。近年来,在洋中脊热液流体、超基性岩地区、加拿大前寒武系地盾、地幔和火成岩流体包裹体、温泉地热体系中发现了越来越多的无机成因气苗^[4-13]。在中国松辽盆地甚至发现了具有商业价值的无机成因烷烃气气藏^[9, 11, 14-20]。无机成因天然气不仅可以通过幔源或者火山和地热区的高温岩浆作用产生,也可以通过大陆环境(甚至是浅层)下的低温(100℃)气-水-岩反应产生,其成因来源大致可分为两大类,包括岩浆过程和气-水-岩反应^[21]。

天然气由于组成简单,其成因来源与鉴别主要依靠组分与同位素组成。其中同位素指标,主要包括碳、氢、氦等同位素组成。随着气体地球化学和同位素地球化学的发展以及相关仪器的研发与应用,中外学者针对无机成因烷烃气开展了大量工作。无机成因烷烃气研究的一项重要内容是,无机成因烷烃气的地球化学特征以及如何进行鉴别? Jenden^[22]认为油气田中幔源烃类具有3个特征:①甲烷(CH_4)碳同位素组成偏重,即 $\delta^{13}\text{C}_1$ 大于-25‰;②甲烷及其同系物具有负碳同位素系列,即甲烷、乙烷、丙烷和丁烷的碳同位素值随分子中碳数递增而变轻($\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3 > \delta^{13}\text{C}_4$);③幔源氮含量高,即 R/R_a 值大于0.1。Dai等^[23]在此基础上,基于中国大量天然气地球化学数据以及无机成因烷烃气地球化学特征,提出无机成因烷烃气具有4个特征:①无机成因甲烷碳同位素组成偏重,一般大于-30‰,有机成因甲烷碳同位素组成相对偏轻,一般小于-30‰;②无机成因烷烃气甲烷及其同系物一般具有负碳同位素系列($\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3 > \delta^{13}\text{C}_4$)且 $\delta^{13}\text{C}_1$ 一般大于-30‰;③幔源氮含量较高(R/R_a 值大于0.5)且 $\delta^{13}\text{C}_1$ 大于 $\delta^{13}\text{C}_2$;④无机成因烷烃气一般 $\text{CH}_4/{}^3\text{He} \leq 10^6$,有机成因烷烃气一般 $\text{CH}_4/{}^3\text{He} \geq 10^{11}$ 。Etiope等^[21]指出无机成因甲烷既可能富 ^{13}C 和D(氘)($\delta^{13}\text{C}_1 > -20\text{‰}$ 、 $\delta\text{D} > -200\text{‰}$),也可能贫 ^{13}C 和D($-30\text{‰} > \delta^{13}\text{C}_1 > -47\text{‰}$ 、 $\delta\text{D} < -200\text{‰}$),认为这与碳来源

(幔源与壳源)、 CO_2 和 CH_4 之间的碳同位素分馏有关。

目前国内对于温泉热液气体的无机成因判识相对较一致,但对于松辽盆地深层烷烃气的成因,存在很大的争论,主要观点包括高一过成熟煤成气^[24]、无机成因烷烃气为主^[9, 11, 17-19, 25]、无机成因气与有机成因气的混合^[14, 16]以及煤成气为主并混有同层油型气^[26]。近年来,有研究发现,无机合成的甲烷碳同位素组成可能非常贫 ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}_1$ 为-57‰)^[27],甚至甲烷及其同系物之间出现碳同位素组成的正序排列($\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$)^[28],相反,褐煤的高温(500, 600, 700℃)、高压(1, 2, 3 GPa)热解实验也能出现甲烷及其同系物之间碳同位素组成的反序排列(负碳同位素系列,即 $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3 > \delta^{13}\text{C}_4$)^[29]。这使得无机成因天然气与有机成因天然气之间的鉴别变得很困难,需要更加深入研究无机成因天然气同位素分馏特征。因此,本文将在前人的研究基础上,综合分析中国不同类型烷烃气地球化学特征,以期深入分析无机成因烷烃气的同位素分馏特征,为无机成因烷烃气的成因来源与鉴别研究提供线索。

1 数据来源

本文的分析数据主要包括无机成因烷烃气和有机成因烷烃气数据,其中无机成因烷烃气主要包括已经证实为无机成因的热液温泉气体数据^[12-13, 30-33],松辽盆地深层烷烃气的数据库除了本文的分析数据(见表1)外,其余引自文献^[9, 11, 14-18, 20, 23, 25, 34-39]。其中松辽盆地长岭气田属于中国石油天然气股份有限公司(简称中国石油)矿权区,松辽盆地松南气田属于中国石油化工股份有限公司(简称中国石化)矿权区,实为一个气田。有机成因烷烃气的数据库主要参考了国内鄂尔多斯盆地、四川盆地、塔里木盆地、吐哈盆地、莺琼盆地、三水盆地和苏北盆地等天然气数据^[23, 40-66]。国外无机成因烷烃气数据库主要采用了大西洋中脊兰蒂斯地块附近的Lost City(海底热液区)、希腊Milos火山岛和21°N东太平洋海岭(EPR)(火山热液系统)、菲律宾Zambales蛇绿岩(蛇纹岩化超基性岩)、格陵兰Ilímaussaq火成岩(火成岩包裹体)、加拿大Kidd Creek矿(结晶火成岩基底)等相关气样数据^[4-6, 67-69],其无机成因特征相对比较明确。

表 1 松辽盆地徐深气田和昌德气田深层天然气地球化学数据表

气田	井号	地层	深度/m	天然气组分/%							$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$					$\delta\text{D}/\text{‰}$			R/Ra
				CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	CO ₂	N ₂	He	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	
徐深	徐深 1-201	K ₁ yc	3 530.0~3 540.0	94.46	2.05	0.48	0.230	1.38	1.38	0.012	-27.4	-31.8	-33.7	-34.4	-6.8	-204	-213	-186	0.82
	徐深 14	K ₁ yc	3 787.5~3 808.5	92.95	3.03	0.61	0.440	0.67	2.09	0.067	-28.7	-33.8	-34.2	-34.3					
	徐深 1-4	K ₁ yc	3 328.0~3 358.0	94.56	2.13	0.36	0.070	1.53	1.30	0.011	-28.6	-32.2	-34.0	-35.1	-7.6	-202	-210	-182	1.15
	徐深 2	K ₁ yc	3 985.0~4 002.0	88.55	2.75	1.31	0.620	4.19	2.41	0.024	-27.2	-31.3	-32.6	-33.6					
	徐深 3	K ₁ yc	3 800.0~3 806.0	92.29	2.34	0.40	0.230	1.99	2.63	0.036	-22.7	-32.1			-6.9				
	徐深 4	K ₁ yc	3 873.0~3 881.0	94.63	2.23	0.48	0.130	0.33	2.14	0.026	-28.9	-29.2	-30.2	-30.9					
	徐深 401	K ₁ yc	4 182.0~4 190.0	92.48	1.7	0.40	0.090	3.41	1.91	0.021	-25.3	-33.2							
	徐深 6	K ₁ sh	3 629.0~3 637.0	95.77	2.39	0.49	0.110	0.28	0.86	0.008	-28.3	-33.2	-34.3	-34.5	-13.0	-204	-212	-179	1.04
	徐深 7	K ₁ yc	3 874.0~3 880.0	94.72	2.48	0.43	0.220	0.44	1.64	0.033	-27.2	-32.7	-33.3	-33.4					
	徐深 901	K ₁ yc	3 892.0~3 911.5	86.05	2.06	0.37	0.130	5.85	5.49	0.042	-22.4	-32.0	-32.8		-5.6				
昌德	芳深 701			93.71	3.11	0.38	0.140	1.49	1.12		-26.5	-29.9	-31.8	-31.1	-5.9	-204			
	芳深 9	K ₁ yc	3 602.0~3 673.6	8.337	0.171		0.002	90.79	0.62	0.014	-22.5	-30.3	-31.8	-33.2	-3.8				
	芳深 9	K ₁ yc	3 685.5~3 737.6	15.56	0.38	0.15	0.060	82.33	1.51	0.010	-27.5	-30.9	-31.9	-34.3	-6.2	-204			
	芳深 9-1	K ₁ yc	3 642.0~3 649.0	9.21	0.13	0.04	0.020	85.41	5.18	0.010	-25.8	-30.4	-31.0	-32.6	-6.9				1.30

2 无机成因气地球化学特征

2.1 无机成因天然气组分组成特征

无机成因天然气的化学组成变化较大，国内外不同地区也存在很大的差异。中国热液温泉中的无机成因气甲烷含量较低，一般小于 1%，几乎不含 C₂₊重烃气，主要以 CO₂ 为主，少数样品以 N₂ 为主，且 CO₂ 与 N₂ 之间具有此消彼长的关系（见图 1）。例如，云南省腾冲县大小滚锅温泉、珍珠泉、怀胎井温泉，长白山天池温泉，四川省拖坝镇温泉，江西横径地区温泉等温泉样品中 CO₂ 含量大部分都可达到 95% 以上，其中横径地区温泉样品 CO₂ 含量达到 99.84%^[33]，腾冲县珍珠泉样品中 CO₂ 含量也高达 99.92%^[12]。内蒙古克什

克腾旗热水镇温泉样品中 N₂ 含量高达 97.84%，云南省弥渡县石嘴温泉样品中 N₂ 含量也达到 87.58%^[12]。

温泉中无机成因气甲烷含量基本在 1% 以下，在图 1 中主要落在靠近 N₂ 和 CO₂ 端元的区域。松辽盆地气样以甲烷为主，CO₂ 含量变化幅度比较大，N₂ 含量基本上比较低。相反，苏北、莺琼、渤海湾、三水等盆地有机成因天然气样品 CO₂ 含量相对比较高，主要落在 CO₂ 和 CH₄ 的相关线上，苏北、三水和莺琼等盆地有部分样品 N₂ 含量相对比较高，塔里木、四川和鄂尔多斯等沉积盆地的有机成因天然气样品则主要以甲烷为主，含有一定量的 N₂，部分样品 N₂ 含量高达 50% 以上（见图 1）。

2.2 甲烷和二氧化碳同位素组成特征

无机成因甲烷碳同位素组成总体偏重，基本上大于-30‰。无机成因甲烷同位素下限值争论较大，主要集中在大于-30‰，如大于-20‰^[70]，大于-25‰^[22]，和一般大于-30‰^[23, 71]。目前发现的加拿大（Kidd Creek）和斯堪的纳维亚（Fennoscandian）地盾岩石中的甲烷相比较而言具有较轻的碳同位素组成，即-22.4‰~-44.9‰^[6-7]，可能与其成因来源以及 CO₂ 和 CH₄ 之间的碳同位素分馏有关^[21]。Zambales、Ilímaussaq、Lost City、EPR 和 Milos 等气样，甲烷碳、氢同位素组成较重，落在图 2 的右上方，其 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值基本上大于-20‰， δD_1 值基本上大于-200‰^[4, 5, 67-69]。中国腾冲硫磺塘温泉气样 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为-19.9‰， δD_1 值为-130‰，在上述无机成因烷烃气碳氢同位素组成范围之内，为无机成因特征^[71]。四川甘孜拖坝镇温泉气体样品的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为-26.6‰~-23.8‰， δD_1 值为-213‰~-111‰，其氢同位素组成显示较大的变化区间。松辽盆地深层长岭和松南气田甲烷碳同位素组成最重，-32.7‰~

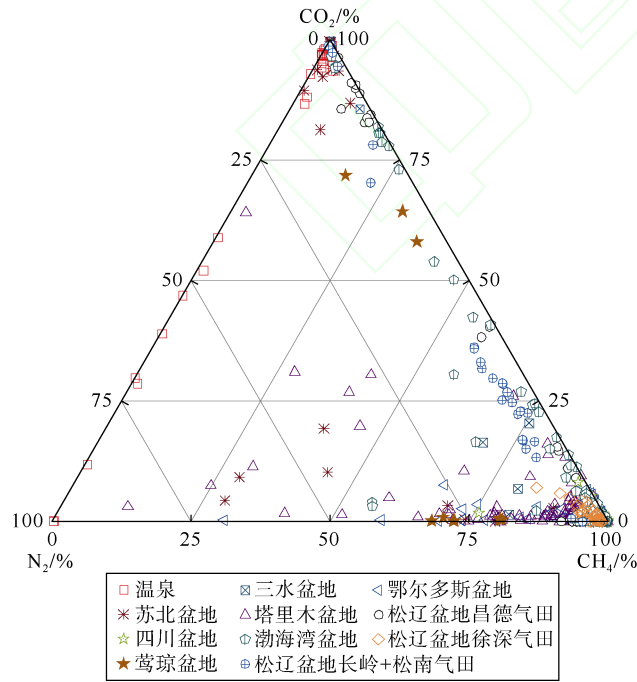


图 1 中国不同地区天然气 CH₄、CO₂ 及 N₂ 含量组成三角图

-11.4‰, 均值达到-22.0‰; 昌德气田部分样品甲烷也具有比较重的碳同位素组成, $\delta^{13}\text{C}_1$ 大于-20‰, 接近上述无机成因甲烷的碳同位素分布范围 (见图2)。有机成因甲烷氢同位素组成除了随烃源岩热演化程度增加而变重之外, 还会受到水介质盐度的影响^[3, 71-72]。例如, 吐哈盆地天然气来源于淡水湖相有机质, 其甲烷氢同位素组成明显偏轻, 大都小于-250‰^[65-66]。

CO_2 与 CH_4 之间的碳同位素组成差异 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - \delta^{13}\text{C}_1$) 随 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值的降低而逐渐增大 (见图3a), 并在

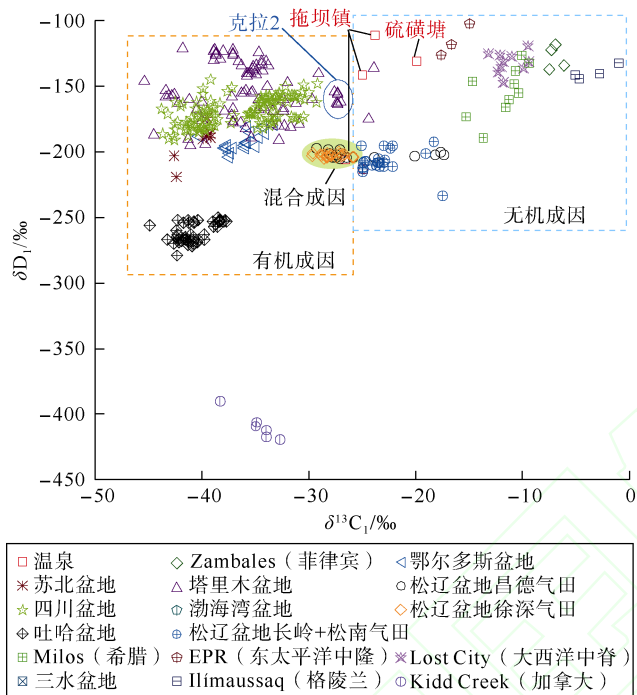


图2 全球部分地区甲烷碳-氢同位素组成图 (拖坝镇数据由戴金星院士提供)

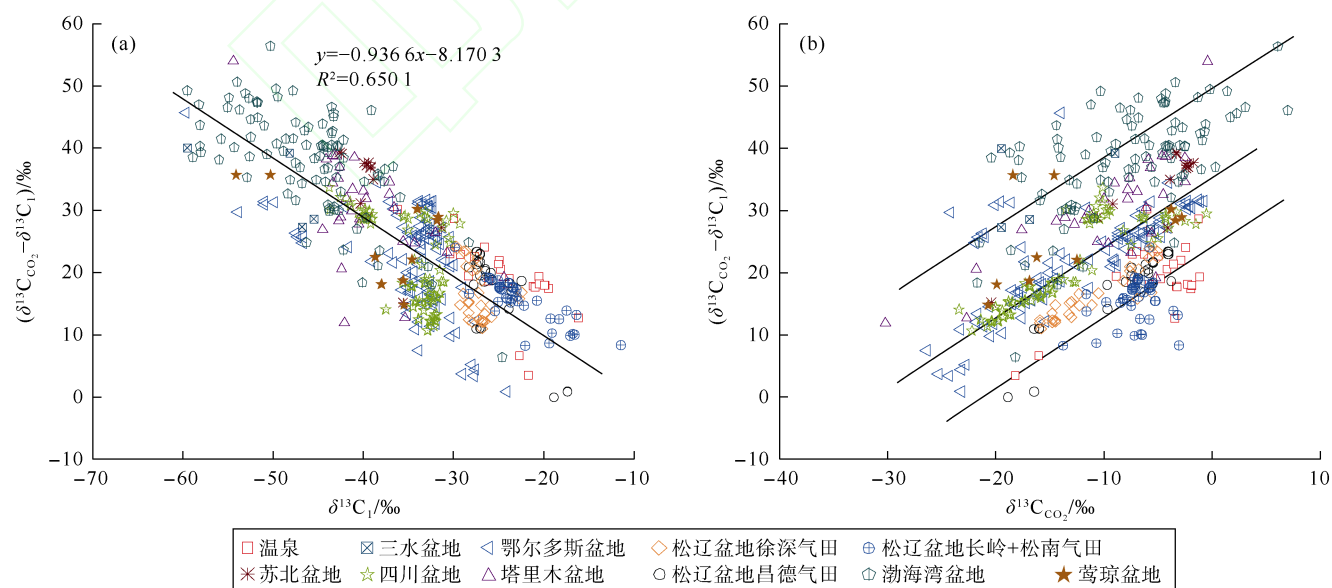


图3 中国不同地区天然气 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - \delta^{13}\text{C}_1$) 与 $\delta^{13}\text{C}_1$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 关系图

一个大尺度范围内呈现线性关系。这一现象反映了不同成因来源的天然气在碳同位素组成上的差异。当对 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - \delta^{13}\text{C}_1$) 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 进行作图时, 二者在一定条件下也呈现类似的线性关系, 例如松辽盆地深层天然气和温泉气体、渤海湾盆地天然气等, 这表明不同地区的天然气成因差异可能在一定程度上影响了 CO_2 与 CH_4 之间的同位素分布 (见图3b)。

甲烷与二氧化碳的成因来源可以是相同的, 也可以是不同的。例如, 甲烷和二氧化碳可能都来自有机成因或无机成因, 但也可能存在二氧化碳为无机成因, 而甲烷为有机成因的情况, 或反之。在整体趋势上, 无论是有机成因还是无机成因, $\delta^{13}\text{C}_1$ 值越大, 二氧化碳与甲烷之间的碳同位素组成差异幅度相对越小; 而当 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值较小时, 二氧化碳与甲烷之间的碳同位素组成差异幅度则相对增大。这种现象与其成因来源的异同密切相关。

有机成因 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值一般小于-10‰, 无机成因 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值通常大于-8‰^[10, 73]。温泉气样 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值通常较大, 表明这些样品中的 CO_2 主要为无机成因来源。相比之下, 个别样品 (如内蒙古克什克腾旗热水镇的样品) 显示出有机成因的特征 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值小于-10‰)。 CO_2 和 CH_4 的这种碳同位素差异可能反映了不同来源的碳同位素组成特征。例如, 在昌德气田芳深1井, 虽然 CO_2 和 CH_4 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相同 (均为-18.9‰), 但由于其来源不同, CO_2 和 CH_4 之间的碳同位素组成特征呈现出解耦的关系。具体来看, 该井甲烷碳同位素为-18.9‰, 甲烷、乙烷和丙烷的碳同位素组成为负碳同位素系列 ($\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$), 符合无

机成因烷烃气特征,但其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值为 -18.9% ,根据戴金星等^[10]的划分标准, CO_2 为有机成因。根据 Horita^[74]对 C-H-O 体系(包括 CO 、 CO_2 、 C_1 - C_4 等)碳同位素的平衡分馏的理论计算,300 °C 时 CO_2 与 CH_4 之间的同位素平衡分馏理论值接近 25‰,到 500 °C 时则降低至 14‰ 左右。这分馏温度远高于地层实际温度,且在 500 °C 时两者之间的碳同位素理论分馏值仍高达 14‰,而芳深 1 井中 CO_2 和 CH_4 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值皆为 -18.9% ,说明 CO_2 和 CH_4 为不同成因来源^[11]。昌德气田芳深 2 井也是如此。

2.3 甲烷及其同系物碳同位素系列

2.3.1 甲烷及其同系物碳同位素分馏机理

有机成因烷烃气的形成机理是大分子有机质在热解过程中逐步裂解为小分子烃类。由于同位素动力学分馏效应, ^{12}C — ^{12}C 键较 ^{12}C — ^{13}C 键更容易断裂,裂解产物相对于母源有机质更富含 ^{12}C 。这导致甲烷及其同系物(C_1 - C_4)随着碳数增加而更加富集 ^{13}C ,形成“正碳同位素系列”($\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$)^[2]。相反,无机成因烷烃气的形成则是小分子化合物通过聚合反应形成更大分子的过程。此时, ^{12}C — ^{12}C 键相对容易断裂,使聚合物中优先累积 ^{12}C 。在此过程中,高碳数烷烃气相对于低碳数烷烃气更贫 ^{13}C ,从而表现为“负碳同位素系列”($\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3 > \delta^{13}\text{C}_4$)^[2]。

具体而言,无机成因烷烃气可通过多种化学反应途径形成,例如聚合反应、费托合成、碳酸盐岩变质反应或与蛇纹石化作用相关的水-岩反应^[27-28, 75],从而呈现多样的组分与同位素组成特征。Sherwood Lollar 等^[76]认为,在由两个甲烷分子合成乙烷与氢气的过程中,乙烷会因加碳而相对贫 ^{13}C ,但因脱氢而富含氘(D);随后丙烷、丁烷及戊烷合成时则以简单的同位素质量平衡为主,碳同位素分馏效应可以忽略。McCollom 等^[77]认为,当 CO 与 H_2 在催化剂表面结合

形成亚甲基($-\text{CH}_2-$)时, CO 和亚甲基之间的碳同位素分馏可高达 -32% ~ -30% ,但亚甲基单元转化为 CH_4 时分馏不再显著。在形成乙烷或乙烯的过程中会发生进一步的碳同位素分馏,使乙烷或乙烯相对于甲烷富集 ^{13}C 约 7‰~10‰;而当这些亚甲基单元快速聚合为直链烷烃时,未产生额外的分馏^[78],因此,烷基链的同位素组成主要由 C_{n-1} 烷基链和新加入的 C_1 亚甲基单元的碳同位素组成特征决定的^[77]。基于日本 Hakuba Happo 热泉系统的研究,Suda 等^[79]提出了一个不同的非生物聚合模型,在该模型中,对于一个特定的烷烃,碳链的第一个碳具有最重的碳同位素,其后添加的碳都具有相同的同位素组成特征,且这些后加的碳相对于碳链的第一个碳都相对贫 ^{13}C 。

2.3.2 甲烷及其同系物碳同位素系列

目前世界上已经发现的无机成因烷烃气都具有显著的负碳同位素系列。Murchison 陨石中的烷烃气为无机成因气,甲烷及其同系物随碳数增加碳同位素逐渐变轻($\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$),为典型的负碳同位素系列^[80](见图 4a)。俄罗斯 Khibiny 地块包裹体样品、30°N 大西洋中脊 Lost City 中无机成因甲烷、乙烷和丙烷之间也具有明显的负碳同位素系列^[67, 81-82](见图 4a)。国内目前已经发现的温泉气体,由于甲烷及重烃气含量太低,无法做深入研究。松辽盆地深层长岭、松南、昌德、徐深等气田烷烃气都具有负碳同位素系列(见图 4b),这与盆地内发现的油型气和煤成气等有机成因烷烃气是不同的,后者具有正碳同位素系列($\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$)^[9, 14, 16](见图 4c)。图 4c 出示了松辽盆地某些油型气和高—过成熟煤成气的碳同位素组成,煤成气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值已达 -26.1% ,但甲烷及其同系物之间仍为正序排列。这与塔里木盆地库车坳陷克拉 2 井区天然气有点类似,比如,克拉 203 井天然气甲烷、乙烷和丙烷碳同位素值分别为 -27.3% 、 -18.5% 和

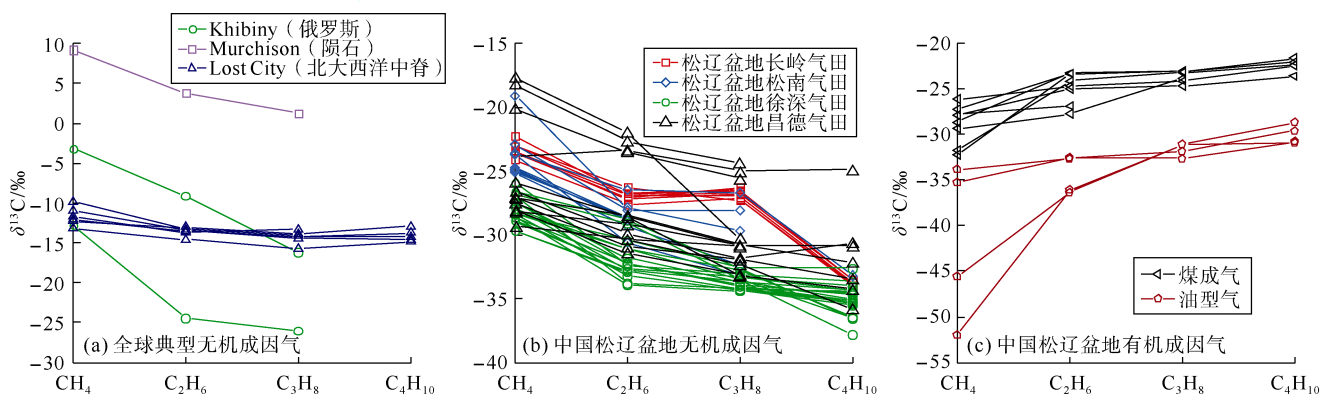


图 4 不同地区天然气甲烷及其同系物碳同位素分布特征

-19.0‰, 乙烷和丙烷的碳同位素值接近或者小幅度倒转^[57]。

2.3.3 甲烷及其同系物碳同位素系列倒转原因

有很多因素都可能引起碳同位素组成倒转, 甚至出现负碳同位素系列。戴金星等^[83]指出无机成因烷烃气具有原生型负碳同位素系列, 但在过成熟的页岩气和煤成气中可能也会出现次生型负碳同位素系列, 过成熟或高温 (>200 °C) 条件下发生的二次裂解、扩散或者乙烷和丙烷瑞利分馏等一种或几种方式都将促使发生次生型负碳同位素系列。

霍秋立等^[16]对松辽盆地侏罗系气源岩进行热模拟实验发现, 当气源岩镜质体反射率 (R_o) 小于 2% 时, 甲烷及其同系物之间为正序排列 ($\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3 < \delta^{13}C_4$), 当 R_o 值为 2.0%~2.5% 时, 会出现 $\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3 > \delta^{13}C_4$, 当 R_o 值为 2.5%~3.0% 时, 会出现 $\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 > \delta^{13}C_3 > \delta^{13}C_4$, 但没出现 $\delta^{13}C_1 > \delta^{13}C_2$ 。戴金星等^[84]发现鄂尔多斯盆地从位于盆地北部的神木气田 (S85 井, R_o 值为 0.7%) 到盆地南部的延安气田 (T28-1 井, R_o 值为 2.7%), 烃源岩热演化程度由低熟到高熟再到过成熟, 烷烃气甲烷及其同系物之间的碳同位素组成分布先是正序排列, 然后随着天然气湿度降低而逐渐发生倒转, 到南部天然气完全变为干气后, 碳同位素组成分布也完全转为负碳同位素系列。据研究, 鄂尔多斯盆地

南部过成熟的煤成气区域, 气源岩为本溪组、太原组和山西组的煤和暗色泥岩, 在 $R_o > 2.0\%$ 区域发生碳同位素组成完全倒转的现象, 且与部分碳同位素组成倒转系列相伴存^[83]。实验室分析也证实了高温作用对甲烷及其同系物碳同位素分馏的影响, 比如, Du 等^[29]发现褐煤在 500, 600, 700 °C 高温条件下, 热解产生的甲烷及其同系物之间碳同位素出现完全的负碳同位素系列。

在高过成熟阶段, 不论是腐泥型烃源岩还是腐殖型烃源岩, 其生成的天然气初次运移相态均为扩散相, 有利于扩散作用的发生。受分子直径大小影响, 甲烷分子直径最小, 扩散速度最快, 其次分别为乙烷、丙烷和丁烷。而在扩散过程中, $^{12}CH_4$ 由于质量比 $^{13}CH_4$ 小而扩散速度比后者大, 因此, 发生扩散作用时, $^{12}CH_4$ 优先析出, 从而不断累积 $^{13}CH_4$, 使得甲烷碳同位素逐渐变重, 甚至发生碳同位素组成倒转或负碳同位素系列。

2.4 甲烷及其同系物氢同位素系列

无机成因烷烃气的氢同位素分馏机制表现出显著的复杂性。例如, 俄罗斯科拉半岛 Khibiny 火成岩中的无机成因甲烷和乙烷 ($\delta D_1 > \delta D_2$)^[85], 以及北大西洋中脊 Lost City 热液系统的烷烃气 ($\delta D_1 > \delta D_2 > \delta D_3$)^[67], 均呈现氢同位素随碳数增加而逐渐变轻的趋势; 然而, 加拿大地盾 Kidd Creek 结晶岩中的烷烃气则表现出相反的分馏模式 ($\delta D_1 < \delta D_2 < \delta D_3 < \delta D_4$) (见图 5a)^[6]。

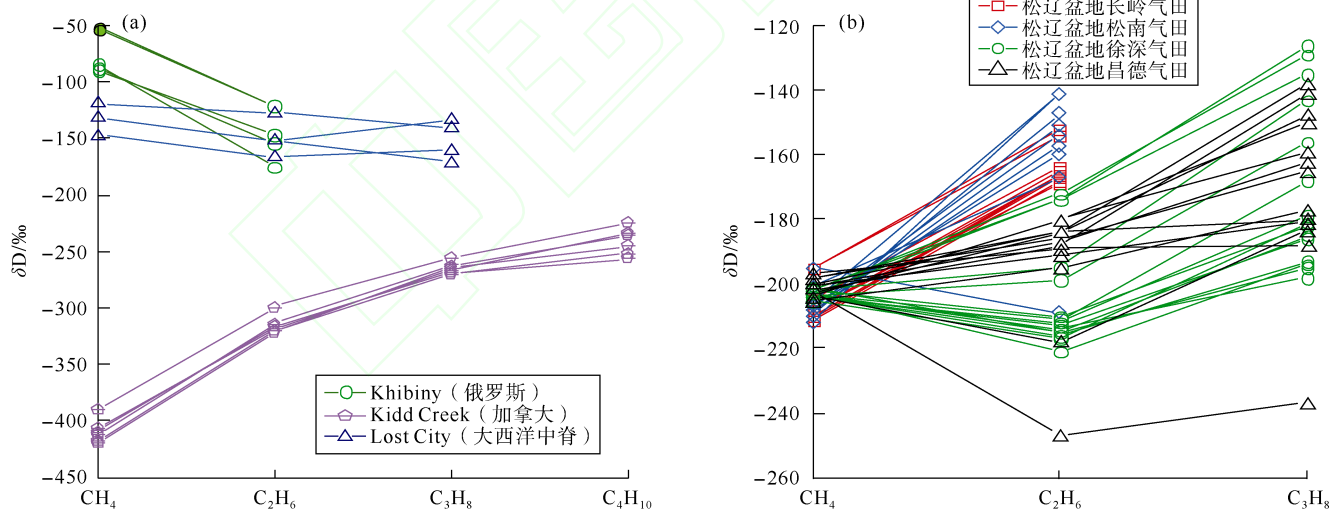


图 5 全球部分地区甲烷及其同系物氢同位素组成特征

与碳同位素组成研究相比, 温泉气体烃类含量极低, 其烷烃气氢同位素组成数据较为匮乏。值得注意的是, 松辽盆地深层烷烃气的氢同位素组成分布具有独特的分馏特征, 主要表现为两种模式: 正序分布 ($\delta D_1 < \delta D_2 < \delta D_3$) 和 V 型分布 ($\delta D_1 > \delta D_2 < \delta D_3$) (见图 5b)。其中, V 型分布集中见于徐深气田兴城气藏 (如

徐深 1、徐深 1-1、徐深 1-4、徐深 1-201、徐深 5、徐深 6、徐深 6-1、徐深 6-2 等井)^[11, 14, 17, 37]及昌德气田芳深 8 井和芳深 2 井^[14]。进一步分析表明, 兴城气藏的正序分布样品 (深系列井) 中, 甲烷和乙烷氢同位素组成相近, 而丙烷显著富集氘 (见图 5b)。尽管松辽盆地乙烷、丙烷氢同位素组成与 Lost City 部分重叠, 但

其甲烷氢同位素(约 -200‰)明显轻于后者($>-150\text{‰}$)。刘全有等^[14]提出,无机成因甲烷的混入(具较重氢同位素)可能是 V 型分布的成因($\delta D_1 > \delta D_2 < \delta D_3$),而乙烷与丙烷的正序分馏则暗示其有机成因来源。

松辽盆地深层烷烃气氢同位素分布有一个显著特点(见图 6),即甲烷氢同位素值变化幅度很小,仅 9‰($-205\text{‰} \sim -196\text{‰}$,均值为 -202‰ ,样品数(N)为 43),乙烷氢同位素值变化幅度比甲烷的大 10 倍,达到 91‰($-247\text{‰} \sim -156\text{‰}$,均值为 -197‰ ,N 为 38)。这很难仅用甲烷是无机成因来解释,如图 6 所示,Lost City 甲烷氢同位素值变化幅度为 28‰,乙烷氢同位素值变化幅度为 39‰,两者差距并不大。这种甲烷氢同位素变化范围小而重烃气氢同位素变化范围大的现象在四川盆地威荣、太阳、焦石坝页岩气田中也出现过(见图 6),后者被认为是甲烷与同生水发生氢同位素分馏的结果^[86]。天然气碳同位素组成主要受有机质类型和热演化程度影响,而天然气氢同位素组成除了受热演化程度影响之外,还会受到水介质影响。在一定条件下, C_1-C_5 正构烷烃可在几个月的时间内与水发生不同程度的氢同位素交换反应^[87]。相对于 C_2+ 重烃气来说,甲烷分子与水分子可能更容易由于分子间的相互吸引形成一定结构的复合物,从而更容易发生氢同位素交换。根据对塔里木盆地陆相中新生界油田水的研究^[88],淡水蒸发残余 δD 主要分布范围为 $-47.5\text{‰} \sim -32.6\text{‰}$,成岩改造原生水 δD 分布范围为 $-57.9\text{‰} \sim -50.1\text{‰}$,淡水与蒸发残余、成岩改造原生水混合成因水 δD 分布范围为 $-68.4\text{‰} \sim -52.9\text{‰}$ 。松辽盆地北部青山口组地层水 δD 为 -100‰ ,泉头组地层水 δD 为 $-100\text{‰} \sim -85\text{‰}$ ^[89]。综合以上对地层水氢同位素组成的研究,假设松辽盆地深层同生水氢同位素分别为 -40‰ , -60‰ 和 -80‰ 等 3 个区间值,甲烷氢同位素值变化范围为 $-196\text{‰} \sim -205\text{‰}$,则其对应的 $\alpha_{H_2O-CH_4}$ 分别为 1.169~1.179,1.146~1.156,1.123~1.133。兴城气藏深层储层经历的最高温度可达 200 °C 左右^[37],200 °C 条件下计算的甲烷与同生水氢同位素分馏系数 $\alpha_{H_2O-CH_4}$ 为 1.154^[90],这与同生水 δD 为 -60‰ 的计算结果比较接近(见图 7)。这说明甲烷与同生水之间发生了氢同位素交换,且可能已达到或接近平衡分馏状态,因此,其氢同位素组成变化范围较小,且甲烷氢同位素组成偏重,从而导致甲烷、乙烷和丙烷的氢同位素组成出现 V 型分布($\delta D_1 > \delta D_2 < \delta D_3$)。

2.5 氮同位素组成特征与图版识别

无机成因烷烃气伴生的氮气一般具有较高的氮同

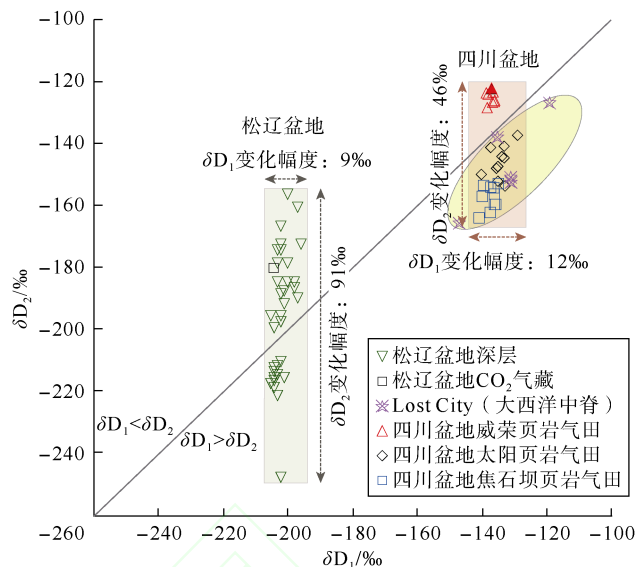


图 6 不同地区天然气甲烷与乙烷氢同位素组成分布特征
(据文献[9, 11, 13, 16-17, 19, 37, 67, 86])

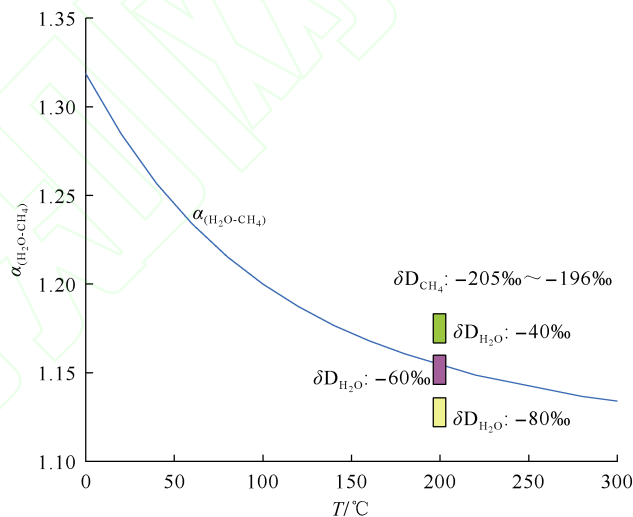


图 7 甲烷-水氢同位素分馏与温度关系图(蓝色线为不同温度下水与甲烷之间的氢同位素分馏的理论计算值^[90],绿色、紫色、黄色方块为假设同生水 δD 值)

位素组成,指示幔源氮(^3He)含量较高,如 Jenden 等^[22]提出的无机成因气的三大鉴别指标之一就是 R/R_a 值大于 0.1。如图 8a 所示,温泉气体样品和松辽深层烷烃气样品主要落在 $\delta^{13}\text{C}_1-R/R_a$ 图的右上方位置, R/R_a 值和 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值都相对较高,靠近幔源端元,接近菲律宾 Zambales 蛇绿岩^[4]和 21°N 东太平洋海岭附近热液流体^[5]中的气体组成,指示幔源氮含量高。与此相对比的是塔里木、鄂尔多斯、四川、渤海湾等盆地油气田的有机成因天然气主要落在 $\delta^{13}\text{C}_1-R/R_a$ 图的左下方位置,靠近壳源端元, R/R_a 值和 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值都相对较低,指示壳源氮含量高。不过,幔源氮含量高,并不一定表示其伴生的烷烃气一定是无机成因,烷烃气与氮气在成因来源上也可

能不是耦合的,比如,戴金星等指出中国东部如渤海湾、松辽、苏北、莺琼、东海等地区天然气 R/R_a 值大于 0.1,但却具有正碳同位素系列($\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3 < \delta^{13}C_4$)^[23]。因此,戴金星等^[23]在将无机成因烷烃气与有机成因烷烃气进行充分对比研究后,指出无机成因烷烃气的一个鉴别指标是 $R/R_a > 0.5$ 且 $(\delta^{13}C_1 - \delta^{13}C_2) > 0$ 。

$CH_4/{}^3He$ - R/R_a 关系图也是无机成因气与有机成因气鉴别的一个重要图版^[22-23]。一般来说,无机成因烷烃气 $CH_4/{}^3He$ 值较低($CH_4/{}^3He \leq 10^6$)、 R/R_a 值较高,如 21°N 东太平洋海岭附近热液流体中的无机成因气 $CH_4/{}^3He$ 为 $(3.5 \sim 6.5) \times 10^6$, R/R_a 为 7.8^[5];有机成因烷烃气一般 $CH_4/{}^3He$ 值较高($CH_4/{}^3He \geq 10^{11}$), R/R_a 值

较低,如四川盆地川西河湾场河 1 井 $CH_4/{}^3He$ 为 5.6×10^{12} , R/R_a 为 0.012^[47]。在 $CH_4/{}^3He$ 与 R/R_a 关系图中,温泉样品主要落在图的右下方,靠近幔源端元,表明 $CH_4/{}^3He$ 值相对较低, R/R_a 值相对较高(见图 8b)。四川、鄂尔多斯等盆地气样则主要落在该图的左上方,靠近壳源端元,指示更高含量的壳源成分。三水盆地气样与温泉气样相似,都落在图的右下方,靠近幔源端元,渤海湾盆地、松辽盆地徐深气田和昌德气田的气样则大致落在壳源与幔源端元之间,说明既有壳源成分,也有幔源成分。塔里木盆地气样总体上也是处于中间位置,但与其他气样相对比,其 $CH_4/{}^3He$ 值偏低,从而偏离了趋势线(见图 8b)。

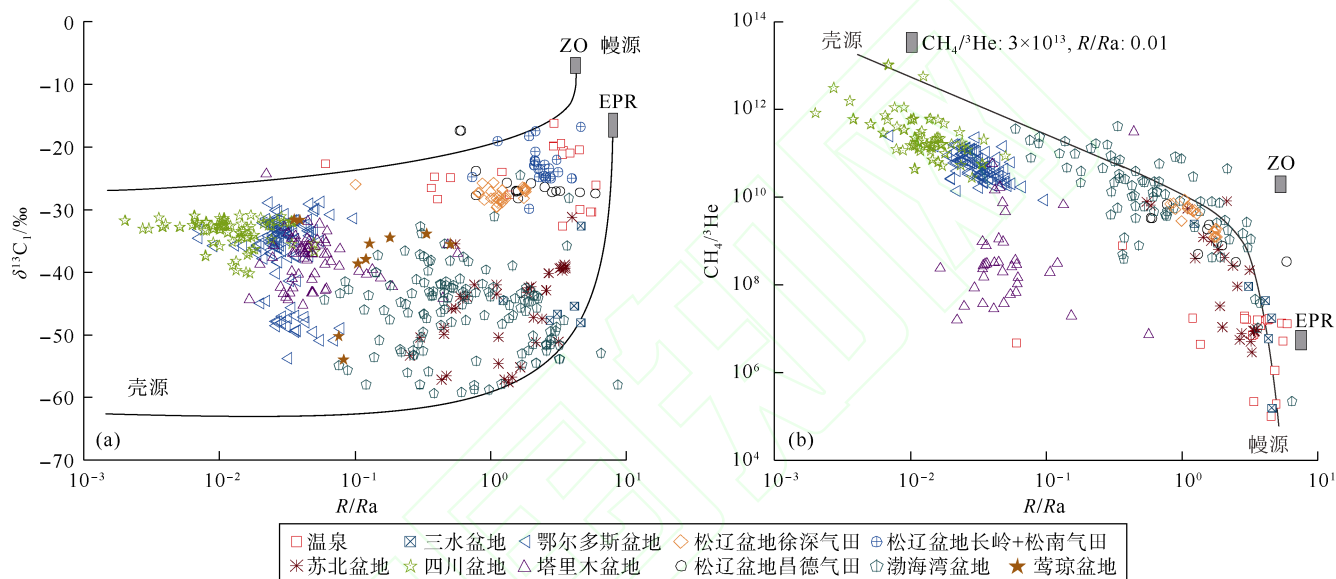


图 8 不同地区天然气 $\delta^{13}C_1$ 与 R/R_a 关系图 (a)、 $CH_4/{}^3He$ 与 R/R_a 关系图 (b) (ZO 指菲律宾 Zambales 蛇绿岩^[4], EPR 指东太平洋海岭 21°N 附近热液流体^[5])

氢同位素组成除了与 CH_4 一起用来辅助鉴别烷烃气的成因来源之外,也可以与 CO_2 配合来辅助鉴别烷烃气和 CO_2 的成因来源。 CO_2 成因主要分为有机成因和无机成因两种,前者 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 值一般小于 -10% , CO_2 含量一般小于 20%,后者 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 值一般大于 -8% , CO_2 含量一般大于 80%。一般情况下,对于无机成因 CO_2 ,其中,幔源成因 CO_2 的碳同位素组成较轻,在 $(-6\% \pm 2\%)$ 左右,变质成因 CO_2 的碳同位素组成更重,在 $(0 \pm 3\%)$ 左右^[73]。在 $CO_2/{}^3He$ - R/R_a 关系图中,Lost City 气样主要落在该图的右下方,靠近幔源端元,温泉气样也落在该图的右边,松辽昌德气田和徐深气田、苏北盆地和三水盆地的气样基本上也都是落在该图的右边,说明含幔源成分。渤海湾盆地气样分布较散,从该图右边的幔源端元,向左边的壳源端元过渡,而四川、鄂尔多斯和塔里木等盆地气样则主要落在该

图的左边,说明存在壳源成分(见图 9a)。天然气样品中, CO_2 含量变化很大,可能在 95%以上,也可能在 5%以下。当气样中 CO_2 含量大于 60%时, CO_2 主要为无机成因,但 CO_2 含量在 5%以下时也可能是无机成因的^[41, 73],这可能是导致 $CO_2/{}^3He$ - R/R_a 图版中幔源来源的气样分布比较散的一个原因,比如,温泉气体样品的 $CO_2/{}^3He$ 比值变化范围为 $10^8 \sim$ 大于 10^{11} ,与四川、鄂尔多斯等盆地有机成因天然气的 $CO_2/{}^3He$ 比值变化范围有一定程度的重合。 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 与 R/R_a 图版则综合利用二氧化碳的碳同位素组成与氦气的氢同位素组成,辨识度有了很大提高,而且对 CO_2 的成因来源也有了更好的示踪。如图 9b 所示,温泉样品、松辽深层长岭、松南、昌德、徐深等气田样品、苏北和三水等气田样品基本上都落在该图的上端,靠近幔源端元组分,显示了较高的 R/R_a 值 (> 0.5) 和 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 值 ($> -10\%$)。四川盆地和鄂

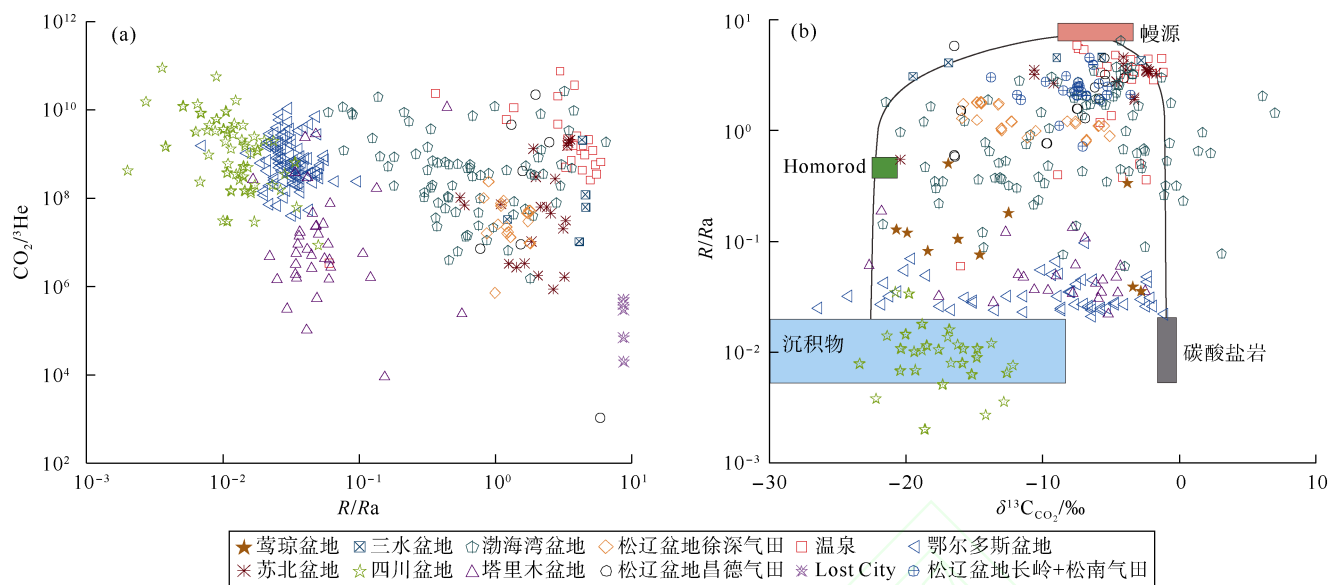


图9 不同地区天然气 $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ 与 R/R_a 关系图 (a)、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 与 R/R_a 关系图 (b) (图 b 底图引自文献[91])

尔多斯盆地部分气样则主要落在下方沉积物端元,显示了较低的 R/R_a 值 (<0.1) 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值 ($<-10\text{‰}$)。塔里木盆地和部分鄂尔多斯盆地气样则落在下方靠近碳酸盐岩端元组分,显示了较低的 R/R_a (<0.1) 值但却很高的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值 ($>-10\text{‰}$)。渤海湾盆地与莺琼盆地气样则落在该图的中间部位,说明有混合来源。

3 天然气的成因判识

负碳同位素系列 ($\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3 > \delta^{13}\text{C}_4$) 虽然常被视作无机成因烷烃气的显著标识,但并非绝对判据;在判断烷烃气成因时,需要结合区域地质背景、烃源岩热演化程度以及其他地球化学指标进行综合分析。

首先,需要明确的是,高过成熟的有机成因气同样可能出现负碳同位素系列。已有实验室合成与野外证据表明,在高过成熟的煤成气中,甲烷碳同位素不仅会明显偏重,乙烷、丙烷等同系物的碳同位素也可能发生倒转,从而导致出现 $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$ [83-84]。但事实上,高温是引发甲烷及其同系物发生碳同位素组成倒转的重要因素,但不是唯一决定因素。例如,松辽、四川和塔里木等盆地深层,热演化程度都很高 ($R_o > 2\%$),但甲烷及其同系物之间的碳同位素组成分布不尽相同,有正序排列的,也有倒转的,这可能与区域地质条件和地质过程有关。

因此,无机成因和有机成因烷烃气的碳同位素组成倒转模式可能相似,但它们的形成机制可能截然不同。无机成因烷烃气的碳同位素组成倒转通常与水-岩反应、费托合成、聚合反应等地质过程有关 [76, 92],例如,费托合成反应 (Fischer-Tropsch Synthesis) 就能引

发碳同位素组成倒转 [28]。同样地,很多地质过程也会导致有机成因烷烃气的正碳同位素系列发生倒转,比如无机气和有机气之间的混合、煤成气和油型气之间的混合、同源不同期天然气之间的混合、细菌氧化、高温、扩散、吸附与解吸附、甲烷裂解、二次裂解、水-岩反应等 [93-97]。因此,出现同位素组成倒转现象并不意味着天然气一定是无机成因气。

其次,并不是所有高过成熟煤成气都会出现负碳同位素系列。例如,塔里木盆地库车坳陷克拉 2 气田天然气为典型的过成熟煤成气 ($\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2$),甲烷 $\delta^{13}\text{C}_1$ 均值为 -27.5‰ (样品数为 43),计算得到的气源岩 R_o 为 2.5% [98],但未出现负碳同位素系列。

最后, $R/R_a > 0.5$ 且 $(\delta^{13}\text{C}_1 - \delta^{13}\text{C}_2) > 0$ 往往被视为无机成因烷烃气的重要判识指标。戴金星等 [23, 99] 在松辽盆地长岭和松南气田的研究中,通过同时考察 R/R_a 值、烷烃气碳同位素序列及二氧化碳碳同位素组成等,证实这些气样以无机成因特征为主,并常落在 $R/R_a > 0.5$ 且 $(\delta^{13}\text{C}_1 - \delta^{13}\text{C}_2) > 0$ 的区域 (见图 10)。

干燥系数的分布特征也能佐证上述观点。随着热演化程度的增加,丙烷和乙烷不断发生裂解,天然气干燥系数和碳同位素值都将逐渐变大。克拉 2 气田天然气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 均值为 -27.5‰ 、干燥系数均值为 0.992 [100],松南/长岭气田天然气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 均值为 -21.8‰ 、干燥系数均值为 0.978 。可见松南/长岭气田天然气的干燥系数与 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值不匹配,同时也排除了由不同热演化程度烃源岩 (火石岭组、沙河子组、营城组) 生成的天然气混合充注导致天然气干燥系数偏低的可能性,因此,松南/长岭气田天然气主要为无机成因烷烃气。

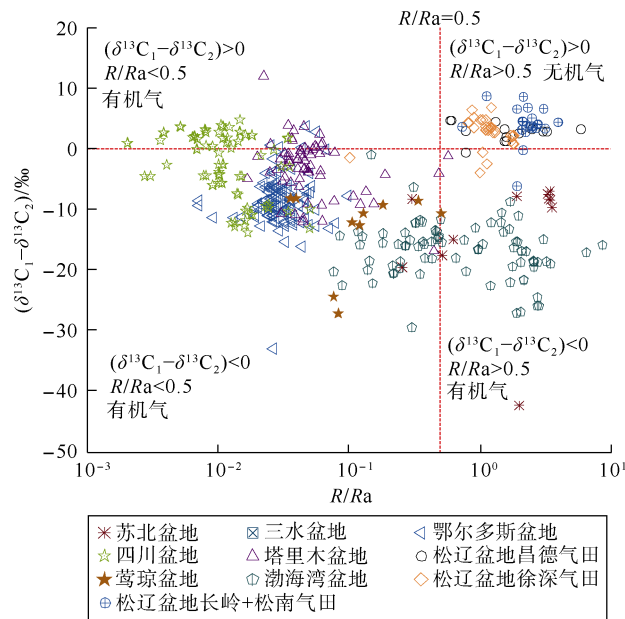


图 10 R/R_a 值与 $(\delta^{13}C_1 - \delta^{13}C_2)$ 相关关系图 (据文献[23]修改)

4 结论

本文综合对比研究了中国不同类型无机成因气的化学成分和同位素地球化学特征。温泉热液中的无机成因天然气以 CO_2 为主, 少量以 N_2 为主, 甲烷基本上小于 1%。松辽盆地长岭和松南气田部分并以 CO_2 为主, 部分井则以烃类气为主, 甲烷含量可大于 90%。莺琼、渤海湾、三水等盆地气样 CO_2 含量相对较高, 部分样品 N_2 含量也可较高。塔里木、四川和鄂尔多斯等沉积盆地的气样则主要以甲烷为主, 含一定量的 N_2 , 部分样品可高达 50% 以上。

无机成因烷烃气 $\delta^{13}C_1$ 一般大于 -25% , 具负碳同位素系列 ($\delta^{13}C_1 > \delta^{13}C_2 > \delta^{13}C_3 > \delta^{13}C_4$), R/R_a 值大于 0.5, $CH_4/{}^3He$ 一般小于 10^{10} , 但 $CO_2/{}^3He$ 变化范围大, 因此, $CH_4/{}^3He$ - R/R_a 、 $\delta^{13}C_{CO_2}$ - R/R_a 、 $(\delta^{13}C_1 - \delta^{13}C_2)$ - R/R_a 图版的成因鉴别效果优于 $CO_2/{}^3He$ - R/R_a 图版。

符号注释:

R ——样品的氦同位素 (${}^3He/{}^4He$) 比值, 无因次; R_a ——空气的氦同位素 (${}^3He/{}^4He$) 比值, 无因次。

参考文献:

- [1] WHITICAR M J, FABER E, SCHOELL M. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO_2 reduction vs. acetate fermentation—Isotope evidence[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50(5): 693-709.
- [2] DES MARAIS D J, DONCHIN J H, NEHRING N L, et al. Molecular carbon isotopic evidence for the origin of geothermal hydrocarbons[J]. *Nature*, 1981, 292(5826): 826-828.
- [3] SCHOELL M. The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins[J]. *Geochimica et*

Cosmochimica Acta, 1980, 44(5): 649-661.

- [4] ABRAJANO T A, STURCHIO N C, BOHLKE J K, et al. Methane-hydrogen gas seeps, Zambales Ophiolite, Philippines: Deep or shallow origin?[J]. *Chemical Geology*, 1988, 71(1/3): 211-222.
- [5] WELHAN J A, CRAIG H. Methane, hydrogen and helium in hydrothermal fluids at $21^\circ N$ on the east pacific rise[M]//RONA P A, BOSTRÖM K, LAUBIER L, et al. *Hydrothermal Processes at Seafloor Spreading Centers*. Boston: Springer, 1983: 391-409.
- [6] SHERWOOD LOLLAR B, WESTGATE T D, WARD J A, et al. Abiogenic formation of alkanes in the Earth's crust as a minor source for global hydrocarbon reservoirs[J]. *Nature*, 2002, 416(6880): 522-524.
- [7] SHERWOOD LOLLAR B, FRAPE S K, WEISE S M, et al. Abiogenic methanogenesis in crystalline rocks[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(23/24): 5087-5097.
- [8] DAI J X, YANG S F, CHEN H L, et al. Geochemistry and occurrence of inorganic gas accumulations in Chinese sedimentary basins[J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36(12): 1664-1688.
- [9] 倪云燕, 戴金星, 周庆华, 等. 徐家围子断陷无机成因气证据及其份额估算[J]. *石油勘探与开发*, 2009, 36(1): 35-45.
- [10] NI Yunyan, DAI Jinxing, ZHOU Qinghua, et al. Geochemical characteristics of abiogenic gas and its percentage in Xujiaweizi Fault Depression, Songliao Basin, NE China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2009, 36(1): 35-45.
- [11] 戴金星, 宋岩, 洪峰, 等. 中国东部无机成因的二氧化碳气藏及其特征[J]. *中国海上油气(地质)*, 1994, 8(4): 3-10.
- [12] DAI Jinxing, SONG Yan, HONG Feng, et al. Inorganic genetic carbon dioxide gas accumulations and their characteristics in east part of China[J]. *China Offshore Oil and Gas (Geology)*, 1994, 8(4): 3-10.
- [13] 戴金星, 胡国艺, 倪云燕, 等. 中国东部天然气分布特征[J]. *天然气地球科学*, 2009, 20(4): 471-487.
- [14] DAI Jinxing, HU Guoyi, NI Yunyan, et al. Distribution characteristics of natural gas in eastern China[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2009, 20(4): 471-487.
- [15] DAI J X, DAI C S, SONG Y, et al. Geochemical characters, carbon and helium isotopic compositions of natural gas from hot springs of some areas in China[J]. *Science in China (Series B)*, 1994, 37(6): 758-768.
- [16] 王先彬, 徐胜, 陈践发, 等. 腾冲火山区温泉气体组分和氦同位素组成特征[J]. *科学通报*, 1993, 38(9): 814-817.
- [17] WANG Xianbin, XU Sheng, CHEN Jianfa, et al. Chemical composition and helium isotopes of natural gases in the Tengchong volcanic geothermal area[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1993, 38(9): 814-817.
- [18] 刘全有, 戴金星, 金之钧, 等. 松辽盆地庆深气田异常氦同位素组成成因研究[J]. *地球化学*, 2014, 43(5): 460-468.
- [19] LIU Quanyou, DAI Jinxing, JIN Zhijun, et al. Abnormal hydrogen isotopes of natural gases from the Qingshen Gas Field, the Songliao Basin[J]. *Geochimica*, 2014, 43(5): 460-468.
- [20] 侯启军, 杨玉峰. 松辽盆地无机成因天然气及勘探方向探讨[J]. *天然气工业*, 2002, 22(3): 5-10.
- [21] HOU Qijun, YANG Yufeng. Abiogenic natural gases in Songliao Basin and their exploration prospects[J]. *Natural Gas Industry*, 2002, 22(3): 5-10.
- [22] 霍秋立, 杨步增, 付丽. 松辽盆地北部昌德东气藏天然气成因[J]. *石油勘探与开发*, 1998, 25(4): 17-19.
- [23] HUO Qiuli, YANG Buzeng, FU Li. Genesis of natural gas of eastern Changde gas pool in northern Songliao Basin[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 1998, 25(4): 17-19.
- [24] 王先彬, 郭占谦, 妥进才, 等. 中国松辽盆地商业天然气的非生物成因烷烃气体[J]. *中国科学: 地球科学*, 2009, 39(5): 602-614.
- [25] WANG Xianbin, GUO Zhanqian, TUO Jincai, et al. Abiogenic hydrocarbons in commercial gases from the Songliao Basin, China[J].

- SCIENCE CHINA Earth Sciences, 2009, 52(2): 213-226.
- [18] 郭占谦, 刘文龙, 王先彬. 松辽盆地非生物成因气的成藏特征[J]. 中国科学: 地球科学, 1997, 27(2): 143-148.
- GUO Zhanqian, LIU Wenlong, WANG Xianbin. Reservoir-forming features of abiotic origin gas in Songliao Basin[J]. SCIENCE CHINA Earth Sciences, 1997, 40(6): 621-626.
- [19] 郭占谦, 王先彬. 松辽盆地非生物成因气的探讨[J]. 中国科学: 化学, 1994, 24(3): 303-309.
- GUO Zhanqian, WANG Xianbin. Discussions on abiogenic gases in the Songliao Basin[J]. Scientia Sinica (Chimica), 1994, 24(3): 303-309.
- [20] 崔永强, 李莉, 陈卫军. 松辽盆地无机成因烃类气藏的幔源贡献[J]. 大庆石油地质与开发, 2001, 20(4): 6-8.
- CUI Yongqiang, LI Li, CHEN Weijun. Mantle source contribution of inorganic genetic hydrocarbon gas reservoir in Songliao Basin[J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 2001, 20(4): 6-8.
- [21] ETIOPE G, SHERWOOD LOLLAR B. Abiotic methane on earth[J]. Reviews of Geophysics, 2013, 51(2): 276-299.
- [22] JENDEN P D, HILTON D R, KAPLAN I R, et al. Abiogenic hydrocarbons and mantle helium in oil and gas fields[M]//HOWELL D G. The Future of Energy Gases. Washington, D.C.: U.S. Geological Survey, 1993: 31-56.
- [23] 戴金星, 邹才能, 张水昌, 等. 无机成因和有机成因烷烃气的鉴别[J]. 中国科学: 地球科学, 2008, 38(11): 1329-1341.
- DAI Jinxing, ZOU Caineng, ZHANG Shuichang, et al. Discrimination of abiogenic and biogenic alkane gases[J]. SCIENCE CHINA Earth Sciences, 2008, 51(12): 1737-1749.
- [24] SHUAI Y H, ETIOPE G, ZHANG S C, et al. Methane clumped isotopes in the Songliao Basin (China): New insights into abiotic vs. biotic hydrocarbon formation[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2018, 482: 213-221.
- [25] 郭占谦, 杨步增, 李星军, 等. 松辽盆地无机成因气藏模式[J]. 天然气工业, 2000, 20(6): 30-33.
- GUO Zhanqian, YANG Buzeng, LI Xingjun, et al. Abiogenic gas reservoir modes found in Songliao Basin[J]. Natural Gas Industry, 2000, 20(6): 30-33.
- [26] HUANG H P, YANG J, YANG Y F, et al. Geochemistry of natural gases in deep strata of the Songliao Basin, NE China[J]. International Journal of Coal Geology, 2004, 58(4): 231-244.
- [27] HORITA J, BERNDT M E. Abiogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions[J]. Science, 1999, 285(5430): 1055-1057.
- [28] TARAN Y A, KLIGER G A, SEVASTIANOV V S. Carbon isotope effects in the open-system Fischer-Tropsch synthesis[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71(18): 4474-4487.
- [29] DU J G, JIN Z J, XIE H S, 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.
- [30] 上官志冠, 白春华, 孙明良. 腾冲热海地区现代幔源岩浆气体释放特征[J]. 中国科学: 地球科学, 2000, 30(4): 407-414.
- SHANGGUAN Zhiguan, BAI Chunhua, SUN Mingliang. Mantle-derived magmatic gas releasing features at the Rehai area, Tengchong county, Yunnan Province, China[J]. SCIENCE CHINA Earth Sciences, 2000, 43(2): 132-140.
- [31] 上官志冠, 郑雅琴, 董继川. 长白山天池火山地热区逸出气体的物质来源[J]. 中国科学: 地球科学, 1997, 27(4): 318-324.
- SHANGGUAN Zhiguan, ZHENG Yaqin, DONG Jichuan. Material sources of escaped gases from Tianchi volcanic geothermal area, Changbai mountains[J]. SCIENCE CHINA Earth Sciences, 1997, 40(4): 390-397.
- [32] 戴金星. 云南省腾冲县硫磺塘天然气的碳同位素组成特征和成因[J]. 科学通报, 1988, 33(15): 1168-1170.
- DAI Jinxing. Composition characteristics and origin of carbon isotope of Liuhuangtang natural gas in Tengchong county, Yunnan Province[J]. Chinese Science Bulletin, 1989, 34(12): 1027-1030.
- [33] 孙占学, 高柏, 刘金辉. 江西省横峰温泉区地热气体地球化学[J]. 现代地质, 2004, 18(1): 116-120.
- SUN Zhanxue, GAO Bai, LIU Jinhui. Geothermal gas geochemistry of the Hengjing hot springs area in Jiangxi Province[J]. Geoscience, 2004, 18(1): 116-120.
- [34] 曹跃, 高胜利, 乔向阳, 等. 松辽盆地南部长岭断陷营城组火山岩天然气成因与成藏[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2018, 33(4): 27-35.
- CAO Yue, GAO Shengli, QIAO Xiangyang, et al. Origin and accumulation of natural gas in volcanics of Yingcheng Formation of Changling fault depression, southern Songliao Basin[J]. Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science Edition), 2018, 33(4): 27-35.
- [35] 杨会东, 姚萍, 张旭, 等. 松辽盆地南部无机成因 CO₂ 成藏机制研究[J]. 天然气地球科学, 2008, 19(5): 634-638.
- YANG Huidong, YAO Ping, ZHANG Xu, et al. Distribution of inorganic carbon dioxide in southern Songliao Basin[J]. Natural Gas Geoscience, 2008, 19(5): 634-638.
- [36] 崔永强, 崔永胜. 松辽盆地油气无机成因与勘探方向[J]. 化工矿产地质, 2004, 26(3): 129-133.
- CUI Yongqiang, CUI Yongsheng. The inorganic oil and gas in Songliao Basin and their exploration prospects[J]. Geology of Chemical Minerals, 2004, 26(3): 129-133.
- [37] 倪云燕. 松辽盆地徐家围子断陷天然气地球化学特征及对成藏的作用[D]. 北京: 中国石油勘探开发研究院, 2009: 122.
- Ni Yunyan. Geochemistry and contribution to reservoir formation of the natural gases in the Xujiaweizi Fault Depression, Songliao Basin [D]. Beijing: Research Institute of Petroleum Exploration and Development, 2009: 122.
- [38] 戴金星. 中国大气田及气源[M]. 北京: 石油工业出版社, 2024.
- DAI Jinxing. Giant gas fields and gas sources in China[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2024.
- [39] 罗霞, 孙粉锦, 邵明礼, 等. 松辽盆地深层煤型气与气源岩地球化学特征[J]. 石油勘探与开发, 2009, 36(3): 339-346.
- LUO Xia, SUN Fenjin, SHAO Mingli, et al. Geochemistry of deep coal-type gas and gas source rocks in Songliao Basin[J]. Petroleum Exploration and Development, 2009, 36(3): 339-346.
- [40] DAI J X, NI Y Y, QIN S F, et al. Geochemical characteristics of He and CO₂ from the Ordos (cratonic) and Bohai Bay (rift) basins in China[J]. Chemical Geology, 2017, 469: 192-213.
- [41] 戴金星. 中国煤成大气田及气源[M]. 北京: 科学出版社, 2014.
- DAI Jinxing. The coal-derived giant gas field and its gas sources in China[M]. Beijing: Science Press, 2014.
- [42] WANG X B, HOU L H, LI J, et al. Geochemical characteristics and gas source contributions of noble gases of the Sulige large tight gas field of Upper Paleozoic in Ordos Basin, China[J]. Frontiers in Earth Science, 2022, 10: 889112.
- [43] 刘全有, 刘文汇, 徐永昌, 等. 苏里格气田天然气运移和气源分析[J]. 天然气地球科学, 2007, 18(5): 697-702.
- LIU Quanyou, LIU Wenhui, XU Yongchang, et al. Geochemistry of natural gas and crude computation of gas-generated contribution for various source rocks in Sulige Gas Field, Ordos Basin[J]. Natural Gas Geoscience, 2007, 18(5): 697-702.
- [44] 樊然学. 川西坳陷中段气藏稀有气体来源与烃类运移研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2001, 20(4): 323-327.

- FAN Ranxue. Noble gas origin and hydrocarbon migration in the central area of the western Sichuan Depression[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2001, 20(4): 323-327.
- [45] 樊然学. 川西坳陷中段气藏天然气形成、运移的碳同位素地球化学证据[J]. 自然科学进展, 1999, 9(12): 1126-1132.
- FAN Ranxue. Carbon isotope geochemical evidence of natural gas formation and migration in the middle gas reservoir of the western Sichuan Depression[J]. Process in Natural Science, 1999, 9(12): 1126-1132.
- [46] DAI J X, NI Y Y, ZOU C N. Stable carbon and hydrogen isotopes of natural gases sourced from the Xujiahe Formation in the Sichuan Basin, China[J]. Organic Geochemistry, 2012, 43: 103-111.
- [47] NI Y Y, DAI J X, TAO S Z, et al. Helium signatures of gases from the Sichuan Basin, China[J]. Organic Geochemistry, 2014, 74: 33-43.
- [48] 吴小奇, 戴金星, 廖凤蓉, 等. 四川盆地东部天然气中CO₂的成因和来源[J]. 中国科学: 地球科学, 2013, 43(4): 503-512.
- WU Xiaoqi, DAI Jinxing, LIAO Fengrong, et al. Origin and source of CO₂ in natural gas from the eastern Sichuan Basin[J]. SCIENCE CHINA Earth Sciences, 2013, 56(8): 1308-1317.
- [49] 肖芝华, 谢增业, 李志生, 等. 川中-川南地区须家河组天然气同位素组成特征[J]. 地球化学, 2008, 37(3): 245-250.
- XIAO Zhihua, XIE Zengye, LI Zhisheng, et al. Isotopic characteristics of natural gas of Xujiahe Formation in southern and middle of Sichuan Basin[J]. Geochimica, 2008, 37(3): 245-250.
- [50] 陶成, 把立强, 王杰, 等. 天然气氢同位素分析及应用[J]. 石油实验地质, 2008, 30(1): 94-97.
- TAO Cheng, BA Liqiang, WANG Jie, et al. Analysis and application of hydrogen isotopic composition of the natural gas[J]. Petroleum Geology and Experiment, 2008, 30(1): 94-97.
- [51] 腾格尔, 申宝剑, 俞凌杰, 等. 四川盆地五峰组—龙马溪组页岩气形成与聚集机理[J]. 石油勘探与开发, 2017, 44(1): 69-78.
- BORJIGIN Tenger, SHEN Baojian, YU Lingjie, et al. Mechanisms of shale gas generation and accumulation in the Ordovician Wufeng-Longmaxi Formation, Sichuan Basin, SW China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2017, 44(1): 69-78.
- [52] NI Y Y, LIAO F R, YAO L M, et al. Hydrogen isotope of natural gas from the Xujiahe Formation and its implications for water salinization in central Sichuan Basin, China[J]. Journal of Natural Gas Geoscience, 2019, 4(4): 215-230.
- [53] 胡伟, 朱扬明, 李颖, 等. 川东北元坝地区陆相气地球化学特征及来源[J]. 浙江大学学报(理学版), 2014, 41(4): 468-476.
- HU Wei, ZHU Yangming, LI Ying, et al. Geochemical characteristics and origin of natural gases from terrestrial strata in Yuanba area of the northeastern Sichuan Basin[J]. Journal of Zhejiang University (Science Edition), 2014, 41(4): 468-476.
- [54] LIU Q Y, JIN Z J, LI H L, et al. Geochemistry characteristics and genetic types of natural gas in central part of the Tarim Basin, NW China[J]. Marine and Petroleum Geology, 2018, 89(Part 1): 91-105.
- [55] LI S M, AMRANI A, PANG X Q, et al. Origin and quantitative source assessment of deep oils in the Tazhong uplift, Tarim Basin[J]. Organic Geochemistry, 2015, 78: 1-22.
- [56] NI Y Y, DAI J X, ZHU G Y, et al. Stable hydrogen and carbon isotopic ratios of coal-derived and oil-derived gases: A case study in the Tarim Basin, NW China[J]. International Journal of Coal Geology, 2013, 116/117: 302-313.
- [57] 刘全有, 戴金星, 李剑, 等. 塔里木盆地天然气氢同位素地球化学与对热成熟度和沉积环境的指示意义[J]. 中国科学: 地球科学, 2007, 37(12): 1599-1608.
- LIU Quanyou, DAI Jinxing, LI Jian, et al. Hydrogen isotope composition of natural gases from the Tarim Basin and its indication of depositional environments of the source rocks[J]. SCIENCE CHINA Earth Sciences, 2008, 51(2): 300-311.
- [58] ZHANG T W, ZHANG M J, BAI B J, et al. Origin and accumulation of carbon dioxide in the Huanghua Depression, Bohai Bay Basin, China[J]. AAPG Bulletin, 2008, 92(3): 341-358.
- [59] ZHANG L P, WANG A G, JIN Z J. Origins and fates of CO₂ in the Dongying Depression of the Bohai Bay Basin[J]. Energy Exploration & Exploitation, 2011, 29(3): 291-314.
- [60] 徐永昌. 天然气中的幔源稀有气体[J]. 地学前缘(中国地质大学, 北京), 1996, 3(3/4): 63-71.
- XU Yongchang. The mantle noble gas of natural gases[J]. Earth Science Frontiers (China University of Geosciences, Beijing), 1996, 3(3/4): 63-71.
- [61] 徐永昌, 沈平, 刘文汇, 等. 东部油气区天然气中幔源挥发份的地球化学: II. 幔源挥发份中的氦、氩及碳化合物[J]. 中国科学: 地球科学, 1996, 26(2): 187-192.
- XU Yongchang, SHEN Ping, LIU Wenhui, et al. Geochemistry on mantle-derived volatiles in natural gases from eastern China oil/gas provinces (II): Helium, argon and hydrocarbons in mantle volatiles[J]. SCIENCE CHINA Earth Sciences, 1997, 40(3): 315-321.
- [62] 徐永昌, 沈平, 陶明信, 等. 东部油气区天然气中幔源挥发份的地球化学: I. 氦资源的新类型: 沉积壳层幔源氦的工业储集[J]. 中国科学: 地球科学, 1996, 26(1): 1-8.
- XU Yongchang, SHEN Ping, TAO Mingxin, et al. Geochemistry on mantle-derived volatiles in natural gases from eastern China oil/gas provinces (I): A novel helium resource—commercial accumulation of mantle-derived helium in the sedimentary crust[J]. SCIENCE CHINA Earth Sciences, 1997, 40(2): 120-129.
- [63] LIU Q Y, ZHU D Y, JIN Z J, et al. Effects of deep CO₂ on petroleum and thermal alteration: The case of the Huangqiao oil and gas field[J]. Chemical Geology, 2017, 469: 214-229.
- [64] 戴金星, 陈践发, 钟宁宁, 等. 中国大气田及其气源[M]. 北京: 科学出版社, 2003
- DAI Jinxing, CHEN Jianfa, ZHONG Ningning, et al. Giant gas fields and its sources in China[M]. Beijing: Science Press, 2003.
- [65] NI Y Y, ZHANG D J, LIAO F R, et al. Stable hydrogen and carbon isotopic ratios of coal-derived gases from the Turpan-Hami Basin, NW China[J]. International Journal of Coal Geology, 2015, 152(Part A): 144-155.
- [66] 倪云燕, 廖凤蓉, 龚德瑜, 等. 吐哈盆地台北凹陷天然气碳氢同位素组成特征[J]. 石油勘探与开发, 2019, 46(3): 509-520.
- NI Yunyan, LIAO Fengrong, GONG Deyu, et al. Stable carbon and hydrogen isotopic characteristics of natural gas from Taibei Sag, Turpan-Hami Basin, NW China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2019, 46(3): 509-520.
- [67] PROSKUROWSKI G, LILLEY M D, SEEWALD J S, et al. Abiogenic hydrocarbon production at lost city hydrothermal field[J]. Science, 2008, 319(5863): 604-607.
- [68] BOTZ R, STÜBEN D, WINCKLER G, et al. Hydrothermal gases offshore Milos Island, Greece[J]. Chemical Geology, 1996, 130(3/4): 161-173.
- [69] KONNERUP-MADSEN J, KREULEN R, ROSE-HANSEN J. Stable isotope characteristics of hydrocarbon gases in the alkaline Ilímaussaq complex, South Greenland[J]. Bulletin de Minéralogie, 1988, 111: 567-576.
- [70] 陈荣书. 天然气地质学[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1986: 278.
- CHEN Rongshu. Geology of natural gas[M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 1986: 278.
- [71] 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, 4(2/3): 1-40.

- DAI Jinxing. Characteristics of carbon and hydrogen isotopes of natural gases and their discriminations[J]. *Natural Gas Geoscience*, 1993, 4(2/3): 1-40.
- [72] NI Y Y, LIAO F R, GAO J L, et al. Hydrogen isotopes of hydrocarbon gases from different organic facies of the Zhongba Gas Field, Sichuan Basin, China[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 179: 776-786.
- [73] DAI J X, SONG Y, DAI C S, et al. Geochemistry and accumulation of carbon dioxide gases in China[J]. *AAPG Bulletin*, 1996, 80(10): 1615-1625.
- [74] HORITA J. Some perspectives on isotope biosignatures for early life[J]. *Chemical Geology*, 2005, 218(1/2): 171-186.
- [75] FOUSTOUKOS D I, SEYFRIED W E, Jr. Hydrocarbons in hydrothermal vent fluids: The role of chromium-bearing catalysts[J]. *Science*, 2004, 304(5673): 1002-1005.
- [76] LOLLAR B S, LACRAMPE-COULOUME G, VOGLESONGER K, et al. Isotopic signatures of CH₄ and higher hydrocarbon gases from Precambrian Shield sites: A model for abiogenic polymerization of hydrocarbons[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(19): 4778-4795.
- [77] MCCOLLOM T M, LOLLAR B S, LACRAMPE-COULOUME G, et al. The influence of carbon source on abiogenic organic synthesis and carbon isotope fractionation under hydrothermal conditions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(9): 2717-2740.
- [78] MIMS C A, MCCANDLISH L E. Evidence for rapid chain growth in the Fischer-Tropsch synthesis over iron and cobalt catalysts[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1987, 91(4): 929-937.
- [79] SUDA K, GILBERT A, YAMADA K, et al. Compound- and position-specific carbon isotopic signatures of abiogenic hydrocarbons from on-land serpentinite-hosted Hakuba Happo hot spring in Japan[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 206: 201-215.
- [80] YUEN G, BLAIR N, DES MARAIS D J, et al. Carbon isotope composition of low molecular weight hydrocarbons and monocarboxylic acids from Murchison meteorite[J]. *Nature*, 1984, 307(5948): 252-254.
- [81] VOYTOV G I. Chemical and carbon-isotope fluctuations in free gases (gas jets) in the Khibiny[J]. *Geochemistry International*, 1992, 29(1): 14-24.
- [82] GALIMOV E M. Carbon isotopes in oil-gas geology: NASA TT F-682[R]. Moscow: Nedra Press, 1975: 395.
- [83] 戴金星, 倪云燕, 黄土鹏, 等. 次生型负碳同位素系列成因[J]. *天然气地球科学*, 2016, 27(1): 1-7.
- DAI Jinxing, NI Yunyan, HUANG Shipeng, et al. Origins of secondary negative carbon isotopic series in natural gas[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2016, 27(1): 1-7.
- [84] DAI J X, NI Y Y, GONG D Y, et al. Geochemical characteristics of gases from the largest tight sand gas field (Sulige) and shale gas field (Fuling) in China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2017, 79: 426-438.
- [85] BEESKOW B, TRELOAR P J, RANKIN A H, et al. A reassessment of models for hydrocarbon generation in the Khibiny nepheline syenite complex, Kola Peninsula, Russia[J]. *Lithos*, 2006, 91(1/4): 1-18.
- [86] NI Y Y, DONG D Z, YAO L M, et al. Hydrogen isotopic characteristics of shale gases[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2023, 257: 105838.
- [87] REEVES E P, SEEWALD J S, SYLVA S P. Hydrogen isotope exchange between n-alkanes and water under hydrothermal conditions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 77: 582-599.
- [88] 蔡春芳, 梅博文, 马亭, 等. 塔里木盆地油田水的成因与演化[J]. *地质论评*, 1997, 43(6): 650-657.
- CAI Chunfang, MEI Bowen, MA Ting, et al. Origin and evolution of oilfield waters in the Tarim Basin[J]. *Geological Review*, 1997, 43(6): 650-657.
- [89] 史婷婷, 成建梅, 解习农, 等. 松辽盆地北部地层水同位素特征及其地质意义[J]. *沉积学报*, 2012, 30(2): 399-404.
- SHI Tingting, CHENG Jianmei, XIE Xinong, et al. Isotopic characteristics of formation waters in the north of Songliao Basin and its geological significances[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2012, 30(2): 399-404.
- [90] HORIBE Y, CRAIG H. DH fractionation in the system methane-hydrogen-water[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(24): 5209-5217.
- [91] ETIOPE G, SCHOELL M, HOSGÖRMEZ H. Abiotic methane flux from the Chimaera seep and Tekirova ophiolites (Turkey): Understanding gas exhalation from low temperature serpentinization and implications for Mars[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 310(1/2): 96-104.
- [92] FIEBIG J, WOODLAND A B, SPANGENBERG J, et al. Natural evidence for rapid abiogenic hydrothermal generation of CH₄[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(12): 3028-3039.
- [93] 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.
- [94] TILLEY B, MUEHLENBACHS K. Isotope reversals and universal stages and trends of gas maturation in sealed, self-contained petroleum systems[J]. *Chemical Geology*, 2013, 339: 194-204.
- [95] HAO F, ZOU H Y. Cause of shale gas geochemical anomalies and mechanisms for gas enrichment and depletion in high-maturity shales[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2013, 44: 1-12.
- [96] DAI J X, ZOU C N, LIAO S M, et al. Geochemistry of the extremely high thermal maturity Longmaxi shale gas, southern Sichuan Basin[J]. *Organic Geochemistry*, 2014, 74: 3-12.
- [97] DAI J X, ZOU C N, DONG D Z, et al. Geochemical characteristics of marine and terrestrial shale gas in China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2016, 76: 444-463.
- [98] 陈建平, 王绪龙, 陈践发, 等. 甲烷碳同位素判识天然气及其源岩成熟度新公式[J]. *中国科学: 地球科学*, 2021, 51(4): 560-581.
- CHEN Jianping, WANG Xulong, CHEN Jianfa, et al. New equation to decipher the relationship between carbon isotopic composition of methane and maturity of gas source rocks[J]. *SCIENCE CHINA Earth Sciences*, 2021, 64(3): 470-493.
- [99] 戴金星, 倪云燕, 龚德瑜, 等. 中国大气田烷烃气碳同位素组成的若干特征[J]. *石油勘探与开发*, 2024, 51(2): 223-233.
- DAI Jinxing, NI Yunyan, GONG Deyu, et al. Characteristics of carbon isotopic composition of alkane gas in large gas fields in China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2024, 51(2): 223-233.
- [100] 秦胜飞, 李先奇, 肖中尧, 等. 塔里木盆地天然气地球化学及成因与分布特征[J]. *石油勘探与开发*, 2005, 32(4): 70-78.
- QIN Shengfei, LI Xianqi, XIAO Zhongyao, et al. Geochemistry, origin and distribution of natural gases in Tarim Basin, NW China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2005, 32(4): 70-78.

第一作者简介: 倪云燕 (1977-), 女, 浙江温州人, 博士, 中国石油大学 (北京) 研究员, 主要从事油气地球化学研究工作。地址: 北京市昌平区府学路 18 号, 中国石油大学 (北京), 邮政编码: 102249。E-mail: niyunyan@cup.edu.cn

收稿日期: 2024-02-18 修回日期: 2025-05-10

(编辑 衣英杰)