生物-热催化过渡带油气关系

刘文汇 徐永昌

(中国科学院兰州地质所,兰州 73000)

提 要 本文在辽河盆地原油和天然气之间碳氢同位素关系研究的基础上,系统地研究了中国生物 一热催化过渡带油气的地球化学特征,特别是它们之间同位素组成关系,划分出油气的不同组合类型,从而证 明生物一热催化过渡带油气的自生自储特征,认为过渡带是油气形成聚集的重要垂向演化层段。同时为完善 烃类形成的多源复合和多阶连续提供了佐证。

关键词 生物 – 热催化过渡带气 未成熟 – 低成熟油 油气组合 油气对比。 第一作者简介 刘文汇 男 38岁 研究员 天然气地质学、地球化学。

生物一热催化过渡带是沉积成岩演化的过渡层段,相应的 R。为 0.3~0.6%,埋深随地温 梯度不同而从 1000~2500m 乃至 3000m。该层段有机质的生物化学作用趋于结束,热解作用 尚未达到大量形成液态烃的程度,在催化作用下,该层段有机质发生羧酸脱羧、芳环缩合和含 杂原子有机质的脱基团作用,生成的液态烃为未成熟油,气态烃则为生物一热催化过渡带气 (徐永昌等,1990;黄第藩等,1988;刘文汇,1994)。油气早期形成的地球化学作用已由许多地球 化学家证实,自然界未成熟油和过渡带气作为有机质演化的必然产物不再成为问题。尽管晚期 干酪根热降解成油论者坚持它不重要,但有些地质、地球化学家把它认为是重要的油气形成途 径 (Petersen 和 Hickey,1987;Connan 和 Cousfau,1987;黄第藩等,1987,1988;徐永昌等, 1990;刘文汇,1993,1994),相应地对未成熟油和过渡带气的成烃机制和油气地球化学作过较 为系统的研究(黄第藩等,1987,1988;史继扬,1985;刘文汇,1994)。过渡带不仅能形成天然气, 而且也会形成一部分液态烃,即未成熟一低成熟油,它们共存于一个体系,即存在于同一演化 阶段,所以两者之间的关系便成为研究有机质成烃演化的重要途径。

根据原油的碳氢同位素组成,徐永昌等(1993)将辽河盆地原油分成两组,一组具有轻的碳同位素组成(δ¹³C_m为-30.0~-28.0‰),另一组具重碳同位素组成(δ¹³C_m为-27.0 ~-25.0‰),两组原油反映在母质类型和沉积环境上的差异,前者与 Es₄~Es₃ I — **I**_A 型母质有关,后者与 Es₃ 以上各层的 **I**_B— **I** 型母质有关。天然气作为气相烃类,与石油形成和演化之间的关系,气-源、油-源、气油-源之间的联系,对石油和天然气资源前景,勘探和开发具有重要意义。

油、气的形成和演化重点要解决的问题可以用型、阶、源三方面予以概括。这就是油气的类型,是煤型油+煤型气还是正常原油+油型气。油气演化阶段,即成油、成气有机质的演化程度。油气来源,即形成油气的源岩类型时代和埋藏深度等。这些问题可予多种途径解决,我们

^{*} 本文系"八五"国家重点科技攻关项目 85-102-15-01-01 研究成果之一。

尝试用天然气和原油的碳同位素相关关系来探讨这些问题。首先对辽河盆地油气同位素组成 关系特征进行讨论,进而对我国松辽盆地、济阳坳陷、苏北盆地、江汉盆地和百色盆地等含油气 区过渡带油气组合特征进行系统探讨。

1 辽河盆地原油与天然气同位素组成关系

辽河盆地是油气地球化学特征研究程度较高的盆地之一,对该盆地的天然气形成演化及 成因类型也作为系统研究(徐永昌等,1993)。因此,该盆地油气同位素地球化学特征之间的关 系研究,对整个油气关系研究具有重要借鉴作用。

1.1 原油与甲烷碳同位素组成关系

图 1 为辽河盆地原油全烃碳同位素和甲烷碳同位素组成关系。根据辽河盆地源岩类型、油 气地质特征的实际,把辽河盆地油气关系划为四个大区八个小区, I 区为油气同阶同型的腐泥 型油气, I 区为油气同阶同型的腐泥型油气。M 区为油气不同阶型的混合油气,各小区的特征 为:



图 1 辽河盆地 δ¹³C₁ 与 δ¹³C_m 分类图 Fig. 1 Classification of δ¹³C₁ and δ¹³C_{ol} in Liaohe Basin

I-1 区:δ¹³C₁ 在-50~-45‰之间,δ¹³C_n<-28‰,为该盆地油气同阶型的腐泥型过渡 带油气,主要分布在西部凹陷,东部凹陷有少数井。

 $I - 2 ext{ C}_{:}\delta^{13}C_{1} ext{ c} - 50 \sim -40\%$ 之间, $\delta^{13}C_{a} < -28\%$,为典型腐泥型油型油气,主要分布 在西部凹陷,这与该区地质背景相吻合。

I −1 区: $\delta^{13}C_1$ 在-50~-45‰之间,-28‰< $\delta^{13}C_a$ <-25‰,为典型 **I** 型母质形成的同 阶同型过渡带油气,在盆地三个凹陷均有分布。

I-2区:-45‰<δ¹³C₁<-40‰,-28‰<δ¹³C_a<-25‰,为典型 I型母质形成的同阶

I −3 区: $\delta^{13}C_1$ >−40‰, $\delta^{13}C_{*}$ 在−27‰~−24‰之间,为 **I** 型母质正常凝析油气(西部 凹陷),可能存在 **I** 型正常原油与 **I** 型天然气的混合型油气(东部凹陷)。

在 I 类区可以看出,随演化程度增加,甲烷碳同位素组成也较大幅度变重,而原油的同位 素组成变化较小。

Ⅱ区以 δ¹³C_n>-25‰为特征,应属 **Ⅱ**型母质正常演化的煤型油气,可以看出,辽河盆地 未发现煤型油,该区无样点分布。

 $M-1 ext{ \subset S}_1^{13}C_1 ext{ } ext$

M-2区:δ¹³C₁亦在-55~-50‰之间,亦反映油气的不同源性,为Ⅰ型母质形成的正常 原油与Ⅰ型乃至Ⅱ型母质形成过渡带气的混合,这种类型在辽河盆地三个凹陷均存在。

结合辽河盆地油气运移聚集特征,部分天然气和原油经过了一定距离的运移(刘文汇等, 1993)。因此,上述组合应是存在的。同时,应当指出,在所谓同型同阶乃至同源的天然气中,也 可能存在运移的油气组合关系,由于整个盆地不论油还是气的同位素组成分布范围较大,加之 盆地母质类型多而复杂,演化阶段分布亦宽,所以要详细地划分出,还得进一步工作。

1.2 天然气乙烷与原油碳同位素组成关系

乙烷的碳同位素组成的变化受两种因素的影响。一方面,按照同位素分馏原理,大量资料 亦证实随演化程度增加,同一母质形成的天然气乙烷碳同位素组成有变重趋势;另一方面,乙 烷的同位素组成,在相同演化阶段受母质类型的控制。一般情况下,腐泥型母质偏轻,腐殖型母 质偏重,而油的同位素组成主要反映母质类型。因此,两者结合对油气来源研究很有意义。

图 2 为辽河盆地已有乙烷和原油碳同位素组成对应资料的关系图,图中油的划分界线仍 然如前文所述,以 δ¹³C_a 为-28.0%和-25%为界。乙烷碳同位素组成由于受母质类型和演化 程度双重控制,因此,划分时从两个方面都予以考虑,这样就对油气组合划分出三大组合和六 种组合形式。

Ι区:δ¹³C₂<-30‰,δ¹³C₂<-28‰,为同源同阶腐泥型共生组合,由于该类气在盆地中 没有典型该类组合,图中无样品点。

Ⅱ区:为同型同阶腐泥-腐殖型油气组合,其δ³³C₂在-33~-27%之间,δ³³C₂在-28~ -25%之间。根据乙烷同位素组成又可划分出Ⅱ_A型母质和Ⅱ_B型母质分布区域,这些区域基本与地质实际符合,Ⅱ_A型母质主要分布在西部凹陷,Ⅱ_B型在盆地三个凹陷均有分布。

■ 区:为同型同阶煤型油气组合,δ¹³C₂>-25‰,δ¹³C_a>-25‰,这种组合在辽河盆地分 析资料中不存在,估计界 3 井应属此类,但未有 δ¹³C₂ 资料。

图 2 中斜方框中是 I 型母质高演化阶段的同阶同型凝析油气,主要分布在西部凹陷,与凝 析油伴生,具有与原油同位素组成明显不同特征。

此外,存在两种油气不同源不同阶的油气组合,在图的右下方(I_m+I_q),δ¹³C₂>-30‰,δ¹³C_m在-28~-25‰之间,为腐泥-腐殖型油气与腐殖型气的混合组合,主要在东部 凹陷,根据地质实际,这种组合在东部凹陷是存在的。

另一种位于图左上方(I_气+I_氟和凝析油气),δ¹³C₂<-25‰,δ¹³C_a>-25‰,应为低演 化阶段的腐殖型油与腐殖-腐泥型气的组合或高演化阶段的腐殖-腐泥型凝析油气,在盆地 中未发现这种组合类型。





2 过渡带油气关系

在系统研究和探讨辽河盆地天然气与原油之间地球化学关系的基础上,对我国含过渡带 气沉积盆地油气关系进行对比研究,以探讨油气的形成、演化、运移聚集之间的相互依存关系 及其区别。

2.1 过渡带气δ¹³C₁ 与原油碳同位素组成关系

过渡带气伴生油的来源,对其研究有重要意义。在中新生代沉积盆地,存在着大量未成熟 一低成熟油,一部分油与其相应演化阶段的过渡带气共生。图 3 是根据图 1 油气关系对应的过 渡带气与伴生油碳同位素组成关系分布。在对这些油气关系进行划分时,考虑到对未成熟油的 研究,一般情况下未成熟相应的镜质体反射率 R。为 0.4~0.6% (Snowdon & Powell, 1982)。 考虑这一因素,在其下限为 0.4%时,根据沈平等(1991)和徐永昌等(1993)不同母质类型形成 的过渡带气 δ¹³C₁ 分别为: I — I ▲型, δ¹³C₁=-51.9‰; I в 型为-49.4‰; I 型 δ¹³C₁ 为-50. 1‰。因此,与δ¹³C₁<-52‰的过渡带气共生的石油,基本上可以认为不是同阶演化的产物,或 许不是同源的产物,故将其划分为油气不同源的混合类型。由于分析的大部分过渡带气样品所 在井中,不共生原油,因此,有对应关系的油气碳同位素组成资料有限。在图上以 8¹³Cm 为指 标,可划分出三种母质类型的油气组合,I为腐泥型的油气组合,I为腐泥一腐殖型油气组合, ■为腐殖型油气组合。从图3中可以发现,■型组合没有样点分布,反映在所工作区,还未发现 典型Ⅰ型母质形成的未成熟一低成熟油,而分布较多的Ⅰ型和Ⅰ型,以Ⅰ为主,但Ⅰ型的分布

7

相对数量比天然气中 I 型所占比例大大增加,说明 I 型母质更易形成未成熟、低成熟油,在有 过渡带气分布的井中均有液态烃伴生。从图 3 中给出的共生组合中也可以看出四种组合类型:





 腐泥型母质为主低演化阶段同源同阶的过渡带气——未熟一低熟油组合。位于图中 Ι 区,δ¹³C₁ 为-52~-45‰,δ¹³C_a<-28‰,主要分布在松辽盆地和黄骅拗陷,渤海湾盆地其它 拗陷、苏北盆地和江汉盆地也有少量分布,这与它们的源岩母质类型有关。

2. 腐殖一腐泥型母质低演化阶段同源同阶的油气组合,位于图 3 中 I 区,δ¹³C₁ 为-52~ -45‰,δ¹³C_m 为-28~-25‰。辽河盆地和济阳坳陷的绝大部分属于此类,在江汉盆地也有 个别分布。

3. 低演化阶段的过渡带气(可以是腐殖型,也可以是腐泥型的)与演化阶段相对高的腐泥 型油复合组合,位于图 3 中 M-1 区,其δ¹³C₁ 为-60~-52‰,δ¹³C_a<-28‰,主要分布在百 色盆地和苏北盆地,渤海湾盆地也有分布。百色盆地天然气油气组合的这种分布特征,证明其 油气非同源同阶,与天然气地球化学特征判识的复合型过渡带气完全一致。

4. 腐殖型母质为主低演化阶段过渡带气与相对较高演化阶段腐殖一腐泥型母质形成原油 的混合组合。位于图 3 中 M-2 区,δ¹³C₁ 为-60~-52‰,δ¹³C_a 为-28~-25‰,主要分布在 渤海湾盆地,江汉盆地也有个别分布。

不同母质类型和不同阶演化产物的油气复合,正是反映了油气运移聚集的复合特征,这不 仅对过渡带气研究,而且对所有油气的组合有重要意义。

2.2 过渡带气 δ¹³C₂ 与原油碳同位素组成关系

根据辽河盆地 δ¹³C₂ 与 δ¹³C_m 的油气组合,可以推而广之讨论过渡带气的油气组合。从图 4 的过渡带气 δ¹³C₂ 与 δ¹³C_m 的分布中可以看出,与 δ¹³C₁ 与 δ¹³C_m 关系相似,研究区未发区 Ⅱ 型 的同源同阶过渡带油气组合,而腐泥型(I)和腐泥一腐殖型(I_A、I_B)同源同阶的过渡带气均 有分布。这里所指的同源同阶是指 C₂ 和液态烃。从图中可以看出,松辽盆地和苏北盆地以及百 色盆地的油气为同源同阶,前两者与其它指标基本一致。特别指出的是,百色盆地的液态烃与 乙烃明显为同源同阶的,而 δ¹³C₁ 与 δ¹³C_m 以及与 C₁/C₁₋₅等指标认为是复合的。因此,本图进 一步证实,该盆地甲烷与乙烷及液态烃非同源,即乙烷和液态烃为同源的腐泥型母质形成,而 甲烷可能是另一种来源。 I型母质同源同阶演化的过渡带油气主要分布在辽河盆地和济阳坳 陷。从各个盆地液态烃的平均 δ¹³C 和平均 δ¹³C₂ 值(图 5)也可以判识盆地中油气是否同源同阶 的分布。由于过渡带演化范围较小,演化程度对 δ¹³C₂ 的影响也相对小,因此,δ¹³C₂ 与 δ¹³C_m 之 间的差值和分布趋势,可以反映其是否同源的特征。从图中可以看出,松辽盆地、百色盆地和济 阳坳陷、苏北盆地以及辽河盆地的部分凹陷具有乙烷与液态烃同源同阶的特征,而黄骅坳陷、 惠民凹陷、大民屯凹陷以及江汉盆地,其乙烷与液态烃有非同源的可能。





3 液态烃与甲烷氢同位素组成分布

氢同位素主要反映其沉积环境,在油气演化过程中,氢同位素组成在油与气中发生相应分 馏。总体特征上,同一有机质形成的气体氢同位素偏轻,而液态烃的氢同位素偏重,基本上与其 相应的碳同位素分布规律有一致性。因此,可以利用气态烃与液态烃之间的氢同位素组成关 系,反映油气是否同源。

3.1 液态烃与气态烃的氢同位素分布

我国含油气盆地液态烃同位素组成 δD_m 分布在-220~-140%,主要分布在-180~-140%之间,而气态烃的分布在-320~-140%之间,绝大多数轻于-180%,从分布范围便可 以发现,液态烃的氢同位素组成远重于气态烃。图 6 为过渡带中液态烃与气态烃的氢同位素分 布关系。根据同位素的继承效应原理,同源有机质形成的油气,其氢同位素组成应为正相关,如 图中B区。而液态烃与气态烃不在该范围的A区和C区,其液态烃与气态烃可能是非同源的。 从图中可以看出:





Fig. 5 Distribution of $\delta^{13}C_2$ and $\delta^{13}C_{out}$ in BTCTZ in various oilfields



图 6 过渡带液态烃 dDm 与气态烃 dDcH,关系 Fig. 6 Relationship between dDon and dDcH, of BTCTZ

1. 松辽盆地的油气母质沉积环境基本上均属于淡水湖相沉积,其油、气氢同位素组成均低,个别样品有变化,这与前文其它指标分析的结果一致。

2. 百色盆地的油气母质沉积环境大部分是相同的,属淡水一微咸水环境,但个别点远离趋

势线,反映油气母质环境不相同,即:油气来源明显不同的特征。

3. 济阳和苏北盆地油气母质沉积环境基本一致,均属淡水一微咸水沉积,反映同时具有 δD_{cH}和 δD_m 的样品油气同源的特征。

4. 辽河盆地油气氢同位素组成所反映的环境主要为淡水和淡水一微咸水相沉积,大部分 油气母质为相同沉积环境,而有一部分反映为油气的沉积环境有差别,即可能油气属于非同源 的,绝大部分表现为淡水环境有机质形成的气与微咸水环境形成液态烃的复合。从 δ¹³C_a 与 δ¹³C₁ 和 δ¹³C₂ 的关系上,也明显表现出它们具有油气不同源的特征,两者是吻合的。

5. 江汉盆地的油气表现出不同源的特征,即气源母质为淡水环境,而油源母质为半咸水一 咸水环境的特征。

3.2 不同盆地 ôD_{CH} 与 ôD_油 的分布

图 7 为不同盆地液态烃与气态烃平均 δD 的分布,总体来看,除江汉盆地外,其它盆地的 分布都具有相似的趋势。从气体的 δD 来看,松辽盆地和江汉盆地为淡水沉积母质,苏北盆地 和百色盆地为微咸水沉积母质,但从液态烃的 δD 来看,江汉盆地的母质沉积环境为半咸水一 咸水沉积,松辽盆地仍为淡水沉积,其它盆地均为淡水一微咸水沉积。因此,从图中最明显地看 出,江汉盆地的油气非同源,油的源岩为公认的盐湖相沉积,而盆地中的气可能有其它来源。在 其它盆地中,油气的 δD 的变化不完全是平行的,由于所采用的平均值,少量的不同沉积环境 的变化表现在微小的变化性质上。





Fig. 7 An average distribution of δD_{CH_1} and δD_{od} in different basins

结 语

从过渡带油气的碳、氢同位素组成关系中可以对其油气组合进行划分。由于属于同源同阶 演化形成的油气具有对应的碳氢同位素分布规律,它们之间差异较大时,便指示油气的非同 源、同阶特征。通过分析,过渡带气的油气组合特征有以下几种:

(1) 腐泥型过渡带油气组合:为同型同阶同源的腐泥型过渡带气与未成熟油、低熟油共生

组合,其特征为 $\delta^{13}C_1$ 为-52~-45‰, $\delta^{13}C_m$ <-28‰, $\delta^{13}C_2$ <-30‰, δD_{CH_4} <-250‰, δD_m <-160‰,以松辽盆地为代表。

(2)腐泥-腐殖型过渡带油气组合:主要为过渡型母质同源、同阶、同型的过渡带气与未成熟油组合,其δ¹³C₁ 为-52~-45‰,δ¹³C_m 为-28~-25‰,δ¹³C₂ 为-38~-26‰, δD_{CH4} 为-280~-180‰,δD_m 为-180~-120‰。这类油气组合在渤海湾盆地和苏北盆地广 泛分布。

(3)腐殖型过渡带气与腐泥-腐殖型母质油共生组合:其气态烃为腐殖型过渡带气,而伴生的油可能是演化程度较高的腐泥-腐殖型母质类型形成的。其δ¹³C₁为-60~-52‰,δ¹³C_n 为-28~-25‰。油和气是非同源或同阶的产物,在渤海湾盆地部分地区有分布。

(4)腐泥-腐殖型过渡带气与腐泥型油的共生组合油气为同型或不同型母质,但油的演化 相对高,明显与气不同源同阶。其δ¹³C₁为-60~-52%,δ¹³C_a<-28%,属于油气不同源乃至 不同阶的产物,以百色盆地为代表,其油气氢同位素组成明显不同,说明油气不同源,类似的还 有江汉盆地和渤海湾盆地的部分地区。

总之,油气碳同位素组成关系的研究,使我们对天然气的形成演化,特别是过渡带气的演 化有较为深入的认识。通过研究可以发现,大部分过渡带气与油是同型、同阶的演化结果,证实 过渡带油气客观存在的现实,基本上可以把过渡带气认为是生物气和热解气混合形成的概念 予以否定,证明过渡带是沉积盆地演化过程中油气在垂向剖面上形成聚集的重要地质位置。

收稿日期:1994年10月15日

参考文献

- [1]徐永昌、沈平、刘文汇、王万春,1990,一种新的天然气成因类型——生物一热催化过渡带气,中国科学(B辑),(9):975— 980。
- 〔2〕黄第藩、廖前进、徐永昌,1988,未成熟石油成因的初步研究,中国科学院兰州地质研究所生物、气体地球化学开放研究实验室1987研究年报,兰州,甘肃科学技术出版社,1-19。

〔3〕刘文汇,1994,生物一热催化过渡带气与油气的早期形成,石油地质,10(1):34-42。

- [4]Petersen, N. F. and Hickey, P. J., 1987, California Plio Miocene Oils Evidence of Early Generation, in AAPG Studies in Geology, 25:351-360.
- (5)Connan, J. and Coustau, H., 1987, Influence of the Geological and Geochemical Characteristics of Heavy Oils on their Recovery, AAPG in Studies in Geology, 25:261-279.
- 〔6〕黄第藩、李晋超,1987,陆相沉积中未熟石油及其意义,石油学报,(1):1-9。

〔7〕刘文汇,1993,油气的早期形成与聚集,天然气地球科学,4(6):8-26。

〔8〕刘文汇,1994,生物一热催化过渡带天然气地化特征,石油勘探与开发,21(2):108-109。

〔9〕徐永昌、刘文汇、沈平等,1993,辽河盆地天然气的形成与演化,北京:科学出版社。

- [10]Snowdon, L. R. and Powell, T. G., 1982, Immature oil and condensate modification of hydrocarbon generation model for terrestrial organic matter, AAPG, 66:775-788.
- 〔11〕沈平、徐永昌、王先彬、刘德汉、申歧祥、刘文汇,1991,气源岩和天然气地球化学特征及成气机理研究,兰州:甘肃科学技 术出版社。

Relationship between Oil and Gas of Bio-, Thermo-catalytic Transitional Zone

Liu Wenhui Xu Yongchang

(Lanzhou Institute of Geology, Academia Sinica, 730000)

Abstract

Carbon isotopic compositions of crude oil and natural gas can similarly indicate their characteristics of association. In this paper, types of oil – gas assemblage are classified based on the data of isotopic compositions of crude oil and natural gases in Liaohe Oilfield, of which hydrocarbon geochemistry has been studied well. With the study of Liaohe Oilfield, the relationship of the oil – gas isotopic composition of bio, thermo – catalytic transitional zone (BTCTZ) in China is researched systematically and their types of oil – gas assemblage are divided, and the geochemical characteristics of different oil – gas assemblages for BTCTZ are discussed as well.

According to the carbon isotopic composition of oils and methane and ethane of gases as well as to the geologic setting of Liaohe Basin, four types of oil – gas assemblages are divided, i.e., (1) the oil – gas assemblage of similar evolutionary stage and congenetic sapropel matters; (2) the assemblage of similar evolutionary stage of sapropel – humus matters; (3) the assemblage of similar evolutionary stage from homologous humus and (4) the oil – gas assemblage of mixture that the oils and gases would come from congenetic organic matters but different evolutionary stage, or similar evolutionary stage but different type of organic matters, or different matters with different evolutionary stage. All of the assemblages can be subdivided in terms of their evolutionary stage of the organic matter and have specific geochemical features and relationship of the isotopic compositions. From all of the assemblages, the oil – gas associations of different BTCTZ are researched emphatically.

Because oil and gas from the same type and evolutionary stage of organic matter take corresponding distribution pattern of the carbon and hydrogen isotopic composition, the varied difference of them may identify the features of oil and gas generated from different type and evolutionary stage of organic matter. The systematic study of numerous oil and gas isotope data from more than ten sedimentary basins in China shows that there are four oil – gas assemblages of BTCTZ, which are listed as follows:

(1) The oil – gas assemblage of BTCTZ of sapropel organic matter. Its BTCTZ gas and immature – lowmature oil sourced from the same sapropel matter during similar evolutionary stage. Its indictors are $\delta^{13}C_1$ between $-52 \sim -45\%$, $\delta^{13}C_{oil}$ below -28%, $\delta^{13}C_2$ below -30%, δD_{CH_4} below -250% and δD_{oil} below -160%.

(2) The oil – gas assemblage of BTCTZ of sapropel – humic organic matter. It resembles type (1) but organic matter is sapropel – humus and $\delta^{13}C_1$ between $-52 \sim -45\%_0$, $\delta^{13}C_{oil}$ between $-28 \sim -25\%_0$, $\delta^{13}C_2$ between $-38 \sim -26\%_0$, δD_{CH_2} between $-280 \sim -180\%_0$ and δD_{oil} between $-180 \sim -120\%_0$.

(3) The assemblage of BTCTZ gas from humus and oil from saporpel matter. This kind of gas is BTCTZ gas produced by humic organic matters and the oil may be from saropel - humic organic matter during the higher evlutionary stage. Its isotopic compositions are $\delta^{13}C_1$ between $-60 \sim -52\%_0$, $\delta^{13}C_{oil}$ between $-28 \sim -25\%_0$.

(4) The assemblage of BTCTZ gas from sapropel – humic organic matter and oil from saporpel matter. It's gas and oil originated from the same organic matter or different organic matters, but the evolutionary stage for oil was little higher than that for gas, and the mixture feature is obvious. Its carbon isotopic compositions are $\delta^{13}C_1$ between $-60 \sim -52\%$ and $\delta^{13}C_{cul}$ beolw -28%.

The studies of isotopic composition relationship between gases and oils lead us to understand more about the origin and evolution of natural gas, particularly of BTCTZ gas. With the studies in this paper, it can be seen that almost all gases and oils in BTCTZ are the results of evolution from congeneitic matter in the same stage, and the existence of gases and oils in BTCTZ has been verified. It also corrects the concept that the BTCTZ gas was mixture of biogenic gas and thermocatalytic gas. The studies show that the BTCTZ is an important stratum for oil and gas accumulation during the evolution of organic matters in a sedimentary basin.