

中国南方海相页岩气中氮气成因及其指示意义

苏越¹,王伟明^{1,2},李吉君¹,龚大建³,舒芳³

[1. 中国石油大学(华东)地球科学与技术学院,山东 青岛 266580; 2. 山东省沉积成矿作用与沉积矿产重点实验室,山东 青岛 266590; 3. 中国国储能源化工集团股份有限公司,北京 100107]

摘要:中国南方海相页岩气资源丰富,部分页岩气气体组分中氮气(N_2)含量所占比例较大。依据川西南地区、长江三峡地区和贵州省岑巩地区页岩气地质、地球化学特征,结合黄金管热模拟实验,系统研究了页岩气中 N_2 的成因及其指示意义。结果表明,页岩气中 N_2 为典型壳源有机成因,高氮页岩气主要来源于干酪根的晚期热解,高氮含量是早期生成的原油裂解气未运聚成藏或成藏后受到破坏的体现。因此,页岩气资源量有限,主要证据有以下3个方面。首先,页岩中的干酪根类型是典型腐泥型,保存条件良好的情况下页岩气应以原油裂解气为主,但页岩气类型的识别表明高 N_2 含量的页岩气属于干酪根热解气或原油裂解气和干酪根热解气的混合气。其次,通过对寒武系来源的原油样品进行黄金管热模拟实验,发现高氮页岩气碳同位素值比热模拟实验测得的原油二次裂解气碳同位素值明显偏重。最后,随着有机质演化程度的升高, N_2 含量升高,而且保存条件较好的页岩气井,氮气含量较低,含气性较好,氮气含量对保存条件具有指示意义。

关键词:氮气;壳源有机成因;干酪根热解;黄金管热模拟实验;海相页岩气;中国南方

中图分类号:TE122.1

文献标识码:A

Origin of nitrogen in marine shale gas in Southern China and its significance as an indicator

Su Yue¹, Wang Weiming^{1,2}, Li Jijun¹, Gong Dajian³, Shu Fang³

[1. School of Geosciences, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266580, China;

[2. Shandong Provincial Key Laboratory of Depositional Mineralization & Sedimentary Mineral, Qingdao, Shandong 266590, China; 3. China Energy Reserve and Chemical Group Corporation, Beijing 100107, China]

Abstract: Marine shale gas resources are abundant in Southern China, and nitrogen (N_2) content accounts for a larger proportion in the composition of some shale gas. Analytical data of the geological and geochemical characteristics of shale gas in southeastern Sichuan, Three Gorges Region of Yangtze River, and Cengong in Guizhou Province, and the thermal simulation experiment of gold tube, are integrated in the study of the origin of nitrogen in shale gas and its indicative significance. The results show that N_2 in shale gas is typically of organic crustal origin, shale gas with higher N_2 content is mainly derived from the late pyrolysis of kerogen, and the higher content of N_2 is just an embodiment of the early generation of crude oil cracking gas under no migration and accumulation or under destruction after accumulation. Therefore, the fact that shale gas resources are limited may be verified by the following three aspects. First of all, the shale kerogen is typically of saprolite. Under good preservation conditions, the shale gas is supposed to be dominated by crude oil cracking gas. However, the identification of shale gas types indicates that the shale gas with higher N_2 content belongs to the kerogen pyrolysis gas or a mixture of crude oil cracking gas and kerogen pyrolysis gas. Secondly, the carbon isotope value of shale gas with higher N_2 content is significantly heavier than that of the secondary cracking gas of crude oil obtained by thermal simulation experiment, through the gold tube thermal simulation experiment of the crude oil samples taken from the Cambrian. Finally, with the growth of organic matter evolution, the N_2 content keeps increasing, and the shale gas wells with better preservation conditions are usually lower in N_2 content but better in gas-bearing properties. Therefore, the

收稿日期:2018-11-30;修订日期:2019-05-13。

第一作者简介:苏越(1994—),女,硕士生,非常规油气地质。E-mail:1787892713@qq.com。

通讯作者简介:王伟明(1981—),男,博士、副教授、硕士生导师,油气成藏。E-mail:wangweiming6686@163.com。

基金项目:国家自然科学基金项目(41672125);国家科技重大专项(2016ZX05034004-003)。

N_2 content is of indicative significance to the preservation conditions.

Key words: nitrogen (N_2), organic crustal origin, kerogen pyrolysis, gold tube thermal simulation experiment, marine shale gas, Southern China

中国南方广泛发育古生界海相富有机质页岩,其中下寒武统牛蹄塘组(筇竹寺组、水井沱组)页岩分布面积广、有机质丰度高[有机碳含量(TOC) $>2\%$]、厚度大、成熟度高[镜质体反射率(R_o) $=2\%\sim4\%$]、有机质类型好,是一套非常具有远景的页岩层系,拥有丰富的页岩气资源。原国土资源部在2012年首轮全国页岩气资源评价中认为,南方寒武系页岩气资源量占南方全部页岩气总量的近29%^[1]。但在实际页岩气的勘探过程中,部分地区出现了大批高含氮页岩气钻井,尤其是在南方下寒武统页岩地层中,高氮气含量是制约该层系页岩气勘探开发进程的主要不利因素之一^[2]。

本次研究中,选取贵州岑巩地区、长江三峡秭归地区和四川盆地威远地区的页岩气为研究对象。贵州岑巩区块地处贵州省铜仁市的西南部,主体位于贵州省岑巩县内,区块构造上主体位于扬子地块,北部紧邻四川盆地南缘,东南部濒临华南造山带。岑巩地区的构造演化过程经历了雪峰运动时期、早-中加里东时期、晚加里东时期、海西期、印支期、燕山期和喜马拉雅期。多期构造运动的叠加,造成了扬子地台整体上褶皱、断

裂构造非常发育,工区周边地层破碎,但中部地层较为稳定。研究表明,研究区下寒武统牛蹄塘组富有机质海相页岩具有良好的页岩气资源潜力。四川盆地是位于扬子地台西部的大型海相含油气盆地,其中威远构造区位于加里东期乐山-龙女寺古隆起,该区气田气源均来自下寒武统筇竹寺组(牛蹄塘组)黑色泥页岩^[3-4]。威远地区不仅发育大型常规气田,也有丰富的页岩气资源。秭归地区位于中扬子地区,其中秭归1井页岩气源于下寒武统水井沱组(牛蹄塘组)页岩^[2]。以上研究区均位于中国南方地区(图1),泥页岩属于海相页岩。

本文对这3个地区的页岩气组分进行分析,发现其氮气(N_2)含量存在明显的差异。岑巩地区天星1井页岩气中 N_2 含量平均为33.79%,天马1井页岩气中 N_2 含量达到90%以上;秭归地区秭归1井页岩气中 N_2 含量平均为47.51%^[2];威远地区页岩气中 N_2 含量小于2%^[5]。通常,将 N_2 含量 $\geq 15\%$ 的天然气称为富氮天然气,将 N_2 含量 $>60\%$ 的天然气称为高氮天然气^[6]。所以,天星1井和秭归1井页岩气属于富氮页岩气,天马1井页岩气属于高氮页岩气。

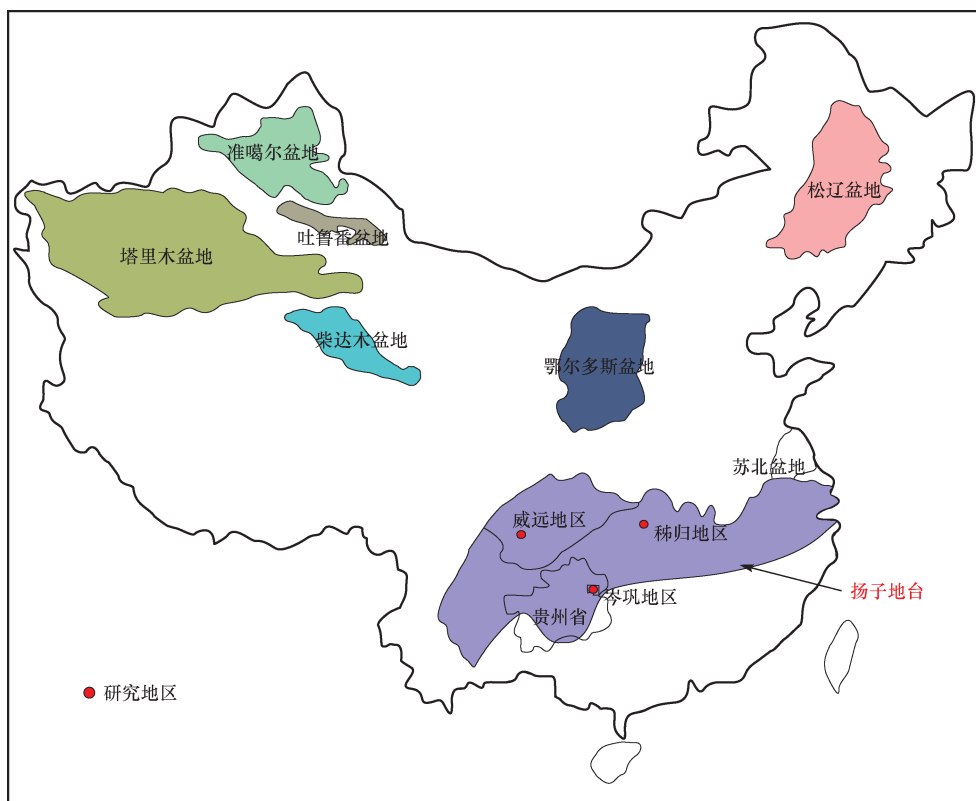


图1 研究区块位置示意图

Fig. 1 A schematic diagram showing the location of the study area

N_2 在天然气中的存在一方面给油气勘探带来高含量非烃的投资风险,另一方面给资源评价和开发工作造成一系列技术性难题^[7-8],使经济效益降低。因此,研究天然气中 N_2 的成因对了解地下天然气组分、降低勘探风险具有重大的经济和科学意义。迄今为止,人们都是根据天然气各组分含量以及同位素组成等特征结合地质资料对比研究天然气中的 N_2 成因^[9-11],而且大多集中在壳源有机成因、壳源无机成因和幔源成因的识别^[7,12-15],缺乏对有机质裂解成因 N_2 的具体成因类型(干酪根裂解气还是原油裂解气)的判别及其指示意义的深入研究。本文依据川西南地区、长江三峡地区和贵州省岑巩地区页岩气的地质、地球化学特征,结合黄金管热模拟实验,系统研究了页岩气中 N_2 的成因及其指示意义。

1 海相页岩气中氮气的有机、无机成因判别

1.1 天然气中氮气来源分类及特征

天然气中 N_2 的来源非常复杂,主要有大气来

源的 N_2 、有机质成岩过程产生的 N_2 、地壳含氮岩石高温变质作用产生的 N_2 以及地幔物质脱气产生的 N_2 等^[16-20]。简单概括,天然气中 N_2 的来源分为 4 类:大气来源、壳源有机成因(有机质成岩过程产生)、壳源无机成因(地壳含氮岩石高温变质作用产生)和地幔物质脱气来源。在有机质成岩过程中,随着演化程度的不同, N_2 的壳源有机成因又分为:微生物氨化成因、热氨化成因和有机质裂解成因。

李剑等利用天然气及其伴生的惰性气体的地球化学特征绘制出气体成因判别图版^[21]。根据 He 和 Ar 等多种惰性气体同位素的综合特征新建气体成因判别图版,得到惰性气体壳源和幔源成因的判别标准(图 2a),可以间接判断 N_2 的壳源和幔源成因。选取 R/R_a (R 和 R_a 分别表示天然气样品和大气中的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值)与 $\delta^{15}\text{N}$ 两项关键参数,建立了 N_2 有机、无机成因的 $R/R_a - \delta^{15}\text{N}$ 判识指标及图版(图 2b)。天然气中不同来源的 N_2 及其伴生的甲烷和惰性气体具有不同的地球化学特征^[12,14,22-26],可以根据这些参数特征指标间接或直接地来判别 N_2 的来源(表 1)。

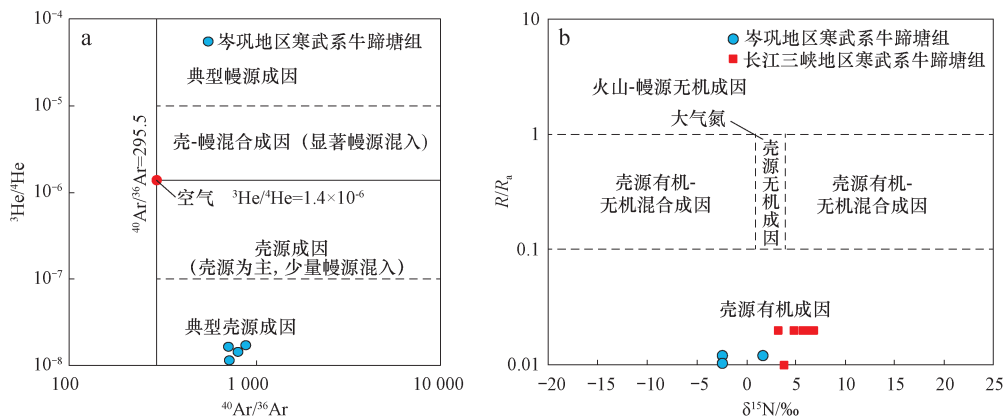


图 2 气体有机、无机成因判别图版^[21]

Fig. 2 The productivity discrimination plot of gas of organic or inorganic origin^[21]

a. $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} - ^3\text{He}/^4\text{He}$ 图版; b. $\delta^{15}\text{N} - R/R_a$ 图版

表 1 N_2 来源特征指标判别^[12,14,22-26]

Table 1 The index discrimination of source characteristics of N_2 ^[12,14,22-26]

指标	大气来源	有机质成岩过程产生			地壳含氮岩石 高温变质 作用产生	地幔来源
		未成熟阶段: 微生物氨化作用	成熟-高成熟阶段: 热氨化作用	过成熟阶段: 裂解作用		
$\delta^{13}\text{C}_1/\text{‰}$	—	< -55	$-55 \sim -30$	$-30 \sim -20$	—	—
$\delta^{15}\text{N}/\text{‰}$	≈ 0	< -10	$-10 \sim -1$	$> 4 (5 \sim 20)$	$1 \sim 3.5$	$-2 \sim 1$
N_2/Ar	≤ 84	—	> 84	> 84	≥ 84	—
$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	295.5	$295.5 \sim 300$	> 300	> 800	$300 \sim 2\,000$	$> 2\,000$
$^3\text{He}/^4\text{He}$	1.4×10^{-6}	—	$< 0.5 \times 10^{-6}$	$< 0.5 \times 10^{-6}$	$(0.1 \sim 1) \times 10^{-6}$	$> 1.4 \times 10^{-6}$

表 2 南方地区采出气氮同位素及其伴生气地球化学特征

Table 2 Geochemical characteristics of N₂ isotope in gas and associated gas recovered in Southern China

工区	样品编号	$\delta^{13}\text{C}_1/\text{‰}$	R/R_a	$^3\text{He}/^4\text{He}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	$\delta^{15}\text{N}/\text{‰}$	数据来源
岑巩地区	TX1-Q1	-35.9	0.012	1.65×10^{-8}	724	1.7	本文
岑巩地区	TX1-Q2	-35.8	0.008	1.15×10^{-8}	732	-2.4	
岑巩地区	TX1-Q3	-36.4	0.012	1.72×10^{-8}	898	-2.4	
岑巩地区	TX1-Q4	-36.1	0.010	1.44×10^{-8}	815	-2.4	
威远地区	威 201-H3	-35.4	0.030	4.35×10^{-8}	—	—	吴伟,2014 ^[27]
威远地区	威 201-H3*	-35.6	—	—	—	—	
秭归地区	ZD-01	-28.8	0.020	3.12×10^{-8}	—	5.7	Liu 等,2016 ^[2]
秭归地区	ZD-04	-29.9	0.020	3.36×10^{-8}	—	6.8	
秭归地区	ZD-09	-30.8	0.020	2.76×10^{-8}	—	6.2	
秭归地区	ZD-18	-31.7	0.020	2.18×10^{-8}	—	3.2	
秭归地区	ZD-19	-30.3	0.020	2.24×10^{-8}	—	4.8	
秭归地区	ZD-20	-29.2	0.010	1.86×10^{-8}	—	3.8	

1.2 南方地区海相页岩气各组分同位素特征及来源判别

南方地区寒武系牛蹄塘组海相页岩气的氮同位素及其伴生气体的地球化学特征显示(表 2):岑巩地区页岩气的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值在 $1.15 \times 10^{-8} \sim 1.72 \times 10^{-8}$, R/R_a 值在 0.010~0.012;秭归地区页岩气的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值在 $1.86 \times 10^{-8} \sim 3.36 \times 10^{-8}$, R/R_a 值在 0.01~0.02。通过惰性气体 $^3\text{He}/^4\text{He} - ^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 成因判别图版和 N₂ 有机、无机成因 $R/R_a - \delta^{15}\text{N}$ 判别图版对以上地区页岩气中的 N₂ 进行判识应用,岑巩地区天星 1 井和秭归地区的采出气都落在典型的壳源有机成因区(图 2)。威远地区页岩气的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值为 4.35×10^{-8} , 小于 1.4×10^{-6} , R/R_a 值为 0.03, 小于 0.1, 也属于壳源有机成因。

岑巩地区页岩气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 -36.4‰~-35.8‰, 且 R_o 都大于 2.0%, 处于过成熟阶段, $\delta^{15}\text{N}$ 在 -2.4‰~1.7‰, $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 分布在 724~898, 根据 N₂ 来源特征指标(表 1), 稀有气体表现出过成熟阶段有机质裂解来源的特点。秭归地区页岩气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值在 -31.7‰~-28.8‰, 威远地区页岩气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 -35.4‰, 都属于过成熟页岩气;且秭归地区 N₂ 同位素相对较重, 分布在 3.2‰~6.8‰, 所以 N₂ 来源属于过成熟阶段有机质的裂解。综合判断, 以上地区页岩气中的 N₂ 属于典型的壳源有机成因, 并且是过成熟阶段的有机质裂解成因。

2 海相页岩气中氮气干酪根热解和原油二次裂解成因识别

2.1 干酪根类型判别

根据干酪根中各显微组分的相对含量对干酪根类

型进行划分, 主要采用两种方法: 一是相对含量法, 即统计腐泥组和壳质组之和与镜质组的比例; 另一种是采用类型指数(TI 值)^[28]来划分。不同类型干酪根其来源不同, 可根据干酪根碳同位素组成来判别干酪根类型。

岑巩地区牛蹄塘组干酪根显微组分(表 3)显示腐泥组和壳质组含量的和都大于 90%, 镜质组没有检测到。通过 TI 值方法的公式得到 TI 值都大于 90%(表 3), 判断岑巩地区牛蹄塘组干酪根类型为 I 型(腐泥型), 其 R_o 平均值为 2.38%, 表明干酪根的成熟度很高。前人的研究资料表明, 威远地区下寒武统筇竹寺组干酪根组成绝大部分为腐泥组(平均值 >85%), 扫描电镜观察为无定形的絮状体, 证明了干酪根类型为海相 I 型, 低等海洋生物是有机质的主要组成成分。威远地区筇竹寺组干酪根 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 -38.3‰~-32.0‰, 小于 -30‰, 属于 I 型干酪根, 其 R_o 平均值为 3.4%, 处于过成熟阶段^[29-30]。秭归地区水井沱

表 3 岑巩地区牛蹄塘组页岩干酪根显微组分含量

Table 3 The organic maceral content of kerogen in the Niutitang shale in Cengong area

样品编号	有机显微组分含量/%		TI/%
	腐泥组	壳质体	
TM1-N-J15	90.0	10.0	95.0
TM1-N-J18	97.5	2.5	98.8
TM1-N-J21	92.0	8.0	96.0
TM1-N-J24	94.0	6.0	97.0
TM1-N-J26	99.0	1.0	99.5
TM1-N-J30	95.0	5.0	97.5
TM1-N-D98	96.0	4.0	98.0

组干酪根类型以腐泥型 I 型或 II 型为主, R_o 平均值为 2.6%,也处于过成熟阶段^[2]。

2.2 基于气体组分和同位素特征的判别

如表 4 所示,已知威远地区、秭归地区和岑巩地区页岩气的 $\lg[C_1/(C_2 + C_3)]$ 和 $\delta^{13}C_1$,岑巩地区页岩气

的 iC_4/nC_4 和 iC_5/nC_5 值。为确定页岩气的类型,我们利用鉴别无机甲烷和各类有机甲烷 $\delta^{13}C_1 - \lg[C_1/(C_2 + C_3)]$ 图版^[31] (图 3) 和海相不同母质来源天然气 $iC_4/nC_4 - iC_5/nC_5$ 图版^[32] (图 4) 来判别岑巩地区、威远地区和秭归地区牛蹄塘组页岩气的类型。图 3 显示,威远地区页岩气是油型裂解气,秭归地区页岩气主要分布

表 4 南方各地区页岩气组分和碳同位素对比
Table 4 The comparison of shale gas composition and carbon isotope in various regions of Southern China

样品号	气体组分含量/%			iC_4/nC_4	iC_5/nC_5	$\delta^{13}C_1/\text{‰}$	$\lg[C_1/(C_2 + C_3)]$	数据来源
	CH ₄	C ₂ H ₆	N ₂					
TX1-Q1	42.29	0.40	48.51	0.722	0.909	-35.90	2.01	本文
TX1-Q2	71.13	0.73	26.80	0.588	0.826	-35.80	1.98	
TX1-Q3	71.66	0.79	26.06	0.473	0.760	-36.40	1.95	
TM1-N-J22-Q	3.60	0.16	95.37	—	—	—	—	
TM1-N-J26-Q	2.50	0.23	96.94	—	—	—	—	
威 201-H3	96.52	0.35	1.75	—	—	-35.40	2.44	吴伟,2014 ^[27]
威 201-H3*	98.53	0.35	0.08	—	—	-35.60	2.45	
ZD-01	27.53	—	70.34	—	—	-28.80	—	Liu 等,2016 ^[2]
ZD-02	61.02	—	37.19	—	—	-30.20	—	
ZD-03	58.42	—	38.77	—	—	-29.40	—	
ZD-04	16.02	—	79.03	—	—	-29.90	—	
ZD-07	15.80	0.11	80.47	—	—	-31.50	—	
ZD-08	21.29	—	75.81	—	—	-28.60	2.16	
ZD-09	9.58	—	86.43	—	—	-30.80	—	
ZD-16	77.59	0.69	19.91	—	—	-34.80	2.05	
ZD-17	69.61	1.60	26.47	—	—	-31.10	1.64	
ZD-18	83.24	2.13	12.73	—	—	-31.70	1.59	
ZD-19	86.30	1.70	10.87	—	—	-30.30	1.71	

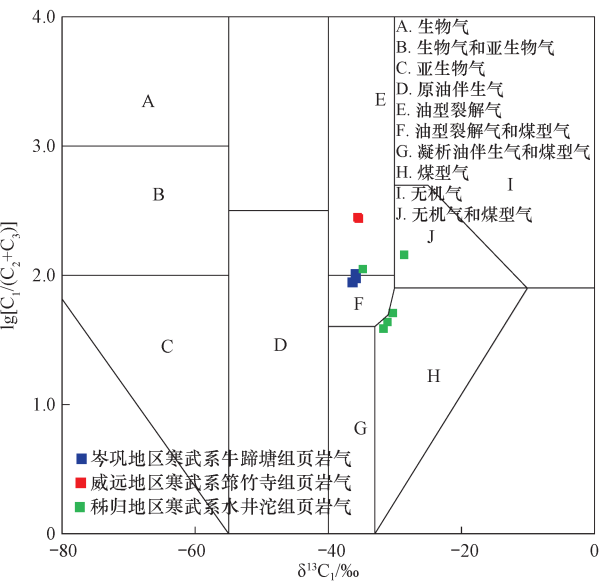


图 3 鉴别各类甲烷 $\delta^{13}C_1 - \lg[C_1/(C_2 + C_3)]$ 图版^[31]
Fig. 3 The identification plot of all kinds of methane $\delta^{13}C_1 - \lg[C_1/(C_2 + C_3)]$ ^[31]

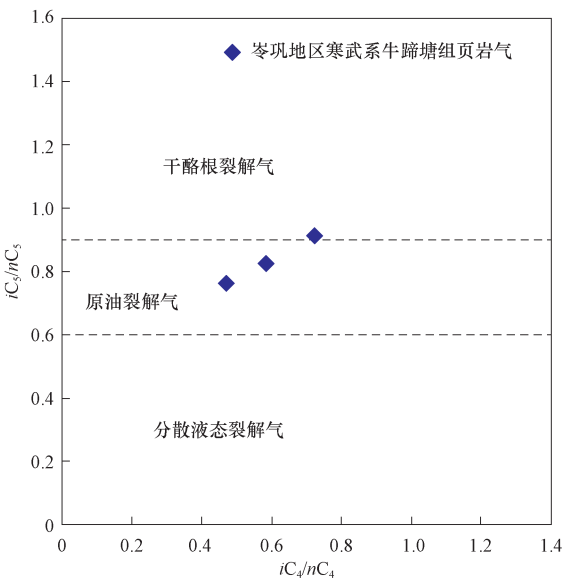


图 4 海相不同母质来源天然气 $iC_4/nC_4 - iC_5/nC_5$ 图版^[32]
Fig. 4 The identification plot of natural gas $iC_4/nC_4 - iC_5/nC_5$ from various marine parent materials ^[32]

在煤型气区域内,岑巩地区页岩气分布在油型气和煤型气之间。图4显示,岑巩地区页岩气分布在干酪根热解气和原油二次裂解气之间。对于高-过成熟的腐泥型有机质,在保存条件良好的情况下,天然气绝大部分来自干酪根早期生成的原油裂解气,只有少部分天然气来自干酪根的热解^[33]。秭归、岑巩地区的页岩气呈现煤型气或混合气特征,说明原油早期裂解气散失。

有机烷烃气的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为正碳同位素序列,即 $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$;而无机成因气为负碳同位素序列,即 $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3 > \delta^{13}\text{C}_4$ 。当烷烃气的 $\delta^{13}\text{C}$ 值不按正、负碳同位素序列排列时,为碳同位素序列发生局部倒转^[34]。岑巩地区天星1井牛蹄塘组 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值介于 $-36.40\text{‰} \sim -35.80\text{‰}$, $\delta^{13}\text{C}_2$ 值介于 $-41.80\text{‰} \sim -41.00\text{‰}$,同位素序列发生倒转。前人的研究指出,造成烷烃气碳同位素序列发生倒转的原因有多种^[35-36]。对于岑巩地区而言,演化程度处于过成熟阶段,碳同位素序列发生倒转应是早期生成天然气(主要为原油裂解气)散失情况下干酪根晚期热解气和原油晚期裂解气的混合造成的。

如表5所示,威远地区 N_2 含量在 $6.02\% \sim 8.33\%$,平均为 7.09% , $\delta^{13}\text{C}_1$ 值在 $-32.42\text{‰} \sim -31.96\text{‰}$;资阳地区 N_2 含量较低,在 1% 左右,但资6井 N_2 含量异常高,为 9.67% , $\delta^{13}\text{C}_1$ 值在 $-38.00\text{‰} \sim -35.50\text{‰}$;高石梯-磨溪地区 N_2 含量在 $0.10\% \sim 2.12\%$, $\delta^{13}\text{C}_1$ 值在 $-34.60\text{‰} \sim -33.22\text{‰}$ 。从这3个地区天然气成藏

表5 四川盆地各地区常规天然气组分和碳同位素对比^[37]

Table 5 The comparison of conventional natural gas composition and carbon isotope in various areas of the Sichuan Basin^[37]

井号	气体组分含量/%			$\delta^{13}\text{C}_1/\text{‰}$	$\lg[C_1/(C_2+C_3)]$
	CH_4	C_2H_6	N_2		
威2	85.07	0.11	8.33	-32.38	2.88
威27	87.07	0.09	6.02	-31.96	2.98
威30	86.57	0.14	7.55	-32.70	2.79
威39	86.74	0.12	7.08	-32.42	2.85
威100	86.80	0.13	6.47	-32.40	2.82
资1	93.59	0.12	1.22	-37.10	2.89
资3	92.20	0.35	0.97	-38.00	2.42
资6	82.05	0.03	9.67	-35.50	3.43
高石1	82.65	0.04	2.12	-33.75	3.32
高石2	97.85	0.04	1.84	-33.22	3.39
磨溪8	92.16	0.04	1.76	-34.60	3.36
磨溪9	92.36	0.05	0.10	-33.73	3.27

史研究来看^[38],资阳构造圈闭受燕山期构造运动影响逐渐演化成威远构造的斜坡,构造运动调整过程中剩余未裂解原油运移至新的构造高部位——威远构造继续裂解,所以资阳地区只能捕捉早期生成的油裂解气,威远地区聚集后期生成的干酪根裂解气。高石梯-磨溪含气构造为继承性隆起,一直处于构造稳定部位,有利于天然气的高效聚集。 N_2 含量与 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值的正相关性也进一步表明, N_2 主要是后期干酪根的热解生成。资6井是无产能井,位于资阳-威远过渡带^[39],保存条件差是其 N_2 含量异常高的原因。

2.3 基于黄金管热模拟实验研究

2.3.1 样品和实验

针对页岩气中高含量 N_2 的成因,设计开展了封闭体系下原油裂解成气的热模拟实验,代表了原油二次裂解成气的过程。选取的样品是塔里木盆地塔中62井寒武系原油。塔中62井志留系油藏是被泥岩包围的砂岩透镜体油藏,这一圈闭条件在使油藏保存较好的同时,也使后期中、上奥陶统生成的烃类难以充注进入油藏;而且,塔中62井原油生标组合特征与寒武系烃源岩相似而没有发生变化,所以原油来自寒武系烃源岩,从而使其成为难得的典型寒武系来源的油藏。其生油母质是以藻类为主的海相有机质,具有典型的海相原油特征^[40]。岑巩地区、威远地区和秭归地区页岩气源于下寒武统海相烃源岩,其有机质以藻类等低等海洋生物为主,属于典型的海相I型,相似于塔中62井生油母质^[2,29-30]。3个地区烃源岩都具有较高的热演化程度($R_o > 2.0\%$),主要以产气为主。所以,选取塔中62井原油作为寒武系来源的海相原油进行裂解成气热模拟实验很具有代表性。

原油裂解成气实验采用最大容积为 1 cm^3 、外径宽度为 4 mm 、管壁厚度为 0.2 mm 的金管实验装置进行实验^[41-42]。本次实验在压力 50 MPa 、升温速率 2 °C/h 和 20 °C/h 条件下,将系统从 200 °C 升温至 600 °C 上。在某一目标温度点(温度间隔约为 25 °C)关闭某一个高压釜连接的截止阀,把该高压釜从恒温箱中取出,待冷却后取出金管。将金管置于特制的气体收集装置中刺破,用HP6890气相色谱仪进行气体组分的精确计量。

2.3.2 碳同位素对比研究

干酪根热解气和原油二次裂解气的碳同位素是有差别的。由于从干酪根到原油的转化过程中已经存在

1%~3%的碳同位素分馏^[43],所以原油再裂解生成裂解气的甲烷碳同位素值轻于干酪根裂解气的甲烷碳同位素值。为进一步确定岑巩地区页岩气类型,要对在不同条件下黄金管模拟实验测得的塔中62井原油裂解气甲烷碳同位素值与岑巩地区天星1井页岩气甲烷碳同位素值进行对比。

如图5所示,塔中62井原油在不同条件下热模拟实验所测得的甲烷碳同位素值在升温速率2℃/h和20℃/h条件下变化趋势是一致的,具有先变轻后变重的演化特征。天星1井 R_o 值平均为2.61%。对天星1井页岩气甲烷碳同位素值和塔中62井原油裂解气甲烷碳同位素值进行比较,当 R_o 为2.61%时,塔中62井原油裂解气甲烷碳同位素值大约为-47.2‰,天星1井甲烷碳同位素值在-39.3‰~-34.3‰。很明显,岑巩地区天星1井页岩气的碳同位素重于黄金管热模拟实验测得的原油裂解气碳同位素。

马安来(2015)对塔里木盆地塔河油田稠油、正常原油和高蜡原油3种不同类型海相原油进行了黄金管热模拟实验,3种不同原油为同源的产物,均源于寒武系^[44]。3种不同海相原油裂解产生甲烷的碳同位素与岑巩地区天星1井甲烷碳同位素对比如图6所示,不同类型的原油产生的甲烷碳同位素都轻于天星1井甲烷碳同位素。这进一步证明了岑巩地区牛蹄塘组页岩气以干酪根热解气为主。

王国林(2005)对塔东2井寒武系的原油和烃源岩进行热模拟实验,发现在原油裂解过程中 N_2/CH_4 值非常低,大部分都低于0.1,而且热解过程中比值没有变化。烃源岩热模拟过程中产生的 N_2 相对含量较高, N_2/CH_4 值分布在1.05~3.20,表现出高一低一高的特征。在成熟阶段, N_2 相对含量较高;在高成熟阶

段, N_2 相对含量降低;在过成熟阶段,生成的 N_2 相对含量增加,且超过成熟阶段^[45]。这表明干酪根热解产生的 N_2 含量远高于原油裂解产生的 N_2 含量,高-过成熟阶段干酪根具备生成高氮页岩气的潜力。

对于在过成熟阶段干酪根热解产生 N_2 的问题,许多学者研究表明,无论腐殖型干酪根还是腐泥型干酪根在热解过程中都有一定量的 N_2 生成^[6-8,14],而且腐泥型干酪根热解生成的 N_2 含量要高于腐殖型干酪根^[6]。有机质热解过程中 N_2 的生成过程也被许多学者通过热解实验证明,并且产生 N_2 的高峰期是在产甲烷的高峰过后, N_2 主要产于有机质热解后期^[8,46-47]。

2.4 氮气含量随有机质演化程度变化的研究

岑巩地区的有机质成熟度很高($R_o > 2.0\%$),有机质演化程度处于过成熟阶段。该区 N_2 含量变化和 R_o 关系如图7所示,页岩中有机质的演化程度越高, N_2 含量越高。二者较好的正相关关系说明了岑巩地区 N_2 具有明显的有机成因特征,也表明高含量的 N_2 生成于干酪根热解晚期。

岑巩地区天星1井牛蹄塘组页岩气 CH_4 含量在42.29%~71.66%,平均61.69%, N_2 含量在26.06%~48.51%,平均33.79%, $\delta^{13}C_1$ 值在-36.40‰~-35.80‰;威远地区 CH_4 含量在90%以上, N_2 含量很低, $\delta^{13}C_1$ 值在-35.60‰~-35.40‰;秭归地区 CH_4 含量在9.58%~86.30%,平均47.85%, N_2 含量在10.87%~86.43%,平均为48.91%, $\delta^{13}C_1$ 值在-34.80‰~-28.60‰,平均为-30.65‰(表4)。通过对各地区气体组分和碳同位素的对比发现, N_2 含量和 $\delta^{13}C_1$ 值有一定的正相关性, CH_4 含量和 $\delta^{13}C_1$ 值呈负

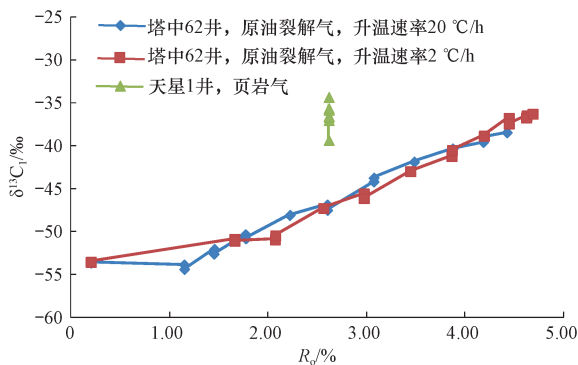


图5 不同升温条件下塔中62井原油裂解气与天星1井页岩气甲烷碳同位素对比

Fig. 5 The comparison of crude oil cracking gas in Well Tazhong 62 and methane carbon isotope of shale gas in Well Tianxing 1 under different heating conditions

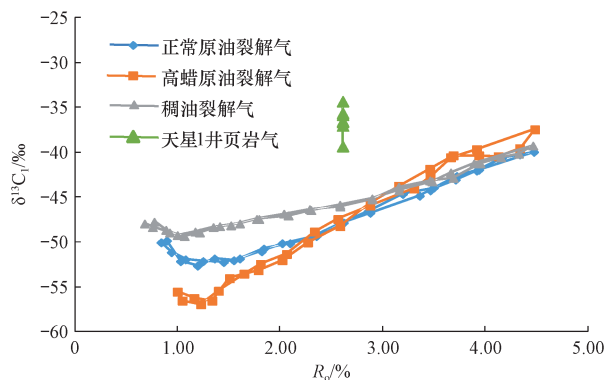
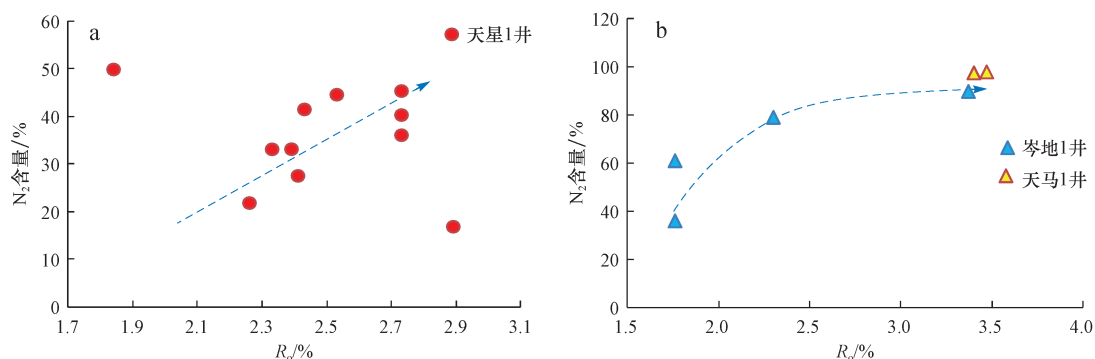


图6 塔河油田3种不同类型原油裂解气与天星1井页岩气甲烷碳同位素对比

Fig. 6 The comparison of crude oil cracking gas of three different types and methane carbon isotopes in Well Tianxing 1 in Tahe oilfield

图7 岑巩地区页岩气中 N_2 含量与页岩 R_o 的关系Fig. 7 The relationship between N_2 content of shale gas and R_o of shale in Cengong area

a. 天星1井; b. 岑地1井和天马1井

相关性。这表明在过成熟阶段,随着成熟度的增加,有机质热解 CH_4 的产率降低,热解产生 N_2 的速率增加,导致在有机质热解晚期有大量的 N_2 生成。而天马1井 CH_4 含量均小于5%; N_2 含量极高,达到95%以上。岑巩地区不同井的天然气组分含量差距悬殊,需要进一步探讨。

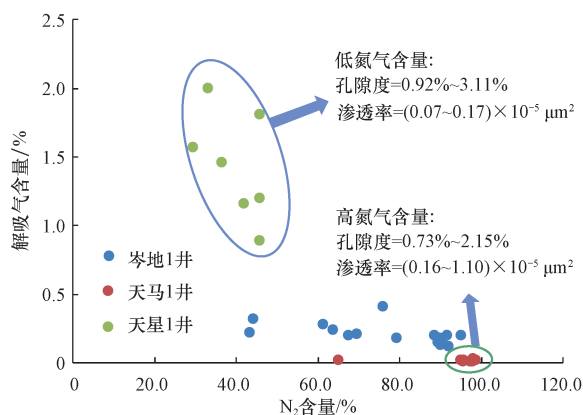
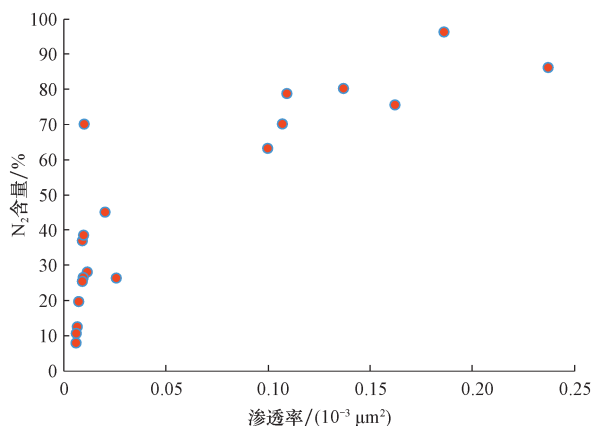
3 页岩气中氮气含量的主控因素

由以上研究基本确定,研究区内页岩气中高含量 N_2 主要源于有机质后期热解,但是各地区 N_2 含量差距甚远。岑巩地区天星1井页岩含气量集中在 $0.50 \sim 2.00 \text{ m}^3/\text{t}$,天马1井含气量集中在 $0.02 \sim 0.10 \text{ m}^3/\text{t}$;天星1井页岩的含气量较高,页岩气组分以 CH_4 为主, N_2 含量平均为33.79%;天马1井页岩不仅含气性差,而且页岩气组分以 N_2 为主,含量达到90%以上。秭归地区页岩含气量小于 $0.5 \text{ m}^3/\text{t}$, N_2 含量平均为47.51%。威远地区页岩含气量多在 $2 \text{ m}^3/\text{t}$ 左右, N_2

含量小于2%。很明显, N_2 含量和页岩含气量有一定的负相关关系。针对页岩含气量差异和高含量 N_2 问题,对其主控因素进行讨论。

从岑巩地区 N_2 含量和解吸气含量的关系(图8)可以看出, N_2 含量越高,解吸气含量越低,反之 N_2 含量越低,解吸气含量越高;而且, N_2 含量高的样品,其渗透率较高, N_2 含量低的样品,渗透率较低。秭归地区页岩气中 N_2 含量与渗透率也具有较好的正相关关系(图9),说明渗透性好的页岩保存条件差、总含气量低、 N_2 比例高。

岑巩地区牛蹄塘组天然气组分含量与深度关系如图10所示,天星1井页岩的埋藏深度较深,天马1井和岑地1井页岩的埋深较浅;埋藏较深地层 CH_4 富集,埋藏较浅地层 N_2 富集。而且,天马1井位于距走滑断层断裂带较近区域,高角度断裂发育,气藏遭到破坏;天星1井位于构造稳定部位,距断裂较远(图11),充分表明天星1井的保存条件良好。根据刘飏的研究,秭归地区经历了多期次的抬升和构造变动,在晚侏罗世—早白垩世时期的构造运动正处于地层生气高峰

图8 岑巩地区页岩气中 N_2 含量与页岩解吸气量的关系Fig. 8 The relationship between N_2 content and desorption gas volume of shale gas in Cengong area图9 秭归地区页岩气中 N_2 含量与页岩渗透率的关系Fig. 9 The relationship between N_2 content in shale gas and shale permeability in Zigui area

期,所以构造抬升对寒武系页岩气的形成有极大的破坏作用,早期生烃产物散失,后期即使经历了埋藏,也是处于生烃晚期,生烃能力有限,有机质热解 N_2 的产率达到最高, CH_4 的产率达到最低,导致高含量的 N_2 滞留在页岩地层中^[48]。

相比于以上两地区下寒武统页岩气中的高氮现象,威远地区 N_2 含量很低,且页岩气含量高。从埋藏热演化史来看,具有早期长期浅埋、中期二次深埋及晚期快速抬升的特点。中期深埋期,正处于生烃高峰期,快速埋藏后直至生烃结束构造活动都相对稳定,页岩生烃产物快速地积累,并得到良好的保存^[48]。而且,威远地区远离断裂发育区,储层上部发育的膏岩层又对页岩气起到重要的保护作用^[30]。

页岩气的保存还与其吸附能力有关。Li 等研究发现, N_2 在与 CH_4 的竞争性吸附过程中占据优势^[49]。在四川盆地龙马溪组页岩气解吸过程中也可以看出(图12), N_2 相对 CH_4 具有滞后解吸的特点;而且 N_2 的扩散力较差,因此 N_2 容易在页岩中保存。

4 结论

1) 通过研究南方海相页岩气中 N_2 及其伴生惰性

气体的地球化学特征,利用无机、有机成因图版和排除了 N_2 的幔源成因,初步判断了 N_2 是典型的壳源有机成因,而且是有机质的裂解作用产生。

2) 岑巩地区、秭归地区和威远地区的干酪根类型是典型腐泥型,在保存条件良好的情况下,页岩气应以原油裂解气为主。通过页岩气类型识别,发现 N_2 含量与气体类型和 $\delta^{13}C_1$ 值之间存在一定的相关性, N_2 含量高的页岩气属于干酪根热解气,且 $\delta^{13}C_1$ 值越高, N_2 含量越高。再结合四川盆地天然气中的 N_2 成因,认为异常高的 N_2 是由于页岩气早期生成的原油裂解气未运聚成藏或成藏后受到破坏的体现。

3) 通过对寒武系来源原油在不同条件下进行黄金管热模拟试验,发现高氮含量页岩气的甲烷碳同位素要比黄金管热模拟实验测得的原油二次裂解气碳同位素要重。即使原油裂解过程中会产生 N_2 ,但其含量很少。干酪根热解产生的 N_2 含量远高于原油裂解产生的 N_2 ,而且 N_2 主要产于有机质热解后期。

4) N_2 含量和 R_o 值、 $\delta^{13}C_1$ 值有较好的正相关性,表明在过成熟阶段,随着成熟度的增加,有机质热解甲烷速率降低,热解 N_2 产率增加,导致在有机质热解晚期产生大量 N_2 。

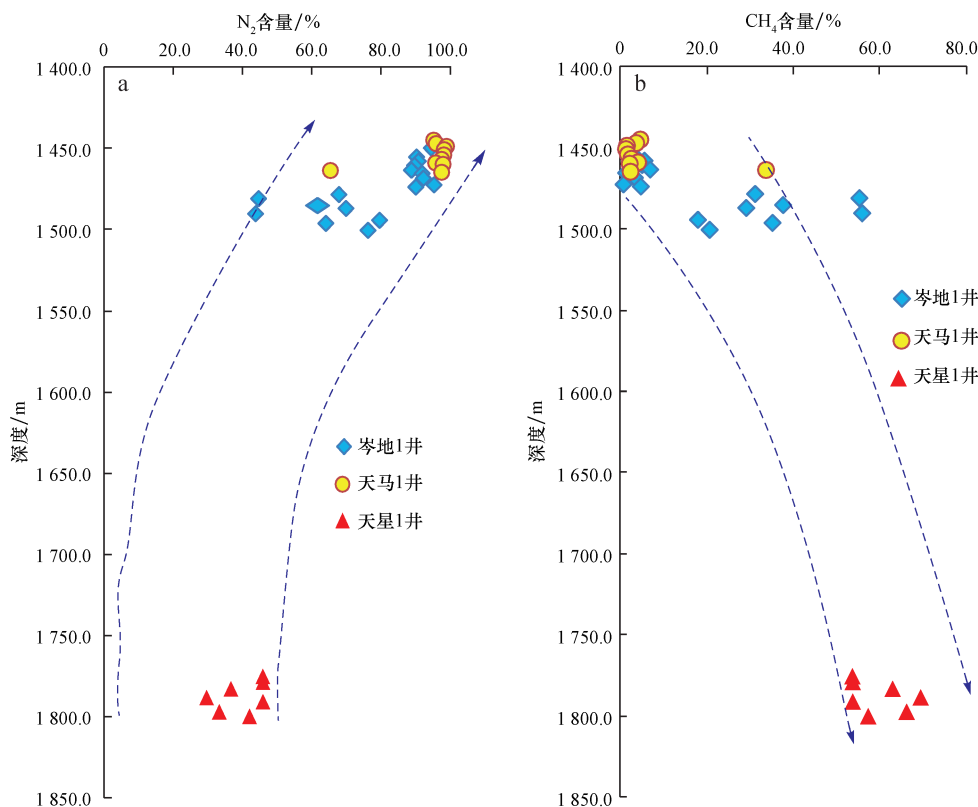


图10 岑巩地区牛蹄塘组页岩气中 N_2 (a) 和 CH_4 (b) 含量与深度的关系

Fig. 10 The relationship between N_2 of shale gas (a), CH_4 (b) and burial depth in the Niutitang Formation in Cengong area

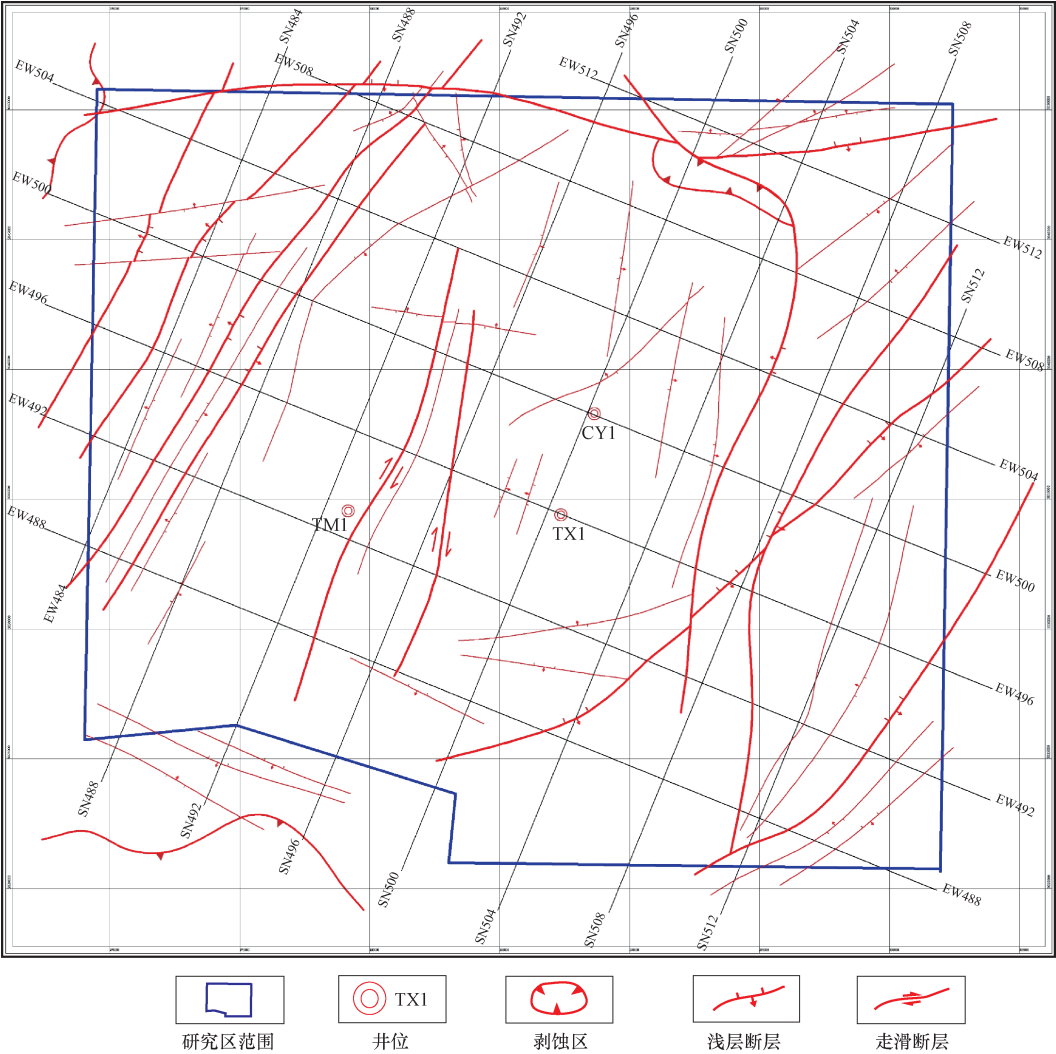


图 11 岑巩地区页岩气区块断裂体系

Fig. 11 The map of shale gas block fault system in Cengong area

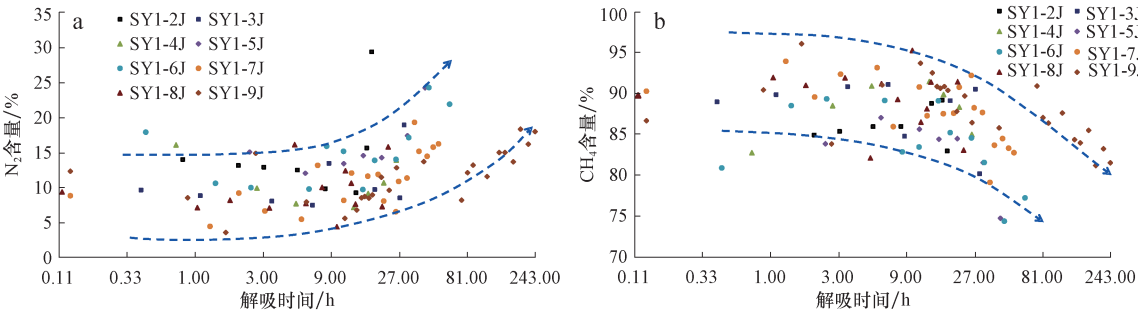


图 12 四川盆地龙马溪组页岩气解吸过程中 N_2 (a) 和 CH_4 (b) 组分含量随解吸时间的变化

Fig. 12 The N_2 (a) 和 CH_4 (b) content during the shale gas desorption process vs. desorption time in the Longmaxi Formation in the Sichuan Basin

5) 通过岑巩地区天马 1 井和天星 1 井的保存条件对比、秭归地区高 N_2 含量的成因模式以及威远地区埋藏热演化史特点研究,认为海相页岩气中异常高的 N_2 是由于早期生成的原油裂解气成藏后受到破坏,生烃晚期有机质热解 N_2 的产率增加,高 N_2 比例的干酪根热解气滞留在页岩层中。渗透率

和 N_2 含量较好的正相关性说明渗透性好的页岩保存条件差,又由于页岩中的 N_2 相对甲烷具有较强的吸附能力,使甲烷易扩散, N_2 易滞留。最后造成高比例 N_2 在页岩层中富集。这也表明了页岩气中的 N_2 含量对页岩气层的保存条件具有重要的指示意义。

参 考 文 献

- [1] 张同伟,张亚军,贾敏,等. 中国南方寒武系海相页岩含气性主控因素的科学问题[J]. 矿物岩石地球化学通报,2018,37(4): 572-579.
- Zhang Tongwei, Zhang Yajun, Jia Min, et al. Key scientific issues on controlling the variation of gas contents of Cambrian marine shales in southern China[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2018, 37(4): 572-579.
- [2] Liu Y, Zhang J, Ren J, et al. Stable isotope geochemistry of the nitrogen-rich gas from Lower Cambrian shale in the Yangtze Gorges area, South China[J]. Marine & Petroleum Geology, 2016, 77: 693-702.
- [3] 胡守志,王廷栋,付晓文,等. 四川盆地中部震旦系天然气勘探前景研究[J]. 石油实验地质, 2005, 27(3): 222-225.
- Hu Shouzhong, Wang Tingdong, Fu Xiaowen, et al. Natural gas exploration potential of Sinian in the middle of Sichuan Basin[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2005, 27(3): 222-225.
- [4] 聂海宽,张金川,包书景,等. 四川盆地及其周缘上奥陶统-下志留统页岩气聚集条件[J]. 石油与天然气地质, 2012, 33(3): 335-345.
- Nie Haikuan, Zhang Jinchuan, Bao Shujing, et al. Shale gas accumulation conditions of the Upper Ordovician-Lower Silurian in Sichuan Basin and its periphery[J]. Oil & Gas Geology, 2012, 33(3): 335-345.
- [5] 黄金亮,邹才能,李建忠,等. 川南下寒武统筇竹寺组页岩气形成条件及资源潜力[J]. 石油勘探与开发, 2012, 39(1): 69-75.
- Huang Jinliang, Zou Caineng, Li Jianzhong, et al. Shale gas generation and potential of the Lower Cambrian Qiongzhusi Formation in southern Sichuan Basin, China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2012, 39(1): 69-75.
- [6] Maksimov S N, Müller E, Botneva T A, et al. Origin of high-nitrogen gas pools[J]. International Geology Review, 1976, 18(5): 551-556.
- [7] Littke R, Kroos B. Molecular nitrogen in natural gas accumulations: Generation from sedimentary organic matter at high temperatures[J]. AAPG Bulletin, 1995, 79(3): 410-430.
- [8] Kroos B M, Littke R, Müller B, et al. Generation of nitrogen and methane from sedimentary organic matter: Implications on the dynamics of natural gas accumulations[J]. Chemical Geology, 1995, 126(3-4): 291-318.
- [9] Williams L B, Jr R E F, Hutcheon I, et al. Nitrogen isotope geochemistry of organic matter and minerals during diagenesis and hydrocarbon migration[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59(4): 765-779.
- [10] Boudou J P, Schimmelmann A, Ader M, et al. Organic nitrogen chemistry during low-grade metamorphism[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72(4): 1199-1221.
- [11] Schimmelmann A, Lis G P, Böttcher M E, et al. Nitrogen isotopic exchange during maturation of organic matter[J]. Organic Geochemistry, 2010, 41(1): 63-70.
- [12] Jenden P D, Kaplan I R, Poreda R, et al. Origin of nitrogen-rich natural gases in the California Great Valley: Evidence from helium, carbon and nitrogen isotope ratios[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1988, 52(4): 851-861.
- [13] 曾治平. 中国沉积盆地非烃气 N₂ 成因类型分析[J]. 天然气地球科学, 2002, 13(3): 29-33.
- Zeng Zhiping. Analysis of genesis types of non-hydrocarbon gas N₂ in sedimentary basins of China[J]. Natural Gas Geoscience, 2002, 13(3): 29-33.
- [14] Zhu Yuenian, Shi Buqing, Fang Chaobin. The isotopic compositions of molecular nitrogen: Implications on their origins in natural gas accumulations[J]. Chemical Geology, 2000, 164(3-4): 321-330.
- [15] Coveney R M Jr. Serpentinization and the origin of hydrogen gas in Kansas[J]. AAPG Bulletin, 1987, 71(1): 39-48.
- [16] Lupton J E. Terrestrial inert gases: Isotope tracer studies and clues to primordial components in the mantle[J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 2003, 11(6): 371-414.
- [17] 徐永昌,沈平,孙明良,等. 我国东部天然气中非烃及稀有气体的地球化学[J]. 中国科学(B辑:化学), 1990, 20(6): 645-651.
- Xu Yongchang, Shen Ping, Sun Mingliang, et al. Geochemical characteristics of non-hydrocarbon gas and rare gases in eastern China[J]. Science in China (Series B: Chemistry), 1990, 20(6): 645-651.
- [18] Prasolov E M, Subbotin Y S, Tikhomirov V V. Isotopic composition of molecular nitrogen in natural gases of USSR[J]. Geochemistry International, 1990, 7: 926-937.
- [19] Sano Y, Pillinger C T. Nitrogen isotopes and N₂/Ar ratios in cherts: An attempt to measure time evolution of atmospheric $\delta^{15}\text{N}$ value[J]. Geochemical Journal, 1990, 24(5): 315-325.
- [20] Stahl W J. Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration[J]. Chemical Geology, 1977, 20: 121-149.
- [21] 李剑,李志生,王晓波,等. 多元天然气成因判识新指标及图版[J]. 石油勘探与开发, 2017, 44(4): 503-512.
- Li Jian, Li Zhisheng, Wang Xiaobo, et al. New indexes and charts for genesis identification of multiple natural gases[J]. Petroleum Exploration and Development, 2017, 44(4): 503-512.
- [22] Wellman R P, Cook F D, Krouse H R. Nitrogen-15: Microbiological alteration of abundance[J]. Science, 1968, 161(3838): 269-270.
- [23] Cooper J E, Evans W S. Ammonium-nitrogen in Green River Formation oil shale[J]. Science, 1983, 219(4584): 492-493.
- [24] Whelan J K, Solomon P R, Deshpande G V, et al. Thermogravimetric Fourier transform infrared spectroscopy (TG-FTIR) of petroleum source rocks: Initial results[J]. Energy & Fuels, 1988, 2(1): 65-73.
- [25] 史建南,曾治平,周陆扬,等. 中国沉积盆地非烃气成因机制研究[J]. 特种油气藏, 2003, 10(2): 6-9.
- Shi Jiannan, Zeng Zhiping, Zhou Luyang, et al. Genetic mechanism of non-hydrocarbon gas in China sedimentary basins[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2003, 10(2): 6-9.
- [26] Chen J, Xu Y, Huang D. Geochemical characteristics and origin of natural gas in Tarim Basin, China[J]. AAPG Bulletin, 2000, 84(5): 591-606.
- [27] 吴伟,黄士鹏,胡国艺,等. 威远地区页岩气与常规天然气地球化学特征对比[J]. 天然气地球科学, 2014, 25(12): 1994-2002.
- Wu Wei, Huang Shipeng, Hu Guoyi, et al. A comparison between shale gas and conventional gas on geochemical characteristics in Weiyuan area[J]. Natural Gas Geoscience, 2014, 25(12): 1994-2002.

- [28] 曹庆英. 透射光下干酪根显微组分鉴定及类型划分[J]. 石油勘探与开发, 1985, 6(5): 14–24.
Cao Qingying. Identification of microcomponents and types of kerogen under transmitted light[J]. Petroleum Exploration and Development, 1985, 6(5): 14–24.
- [29] 王思航. 威远地区寒武系页岩储层特征及选区评价方法研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2015: 15–21.
Wang Sihang. Vying in Cambrian shale reservoir characteristics and selection evaluation method research[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2015: 15–21.
- [30] 任东超, 陈义才, 孙超亚, 等. 威远地区筇竹寺组页岩气成藏条件分析[J]. 石油化工应用, 2016, 35(8): 99–103.
Ren Dongchao, Chen Yicai, Sun Chaoya, et al. Shale gas reservoir-forming conditions and predicting favorable exploration area in Qiongzhusi Formation, Weiyuan region[J]. Petrochemical Industry Application, 2016, 35(8): 99–103.
- [31] 戴金星. 天然气碳氢同位素特征和各类天然气鉴别[J]. 天然气地球科学, 1993, 4(2): 1–40.
Dai Jinxing. Hydrocarbonisotope characteristics of natural gas and identification of various kinds of natural gas[J]. Natural Gas Geoscience, 1993, 4(2): 1–40.
- [32] 王云鹏, 赵长毅, 王兆云, 等. 海相不同母质来源天然气的鉴别[J]. 中国科学: 地球科学, 2007, 37(S2): 125–140.
Wang Yunpeng, Zhao Changyi, Wang Zhaoyun. Identification of natural gas from different source materials of marine facies[J]. Chinese Science: Geoscience, 2007, 37(S2): 125–140.
- [33] Burnham A K. A simple kinetic model of petroleum formation and cracking[J]. Geochimica et Cosmochim Acta, 1989, 43: 1979–1988.
- [34] 戴金星, 倪云燕, 胡国艺, 等. 中国致密砂岩大气田的稳定碳氢同位素组成特征[J]. 中国科学: 地球科学, 2014, 44(4): 563–578.
Dai J X, Ni Y Y, Hu G Y, et al. Stable carbon and hydrogen isotopes of gases from the large tight gas fields in China[J]. Science China: Earth Sciences, 2014, 44(4): 563–578.
- [35] Burruss R C, Laughrey C D. Carbon and hydrogen isotopic reversals in deep basin gas; Evidence for limits to the stability of hydrocarbons[J]. Organic Geochemistry, 2010, 41(12): 1285–1296.
- [36] 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, 24(1): 1–6.
Dai Jinxing, Xia Xinyu, Qin Shengfei, et al. Causation of partly reversed orders of $\delta^{13}\text{C}$ in biogenic alkane gas in China[J]. Oil & Gas Geology, 2003, 24(1): 1–6.
- [37] 梁家驹. 四川盆地川中—川西南地区震旦系—下古生界油气成藏差异性研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2014: 63–67.
Liang Jiaju. Study on the difference of oil and gas accumulation in Sinian-Lower Paleozoic in the central-southwest Sichuan Basin[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2014: 63–67.
- [38] 李吉君, 曹群, 卢双舫, 等. 四川盆地乐山—龙女寺古隆起震旦系天然气成藏史[J]. 石油与天然气地质, 2016, 37(1): 30–36.
Li Jijun, Cao Qun, Lu Shuangfang, et al. History of natural gas accumulation in Leshan-Longnyusi Sinian paleo-uplift, Sichuan Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2016, 37(1): 30–36.
- [39] 尹长河, 王廷栋, 王顺玉, 等. 威远、资阳震旦系干酪根与油裂解气的鉴别[J]. 沉积学报, 2001, 19(1): 156–160.
Yin Changhe, Wang Tingdong, Wang Shunyu, et al. Differences between kerogen and oil-cracked gases in Sinian reservoirs of Weiyuan and Ziyang area[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2001, 19(1): 156–160.
- [40] 肖中尧, 卢玉红, 桑红, 等. 一个典型的寒武系油藏: 塔里木盆地塔中62井油藏成因分析[J]. 地球化学, 2005, 34(2): 155–160.
Xiao Zhongyao, Lu Yuhong, Sang Hong, et al. A typical Cambrian oil reservoir: Origin of oil reservoir in Well Tz62, Tarim Basin[J]. Geochimica, 2005, 34(2): 155–160.
- [41] Landais P, Michels R, Elie M. Are time and temperature the only constraints to the simulation of organic matter maturation[J]. Organic Geochemistry, 1994, 22(3–5): 617–630.
- [42] Schenk H J, Di Primio R, Horsfield B. The conversion of oil into gas in petroleum reservoirs (Part 1): Comparative kinetic investigation of gas generation from crude oils of lacustrine, marine and fluviodeltaic origin by programmed-temperature closed-system pyrolysis[J]. Organic Geochemistry, 1997, 26(7–8): 467–481.
- [43] 张大江, 王大锐. 我国不同地质时期沉积有机质中稳定碳同位素组成特征及其意义[J]. 科学通报, 1991, 36(4): 302–305.
Zhang Dajiang, Wang Darui. Characteristics and significance of stable carbon isotopic compositions in sedimentary organic matter in different geological periods in China[J]. Scientific Bulletin, 1991, 36(4): 302–305.
- [44] 马安来. 塔河油田不同类型海相原油裂解动力学分析[J]. 天然气地球科学, 2015, 26(6): 1120–1128.
Ma Anlai. Kinetics of oil-cracking of different types of marine oils from Tahe Oilfield, Tarim Basin, NW China[J]. Natural Gas Geoscience, 2015, 26(6): 1120–1128.
- [45] 王国林. 塔里木盆地台盆区天然气成藏条件分析[D]. 成都: 西南石油大学, 2005: 19–24.
Wang Guolin. Analysis on the conditions of natural gas accumulation in the platform basin of Tarim Basin[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2005: 19–24.
- [46] Gerling P. New aspects on the origin of nitrogen in natural gas in northern Germany[J]. Fuel & Energy Abstracts, 1998, 39(3): 185–185.
- [47] Kotarba M J, Lewan M D. Sources of natural gases in Middle Cambrian reservoirs in Polish and Lithuanian Baltic Basin as determined by stable isotopes and hydrous pyrolysis of Lower Palaeozoic source rocks[J]. Chemical Geology, 2013, 345: 62–76.
- [48] 刘飏. 高—过成熟页岩中天然气地球化学成因模式与应用[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2017: 68–76.
Liu Yang. Geochemical genesis model and application of natural gas in high-and over-mature shale[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2017: 68–76.
- [49] Li J J, Yan X T, Wang W M, et al. Key factors controlling the gas adsorption capacity of shale: A study based on parallel experiments[J]. Applied Geochemistry, 2015, 58: 88–96.

(编辑 李 军)