

祁连山冻土区含天然气水合物层段 岩心热模拟实验研究

薛小花¹, 卢振权^{1, 2}, 廖泽文³, 刘辉^{1, 2}

(1. 中国地质科学院 矿产资源研究所, 北京 100037; 2. 中国地质调查局 油气资源调查中心, 北京 100029;
3. 中国科学院 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640)

摘要: 以热模拟实验为手段, 对祁连山冻土区 DK-2 和 DK-3 孔含天然气水合物层段岩心(泥岩、油页岩和煤)热模拟烃类气体的组分、碳同位素组成与天然气水合物进行对比, 以探寻这些气源岩与天然气水合物气源之间的可能联系。实验结果显示: 低温(300 °C 以下)条件下, 产生的气体以非烃 CO₂ 为主, 烃类气体含量少, 且泥岩产生烃类气体量 < 油页岩产生烃类气体量 < 煤产生烃类气体量, 表现出不同岩石吸附气体的差异性特征; 随着热模拟温度增加, 产生的烃类气体量明显增加, 至 500 °C 时达到最高, 相反 CO₂ 产气量变化不大; 随热模拟温度增加, 泥岩、油页岩、煤所产生烃类气体的碳同位素值呈现先变轻后变重的演化趋势和 $\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3$ 的正碳同位素序列特征; 泥岩在 350 ~ 400 °C 条件下或油页岩在 380 ~ 400 °C 条件下所产生的烃类气体在组成和同位素特征上与天然气水合物中烃类气体较为相似, 推测天然气水合物气源与深部泥岩或油页岩具有地球化学成生联系, 相反煤产生的烃类气体虽然在组成上与天然气水合物中烃类气体较为相近, 但两者同位素值相差较远, 推测煤与天然气水合物气源关系不大。

关键词: 祁连山冻土区; 天然气水合物; 热模拟实验; 气体组分; 碳同位素

中图分类号: P618.13; TE132.2

文献标志码: A

文章编号: 1000-8527(2013)02-0413-12

Study of Thermal Simulation on Cores at Gas Hydrate-bearing Intervals in the Qilian Mountain Permafrost

XUE Xiao-hua¹, LU Zhen-quan^{1, 2}, LIAO Ze-wen³, LIU Hui^{1, 2}

(1. Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;

2. Oil and Gas Survey, China Geological Survey, Beijing 100029, China;

3. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China)

Abstract: Gas composition and carbon isotopes of hydrocarbon gases thermally simulated from cores (mudstone, oil shale and coal) were compared with gases from gas hydrate at gas hydrate-bearing intervals in the drilling of DK-2 and DK-3 in Qilian Mountain permafrost. The purpose is to explore possible links between these gas source rocks and gas sources of gas hydrates. The results indicate that thermally simulated gases are mainly composed of CO₂ with a small amount of hydrocarbon gases on the low temperature conditions (<300 °C); the yields of hydrocarbon gases from the mudstone, oil shale and coal gradually increase, displaying differences between adsorbing gas with different rock. With increasing of thermal simulation temperatures, yields of hydrocarbon gases from the mudstone, oil shale and coal obviously increase and reach maximum values at 500 °C; conversely, yields of CO₂ vary a little. With increasing of thermal simulation temperatures, carbon isotope

收稿日期: 2012-07-12; 改回日期: 2012-12-20; 责任编辑: 潘令枝。

基金项目: 国家自然科学基金项目(41073040, 41202076); 国家重点基础研究发展计划项目(2009CB219501); 天然气水合物勘查与试采专项项目(GZHL20110311); 中央公益性科研院所基本科研业务费专项基金项目(K1207)。

作者简介: 薛小花, 女, 1986 年出生, 硕士研究生, 地球化学专业, 主要从事天然气水合物与油气地质地球化学勘查研究。

Email: xxh28269@126.com。

通信作者: 卢振权, 男, 1972 年出生, 研究员, 博士, 地球化学专业, 主要从事天然气水合物与油气地质地球化学勘查研究。

Email: luzhq@vip.sina.com。

values of hydrocarbon gas firstly become lighter and then heavier and are characteristics of normal carbon isotopic series of $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3$. The consequence suggests that hydrocarbon gases from mudstone in the range of 350 °C to 400 °C or from oil shale in the range of 380 °C to 400 °C have similar features of gas composition and carbon isotope with gas hydrate, indicating that the gas source of gas hydrate has geochemically genetic relation with deep mudstone or oil shale. In contrast, the gas composition of hydrocarbon gases from coal and gas hydrate are similar, but their carbon isotope values are incomparable, suggesting that the relationship between coal and gas source of gas hydrate is not closely associated.

Key words: Qilian Mountain permafrost; gas hydrate; thermal simulation; gas component; carbon isotope

0 引言

天然气水合物(简称水合物)是由水和气体分子在低温高压条件下形成的一种结晶状固体物质^[1-9]。它具有储量大、分布范围广、污染少等特点。据统计,世界范围内水合物的甲烷资源量为 $0.1 \times 10^{16} \sim 2.1 \times 10^{16} \text{ m}^3$, 被认为是所有化石燃料(煤、石油、天然气)的2倍,被誉为21世纪潜在的洁净替代能源^[1-9]。自然界中,水合物主要分布于海底沉积物和冻土带中,迄今在世界各地发现的水合物产地有132处^[2],其中海底123处,陆上冻土带有9处。据估计,冻土带水合物资源量为 $10^{13} \sim 10^{16} \text{ m}^3$, 海洋水合物资源量为 $10^{15} \sim 10^{18} \text{ m}^3$ ^[1-2,10]。虽然冻土带水合物比海洋水合物资源量低约两个数量级,但冻土带水合物数量仍相当可观,且冻土带水合物比海洋水合物更易开采,是世界各国重要的研究对象^[11-18]。20世纪60年代,前苏联在西伯利亚冻土区 Messoyakha 气田发现水合物藏。1972年,美国在阿拉斯加北坡 Prudhoe 湾钻探时获得了水合物实物样品。1971年加拿大在马更些三角洲发现水合物,2002年对其进行了试开采^[19]。我国非常重视冻土带水合物的调查研究工作,2008年中国地质调查局在青藏高原祁连山冻土区钻探,首次在世界中低纬度高山冻土区发现并获得水合物实物样品^[20-21]。

钻探表明,祁连山冻土区水合物气体组分复杂,不仅含有甲烷,还含有较多重烃组分^[22-23]。研究区地层有机质丰富,既有煤层产出,又有富含有机质的泥岩、油页岩产出,甚至水合物产出层段常伴生各种油气显示现象^[24],水合物到底与它们有着怎样的成因联系还不得而知。本文以水合物产出层段内泥岩、油页岩、煤等岩心样品为实验对象,在真空玻璃管中对其分步热模拟实验,测定不同温度下排出的烃类气体的组分和同位素

值^[25-26],并将其与水合物的气体组成和同位素特征进行对比分析,探讨不同气源岩的生气过程及其对水合物烃类气体来源的可能贡献。

1 地质概况

祁连山地处青藏高原北部,冻土面积约 10^4 km^2 ,其大地构造单元一般分为北祁连构造带(河西走廊、走廊南山)、中祁连陆块(托莱山)和南祁连构造带等3大构造单元(图1)^[2]。祁连山地区构造活动频繁,震旦纪以来,先后主要经历了3个构造演化阶段:大陆裂谷阶段(震旦纪—中寒武世)、洋底扩张及沟弧盆体系阶段(晚寒武世—中奥陶世)、造山阶段(早中奥陶世之后),形成了现今的地质构造格局^[27-28]。自下而上该区发育4套烃源岩:石炭系暗色泥(灰)岩、下二叠统草地沟组暗色灰岩、上三叠统尕勒得寺组暗色泥岩、侏罗系暗色泥页岩。如今,祁连山地区发育以山地区型为主的多年冻土,其年平均气温为 $-1.5 \sim -2.4 \text{ }^\circ\text{C}$,冻土层厚度 $50 \sim 139 \text{ m}$ ^[29]。

研究区位于加里东构造运动期(513~368 Ma)所形成的中祁连陆块西段,在盆地区域上处于南祁连盆地的木里坳陷西端,主体位于木里煤田的聚乎更矿区内,主要构造线呈 NWW 向展布,同时还发育北北西、北北东向的拉伸作用下的正断裂^[30-31]。根据钻探和地质资料,研究区水合物主要分布于地表以下 130~400 m 之间的泥岩、粉砂岩、油页岩、细砂岩等层段中,即对应于中侏罗统木里组(J_2m)和江仓组(J_2j),前者发育辫状河三角洲—湖泊沉积体系,为主要的含煤层段,可见两套可采煤层以及局部夹厚度较薄的煤线,岩性为灰色、灰白色中砂岩、粗砂岩,局部见含砾砂岩,其间夹深灰色泥岩、油页岩以及煤层;后者主要发育辫状河—辫状河三角洲沉积体系,岩性以黑色、灰色油页岩、泥岩为主,夹灰色粉砂

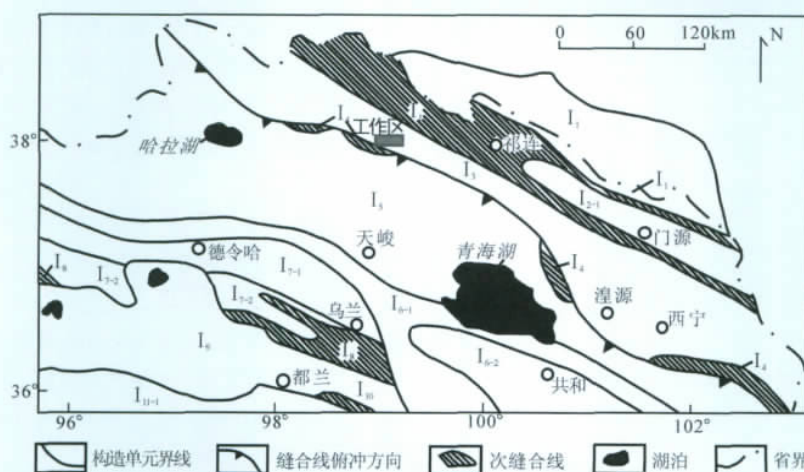


图 1 青海省祁连山地区大地构造单元略图^[27]

Fig. 1 Schematic map showing geotectonic units in the Qilian Mountain area, Qinghai Province^[27]

I₁. 阿拉善陆块; I₂. 北祁连新元古代—早古生代缝合带; I₂₋₁. 祁连—门源早古生代中晚期岩浆弧带(O—S); I₃. 中祁连陆块; I₄. 疏勒南山—拉鸡山早古生代缝合带; I₅. 南祁连陆块; I₆. 宗务隆山—青海南山晚古生代—早中生代裂陷槽(D—T₂); I₆₋₁. 宗务隆山—兴海坳拉槽(D—P); I₆₋₂. 泽库弧后前陆盆地(T₁₋₂); I₇. 欧龙布鲁克陆块; I₇₋₁. 俄博山克拉通边缘地; I₇₋₂. 丁字口—阿木尼克山—牦牛山新元古代—早古生代晚期岩浆弧带(Pt₃—S); I₈. 柴北缘缝合带; I₉. 柴达木地块; I₁₀. 祁漫塔格—都兰缝合带; I₁₁. 东昆中陆块; I₁₁₋₁. 东昆中岩浆弧带(Pt₃—J)

岩、细砂岩、中砂岩^[22]。

2 样品与实验

2.1 样品

本研究的实验样品取自青海省祁连山冻土区水合物科学实验钻探 DK-2 和 DK-3 钻孔, 样品的岩石类型有灰黑色或黑色泥岩(编号: M-1 和 M-2)、灰褐色或黑褐色油页岩(编号: OS-3、OS-4、OS-5、OS-6 和 OS-7) 以及煤样(编号: C-8 和 C-9)(表 1)。钻探表明, DK-2 和 DK-3 钻孔总共有 7 个水合物赋存层段(图 2), 其中 DK-2 孔有 4 个, 井下深度分别为 144.4 ~ 152.0 m、156.3 ~ 156.6 m、

235.0 ~ 291.3 m 以及 377.3 ~ 387.5 m; DK-3 孔有 3 个, 分别为井下 133.0 ~ 156.0 m、225.1 ~ 240.0 m、367.7 ~ 396.0 m^[22]。泥岩样品深度为井下 276 ~ 476.9 m, 油页岩样品深度为井下 145 ~ 447 m, 它们位于这些水合物赋存层段的内部和下方。煤样深度为井下 469.8 ~ 497.1 m, 位于水合物层段的下方。样品有机地球化学指标显示, 泥岩的 TOC 为 2.56% ~ 8.11%, 有机质丰度好, 有机质类型为 I—II₁ 型, 成熟度为低—中成熟; 油页岩的 TOC 为 2.08% ~ 5.76%, 有机质丰度好, 有机质类型为 II₁—II₂ 型, 成熟度为低—中成熟; 煤样有机质类型为 III₁—III₂, 成熟度为低—中成熟^[32]。

表 1 实验样品的基本特征

Table 1 Basic characteristics of samples

样品编号	井号	深度/m	样品岩性	TOC / %	有机质类型	有机质成熟度	与水合物层段关系				
M-1	DK-2	276.0	灰黑色或黑色泥岩	2.56 ~ 8.11	I—II ₁	低—中成熟	层段内部				
M-2		476.9					层段下方				
OS-3	DK-3	145	灰褐色—黑褐色油页岩	2.08 ~ 5.76	II ₁ —II ₂	低—中成熟	层段内部				
OS-4		238					层段内部				
OS-5		250					层段下方				
OS-6		374					层段内部				
OS-7		447					层段下方				
C-8		469.8					煤	—	III ₁ —III ₂	低—中成熟	层段下方
C-9		497.1									层段下方

注: 内部引用, 卢振权测定; —表示该项无数据。

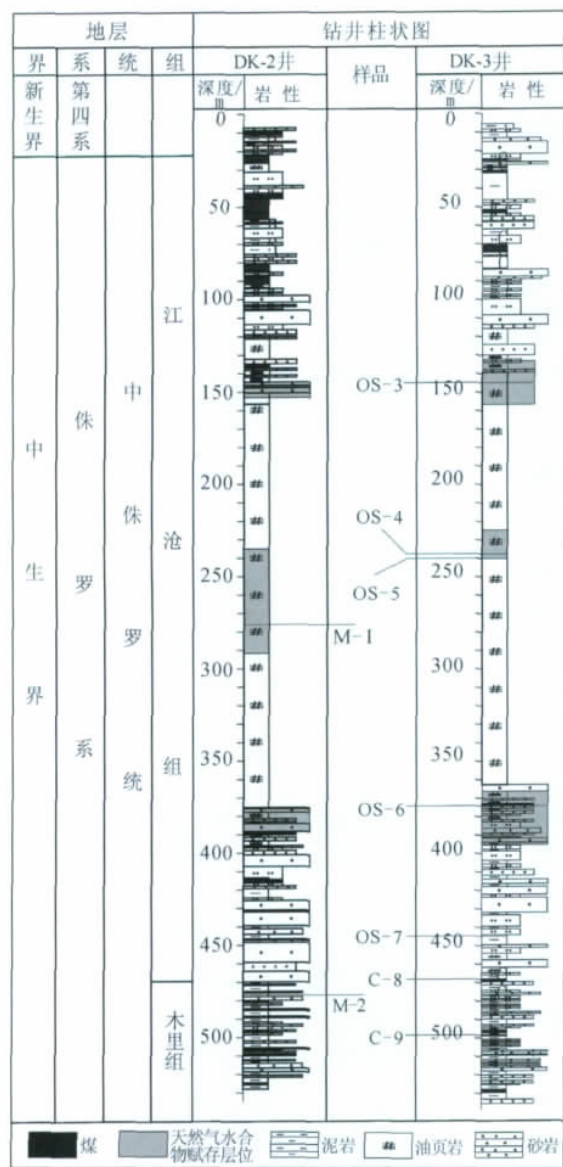


图2 DK-2和DK-3井柱状图及采样位置示意图^[22]

Fig. 2 Drilling histogram of DK-2 and DK-3 and schematic diagram of sampling locations^[22]

2.2 实验

实验在中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室完成,其主要理论依据是干酪根热降解原理和有机质热演化的时间-温度补偿原理^[33-38]。首先将岩石样品装入玻璃管中真空密闭;然后放入马弗炉内加热到设定的温度,收集热模拟产物;最后进行气体全组分分析和碳同位素分析,根据出峰时间以及峰面积,测定样品的气体组分,计算各个气体组分的产气量以及碳同位素值。实验具体步骤如下:(1)称取样品

0.5~5g(温度增加样品量随之减少,样品粒度为煤样2~3mm,泥岩和油页岩样60目。装入玻璃管中,然后真空封闭。(2)将设定相同加热温度的样品放在一个马弗炉中,首先加热到设定温度,然后恒温一定的时间(250℃、300℃、350℃、380℃恒温72h,400℃、450℃恒温48h,500℃恒温24h),恒温时间结束后,使样品自然冷却。(3)将样品取出,进一步通过气体全组分分析仪和气相色谱-同位素比值质谱仪测定玻璃管中的气体组成和产气量以及同位素值(由计算机控制)。气体全组分分析仪型号为HP6890/Wasson-ECE Gas Analyzer,气相色谱-同位素比值质谱仪型号为GV Isoprime GC-HPMS。

3 结果与讨论

3.1 热模拟气体组分特征

泥岩热模拟生气过程显示(表2和图3(左)),泥岩在250℃条件下,产出的烃类气体含量较少,CH₄、C₂H₆、C₃H₈、iC₄H₁₀、nC₄H₁₀、iC₅H₁₂、nC₅H₁₂的含量均约为零,产出的CO₂平均值为约0.57ml/g;在300℃条件下,产出的CH₄、C₂H₆、C₃H₈平均值分别为0.02ml/g、0.01ml/g、0.01ml/g,iC₄H₁₀、nC₄H₁₀、iC₅H₁₂、nC₅H₁₂的含量一般为零,CO₂平均值为0.83ml/g;在350℃条件下,产出的CH₄、C₂H₆、C₃H₈、iC₄H₁₀、nC₄H₁₀、iC₅H₁₂、nC₅H₁₂平均值分别为0.21ml/g、0.10ml/g、0.06ml/g、0.02ml/g、0.02ml/g、0.01ml/g、0.01ml/g,CO₂平均值为0.85ml/g;在380℃条件下,分别为0.74ml/g、0.36ml/g、0.23ml/g、0.03ml/g、0.08ml/g、0.01ml/g、0.02ml/g,CO₂平均值为1.14ml/g;在400℃条件下,分别为1.61ml/g、0.78ml/g、0.54ml/g、0.07ml/g、0.20ml/g、0.03ml/g、0.05ml/g,CO₂平均值为1.69ml/g;在450℃条件下,分别为3.26ml/g、1.22ml/g、0.72ml/g、0.07ml/g、0.03ml/g、0ml/g、0ml/g,CO₂平均值为2.59ml/g;在500℃条件下,分别为4.79ml/g、1.39ml/g、0.07ml/g、0.01ml/g、0ml/g、0ml/g、0ml/g,CO₂平均值为4.94ml/g。

油页岩热模拟生气过程显示(表3和图3(中)),油页岩在250℃条件下,产出的烃类气体CH₄、C₂H₆、C₃H₈、iC₄H₁₀、nC₄H₁₀、iC₅H₁₂和nC₅H₁₂的含量均很少,几乎为零,产出的CO₂平均值为1.60ml/g;在300℃条件下,产出的CH₄、C₂H₆、C₃H₈平均值分别为0.02ml/g、0.01ml/g、

表 2 泥岩热模拟生气组分和碳同位素值

Table 2 Gas composition and carbon isotopes of thermally simulated gases from mudstones

样品号	模拟温度/ ℃	C ₁ / (ml/g)	ΣC ₂₋₅ / (ml/g)	ΣC ₁₋₅ / (ml/g)	CO ₂ / (ml/g)	干燥系数 / %	C ₁ / (C ₂ + C ₃)	δ ¹³ C ₁ / ‰	δ ¹³ C ₂ / ‰	δ ¹³ C ₃ / ‰
M-1	250	0.00	0.00	0.01	0.77	53.57	2.21	\	\	\
	300	0.02	0.03	0.05	0.93	48.15	1.62	-47.74	-35.69	-28.62
	350	0.33	0.38	0.71	0.73	46.47	1.26	-44.72	-37.26	-35.56
	380	1.11	1.37	2.48	1.08	44.73	1.09	-45.04	-37.81	-36.14
	400	2.53	3.10	5.63	1.71	45.00	1.06	-47.01	-39.48	-36.87
	450	4.94	3.79	8.73	1.82	56.58	1.41	-44.86	-35.28	-28.04
	500	7.70	2.74	10.44	5.14	73.76	2.86	-39.44	-30.63	—
M-2	250	0.00	0.00	0.01	0.36	35.82	2.41	\	\	\
	300	0.01	0.01	0.02	0.73	40.20	1.82	-38.37	-29.26	-25.3
	350	0.09	0.07	0.15	0.97	56.78	1.89	-38.12	-29.12	-27.45
	380	0.36	0.19	0.56	1.21	65.13	2.26	-36.32	-27.45	-26.76
	400	0.69	0.32	1.01	1.67	67.99	2.71	-35.63	-26.55	-26.3
	450	1.58	0.40	1.97	3.36	80.01	4.25	-30.75	-23.82	—
	500	1.89	0.24	2.12	4.75	88.83	8.13	-29.25	-22.3	—

注: \ 表示气体量少, 没有检测到数据; — 表示干扰因素多, 数据不可靠。

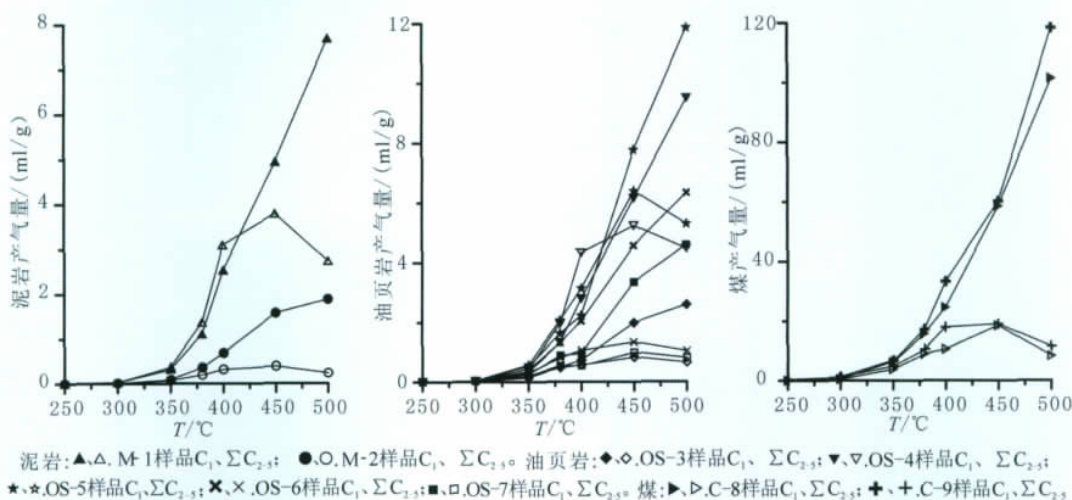


图 3 泥岩(左)、油页岩(中)和煤(右)甲烷和重烃产气量随温度变化图

Fig. 3 Yields of methane and heavy hydrocarbon gases from mudstone (left) , oil shale (middle) and coal (right) varying with thermal simulation temperature

0.01 ml/g, iC₄H₁₀、nC₄H₁₀、iC₅H₁₂和 nC₅H₁₂均约为零, 产生的 CO₂平均值为 1.79 ml/g; 在 350 °C 条件下, 分别为 0.34 ml/g、0.15 ml/g、0.09 ml/g、0.02 ml/g、0.03 ml/g、0.01 ml/g、0.01 ml/g, CO₂平均值为 2.88 ml/g; 在 380 °C 条件下, 分别为 1.13 ml/g、0.54 ml/g、0.34 ml/g、0.05 ml/g、0.11 ml/g、0.03 ml/g、0.03 ml/g, CO₂平均值为 3.47 ml/g; 在 400 °C 条件下, 分别为 1.17 ml/g、0.86 ml/g、0.58 ml/g、0.09 ml/g、0.22 ml/g、0.05 ml/g、0.07 ml/g, CO₂平均值为 3.49

ml/g; 在 450 °C 条件下, 分别为 4.77 ml/g、1.69 ml/g、0.98 ml/g、0.13 ml/g、0.08 ml/g、0 ml/g、0 ml/g, CO₂平均值为 4.39 ml/g; 在 500 °C 条件下, 分别为 6.99 ml/g、1.99 ml/g、0.40 ml/g、0.03 ml/g、0 ml/g、0 ml/g、0 ml/g, CO₂平均值为 8.04 ml/g。

煤样热模拟生气过程显示(表 4 和图 3(右)), 煤在 250 °C 条件下, 产生的烃类气体 CH₄、C₂H₆、C₃H₈、iC₄H₁₀、nC₄H₁₀、iC₅H₁₂和 nC₅H₁₂平均值分别为 0.04 ml/g、0.11 ml/g、0.04 ml/g、0.04 ml/g、

表3 油页岩样品热模拟气体组分及碳同位素值

Table 3 Gas composition and carbon isotopes of thermally simulated gases from oil shales

样品号	模拟温度/ °C	C ₁ / (ml/g)	ΣC ₂₋₅ / (ml/g)	ΣC ₁₋₅ / (ml/g)	CO ₂ / (ml/g)	干燥系数 / %	C ₁ / (C ₂ + C ₃)	δ ¹³ C ₁ / ‰	δ ¹³ C ₂ / ‰	δ ¹³ C ₃ / ‰
OS-3	250	0.00	0.00	0.00	2.24	51.16	2.05	\	\	\
	300	0.01	0.02	0.03	2.92	41.13	1.63	\	\	\
	350	0.14	0.18	0.32	7.30	43.91	1.29	-44.06	-35.17	-32.95
	380	0.50	0.47	0.97	8.45	51.31	1.46	-42.43	-33.60	-32.27
	400	0.74	0.57	1.32	7.90	56.50	1.73	-42.46	-32.95	-30.56
	450	1.98	0.84	2.82	7.54	70.29	2.66	-37.42	-30.74	-27.24
	500	2.60	0.66	3.26	8.34	79.62	4.06	-34.76	-29.52	—
OS-4	250	0.00	0.00	0.01	1.46	55.56	2.86	-37.78	-36.35	-35.74
	300	0.03	0.03	0.06	1.94	47.70	1.78	-44.22	-38.64	-37.90
	350	0.35	0.44	0.79	1.57	43.97	1.20	-47.91	-39.79	-38.19
	380	1.33	1.95	3.28	1.95	40.55	0.97	-49.40	-40.43	-38.31
	400	2.79	4.33	7.12	2.85	39.19	0.90	-48.41	-40.06	-36.79
	450	6.15	5.24	11.39	1.67	54.02	1.32	-47.66	-36.62	-31.31
	500	9.52	4.48	14.00	6.58	68.00	2.21	-41.14	-34.06	—
OS-5	250	0.01	0.00	0.01	1.71	63.75	3.33	\	\	\
	300	0.03	0.03	0.07	1.67	49.55	1.84	-43.22	-33.45	-25.88
	350	0.54	0.59	1.12	1.51	47.86	1.32	-46.36	-38.30	-36.84
	380	1.62	2.07	3.69	1.93	44.02	1.06	-47.20	-39.14	-38.01
	400	2.23	3.13	5.37	1.57	41.57	0.97	-48.27	-40.50	-37.40
	450	7.78	6.39	14.17	1.59	54.88	1.35	-45.37	-35.92	-31.22
	500	11.88	5.30	17.17	5.54	69.12	2.31	-42.48	-34.38	—
OS-6	250	0.00	0.00	0.01	0.92	62.07	3.69	\	\	\
	300	0.03	0.03	0.06	1.13	55.05	2.18	-37.08	-31.05	-28.06
	350	0.43	0.31	0.74	1.32	58.51	1.81	-37.39	-29.66	-28.51
	380	1.32	0.81	2.13	1.46	61.94	1.98	-36.12	-28.33	-27.46
	400	2.04	1.06	3.10	1.34	65.78	2.28	-34.95	-28.30	-27.34
	450	4.57	1.34	5.91	2.59	77.33	3.57	-29.38	-25.93	—
	500	6.34	1.04	7.39	3.91	85.86	6.16	-27.09	-24.74	—
OS-7	250	0.00	0.00	0.00	1.67	57.45	3.33	\	\	\
	300	0.02	0.02	0.04	1.31	53.19	1.99	-37.10	-30.79	-30.35
	350	0.26	0.20	0.46	2.68	57.03	1.76	-37.93	-29.72	-28.73
	380	0.89	0.55	1.44	3.58	61.74	1.96	-37.82	-28.98	-27.28
	400	0.96	0.55	1.51	3.77	63.62	2.12	-36.55	-27.17	-28.61
	450	3.35	0.99	4.34	8.59	77.10	3.61	-32.42	-26.03	-23.18
	500	4.60	0.82	5.42	15.81	84.83	5.71	-29.87	-24.80	—

注: \ 表示气体量少, 没有检测到数据; — 表示干扰因素多, 数据不可靠。

0.01 ml/g、0 ml/g、0 ml/g, 产出的 CO₂ 平均值为 0.63 ml/g; 在 300 °C 条件下, 分别为 0.89 ml/g、0.37 ml/g、0.21 ml/g、0.08 ml/g、0.04 ml/g、0.04 ml/g、0.01 ml/g, CO₂ 平均值为 1.78 ml/g; 在 350 °C 条件下, 分别为 6.67 ml/g、0.31 ml/g、0.21 ml/g、0.29 ml/g、0.08 ml/g、0.06 ml/g, CO₂ 平均值为 3.21 ml/g; 在 380 °C 条件下, 分别为 16.56 ml/g、5.31 ml/g、2.99 ml/g、0.40 ml/g、0.76 ml/g、0.18 ml/g、0.18 ml/g、0.16 ml/g、0.20 ml/g、0.28 ml/g, CO₂ 平均值为 5.14 ml/g; 在 450 °C 条件下, 分别为 59.43 ml/g、12.76 ml/g、5.26 ml/g、0.54 ml/g、0.15 ml/g、

表4 煤样热模拟气体组分及碳同位素特征

Table 4 Gas composition and carbon isotopes of thermally simulated gases from coals

样品号	模拟温度/ ℃	C ₁ / (ml/g)	ΣC ₂₋₅ / (ml/g)	ΣC ₁₋₅ / (ml/g)	CO ₂ / (ml/g)	干燥系数 / %	C ₁ / (C ₂ + C ₃)	δ ¹³ C ₁ / ‰	δ ¹³ C ₂ / ‰	δ ¹³ C ₃ / ‰
C-8	250	0.01	0.02	0.03	0.37	29.77	0.46	-31.39	-21.13	
	300	0.51	0.39	0.90	2.13	56.91	1.57	-34.32	-24.66	-24.64
	350	6.45	3.83	10.29	3.50	62.73	1.97	-36.83	-27.15	-25.67
	380	15.84	9.11	24.95	4.42	63.48	2.06	-39.22	-28.34	-26.61
	400	24.63	10.69	35.32	5.33	69.74	2.73	-36.33	-27.10	-25.34
	450	58.61	18.59	77.20	7.26	75.92	3.30	-34.11	-24.17	—
	500	101.59	8.47	110.05	11.20	92.30	12.03	-28.93	—	\
C-9	250	0.06	0.40	0.46	0.89	13.55	0.23	\	\	\
	300	1.26	1.12	2.38	1.42	53.03	1.54	-33.71	-26.58	-18.36
	350	6.88	4.88	11.76	2.91	58.51	1.71	-36.85	-27.33	-24.14
	380	17.28	10.65	27.93	3.87	61.86	1.94	-37.84	-27.30	-24.34
	400	33.32	18.01	51.33	4.94	64.91	2.19	-35.15	-26.41	-24.31
	450	60.25	19.10	79.35	6.49	75.93	3.30	-33.41	-23.11	—
	500	118.48	11.70	130.18	12.23	91.02	10.17	-29.29	\	\

注: \ 表示气体量少, 没有检测到数据; — 表示干扰因素多, 数据不可靠。

0.02 ml/g、0 ml/g, CO₂ 平均值为 6.87 ml/g; 在 500 °C 条件下, CH₄、C₂H₆、C₃H₈ 含量分别为 110.03 ml/g、9.99 ml/g、0.05 ml/g, 而 iC₄H₁₀、nC₄H₁₀、iC₅H₁₂ 和 nC₅H₁₂ 的含量少, 约为零, CO₂ 平均值为 11.71 ml/g。

可以看出(表 2 至表 4、图 3): 整体上, 低温时, 样品热模拟生气以非烃类气体 CO₂ 为主, 烃类气体含量较少; 随着温度的升高, 烃类气体含量明显增加, CO₂ 含量变化不大; 烃类气体以甲烷为主, 并含有大量的重烃, 干燥系数均小于 95%, 表现出明显的湿气特征。在样品热模拟生气过程中, 温度在 300 °C 以下时, 泥岩、油页岩和煤的产气量均很小, 几乎为零, 并表现出泥岩的烃类气体产气量(0.03 ml/g) < 油页岩的烃类气体产气量(0.04 ml/g) < 煤的烃类气体产气量(1.63 ml/g) 的规律, 这与岩石的吸附气体能力差异性有关^[39-40]; 随着模拟温度增加, 泥岩、油页岩和煤的烃类气体产气量均增加, 500 °C 时达到最高, 分别为 10.44 ml/g、17.17 ml/g、130.18 ml/g; 泥岩、油页岩和煤产生的甲烷在整个热演化过程中含量一直增加, 重烃在温度低于 450 °C 时, 产气量曲线迅速上升, 而 450 °C 以后, 呈现出明显的下降趋势, 这与干酪根的热演化规律一致。样品岩石类型不同, 即有机质类型不同, 模拟生烃过程也具有差异性^[41-43]。泥岩和油页岩的有机质类型为 I 型—II 型, 煤的有机质类型一般为 III 型。

生气热模拟曲线显示: 泥岩、油页岩和煤的甲烷产气量在 300 °C 前缓慢增加, 在 350 ~ 450 °C 间, 增长幅度明显增大; 450 °C 后, 泥岩和油页岩的甲烷产气量增长幅度变小, 而煤的甲烷产气量增长幅度几乎不变。

3.2 模拟气体碳同位素特征

泥岩所产气体的碳同位素特征显示(表 2、图 4): 泥岩在 300 °C 条件下, 产生的烃类气体碳同位素 δ¹³C₁、δ¹³C₂、δ¹³C₃ 平均值分别为 -43.06‰、-32.48‰、-26.96‰; 在 350 °C 条件下, 分别为 -41.42‰、-33.19‰、-31.51‰; 在 380 °C 条件下, 分别为 -40.68‰、-32.63‰、-31.45‰; 在 400 °C 条件下, 分别为 -41.32‰、-33.02‰、-31.59‰; 在 450 °C 条件下, 分别为 -37.81‰、-29.55‰、-28.04‰; 在 500 °C 条件下, δ¹³C₁、δ¹³C₂ 分别为 -34.35‰、-26.47‰。

油页岩所产气体的碳同位素特征显示(表 3、图 4): 油页岩在 250 °C 条件下, 产生的烃类气体碳同位素 δ¹³C₁、δ¹³C₂、δ¹³C₃ 的平均值分别为 -37.78‰、-36.35‰、-35.74‰; 在 300 °C 条件下, 分别为 -40.41‰、-33.48‰、-30.55‰; 在 350 °C 条件下, 分别为 -42.73‰、-35.53‰、-33.04‰; 在 380 °C 条件下, 分别为 -42.59‰、-34.10‰、-32.67‰; 在 400 °C 条件下, 分别为 -42.13‰、-33.80‰、-32.14‰; 在 450 °C 条件下, 分别为 -38.45‰、-31.05‰、-28.24‰;

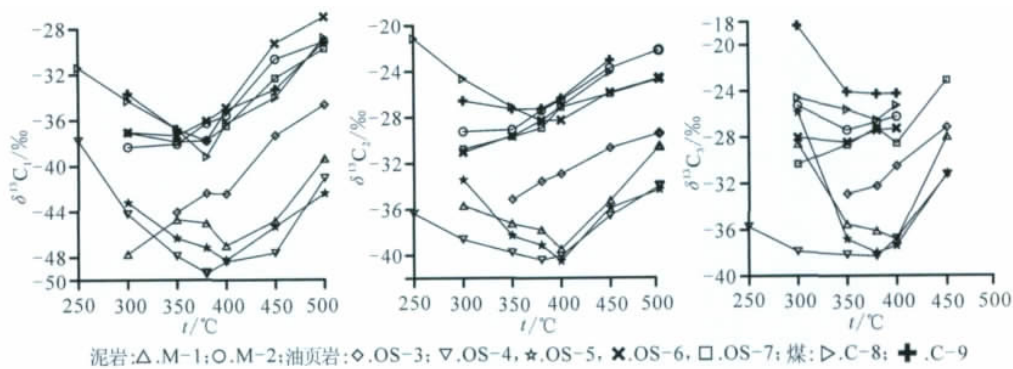


图4 样品热模拟烃类气体 $\delta^{13}\text{C}_1$ 、 $\delta^{13}\text{C}_2$ 、 $\delta^{13}\text{C}_3$ 随温度变化图

Fig. 4 $\delta^{13}\text{C}_1$, $\delta^{13}\text{C}_2$ and $\delta^{13}\text{C}_3$ of hydrocarbon gases from samples varying with thermal simulation temperature

在 500 °C 条件下, $\delta^{13}\text{C}_1$ 、 $\delta^{13}\text{C}_2$ 平均值分别为 -35.07‰、-29.50‰。

煤所产气体的碳同位素特征显示(表 4、图 4): 煤在 250 °C 条件下, 产生的烃类气体碳同位素的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 、 $\delta^{13}\text{C}_2$ 平均值分别为 -31.39‰、-21.13‰; 在 300 °C 条件下, $\delta^{13}\text{C}_1$ 、 $\delta^{13}\text{C}_2$ 、 $\delta^{13}\text{C}_3$ 分别为 -34.02‰、-25.62‰、-21.50‰; 在 350 °C 条件下, 分别为 -36.84‰、-27.24‰、-24.91‰; 在 380 °C 条件下, 分别为 -38.53‰、-27.82‰、-25.48‰; 在 400 °C 条件下, 分别为 -35.74‰、-26.76‰、-24.83‰; 在 450 °C 条件下, $\delta^{13}\text{C}_1$ 、 $\delta^{13}\text{C}_2$ 平均值分别为 -33.76‰、-23.64‰; 在 500 °C 条件下, $\delta^{13}\text{C}_1$ 平均值为 -29.11‰。

泥岩、油页岩和煤热模拟所产生气体的碳同位素值随模拟温度增加, 除 DK-2 中 1 个样品的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值以及 DK-3 中 1 个样品的 $\delta^{13}\text{C}_3$ 值先变重后变轻再变重外, 其余碳同位素的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 、 $\delta^{13}\text{C}_2$ 、 $\delta^{13}\text{C}_3$ 的值整体呈现先变轻后变重的演化趋势, 这一现象符合有机质演化的规律^[41-47]; 烃类气体的碳同位素分布范围广, $\delta^{13}\text{C}_1$ 为 -49.40‰ ~ -27.09‰, $\delta^{13}\text{C}_2$ 为 -40.50‰ ~ -22.30‰, $\delta^{13}\text{C}_3$ 为 -38.31‰ ~ -18.39‰, 且呈现正碳同位素序列的特征, 即 $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3$ 。其中, 泥岩热模拟烃类气体的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 、 $\delta^{13}\text{C}_2$ 、 $\delta^{13}\text{C}_3$ 平均值分别为 -39.77‰、-31.22‰、-29.91‰, 油页岩热模拟烃类气体的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 、 $\delta^{13}\text{C}_2$ 、 $\delta^{13}\text{C}_3$ 平均值分别为 -39.88‰、-33.26‰、-32.06‰, 煤热模拟烃类气体的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 、 $\delta^{13}\text{C}_2$ 、 $\delta^{13}\text{C}_3$ 平均值分别为 -34.20‰、-25.37‰、-24.18‰。整体上, 泥岩和油页岩热模拟烃类气体碳同位素值相近, 较煤样热模拟烃类气体碳同位素值轻。

3.3 不同气源岩对水合物气源的可能贡献

本次水合物产出层段泥岩、油页岩、煤等样品在热模拟条件下生成的烃类气体组分与水合物的烃类气体组成对比(图 5)显示, 泥岩在 250 ~ 500 °C 下生成的烃类气体中, CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 $i\text{C}_4\text{H}_{10}$ 、 $n\text{C}_4\text{H}_{10}$ 、 $i\text{C}_5\text{H}_{12}$ 、 $n\text{C}_5\text{H}_{12}$ 分别占总烃类气体的 38.08% ~ 88.99% (平均值 59.62%)、3.97% ~ 25.56% (平均值 18.48%)、0.86% ~ 17.92% (平均值 10.75%)、0.05% ~ 31.27% (平均值 5.41%)、0 ~ 7.75% (平均值 3.51%)、0 ~ 6.33% (平均值 1.57%)、0 ~ 1.61% (平均值 0.66%); 油页岩在 250 ~ 500 °C 条件下, 则分别为 40.32% ~ 85.95% (平均值 61.34%)、12.29% ~ 26.16% (平均值 19.91%)、1.34% ~ 19.10% (平均值 10.82%)、0.10% ~ 11.58% (平均值 2.96%)、0 ~ 7.80% (平均值 2.84%)、0 ~ 5.70% (平均值 1.39%)、0 ~ 2.63% (平均值 0.72%); 煤在 250 °C ~ 500 °C 条件下, 则分别为 13.63% ~ 92.33% (平均值 62.33%)、7.61% ~ 58.10% (平均值 22.55%)、0.027% ~ 17.69% (平均值 9.19%)、0 ~ 18.82% (平均值 2.83%)、0 ~ 2.90% (平均值 1.65%)、0 ~ 5.58% (平均值 0.98%)、0 ~ 1.24% (平均值 0.47%)。根据资料^[23], 祁连山冻土区水合物的烃类气体组成 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 $i\text{C}_4\text{H}_{10}$ 、 $n\text{C}_4\text{H}_{10}$ 、 $i\text{C}_5\text{H}_{12}$ 、 $n\text{C}_5\text{H}_{12}$ 体积比分别为 63.65% ~ 76.78% (平均值 70.96%)、8.11% ~ 9.85% (平均值 9.02%)、9.59% ~ 20.55% (平均值 14.14%)、1.18% ~ 2.13% (平均值 1.51%)、1.31% ~ 5.71% (平均值 3.41%)、0.17% ~ 0.76% (平均值 0.41%)、0.16% ~ 1.18% (平均值 0.55%)。可以看出, 泥岩、油页岩和煤在热模拟过程中生成的烃类气体体积比

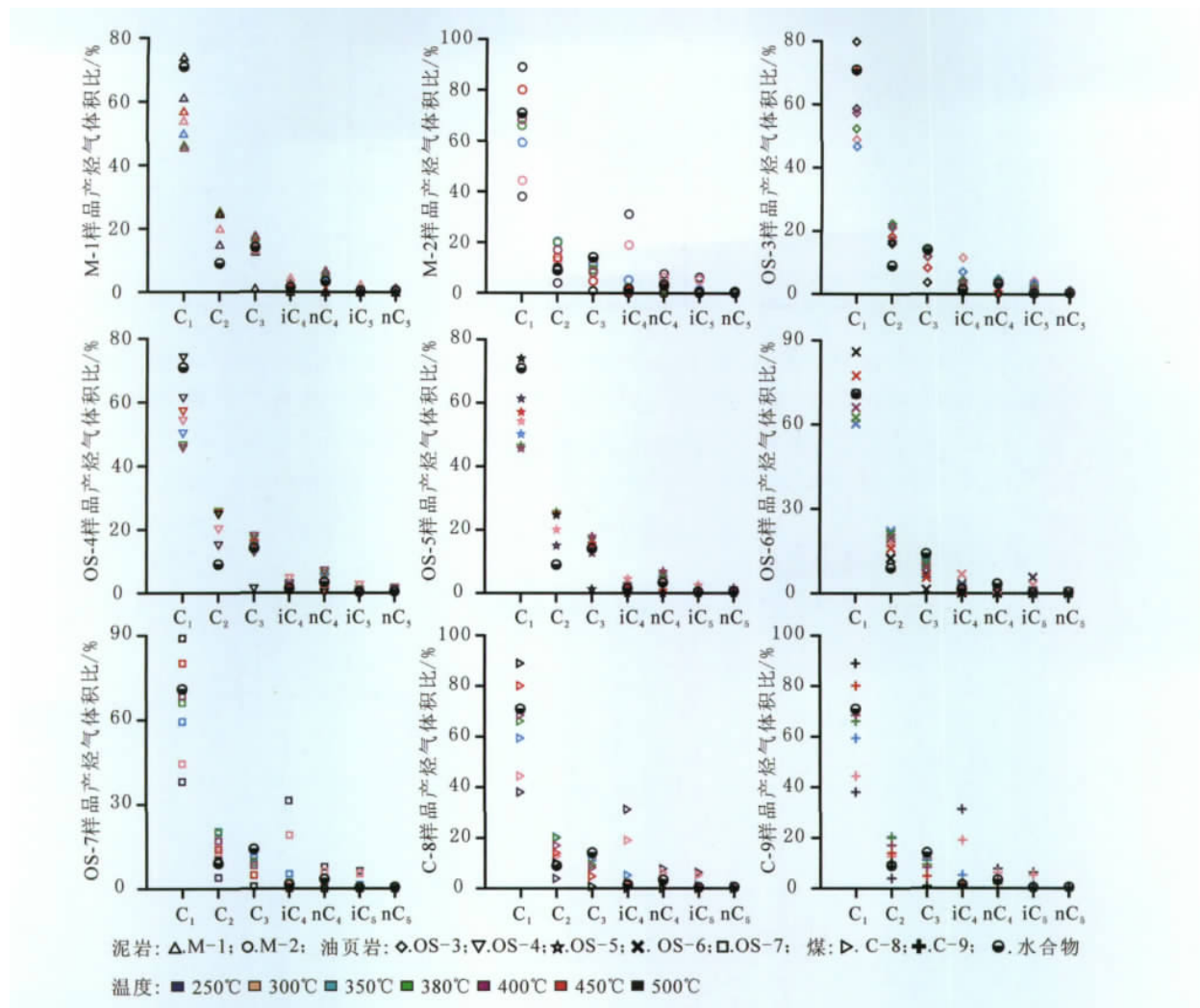


图 5 水合物与样品热模拟产气的烃类气体组分对比图

Fig. 5 Comparing gas component of hydrocarbon gases from gas hydrates with those from samples

布范围较广, 均有可能为水合物的形成提供气源。其中, 泥岩在 350 ~ 500 °C 条件下产出的烃类气体 CH₄、C₂H₆、C₃H₈、iC₄H₁₀、nC₄H₁₀、iC₅H₁₂、nC₅H₁₂ 的体积比分别为 54.79% ~ 81.51%、17.38% ~ 21.03%、1.06% ~ 13.10%、0.06% ~ 3.75%、0 ~ 4.80%、0 ~ 1.13%、0 ~ 1.19% , 油页岩在 250 °C 和 380 ~ 500 °C 条件下的气体的体积比分别为 54.20% ~ 77.74%、14.07% ~ 22.51%、3.59% ~ 13.78%、0.31% ~ 2.91%、0.02% ~ 4.68%、0 ~ 2.90%、0 ~ 1.40% , 煤在 350 ~ 450 °C 条件下产出的气体的体积比分别为 60.97% ~ 76.04%、16.32% ~ 21.25%、6.73% ~ 11.94%、0.69% ~ 1.92%、0.19% ~ 2.88%、0.03% ~ 0.75%、0 ~ 0.68% , 它们与水合物中烃类气体的组成体积比更为接近。

水合物中的烃类与样品热模拟烃类碳同位素

平均值对比显示(图 6) , 泥岩在 250 ~ 500 °C 条件下生成的烃类气体碳同位素 δ¹³C₁、δ¹³C₂、δ¹³C₃ 分别为 -43.06‰ ~ -34.35‰(平均值 -39.77‰)、-33.19‰ ~ -26.47‰(平均值 -31.22‰)、-31.59‰ ~ -26.96‰(平均值 -29.91‰) , 油页岩在 250 ~ 500 °C 条件下的数值分别为 -42.73‰ ~ -35.07‰(平均值 -39.88‰)、-36.35‰ ~ -29.5‰(平均值 -33.26‰)、-35.74‰ ~ -28.24‰(平均值 -32.06‰) , 煤在 250 ~ 500 °C 条件下的数值分别为 -38.53‰ ~ -29.11‰(平均值 -34.20‰)、-27.82‰ ~ -21.13‰(平均值 -25.37‰)、-25.48‰ ~ -21.50‰(平均值 -24.18‰) , 而祁连山冻土区水合物中烃类气体的平均值分别为 -45‰、-34.25‰、-31.35‰^[23]。通过对比可知, 泥岩和油页岩的热模拟烃类气体碳同位素较轻, 分布范围与水合物烃类气体碳同

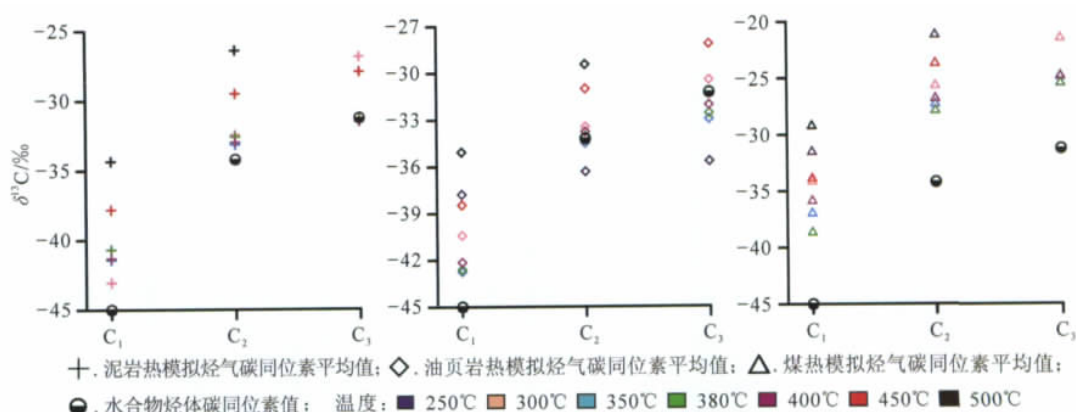
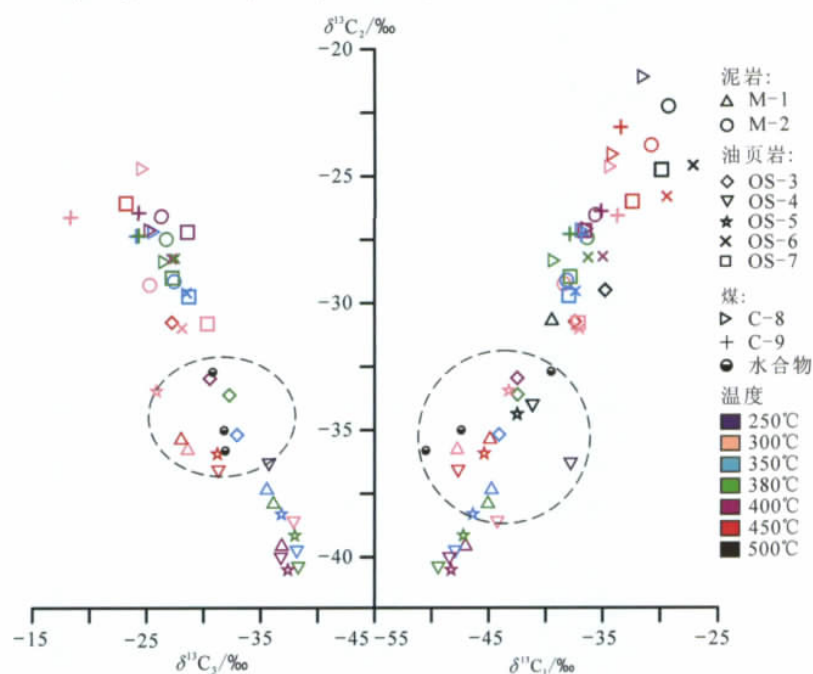


图6 水合物与样品热模拟烃气碳同位素对比图

Fig. 6 Comparing carbon isotopes of hydrocarbon gases from gas hydrates with those from samples

图7 水合物和样品产生的烃类气体 $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1$ (右) 和 $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_3$ (左) 图Fig. 7 Plots of $\delta^{13}\text{C}_2$ to $\delta^{13}\text{C}_1$ (right) and $\delta^{13}\text{C}_2$ to $\delta^{13}\text{C}_3$ (left) of hydrocarbon gases from gas hydrates and those from samples

位素值接近。其中,泥岩和油页岩在 300 ~ 400 °C 条件下生成的烃类气体碳同位素 $\delta^{13}\text{C}_1$ 分别为 -43.06‰ ~ -40.68‰、-42.73‰ ~ -40.41‰, $\delta^{13}\text{C}_2$ 分别为 -33.19‰ ~ -32.47‰、-34.53‰ ~ -33.48‰, $\delta^{13}\text{C}_3$ 分别为 -31.59‰ ~ -26.96‰、-33.04‰ ~ -30.55‰, 与水合物中烃类气体碳同位素更为接近,推测泥岩和油页岩在 300 ~ 400 °C 条件下产出的烃类气体与水合物中的烃类气体关系更密切,即深部泥岩和油页岩热解气有可能为水合物的形成提供了气源;煤产出的烃类气体比水合物中烃类气体碳同位素值重,两者相差较大,推测煤与水合物的气源关系较远。

水合物与各类样品热模拟烃类气体的 $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1$ 和 $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_3$ 进一步对比(图7)显示,泥岩样品 M-1 在 300 °C、350 °C、380 °C 和 450 °C 条件下以及在 300 °C 和 450 °C 条件下产出的烃类气体的碳同位素值投点分别落在 $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1$ 图和 $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_3$ 图的虚线圈内,表明泥岩产出的烃类气体与水合物中的烃类气体碳同位素值相近;油页岩样品 OS-3 在 350 °C、380 °C 和 400 °C 条件下产出的烃类气体的碳同位素值投点均落在 $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1$ 图和 $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_3$ 图的虚线圈内,OS-4 在 250 °C、300 °C 和 500 °C 条件下以及在 250 °C 和 450 °C 条件下产出的烃类气体的碳同位素值投点分别落

在 $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1$ 图和 $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_3$ 图的虚线圈内, OS-5 在 300 °C、350 °C、450 °C 和 500 °C 条件下以及在 300 °C 和 450 °C 条件下产出的烃类气体的碳同位素值投点分别落在 $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1$ 图和 $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_3$ 图的虚线圈内, 综合表明油页岩在 300 ~ 450 °C 条件下产出的烃类气体与水合物中的烃类气体碳同位素值较为接近。因此, 笔者推测深部泥岩和油页岩与水合物的气源关系密切。然而, 煤产出的烃类气体与水合物中的烃类气体的碳同位素相差较远, 投点落在虚线圈外, 推测煤层气与水合物的气源关系不大。

水合物与各类样品热模拟生气的烃类气体组分和碳同位素特征综合对比显示, 泥岩在 350 ~ 400 °C 条件下生成的烃类气体和油页岩在 380 ~ 400 °C 条件下生成的烃类气体与水合物中的烃类气体在气体组成和碳同位素特征上均较为接近, 推测深部泥岩和油页岩与水合物的气源具有较密切的地球化学成生关系; 虽然煤生成的烃类气体与水合物中的烃类气体在组成上接近, 但是两者的碳同位素值相差较远, 推测水合物的气源与煤关系不大。

4 结 论

(1) 祁连山冻土区含水合物层段岩心(泥岩、油页岩、煤)的热模拟烃类气体以甲烷为主, 重烃含量高, 干燥系数小于 95%, 具湿气特征。其中, 低温(300 °C 以下)条件下, 产生的气体以非烃 CO_2 为主, 烃类气体含量少; 随着热模拟温度增加, 产生的烃类气体量明显增加, 至 500 °C 时达到最高, 泥岩、油页岩、煤的产烃量分别达到 10.44 ml/g、17.17 ml/g、130.18 ml/g, 相反 CO_2 产气量变化不大; 重烃(C_{2-5})产气量在温度低于 450 °C 时一直上升, 在 450 °C 以后呈现出明显的下降趋势。

(2) 除个别值外, 泥岩、油页岩、煤所产生烃类气体的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 、 $\delta^{13}\text{C}_2$ 、 $\delta^{13}\text{C}_3$ 值随着热模拟温度的升高均表现出正常的先变轻后变重的演化规律及正常的 $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3$ 正碳同位素序列特征。

(3) 天然气水合物中烃类气体与热模拟烃类气体的组分和同位素特征对比表明, 泥岩在 350 ~ 400 °C 条件下或油页岩在 380 ~ 400 °C 条件下所产生烃类气体在组成和同位素特征上与天然气水合物中烃类气体较为相似, 推测天然气水合物气源与深部泥岩或油页岩具有地球化学成生联系; 相

反煤产生的烃类气体虽然在组成上与天然气水合物中烃类气体较为相近, 但两者同位素值相差较远, 推测煤与天然气水合物气源关系不大。

参考文献:

- [1] Kvenvolden K A. A review of geochemistry of methane in natural gas hydrate [J]. *Organic Geochemistry*, 1995, 23: 997 - 1008.
- [2] Makogon Y F, Holditch S A, Makogon T Y. Natural gas-hydrates: A potential energy source for 21st Century [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2007, 56: 14 - 31.
- [3] 苏新, 陈芳, 张勇, 等. 海洋天然气水合物勘查和识别新技术: 地质微生物技术 [J]. *现代地质*, 2010, 24(3): 409 - 423.
- [4] 张光学, 祝有海, 梁金强, 等. 构造控制型天然气水合物矿藏及其特征 [J]. *现代地质*, 2006, 20(4): 605 - 612.
- [5] 吴时国, 龚跃华, 米立军, 等. 南海北部深水盆地油气渗漏系统及天然气水合物成藏机制研究 [J]. *现代地质*, 2010, 24(3): 433 - 440.
- [6] 栾锡武, 张亮, 邱保静. 南海北部陆坡海底火山活动对天然气水合物成藏的影响 [J]. *现代地质*, 2010, 24(3): 424 - 432.
- [7] 龚建明, 张敏, 陈建文, 等. 天然气水合物发现区和潜在区气源成因 [J]. *现代地质*, 2008, 22(3): 415 - 419.
- [8] 刘昌岭, 陈敏, 业渝光. 海洋天然气水合物元素地球化学异常的实验研究 [J]. *现代地质*, 2005, 19(1): 96 - 100.
- [9] 卢振权. 天然气水合物开发前景浅析 [J]. *地球学报*, 1999, 20(增刊): 599 - 605.
- [10] Collett T S. Energy resource potential of natural gas hydrate [J]. *AAPG Bulletin*, 2002, 86(11): 1971 - 1992.
- [11] 姚伯初, 杨木壮, 吴时国, 等. 中国海域的天然气水合物资源 [J]. *现代地质*, 2008, 22(3): 333 - 341.
- [12] 陈多福, 王茂春, 夏斌. 青藏高原冻土带天然气水合物的形成条件与分布预测 [J]. *地球物理学报*, 2005, 48(1): 165 - 172.
- [13] 卢振权, Sultan Nabil, 金春爽, 等. 青藏高原多年冻土区天然气水合物形成条件模拟研究 [J]. *地球物理学报*, 2009, 52(1): 157 - 168.
- [14] 卢振权, 吴必豪, 饶竹, 等. 青藏铁路沿线多年冻土区天然气水合物的地质、地球化学异常 [J]. *地质通报*, 2007, 26(8): 1029 - 1040.
- [15] 苏正, 曹运诚, 杨睿, 等. 考虑热传导开采天然气水合物藏的可行性研究: 以南海神狐海域为例 [J]. *现代地质*, 2011, 25(3): 608 - 616.
- [16] 孙建业, 业渝光, 刘昌岭, 等. 沉积物中天然气水合物减压分解实验 [J]. *现代地质*, 2010, 24(3): 614 - 621.
- [17] 金春爽, 乔德武, 卢振权, 等. 青海木里冻土区水合物稳定带的特征研究: 模拟与钻探结果对比 [J]. *地球物理学报*, 2011, 54(1): 173 - 181.
- [18] 徐学祖, 程国栋, 俞祁浩. 青藏高原多年冻土区天然气水合物的研究前景和建议 [J]. *地球科学进展*, 1999, 14(2): 201 - 204.

- [19] 祝有海. 加拿大马更些冻土区天然气水合物试生产进展与展望 [J]. 地球科学进展, 2006, 21(5): 513-520.
- [20] 祝有海, 张永勤, 文怀军, 等. 青海祁连山冻土区发现天然气水合物 [J]. 地质学报, 2009, 83(11): 1761-1770.
- [21] 卢振权, 祝有海, 张永勤, 等. 青海省祁连山冻土区天然气水合物存在的主要证据 [J]. 现代地质, 2010, 24(2): 329-336.
- [22] 卢振权, 祝有海, 张永勤, 等. 青海省祁连山冻土区天然气水合物基本地质特征 [J]. 矿床地质, 2010, 29(1): 182-191.
- [23] 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.
- [24] 卢振权, 祝有海, 刘晖, 等. 祁连山冻土区含天然气水合物层段的油气显示现象 [J]. 现代地质, 2013, 27(1): 231-238.
- [25] 高岗, 郝石生, 朱雷, 等. 湖相生物碎屑灰岩热模拟气特征 [J]. 现代地质, 1998, 12(1): 103-107.
- [26] 辛艳朋, 秦建中, 郑伦举, 等. 海相页岩二次生烃潜力热模拟实验研究 [J]. 现代地质, 2010, 24(6): 1079-1084.
- [27] 冯益民, 何世平. 祁连山大地构造与造山作用 [M]. 北京: 地质出版社, 1996: 1-50.
- [28] 付俊辉, 周立发. 南祁连盆地石炭—侏罗纪地层区域及石油地质特征 [J]. 西北地质科学, 1998, 19(2): 47-54.
- [29] 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.
- [30] 文怀军, 邵龙义, 李永红, 等. 青海省天峻县木里煤田聚乎更矿区构造轮廓和地层格架 [J]. 地质通报, 2011, 30(12): 1823-1828.
- [31] 文怀军, 鲁静, 尚璐君, 等. 青海聚乎更矿区侏罗纪念煤岩系层序地层研究 [J]. 中国煤田地质, 2006, 18(5): 19-21.
- [32] Lu Z, Zhu Y, Liu H, et al. Gas source for gas hydrate and its significance in the Qilian Mountain permafrost, Qinghai [J]. Marine and Petroleum Geology, 2013, <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2013.01.003>.
- [33] 陈荣书. 石油与天然气地质学 [M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1994: 1-254.
- [34] 邬立言, 顾信章, 盛志纬, 等. 生油岩热解快速定量评价 [M]. 北京: 科学出版社, 1986: 1-198.
- [35] 邱军利, 妥进才, 张明峰, 等. 柴达木盆地东部石炭系烃源岩热模拟实验及生烃潜力 [J]. 煤田地质与勘探, 2011, 39(3): 24-28.
- [36] 程克明, 关德师, 陈建平, 等. 烃源岩产烃潜力的热压模拟实验及其在油气勘探中的应用 [J]. 石油勘探与开发, 1991, 18(5): 1-11.
- [37] 肖芝华, 胡国艺, 李志生. 从烃源岩热模拟实验探讨其生烃特征 [J]. 天然气地球科学, 2008, 19(4): 545-547.
- [38] 范明, 黄继文, 陈正辅. 塔里木盆地库车坳陷烃源岩热模拟实验及油气源对比 [J]. 石油实验地质, 2009, 31(5): 518-521.
- [39] 胡惕麟, 戈葆雄, 张义刚, 等. 烃源岩吸附烃和天然气水合物轻烃指纹参数的开发和应用 [J]. 石油实验地质, 1990, 12(4): 394-405.
- [40] 李剑. 中国大中型气田天然气成藏物理化学模拟研究 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2001: 1-166.
- [41] 黄正吉. 渤海海域烃源岩产气能力热模拟实验研究 [J]. 石油勘探与开发, 2003, 30(5): 43-46.
- [42] 史基安, 王琪, 赵欣. 不同类型烃源岩气态烃的生成特征研究: 来自差热-色谱联机热模拟实验方法的证据 [J]. 沉积学报, 1999, 17(2): 301-305.
- [43] 李贤庆, 肖贤明, 米敬奎, 等. 塔里木盆地库车坳陷中生界烃源岩生烃动力学参数研究 [J]. 煤田地质与勘探, 2005, 33(4): 35-39.
- [44] 程克明, 王铁冠, 钟宁宁, 等. 烃源岩地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1995: 1-274.
- [45] 戴金星. 我国煤系含气性的初步研究 [J]. 石油学报, 1980, 1(4): 27-31.
- [46] 沈平, 王先彬, 徐永昌. 天然气同位素组成及气源对比 [J]. 石油勘探与开发, 1982, 9(6): 34-38.
- [47] 张厚福, 方朝亮, 高先志, 等. 石油地质学 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1989: 1-345.