

# Methane Carbon Isotope Kinetic Research of Oil-Type Gases in Baimiao Area, Dongpu Depression

Wenting Wu<sup>1</sup>, Yinhui Zuo<sup>1</sup>, Yongshui Zhou<sup>2</sup>, Xinliang Zhang<sup>3</sup>, Changchun Li<sup>2</sup>, Yunxian Zhang<sup>2</sup>

<sup>1</sup>State Key Laboratory of Oil and Gas Geology and Exploitation, Chengdu University of Technology, Chengdu Sichuan

<sup>2</sup>Research Institute of Exploration and Development, Zhongyuan Oilfield, SINOPEC, Puyang Henan

<sup>3</sup>Oil Energy Service LLC, Sugar Land, USA

Email: wuwenting465@163.com

Received: Oct. 28<sup>th</sup>, 2018; accepted: Jan. 11<sup>th</sup>, 2019; published: Jan. 22<sup>nd</sup>, 2019

---

## Abstract

Carbon isotope kinetics is developed from hydrocarbon generation kinetics. In this paper, crammer model is accepted and kinetic parameters are gained in kinetics software on the basis of thermal simulation experiment of kerogen from shahejie formation in Donggoingpu depression. Then an isotope kinetic model is established in spreadsheet to fit simulation result with experiment data in stable carbon isotope of natural gases. The variation in methane carbon isotope values under geological condition from the beginning of hydrocarbon generation and the other variation from 28.4 Ma are gained combined with burial history and thermal history in Qianliyuan depression. Qianliyuan depression is the main source of natural gas in Baimiao area, and the range of natural gas isotope in Baimiao is between -36.1‰ and 39.9‰, bigger than the maximum of the variation from 44 Ma but is located in 27.5~25.5 Ma in the variation from 28.4 Ma. The natural gas generated in Qianliyuan depression is accumulated from 28.4 Ma and ended in 27.5~25.5 Ma.

## Keywords

Oil-Type Gas, Methane, Carbon Isotope, Kinetics, Dongpu Depression

---

# 东濮凹陷白庙地区油型气甲烷碳同位素动力学研究与应用

伍文婷<sup>1</sup>, 左银辉<sup>1</sup>, 周勇水<sup>2</sup>, 张新亮<sup>3</sup>, 李长春<sup>2</sup>, 张云献<sup>2</sup>

<sup>1</sup>成都理工大学, 油气藏地质与开发工程国家重点实验室, 四川 成都

<sup>2</sup>中国石化中原油田分公司勘探开发研究院, 河南 濮阳

<sup>3</sup>Oil Energy Service LLC, USA, Sugar Land

Email: wuwenting465@163.com

收稿日期: 2018年10月28日; 录用日期: 2019年1月11日; 发布日期: 2019年1月22日

## 摘要

碳同位素动力学是在生烃动力学基础上发展起来的方法。本文采用crammer模型, 通过实验条件下对东濮凹陷沙河街组烃源岩进行生烃热模拟并用kinetics软件获得动力学参数, 然后在excel的spreadsheet中完成拟合, 并结合前梨园洼陷热史得到实际地质条件下前梨园洼陷天然气从生烃开始的累积碳同位素变化曲线和从28.4 Ma开始的阶段性累积曲线。前梨园洼陷是白庙地区的主要气源, 结合白庙地区的天然气碳同位素范围-36.1‰~39.9‰ (PDB)在长期累积曲线上超过了最大值, 而在阶段性累积曲线上落在27.5~25.5 Ma, 认为前梨园洼陷生成的天然气是从28.4 Ma开始累积成藏并在27.5~25.5 Ma结束的。

## 关键词

油型气, 甲烷, 碳同位素, 动力学, 东濮凹陷

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

稳定碳同位素是天然气的重要参数, 不仅可以说明天然气的成因类型和气源, 还与成熟度有关。不同学者都建立了甲烷碳同位素与干酪根镜质体反射率之间的静态模型[1] [2], 近几年又在热解实验的基础上发展了碳同位素动力学, 并提出了不同的模型[3]-[9]。碳同位素动力学是在生烃动力学基础上发展起来的一种方法, 通过化学动力学的方法模拟天然气碳同位素分馏过程来恢复含油气盆地天然气藏的成藏历史。早期的同位素动力学模型建立在热动力学和瑞利分馏模型基础上, Berner 模型[3]和 Rooney 模型[4]都是以瑞利分馏为基础, 用一个简单一级反应描述气体从母源中生成的过程; Lorant 首次把平行一级反应与同位素结合[5], 将生烃演化过程看做 10 个平行一级反应, 并用实验总结了频率因子活化能等参数, 分别计算每个反应产生的天然气碳同位素比值; Tang 采用封闭体系进行热模拟实验[6], 从量子化学角度认为 $\Delta E_a$  相对于  $E_a$  为一个 S 形分布, 借助正态分布构造 S 形分布函数, 通过求取 $\Delta E_a$  对不同时刻的碳同位素进行模拟; crammer 采用开放体系进行实验, 模型经历 3 个阶段[7] [8] [9], 模型 1 和模型 2 主要着手于活化能差值, 模型 3 将重碳甲烷和轻碳甲烷看成两个独立的部分, 分别计算各自的动力学参数来描述碳同位素分馏效应。这些模型中应用最广泛的是 Tang 模型和 crammer 模型, 国内学者运用碳同位素动力学方法已取得诸多成果, 李贤庆等以 Tang 模型为基础开发的 GOR-Isotope Kinetics 软件模拟了塔河盆地库车凹陷烃源岩生气史[10]; 李绪深等运用 Carbon Isotope Kinetics 软件对崖南凹陷碳同位素进行模拟确定了气源区及成藏方式[11]; 帅燕华等在 crammer 模型基础上自主开发软件模拟库车坳陷碳同位素曲线并研究库车坳陷天然气成藏时间[12]。碳同位素动力学能够结合盆地热史、埋藏史, 通过碳同位素定量描述天然气的形成、充注、运聚史, 但受实验条件及动力学模拟软件限制许多地区没有得到应用, 本文

利用 excel 中的 spreadsheet 功能即可完成模拟，是一种简便的方法。

具体方法是在实验室条件下通过快速升温获得干酪根或岩样的热解实验数据，用专用软件推导出动力学参数，在 excel 中拟合后调节参数再外推到实际地质条件。本文在 crammer3 的模型基础上，通过不同升温速率获得东濮凹陷古近系烃源岩干酪根的甲烷碳同位素动力学参数，并结合热史和埋藏史，用 spreadsheet 模拟东濮凹陷甲烷生成与碳同位素演化。

## 2. 热模拟实验

白庙地区主要气源为前梨园洼陷和葛岗集洼陷[13]，所含的天然气包括古近系沙河街组泥岩生成的油型气和石炭 - 二叠系煤成气及两者混合气。本次实验研究对象为沙河街组生成的油型气，由于前梨园洼陷烃源岩热演化程度较高，沙三下亚段  $ro > 1.3\%$ ，所以在临近的桥口地区选择成熟度较低的样品，实验样品选自东濮凹陷桥 38-6 井沙三段泥页岩，有机碳含量 2.92%，为 I 型干酪根， $Ro = 0.44\%$ 。实验在中国广州地化所进行，采用黄金管封闭热模拟体系。热解实验材料为耐高温高压的黄金管，样品在氩气箱中封装入金管后用脉冲氩弧焊机焊封，金管置于高压釜中，通过高压泵使高压釜内充满水从而使黄金管产生变形来对样品施加压力，高压釜之间压力采用并联方式确保各个高压釜内压力一致。热解气体由真空采集系统收集并与气相色谱仪(GC 仪等)对接进行分析。影响实验效果的因素主要包括温度、压力、催化剂及是否加水，其中温度是最重要的因素，容易受到测温点位置、加热方式、升温方式的影响。前人研究表明水能提高烃类气体的产率[14] [15]，但水在生烃过程中起到的作用还存在争议[16]，压力对生烃的影响是促进还是抑制也存在争议[17] [18]。本次实验为无水实验，压力为 50 Ma。

实验过程如下：首先将烃源岩样品粉碎(80~100 目)，然后用 HF 和 HCL 处理后提纯为干酪根，再经抽提除去可溶有机质，制备成干酪根样品烘干备用。设置好温度(300℃~600℃)，将干酪根样品(10~100 mg)在氩气保护下装入黄金管，然后放置于高压釜中，设定压力为 50 Mpa，利用升温程序对高压釜加热，分别以 20℃/h 和 2℃/h 的速率升温到 300℃~600℃之间的指定温度点，热解完成后，关闭压力开关并用冷水淬火，恢复常温后将黄金管取出再将气体释放到真空采集系统中，充分混合后导入气相色谱仪(HP6890X 型 GC 仪)用外标法分析，然后采用 GC-IRMS 同位素质谱仪测量碳同位素(PDB 标准)，测量重复 2 次，误差不大于±3‰，热解残渣用 MPVSP 型显微光度计测定镜质体反射率[12] [19] [20]。

## 3. 碳同位素动力学基础

根据化学反应动力学，天然气的生成可以视为若干个具有不同或相同频率因子( $A_i$ )和活化能( $E_i$ )的平行一级反应，总反应程度是各反应之和[19]，且各反应均服从阿雷尼乌斯方程：

$$k_i = A \exp(-E_i/RT) \quad (i=1, \dots, n) \quad (1)$$

其中  $k_i$  为反应速率常数， $R$  为理想气体常数(J/mol/K)； $A$  为频率因子； $E_i$  为第  $i$  个反应的活化能(J)；另外假设所有平行一级反应前身物均有相同的初始碳同位素值[21]，且这些平行反应具有相同的频率因子，活化能呈离散分布[20]；那么在  $t$  时刻，第  $i$  个反应前身物未反应的量  $x_i(t)$  为：

$$x_i(t) = \exp\left[-\int_0^t k(t) dt\right] \quad (2)$$

对于恒定升温速率  $dT/dt = H_r$  下， $x_i(t)$  可以表达为公式(3)~(5) [22]

$$x_i(t) = \exp\left[-\sum_i \Delta U_i(t)\right] \quad (3)$$

其中

$$\Delta U_i(t) = [U_i(t) - U_i(t-1)]/H_r \quad (4)$$

$$U_i(t) = T(t) A \exp(-E_i/RT(t)) \times \left\{ 1 - \frac{[E_i/RT(t)]^2 + a_1 [E_i/RT(t)] + a_2}{[E_i/RT(t)]^2 + b_1 [E_i/RT(t)] + b_2} \right\} \quad (5)$$

其中  $a_1 = 2.334733, a_2 = 0.250621, b_1 = 3.330657, b_2 = 1.681534$ ;

在  $t$  时刻第  $i$  个反应前身物的转化率( $F_i$ )可以用如下公式计算:

$$F_i(t) = f_{oi} [1 - x_i(t)] \quad (6)$$

其中  $f_{oi}$  是每个反应的质量分数; 在  $t$  时刻第  $i$  个反应的反应速率  $r_i$  可以表达为

$$r_i(t) = k_i(t) [f_{oi} - F_i(t)] \quad (7)$$

对于总反应

$$F(t) = \sum F_i(T) \quad (i = 1, \dots, n) \quad (8)$$

$$r(t) = \sum r_i(T) \quad (i = 1, \dots, n) \quad (9)$$

crammer 的模型将重碳甲烷和轻碳甲烷视作两种独立的产物, 用同样的方法可以分别计算  $^{12}\text{C}$  和  $^{13}\text{C}$  的反应速率和转化率, 事实上  $^{12}\text{C}$  和  $^{13}\text{C}$  的活化能分布很接近, 区别在于  $^{12}\text{C}$  和  $^{13}\text{C}$  由于键能断裂的差别活化能存在差值  $\Delta E$  ( $\Delta E = E^{13}\text{c} - E^{12}\text{c}$ ), 质量分数存在一定差异,  $A^{13}\text{C}/A^{12}\text{C}$  会受到温度轻微影响, 但可以近似取常数 1.02 [6]。初始碳同位素值  $\delta^{13}\text{C}_0$  对于  $n$  个平行一级反应都是个恒定值, 可以近似等于反应结束甲烷前身物完全转化时的累积碳同位素值, 本文取值  $-31.34\text{‰}$ 。

某时刻  $t$  时的碳同位素累积值是重碳甲烷与轻碳甲烷产率的比值, 即前身物转化率的比值, 计算公式[21]如下:

$$\delta^{13}\text{C}_{cum}(t) = [R_0 F^*(t)/F(t)/R_{std} - 1]1000 \quad (10)$$

碳同位素瞬时值为时刻  $t$  反应速率的比值:

$$\delta^{13}\text{C}_{inst}(t) = \left\{ R_0 \sum r_i^*(t) / \sum r_i(t) \times [1 - F^*(t)] / [1 - F(t)] / R_{std} - 1 \right\} 1000 \quad (11)$$

其中

$$R_0 = (\delta^{13}\text{C}_0 / 1000 + 1) R_{std} \quad (12)$$

从时刻  $t-1$  到时刻  $t$  阶段性累积的碳同位素公式为

$$\begin{aligned} \delta^{13}\text{C}_{step}(t) = & \delta^{13}\text{C}_{inst}(t-1) \times \left\{ [F^*(t) - F^*(t-1)] / [F(t) - F(t-1)] \right\} \\ & + \left\{ [F^*(t) - F^*(t-1)] / [F(t) - F(t-1)] - 1 \right\} 1000 \end{aligned} \quad (13)$$

$R_{std}$  为 PDB 标准比值;  $\delta^{13}\text{C}_0$  为反应物的初始碳同位素值, 可由实验测得;  $F^*(t)$  为重碳甲烷转化率,  $F(t)$  为轻碳甲烷转化率。

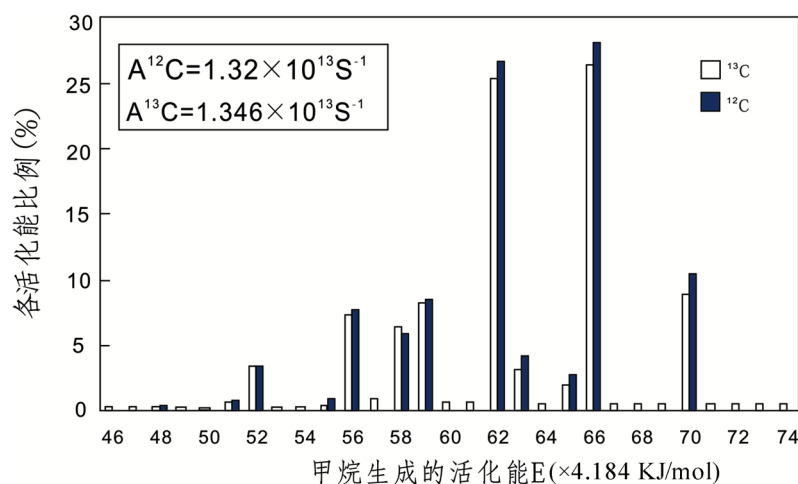
#### 4. 参数拟合

通过实验得到的甲烷产率与碳同位素组成见表 1。使用美国 Stanford 大学 Lawrence Livermore 国家实验室编制的 Kinetics kinetics 软件对甲烷产率和镜质体反射率进行处理后得到图 1 中  $^{12}\text{C}$  的动力学参数, 活化能为离散分布。由于  $^{12}\text{C}$  的量要远大于  $^{13}\text{C}$ , 因此实验得到的动力学参数可以看做  $^{12}\text{C}$  的动力学参数 [20]。而对于  $^{13}\text{C}$ , 确定活化能差值  $\Delta E$  和每个反应的质量分数  $f_{oi}$  是关键, 通过调整这两个参数, 使用模型计算出的甲烷碳同位素累积值与实验中测定的碳同位素值之间的误差尽可能缩小, 最终得到的参数就

是  $^{13}\text{C}$  的生烃动力学参数。具体的模拟是在 excel 中用 spreadsheet 完成的, 首先把  $^{12}\text{C}$  的动力学参数作为  $^{13}\text{C}$  的动力学参数的初值, 设定实际值与计算值之间的误差的绝对值之和作为目标单元格, 然后设定限定条件使  $f_{oi}$  的总和为 1, 每个平行反应的质量分数大于等于 0,  $\Delta E$  的范围为 80~250 J/mol 之间[7], 之后用 excel 里自带的非线性模拟方法调节  $\Delta E$  的大小使总误差绝对值之和的目标值为 0, 最后得到  $\Delta E$  的大小, 本文得到  $\Delta E = 165.47 \text{ J}$ 。这样得出的模拟值可能误差较大, 进一步用类似的方法调节  $f_{oi}$  的大小, 使误差值进一步缩小, 最终在本次模拟中将误差值缩小到了 1.57, 是可以接受的误差值, 得到  $^{13}\text{C}$  的动力学参数(图 1)以及拟合的结果(图 2)。

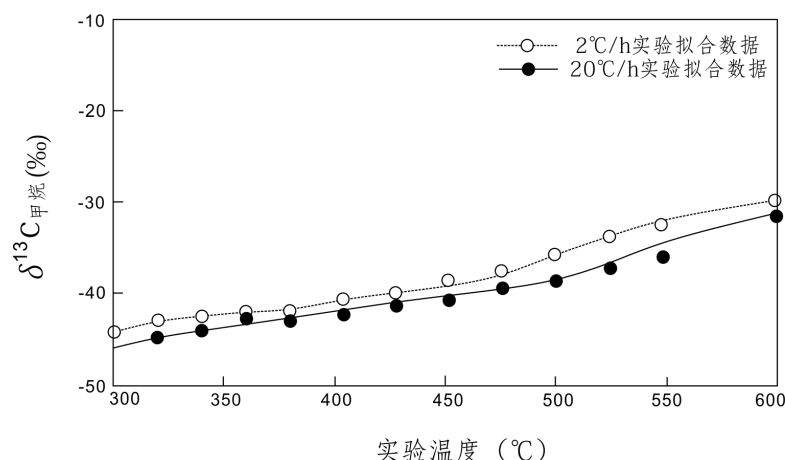
**Table 1.** Yields and carbon isotopic compositions of the cumulative methane generated in kerogen pyrolysis experiments  
**表 1.** 干酪根生烃热模拟实验中累积甲烷产率与碳同位素组成

| 升温速度 20°C/h |        |                              |            | 升温速度 2°C/h |        |                              |            |
|-------------|--------|------------------------------|------------|------------|--------|------------------------------|------------|
| 温度(°C)      | Ro (%) | 甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ (‰) | 甲烷产率(ml/g) | 温度(°C)     | Ro (%) | 甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ (‰) | 甲烷产率(ml/g) |
| 300         | 0.44   |                              | 0.24       | 299        | 0.56   | -44.30                       | 0.68       |
| 320         | 0.51   | -44.76                       | 0.47       | 319        | 0.65   | -42.99                       | 1.67       |
| 340         | 0.59   | -44.01                       | 1.04       | 340        | 0.75   | -42.62                       | 4.21       |
| 360         | 0.68   | -42.70                       | 2.35       | 360        | 0.86   | -42.06                       | 9.65       |
| 380         | 0.77   | -42.95                       | 4.58       | 380        | 1.04   | -41.97                       | 18.25      |
| 404         | 0.92   | -42.28                       | 10.98      | 404        | 1.31   | -40.68                       | 32.27      |
| 428         | 1.15   | -41.31                       | 22.68      | 428        | 1.63   | -40.01                       | 59.48      |
| 452         | 1.42   | -40.69                       | 39.63      | 452        | 2.02   | -38.66                       | 96.71      |
| 476         | 1.75   | -39.38                       | 70.38      | 478        | 2.49   | -37.59                       | 143.11     |
| 500         | 2.13   | -38.62                       | 114.87     | 500        | 2.91   | -35.75                       | 206.81     |
| 525         | 2.54   | -37.24                       | 159.15     | 524        | 3.38   | -33.80                       | 270.86     |
| 548         | 2.99   | -35.97                       | 221.80     | 548        | 3.80   | -32.50                       | 327.94     |
| 600         | 3.87   | -31.34                       | 283.79     | 600        | 4.45   | -29.81                       | 380.43     |



**Figure 1.** Kinetic parameters of methane generated by shale of the third member of Shahejie Formation in Dongpu depression

**图 1.** 东濮凹陷沙河街三段泥页岩的甲烷生成的动力学参数



**Figure 2.** The modeling results of methane carbon isotope generated by shale of the third member of Shahejie Formation in Dongpu depression

**图 2.** 东濮凹陷沙河街三段泥页岩生成的甲烷碳同位素拟合结果

## 5. 实际应用

白庙气田位于东濮凹陷中东部，北接前梨园洼陷，南临葛岗集洼陷，兰聊断层和杜寨断层是油气运移的主要通道[23]，根据前梨园洼陷热史资料图 3 [24]将拟合得到的动力学参数应用到前梨园洼陷的天然气生成中，得到地质条件下甲烷碳同位素拟合结果如图 4。油型天然气主要是由前梨园洼陷的古近系沙河街组产生的，前梨园洼陷烃源岩成熟度跨度较大，大部分处于 0.7%~2.0%，进入成熟 - 过成熟阶段[25]，表 2 列出东濮凹陷白庙地区油型气  $\delta^{13}c$  的范围。

**Table 2.** Isotope compositions and maturity of oil-type gases from Baimiao area, Dongpu depression

**表 2.** 东濮凹陷白庙地区油型气碳同位素组成及成熟度

| 井号   | 层位                           | 深度/m          | 天然气碳同位素/‰        |                  |                  | Ro/% | 成因  | 数据来源       |
|------|------------------------------|---------------|------------------|------------------|------------------|------|-----|------------|
|      |                              |               | $\delta^{13}c_1$ | $\delta^{13}c_2$ | $\delta^{13}c_3$ |      |     |            |
| 白 9  | ES <sub>3</sub> <sup>3</sup> | 3906.2~3913.4 | -39.9            | -29.7            | -25.4            | 1.23 | 油型气 | 中原油田<br>资料 |
| 白 11 | ES <sub>3</sub> <sup>3</sup> | 3990.0~4005.5 | -39.2            | -27.9            | -27.1            | 1.35 | 油型气 |            |
| 白 13 | ES <sub>3</sub> <sup>2</sup> | 3779.2~3886.8 | -36.1            | -30.7            | -29.3            | 2.05 | 油型气 |            |
| 白 28 | ES <sub>3</sub> <sup>1</sup> | 3108.1~3210.1 | -37.6            | -28.1            | -23.4            | 1.68 | 油型气 |            |

东濮凹陷从孔店组开始到沙河街组四段是早期断陷阶段，兰聊断层控制了濮城、前梨园、葛岗集三个洼陷的形成，前梨园和葛岗集是该期的沉积中心，在沙三段(50 Ma)进入强烈断陷期，沉降中心在前梨园、葛岗集、柳屯和海通集，沙二段(39 Ma)到东营组时期进入晚期断陷阶段，东营组末期(25 Ma)发生抬升剥蚀，剥蚀厚度 500~800 m，从馆陶组(23 Ma)至今整体沉降，沉积了厚度不大的河流相砂砾岩和第四系，地层温度始终低于抬升剥蚀前[26]。

图 4 中的长期累积曲线显示了前梨园洼陷天然气甲烷碳同位素在生成过程中先变轻后变重，在 26.02 Ma 时达到最重为-38.21‰，根据表 2 白庙地区油型气的  $\delta^{13}C_1$  范围-36.1‰~39.9‰，显然偏轻。在 29.5 Ma 之后，瞬时曲线明显重于累积曲线，说明天然气碳同位素很大程度上受到聚集效率的影响，天然气聚集成藏是累积的效果。前人根据白庙地区白 11 井含气粉砂岩样品测定的包裹体温度 122℃~126℃，平均 124℃及伊利石测年法得出白庙地区主要油气成藏时期为 28~25 Ma [23]，假设天然气从 28.4 Ma 开始累

积, 得到阶段性累积曲线见图 4, 碳同位素值比长期累积曲线稍重, 最重为-35.13‰, 与实际天然气的范围更符合, 图中绿框为实际地层天然气同位素的范围, 说明本区天然气不是从生烃开始的聚集, 而是从 28.4 Ma 左右开始的聚集, 然后在 27.5~25.5 Ma 之间的某个时刻终止。

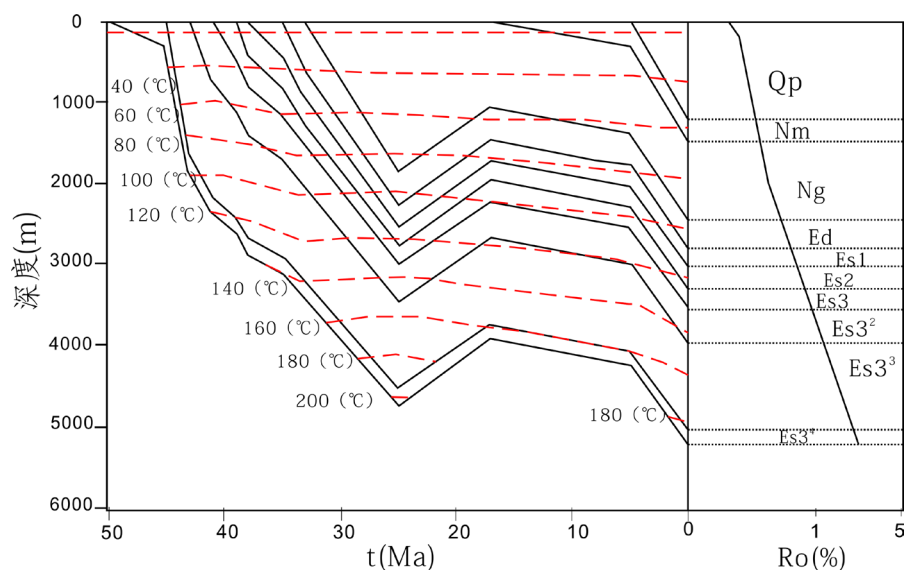


Figure 3. The burial and thermal histories of Qianliyuan sub-sag (according to paper [24])

图 3. 前梨园洼陷前参 2 井埋藏史及热史(据文献[24])

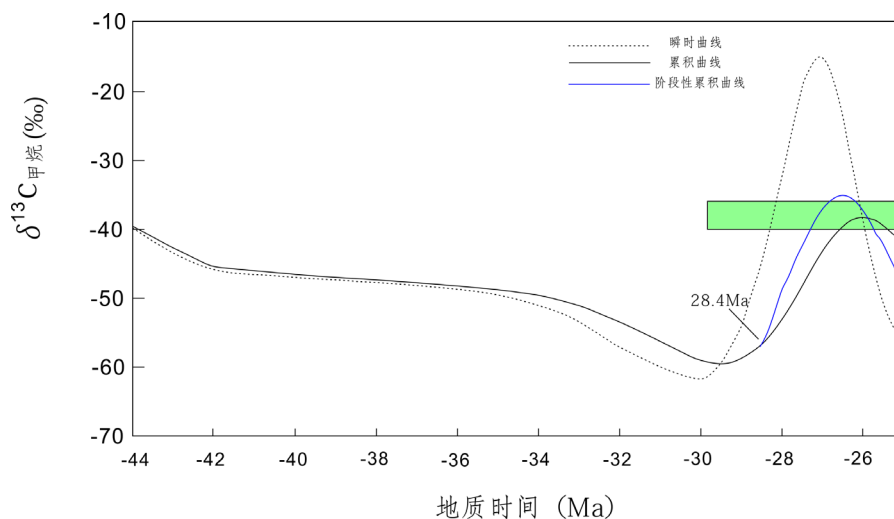


Figure 4. Variation of modeling values of methane carbon isotope ratios from Paleogene oil-type gases in Qianliyuan sub-sag

图 4. 前梨园洼陷古近系油型气甲烷碳同位素演化

## 6. 结论

1) 通过对东濮凹陷沙三段烃源岩进行热模拟实验及生烃动力学研究表明前梨园洼陷生成的油型天然气是从 28.4 Ma 开始到 27.5~25.5 Ma 之间阶段性累积的结果, 成藏时间较晚。

2) 通过不同升温速率下的热模拟实验可以模拟天然气的生成过程中碳同位素的变化情况, 并用专用软件获得动力学参数。通过 EXCEL 的 spreadsheet 可以方便的建立动力学模型对实验数据进行拟合并应

用于实际地质条件下。与传统的静态模型相比,动力学方法是根据本地区的烃源岩实验数据测定的而不是经验公式,准确性更高。

## 致 谢

本文得到中原油田勘探开发研究院相关技术专家在天然气组分和碳同位素相关资料数据上的帮助,在此深表感谢!

## 参考文献

- [1] 沈平, 申歧祥, 王先彬, 等. 气态烃同位素组成特征及煤型气判识[J]. 中国科学: 化学生物学农学医学地学, 1987(6): 85-94.
- [2] 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): 1-40.
- [3] Berner, U., Faber, E. and Stahl, W. (1992) Mathematical Simulation of the Carbon Isotopic Fractionation between Huminitic Coals and Related Methane. *Chemical Geology Isotope Geoscience*, **94**, 315-319. [https://doi.org/10.1016/0168-9622\(92\)90006-V](https://doi.org/10.1016/0168-9622(92)90006-V)
- [4] Rooney, M.A., Claypool, G.E., Chung, H.M., et al. (1995) Modeling Thermogenic Gas Generation Using Carbon Isotope Ratios of Natural Gas Hydrocarbons. *Chemical Geology*, **126**, 219-232. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(95\)00119-0](https://doi.org/10.1016/0009-2541(95)00119-0)
- [5] Lorant, F., Prinzhofer, A., Behar, F., et al. (1998) Carbon Isotopic and Molecular Constraints on the Formation and the Expulsion of Thermogenic Hydrocarbon Gases. *Chemical Geology*, **147**, 249-264. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(98\)00017-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00017-5)
- [6] Tang, Y., Perry, J.K., Jenden, P.D., et al. (2000) Mathematical Modeling of Stable Carbon Isotope Ratios in Natural Gases. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, **64**, 2673-2687. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00377-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00377-X)
- [7] Cramer, B., Krooss, B.M. and Littke, R. (1998) Modelling Isotope Fractionation during Primary Cracking of Natural Gas: A Reaction Kinetic Approach. *Chemical Geology*, **149**, 235-250. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(98\)00042-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00042-4)
- [8] Cramer, B., Faber, E., Gerling, P., et al. (2001) Reaction Kinetics of Stable Carbon Isotopes in Natural Gas: Insights from Dry, Open System Pyrolysis Experiments. *Energy & Fuels*, **15**, 130. <https://doi.org/10.1021/ef000086h>
- [9] Cramer, B. (2004) Methane Generation from Coal during Open System Pyrolysis Investigated by Isotope Specific, Gaussian Distributed Reaction Kinetics. *Organic Geochemistry*, **35**, 379-392. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2004.01.004>
- [10] 李贤庆, 肖贤明, 米敬奎, 等. 塔里木盆地库车坳陷烃源岩生成甲烷的动力学参数及其应用[J]. 地质学报, 2005, 79(1): 133-142.
- [11] 李绪深, 肖贤明, 黄保家, 等. 崖南凹陷烃源岩生烃及碳同位素动力学应用[J]. 天然气工业, 2005, 25(8): 9-11.
- [12] 帅燕华, 邹艳荣, 彭平安. 塔里木盆地库车坳陷煤成气甲烷碳同位素动力学研究及其成藏意义[J]. 地球化学, 2003, 32(5): 469-475.
- [13] 罗小平, 沈忠民, 彭渤莹, 等. 东濮凹陷白庙地区天然气及凝析油地球化学特征及成因[J]. 沉积学报, 2004, 22(S1): 50-55.
- [14] Lewan, M.D. and Roy, S. (2012) Role of Water in Hydrocarbon Generation from Type-I Kerogen in Mahogany Oil Shale of the Green River Formation. *Organic Geochemistry*, **42**, 31-41. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2010.10.004>
- [15] Lewan, M.D. (1997) Experiments on the Role of Water in Petroleum Formation. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, **61**, 3691-3723. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00176-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00176-2)
- [16] 王晓锋, 刘文汇, 徐永昌, 等. 水在有机质形成气态烃演化中作用的热模拟实验研究[J]. 自然科学进展, 2006, 16(10): 1275-1281.
- [17] Monthieux, M., Landais, P. and Durand, B. (1986) Comparison between Extracts from Natural and Artificial Maturation Series of Mahakam Delta Coals. *Organic Geochemistry*, **10**, 299-311. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(86\)90031-8](https://doi.org/10.1016/0146-6380(86)90031-8)
- [18] Price, L.C. and Wenger, L.M. (1992) The Influence of Pressure on Petroleum Generation and Maturation as Suggested by Aqueous Pyrolysis. *Organic Geochemistry*, **19**, 141-159. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(92\)90033-T](https://doi.org/10.1016/0146-6380(92)90033-T)
- [19] 李贤庆, 肖贤明, 田辉, 等. 天然气生成动力学及其应用[M]. 北京: 地质出版社, 2011.



- [20] 熊永强, 耿安松, 刘金钟. 煤成甲烷碳同位素分馏的动力学模拟[J]. 地球化学, 2004, 33(6): 545-550.
- [21] Zou, Y.R., Wang, L., Shuai, Y., *et al.* (2005) EasyDelta: A Spreadsheet for Kinetic Modeling of the Stable Carbon Isotope Composition of Natural Gases. *Computers & Geosciences*, **31**, 811-819.  
<https://doi.org/10.1016/j.cageo.2005.01.011>
- [22] Burnham, A.K. and Braun, R.L. (1999) Global Kinetic Analysis of Complex Materials. *Energy & Fuels*, **13**, 1-22.  
<https://doi.org/10.1021/ef9800765>
- [23] 任战利, 冯建辉, 崔军平, 等. 东濮凹陷杜桥白地区天然气藏的成藏期次[J]. 石油与天然气地质, 2002, 23(4): 376-381.
- [24] 唐世林, 左银辉, 伍文婷, 等. 东濮凹陷前梨园洼陷热史及烃源岩热演化[J]. 自然科学, 2016, 4(4): 401-411.
- [25] 刘景东. 东濮凹陷北部地区古近系烃源岩热演化特征及其主控因素[J]. 中国地质, 2013, 40(2): 498-507.
- [26] 张亚敏, 吕延仓, 徐林丽, 等. 东濮凹陷兰聊断裂带构造演化与油气勘探[J]. 石油与天然气地质, 2000, 21(1): 57-60.

#### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2163-3967, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [ag@hanspub.org](mailto:ag@hanspub.org)