

济阳坳陷高青—平南断裂带CO₂气藏中 稀有气体地球化学特征

申宝剑^{1,2}, 秦建中², 胡文瑄¹, 黄智龙³, 王杰²

(1. 南京大学 地球科学系, 南京 210093;
2. 中国石化石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 无锡 214151;
3. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002)

摘要: 济阳坳陷高青—平南发育多个CO₂气藏, 对气藏组分、同位素以及组分同位素相关组合进行分析, 认为气藏中CO₂主要是幔源-岩浆成因。气藏同时具有高⁴⁰Ar/³⁶Ar和高³He/⁴He值表明: 气藏中稀有气体主要来自幔源, 同时有部分壳源混入; 气藏中⁴He/⁴⁰Ar^{*}平均值为2.15, 说明该地区气藏形成主要以岩浆缓慢脱气为主, 大规模CO₂及稀有气体是岩浆冷却结晶阶段所释放。其形成机理为: 在随岩浆上升的过程中, 随着压力和温度不断下降以及岩浆成分的变化, 岩浆中CO₂及稀有气体溶解度也随之降低并析出, 产生的大量CO₂及稀有气体沿着深大断裂及一些二、三级断裂交汇处输送至地层的各类圈闭中, 并在适当的位置聚集成藏。

关键词: 高青—平南断裂; CO₂气藏; 地球化学; 稀有气体; 幔源岩浆; 山东济阳坳陷

中图分类号: P632; P618.13

文献标识码: A

文章编号: 1006-7493(2009)-04-0537-10

Noble Gas Geochemistry of CO₂ Gas Pool in Gaoqing-Pingnan Fault Zone, Jiyang Depression

SHEN Bao-jian^{1,2}, QIN Jian-zhong², HU Wen-xuan¹, HUANG Zhi-long³, WANG Jie²

(1. Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China
2. Wuxi Research Institute of Oil Geology, SINOPEC, Wuxi 214151, China
3. State Key Laboratory of Ore Deposits Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: In the surroundings of the Gaoqing-Pingnan fault zone five CO₂ gas reservoirs are developed. Based on the data on compositions, isotope geochemistry and CO₂/³He of the reservoirs, it is shown that CO₂ distributed in the Gaoqing area was mostly originated from the mantle-sourced inorganic material associated with magmatic rocks. The ³He/⁴He ratios range in 2.02 × 10⁻⁶~8.34 × 10⁻⁶ and ⁴⁰Ar/³⁶Ar ratios range in 628.9~3178. The higher ³He/⁴He and ⁴⁰Ar/³⁶Ar ratios in CO₂ gas pools prove a major mantle-magmatic origin of the noble gases, with a part of crustal source gas mixed. The average ⁴He/⁴⁰Ar^{*} of 2.15 shows a slow degassing rate of magma. Its formation mechanism can be interpreted as follows: During the magma rising, the pressure and temperature would decrease, the magma composition would change, and the solubility of CO₂ and noble gases in magma would also decrease. Consequently, the CO₂ and noble gases could be separated from the magma, and large amount of CO₂ and rare gases could be transported to the various stratigraphic traps along the deep faults and some second- and third-order faults.

Key words: Gaoqing-Pingnan fault zone; CO₂ gas pools; geochemistry; noble gas; mantle magma; Jiyang Depression

收稿日期: 2009-07-20; 修回日期: 2009-10-21

基金项目: 中国石化化工集团科技部2007年基础性前瞻年性研究项目(070902)资助

作者简介: 申宝剑, 男, 博士后(工程师); 研究方向: 天然气及烃源岩地球化学; E-mail: shenbaoj@163.com

世界上许多中、新生代沉积盆地中均发现丰富的CO₂气藏，主要分布在地幔隆起区、火山岩浆活动区、断裂十分发育的地壳活动区、地热异常的碳酸盐岩分布区和含煤盆地中（Thrasher et al, 1995；朱岳年，1997），如：Pannonian盆地（Martel et al, 1989；Stute et al, 1992），Cooper-Eromanga盆地、北海维京地堑南部（Wycherley et al, 1999），Val Verde前陆盆地（Ballentine et al, 2000；Ballentine et al, 2001）等。济阳拗陷的形成演化和深部构造发育特征为其形成无机成因天然气创造了有利的背景条件（邓晋福等，1992；陈海云等，2005）。中新生代以来多期岩浆火山活动也反映了深部物质有不断向浅部释放（王宏斌，1997）。高青—平南断裂位于济阳拗陷东西之间的构造应力转换带上，根据其走向在平面上的变化可将其大致分为三段，即近东西走向的花沟段、北北东走向的平南段和北东走向的滨南段，延伸60 km（图1），各段的活动时间不一致，花沟段始于新生代早期，一直到上新世末，而平南和滨南段始于中侏罗纪，在上新世早期停止（曾濞辉等，2004）。根据断层向下延伸和滑脱深度，高青—平南断裂为切穿盖层达基底的基底断裂，断层切割深度较大，可以和深断裂直接

沟通起到沟通岩浆房和气源的作用从而控制二级构造单元的发育（郭栋等，2006）。高青—平南断裂带自北向南有平方王、平南、花17和花沟西5个CO₂气藏，含气层位主要分布在明化镇、馆陶组、东营组、沙一段、沙三段、沙四段层系。关于CO₂气藏的成因，许多学者应用天然气组分、稳定同位素、稀有气体同位素及天然气地质理论对高青—平南断裂带CO₂成因进行深入研究（戴金星等，1994；戴金星等，1995；郑乐平等，1995；1997；侯贵廷等，1996；沈渭洲等，1998；廖永胜等，2001；Zheng et al, 2001；彭晓波等，2003），认为CO₂主要是无机成因，而无机成因的CO₂气又包括岩浆脱气和碳酸盐岩热解气。根据各种地质环境生成的CO₂含量与稳定碳同位素比值关系，虽然能够帮助我们区分有机、无机成因类型，但不能有效地区分幔源和壳源各种无机CO₂，因为地幔脱气成因CO₂与地壳碳酸岩盐热分解生成的CO₂有相似的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ （-3~-8‰）（Koncz et al, 1983）。其气源主要来源于幔源岩浆脱气还是碳酸盐岩热解一直存在一些争议。

1 样品采集与测试方法

研究样品取自平南、高青和花沟地区CO₂生

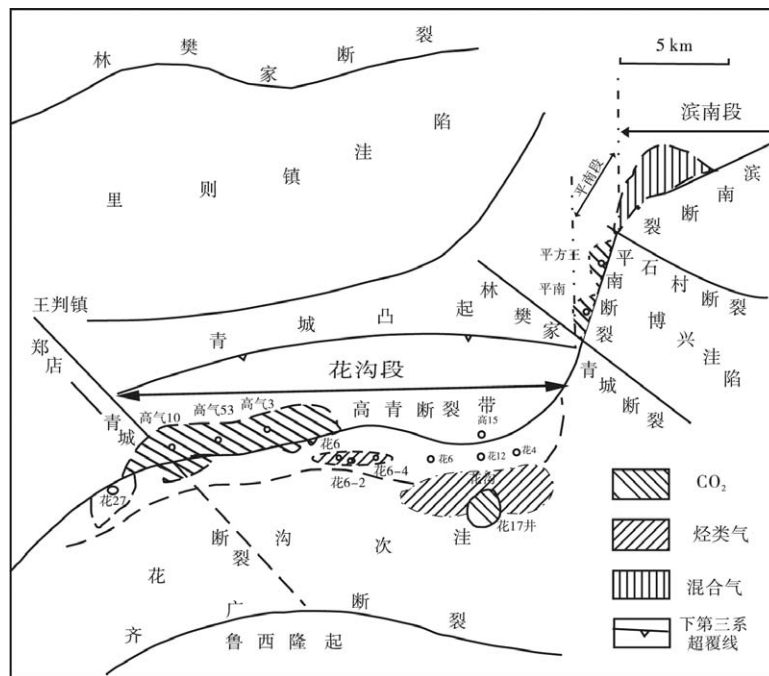


图1 高青—平南断裂带区域构造示意图

Fig. 1 Regional structure of Gaoqing-Pingnan fault zone, Jiyang depression, Shandong Province

产井，天然气样品的采集是由紫铜管线把双阀高压小钢瓶（1L体积）与井口连接，用拟采集的气体冲洗钢瓶5~10 min后，关闭瓶阀一端，充压至20~50 kg。胜利油田地质院进行了组分、碳同位素分析，碳同位素组成（ $\delta^{13}\text{C}$ ）是在MAT-251质谱仪上进行的；兰州地质研究所进行稀有气体同位素丰度和同位素组成的测定。稀有气体的测定方法：将样品与制备系统直接连接，使大约1 cm³ STP的样品转移进入净化系统。净化后的气体中He和Ne大于99%，送入30 cm半径磁偏转质谱计（VG-5400型），分别用Dely倍增器和法拉第杯接收³He，⁴He离子流，采用峰高比法，进行³He/⁴He比值测定。在1%峰高水平上大于600的分辨本领，足以将³He离子流与H⁺和HD离子流分开。以空气作为工作标准。其³He/⁴He=1.40 × 10⁻⁶。全部实验误差为±1%。⁴He/²⁰Ne比值采用质谱峰高比法进行测量，并与空气⁴He/²⁰Ne=0.318进行比较得出。氩同位素组成的测定采用20cm半径磁偏转质谱计（ZHT-1301型）完成，仪器分辨率大于300，⁴⁰Ar/³⁸Ar值的测定误差为2%。测试结果见表1。

2 结果与讨论

2.1 气藏主要化学组份及碳同位素特征

研究区气藏的主要化学组分以CO₂为主，CO₂含量在99.99%~60.72%之间，CH₄含量在0.01%~32.62%之间。高青—平南断裂带气藏化学组分分布呈现一定规律性，花沟段二氧化碳气藏中CO₂含量较高，平南、滨南地区主要表现为以CO₂为主的混合气藏，平南、滨南段自南向北CO₂含量逐渐降低。高青—平南断裂带CO₂气藏中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值为-9.80~-3.14‰，主频段为-4.76~-4.32‰（表1），说明CO₂以无机成因为主。许多学者利用CO₂/³He与R/Ra体系来判识高浓度CO₂成因与类型，取得很好的效果（Poreda et al, 1988; Lollar et al, 1997; Allard et al, 1997; Hulston et al, 2001）。进一步判断CO₂是来自地幔成因还是地壳碳酸盐热分解成因则需要借助稀有气体He同位素比值以及CO₂/³He比值。下文将结合稀有气体同位素进一步说明CO₂成因。

2.2 CO₂/³He比值与CO₂来源

CO₂/³He是流体来源与成因示踪的重要地球

化学指标。对全球范围内有关样品的测试与研究表明，幔源流体中CO₂/³He值的分布范围主要在1 × 10⁹~1 × 10¹⁰，代表了幔源岩浆成因的CO₂气藏（Marty and Jambon, 1987; Burnard et al, 1997），壳源碳酸盐岩受热分解产生的CO₂加入会使CO₂/³He升高（Van Soest et al, 1998）。高青—平南断裂带CO₂含量与CO₂/³He比值见图2，根据图2可以很好地将壳源碳酸盐岩热解成因CO₂与幔源岩浆成因CO₂区分开（Sherwood et al, 1997; Ballentine et al, 2001），从图中可知高青—平南断裂带气藏中CO₂/³He比率，除滨193-X7井外，其余气藏CO₂/³He比率主要处于或者略低于MORB（Mid-ocean Ridge Basalts即大洋中脊玄武岩）的值，滨滨193-X7位于礁灰岩边界附近，岩浆活动过程中灰岩分解产生部分CO₂导致CO₂/³He比值升高（郭栋等，2006）。CO₂/³He比值偏低主要由于两方面原因：（1）CO₂聚集成藏过程中，由CO₂是活性气体，因此部分CO₂溶于地层水或者参加化学反应转化为碳酸盐岩沉淀而损耗；（2）同期或后期形成的CH₄混入使气藏中CO₂相对含量减少（Lollar et al, 1997），同时多期构造演化及岩浆活动为深部幔源CO₂气向上运移聚集提供了条件（林松辉，2005）。通过以上分析可知，该地区CO₂主要是幔源岩浆成因。

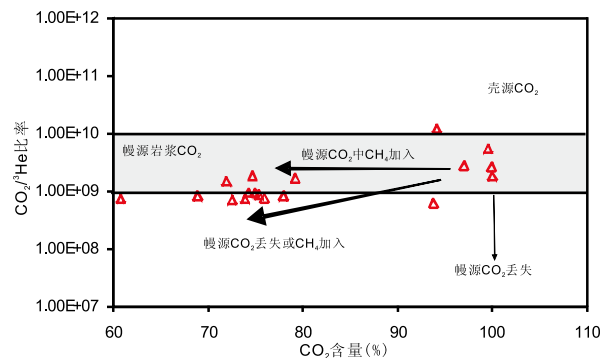


图2 高青—平南气藏中CO₂含量与CO₂/³He比值
（底图据Ballentine et al, 2000）

Fig. 2 Plot of CO₂/³He against CO₂ concentration in Gaoqing–Pingnan fault zone CO₂ reservoirs

2.3 稀有气体

He, Ar同位素在地质学中应用最早，范围最广，研究也最深入。He, Ar同位素比值是各种地质作用和地球化学过程理想的示踪剂（徐永昌等，1996; Ozima and Podosek, 2002）。国内外在

表1 高青—平南断裂带CO₂气藏组分及稀有气体同位素组成
Table 1 Gas composition and noble gas isotope concentration of CO₂ gas pool in Gaoqing-Pingnan fault zone

井名	层位	井深 (m)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)	δ ¹³ C _{CO2} (‰)	³ He/ ⁴ He (10 ⁻⁶)	R/Ra	He (10 ⁻⁶)	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	Ar (10 ⁻⁶)	A _r *	⁴ He/A _r *	CO ₂ / ⁴ He (10 ³)	CH ₄ / ⁴ He (10 ³)	⁴ He/ ³⁶ Ar	⁴ He/ ²⁰ Ne	资料来源
高气10井	Ng	824.3~838.9	99.99		-5.20	8.34 ± 0.25	5.96	67.70	2718.00	70.00	62.37	1.09	1.77		325.93	1012	本文
高气12井	Ng	820.0~850.0	99.91	0.08	-7.70	7.33 ± 0.22	5.23	53.42	2068.00	390.00	334.11	1.60	2.55	0.02	1642.19	1265	本文
阳5	Ng	2535.0~2546.0	99.54	0.12	-5.30	3.7 ± 0.12	2.19	51.20	1384.30	90.00	70.74	0.72	5.27	0.06	787.51		a
滨古14	E _{s4}	2404.0~2460.0	96.99	0.16	-4.76	2.8 ± 0.12	2.00	129.20	828.00	190.00	122.04	1.06	2.68	0.04	563.04		a
滨193-X7	E _{s4}	1890.0~1898.0	94.13	3.53	-6.10	5.13 ± 0.16	3.67	15.40	3178.00	52.00	47.15	0.33	11.91	4.47	317.53	1513	本文
花17	E _{s3}	1965.1~1984.0	93.78	3.89	-3.14	4.45 ± 0.12	3.18	358.00	770.00	280.00	172.32	1.65	0.59	0.24	865.92	983	本文
平12-61	E _{s4}	1452.4~1478.6	79.17	17.13	-4.50	3.61 ± 0.10	2.58	135.30	1478.00	160.00	127.92	0.76	1.62	3.51	303.79		a
平14-3	E _{s4}	1467.0~1484.6	77.93	18.17	-4.32	4.47 ± 0.14	3.19	222.00	1378.00	70.00	54.95	4.04	0.79	1.83	4370.23		a
平12-5	E _{s4}	1438.0~1472.2	75.91	16.23	-4.46	4.18 ± 0.12	2.99	253.00	318.00	81.00	63.70	3.97	0.72	1.53	99.33		a
平气4	E _{s4}	1459.5~1474.5	75.33	20.89	-5.36	3.85 ± 0.11	2.75	237.00	1758.00	150.00	124.72	1.90	0.83	2.29	2777.64		a
平13-4	E _{s4}	1450.8~1486.4	74.92	19.04	-4.43	3.55 ± 0.19	2.54	238.00	1722.00	300.00	248.37	0.96	0.89	2.25	13661.20		a
滨古24	E _{s4}	2504.2~2507.8	74.66	17.11	-4.64	5.22 ± 0.13	3.73	79.50	393.90	100.00	76.39	1.04	1.80	4.12	313.15		a
平12	E _{s4}	1470.5~1498.0	74.20	21.63	-4.36	3.85 ± 0.11	2.75	216.00	1015.00	40.00	28.33	7.63	0.89	2.60	5481.00		a
平9-3	E _{s4}	1462.0~1489.2	73.87	22.46	-4.47	3.87 ± 0.11	2.76	230.4	317.00	190.00	12.85	17.94	0.69	2.10	798.15		a
滨4-6-6	E _{s4}	1469.7~1481.6	72.50	23.52	-4.57	3.87 ± 0.11	2.76	281.00	1791.00	70.00	58.42	4.81	0.67	2.16	7189.59		a
滨4-10-4	E _{s4}	1441.0~1469.0	71.90	23.78	-5.67	3.78 ± 0.11	2.70	135.30	628.90	160.00	84.69	1.60	1.41	4.65	531.81		a
平13-2	E _{s4}	1453.1~1483.2	68.85	26.43	-4.74	3.59 ± 0.11	2.56	242.00	1220.00	110.00	83.29	2.91	0.79	3.04	2864.00		a
滨新4井	E _{s4}	1510.0~1568.0	60.72	32.62	-9.80	3.88 ± 0.11	2.77	221.00	1632.00	600.00	491.06	0.45	0.71	3.80	4796.78	930	本文

a: 据郑乐平等 (1997); 表中Ar浓度及⁴He/³⁶Ar除本文所测外, 均来自胜利油田地科院; Ar*根据公式(⁴⁰Ar/³⁶Ar-295.5) × Ar/(⁴⁰Ar/³⁶Ar+1), ⁴He ≈ He, CO₂/⁴He与CH₄/⁴He是根据数据计算的摩尔比。

油气地质方面涉及稀有气体的报道较多, 主要是关于地幔流体以及地幔脱气所形成的CO₂气藏的研究 (Sherwood et al, 1994, 1997; Ballentine et al, 1996; 2005; Xu et al, 1995; Shimizu et al, 2005; Helen et al, 1999; Ishibashi et al, 2002; Tedesco et al, 1999; Fiebig et al, 2004)。国内学者对我国的天然气藏氦、氩同位素分布特征以及应用稀有气体地球化学特征鉴别天然气的来源、运移方面取得了一系列的成果 (徐永昌等, 1994, 1996, 1997, 1998, 2003; 刘文汇等, 1993, 1997, 2001; 徐胜, 1996, 1997)。本文主要研究济阳拗陷高青—平南断裂带CO₂气藏中稀有气体地球化学特征。

2.3.1 氦同位素

He具两种稳定同位素: ³He和⁴He, 它们的比值被用于追溯岩浆起源、地球分层、岩浆年龄等问题。不同的地质构造环境中³He/⁴He比值具有很大差别: 大气中为 1.4×10^{-6} (记为Ra); 地壳中为 2×10^{-8} ; 上地幔或MORB端元值为 1.1×10^{-5} (8~8.5 Ra); 下地幔或地幔柱中大于8~8.5 Ra (Ozima and Podosek, 2002)。³He/⁴He比值是查明天然气成因的重要手段。

由表1可见, 高青—平南断裂带5个天然气藏中⁴He/²⁰Ne比值在930~1513之间, 远远大于空气中的比值0.032, 说明大气中的He对气藏的贡献可以忽略不计, 因此³He/⁴He比值代表了地壳放射性与地幔脱气He的混合。一般认为岩浆—幔源成因CO₂气中He同位素比值R/Ra大于2.8 (O'Nions et al, 1993; Sherwood et al, 1997; Alison et al, 2004), 气藏中³He/⁴He比值主要分布在 2.02×10^{-6} ~ 8.34×10^{-6} , R/Ra介于1.44~5.96之间, 主频段为 3.59×10^{-6} ~ 4.49×10^{-6} , 即R/Ra为2.56~3.18, 接近岩浆中³He/⁴He的端元值 (Roger, 1979), 说明气藏中的He主要来源于地球深部。深大断裂或火山活动有关的裂谷盆地中的天然气藏, 天然气氦同位素比值代表着壳源和幔源两者以不同比例混合的特征。因而根据天然气藏中He同位素组成、幔源He、壳源He同位素端元值, 可以计算幔源He在总He中所占的比例, 进而从一个侧面了解天然气的形成、运移、聚集等特征。假定壳源的³He/⁴He比值为 1.0×10^{-8} ; 上地幔来源的³He/⁴He比值为 1.1×10^{-5} ; 其估算公式为 (Manyrin et al, 1984):

$$He_m\% = 100 (R_s - R_c) / (R_m - R_c) \dots \dots \dots (1)$$

其中 He_m 表示He气中幔源He所占的份额; R_s 表示气样中³He/⁴He比值; R_c 表示壳源³He/⁴He比值; R_m 表示幔源³He/⁴He比值。

根据公式(1)计算可知, 高青地区CO₂气藏中幔源氦比例较高, 最高的达75.8% (高气10井)。平方王与平南地区CO₂气藏中R/Ra比值一般在3左右, 属于幔源氦与壳源氦的混合成因, 幔源He所占百分比主要集中在32.21%~47.41%之间。由此可知, 该地区CO₂主要是由岩浆—幔源成因。

2.3.2 氩同位素

自然界Ar有3种同位素分别为³⁶Ar, ³⁸Ar, ⁴⁰Ar。Ar是油气藏的伴生部分, 在油气藏形成过程中, 可以俘获由岩石扩散出来的Ar, 与油气共生、共聚、共散。因此对油气藏各方面研究有着重要的指示作用, 目前应用最广的是⁴⁰Ar/³⁶Ar值。

天然气中氩同位素有4种来源: (1)放射性成因来源, 是围岩含钾矿物中的⁴⁰K衰变的子体在一定的条件下, 扩散到岩石中积累起来的, 其⁴⁰Ar/³⁶Ar值一般大于大气特征值295.5; (2)大气来源, 是古代或现代大气通过成岩过程或地下水等途径进入气藏的组分; (3)继承来源, 在气藏中形成或迁移过程中俘获地壳内部非原岩中的组分; (4)地幔来源, 通过深断裂或火山通道带入的幔源气体的组分, 其⁴⁰Ar/³⁶Ar比值(0.35~20) × 10³, 一般大于2000。

高青—平南断裂CO₂气藏中, 除平南、平方王地区平12-5井、平9-3井CO₂气藏中的⁴⁰Ar/³⁶Ar值较低, 接近于大气的⁴⁰Ar/³⁶Ar值外, 其余各井位中均具有较高的⁴⁰Ar/³⁶Ar值(628.9~3178), 大部分大于1000, 最高的PFB193-X7井3178, 远远大于地幔来源氩的⁴⁰Ar/³⁶Ar值2000。因为放射性成因氩和地幔氩都具有高⁴⁰Ar/³⁶Ar的特点, 因而仅根据较高的⁴⁰Ar/³⁶Ar值无法区别他们究竟是放射性成因氩还是地幔氩 (Xu et al, 1995), 但同时具有高⁴⁰Ar/³⁶Ar和高³He/⁴He则是地幔所特有的。徐永昌等 (2003) 对我国天然气中氦、氩同位素组成及其分布的实际资料归纳、汇总而建立的“横人字”型成因模式。图3中A区为壳幔复合氦、氩同位素组成, B区为典型的壳源天然气氦、氩同位素组成。从图3可以看出高青—平南断裂带天然气中的

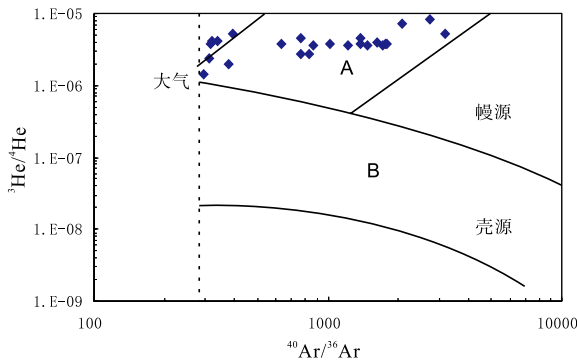


图3 高青—平南CO₂气藏中氦、氩同位素组成分布图
(底图据徐永昌等, 2003)

Fig. 3 Isotope composition and distribution of He and Ar in Gaoqing-Pingnan fault zone CO₂ reservoirs

稀有气体氦、氩同位素组成均落在A区。进一步说明该地区稀有气体除了放射性成因⁴⁰Ar外, 还有来自地幔来源氩或岩浆侵入而导致地壳岩石释放出的⁴⁰Ar加入。廖永胜等(2001)认为, 胜利油区大部分高⁴⁰Ar/³⁶Ar值不可能是储层的年代效应引起, 结合该地区地质背景, 认为很有可能有两种来源: 一是深部地幔来源岩浆中的氩在岩浆作用的晚期与CO₂一起运移进入圈闭; 二是岩浆烘烤加热围岩, 使古生界碳酸盐岩中的⁴⁰Ar大量析出, 与碳酸盐分解的CO₂一并进入圈闭。

2.3.3 ³He/⁴He与⁴He/²⁰Ne

本次稀有气体分析了天然气中⁴He/²⁰Ne的比值, 图4为³He/⁴He与⁴He/²⁰Ne相关图, 从图中可以看出, 所分析样品稀有气体主要以地幔脱气形成的稀有气体为主。

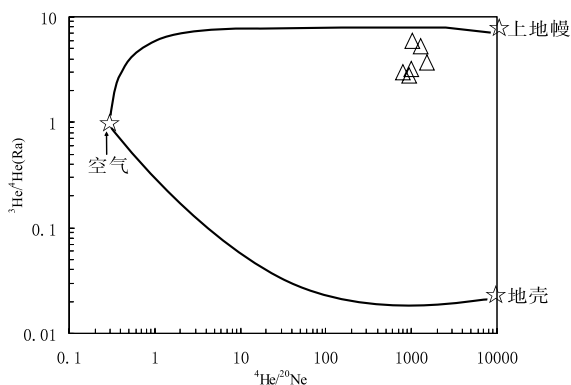


图4 高青—平南断裂带天然气中³He/⁴He与⁴He/²⁰Ne相关图
(底图据Shimizu et al, 2005)

Fig. 4 Plot of ³He/⁴He vs. ⁴He/²⁰Ne for gas samples from the Gaoqing-Pingnan fault zone CO₂ reservoirs

从He, Ne和Ar同位素分析可知, 高青—平南断裂带气藏中的稀有气体为壳源与幔源混合成因。中生代以来, 由于太平洋板块向欧亚大陆板块俯冲, 济阳拗陷经历了4个演化阶段, 尤其是早第三系强烈的拉张阶段, 使得地壳深处呈现地幔上涌, 地壳拉张形成断裂。有利的构造背景为岩浆的运移及地幔脱气作用创造了有利的条件和提供了良好的通道, 来自幔源的He和Ar伴随岩浆的侵入作用而沿深断裂向上运移, 进入储存空间。

2.3.4 放射性⁴He/⁴⁰Ar*

⁴He/⁴⁰Ar*比值均受储层及围岩U, Th和K相对丰度、地质年代和他们的富集时间的控制。⁴He/⁴⁰Ar*值可作为一种地球化学示踪剂用来鉴定天然气中放射性成因稀有气体的气源岩石。不同的地球圈层中放射性⁴He/⁴⁰Ar*比值不同: 大气中⁴He/⁴⁰Ar*比值为 5.8×10^{-3} , 地壳岩石⁴He/⁴⁰Ar*值大约为4.92 (Stuart et al, 1995), 上地幔岩石的⁴He/⁴⁰Ar*值为2左右 (Ozima et al 2002)。通常天然气中占优势的稀有气体是放射性成因的⁴He与⁴⁰Ar, ⁴He/⁴⁰Ar*值范围从1.6~100以上 (Zartman et al, 1961)。测定所有样品的⁴He/³⁶Ar值, 结果表明⁴He/³⁶Ar为99.33~13661.2之间(表1), 远远高于大气的⁴He/³⁶Ar值(0.166), 表明大气中⁴He可以忽略不计。气藏中⁴He为放射性成因, 样品中⁴⁰Ar/³⁶Ar值为317~3178之间, 大部分大于1000, 均大于大气⁴⁰Ar/³⁶Ar值, 表明⁴⁰Ar主要由幔源⁴⁰Ar与地壳放射性成因⁴⁰Ar混合而成。通过计算可知高青—平南地区天然气藏中除平9-3外, 气藏中⁴He/⁴⁰Ar*平均值仅为2.15接近上地幔的⁴He/⁴⁰Ar*值。其结果显示该区火山岩主要来自上地幔, 并受地壳混染(刘洪文, 2006; 赵国连, 2006), 气藏中稀有气体主要来自于上地幔岩浆脱气。根据样品中⁴He/⁴⁰Ar*比值可以判别稀有气体来的脱气模式, 不同地幔脱气模式具有不同的⁴He/⁴⁰Ar*值。如果地幔是在一个短时期内迅速脱气, 则⁴He/⁴⁰Ar*值为5~6, 若脱气是缓慢进行的则可能得到较低的比值, ⁴He/⁴⁰Ar*值约为2左右(徐永昌等, 1994)。总体来说⁴He/⁴⁰Ar*比值同时说明该地区的地幔脱气具有缓慢脱气的特点, 但是不同的地区也存在一定差异, 平方王地区CO₂气藏中⁴He/⁴⁰Ar*平均值为5.01, 该地区气藏中CO₂是由岩浆早期喷发在短期内脱气形成。滨古地区平均值为

1.79, 高青、花沟地区平均值为1.45, CO₂主要来源是岩浆熔体以溢流为主或岩浆冷却结晶阶段缓慢释放经过断裂及岩浆通道运移聚集成藏。

从图5可以看出该地区稀有气体主要是地幔岩浆脱气形成, 同时在成藏过程中有He丢失或者壳源CO₂混入。郭栋(2006)分析平南地区滨古11井东西向地震剖面, 认为岩浆侵入体主要从滨古11井西部侵入, 而且侵入体直接侵到了含CO₂的奥陶系碳酸盐岩地层中, 从对滨古23, 滨古12井的地质剖面的解释分析, 岩浆侵入体还穿到了CO₂气层上方的石炭—二叠系地层中, 说明侵入体和碳酸盐岩储集层是直接接触的, 同样与之相邻的滨193-X7井CO₂/³He高达11.91 × 10⁹说明该气藏中有明显的壳源CO₂混入。在相同地质条件下, He, Ar从深部向浅部运移过程中, He相对Ar分子量小, 更容易通过扩散作用而散失, 此外高温岩浆侵入使碳酸盐岩分解形成大量CO₂, 以上两方面原因使CO₂/³He值增加。

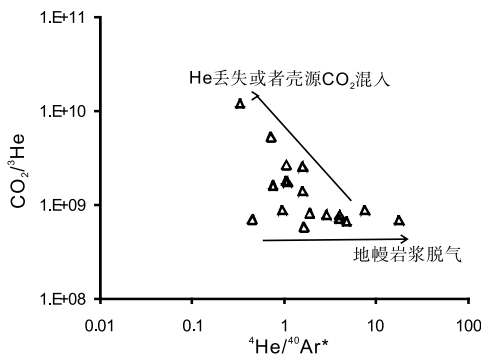


图5 高青—平南CO₂气藏中⁴He/⁴⁰Ar*与CO₂/³He相关图
Fig. 5 Plot of ⁴He/⁴⁰Ar* vs. CO₂/³He for gas samples from the Gaoqing-Pingnan fault zone CO₂ reservoirs

2.4 讨论

CO₂气藏中稀有气体同位素组成与其所处的大地构造背景, 特别是与现代火山活动密切相关。全球高含量CO₂天然气藏主要集中在中、新生代, 分布在火山岩系和断裂系统非常发育的地壳活动区、地热高异常区及油气富集的沉积区, 这是因为强烈的张性构造环境及火山岩活动区是上地幔脱气的最有利地区(杨晓勇等, 2007)。断裂活动是济阳拗陷构造变动的主要形式, 强烈构造活动造成该区古老的深大断裂发育, NE, NEE和NW

向断层交错展布。伴随济阳拗陷成盆的各期的构造运动, 上地幔的基性岩浆沿与地幔连通的深大断裂而上, 在地表以喷发岩、近地表以次火成岩或侵入岩形式富存于沉积地层中。

高青—平南断裂自中生代以来持续活动, 第三纪是其主要活动期, 古生界落差可达5 km以上, 断面滑脱于基底变质岩中, 沿此断层火山活动强烈, 中生代末期大面积分布安山岩, 第三纪以来已经证实的火山活动有5期, 以局部的玄武岩分布为特征, 至上新世趋于停止。通过晚第三纪玄武岩分析, 岩浆来自地下70 km左右的上地幔。高青断裂带具有延伸远、切割深、活动强度大、活动期长并切至低速体的基岩断裂才能构成气体排放的直接有效通道, 其发育和演化对成藏过程起着决定性作用。高青—平南断裂与北西向的石村断裂相连, 而石村断裂中生代就已经形成, 石村断裂可能是连接郯庐断裂与本区二氧化碳气藏(田)的桥梁(侯贵廷等, 1996), 高青—平南断裂与地壳深部的许多裂隙相沟通, 这些裂隙是地幔岩浆上涌造成挥发组分散逸的通道, 因此, 该断裂成为捕获幔源气的传输带, 深部幔源气汇集于高青断裂带后沿断层运移至上第三系圈闭聚集成藏, 这与前面CO₂、He和Ar气成因的地化分析是相符的。

从图1的CO₂分布图可以看出, 气藏主要沿高青—平南分布, 尤其是一些断裂交汇处, 如: 高青CO₂气田主要分布在高青—平南断裂与郑店—青城断裂的交汇处, 平方王气藏及平南气藏分布于高青断层与石村断裂及林樊家—青城断裂交汇处。花17井气藏也和火成岩有较直接的关系, 幔源气体释放与成藏往往伴随强烈的构造运动, 因此区域盖层的作用特别重要, 不仅需要盖层在气体释放期已经形成, 而且还要具有优越的封堵性能、足够的连续厚度、一定的分布规模和稳定性。由于研究区的区域盖层主要发育在第三系沉积中期以后, 因此, 二氧化碳气体成藏期为渐新世以后。中生代燕山期虽然存在大规模的岩浆活动和无机二氧化碳气体释放, 但因保存条件差而很难成藏。

济阳拗陷有利于CO₂气藏区块主要分布于NE—NNE向的伸展构造断裂带与NW—NWW向火山及断裂活动带的交汇复合部位。通过组分及稀有气体

同位素分析认为其形成机制是源于富集地幔岩浆在地壳浅部去气并保存。岩浆活动为CO₂气藏提供物质基础,不同层次断裂为CO₂提供运移通道,在有合适盖层情况下就可以聚集成藏。以上分析表明二氧化碳气藏与普通的烃类气藏有明显的区别,不一定非要在沉积盆地中寻找,盆地的边缘及盆地外围地带有最新的岩浆活动、深大断裂及各级断裂交汇区块都应该是很好的勘探区块,也就是说要跳出盆地寻找CO₂资源。

3 结论

1) 济阳坳陷高青—平南断裂带CO₂气藏中He、Ar及Ne同位素特征表明,气藏中稀有气体主要源自岩浆—幔源脱气成因,同时在成藏过程中有He丢失或者壳源CO₂混入;

2) ⁴He/⁴⁰Ar同位素比值表明该地区CO₂气藏聚集主要是岩浆缓慢脱气为主,岩浆缓慢脱气有利于气藏的形成及保存;

3) 稀有气体同位素特征表明:CO₂气藏形成的有利大地构造环境是深大断裂及岩浆活动带,新生代中晚期岩浆活动,尤其是晚第三纪的岩浆活动及边界深大断裂及其派生的不同方向、不同级别的断裂控制CO₂气藏的形成与分布。

References:

Alison M S, David R H, Colin G M, et al. 2004. The CO₂-He-Ar-H₂O systematics of the Manus back-arc basin: Resolving source composition from degassing and contamination effects [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68 (8): 1837-1856.

Allard F, Peter H, David R, et al. 1997. Model atmospheres of very low mass stars and brown dwarfs [J]. *Sumner Starrfield Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 35: 137-177.

Ballentine C J, O'Nions R K and Coleman M L. 1996. A magnus opus: helium, neon and argon isotopes in a North Sea oilfield [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 831-849.

Ballentine C J, Schoel M, Coleman D, et al. 2000. Magmatic CO₂ in natural gases in the Permian Basin, West Texas: identifying the regional source and filling history [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 69-70: 59-63.

Ballentine C J and Bernard M. 2005. Neon isotopes constrain convection and volatile origin in the Earth's mantle [J]. *Nature*, 433: 33-38.

Ballentine C J, Schoell M, Coleman D, et al. 2000. Magmatic CO₂ in natural gases in the Permian Basin, west Texas: Identifying the regional source and filling history [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 69: 59-63.

Ballentine C J, Schoell M, Coleman D, et al. 2001. 300-Myr-old magmatic CO₂ in natural gas reservoirs of the west Texas Permian Basin [J].

Nature, 409: 327-331.

Burnard P, Graham D and Turner G. 1997. Vesicle-specific noble gas analyses of "popping rock": Implications for primordial noble gases in Earth [J]. *Science*, 276: 568-571.

Chen Haiyu, Yu Jianguo, Shu Liangshu, et al. 2005. The structural styles and their relation with petroleum-gas resources of the Jiyang Depression, Shandong Province, China [J]. *Geological Journal of China Universities*, 11 (4): 622-632. (in Chinese with English abstract)

Dai Jinxing, Dai Chunsen, Song Yan, et al. 1994. CO₂ reservoirs of inorganic origin in eastern China and their characteristics [J]. *China Offshore Oil and Gas (Geology)*, 8 (4): 215-222. (in Chinese with English abstract)

Dai Jinxing, Song Yan, Dai Chunsen, et al. 1995. Inorganic gas and its reservoir forming conditions in eastern China [M]. Beijing: Science Press, 92-102. (in Chinese)

Deng Jinfu, Zhao Hailing, Wu Zongxu, et al. 1992. Mantle plume and lithospheric movement beneath Chinese continent [J]. *Geoscience*, 6 (3): 267-273. (in Chinese with English abstract)

Fiebig J, Chiodini G, Caliro S, et al. 2004. Hunziker. Chemical and isotopic equilibrium between CO₂ and CH₄ in fumarolic gas discharges: Generation of CH₄ in arc magmatic-hydrothermal systems [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68 (10): 2321-2334.

Guo Dong, Xia Bin, Wang Xingmou, et al. 2006. Relationship between faulting and reservoiring of CO₂ in Jiyang Depression [J]. *Natural Gas Industry*, 26: 40-42. (in Chinese with English abstract)

Helen W, Andrew F and Harry S. 1999. Some observations on the origins of large volumes of carbon dioxide accumulations in sedimentary basins [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 16 (6): 489-494.

Hou Guiting, Qian Xianglin, Song Xinmin, et al. 1996. The origin of carbon dioxide gas fields in Jiyang Basin [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 32 (6): 712-718. (in Chinese with English abstract)

Hulston J R, Hilton D R and Kaplan I R. 2001. Helium and carbon isotope systematics of natural gases from Taranaki Basin, New Zealand [J]. *Applied Geochemistry*, 16: 419-436.

Ishibashi J, Sato M, Sano Y, et al. 2002. Helium and carbon gas geochemistry of pore fluids from the sediment-rich hydrothermal system in Escanaba Trough [J]. *Applied Geochemistry*, 17: 1457-1466.

Koncz I. 1983. The stable carbon isotope composition of the hydrocarbon and carbon dioxide components of Hungarian natural gases [J]. *Acta Mineralogica-Petrographica, Szeged*, XXVI (1): 33-49.

Liao Yongsheng and Wang Xinzhou. 1994. Progress and application of gas analysis technology [J]. *Natural Gas Science*, 03: 41-43. (in Chinese with English abstract)

Liao Yongsheng, Li Juyuan, Li Xiangchen, et al. 2001. A discussion of CO₂ genesis in Jiyang Depression by using C, He, Ar isotopes [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 20 (4): 351-353. (in Chinese with English abstract)

Lin Songhui. 2005. Fault and magmatic activity as control of mantle source CO₂ gas accumulation: a case study of Jiyang depression [J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 30 (4): 473-479. (in Chinese with English abstract)

Liu Hongwen. 2006. The Geochemistry and Genesis of Diabase from the Huimin Depression in the Shengli Oilfield [D]. *Geochemical Institute, Chinese Academy of Sciences*, 89-120. (in Chinese with English abstract)

- Liu Wenhui, Sun Mingliang and Xu Yongchang. 2001. An approach to noble-gas isotopic compositions in natural gases and gas-source tracing in the Ordos Basin, China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 46 (22): 1902–1905. (in Chinese with English abstract)
- Liu Wenhui and Xu Yongchang. 1993. He, Ar gas isotopic compositions in natural gases [J]. *Chinese Science Bulletin*, 38(9): 818–821. (in Chinese with English abstract)
- Liu Wenhui and Xu Yongchang. 1997. Study of C, Ar isotopic correlation in natural gas geology [J]. *Natural Gas Geoscience*, 8 (1): 7–10. (in Chinese with English abstract)
- Lollar B S, Ballentine C J and O'Nions R K. 1997. The fate of mantle-derived carbon in a continental sedimentary basin: Integration of C/He relationships and stable isotope signatures [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61 (11): 2295–2307.
- Manyrin B A and Tolstikhin L N. 1984. Helium Isotopes in Nature [M]. Amsterdam: Elsevier, pp 175–179.
- Martel D J, Deak P J, Dovenyi F, et al. 1989. Leakage of helium from the Pannonian Basin [J]. *Nature*, 342: 908–912.
- Marty B and Jambon A. 1987. C³He in volatile fluxes from the solid Earth: Implications for carbon geodynamics [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 83: 16–26.
- O'Nions R K and Ballentine C J. 1993. Rare gas studies of basin scale fluid movement [G]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 344: 141–156.
- Ozima M and Podosek F A. 2002. Noble Gas Geochemistry (Second Edition) [M]. Cambridge University Press. Cambridge, 1–400.
- Peng Xiaobo, Chen Jianyu, Cao Zhongxiang, et al. 2003. Origin study of the non-hydrocarbon gases of the Huagou gas field in the Shengli petroleum area [J]. *Geological Science and Technology Information*, 22 (1): 79–82. (in Chinese with English abstract)
- Poreda R J, Jeffrey A W, Kaplan I R, et al. 1988. Magmatic helium in subduction-zone natural gases [J]. *Chem. Geol.*, 71: 199–210.
- Roger A. 1979. Noble gases in submarine pillow basalt glasses from Loihi and Kilauea, Hawaii: a solar component in the Earth [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 859–874.
- Shen Weizhou, Xu Shijin, Wang Rucheng, et al. 1998. The study on the isotopic characters and the origin of the CO₂-rich gas deposits of Jiyang Depression [J]. *Journal of Nanjing University (Natural Sciences)*, 34 (3): 308–313. (in Chinese with English abstract)
- Sherwood Lollar B, O'Nions R K and Ballentine C J. 1994. Helium and neon isotope systematics in carbon dioxide-rich and hydrocarbon-rich gas reservoirs [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 5279–5290.
- Sherwood-Lollar B, Ballentine C J and O'Nions R K. 1997. The fate of mantle-derived carbon in a continental sedimentary basin: Integration of C/He relationships and stable isotopic signatures [J]. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 61 (11): 2295–2307.
- Shimizu A, Sumino H, Nagao K, et al. 2005. Variation in noble gas isotopic composition of gas samples from the Aegean arc, Greece [J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 140: 321–329.
- Stuart F M, Bunard P G, Taylor R P, et al. 1995. Resolving mantle and crustal contributions to ancient hydrothermal fluids: He-Ar isotopes in fluid inclusions from Dae Hwa W-Mo mineralization, South Korea [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 4663–4673.
- Stute M, Sonntag C, Deak J, et al. 1992. Helium in deep circulating groundwater in the Great Hungarian Plain: flow dynamics and crustal and mantle helium fluxes [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 2051–2067.
- Tedesco D and Scarsi P. 1999. Chemical (He, H₂, CH₄, Ne, Ar, N₂) and isotopic (He, C, Ne, Ar) variation at the Solfatara carater (southern Italy): mixing of different sources in relation to seismic activity [J]. *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 171: 465–480.
- Thrasher J and Fleet A J. 1995. Predicting the risk of carbon dioxide 'pollution' in petroleum reservoirs [G] // Grimalt J O & Dorronsoro C, *Organic Geochemistry: Development and Applications to Energy, Climate, Environment and Human History, Proceedings 17th International Meeting on Organic Geochemistry, San Sebastian, Spain: 1086–1088.*
- Van Soest, Hilton M C and Kreulen D R. 1998. Tracing crustal and slab contributions to arc magmatism in the Lesser Antilles island arc using helium and carbon relationships in geothermal fluids [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62: 3323–3335.
- Wang Hongbin and Bai Jingzhe. 1997. A summary of the studies on volcanic-elastic-tuff rock reservoirs of Mesozoic and Kainozoic in eastern China [J]. *Global Geology*, 16 (3): 34–41. (in Chinese with English abstract)
- Wycherle H, Fleet A and Shwa H. 1999. Some observations on the origin of large volumes of carbon dioxide accumulations in sedimentary basins [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 16: 489–494.
- Xu S, Nakai S, Wakita H, et al. 1995. Mantle-derived noble gases in natural gases from Songliao basin, China [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 4675–4683.
- Xu Sheng and Nakai S. 1996. Neon isotopic composition and geology significance in natural gas of basin of East China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 41 (21): 1970–1972. (in Chinese with English abstract)
- Xu Sheng. 1997. Noble gas abundances and isotopes in natural gas in China [J]. *Bulletin Mineral. Petrol. Geochem.*, 16 (2): 71–74. (in Chinese with English abstract)
- Xu Yongchang, Liu Wenhui, Shen Ping, et al. 2003. An important branch of gas geochemistry—noble gas geochemistry [J]. *Natural Gas Geoscience*, 14 (3): 157–166. (in Chinese with English abstract)
- Xu Yongchang, Shen Ping, Liu Wenhui, et al. 1998. Noble Gas Geochemistry in Natural Gases [M]. Beijing: Science Press: 1–231. (in Chinese)
- Xu Yongchang. 1994. The Genetic Theory of Natural Gas and Its Application [M]. Beijing: Science Press: 295–302. (in Chinese)
- Xu Yongchang. 1996. Mantle noble gas in natural gas [J]. *Earth Science Frontiers*, 3 (3–4): 63–70. (in Chinese with English abstract)
- Xu Yongchang. 1997. Helium isotope distribution of natural gases and its structural setting [J]. *Earth Science Frontiers*, 4 (3–4): 185–190. (in Chinese with English abstract)
- Yang Xiaoyong, Liu Deliang, Wang Baichang, et al. 2007. Study on formation of inorganic carbon dioxide gas reservoirs [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 29 (2): 154–161. (in Chinese with English abstract)
- Zartman R E, Wasserburg G J and Reynolds J H. 1961. Helium, argon, and carbon in some natural gas [J]. *Journal of Geophysical Research*, 66: 277–306.
- Zeng Jianhui, Jin Zhijun and Zhang Liuping. 2004. Mantle-derived fluids flow along the Gaoqing–Pingnan fault and its effects on oil-gas reservoir formation in the Dongying sag [J]. *Geological Review*, 50 (5): 501–506. (in Chinese with English abstract)
- Zheng L P, Wang S J, Liao Y S, et al. 2001. CO₂ gas pools in Jiyang Sag, China [J]. *Applied Geochemistry*, 16: 1033–1039.

- Zhao Guolian. 2006. Petrology and geochemistry of igneous rock in Jiyang Depression [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 26 (3): 335-341. (in Chinese with English abstract)
- Zheng Leping, Feng Zujun, Liao Yongsheng, et al. 1997. Genesis of the non-hydrocarbon gas reservoir (CO₂, He) in Jiyang Depression [J]. *Journal of Nanjing University (Natural Sciences)*, 33 (1): 76-81. (in Chinese with English abstract)
- Zheng Leping, Feng Zujun, Xu Shougen, et al. 1995. CO₂ gas pools originated from the earth interior in Jiyang Depression [J]. *Chinese Sci. Bull.*, 40 (24): 2264-2266. (in Chinese with English abstract)
- Zhu Yuenian. 1997. Significance of studying CO₂ geology and the global distributive features of high CO₂-bearing gas [J]. *Advance in Earth Sciences*, 19 (1): 26-31. (in Chinese with abstract)
- 参考文献:**
- 陈海云, 于建国, 舒良树, 等. 2005. 济阳拗陷构造样式及其与油气关系[J]. *高校地质学报*, 11 (4): 622-632.
- 戴金星, 戴春森, 宋岩, 等. 1994. 中国东部无机成因的二氧化碳气藏及其特征. *中国海上油气(地质)*, 8 (4): 215-222.
- 戴金星, 宋岩, 戴春森, 等. 1995. 中国东部无机成因气及其气藏形成条件[M]. 北京: 科学出版社, 92-102.
- 邓晋福, 赵海玲, 吴宗絮, 等. 1992. 中国大陆下的地幔热柱与岩石圈运动[J]. *现代地质*, 6 (3): 267-273.
- 郭栋, 夏斌, 王兴谋, 等. 2006. 济阳拗陷断裂活动与CO₂气成藏的关系[J]. *天然气工业*, 26 (2): 40-42.
- 侯贵廷, 钱祥麟, 宋新民, 等. 1996. 济阳拗陷二氧化碳气田的成因机制研究[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 32 (6): 712-718.
- 廖永胜, 李钜源, 李祥臣, 等. 2001. 应用碳、氮、氩同位素探讨济阳拗陷二氧化碳气成因[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 20 (4): 351-353.
- 廖永胜, 王新洲. 1994. 天然气分析技术的进展和应用[J]. *天然气地球科学*, 03: 41-43.
- 林松辉. 2005. 断裂及岩浆活动对幔源CO₂气成藏的作用——以济阳拗陷为例[J]. *地球科学-中国地质大学学报*, 30 (4): 473-479.
- 刘洪文. 2006. 胜利油田惠民凹陷辉绿岩地球化学及成因[D]. 中国科学院地球化学研究所, 89-120.
- 刘文汇, 孙明良, 徐永昌. 2001. 鄂尔多斯盆地天然气稀有气体同位素特征及气源对比[J]. *科学通报*, 46 (22): 1902-1905.
- 刘文汇, 徐永昌. 1993. 天然气中氮、氩同位素组成特征[J]. *科学通报*, 38 (9): 818-821.
- 刘文汇, 徐永昌. 1997. 天然气地质学中的氮、碳同位素相关研究[J]. *天然气地球科学*, 8 (1): 7-10.
- 彭晓波, 陈建渝, 曹忠祥, 等. 2003. 胜利油区花沟气田非烃类气体成因研究[J]. *地质科技情报*, 22 (1): 79-82.
- 沈渭洲, 徐士进, 王汝成, 等. 1998. 济阳拗陷高含CO₂气藏的同位素特征和成因探讨[J]. *南京大学学报(自然科学)*, 34 (3): 308-313.
- 王宏斌, 白晶哲. 1997. 中国东部中生代火山—碎屑—凝灰岩储层研究综述[J]. *世界地质*, 16 (3): 34-41.
- 徐胜, 中井俊一. 1996. 中国东部盆地天然气中氮同位素组成及其地质意义[J]. *科学通报*, 41 (21): 1970-1972.
- 徐胜. 1997. 中国天然气中稀有气体丰度和同位素组成. *矿物岩石地球化学通报*, 16 (2): 71-74.
- 徐永昌, 刘文汇, 沈平, 等. 2003. 天然气地球化学的重要分支——稀有气体地球化学[J]. *天然气地球科学*, 14 (3): 157-166.
- 徐永昌, 沈平, 刘文汇, 等. 1998. 天然气中稀有气体地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 35-146.
- 徐永昌. 1994. 天然气成因理论及应用[M]. 北京: 科学出版社, 295-302.
- 徐永昌. 1996. 天然气中的幔源稀有气体[J]. *地学前缘*, 3 (3-4): 63-70.
- 徐永昌. 1997. 天然气中氮同位素分布及构造环境[J]. *地学前缘*, 4 (3-4): 185-190.
- 杨晓勇, 刘德良, 王佰长, 等. 2007. 无机成因二氧化碳气成藏研究[J]. *石油实验地质*, 29 (2): 154-161.
- 曾溅辉, 金之钧, 张刘平. 2004. 东营凹陷高青—平南断裂带幔源流体活动特征及其成藏效应[J]. *地质论评*, 50 (5): 501-506.
- 赵国连. 2006. 济阳凹陷火山岩的岩石学与地球化学[J]. *矿物学报*, 2006, 26 (3): 335-341.
- 郑乐平, 冯祖钧, 廖永胜, 等. 1997. 济阳拗陷非烃类气藏(CO₂, He)的成因探讨[J]. *南京大学学报*, 33 (1): 76-81.
- 郑乐平, 冯祖钧, 徐寿根, 等. 1995. 起源于地球深部的济阳拗陷CO₂气藏[J]. *科学通报*, 40 (24): 2264-2266.
- 朱岳年. 1997. 二氧化碳地质研究的意义及全球高含二氧化碳天然气的分布特点[J]. *地球科学进展*, 19 (1): 26-31.