

DOI:10.16562/j.cnki.0256-1492.2017.05.008

钻孔岩心游离气对天然气水合物成因的指示意义

黄霞,王平康,肖睿,庞守吉,张帅,祝有海

(中国地质调查局油气资源调查中心,北京 100083)

摘要:中国是世界上少数几个同时在海域和陆域冻土区取得天然气水合物找矿突破的国家,这为我国天然气水合物成矿气源研究提供了良好的研究条件。本文通过对南海神狐海域及祁连山冻土区不同层位、不同赋存状态的水合物气体数据进行分析,研究了各层位烃类气体的地球化学特征,并探讨其成因。研究结果表明,海域和陆域钻孔岩心游离气与水合物气具有基本一致的气体组分特征和同位素特征,表明气体成因类型相同。同一钻孔中,气体随埋深不同表现出不同的气体组分特征,甲烷碳同位素显示负偏,均表明气体存在垂向运移。岩心游离气对水合物成因类型判别具有指示意义,可作为判别水合物或潜在水合物成因类型的一种有效方法。

关键词:游离气;天然气水合物;成因类型

中图分类号:P618.13

文献标识码:A

文章编号:0256-1492(2017)05-0082-08

天然气水合物是由气体分子与水分子在低温、高压条件下形成的一种白色类冰状固体物质,是一种重要的潜在洁净能源,全球资源量达 $2.1 \times 10^{15} \text{ m}^3$,具有巨大的能源潜力^[1-3]。

迄今已发现的天然气水合物中,气体组分主要以甲烷(CH_4)为主,同时还含有微量的乙烷、丙烷等重烃类气体和非烃气体(CO_2 和 N_2)等。气源是形成天然气水合物的关键因素,没有充足的气源就不可能形成天然气水合物。而天然气水合物的生成、运移和聚集都跟烃类气体的成因和来源有关,不同气源的烃类气体将影响水合物的成矿过程及其分布特征^[4-7]。由于天然气水合物极易分解,且主要赋存于泥岩、粉砂岩裂隙以及砂岩孔隙中,样品的获取难度大。而钻孔岩心游离气样品的钻取相对容易,样品可覆盖整个钻井深度,较为系统全面,有利于对复杂产出环境下水合物气体成因的判别。

受温度、压力、孔隙水特征和气体等多种因素的影响,天然气水合物的形成是一个动态变化的过程,当压力降低或温度升高时,水合物将分解释放出游离气,在水合物稳定带内可出现水合物、游离气和溶解气共存的现象^[8]。气体向上运移形成水合物的过程中,由于气体分子的摩尔质量、运移速度、在水中的溶解度以及合成水合物速度的不同,造成同源气

体在不同带内气体组分分异^[9],这对判断水合物及表层烃类气体成因造成影响。因此,需要进一步探讨利用顶空气法释放钻孔岩心中的游离气,对其开展地球化学特征研究以探讨烃类气体成因并揭示水合物或潜在水合物成因类型的可行性。

全球自然界中已发现的天然气水合物均是由有机成因的烃类气体组成,有机成因气体又可细分成微生物气、热解气及其它们之间的混合气^[10-12]。水合物中甲烷主要有两种来源:一种是水合物稳定带内有机碳原地转化形成的生物成因甲烷;另一种是水合物稳定带之下游离气带或深部热解气向上扩散运移的天然气。

目前主要发现的高饱和度天然气水合物都是包括生物成因在内的混合成因气体。利用烃类气体的 $\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3)$ 比值和碳氢同位素值来判别气体成因类型^[13],这一方法在天然气水合物的气源判别中得到广泛运用。全球天然气水合物的烃类气体及其碳同位素的分析数据显示,绝大多数的海底天然气水合物为微生物气,只有少数属于热解气或混合气,而冻土区天然气水合物几乎均以热解气为主^[6,9-12,14-18]。无论是浅层沉积物中的有机质细菌降解作用下产生的生物成因气,还是深部热解成因气,都对天然气水合物成藏有着不可低估的贡献^[19,20],大多都经过穿透沉积盖层的裂隙垂向运移。

天然气水合物主要分布于大陆边缘的海底沉积物和大陆永久冻土带中。中国是世界上少数几个同时在海域和陆域冻土区取得天然气水合物找矿突破的国家。2007 年首次在南海神狐海域钻获到天然气水合物实物样品,2008 年在祁连山冻土区钻获到

基金项目:国家自然科学基金项目(41202099)

作者简介:黄霞(1982—),女,博士,副研究员,地质学专业,主要从事油气地质地球化学勘查研究,E-mail:huangxia@live.com

通讯作者:王平康(1982—),男,硕士,副研究员,沉积学专业,主要从事天然气水合物调查研究,E-mail:wangpk@cags.ac.cn

收稿日期:2017-08-15;**改回日期:**2017-08-30. 周立君编辑

天然气水合物实物样品。本文将对从南海神狐海域水合物赋存层及非水合物层位采集的气体样品和祁连山冻土区水合物钻孔不同层位采集、收集的数据进行分类讨论,对比各层位气体成因类型,揭示岩心游离气对水合物成因类型判识的指示意义。

1 地质背景及样品情况

1.1 地质背景

神狐天然气水合物钻探区位于珠江口盆地珠二坳陷白云凹陷中南部,处在陆架到陆坡的过渡位置。白云凹陷北接番禺低隆起,南至南部隆起带,西连云开低凸起,东邻东沙隆起,总体上为东西走向,面积约 25 500 km²,水深 200~2 000 m,与珠江口盆地一起经历了整个南海北部大致相同的形成演化历程。钻探区更新世的平均沉积速率为 4~8 cm/ka,上新世的平均沉积速率为 2~6 cm/ka,区内流体活动比较强烈,热流值达 74.0~78.0 mW/m,地温梯度为 45~67.7 °C/km。沉积物以粉砂和黏土质粉砂为主,孔隙度为 40%~60%,水合物赋存区不同时期沉积物有机碳含量大体为 0.39%~1.8%^[21-24]。

祁连山冻土区位于青藏高原北部,多年冻土面积约 10×10⁴ km²,构造上一般划分为北祁连构造带、中祁连陆块和南祁连构造带等三大构造单元。自震旦纪以来,祁连山先后经历了大陆裂谷阶段、洋底扩张及沟弧盆体系阶段、造山阶段等演化阶段,形成了现今的地质构造格局^[25]。祁连山冻土区不仅发育多个侏罗纪小型含煤盆地,赋存有厚至巨厚煤层,储量可观,而且是一潜在的油气盆地,存在 4 套质量良好的烃源岩^[26,27],基本上处于成熟—高成熟阶段,储层发育,存在有利的生储盖组合,具有良好的气源条件,有利于形成天然气水合物。

我国海域和陆域均采集到水合物样品,这为我国水合物成矿气源研究提供了良好的研究平台和充实的研究材料^[6,15,18,21]。与国际上冻土区水合物以热解气为主,而海域水合物成矿气体以微生物气为主的研究结果一致,我国的海域与陆域冻土区水合物的气体成因也不相同。天然气水合物不管在海域沉积物中还是在陆域冻土区环境形成、聚集和成藏,都有着自身的成藏系统。虽然海域、陆域天然气水合物成矿区的地层沉积时代、构造成因、断裂体系类型、水的来源等方面都有着各自的特殊性,但成矿气源条件却是不同环境下天然气水合物找矿突破的关键。

1.2 样品情况

1.2.1 南海神狐海域水合物样品

2007 年,我国在神狐海域内组织实施了首个水合物钻探航次,完成钻探站位 8 个,初步圈定水合物分布面积 15 km²^[21-24]。取心孔 5 个,其中在 3 个站位(SH2、SH3、SH7)取得天然气水合物实物样品,含天然气水合物沉积层位于海底之下 153~225 m,厚度为 10~25 m,最高天然气水合物饱和度分别为 25%、44% 和 48%。水合物气中甲烷含量为 99.89%~99.91%,C₁/C₂₊ 范围为 911~1 094,δ¹³C₁值范围为-60.9‰~-56.7‰^[21-24,28-30],水合物的气体来源是微生物成因气,或是以 CO₂ 还原作用形成的甲烷占主导的混合成因气,深部热成因气贡献较少^[21-24,28-30]。但 2015 年广州海洋地质调查局组织的另一个水合物钻探航次钻孔站位的烃类组分测定揭示了较高含量的乙烷和丙烷,证实了 II 型水合物在南海北部的存在,即该航次的水合物气源主要是热成因气^[21]。

船上科学家为我们在含水合物层及其邻近层位采集了 4 个气体样品,按照水合物赋存层及非水合物层位进行分类,其中 SH2B-12R 样品为采自于 SH2B 站位海底以下 197~198 m 区间的含水合物层位,系保压取心样品,水合物饱和度约为 27.1%;SH3B-13P 为采自于 SH3B 站位海底以下 190~191 m 层段的含水合物层位,也为保压取心样品,水合物饱和度约为 27.1%;另外两个则是非水合物层段样品,采自 SH3B 站位海底以下 123~124 m 和 SH5C 站位海底以下 114~115 m 处,样品信息见表 1。

表 1 南海神狐钻探区甲烷同位素及其烃类气体组分
Table 1 Methane isotope and C₁/(C₂+C₃) value of samples from Shenhu area, South China Sea

样品类型	样品编号	采样深度/m	δ ¹³ C ₁ /‰,PDB	δD/‰, VSMOW	C ₁ / (C ₂ +C ₃)
水合物气	SH2B-12R	197~198	-56.7	-199	912
	SH3B-13P	190~191	-60.9	-191	1 094
岩心游离气	SH3B-7P	123~124	-62.2	-225	1 374
	SH5C-11R	114~115	-54.1	-180	2 447

1.2.2 陆域祁连山冻土区水合物样品

2008 年起,中国地质调查局先后在陆域祁连山冻土区部署了一系列科研井和试采井。钻探区内大部分钻孔钻获天然气水合物样品,其他钻孔虽未钻遇天然气水合物,但观察到与天然气水合物相关的

异常标志,经推测也可能存在天然气水合物。钻探结果表明该区天然气水合物分布较为复杂^[31]。在单井中纵向分布不具有连续性,主要以“裂隙型”存在于中侏罗统江仓组的粉砂岩、泥岩和油页岩中,而在细砂岩中多见于一些与水合物有关的异常,如冒泡强烈、热红外异常等。天然气水合物中的气体组分较为复杂,以轻烃为主,还有较高重烃成分,甚至有少量的CO₂。气体为有机成因,且以热解成因为主^[6,14,15]。

在陆域祁连山冻土区采集的数据包括:DK-2 孔 50~500 m 深度间岩心游离气,多数样品集中在水合物层段;DK-5 孔 100~500 m 深度间、DK-6 孔 100~300 m 深度间岩心游离气。收集的样品数据包括:DK-1 孔 130~170 m 深度间经排水集气法收集的气

体及泥浆气;DK-2 孔 140~380 m 深度间的水合物气;DK-3 孔 142 m 和 395 m 深度处的水合物气;DK-8 孔 100~200 m 深度间的水合物气。

按照水合物赋存层、水合物异常层与其他层位,对样品进行分类对比分析。天然气水合物赋存层样品共 15 个,其中水合物样品(含疑似水合物样品)13 个,岩心游离气样品 2 个;水合物异常层样品共 20 个,其中水合物样品(含疑似水合物样品)6 个,岩心游离气样品 14 个;其他层位样品共 45 个,其中水合物样品(含疑似水合物样品)7 个,岩心游离气样品 38 个。6 口天然气水合物钻探试验井中含天然气水合物层(包括水合物异常层)分布、储集层岩性特征以及样品信息见表 2。

表 2 祁连山冻土区天然气水合物分布及样品采集信息

Table 2 Gas hydrate distribution in Qilian Mountain permafrost and samples information

孔号	层位	深度/m	水合物层位	储集层主要岩性	水合物样品数	岩心游离气样品数
DK-1	I 1	133.5~135.5	裂隙、孔隙型水合物层	细砂岩	1	
	I 2	142.9~147.7	裂隙型水合物层	粉砂岩	1	
	I 3	165.3~165.5	裂隙型水合物层	粉砂岩	1	
	I 4	169.0~170.5	水合物异常层	粉砂岩		
			其他层		1	4
DK-2	II 1	144.4~152.0	裂隙、孔隙型水合物层	中砂岩,细砂岩	2	1
	II 2	152.3~156.6	裂隙型水合物层	油页岩		
	II 3	235.0~291.3	裂隙型水合物层	油页岩,泥岩	8	1
			其他层		3	3
	II 4	377.3~387.5	水合物异常层	油页岩,中砂岩	1	1
			其他层			2
DK-3	III 1	133.0~156.0	裂隙型水合物层	泥岩,油页岩	1	
	III 2	225.1~240.0	裂隙型水合物层	泥岩,油页岩		
	III 3	367.7~396.0	水合物异常层	细砂岩,粉砂岩	1	
DK-5	V 1	111.5~124.5	水合物异常层	泥岩,油页岩		
			其他层			13
	V 2	231.56~234.46	水合物异常层	粉砂岩		1
			其他层			2
	V 3	274.0~310.0	水合物异常层	泥岩,粉砂岩,细砂岩		1
			其他层			10
DK-6			其他层			4
	VI 1	133.81~213.4	水合物异常层	泥岩,油页岩,粉砂岩		10
	VI 2	245.8~280.0	水合物异常层	粉砂岩,油页岩		1
DK-8			其他层		1	
	VIII 1	147.8~155.93	水合物异常层	细砂岩	1	
			其他层		1	
	VIII 2	171.56~175.01	裂隙型水合物层	泥岩,油页岩		
			其他层		1	
	VIII 3	226.26~236.46	裂隙型水合物层	泥岩,油页岩		
	VIII 4	265.94~291.24	裂隙、孔隙型水合物层	泥岩,油页岩,泥质粉砂岩	2	
	VII 5	301.84~304.28	水合物异常层	泥质粉砂岩		

2 结果和讨论

2.1 南海神狐海域岩心游离气对水合物气体成因的指示

2.1.1 气体组分特征

测试结果显示,2 个水合物样品的烃类气体以甲烷为主,甲烷含量高达 99.89%和 99.91%,此外还含少量的乙烷和丙烷,其 R 值(即 $C_1/(C_2 + C_3)$,下同)比值较高,达 911.7 和 1 094。2 个岩心游离气也具有类似特征,其甲烷含量分别达 99.92%和 99.96%,其 R 值相应为 1 373.5 和 2 447。水合物气和岩心游离气均呈现出微生物气的特征,它们在气体组分特征上表现出一致性(表 1)。

2.1.2 同位素特征

甲烷碳氢同位素测定结果表明,水合物气的 $\delta^{13}C_1$ 值为 -56.7‰ 和 -60.9‰ (PDB 标准,下同), δD 值为 -199‰ 和 -180‰ (VSMOW 标准,下同)。岩心游离气的 $\delta^{13}C_1$ 值为 -62.2‰ 和 -54.1‰ , δD 值为 -225‰ 和 -191‰ ,水合物气和岩心游离气也均呈现出微生物气的特征(图 1)。将甲烷的碳、氢同位素值进行投图,分析结果显示,无论是水合物还是岩心游离气均位于 CO_2 还原型微生物气区或其边缘,显示其应是 CO_2 还原型甲烷(图 2),成矿气源为微生物气或以微生物气为主的混合气,深部热解气参与甚少。它们在气体成因类型上表现出一致性(图 1、图 2)。

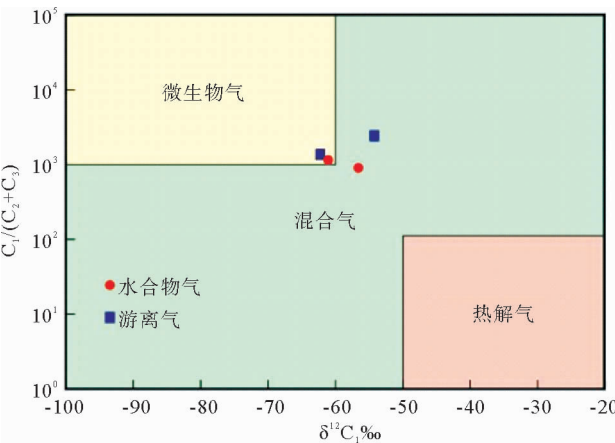


图 1 神狐海域水合物气和岩心游离气 $\delta^{13}C_1$ 与 $C_1/(C_2 + C_3)$ 投点图

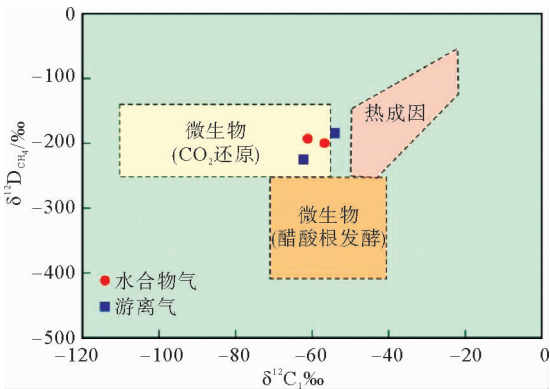


图 2 神狐海域水合物气和岩心游离气 甲烷碳和氢同位素值投点图

Fig. 2 δD_{CH_4} vs. $\delta^{13}C_{CH_4}$ Plot for samples from Shenhu area, South China Sea

2.1.3 变化趋势及原因分析

SH3 站位水合物分布在海底以下 190~201 m,厚度约为 11 m,水合物呈分散状富集在似海底反射层(BSR)之上稳定带下部泥质粉砂中。SH3B-7P 和 SH3B-13P 为采自于 SH3 站位的样品。随着埋深增加, $C_1/(C_2 + C_3)$ 值下降,意味着甲烷占比减少,甲烷碳同位素变重。SH3 站位两个不同深度两种类型(水合物气和岩心游离气)样品的气体组分特征类似,气体成因类型类似,但随着深度增加而增加,水合物气的甲烷含量小于岩心游离气的甲烷含量,水合物气干燥系数小于岩心游离气的,甲烷碳同位素随埋深变重,水合物气的碳同位素高于岩心游离气,揭示水合物气由下而上运移。这与前人的研究结果吻合^[29],即神狐钻探区天然气水合物的成矿气源来自于海底之下 24~1 699 m,主生气带约为 416~1 165 m。气源层内形成的 CO_2 还原型微生物气通过断层(特别是层间断层)、滑塌构造、小型底辟构造及区域砂层、沉积界面等通道,侧向或垂向短距离运移到水合物稳定区间,在合适的温压及地质构造条件下形成天然气水合物。

近年来的实验分析和数值模拟结果显示,在烃类气体的运移过程中,其化学组分和碳同位素可能会发生变化。不同碳数的烃类气体由于分子体积和质量存在差异,导致各自的扩散能力不同,引起气体组分发生“分异”,使得 C_1/C_{2+} 值随着运移距离的增加而增加,常称之为“干燥作用”^[32]。也就是说,极高的 C_1/C_{2+} 值不仅是产甲烷菌活动的结果,也有可能指示了烃类气体在长距离搬运过程中发生了干燥作用^[33,34]。此外,烃类气体与水结合形成水合物的能力由甲烷、乙烷、丙烷、异丁烷依次增加。由于不

Fig. 1 $C_1/(C_2 + C_3)$ vs. $\delta^{13}C_1$ Plot for samples from Shenhu area, South China Sea

同烃类气体与水合物结合的条件不同,导致水合物形成过程中气体组分发生分异,水合物中甲烷含量减少、湿气含量增大,而游离气中气体变化相反,因此,同一气源气体在不同带内表现出不同的气体组分特征。

另一方面,由于重的碳同位素 ^{13}C 较轻的碳同位素 ^{12}C 更容易被岩石矿物、有机质吸附,而 ^{12}C - ^{12}C 键又比 ^{12}C - ^{13}C 键更容易断裂,因此长距离的运移过程有可能导致 ^{12}C 的增加,出现 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值偏负的表征,即发生“分馏作用”,且这种效应与运移机制和介质有关。烃类气体运移过程中发生同位素分馏效应的实例在一些油气田中已经得到了验证。如荷兰格罗宁根气田、美国俄怀明州 Antelope Creek 钻井、科罗拉多州 Fecleral 钻井、美国路易斯安那州 Lena 气田和孟加拉国 Bengal 前缘带含气区,甲烷碳同位素负偏与垂向运移存在明显的关联^[35-40]。

2.2 祁连山冻土区岩心游离气对水合物气体成因的指示

2.2.1 气体组分特征

测试和收集的数据显示,水合物气和游离气气体组分特征基本一致,甲烷相对含量高,除甲烷外,还含有较高的乙烷、丙烷等组分。各烃类气体含量平均值表现为 $\text{CH}_4 > \text{C}_2\text{H}_6 > \text{C}_3\text{H}_8 > n\text{C}_4\text{H}_{10} > i\text{C}_4\text{H}_{10} > n\text{C}_5\text{H}_{12} > i\text{C}_5\text{H}_{12} > \text{C}_3\text{H}_6 > \text{C}_2\text{H}_4$ 。R 值普遍偏小,绝大多数小于 100,显示出湿气的特征。即祁连山冻土区钻获的天然气水合物属于 II 型水合物,烃类气体并非简单地由原地有机质转化而成,而是深部烃类气体沿断裂系统向上形成的^[6,41]。

2.2.2 同位素特征

水合物赋存层样品中的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 平均为 -49.3‰ 。R 值普遍小于 100,平均为 63,显示出明显的热解气特征。几乎所有样品落在热解气特征区域及其边缘(图 3)。水合物异常层样品中的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 平均为 -43.2‰ 。R 值普遍小于 100,平均为 3.7,显示出明显的热解气特征。部分样品落在热解气特征区域,大部分样品落在混合气特征区域。其他层样品中的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 平均为 -42.9‰ 。R 值在 2~611 之间,平均为 118,半数样品落在热解气特征区域,半数样品落在混合气特征区域。

从水合物赋存层、水合物异常层以及其他层位中的水合物气及游离气烃类气体成因类型图可以看出,在水合物赋存层、异常层以及其他层位中,水合物气和游离气显示的气体成因都非常吻合。可见,岩心游离气成因类型能很好地指示水合物气成因类型。

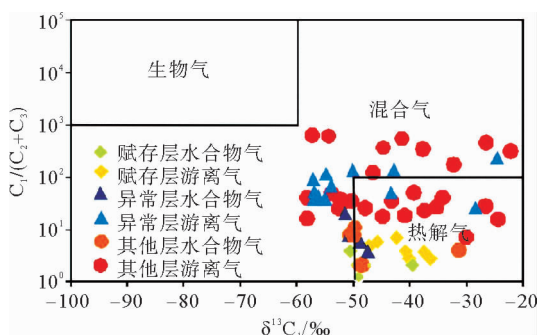


图 3 祁连山冻土区不同层位水合物气和岩心游离气成因类型

Fig. 3 Genetic-types of gases from Qilian Mountain permafrost

2.2.3 变化趋势及原因分析

将测得的甲烷占比(R 值)数据与相应的埋深进行对比作图(图 4),由浅至深地反映甲烷占比随深度的变化趋势并对此进行分析。

DK-1、DK-3 和 DK-8 孔由于样品数少,且均位于水合物赋存层,变化趋势不明显。DK-2 孔深 645 m,水合物储层区间为 144~388 m,遇 4 层天然气水合物,DK-5 孔深 414 m,虽未钻获到天然气水合物样品,但存在 3 层与天然气水合物有关的异常层,DK-6 孔深 387 m,虽未钻遇到天然气水合物样品,但发现 2 层与天然气水合物有关的异常层,从图 4 中可以看出 3 个钻孔整体的变化趋势是:随着埋深增加,R 值上升,意味着甲烷占比增加。与神狐海域 SH3 站位的趋势相反,这是由于在同等的温度压力条件下,乙烷、丙烷、丁烷、二氧化碳等比甲烷更易于形成水合物。水合物气中甲烷含量降低,而乙烷、丙烷、丁烷、二氧化碳等含量增大,游离气中各组分的变化趋势刚好相反。在自然地质条件下,形成由水合物稳定带上部溶解气带、水合物稳定带及下部游离气带(或常规气藏)甲烷含量呈中一低一高特点。因此,在 DK-2、DK-5 和 DK-6 三个钻孔中,水合物稳定带下部游离气带中的甲烷占比高于水合物稳定带中的甲烷占比。

3 结论

气体成因类型及其来源研究,对于天然气水合物的形成机理、控矿因素、资源评价乃至以后的开发利用至关重要。通过对我国南海神狐海域和祁连山冻土区水合物钻孔不同赋存状态的气体组分特征和同位素特征进行研究,本文取得以下认识:

(1) 海域和陆域水合物气和岩心游离气均显示

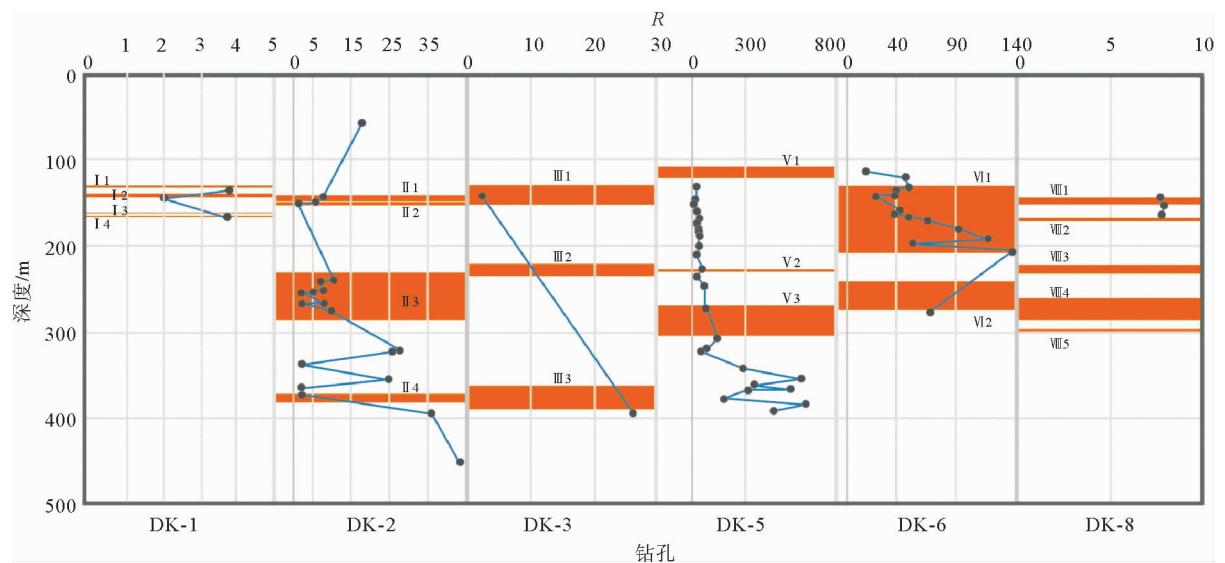


图 4 陆域祁连山冻土区水合物钻孔 R 值随深度变化
Fig. 4 R value vs. depth plot for samples from Qilian Mountain permafrost

出基本一致的气体组分特征和基本一致的同位素特征,揭示的气体成因类型也吻合。神狐海域水合物为 I 型水合物,是由 CO_2 还原型微生物气运移到水合物稳定带内形成。祁连山冻土区水合物为 II 型水合物,由深部热解气沿断裂系统向上运移至水合物稳定带内形成。

(2) 在同一钻孔中,不同赋存层内的气体组分特征并不完全一样。在海域水合物钻孔中,随着埋深增加,甲烷占比减少。甲烷碳同位素变重。水合物气中的甲烷相对含量较岩心游离气中的小,水合物气中的甲烷碳同位素较岩心游离气中的高,揭示水合物气由下而上运移。在陆域水合物钻孔中,随着埋深增加,水合物稳定带下部游离气带中的甲烷占比高于水合物稳定带中的甲烷占比,是因不同烃类气体形成水合物的条件不同所引起的。

参考文献 (References)

[1] Kvenvolden K A. Methane hydrate—a major reservoir of carbon in the shallow geosphere[J]. Chemical Geology, 1988, 71 (1-3): 41-51.

[2] Sloan E D. Clathrate Hydrates of Natural Gases[M]. 2nd ed. New York, USA: Marcel Dekker Inc. ,1998.

[3] Makogon Y F, Holditch S A, Makogon T Y. Natural gas-hydrates — a potential energy source for the 21st century[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2007, 56(1-3): 14-31.

[4] 付少英. 烃类成因对天然气水合物成藏的控制[J]. 地学前缘, 2005, 12(3): 263-267. [FU Shaoying. Gas origin constraint on the formation of gas hydrate[J]. Earth Science Frontiers,

2005, 12(3): 263-267.]

[5] 付少英. 海底沉积物中不同形式烃类气体的地球化学意义[J]. 地学前缘, 2005, 12(3): 253-257. [FU Shaoying. Characteristics of the different hydrocarbon gases in marine sediments and their geochemical significances[J]. Earth Science Frontiers, 2005, 12(3): 253-257.]

[6] 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): 1762-1771. [ZHU Youhai, ZHANG Yongqin, WEN Huaijun, et al. Gas hydrates in the Qilian mountain permafrost, Qinghai, northwest China[J]. Acta Geologica Sinica, 2009, 83(11): 1762-1771.]

[7] Lorenson T D, Claypool G E, Dougherty J A. Natural gas geochemistry of sediments drilled on the 2005 Gulf of Mexico JIP cruise[J]. Marine and Petroleum Geology, 2008, 25(9): 873-883.

[8] Milkov A V, Dickens G R, Claypool G E, et al. Co-existence of gas hydrate, free gas, and brine within the regional gas hydrate stability zone at Hydrate Ridge (Oregon margin): evidence from prolonged degassing of a pressurized core[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2004, 222(3-4): 829-843.

[9] 林晓英, 曾溅辉. 天然气水合物形成过程中的气体组分分异及地质启示[J]. 现代地质, 2010, 24(6): 1157-1163. [LIN Xiaoying, ZENG Jianhui. Gas composition differentiation during natural gas hydrate formation and its geological significance[J]. Geoscience, 2010, 24(6): 1157-1163.]

[10] Waseda A, Uchida T. Origin of methane in natural gas hydrates from the Mackenzie Delta and Nankai Trough[C]// Proceedings of the 4th International Conference on Gas Hydrates. Hiyoshi, 2002: 174.

[11] Collett T S, Bird K J, Magoon L B. Subsurface temperatures and geothermal gradients on the north slope of Alaska[J]. Cold Regions Science and Technology, 1993, 21(3): 275-293.

- [12] Collett T S, Ginsburg G D. Gas hydrates in the Messoyakha gas field of the West Siberian Basin—re examination of the geologic evidence[C]//Proceedings of the 1997 7th International Offshore and Polar Engineering Conference. Honolulu, HI, USA; ISOPE, 1997: 96-103.
- [13] Bernard B, Brooks J M, Sackett W M. A geochemical model for characterization of hydrocarbon gas sources in marine sediments[C]//Offshore Technology Conference. Houston; OTC, 1977: 435-438.
- [14] 黄霞, 祝有海, 王平康, 等. 祁连山冻土区天然气水合物烃类气体组成的特征和成因[J]. 地质通报, 2011, 30(12): 1851-1856. [HUANG Xia, ZHU Youhai, WANG Pingkang, et al. Hydrocarbon gas composition and origin of core gas from the gas hydrate reservoir in Qilian Mountain permafrost[J]. Geological Bulletin of China, 2011, 30(12): 1851-1856.]
- [15] 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, 2011, 24(3): 581-588. [LU Zhenquan, ZHU Youhai, ZHANG Yongqin, et al. Study on genesis of gases from gas hydrate in the Qilian mountain permafrost, Qinghai[J]. Geoscience, 2011, 24(3): 581-588.]
- [16] 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源条件及其指示意义[J]. 矿床地质, 2013, 32(5): 1035-1044. [LU Zhenquan, ZHU Youhai, ZHANG Yongqin, et al. Gas source conditions for gas hydrate in Qilian mountain permafrost of Qinghai and their implications[J]. Mineral Deposits, 2013, 32(5): 1035-1044.]
- [17] 刘昌岭, 贺行良, 孟庆国, 等. 祁连山冻土区天然气水合物分解气碳氢同位素组成特征[J]. 岩矿测试, 2012, 31(3): 489-494. [LIU Changling, HE Xingliang, MENG Qingguo, et al. Carbon and hydrogen isotopic compositions characteristics of the released gas from natural gas hydrates in the Qilian mountain permafrost[J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(3): 489-494.]
- [18] 唐世琪, 卢振权, 饶竹, 等. 祁连山冻土区天然气水合物岩心顶空气组分与同位素的指示意义——以 DK-9 孔为例[J]. 地质通报, 2015, 34(5): 961-971. [TANG Shiqi, LU Zhenquan, RAO Zhu, et al. The indicative significance of gas composition and isotopes of headspace gases from the gas hydrate drilling core in the Qilian Mountain permafrost: a case study of well DK-9[J]. Geological Bulletin of China, 2015, 34(5): 961-971.]
- [19] Weinberger J L, Brown K M. Fracture networks and hydrate distribution at Hydrate Ridge, Oregon[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2006, 245(1-2): 123-136.
- [20] 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. [WU Shiguo, GONG Yuehua, MI Lijun, et al. Study on hydrocarbon leakage system and associated gas hydrate reservoirs in the deepwater basin of northern South China Sea[J]. Geoscience, 2010, 24(3): 433-440.]
- [21] Yang S X, Zhang M, Liang J Q, et al. Preliminary results of China's third gas hydrate drilling expedition: a critical step from discovery to development in the South China Sea[J]. Fire in the Ice, 2015, 15(2): 1-21.
- [22] Yang S X, Zhang H Q, Wu N Y, et al. High concentration hydrate in disseminated forms obtained in Shenhu area, north slope of South China Sea[C]//Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates. Vancouver, British Columbia; CANADA, 2008: 10.
- [23] 吴能友, 张海啟, 杨胜雄, 等. 南海神狐海域天然气水合物成藏系统初探[J]. 天然气工业, 2007, 27(9): 1-6. [WU Nengyou, ZHANG Haiqi, YANG Shengxiong, et al. Preliminary discussion on natural gas hydrate (NGH) reservoir system of Shenhu area, North slope of South China Sea[J]. Natural Gas Industry, 2007, 27(9): 1-6.]
- [24] 吴能友, 梁金强, 王宏斌, 等. 海洋天然气水合物成藏系统研究进展[J]. 现代地质, 2008, 22(3): 356-362. [WU Nengyou, LIANG Jinqiang, WANG Hongbin, et al. Marine gas hydrate system: state of the art[J]. Geoscience, 2008, 22(3): 356-362.]
- [25] 冯益民. 祁连造山带研究概况——历史、现状及展望[J]. 地球科学进展, 1997, 12(4): 307-314. [FENG Yimin. Investigatory summary of the Qilian orogenic belt, China: history, presence and prospect[J]. Advance in Earth Sciences, 1997, 12(4): 307-314.]
- [26] 符俊辉, 周立发. 南祁连盆地石炭—侏罗纪地层区划及石油地质特征[J]. 西北地质科学, 1998, 19(2): 47-54. [FU Junhui, ZHOU Lifa. Carboniferous-Jurassic stratigraphic provinces of the southern Qilian Basin and their petro-geological features[J]. Northwest Geoscience, 1998, 19(2): 47-54.]
- [27] 符俊辉, 周立发. 南祁连盆地三叠纪地层及石油地质特征[J]. 西北地质科学, 2000, 21(2): 64-72. [FU Junhui, ZHOU Lifa. Triassic stratigraphic provinces of the southern Qilian Basin and their petro-geological features[J]. Northwest Geoscience, 2000, 21(2): 64-72.]
- [28] FU Shaoying, LU Jing'an. The characteristics and origin of gas hydrate in Shenhu area, South China Sea[J]. Marine Geology Letters, 2010, 26(9): 6-10.
- [29] Zhu Y H, Huang X, Fu S Y, et al. Gas sources of natural gas hydrates in the Shenhu drilling area, South China Sea: geochemical evidence and geological analysis[J]. Acta Geologica Sinica (English Edition), 2013, 87(3): 767-776.
- [30] Wu N Y, Zhang H Q, Yang S X, et al. Gas hydrate system of Shenhu area, northern South China Sea: Geochemical results[J]. Journal of Geological Research, 2011, 2011: 370298, doi: 10.1155/2011/370298.
- [31] 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. [LU Zhenquan, ZHU Youhai, ZHANG Yongqin, et al. Major evidence for gas hydrate existence in the Qilian permafrost, Qinghai[J]. Geoscience, 2010, 24(2): 329-336.]
- [32] Zhang S C, Zhu G Y. Natural gas origins of large and medium-scale gas fields in China sedimentary basins[J]. Science in China Series D: Earth Sciences, 2008, 51(S1): 1-13.
- [33] Lorenson T D, Collett T S. Gas content and composition of gas hydrate from sediments of the southeastern North Amer-

ican continental margin[C]//Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results. College Station, TX, 2000, 164: 37-46.

[34] Matsumoto R, Hiromatsu M, Sato M. Fluid flow and evolution of gas hydrate mounds of Joetsu Basin, eastern margin of Japan Sea: constraints from high-resolution geophysical survey by AUV[C]//Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrate. Edinburgh: ICGH, 2011: 17-21.

[35] Boigk H, Hagemann H W, Stahl W, et al. Isotopic physical studies[J]. Erdoel und Kohle, Erdgas, Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie, 1976, 29(3): 103-112.

[36] James A T. Correlation of reservoir gases using the carbon isotopic compositions of wet gas components (1)[J]. AAPG Bulletin, 1990, 74(9): 1441-1458.

[37] Reitsema R H, Kaltenback A J, Lindberg F A. Source and migration of light hydrocarbons indicated by carbon isotopic ratios[J]. AAPG Bulletin, 1981, 65(9): 1536-1542.

[38] Shamsuddin A H M, Khan S I. Geochemical criteria of migration of natural gases in the Miocene sediments of the Bengal Foredeep, Bangladesh[J]. Journal of Southeast Asian Earth Sciences, 1991, 5(1-4): 89-100.

[39] Stahl W J. Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration[J]. Chemical Geology, 1977, 20: 121-149.

[40] 陈安定, 李剑锋. 天然气运移的地球化学指标研究[J]. 天然气地球科学, 1994, 5(4): 38-67. [CHEN Anding, LI Jianfeng. Research on geochemical indicators of natural gas migration [J]. Natural Gas Geoscience, 1994, 5(4): 38-67.]

[41] 卢振权, 吴必豪, 祝有海. 南海潜在天然气水合物藏的成因及形成模式初探[J]. 矿床地质, 2002, 21(3): 232-239. [LU Zhenquan, WU Bihao, ZHU Youhai. Preliminary discussion on origin and formation of potential gas hydrates in South China Sea[J]. Mineral Deposits, 2002, 21(3): 232-239.]

DETECTING GAS ORIGIN WITH FREE GAS FROM HYDRATE DRILLING CORE

HUANG Xia, WANG Pingkang, XIAO Rui, PANG Shouji, ZHANG Shuai, ZHU Youhai
(Oil and Gas Survey, China Geological Survey, Beijing 100083, China)

Abstract: China is one of the few countries in the world which have made breakthroughs in discovery of gas hydrate in both offshore and inland. It has therefore provided good platforms for study of gas origins. In this paper, we collected the data from different layers and different occurrences of the Shenhu area, South China Sea and the permafrost region in the Qilian Mountains. Geochemical studies of hydrocarbon gas are carried out for gas origin. Our results indicate that free gas from drilling cores is of significance and effective to the identification of genetic-type and origin of gas hydrates. If the composition and isotopic characteristics of the free gas are identified with the gas hydrate, it indicates a consistent gas origin. However, if there shows difference in gas composition characteristics and that there is negative deviation of methane carbon isotope in a vertical sequence for the same hole, it means there is vertical migration. As the conclusion, free gas can provide effective information for identifying hydrate or its genetic types.

Key words: free gas; gas hydrates; genetic type