

doi:10.3799/dqkx.2017.091

川东焦石坝地区页岩气特征及其意义

林俊峰^{1,5}, 胡海燕^{2,3*}, 黎 祺⁴

1. 河南理工大学能源科学与工程学院, 河南焦作 454000
2. 深井岩层控制与瓦斯抽采国家安监总局科技支撑平台, 河南焦作 454000
3. 长江大学地球科学学院, 湖北武汉 430100
4. 非常规油气湖北省协同创新中心, 湖北武汉 430100
5. 中国海洋石油有限公司上海分公司, 上海 200050

摘要: 焦石坝地区五峰组—龙马溪组页岩富集有大量的天然气, 但针对页岩气地球化学特征研究还较薄弱, 其蕴含的地质意义不甚明确。通过页岩气组分及其碳同位素特征和页岩干酪根的碳同位素特征分析, 讨论了页岩气的来源、成因类型和“完全倒转”的碳同位素分布特征。五峰组—龙马溪组页岩具有很好的生烃能力、有机质丰度与含气量的关系有明显的正相关性、甲烷与干酪根相似的碳同位素特征、地层的超压特征等, 综合表明研究区天然气应为页岩自生自储的页岩气; 页岩气的甲烷含量均超过 98%, 其碳同位素平均为 -29.93% , 反映了成熟度已经达到过成熟干气阶段; 相对稳定的 $\ln(C_1/C_2)$ 和快速增大的 $\ln(C_2/C_3)$ 揭示其成因主要为二次裂解气; 页岩气碳同位素“完全倒转”的分布特征主要受到在相对封闭环境中的原油裂解生气作用的影响, 其“完全倒转”的碳同位素分布特征也反映了研究区良好的页岩气保存、富集条件。

关键词: 碳同位素; 页岩气; 五峰组; 龙马溪组; 焦石坝; 石油地质。

中图分类号: P618.13

文章编号: 1000-2383(2017)07-1124-10

收稿日期: 2016-11-01

Geochemical Characteristics and Implications of Shale Gas in Jiaoshiba, Eastern Sichuan, China

Lin Junfeng^{1,5}, Hu Haiyan^{2,3*}, Li Qi⁴

1. School of Energy Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China
2. State Administration of Work Safety Technology Platform for Ground Control of Deep Mines & Gas Drainage, Jiaozuo 454000, China
3. Hubei Cooperative Innovation Center of Unconventional Oil and Gas, Yangtze University, Wuhan 430100, China
4. School of Geosciences, Yangtze University, Wuhan 430100, China
5. Shanghai Branch of China National Offshore Oil Corporation, Shanghai 200050, China

Abstract: The Wufeng-Longmaxi shales in Jiaoshiba is rich in natural gas. However, the research on the geochemical characteristic of the shale gas is weak, and its geological significance is still unclear. This article discusses the origin type and the “full reversal” carbon isotopic composition of shale gas from Wufeng Formation-Longmaxi Formation based on the analysis of the shale gas component and its isotope. The high hydrocarbon generation potential of Wufeng-Longmaxi shales, the positive correlation of the abundance of organic carbon and the content of gas, the similar carbon isotope distribution between methane and kerogen and the overpressure in Wufeng Formation-Longmaxi Formation suggest the shale gas should be generated from and preserved in the Wufeng Formation-Longmaxi Formation. The content of methane and its isotope indicate the stage of thermal maturity for shale gas has reached the overmature phase and the shale gas is mainly dry gas. The shale gas is mainly formed from the cracking of oil generated early based on the ratio of $\ln(C_1/C_2)$ and $\ln(C_2/C_3)$. The “full reversal” carbon isotope distribution of shale gas resulted from the oil cracking in a relatively closed system and it also reflects a favorable preservation and accumulation conditions for shale gas.

基金项目: 国家自然科学基金项目(No.41472122).

作者简介: 林俊峰(1985—), 男, 讲师, 从事石油天然气地球化学研究. ORCID: 0000-0002-6682-7444. E-mail: linjf2003@163.com

*** 通讯作者:** 胡海燕, ORCID: 0000-0001-9357-8845. E-mail: hyhucom@163.com

引用格式: 林俊峰, 胡海燕, 黎祺, 2017. 川东焦石坝地区页岩气特征及其意义. 地球科学, 42(7): 1124-1133.

Key words: carbon isotope; shale gas; Wufeng Formation; Longmaxi Formation; Jiaoshiba; petroleum geology.

页岩气的勘探实践表明,页岩气的成因类型既有生物气、热成因气也有二者的混合(Martini *et al.*, 2003; Rodriguez and Philp, 2010; Zumberge *et al.*, 2012; Dai *et al.*, 2014),其来源主要为海相腐泥型有机质。目前中国已经在四川盆地东部、南部的古生界海相地层(邹才能等, 2011; Guo, 2013)和鄂尔多斯盆地陆相地层中取得了页岩气勘探的突破(姜呈馥等, 2013),均已获得工业性气流,说明了页岩气成因类型的多样和复杂。开展对页岩气的地球化学特征研究不仅可以反映页岩气的形成机理,还可以对其保存、散失条件等进行研究(Hao and Zou, 2013; Hao *et al.*, 2013; 曹春辉等, 2015)。

四川盆地是中国最大的含气盆地,面积为 $1.81 \times 10^5 \text{ km}^2$,为西南地区重要的天然气生产基地,目前已经发现了21个含气区和136个天然气田(Dai *et al.*, 2014),2014年天然气产量已经超过了 $270 \times 10^8 \text{ m}^3$,显示出四川盆地良好的天然气勘探前景(朱光有等, 2006)。四川盆地内不仅探明了丰富的常规天然气藏(马永生等, 2010),近年来随着学者们对页岩气研究的深入,在其中也发现了可观的页岩气分布(郭旭升等, 2016)。上奥陶统五峰组一下志留统龙马溪组和下寒武统筇竹寺组海相页岩层系(赵文智等, 2016),侏罗系自流井组、千佛崖组的湖相页岩(郭旭升等, 2016)均为重要的页岩气层系。其中以五峰组—龙马溪组勘探效果最好,截至2015年底,已经发现了涪陵、长宁—威远、昭通、富顺—永川4个以五峰组—龙马溪组为产层的页岩气富集区。其中又以涪陵焦石坝地区页岩气最为丰富,目前已探明页岩气地质储量为 $3\ 805.98 \times 10^8 \text{ m}^3$ (赵文智等, 2016)。因此本文选取了涪陵焦石坝地区五峰组—龙马溪组的页岩气样品为研究对象,通过对其成分和碳同位素特征的分析,揭示涪陵地区页岩气的来源和成因特征,对中国南方海相页岩气勘探具有重要意义。

1 区域地质概况

四川盆地位于中国西南部,被群山环抱,西北部为龙门山冲断带、北部为米仓山—大巴山冲断带、西南部为峨眉山—凉山冲断带、东南部为湘鄂黔冲断带。四川盆地经历了复杂的构造、沉积历史(Hao *et al.*, 2008)。在地质历史时期,川东经历了加里东运动、海西运动、印支运动、燕山运动和喜山运动,多期

运动的叠加改造形成了现今的构造格局(Ma *et al.*, 2007)。川东至湘鄂西宽阔的中上扬子陆内中生代以后受到来自江南—雪峰陆内造山作用的影响,产生陆内递进扩展变形,形成湘鄂西以厚皮“隔槽式”结构为主的断褶带和川东为薄皮“隔挡式”结构为主的断褶带(梅廉夫等, 2010)。研究区位于四川盆地东部川东隔挡式褶皱向隔槽式褶皱的过渡地区,紧邻四川盆地东部边界齐岳山断裂,为万县复向斜内一个特殊的正向构造,表现出似箱状断背斜形态(郭彤楼等, 2014; 图1)。研究区发育早古生界至三叠系,页岩气勘探的主要目的层为奥陶系五峰组—志留系龙马溪组富有机质页岩(图1)。五峰组—龙马溪组在志留纪末期埋深达到2 km,随后抬升遭受剥蚀,石炭纪末期再次被快速埋藏,白垩纪末期达到最大埋深,之后开始快速抬升(邓宾等, 2009)。

2 样品与方法

天然气样品采集自焦石坝地区正在生产的页岩气井的井口,随后笔者对焦页1井等共计12个页岩样品进行了干酪根的制备,并对其进行了碳同位素的分析。气体组分和碳同位素分析在中石化江汉油田研究院完成。组分分析在安捷伦6890N型气相色谱—火焰离子检测器/热导检测器上完成。色谱条件:三氧化二铝毛细管色谱柱($50 \text{ m} \times 0.53 \text{ mm}$);升温程序:30℃恒温10 min,从30℃升至180℃的升温速率为10℃/min,在180℃恒温20~30 min。气体的同位素分析在GC/IRMS上完成,色谱为HP5890 II型,同位素质谱计为MAT253。气体首先在色谱柱中被分离,被分离的组分随后被转化为 CO_2 ,再进入质谱仪进行同位素分析。色谱条件为:石英弹性毛细柱($30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm}$),先以8℃/min的速率从35℃升至80℃,再以5℃/min的速率升至260℃,最后恒温10 min。

3 结果和讨论

3.1 页岩的生烃潜力

焦石坝地区的上奥陶统五峰组一下志留统龙马溪组以富有机质黑色页岩为主,其基本特征为深水陆棚沉积,中间虽然夹有一套观音组或观音桥段介

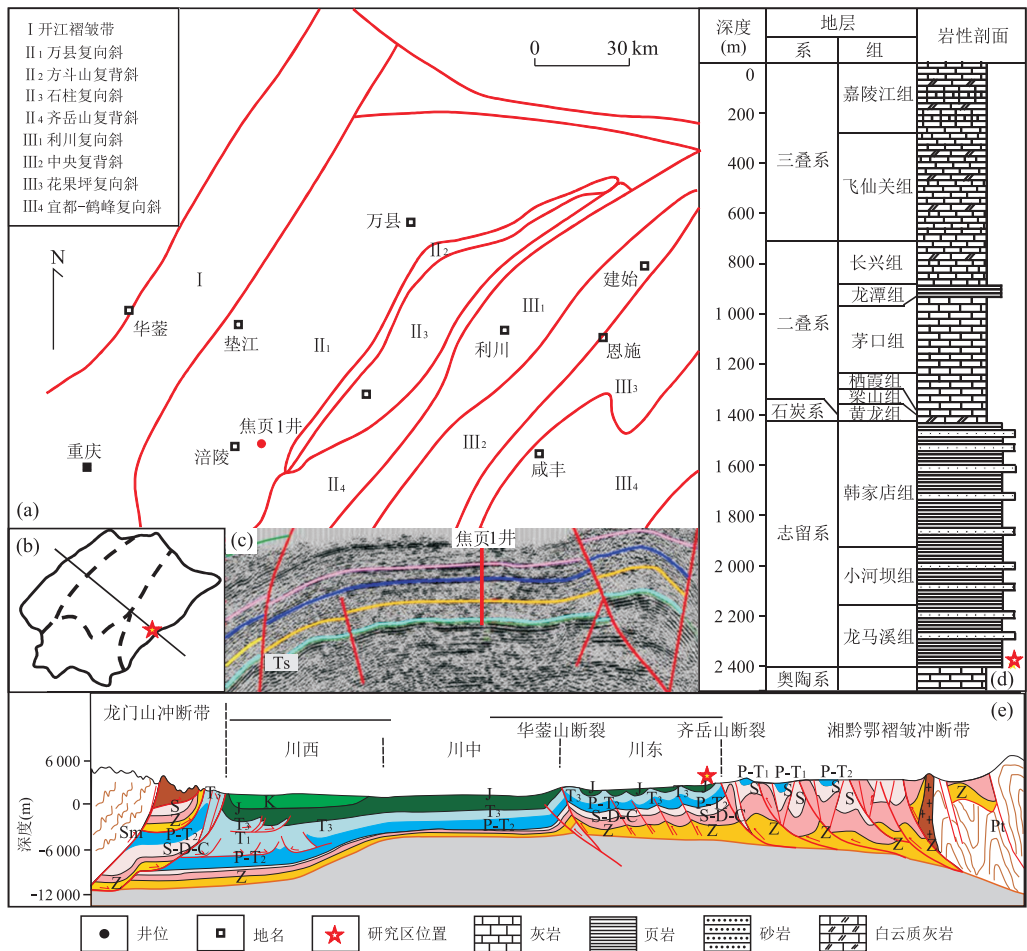


图 1 焦石坝地区区域构造与地层简图

Fig.1 The regional tectonic and stratigraphic of Jiaoshiba

a. 构造分区; b. 地理位置; c. 剖面图; d. 地层柱状图; e. 四川盆地剖面图

壳灰岩,但是其厚度较薄,研究区更是只有 0.2 m 左右(高振中等, 2008),因此五峰组与龙马溪组通常被作为整体考虑。前人研究表明,五峰组—龙马溪组是四川盆地东部重要的烃源岩层系(胡光灿, 1997; 朱光有等, 2006)。笔者对焦石坝地区五峰组—龙马溪组页岩样品的有机碳分析见图 2。研究区五峰组—龙马溪组一段页岩的厚度为 80~102 m, 平均为 88.6 m, 整体上具有中部较厚, 南部与北部较薄的特征。焦页 1 井和焦页 2 井有机碳剖面均显示, 有机碳含量为 0.55%~6.28%, 最高可以达到 6.28%, 在纵向上龙马溪下部及五峰组的有机碳含量最高, 由下向上有机碳含量逐渐降低。有机碳含量大于 2% 的累计厚度在 55~70 m, 其中五峰组与龙马溪组底部有机碳大于 2% 的单层厚度超过了 30 m(图 2), 该层段也是目前涪陵焦石坝气田勘探开发的主要层段。

研究区五峰组—龙马溪组显微组分以藻类体和棉絮状腐泥无定形体为主, 见动物碎屑, 其中腐泥组

相对百分含量均超过 90%(表 1)。干酪根碳同位素分布在 -28.61% ~ -29.94% , 平均为 -29.37% (表 2), 许多研究者认为 -29% 可以作为中国南方海相 I 型与 II 型干酪根的界限值(梁狄刚等, 2009; 贺训云等, 2012; 李平等, 2016), 与显微组分的分析结果一致, 均显示五峰组—龙马溪组为 I 型有机质。

研究区五峰组—龙马溪组页岩样品的沥青反射率为 2.77%~4.14%, 经 Jacob(1985)经验公式换算其等效镜质体反射率平均为 2.57%, 表明五峰组—龙马溪组泥页岩进入过成熟热演化时期, 处于热裂解干气生成阶段。

总而言之, 五峰组—龙马溪组具有良好的生烃潜力, 并且已经生成了包括二次裂解气在内的大量天然气。

3.2 天然气特征

焦石坝页岩气田的产层为五峰组—龙马溪组, 已发现的天然气为以甲烷为主的优质烃类气体, 乙

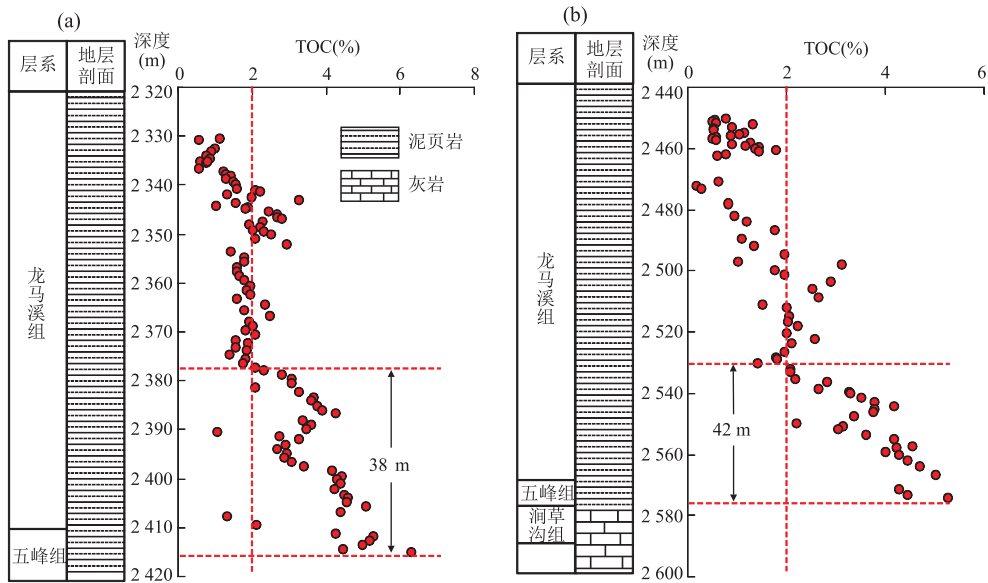


图 2 焦页 1 井(a)、焦页 2 井(b)五峰—龙马溪组有机碳分布特征

Fig.2 The variations of TOC with depth for Wufeng Formation-Longmaxi Formation in wells JY1 (a) and JY2 (b)

表 1 焦页 1 井龙马溪组干酪根镜检测定

Table 1 Microcomponents of kerogen for Longmaxi Formation in well JY1

井深(m)	地层	岩性	显微组分(%)			类型指数	类型
			腐泥无定形体	藻类体	动物碎屑		
2 339.33	龙马溪组	灰黑色页岩	40.27	52.57	7.16	92.8	I
2 349.23	龙马溪组	灰黑色页岩	71.21	28.79	/	100.0	I

表 2 焦石坝地区龙马溪组干酪根碳同位素分布特征

Table 2 The carbon isotopic composition of kerogen for Longmaxi Formation in Jiaoshiba

编号	地层	岩性	TOC (%)	$\delta^{13}C_{\text{干酪根}}$ (‰)
JSB-1	龙马溪组	灰黑色页岩	1.49	-29.20
JSB-2	龙马溪组	黑色碳质页岩	2.09	-29.30
JSB-3	龙马溪组	黑灰色含碳质泥岩	0.49	-29.70
JSB-4	龙马溪组	灰黑色页岩	0.45	-29.24
JSB-5	龙马溪组	灰黑色页岩	2.41	-29.24
JSB-6	龙马溪组	灰黑色页岩	1.67	-28.61
JSB-7	龙马溪组	黑色碳质页岩	1.46	-29.06
JSB-8	龙马溪组	黑色碳质页岩	2.02	-29.11
JSB-9	龙马溪组	黑色碳质页岩	3.40	-29.94
JSB-10	龙马溪组	黑灰色含碳质泥岩	5.65	-29.83
JSB-11	龙马溪组	黑灰色含碳质泥岩	3.85	-29.83

烷、丙烷含量较低,甲烷含量为 97.22%~98.47%,乙烷和丙烷含量分别为 0.43%~0.94%和 0~0.02%,部分样品未检出丙烷(表 3),个别样品有少量的 iC_4 、 nC_4 、 iC_5 和 nC_5 ; $C_1/(C_2 + C_3)$ 比值为 101.98~188.81, $\ln(C_1/C_2)$ 和 $\ln(C_2/C_3)$ 分别为 4.81~5.18 和 0.92~4.69。 CO_2 、 N_2 等非烃气体含量较低,分别为 0.18%~0.16%和 0.70%~0.96%,不

含 H_2S 气体。焦石坝地区甲烷的碳同位素分布在 $-28.36\text{‰} \sim -30.71\text{‰}$,乙烷和丙烷的碳同位素分布分别为 $-34.10\text{‰} \sim -34.68\text{‰}$ 和 $-36.09\text{‰} \sim -37.56\text{‰}$ (表 3)。研究区页岩气的烃类组成特征与川东石炭系黄龙组天然气组成特征相似,因此石炭系天然气被认为来自五峰组—龙马溪组烃源岩(胡光灿, 1997; 朱光有等, 2006)。

徐永昌(1994)通过对中国大量含气盆地的研究发现乙烷碳同位素轻于 -29‰ 的天然气通常为腐泥型天然气。研究区五峰组—龙马溪组所产天然气的乙烷碳同位素为 $-34.10\text{‰} \sim -34.68\text{‰}$,平均为 -34.35‰ ,这说明了其来源于 I 型有机质,这也与干酪根分析结果相一致;川东石炭系黄龙组乙烷的碳同位素为 $-32.80\text{‰} \sim -36.50\text{‰}$,平均为 -35.33‰ (朱光有等, 2006),与焦石坝地区页岩气乙烷碳同位素特征相似,也说明了它们有相似的来源。

关于干酪根裂解气和原油裂解气的识别前人已经进行了大量研究,其中 Prinzhofer and Huc (1995)认为干酪根初次裂解气生成的特征是 C_1/C_2 比值迅速增大而 C_2/C_3 比值基本保持不变,而原油裂解气的生成特征是 C_1/C_2 比值基本保持不变而

表 3 焦石坝地区天然气组成特征

Table 3 The characteristics of shale gas in Jiaoshiba

井号	气体组分(%)					稳定碳同位素 $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$		
	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	CO_2	N_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8
焦页 1HF ^①	98.35	0.63	0.02	0.20	0.80	-28.36	-34.18	-36.72
焦页 1HF ^②	98.31	0.60	0.02	0.32	0.75	-30.51	-34.10	
焦页 1HF ^③	98.41	0.52	0.02	0.27	0.78	-30.33	-34.34	-37.56
焦页 7-2HF ^①	97.90	0.94	0.02	0.18	0.96	-29.03	-34.47	-37.05
焦页 7-2HF ^②	98.18	0.50	0.02	0.36	0.94	-30.71	-34.37	
焦页 7-2HF ^③	98.32	0.51		0.33	0.84	-30.51	-34.47	
焦页 8-2HF ^①	98.37	0.54	0.02	0.25	0.82	-29.07	-34.34	-37.14
焦页 8-2HF ^②	98.33	0.65	0.02	0.27	0.73	-30.12	-34.31	
焦页 8-2HF ^③	98.65	0.43		0.18	0.74	-30.41	-34.33	-36.09
焦页 12-2HF ^②	98.15	0.67	0.02	0.46	0.70	-30.20	-34.60	

①.采样日期 2013 年 10 月 25 日;②.采样日期 2014 年 4 月 10 日;③.采样日期 2014 年 8 月 6 日.

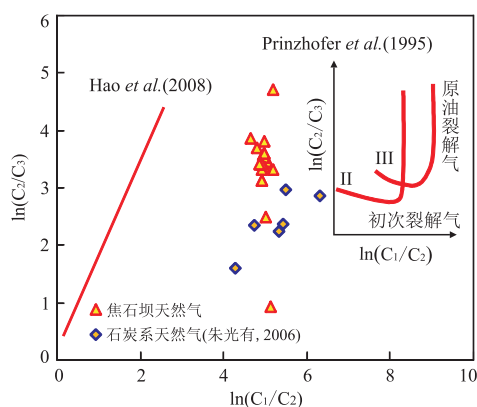
图 3 焦石坝地区天然气 $\ln(\text{C}_1/\text{C}_2)$ 与 $\ln(\text{C}_2/\text{C}_3)$ 关系

Fig.3 The relation of $\ln(\text{C}_1/\text{C}_2)$ and $\ln(\text{C}_2/\text{C}_3)$ on shale gas in Jiaoshiba

C_2/C_3 比值快速增大;该成果得到了广泛应用.Hao *et al.* (2008)在川东北地区做了原油裂解气的模拟实验,发现尽管 $\ln(\text{C}_1/\text{C}_2)$ 值随 $\ln(\text{C}_2/\text{C}_3)$ 值的快速增加而非保持不变,但是 $\ln(\text{C}_1/\text{C}_2)$ 值增加的速率远小于 $\ln(\text{C}_2/\text{C}_3)$ 值的增加速率,基本与 Prinzhofer 模式一致,该实验也证实了 Prinzhofer 模式可有效应用于川东北地区天然气成因类型的研究.在焦石坝地区五峰组—龙马溪组所产天然气的 $\ln(\text{C}_1/\text{C}_2)$ 值为 4.81~5.18, $\ln(\text{C}_2/\text{C}_3)$ 值为 0.92~4.69,整体上呈现为 $\ln(\text{C}_1/\text{C}_2)$ 值基本保持稳定而 $\ln(\text{C}_2/\text{C}_3)$ 值快速增大.依据 Prinzhofer 模式焦石坝地区天然气显示了典型的原油裂解气的特征(图 3).而与 Hao *et al.* (2008)用川东北原油模式实验结果的对比如表明,焦石坝地区的页岩气整体上仍然为原油裂解气的特征,可能含有少量的干酪根裂解气,这也符合五峰组—龙马溪组本身为优质烃源岩的认识.

“Bernard”图版通常被用来划分天然气的成因类型(Bernard, 1978; Whiticar, 1994; Gürgey *et*

al., 2005). 图 4 显示研究区五峰组—龙马溪组页岩气和川东地区包括石炭系黄龙组在内的碳酸盐储层天然气(其来源被认为腐泥型有机质(Hao *et al.*, 2008))的 $\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3)$ 比值和甲烷的碳同位素值.川东碳酸盐储层天然气大部分分布在 II 型有机质的附近,显示了其腐泥型有机质来源;个别样品分布在 III 型有机质附近,可能受到了龙潭组薄煤层的影响(Hao *et al.*, 2008).石炭系黄龙组天然气也分布在 II 型有机质附近,暗示了其腐泥型有机质来源,这与其来源于五峰组—龙马溪组烃源岩的认识也相一致(胡光灿, 1997; 朱光有等, 2006).而研究区五峰组—龙马溪组天然气则明显分布在 III 型有机质附近,与其 I 型(腐泥型)有机质来源不甚匹配;这一现象可能是由于五峰组—龙马溪组页岩中甲烷更易于运移扩散.

甲烷碳同位素与天然气组分可以有效的应用于

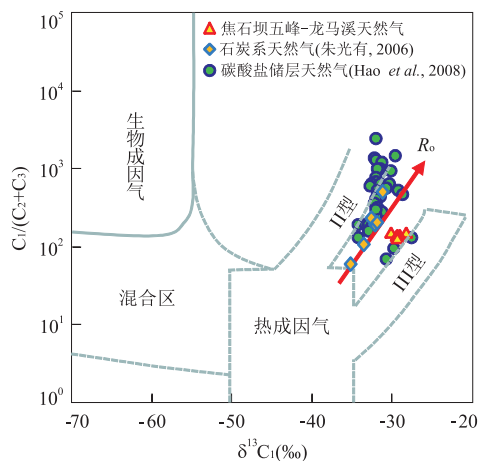
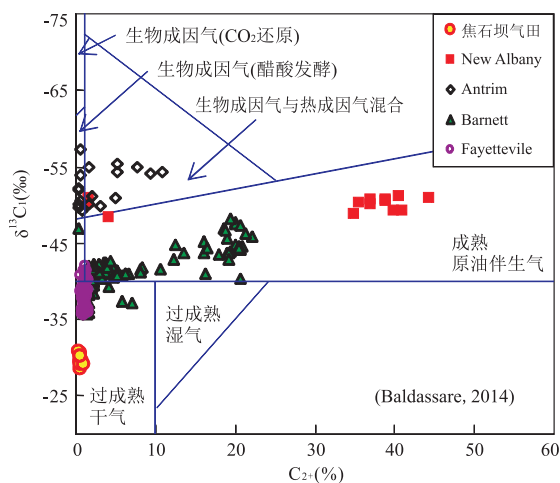
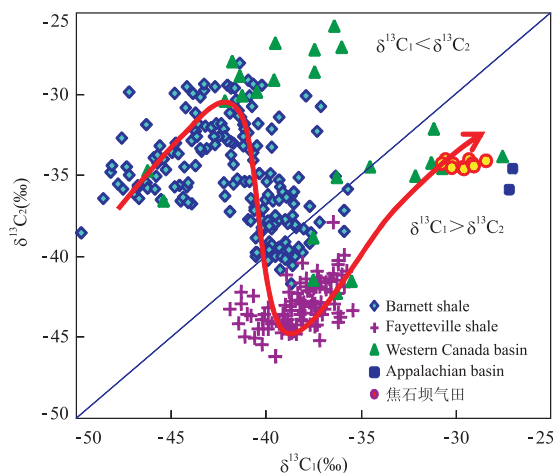


图 4 焦石坝地区天然气成因的“Bernard”分类图版

Fig.4 Modified Bernard diagram characterizing shale gas in Jiaoshiba

图 5 焦石坝地区页岩气 $\delta^{13}C_1$ 与 C_{2+} 关系Fig.5 The relation of $\delta^{13}C_1$ and C_{2+} on shale gas in Jiaoshiba图 6 焦石坝地区页岩气 $\delta^{13}C_1$ 与 $\delta^{13}C_2$ 关系Fig.6 The relation of $\delta^{13}C_1$ and $\delta^{13}C_2$ on shale gas in Jiaoshiba

天然气类型的研究 (James A., 1990; 戴金星, 1993; Martini *et al.*, 2008; Baldassare *et al.*, 2014; 郭小文等, 2016). 图 5 显示了焦石坝地区页岩气与 New Albany (Martini *et al.*, 2008)、Antrim (Martini *et al.*, 2003)、Barnett 及 Fayetteville (Zumberge *et al.*, 2012) 等重要的北美页岩气的甲烷碳同位素与 C_{2+} 组分特征, 依据 Baldassare 的类型划分笔者对研究区五峰组—龙马溪组所产天然气的成因类型进行划分, 认为其为过成熟干气, 这与页岩的沥青反射测试结果相吻合。

焦石坝地区页岩气与 Barnett 及 Fayetteville 页岩 (Zumberge *et al.*, 2012) 等重要的北美页岩气, 随着甲烷碳同位素值的逐渐变重, 乙烷的碳同位素发生规律性的变化 (图 6). 图 6 显示了两个重要的转折点, 在低演化阶段, 乙烷的碳同位素随甲烷碳同位

素的增加而逐渐增加, 随着甲烷碳同位素的进一步增加, 出现第一个转折点, 因为在此演化阶段开始出现二次裂解气, 产生初次裂解气与二次裂解气的混合, 由于二次裂解气乙烷的碳同位素较轻而产生了第一个转折点 (Tilley *et al.*, 2013; Xia *et al.*, 2013; Dai *et al.*, 2014), 且恰好处于 $C_1/(C_2 + C_3)$ 值在 20 的分界处, 而 $C_1/(C_2 + C_3)$ 值大于 20 刚好开始发生二次裂解 (Hao *et al.*, 2013); 随着演化程度的进一步升高、甲烷碳同位素进一步变重, 产生的二次裂解气中乙烷的碳同位素又逐渐变重而产生了第二个转折点 (Tilley *et al.*, 2013; Xia *et al.*, 2013; Dai *et al.*, 2014). 如图 6 所示, 焦石坝地区天然气处于第二个转折点, 即 Tilley *et al.* (2013) 的 “post-rollover” 阶段, 说明了五峰组—龙马溪组所产天然气处于较高的热演化阶段, 并且有丰富的二次裂解气, 这也与前面的论述相一致。

天然气的组分及其碳同位素通常是进行天然气研究的主要参数, 通常情况下, $C_1/(C_2 + C_3)$ 值和甲烷、乙烷与丙烷的碳同位素均随成熟度的增加而逐渐增加 (Stahl *et al.*, 1975; Bernard, 1978; Jame, 1983; Schoell *et al.*, 1984), 并呈现 $\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3$ 的特征 (戴金星, 1993). 五峰—龙马溪所产天然气的气体组分的碳同位素值分布呈 $\delta^{13}C_1 > \delta^{13}C_2 > \delta^{13}C_3$ 的特征 (图 7a), 与常规天然气相比乙烷与丙烷的碳同位素具有明显的“倒转”特征; 乙烷、丙烷的碳同位素也随成熟度的增加 ($C_1/(C_2 + C_3)$ 值的变重) 而产生反转 (图 7b, 7c). 大量常规天然气勘探实践和研究中也出现了碳同位素的倒转现象, 无机成因气的混入 (Dai *et al.*, 2004)、不同来源不同成熟度天然气的混合 (Dai *et al.*, 2004)、天然气的扩散分馏 (Prinzhofer *et al.*, 1995) 及原油裂解 (Hao *et al.*, 2008) 均可造成碳同位素的倒转. 组分及同位素分析显示焦石坝五峰组—龙马溪组所产天然气以甲烷为主, 甲烷碳同位素分布为 $-28.36\% \sim -30.71\%$ 及二氧化碳碳同位素为 $-15.36\% \sim -24.76\%$, 表明其基本不受无机成因气的影响; 焦石坝天然气为自生自储, 因此也不受其他来源天然气的影响; 天然气的扩散运移是一直在进行的 (郝石生等, 1991). 由于不同碳原子构成的天然气物理、化学性质上存在微弱的差异, 因此可以造成天然气碳同位素的分馏, 其影响程度却通常不易确定; 图 4 中五峰组—龙马溪组所产天然气明显偏离了腐泥型有机质的演化趋势, 与五峰—龙马溪来源的石炭系天然气相比其碳同位素偏重约 2.76% , 说明其碳同

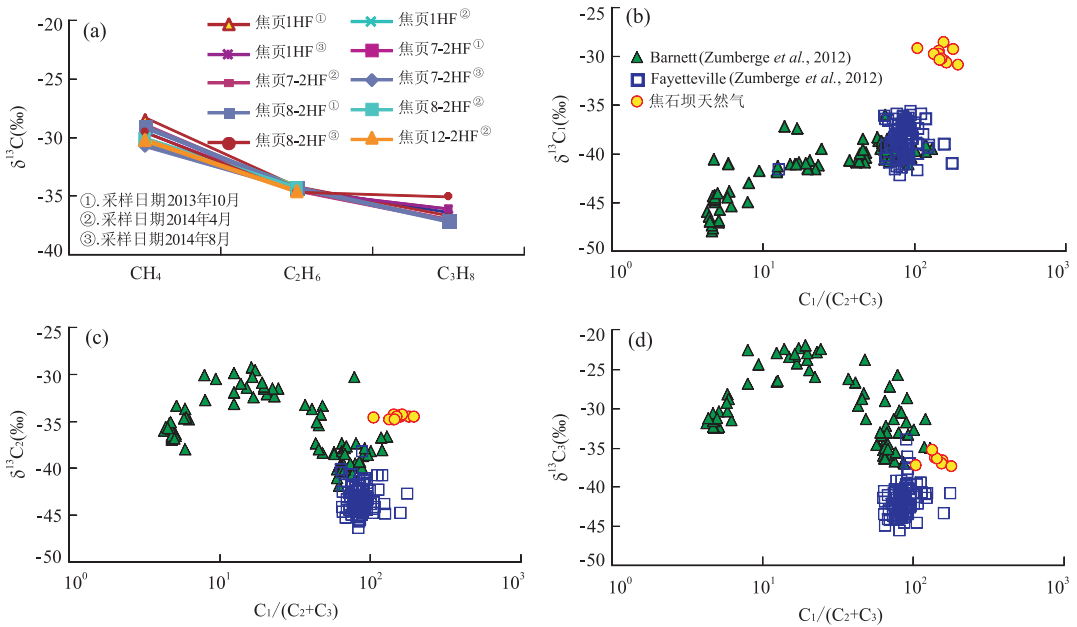


图 7 焦石坝地区天然气碳同位素分布特征

Fig.7 The carbon isotope characteristics of shale gas from Jiaoshiba

位素的“倒转”特征可能受到了扩散分馏作用的影响,但是如果排除扩散分馏作用造成的 2.76‰ 差异,页岩气的碳同位素依然显示为明显的 $\delta^{13}C_1 > \delta^{13}C_2 > \delta^{13}C_3$ 的倒转特征,说明其还受到其他作用的影响.根据前面页岩气组分分布特征的分析(图 3),笔者认为页岩气主要为原油裂解成因,原油裂解作用也是造成碳同位素倒转的重要因素.

页岩气组分碳同位素的“倒转”特征具有重要的地质意义, Tilley *et al.* (2013) 通过对 Barnett 和 Fayetteville 页岩气的研究提出页岩气的“倒转”通常指示页岩处于相对封闭的系统,从而页岩气的保存条件相对较好,因此其“倒转”幅度越大,含气条件越好. Hao *et al.* (2013) 研究认为在生油高峰期相对低的排烃效率、生气高峰期相对较低的排气效率及之后相对低的天然气散失是富有机质页岩中天然气发生“倒转”的必要条件.五峰组—龙马溪组所产天然气明显的碳同位素倒转现象也说明,五峰—龙马溪具有优越的页岩气富集条件.

3.3 天然气来源

焦石坝地区五峰组—龙马溪组泥页岩含有丰富的天然气,由于天然气富集区构造表现为似箱状断背斜形态(郭彤楼等, 2014),具有有利的圈闭特征,因此有学者对研究区天然气为典型的页岩气产生了质疑.因此确定研究区天然气的来源不仅关系到已发现的天然气是否为典型页岩气,而且对下一步的勘探部署也有重要影响.根据前面的论述,五峰组—

龙马溪组具有优越的生烃条件,为页岩气的富集提供了良好的物质基础;同时等效镜质体反射率平均达到 2.57%,已经达到了过成熟阶段,说明在地质历史时期,五峰组—龙马溪组页岩曾经生成过大量的油气.图 8 显示有机碳含量与含气量之间为明显的正相关性,这也暗示五峰组—龙马溪组所产天然气与其页岩之间有密切联系.

天然气主要来自于干酪根的热降解及其衍生物——原油的热裂解,因此天然气的碳同位素组成与干酪根有一定的继承性,尽管天然气成藏后可能会受到次生作用影响,如生物降解、氧化及扩散等使其碳同位素特征复杂化.现有研究并未显示焦石坝

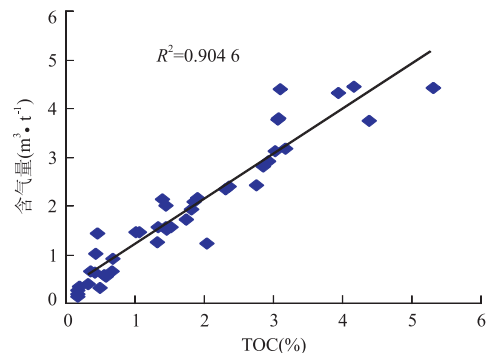


图 8 焦石坝地区五峰组—龙马溪组页岩有机碳含量与含气量关系

Fig.8 The relation of TOC and the content of gas on Wufeng-Longmaxi shales in Jiaoshiba

地区天然气有生物降解与氧化作用,可能存在一定程度的扩散作用而造成同位素分馏,但依然可以利用页岩气的碳同位素特征进行气源讨论。样品的分析测试显示研究区天然气为过成熟干气,甲烷含量均超过97%。王秋玲(2012)认为过成熟干气甲烷的碳同位素与其来源的烃源岩干酪根的碳同位素基本一致。焦石坝天然气中甲烷的碳同位素分布在 -28.36‰ ~ -30.71‰ ,这与五峰组—龙马溪组页岩干酪根碳同位素基本一致(梁狄刚等,2009)。地层压力的相关数据表明,研究区五峰组—龙马溪组的主要产气层普遍发育超压,压力系数为1.35~1.55,而其上下临近地层均不发育超压。综上所述,研究区五峰组—龙马溪组所产天然气应为其自生自储的页岩气。

4 结论

(1)虽然研究区具有有利的圈闭特征,但五峰组—龙马溪组良好的生烃能力、有机碳与含气量的良好正相关关系、天然气组分与干酪根相似的碳同位素特征和异常高的地层压力特征共同表明研究区天然气应为页岩自生自储的页岩气。

(2)研究区页岩气的甲烷、乙烷碳同位素特征和 $\ln(C_1/C_2)$ 与 $\ln(C_2/C_3)$ 的分布特征揭示页岩气为过成熟干气,且主要为原油裂解气成因。

(3)页岩气“完全倒转”的碳同位素分布特征主要受相对封闭环境中原油裂解生气作用的影响,同时也反映了研究区良好的页岩气保存、富集条件。

References

Baldassare, F. J., McCaffrey, M. A., Harper, J. A., 2014. A Geochemical Context for Stray Gas Investigations in the Northern Appalachian Basin: Implications of Analyses of Natural Gases from Neogene-Through Devonian-Age Strata. *AAPG Bulletin*, 98(2): 341–372. doi: 10.1306/06111312178

Bernard, B. B., 1978. Light Hydrocarbons in Marine Sediments (Dissertation). Texas A & M University, Texas.

Cao, C. H., Zhang, M. J., Tang, Q. Y., et al., 2015. Geochemical Characteristics and Implications of Shale Gas in Longmaxi Formation, Sichuan Basin, China. *Natural Gas Geoscience*, 26(8): 1604–1612 (in Chinese with English abstract).

Dai, J. X., 1993. Carbon/Hydrogen Isotope Characteristics and Identification of Various Type Gas. *Nature Gas Geoscience*, 4(2–3): 1–40 (in Chinese).

Dai, J. X., Xia, X. Y., Qin, S. F., et al., 2004. Origins of Partially Reversed Alkane $\delta^{13}\text{C}$ Values for Biogenic Gases in China. *Organic Geochemistry*, 35(4): 405–411. doi: 10.1016/j.orggeochem.2004.01.006

Dai, J. X., Zou, C. N., Liao, S. M., et al., 2014. Geochemistry of the Extremely High Thermal Maturity Longmaxi Shale Gas, Southern Sichuan Basin. *Organic Geochemistry*, 74: 3–12. doi: 10.1016/j.orggeochem.2014.01.018

Deng, B., Liu, S. G., Liu, S., et al., 2009. Restoration of Exhumation Thickness and Its Significance in Sichuan Basin, China. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 36(6): 675–686 (in Chinese with English abstract).

Gao, Z. Z., He, Y. B., Li, L. Z. et al., 2008. Genesis of the Guanyinqiao Member of Upper Ordovician Wufeng Formation in Southern China: “Shallow Water Shelly Facies” or Deep-Water Allogenic Deposition? *Journal of Paleogeography*, 10(5): 487–494 (in Chinese with English abstract).

Guo, T. L., 2013. Evaluation of Highly Thermally Mature Shale-Gas Reservoirs in Complex Structural Parts of the Sichuan Basin. *Journal of Earth Science*, 24(6): 863–873. doi: 10.1007/s12583-013-0384-4

Guo, T. L., Zhang, H. R., 2014. Formation and Enrichment Mode of Jiaoshiba Shale Gas Field, Sichuan Basin. *Petroleum Exploration and Development*, 41(1): 28–36 (in Chinese with English abstract).

Guo, X. S., Hu, D. F., Li, Y. P., et al., 2016. Analyses and Thoughts on Accumulation Mechanisms of Marine and Lacustrine Shale Gas: A Case Study in Shales of Longmaxi Formation and Daanzhai Section of Ziliujing Formation in Sichuan Basin. *Earth Science Frontiers*, 23(2): 18–28 (in Chinese with English abstract).

Guo, X. W., Liu, K. Y., Song, Y., et al., 2016. Relationship between Tight Sandstone Reservoir Formation and Petroleum Charge in Dabei Area of Kuqa. *Earth Science*, 41(3): 394–402 (in Chinese with English abstract).

Gürgey, K., Philp, R. P., Clayton, C., et al., 2005. Geochemical and Isotopic Approach to Maturity/Source/Mixing Estimations for Natural Gas and Associated Condensates in the Thrace Basin, NW Turkey. *Applied Geochemistry*, 20(11): 2017–2037. doi: 10.1016/j.apgeochem.2005.07.012

Hao, F., Zou, H. Y., 2013. Cause of Shale Gas Geochemical Anomalies and Mechanisms for Gas Enrichment and Depletion in High-Maturity Shales. *Marine and Petroleum Geology*, 44: 1–12. doi: 10.1016/j.marpetgeo.2013.03.005

- Hao, F., Zou, H. Y., Lu, Y. C., 2013. Mechanisms of Shale Gas Storage; Implications for Shale Gas Exploration in China. *AAPG Bulletin*, 97 (8): 1325 – 1346. doi: 10.1306/02141312091
- Hao, F., Guo, T. L., Zhu, Y. M., et al., 2008. Evidence for Multiple Stages of Oil Cracking and Thermochemical Sulfate Reduction in the Puguang Gas Field, Sichuan Basin, China. *AAPG Bulletin*, 92 (5): 611 – 637. doi: 10.1306/01210807090
- Hao, S. S., Huang, Z. L., Gao, Y. B., 1991. A Study of the Diffusion of Light Hydrocarbon and the Dynamic Equilibrium Principle in the Migration and Accumulation of Natural Gas. *Acta Petrolei Sinica*, 12 (3): 17 – 24 (in Chinese with English abstract).
- He, X. Y., Yao, G. S., Cai, C. F., et al., 2012. Geochemical Characteristics and Origins of the Lower Cambrian Source Rocks from the Southern Guizhou Depression, SW China. *Acta Sedimentologica Sinica*, 30 (4): 761 – 769 (in Chinese with English abstract).
- Hu, G. C., Xie, Y. X., 1997. Carboniferous Gas Fields in High Steep Structures of Eastern Sichuan. Petroleum Industry Press, Beijing, 186.
- James, A. T., 1983. Correlation of Natural Gas by Use of Carbon Isotopic Distribution between Hydrocarbon Components. *AAPG Bulletin*, 67 (7): 1176 – 1191. doi: 10.1306/03b5b722-16d1-11d7-8645000102c1865d
- James, A. T., 1990. Correlation of Reservoired Gases Using the Carbon Isotopic Compositions of Wet Gas Components. *AAPG Bulletin*, 74 (9): 1441 – 1458. doi: 10.1306/0c9b24f7-1710-11d7-8645000102c1865d
- Jiang, C. F., Wang, X. Z., Zhang, L. X., et al., 2013. Geological Characteristics of Shale and Exploration Potential of Continental Shale Gas in 7th Member of Yanchang Formation, Southeast Ordos Basin. *Geology in China*, 40 (6): 1880 – 1888 (in Chinese with English abstract).
- Jacob, H., 1985. Disperse Solid Bitumens as an Indicator for Migration and Maturity in Prospecting for Oil and Gas. *Erdöl Kohle*, 38: 365.
- Li, P. P., Guo, X. S., Hao, F., et al., 2016. Paleo-Oil-Reservoirs Reconstruction and Oil Correlation of Changxing Formation in the Yuanba Gas Field, Sichuan Basin. *Earth Science*, 41 (3): 452 – 462 (in Chinese with English abstract).
- Liang, D. G., Guo, T. L., Chen, J. P., et al., 2009. Some Progresses on Studies of Hydrocarbon Generation and Accumulation in Marine Sedimentary Regions, Southern China (Part 2): Geochemical Characteristics of Four Suits of Regional Marine Source Rocks, South China. *Marine Origin Petroleum Geology*, 14 (1): 1 – 15 (in Chinese with English abstract).
- Ma, Y. S., Cai, X. Y., Zhao, P. R., et al., 2010. Distribution and Further Exploration of the Large-Medium Sized Gas Fields in Sichuan Basin. *Acta Petrolei Sinica*, 31 (3): 347 – 354 (in Chinese with English abstract).
- Ma, Y. S., Guo, X. S., Guo, T. L., et al., 2007. The Puguang Gas Field: New Giant Discovery in the Mature Sichuan Basin, Southwest China. *AAPG Bulletin*, 91 (5): 627 – 643. doi: 10.1306/11030606062
- Martini, A. M., Walter, L. M., McIntosh, J. C., 2008. Identification of Microbial and Thermogenic Gas Components from Upper Devonian Black Shale Cores, Illinois and Michigan Basins. *AAPG Bulletin*, 92 (3): 327 – 339. doi: 10.1306/10180706037
- Martini, A. M., Walter, L. M., Ku, T. C. W., et al., 2003. Microbial Production and Modification of Gases in Sedimentary Basins: A Geochemical Case Study from a Devonian Shale Gas Play, Michigan Basin. *AAPG Bulletin*, 87 (8): 1355 – 1375. doi: 10.1306/031903200184
- Mei, L. F., Liu, Z. Q., Tang, J. G., et al., 2010. Mesozoic Intra-Continental Progressive Deformation in Western Hunan-Hubei-Eastern Sichuan Provinces of China; Evidence from Apatite Fission Track and Balanced Cross-Section. *Earth Science*, 35 (2): 161 – 174 (in Chinese with English abstract).
- Prinzhofer, A. A., Huc, A. Y., 1995. Genetic and Post-Genetic Molecular and Isotopic Fractionations in Natural Gases. *Chemical Geology*, 126 (3–4): 281 – 290. doi: 10.1016/0009-2541(95)00123-9
- Rodriguez, N. D., Philp, R. P., 2010. Geochemical Characterization of Gases from the Mississippian Barnett Shale, Fort Worth Basin, Texas. *AAPG Bulletin*, 94 (11): 1641 – 1656. doi: 10.1306/04061009119
- Schoell, M., 1984. Recent Advances in Petroleum Isotope Geochemistry. *Organic Geochemistry*, 6: 645 – 663. doi: 10.1016/0146-6380(84)90086-x
- Stahl, W. J., Carey, B. D., 1975. Source-Rock Identification by Isotope Analyses of Natural Gases from Fields in the Val Verde and Delaware Basins, West Texas. *Chemical Geology*, 16 (4): 257 – 267. doi: 10.1016/0009-2541(75)90065-0
- Tilley, B., Muehlenbachs, K., 2013. Isotope Reversals and Universal Stages and Trends of Gas Maturation in Sealed, Self-Contained Petroleum Systems. *Chemical Geology*, 339: 194 – 204. doi: 10.1016/j.chemgeo.2012.08.002
- Wang, Q. L., 2012. Carbon Isotopic Compositions of Highly Matured Cambrian Source Rocks from the Tarim Basin

- (Dissertation). Chinese Academy of Sciences, Beijing.
- Whiticar, J. M., 1994. Correlation of Natural Gases with Their Sources. In: Magoon, L. B., Dow, W. G., eds., *The Petroleum System—From Source to Trap. AAPG Memoir*, 60: 261—283.
- Xia, X. Y., Chen, J., Braun, R., et al., 2013. Isotopic Reversals with Respect to Maturity Trends Due to Mixing of Primary and Secondary Products in Source Rocks. *Chemical Geology*, 339: 205—212. doi: 10.1016/j.chemgeo.2012.07.025
- Zhao, W. Z., Li, J. Z., Yang, T., et al., 2016. Geological Difference and Its Significance of Marine Shale Gases in South China. *Petroleum Exploration and Development*, 43(4): 1—12 (in Chinese with English abstract).
- Zhu, G. Y., Zhang, S. C., Liang, Y. B., et al., 2006. The Characteristics of Natural Gas in Sichuan Basin and Its Sources. *Earth Science Frontiers*, 13(2): 234—248 (in Chinese with English abstract).
- Zou, C. N., Zhu, R. K., Bai, B., et al., 2011. First Discovery of Nano-Pore Throat in Oil Andgas Reservoir in China and Its Scientific Value. *Acta Petrologica Sinica*, 27(6): 1857—1864 (in Chinese with English abstract).
- Zumberge, J., Ferworn, K., Brown, S., 2012. Isotopic Reversal (“Rollover”) in Shale Gases Produced from the Mississippian Barnett and Fayetteville Formations. *Marine and Petroleum Geology*, 31(1): 43—52. doi: 10.1016/j.marpetgeo.2011.06.009
- ### 附中文参考文献
- 曹春辉, 张铭杰, 汤庆艳, 等, 2015. 四川盆地志留系龙马溪组页岩气气体地球化学特征及意义. *天然气地球科学*, 26(8): 1604—1612.
- 戴金星, 1993. 天然气碳氢同位素特征和各类天然气鉴别. *天然气地球科学*, 4(2—3): 1—40.
- 邓宾, 刘树根, 刘顺, 等, 2009. 四川盆地地表剥蚀量恢复及其意义. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 36(6): 675—686.
- 高振中, 何幼斌, 李罗照, 等, 2008. 中国南方上奥陶统五峰组观音桥段成因讨论: 是“浅水介壳相”, 还是深水异地沉积? *古地学期刊*, 10(5): 487—494.
- 郭彤楼, 张汉荣, 2014. 四川盆地焦石坝页岩气田形成与富集高产模式. *石油勘探与开发*, 41(1): 28—36.
- 郭旭升, 胡东风, 李宇平, 等, 2016. 海相和湖相页岩气富集机理分析与思考: 以四川盆地龙马溪组 and 自流井组大安寨段为例. *地质前缘*, 23(2): 18—28.
- 郭小文, 刘可禹, 宋岩, 等, 2016. 库车前陆盆地大北地区砂岩储层致密化与油气充注的关系. *地球科学*, 41(3): 394—402.
- 郝石生, 黄志龙, 高耀斌, 1991. 轻烃扩散系数的研究及天然气运聚动平衡原理. *石油学报*, 12(3): 17—24.
- 贺训云, 姚根顺, 蔡春芳, 等, 2012. 黔南坳陷下寒武统烃源岩地球化学特征及成因. *沉积学报*, 30(4): 761—769.
- 胡光灿, 谢姚祥, 1997. 中国四川东部高陡构造石炭系气田. 北京: 石油工业出版社, 186.
- 姜呈馥, 王香增, 张丽霞, 等, 2013. 鄂尔多斯盆地东南部延长组长7段陆相页岩气地质特征及勘探潜力评价. *中国地质*, 40(6): 1880—1888.
- 李平平, 郭旭升, 郝芳, 等, 2016. 四川盆地元坝气田长兴组古油藏的定量恢复及油源分析. *地球科学*, 41(3): 452—462.
- 梁狄刚, 郭彤楼, 陈建平, 等, 2009. 中国南方海相生烃成藏研究的若干新进展(二)南方四套区域性海相烃源岩的地球化学特征. *海相油气地质*, 14(1): 1—15.
- 马永生, 蔡勋育, 赵培荣, 等, 2010. 四川盆地大中型天然气田分布特征与勘探方向. *石油学报*, 31(3): 347—354.
- 梅廉夫, 刘昭茜, 汤济广, 等, 2010. 湘鄂西—川东中生代陆内递进扩展变形: 来自裂变径迹和平衡剖面的证据. *地球科学*, 35(2): 161—174.
- 王秋玲, 2012. 塔里木盆地寒武系高一过成熟度烃源岩的碳同位素特征研究(硕士学位论文). 北京: 中国科学院.
- 徐永昌, 1994. 天然气成因理论及应用. 北京: 科学出版社, 414.
- 赵文智, 李建忠, 杨涛, 等, 2016. 中国南方海相页岩气成藏差异性比较与意义. *石油勘探与开发*, 43(4): 1—12.
- 朱光有, 张水昌, 梁英波, 等, 2006. 四川盆地天然气特征及气源. *地质前缘*, 13(2): 234—248.
- 邹才能, 朱如凯, 白斌, 等, 2011. 中国油气储层中纳米孔首次发现及其科学价值. *岩石学报*, 27(6): 1857—1864.