

烷烃碳同位素对页岩含气性的指示意义 ——以四川盆地及周缘龙马溪组为例

廖芸^{1,2}, 郭艳琴^{1,2}, 陈志鹏^{1,2}, 王芳³, 王高成⁴, 邹辰⁴, 马瑶^{1,2}

1 西安石油大学地球科学与工程学院; 2 陕西省油气成藏地质学重点实验室;

3 中国石油长庆油田勘探开发研究院; 4 中国石油浙江油田公司

摘要 以四川盆地及周缘龙马溪组为例,分析了烷烃碳同位素平面分布特征以及倒转情况,定量研究了烷烃碳同位素值与热演化程度、埋藏深度及含气量之间的关系,并探讨了造成不同区块烷烃碳同位素倒转程度差异的主要原因。结果表明:①龙马溪组页岩气组分具有典型的干气特征:CH₄含量介于95.32%~99.59%,平均为98.44%;C₂H₆含量较少,介于0.09%~0.74%,平均为0.52%;C₃H₈含量普遍很低。②烷烃碳同位素表现为自盆地边缘向盆地中心逐渐变轻的特征, $\delta^{13}\text{C}_1$ 值介于-36.9‰~-26.7‰,平均为-30.27‰; $\delta^{13}\text{C}_2$ 值介于-42.8‰~-31‰,平均为-34.9‰; $\delta^{13}\text{C}_3$ 值介于-50.5‰~-33.1‰,平均为-37.28‰。③整体上,四川盆地及周缘龙马溪组页岩气烷烃碳同位素具有完全倒转($\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$)的特征,页岩气成藏过程中干酪根裂解气与滞留烃裂解气的混合可能是导致其烷烃碳同位素发生倒转的主要原因。④同位素定量分馏模型显示滞留烃裂解气在页岩气中的占比多大于60%,指示两种裂解气混合比不同是造成烷烃碳同位素倒转程度差异的主要原因;整体上,随滞留烃裂解气含量的增多, $\delta^{13}\text{C}_2$ 值减小,烷烃碳同位素倒转程度增大,页岩的含气量也逐渐增加。

关键词 碳同位素倒转;滞留烃裂解;页岩含气量;龙马溪组;四川盆地

中图分类号:TE132.2

文献标识码:A

0 前言

我国页岩气资源丰富,2020年页岩气产量已超过200×10⁸ m³,已在四川盆地及周缘建成长宁、焦石坝、昭通等数十亿方级的页岩气田^[1]。由于中国页岩气的成藏机理复杂,而且平面上的富集程度差异较大、非均质性较强,因此页岩气“甜点区”的预测就显得尤为重要。国内学者就页岩气地质条件与选区评价开展了广泛研究,研究的重点主要集中在热演化程度、有机质丰度、含气性等关键地质因素方面,并取得了丰富的研究成果^[2]。

天然气地球化学性质是研究天然气生成、运移、成藏过程的关键参数,对天然气成因类型的判别、热演化程度的确定以及气源对比等具有重要意义。烷烃气的碳同位素组成及其变化可以用来追

溯天然气来源及演化规律,在判断天然气成因类型、指示热演化程度以及烃源岩性质等方面已获得广泛应用^[3]。有机烷烃气中碳同位素组成通常表现为正序($\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3$),当烷烃碳同位素组成未按正序排列时,称之为烷烃碳同位素序列倒转。戴金星等^[4]对烷烃碳同位素序列倒转的成因总结了以下4点:有机烷烃气和无机烷烃气相混合;煤成气和油型气相混合;干酪根类型相同但不同源的气或同源但不同热演化程度的气相混合;某一或某些烷烃气组分被细菌氧化。

不同于常规天然气具有从烃源岩中排出及二次运移的过程,页岩气具有源储一体的特征,具有独特的地球化学性质^[5]。国外学者发现在北美高成熟度页岩气田中普遍存在烷烃碳同位素倒转的现象,如美国的Barnett、Woodford、Haynesville和Fay-

收稿日期:2021-03-17;改回日期:2021-06-10

本文受国家自然科学基金“热水沉积过程中热流体演化对有机质富集的控制作用”(编号:42102177)、陕西省自然科学基金“咸化湖盆中不同性质热流体作用下有机质差异富集的成因机理”(编号:2021JQ-592)、陕西省教育厅专项科研计划“热年代学约束下哈日凹陷中生代构造热演化研究”(编号:21JK0840)、西安石油大学研究生创新与实践能力的培养项目“烷烃碳同位素在页岩气勘探中的指示意义”(编号:YCS21112042)共同资助

第一作者:廖芸,硕士研究生,主要从事沉积学及油气地质方面的研究。通信地址:710065 陕西省西安市雁塔区电子二路东段18号;E-mail: liaoyun553@163.com

通信作者:陈志鹏,博士,讲师,主要从事沉积盆地构造热演化与油气成藏评价研究。通信地址:710065 陕西省西安市雁塔区电子二路东段18号;E-mail: chenzipeng305@163.com

etteville等气田^[3,6-8],而且这一现象通常伴随着页岩气高产,指示页岩气的富集。国内众多学者围绕四川盆地南部和威远、焦石坝等区块的页岩气烷烃碳同位素特征开展了大量研究^[9-13],发现龙马溪组高成熟度页岩生成的页岩气也存在烷烃碳同位素倒转现象,并且烷烃碳同位素倒转与页岩气高产存在一定的联系。但是,对四川盆地及周缘龙马溪组页岩气烷烃碳同位素的分布特征尚缺乏整体认识,有关烷烃碳同位素组成与含气量之间定量关系的研究较少。

本文以威远、焦石坝、彭水、富顺、长宁、昭通、巫溪、丁山等8个区块为研究对象,分析了四川盆地及周缘龙马溪组页岩气中烷烃碳同位素分布特征及其与页岩含气量、镜质组反射率以及埋藏深度的相关关系,讨论了不同区块页岩气中滞留烃裂解气和干酪根裂解气的贡献程度差异,揭示了烷烃碳同位素在页岩气勘探中的指示意义。

1 地质概况

上扬子区下志留统龙马溪组暗色页岩主要为深海陆棚相沉积,沉积中心位于泸州—宜宾一带,具有向盆地边缘逐渐变薄的趋势^[14-15],沉积厚度为20~260 m。受加里东运动抬升作用,乐山—龙女寺古隆起(川中古隆起)、黔中古隆起龙马溪组缺失(图1)。龙马溪组现今埋深表现为东北部较深(>3 700 m),西南部相对较浅的特征。四川盆地及周缘的页岩气区块中,除丁山、富顺区块龙马溪组埋深>4 000 m外,其他区块主要介于1 500~3 600 m。

龙马溪组暗色页岩的TOC高,介于0.35%~18.4%,平均为2.52%。平面上,TOC从龙马溪组沉积中心向川中古隆起和黔中古隆起方向逐渐降低;纵向上,TOC整体具有自下而上逐渐降低的特征,TOC>2%的优质页岩主要分布在龙马溪组底部,厚度介于20~70 m,为页岩气开发的主力层位^[15-17]。页岩的有机质类型主要为I型(腐泥型)和II₁型(腐泥-腐殖型)。页岩的有机质成熟度非常高, R_o 介于1.8%~3.6%,处于高一过成熟阶段^[15,18-19],平面上 R_o 整体呈现自川中古隆起向东逐渐增大的趋势(图1)。

目前,已在威远、长宁、昭通、巫溪、彭水、焦石坝、富顺和丁山等区块(图1)获得良好的页岩气勘探成果。龙马溪组页岩含气量整体介于2.1~6.0 m³/t,大部分地区含气量大于3.0 m³/t。试气成果显示获得高产工业气流的页岩气井,其页岩含气量普遍高于2.0 m³/t,这与北美页岩气的勘探经验较为一致^[20]。



图1 四川盆地及周缘龙马溪组页岩气区块及页岩 R_o 分布图(据文献[13],有修改)

Fig. 1 Distribution of shale gas block and R_o of Longmaxi Formation in Sichuan Basin and its surrounding areas (cited from reference [13], modified)

2 龙马溪组页岩气地球化学特征

2.1 烃类化学组分

四川盆地及周缘龙马溪组页岩气组分中CH₄含量达到95.32%~99.59%,平均为98.44%。彭水区块CH₄含量最高,介于98.46%~98.77%,平均为98.62%;C₂H₆含量较少,介于0.09%~0.74%,平均为0.52%。焦石坝区块C₂H₆含量最高,介于0.57%~0.74%,平均为0.67%。页岩气组分中C₃H₈含量普遍很低,介于0~0.1%,平均为0.02%。整体上,龙马溪组页岩气以CH₄为主,重烃含量很低,其湿度较小,为0.3~0.6^[15],表现为典型的干气特征。

2.2 烷烃碳同位素组成

四川盆地及其周缘龙马溪组页岩气 $\delta^{13}C_1$ 值介于-36.9‰~-26.7‰,平均为-30.27‰; $\delta^{13}C_2$ 值介于-42.8‰~-31‰,平均为-34.9‰; $\delta^{13}C_3$ 值介于-50.5‰~-33.1‰,平均为-37.28‰。盆地南缘长宁、昭通区块和东北部巫溪区块的烷烃碳同位素值最高,其次是川东南的焦石坝、彭水和丁山区块,威远区块更低。整体上,页岩气烷烃碳同位素呈现自盆地边缘向中心逐渐变轻的趋势(图2)。

通常认为有机成因气的 $\delta^{13}C_1$ 值<-25‰,而无机成因气的 $\delta^{13}C_1$ 值>=-25‰^[21]。研究区龙马溪组页岩气的 $\delta^{13}C_1$ 值均小于-25‰,表现为有机成因气特征。众多学者将 $\delta^{13}C_2$ 、 $\delta^{13}C_3$ 作为判别煤成气和油型气的重要

依据：油型气 $\delta^{13}\text{C}_2$ 值 $< -29\text{‰}$, $\delta^{13}\text{C}_3$ 值 $< -25\text{‰}$; 煤成气 $\delta^{13}\text{C}_2$ 值 $> -28\text{‰}$, $\delta^{13}\text{C}_3$ 值 $> -25.5\text{‰}$ 。研究区龙马溪组页岩气 $\delta^{13}\text{C}_2$ 值 $< -29\text{‰}$, 且 $\delta^{13}\text{C}_3$ 值 $< -25\text{‰}$, 显示为油型气特征^[5,22](图3)。

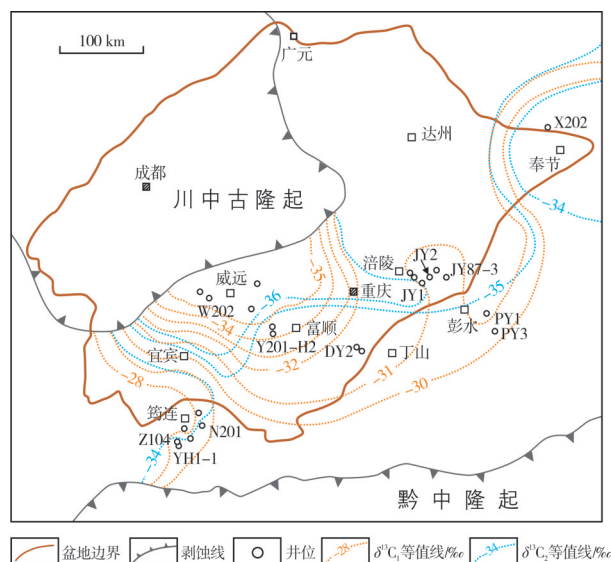


图2 四川盆地及周缘龙马溪组页岩气烷烃碳同位素值平面分布特征

Fig. 2 Plane distribution characteristics of alkane carbon isotope of shale gas of Longmaxi Formation in Sichuan Basin and its surrounding areas

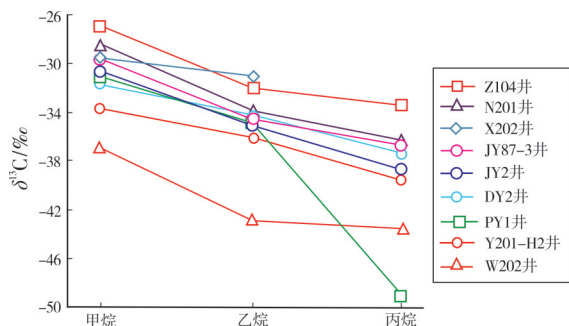


图3 四川盆地及周缘龙马溪组页岩气烷烃碳同位素倒转特征

Fig. 3 Characteristics of alkane carbon isotope reserale of shale gas of Longmaxi Formation in Sichuan Basin and its surrounding areas

从研究区各区块重点井的统计数据看,龙马溪组页岩气烷烃碳同位素总体呈完全倒转($\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$)的特征(图3)。

3 讨论

3.1 甲烷碳同位素与 R_o 的关系

甲烷碳同位素主要受生烃母质和热演化程度的影响,常规天然气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 随 R_o 增大而增加,因此利用甲烷碳同位素可以判断气源岩性质及成熟度^[23]。众多学者依据国内不同地区不同母质类型的天然气提

出了 $\delta^{13}\text{C}_1$ 与 R_o 的回归方程,并在此基础上建立了我国 I 型、II 型、III 型端元天然气的地球化学模型^[23-24]。

将龙马溪组页岩气甲烷碳同位素值投到上述地球化学模型中(图4)可见,四川盆地及周缘龙马溪组页岩气母质类型显示为 I 型和 II 型,这与龙马溪组页岩实测的有机质类型基本一致。同时,页岩气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 和 R_o 之间具有良好的正相关关系,表现为 $\delta^{13}\text{C}_1$ 随 R_o 的增加逐渐增大。这表明龙马溪组页岩气中的甲烷碳同位素特征与常规天然气类似,能较好地反映生烃母质的特征和热演化程度。

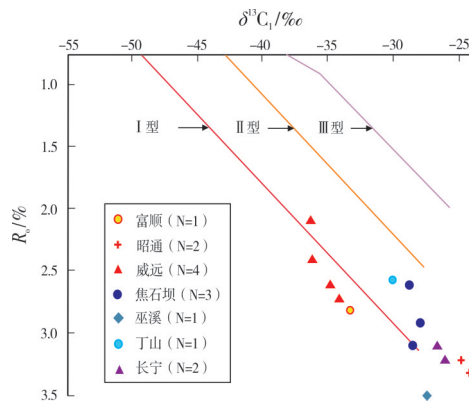


图4 四川盆地及周缘龙马溪组页岩气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 与 R_o 交会关系图(地球化学模型据文献[24-25])

Fig. 4 Crossplot of $\delta^{13}\text{C}_1$ of shale gas and R_o of Longmaxi Formation in Sichuan Basin and its surrounding areas (geochemical model from reference [24-25])

3.2 烷烃碳同位素与埋藏深度的关系

四川盆地及周缘龙马溪组页岩气烷烃碳同位素值与深度无明显相关性(图5)。

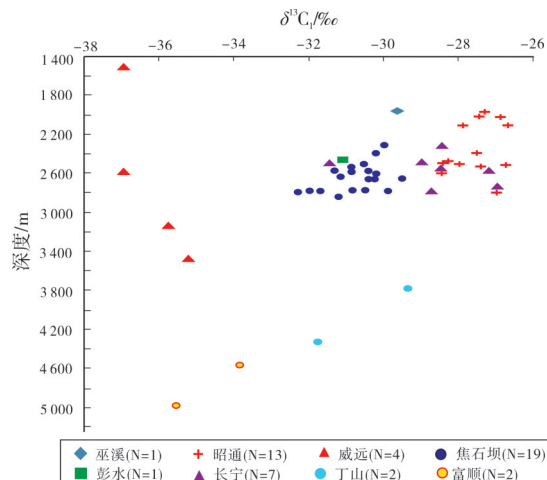


图5 四川盆地及周缘龙马溪组页岩气烷烃碳同位素特征与埋藏深度的关系

Fig. 5 Crossplots of alkane carbon isotope of shale gas and burial depth of Longmaxi Formation in Sichuan Basin and its surrounding areas

研究区龙马溪组页岩经历了早期深埋藏、后期强隆升的构造演化过程^[14]。受燕山运动和喜马拉雅运动的影响,威远区块经历了三叠纪到白垩纪早期的强烈沉降作用和晚白垩世剧烈的抬升作用,位于盆地边缘的巫溪区块也经历了强烈的隆升过程,丁山区块的构造活动则主要受齐岳山断裂带控制^[14],这反映出多阶段隆升作用及地表差异性剥蚀致使龙马溪组页岩的现今埋深并不能代表页岩的热演化程度。

3.3 甲烷、乙烷碳同位素与含气量的关系

四川盆地及周缘龙马溪组页岩含气量与 $\delta^{13}\text{C}_1$ 之间无明显相关性(图6a);除威远区块外,富顺、焦石坝、长宁、昭通、巫溪等区块的页岩含气量均具有随 $\delta^{13}\text{C}_2$ 变小而逐渐增加的趋势(图6b)。这可能与页岩气中甲烷、乙烷的来源组成及 $\delta^{13}\text{C}_1$ 、 $\delta^{13}\text{C}_2$ 的不

同分馏机理有关。

前人将整个有机质生气过程根据热演化程度划分为2个阶段: $R_o \leq 1.6\%$ 时,主要为干酪根裂解生气; $R_o > 1.6\%$ 时,干酪根裂解生气能力逐渐降低,而滞留烃裂解气为主要气源供给,并持续到 R_o 达4.0%时^[26]。随有机质热演化程度的增加,滞留烃裂解气贡献程度加大,页岩气中烷烃碳同位素组成会发生相应的变化^[6,8,11,27]。实验证明,滞留烃裂解气在 $R_o=2.43\%$ 时,干燥系数仅为0.57,意味着此时重烃在裂解气中的占比可达43%^[28]。相较于干酪根裂解气而言,滞留烃裂解气湿度更大,乙烷含量更高,且烷烃碳同位素组成更偏负。当滞留烃裂解生成的烷烃气与前期干酪根裂解气混合后,其中的乙烷主要来自滞留烃裂解气;随滞留烃裂解气贡献程度增大,乙烷碳同位素逐渐变轻,出现碳同位素倒转现象。

夏新宇等^[8]总结了混合成因下烷烃碳同位素发

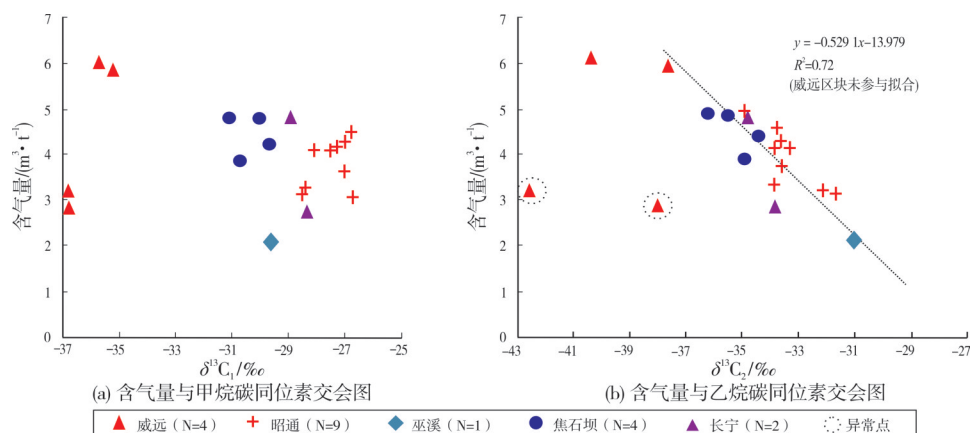


图6 四川盆地及周缘龙马溪组页岩气烷烃碳同位素组成与含气量的关系

Fig. 6 Crossplots of alkane carbon isotope composition of shale gas and gas content of Longmaxi Formation in Sichuan Basin and its surrounding areas

生倒转的成因模式,建立了干酪根裂解气和滞留烃裂解气的混合公式,并应用Fort worth盆地和Appalachian盆地等表现为烷烃气碳同位素倒转的样品对该公式进行验证。结果表明,当 $R_o > 1.5\%$ 时, $\delta^{13}\text{C}_1$ 和 $\delta^{13}\text{C}_2$ 的曲线都由干酪根裂解气曲线向滞留烃裂解气曲线转变,证实了滞留烃裂解对含气量的贡献。目前四川盆地已开发的页岩气田均表现为异常高压,地层压力系数多大于1.5,这与龙马溪组页岩中滞留烃裂解密切相关^[29-31]。

威远区块龙马溪组页岩气的乙烷碳同位素值与含气量无明显相关性(图6b)。这可能是因为威远区块龙马溪组后期经历了强烈的构造作用,使得页岩气藏的封闭条件遭到破坏。

3.4 烷烃碳同位素倒转程度与含气量的关系

把烷烃碳同位素倒转程度定义为 $\delta^{13}\text{C}_1 - \delta^{13}\text{C}_2$ 来定量表达,含气量与 $\delta^{13}\text{C}_1 - \delta^{13}\text{C}_2$ 之间存在良好的正相关性(图7),即烷烃碳同位素倒转程度越大,页岩含气量越高(威远区块有的样品例外)。前人在对Barnett和Fayetteville等页岩区块的研究中发现页岩气烷烃碳同位素的倒转程度与页岩含气量具有一定的相关性^[3,7]。

有研究认为页岩气烷烃碳同位素倒转与页岩热演化程度有密不可分的联系^[7,32-33]。如前文所述,随着滞留烃裂解气贡献程度的增大,乙烷碳同位素值逐渐减小,而甲烷碳同位素值不断增大,烷烃碳

同位素发生倒转。因此,烷烃碳同位素倒转程度可以反映滞留烃的裂解程度。同时,页岩气烷烃碳同位素的倒转现象也指示气藏处于一个封闭体系,良好的封闭性更有利于气体的聚集和保存。

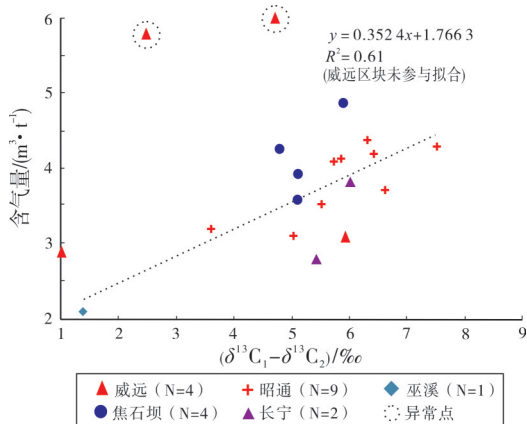


图7 四川盆地及周缘龙马溪组页岩气碳同位素倒转程度与页岩含气量的关系

Fig. 7 Crossplot of $\delta^{13}C_1-\delta^{13}C_2$ of shale gas and gas content of Longmaxi Formation in Sichuan Basin and its surrounding areas

研究区龙马溪组页岩含气量与 $\delta^{13}C_2$ 的相关性比其与 $\delta^{13}C_1-\delta^{13}C_2$ 的相关性更好,前者的 $R^2=0.72$ (图6b),后者的 $R^2=0.61$ (图7)。这主要是因为页岩气烷烃碳同位素的倒转程度,除了受滞留烃裂解的影响外,还存在扩散分馏等后期演化的影响^[12]。由于吸附能力的差异这些因素对 $\delta^{13}C_1$ 值影响较大,而对 $\delta^{13}C_2$ 值影响小^[6]。四川盆地构造活动强烈,普遍发育断裂带,大部分页岩气区块都经历了多期次改造,地层抬升过程中地温和压力的变化会使页岩气经历解吸和散失的过程,进而导致页岩气烷烃碳同位素倒转程度与含气量之间的相关性变差。

3.5 页岩气中滞留烃裂解气的贡献程度

在干酪根裂解过程中,甲烷含量/乙烷含量(记为 C_1/C_2)的值变化范围较大,而乙烷含量/丙烷含量(记为 C_2/C_3)的值几乎没有变化。在滞留烃裂解条件下, C_1/C_2 值和 C_2/C_3 值的变化趋势则与干酪根裂解条件下的表现相反^[34]。因此,可依据 $\ln(C_1/C_2)$ 和 $\ln(C_2/C_3)$ 的变化幅度来判断页岩气成因,分析干酪根裂解气、滞留烃裂解气的贡献程度。从四川盆地及周缘龙马溪组页岩气的 $\ln(C_1/C_2)$ 与 $\ln(C_2/C_3)$ 关系(图8)可以看出,整体上 $\ln(C_1/C_2)$ 集中在4.94~6.21之间,变化幅度小,而 $\ln(C_2/C_3)$ 分布在1.39~4.26之间,变化幅度大,这表明龙马溪组页岩气更多是来自滞留烃裂解,后期的滞留烃裂解供气占主要地位。

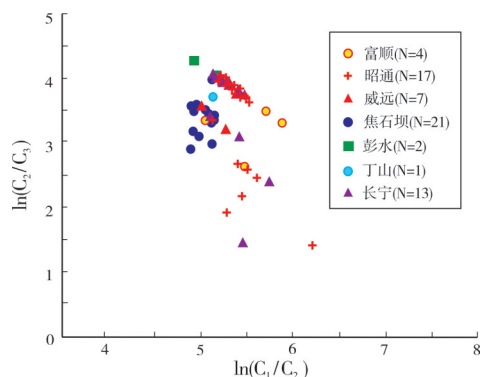


图8 四川盆地及周缘龙马溪组页岩气 $\ln(C_1/C_2)$ 与 $\ln(C_2/C_3)$ 交会图(据文献[34])

Fig. 8 Crossplot of $\ln(C_1/C_2)$ and $\ln(C_2/C_3)$ of shale gas of Longmaxi Formation in Sichuan Basin and its surrounding areas (cited from reference [34])

针对干酪根裂解生气和滞留烃裂解生气过程,前人通过大量的研究建立了烷烃气体碳、氢同位素分馏的数学模型。赵文智等^[35]根据生气动力学实验得出,在 $R_0>1.6\%$ 的高一过成熟阶段,干酪根裂解气和滞留烃裂解气的贡献比例大致为1:2。赵文智等^[36]通过GOR-Isotopes软件建立了一个可靠的烷烃碳同位素分馏定量模型,该模型同时考虑了温度和生烃母质组成对反应动力学的影响,可以用来定量表征页岩气中低成熟度干酪根裂解气与不同成熟度下滞留烃裂解气的占比情况。姜振学等^[26]建立了中国南方海相页岩生气演化模式,指出在整个生烃过程中滞留烃裂解气的贡献可高达75%。

本文采用赵文智等^[36]提出的烷烃碳同位素分馏定量模型对四川盆地及周缘8个页岩气区块中滞留烃裂解气和干酪根裂解气的贡献程度进行估算(图9)。将龙马溪组页岩气样品的甲烷和乙烷碳同位素组成值投到该模型中,显示判定的 R_0 与实测相符,表明研究区样品适用于该模型。如图9所示,主要页岩气区块(威远区块除外)的滞留烃裂解气贡献比都大于60%,其中长宁、昭通区块滞留烃裂解气占比大于90%。这表明在高温演化条件下,龙马溪组页岩气主要来源于滞留烃裂解,并有一定量的干酪根裂解气贡献,这与前人的研究结果一致。

综上所述,乙烷碳同位素组成、烷烃碳同位素倒转程度与含气量之间的相关性可以为寻找四川盆地及周缘龙马溪组页岩气有利勘探区提供一个很好的思路。从已有的页岩气勘探成果来看,页岩气中滞留烃裂解气贡献程度较高,烷烃碳同位素倒转程度较大的长宁、昭通区块,以及乙烷碳同位素值相对较低的焦石坝区块都具有良好的勘探前景。

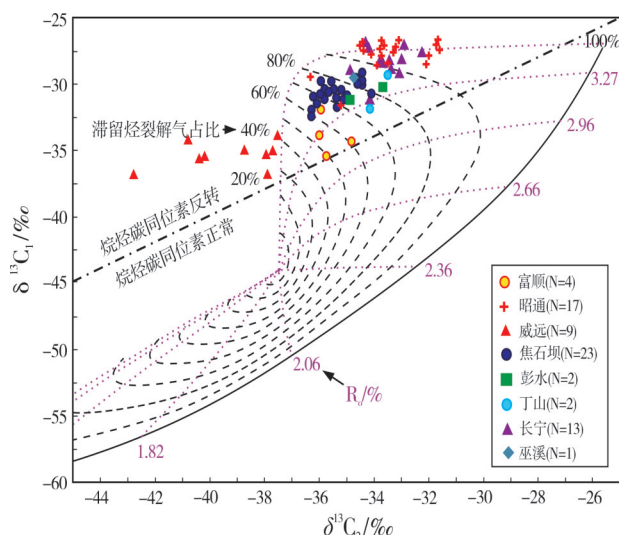


图9 四川盆地及周缘龙马溪组页岩气中滞留烃裂解气贡献比例(模型据文献[36],有修改)

Fig. 9 Contribution ratio of residual hydrocarbon cracked gas in shale gas of Longmaxi Formation in Sichuan Basin and its surrounding areas (model from reference [36], modified)

4 结论

(1)四川盆地及周缘龙马溪组页岩气的甲烷碳同位素可较好地反映页岩所处的热演化阶段, $\delta^{13}C_1$ 随 R_o 的增加逐渐增大。

(2)龙马溪组高成熟度页岩气烷烃碳同位素序列普遍出现倒转现象。滞留烃裂解气与干酪根裂解气的混合是造成烷烃碳同位素倒转的主要原因。烷烃碳同位素倒转程度($\delta^{13}C_1 - \delta^{13}C_2$)、 $\delta^{13}C_2$ 与页岩含气量之间具有良好的相关性,页岩气烷烃碳同位素倒转程度越大、乙烷碳同位素越轻,页岩含气量越大。

(3)烷烃碳同位素分馏定量模型表明,龙马溪组页岩气主要来源于滞留烃裂解气,不同区块的页岩气中滞留烃裂解气和干酪根裂解气的贡献程度有较大差异。

(4)应用 $\delta^{13}C_1 - \delta^{13}C_2$ 优选页岩气“甜点区”时,还应考虑后期构造演化阶段烷烃碳同位素的次生改造作用,特别是保存条件变差时页岩气逸散造成的烷烃碳同位素分馏。

参考文献

- [1] 邹才能,赵群,丛连铸,等.中国页岩气开发进展、潜力及前景[J].天然气工业,2021,41(1):1-14.
- [2] 蒋裕强,董大忠,漆麟,等.页岩气储层的基本特征及其评价[J].天然气工业,2010,30(10):7-12,113-114.
- [3] ZUMBERGE J, FERWORN K, CURTIS J B. Gas character anomalies found in highly productive shale gas wells[J]. Geochimica et cosmochimica acta (supplement), 2009, 73(13): A1539.

- [4] 戴金星,夏新宇,秦胜飞,等.中国有机烷烃气碳同位素系列倒转的成因[J].石油与天然气地质,2003,(1):1-6,11.
- [5] 吴伟,房忱琛,董大忠,等.页岩气地球化学异常与气源识别[J].石油学报,2015,36(11):1332-1340,1366.
- [6] TILLEY B, MUEHLENBACHS K. Isotope reversals and universal stages and trends of gas maturation in sealed, self-contained petroleum systems [J]. Chemical geology, 2013, 339: 194-204.
- [7] ZUMBERGE J, FERWORN K, BROWN S. Isotopic reversal ('rollover') in shale gases produced from the Mississippian Barnett and Fayetteville formations [J]. Marine and petroleum geology, 2012, 31(1): 43-52.
- [8] XIA Xinyu, CHEN James, Braun R, et al. Isotopic reversals with respect to maturity trends due to mixing of primary and secondary products in source rocks [J]. Chemical Geology, 2013, 339: 205-212.
- [9] 高波.四川盆地龙马溪组页岩气地球化学特征及其地质意义[J].天然气地球科学,2015,26(6):1173-1182.
- [10] 曹春辉,张铭杰,汤庆艳,等.四川盆地志留系龙马溪组页岩气地球化学特征及意义[J].天然气地球科学,2015,26(8):1604-1612.
- [11] QIN Hua, FAN Xiaojun, LIU Ming, et al. Carbon isotope reversal of desorbed gas in Longmaxi shale of Jiaoshiba area, Sichuan Basin [J]. Petroleum research, 2017, 2(2): 169-177.
- [12] 高玉巧,高和群,何希鹏,等.四川盆地东南部页岩气同位素分馏特征及对产能的指示意义[J].石油实验地质,2019,41(6):865-870.
- [13] CHEN Zhipeng, CHEN Lei, WANG Gaocheng, et al. Applying isotopic geochemical proxy for gas content prediction of Longmaxi shale in the Sichuan Basin, China [J]. Marine and petroleum geology, 2020, 116(C8): 104329.
- [14] 刘树根,邓宾,钟勇,等.四川盆地及周缘下古生界页岩气深埋藏-强改造独特地质作用[J].地学前缘,2016,23(1): 11-28.
- [15] DAI Jinxing, ZOU Caineng, LIAO Shimeng, et al. Geochemistry of the extremely high thermal maturity Longmaxi shale gas, southern Sichuan Basin [J]. Organic geochemistry, 2014, 74: 3-12.
- [16] 聂海宽,张金川,包书景,等.四川盆地及其周缘上奥陶统一志留统页岩气聚集条件[J].石油与天然气地质,2012,33(3):335-345.
- [17] LI Yizhen, WANG Xingzhi, WU Bin, et al. Sedimentary facies of marine shale gas formations in Southern China: the Lower Silurian Longmaxi Formation in the Southern Sichuan Basin [J]. Journal of earth science, 2016, 27(5): 807-822.
- [18] 黄金亮,邹才能,李建忠,等.川南志留系龙马溪组页岩气形成条件与有利区分析[J].煤炭学报,2012,37(5): 782-787.
- [19] DAI Jinxing, ZOU Caineng, DONG Dazhong, et al. Geochemical characteristics of marine and terrestrial shale gas in China [J]. Marine and Petroleum Geology, 2016, 76: 444-463.
- [20] 梁兴,张廷山,舒红林,等.滇黔北昭通示范区龙马溪组页岩气资源潜力评价[J].中国地质,2020,47(1):72-87.
- [21] JENDEN P D, HILTON D R, KAPLAN I R, et al. Abiogenic hydrocarbons and mantle helium in oil and gas fields [G]// HOWELL D G. The future of energy gases. United States

- Geological Survey, Professional Paper, 1993, 1570: 31–56
- [22] 孙晓, 王杰, 陶成, 等. 鄂尔多斯盆地大牛地地下古生界天然气地球化学特征及其来源综合判识[J]. 石油实验地质, 2021, 43(2): 307–314.
- [23] 戴金星. 天然气中烷烃气碳同位素研究的意义[J]. 天然气工业, 2011, 31(12): 1–6, 123.
- [24] 刘文汇, 徐永昌. 煤型气碳同位素演化二阶段分馏模式及机理[J]. 地球化学, 1999(4): 359–366.
- [25] 赵文智, 汪泽成, 王红军, 等. 中国中、低丰度大油气田基本特征及形成条件[J]. 石油勘探与开发, 2008, 35(6): 641–650.
- [26] 姜振学, 宋岩, 唐相路, 等. 中国南海相页岩气差异富集的控制因素[J]. 石油勘探与开发, 2020, 47(3): 617–628.
- [27] HAO Fang, ZOU Huayao. Cause of shale gas geochemical anomalies and mechanisms for gas enrichment and depletion in high-maturity shales [J]. Marine and petroleum geology, 2013, 44: 1–12.
- [28] JIN Yongbin, WILKINS R T W, TANG Yongchun. A kinetic model of stable carbon isotope ratios in gaseous hydrocarbons generated from thermal cracking of n-tetracosane and its application to the Tarim Basin [J]. Journal of petroleum science and engineering, 2009, 70(1): 44–51.
- [29] 赵文智, 李建忠, 杨涛, 等. 中国南海相页岩气成藏差异性比较与意义[J]. 石油勘探与开发, 2016, 43(4): 499–510.
- [30] 郭彤楼, 刘若冰. 复杂构造区高演化程度海相页岩气勘探突破的启示: 以四川盆地东部盆缘JY1井为例[J]. 天然气地球科学, 2013, 24(4): 643–651.
- [31] 伍坤宇, 张廷山, 杨洋, 等. 昭通示范区黄金坝气田五峰—龙马溪组页岩气储层地质特征[J]. 中国地质, 2016, 43(1): 275–287.
- [32] NI Yunyan, GAO Jinliang, CHEN Jianping, et al. Gas generation and its isotope composition during coal pyrolysis: potential mechanism of isotope rollover [J]. Fuel, 2018, 231: 387–395.
- [33] LIU Yang, TANG Xuan, ZHANG Jinchuan, et al. Geochemical characteristics of the extremely high thermal maturity transitional shale gas in the Southern North China Basin (SNCB) and its differences with marine shale gas [J]. International journal of coal geology, 2018, 194: 33–44.
- [34] PRINZHOFER A A, HUC A Y. Genetic and post-genetic molecular and isotopic fractionations in natural gases [J]. Chemical geology, 1995, 126(3): 281–290.
- [35] 赵文智, 王兆云, 张水昌, 等. 有机质“接力成气”模式的提出及其在勘探中的意义[J]. 石油勘探与开发, 2005, 32(2): 1–7.
- [36] ZHAO Wenzhi, ZHANG Shuichang, HE Kun, et al. Origin of conventional and shale gas in Sinian – lower Paleozoic strata in the Sichuan Basin: relayed gas generation from liquid hydrocarbon cracking [J]. AAPG bulletin, 2019, 103(6): 1265–1296.

编辑: 董 庸

Indicative significance of alkane carbon isotope to shale gas content: taking Longmaxi Formation in Sichuan Basin and its surrounding areas as example

LIAO Yun, GUO Yanqin, CHEN Zhipeng, WANG Fang, WANG Gaocheng, ZOU Chen, MA Yao

Abstract: Taking Longmaxi Formation in Sichuan Basin and its surrounding areas as an example, this paper analyzes the plane distribution characteristics and reversal of alkane carbon isotopes, quantitatively studies the relationship between alkane carbon isotope value and thermal evolution degree, burial depth and gas content, and also discusses the main reasons for the difference of alkane carbon isotope reversal degree in different blocks. The results show that: (1) Longmaxi shale gas has typical dry gas characteristics: the content of CH_4 ranges from 95.32% to 99.59%, with an average of 98.44%; the content of C_2H_6 is relatively low, ranging from 0.09% to 0.74%, with an average of 0.52%; the content of C_3H_8 is generally very low. (2) The carbon isotopes of alkanes gradually lighten from the edge to the center of the basin, with $\delta^{13}\text{C}_1$ value ranging from -36.9‰ to -26.7‰ with an average of -30.27‰ , $\delta^{13}\text{C}_2$ value ranging from -42.8‰ to -31‰ with an average of -34.9‰ , and $\delta^{13}\text{C}_3$ value ranging from -50.5‰ to -33.1‰ with an average of -37.28‰ . (3) The Longmaxi shale gas is characterized by complete reversal of alkane carbon isotopes ($\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$), which is mainly caused by the mixing of kerogen pyrolysis gas and residue hydrocarbon pyrolysis gas. (4) The isotope quantitative fractionation model shows that the proportion of residue hydrocarbon pyrolysis gas in shale gas is more than 60% in most blocks. It indicates that the difference of mixing ratio of two kinds gas is the main reason for the difference of alkane carbon isotope reversal degree. With the increase of content of residue hydrocarbon pyrolysis gas, the $\delta^{13}\text{C}_2$ value decreases, the alkane carbon isotope reversal degree increases, and the gas content of shale increases gradually.

Key words: carbon isotope reversal; shale gas content; residual hydrocarbon pyrolysis; Longmaxi Formation; Sichuan Basin

LIAO Yun, First author: Master degree candidate, mainly engaged in sedimentology and petroleum geology. Add: Yanta Campus of Xi'an Shiyou University, Xi'an, Shaanxi 710065, China

CHEN Zhipeng, Corresponding author: PhD, mainly engaged in research of tectono-thermal evolution and oil and gas accumulation of sedimentary basins. Add: Yanta Campus of Xi'an Shiyou University, Xi'an, Shaanxi 710065, China

