

中扬子宜昌地区下寒武统水井沱组页岩气地球化学特征及其成因

罗胜元,陈孝红,刘安,李海

(中国地质调查局 武汉地质调查中心,湖北 武汉 430205)

摘要:中扬子宜昌地区下寒武统水井沱组页岩钻遇良好的页岩气显示,区内宜页1井水井沱组页岩经水力压裂后获得了高产工业气流,是四川盆地外下寒武统页岩气新的勘探区。采集压裂产气段的9个页岩气样品,测试气体组分、碳和氢同位素组成以及He同位素组成,分析水井沱组页岩气地球化学特征并探讨了页岩气成因。研究表明,页岩气组成中甲烷含量为87.17%~92.75%,乙烷含量为0.83%~0.94%,含微量的丙烷,页岩气干燥系数为0.99,为典型干气;非烃气体中氮气含量稍高,平均为7.73%,二氧化碳平均含量低于1%,不含H₂S。甲烷碳同位素值为-33.8‰~-33.1‰,乙烷碳同位素值为-39.2‰~-36.0‰,丙烷碳同位素值为-39.4‰~-38.5‰,二氧化碳的碳同位素值为-16.8‰~-14.6‰。甲烷氢同位素值为-133.8‰~-128.5‰,乙烷氢同位素值为-168.0‰~-146.1‰。气态烃稳定同位素分布具有 $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$ 和 $\delta\text{D}_{\text{CH}_4} > \delta\text{D}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ 的倒转特征。He同位素 R/R_a 为0.04~0.08,表明He为典型的壳源成因。综合页岩气分子组成和比值、碳氢同位素倒转分布以及页岩现今处于过成熟热演化阶段等特征,认为宜昌地区下寒武统页岩气为油型气,具有二次裂解成因的特点,且与四川盆地筇竹寺组页岩气具有相似的特征。

关键词:碳、氢稳定同位素;地球化学;页岩气;下寒武统水井沱组;宜昌地区;中扬子

中图分类号:TE121.3

文献标识码:A

Geochemical features and genesis of shale gas from the Lower Cambrian Shuijingtuo Formation shale in Yichang block, Middle Yangtze region

Luo Shengyuan, Chen Xiaohong, Liu An, Li Hai

(Wuhan Center of China Geological Survey, Wuhan, Hubei 430205, China)

Abstract: Strong gas shows are discovered in drilling the Lower Cambrian Shuijingtuo Formation shale in Yichang area, Middle Yangtze, and high commercial gas flow was tested following hydraulic fracturing of the Shuijingtuo shale in Well Yiye1 in the study area, which is a prospective area for shale gas exploration in the Lower Cambrian shale outside the Sichuan Basin. Nine shale gas samples were collected after hydraulic fracturing to analyze the geochemistry and origin of shale gas in the Shuijingtuo Formation, following the study of shale gas composition, as well as carbon, hydrogen, and He isotopic compositions. The results show that methane is the main constituent of the shale gas and varies in concentration from 87.17% to 92.75%, the content of ethane ranges from 0.83% to 0.94%, and the propane is in trace amount; the drying coefficient (C_1/C_{1-5}) is about 0.99, indicating typical dry gas. The content of nitrogen in non-hydrocarbon gases is slightly higher, with an average of 7.73%, the carbon dioxide content is less than 1%, and there is no H₂S. The $\delta^{13}\text{C}$ methane in the Cambrian shale gas varies between -33.8‰ and -33.1‰ in content, the $\delta^{13}\text{C}$ ethane value ranges from -39.2‰ to -36.0‰, $\delta^{13}\text{C}$ propane value ranges from -39.4‰ to -38.5‰, and the $\delta^{13}\text{C}$ value for CO₂ ranges from -16.8‰ to -14.6‰. The $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ methane in the shale gas ranges from -133.8‰ to -128.5‰ in content, while the $\delta\text{D}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ ethane ranges from -168.0‰ to -146.1‰. The stable carbon isotopic distribution of the shale gas shows a totally reversed distribution pattern with $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$, and $\delta\text{D}_{\text{CH}_4} > \delta\text{D}_{\text{C}_2\text{H}_6}$. The R/R_a ratio of helium in the Shuijingtuo shale gas ranges from 0.04 to 0.08, indicating the crustal origin of the helium. Considering the shale gas composi-

收稿日期:2018-04-24;修订日期:2019-03-18。

第一作者简介:罗胜元(1986—),男,工程师,博士,页岩气与油气地质。E-mail:loshyv@163.com。

基金项目:国家科技重大专项(2016ZX05034001-002);中国地质调查局“宜昌斜坡页岩气有利区战略调查”(DD20179615)。

tions and their ratios, as well as the reversed distribution of carbon and hydrogen isotopes at the high-over mature stage in thermal evolution, we believed that the shale gas of the Lower Cambrian Shuijingtuo Formation in Yichang area belongs to the oil-derived gas, featuring an origin of secondary cracking, which is similar to the Qiongzhusi shale gas in Sichuan Basin.

Key words: carbon and hydrogen stable isotope, geochemistry, shale gas, Lower Cambrian Shuijingtuo Formation, Yichang area, Middle Yangtze

位于四川盆地东南缘焦石坝气田的发现,极大地推动了我国页岩气工业的发展,下寒武统页岩是我国南方重要的海相烃源岩之一,也是页岩气勘探研究的热点层位。前人对中国南方下寒武统页岩气开展了多次调查、研究工作,下寒武统页岩为海相克拉通盆地背景下的浅水陆架或陆棚沉积^[1-2],页岩有效厚度大、分布范围广、有机质丰度高,具备优越的生气物质基础^[3]。另一方面,下寒武统海相页岩有较高的成熟度,等效镜质体反射率 R_o (通过沥青反射率换算)一般在2.0%~3.5%^[4],寒武系经历了早中生代深埋、晚中生代至新生代广泛抬升、剥蚀的复杂构造演化^[5],页岩气成藏条件极其复杂等特点^[6-8],扬子地区寒武系页岩气总体还处于勘探早期阶段,前人的研究主要集中在利用野外露头或部分的探井资料,分析页岩的矿物组分、沉积相、物性与岩石学等特征^[2,9-10],或结合等温吸附测试页岩最大吸附潜力来评价页岩气资源潜力^[8,11]等。

目前已发现的下寒武统页岩气工业气流主要集中在上扬子区域四川盆地内,盆外中扬子地区下寒武统页岩气探井和调查井已钻约20口,页岩气潜力明显变差,大部分页岩气井产气量较低, CH_4 含量低且常含 N_2 ,页岩气组分、碳氢同位素组成等关键参数报道较少,页岩气成因不明。近年在中扬子宜昌地区部署的宜页1井在下寒武统水井沱组获得了良好的页岩气显示,并于2017年5月通过大型水力压裂后获得了高产工业气流。笔者采集宜页1井水井沱组页岩气,测试了气体组分、碳氢同位素组成与He同位素组成,分析了水井沱组页岩气特征和成因,并与北美典型页岩气和涪陵焦石坝龙马溪组页岩气的地球化学特征进行了对比,期望研究成果能为中扬子区下寒武统页岩气勘探部署与勘探目标评价提供依据和借鉴。

1 区域地质背景

中扬子宜昌地区位于湖北省宜昌市境内,毗邻宜都-鹤峰复背斜、当阳复向斜(图1),介于南(华夏地块)北(秦岭-大别构造带)两大构造系统之间,构造上属于华南板块北部、巴洪冲断带前缘黄陵背斜东南

斜坡带,由黄陵隆起、南部的天阳坪断裂、北部的雾渡河断裂和东部的通城河断裂所围限。研究区是在江南-雪峰弧形构造体系、大洪山弧形构造体系和黄陵穹窿构造的共同作用下形成的,由于黄陵隆起的屏障作用,该区受构造活动的影响明显弱于邻区,又称之为“宜昌稳定带^[12-13]”。区内黄陵隆起核部出露的崆岭岩群构成了扬子地台最古老的基底,发育中元古界-二叠系及白垩系海相碳酸盐岩和碎屑岩沉积地层,厚度约6 500~9 000 m,震旦系、寒武系和古生代海相地层围绕古隆起成带状展布,地层产状舒缓、呈南东倾向的单斜构造状分布。研究区发育震旦系陡山沱组、寒武系水井沱组、上奥陶统五峰组-下志留统龙马溪组等多套富有机质页岩层系,宜页1井钻遇地层包括白垩系下统石门组、寒武系娄山关组、覃家庙组、石龙洞组、天河板组、石碑组、水井沱组、灯影组和陡山沱组。

宜昌地区下寒武统水井沱组是在晋宁期稳定的扬子克拉通坳陷内陆棚相带沉积的一套黑灰色页岩、灰质页岩与深灰色灰岩。宜页1井下寒武统水井沱组厚约136 m,整体上可以分为3段。下段(ϵ_1s^1)为一套深水陆棚相沉积的黑色灰质页岩、炭质页岩夹深灰色薄层透镜状灰岩,底界以灰黑色炭质页岩与岩家河组浅灰色泥粉晶白云岩呈平行不整合接触。中段(ϵ_1s^2)为一套斜坡带堆积的钙质、炭质页岩,夹数层泥质灰岩。上段(ϵ_1s^3)为局限台地相沉积的一套深灰色泥质灰岩、夹少量黑色灰质页岩,顶界以深灰色泥晶灰岩与石碑组浅水陆棚相黄绿色泥质粉砂岩、砂质页岩整合接触(图2)。

水井沱组富有机质页岩发育于下部,岩性为灰黑色炭质泥页岩、灰质页岩,含浮游藻、底栖藻等生物化石。宜页1井揭示黑色页岩($TOC \geq 1\%$)厚度为68.3 m,富有机质页岩($TOC > 2\%$)厚度为35.2 m;有机质丰度为0.52%~5.96%,平均为2.26%,高TOC段主要位于底部;干酪根类型为I型。石英+长石含量平均为32.9%,碳酸盐含量平均为29.1%,为高钙质页岩,粘土含量平均为33.1%,以伊利石为主。总体来看,水井沱组页岩具备优越的生气条件。

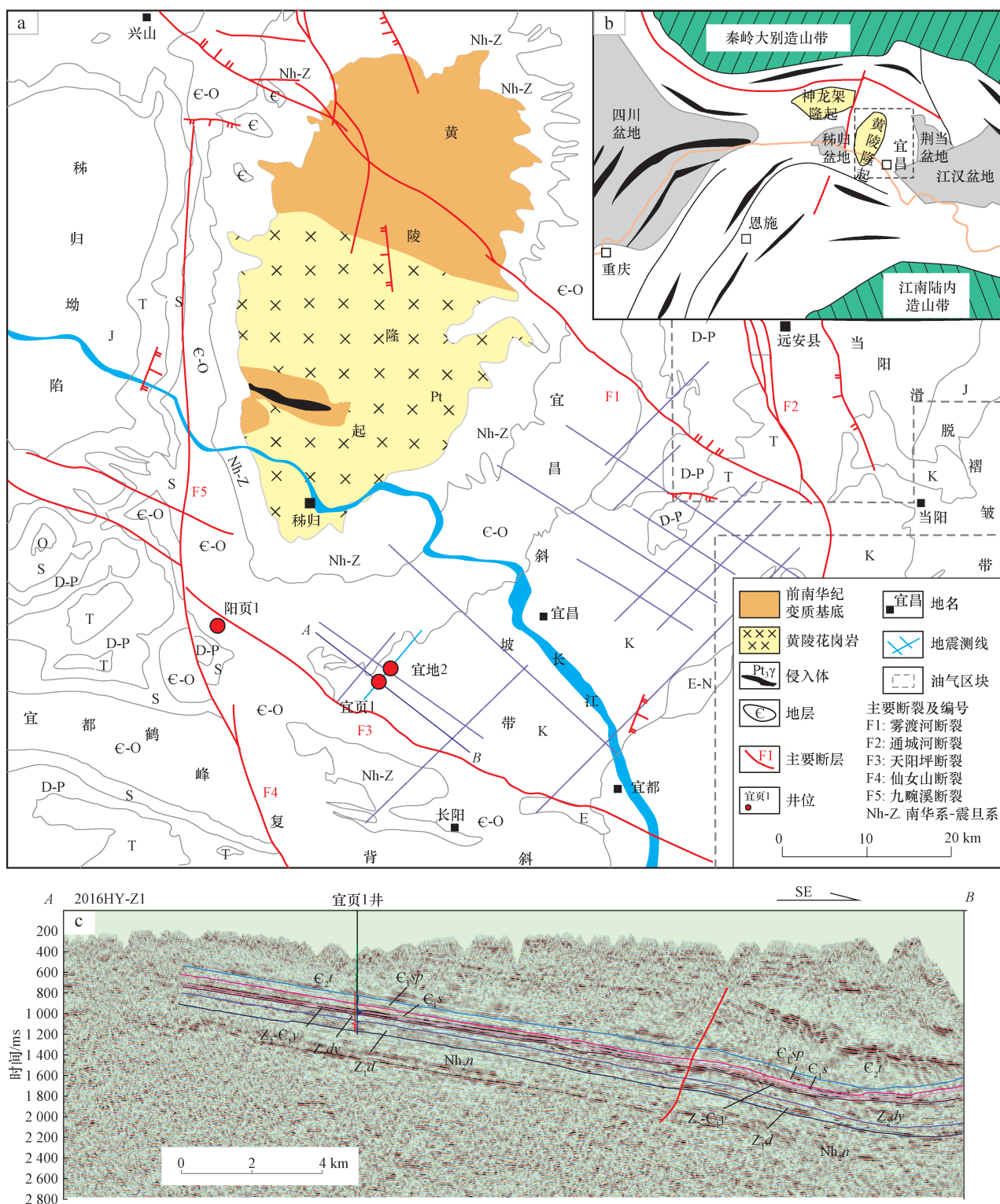


图1 宜昌地区及周缘地质概况

Fig. 1 Geology of Yichang and its adjacent areas

2 样品采集与分析方法

在关井状态下的井口管汇台,用 0.9 L 内壁涂氟铝合金气体采样瓶取气样,现场取气时用气体多次反

复排气冲洗。取气时井口压力 5.14 MPa,取气层位为水井沱组压裂产气段,深度为 1 894.12 ~ 2 113.47 m。先后采集天然气样品 9 个,对所采集样品测试气体组分、气态烃碳和氢同位素组成、稀有气体同位素等,气体测试在中国科学院地质与地球物理研究所兰州油气

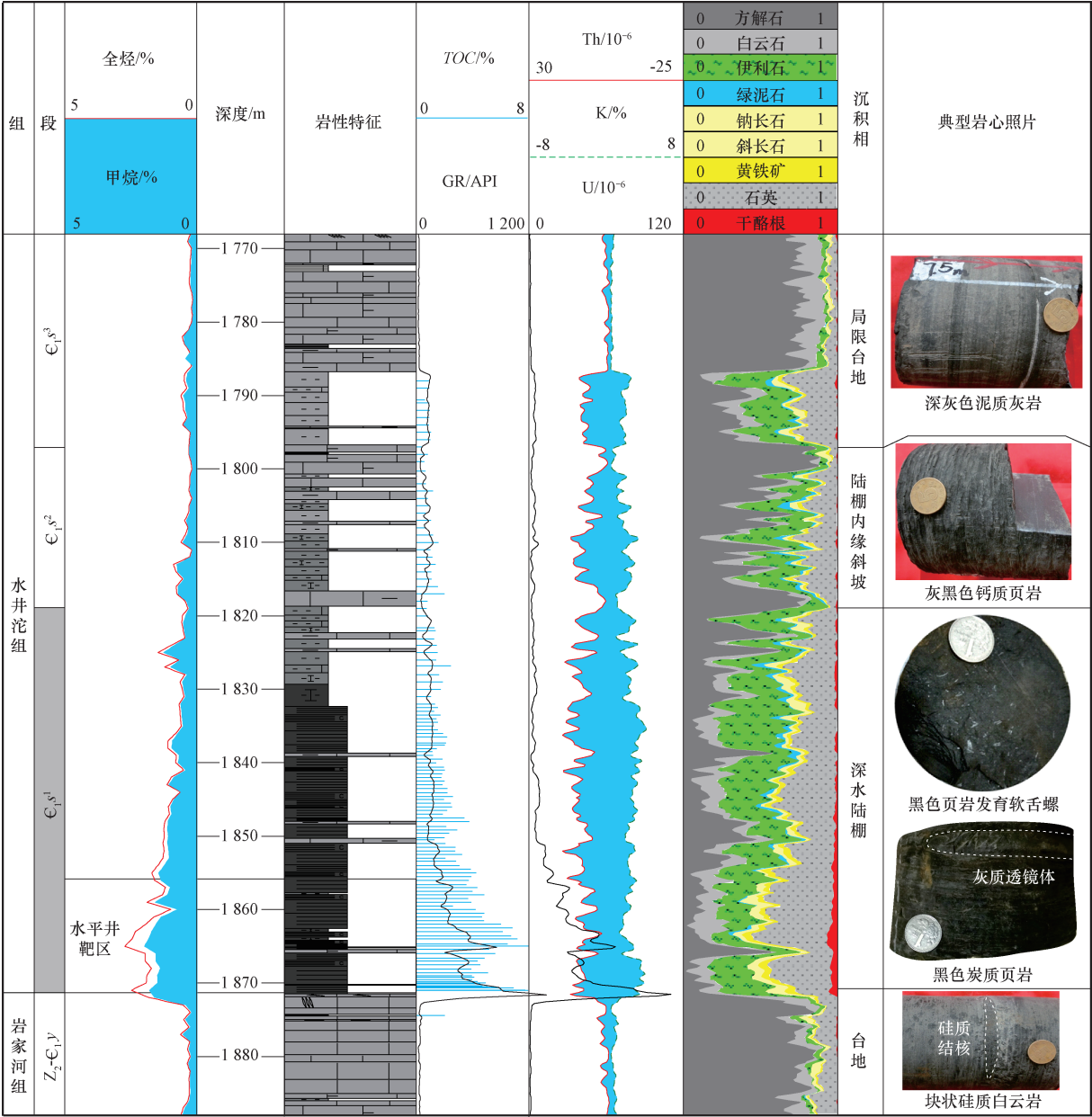


图 2 宜昌地区宜页 1 井水井沱组地层综合柱状图

Fig. 2 A composite stratigraphic column of the Shuijingtuo Formation in Well Yiye 1, Yichang area

资源研究中心完成。

依据“GB/T 6041—2002 质谱分析方法通则”、“GB/T 10628—2014 气体分析 标准混合气体组成的测定 比较法”和“GB/T 13610—2003 天然气的组成分析 气相色谱法”测定气体组分检测。检测仪器为 MAT 271 气体成分质谱计和 GC 9160 气相色谱仪。利用气体成分质谱仪分析页岩中 CH₄ 和 C₂H₆ 等烃类组分及 CO₂ 和 N₂ 等非烃组分的绝对含量,采用气相色谱仪进行高碳数气体分析校对,归一化处理,得到最终成份分析数据,实验分析各组分标准偏差均优于 0.5%。

气体碳和氢同位素分析检测依据“GB/T 6041—2002 质谱分析方法通则”和“连续 C、H、O、N 稳定同位

素检测方法 (ZY - D01 - 2016)”。碳同位素采用 GC - C - MS 系统,利用 Agilent 6890 气相色谱仪将页岩气中不同组分气体分离,烃类气体通过高温氧化炉后氧化成 CO₂,导入 Delta Plus XP 质谱仪分析碳同位素。CH₄ 和 C₂H₆ 分析精度为 ±0.5‰,CO₂ 分析精度为 ±1.1‰,碳同位素数据按国际标准换算成 V - PDB。氢同位素采用 GC - TC - MS 系统,利用 Agilent 6890 将气体分离后,通过高温热解炉将烃类气体分子中的氢还原为 H₂,进入 Thermo Delta V 稳定同位素质谱仪分析氢同位素,氢同位素采用 SMOW 标准,实验分析精度为 ±5‰。

稀有气体 He 同位素检测依据“GB/T 6041—2002

质谱分析方法通则”和“LDB 03-01-2016 稀有气体同位素质谱峰高比检测方法”。检测仪器为 MAT271 质谱仪机组和 Noblesse 稀有气体同位素质谱仪机组,设置高压 7.0 kV, Trap 电流 500 mA; ^4He 用法拉第杯检测, ^3He 用离子计数器检测。采用两级纯化分离系统, 脱出气体经吸气泵纯化和冷阱分离、富集后, 进行氦同位素分析, He 同位素实验标准 R_a 为 $^3\text{He}/^4\text{He} = 1.4 \times 10^{-6}$, 实验分析精度为 $\pm 1.5\%$ 。

3 页岩气地球化学特征

3.1 页岩气组分

宜昌地区宜页 1 井水井沱组页岩气化学组成分析结果见表 1。页岩气组分 CH_4 含量高, 为 87.17% ~ 92.75%, 平均为 90.14%; C_2H_6 为 0.83% ~ 0.94%, 平均为 0.88%; 含微量的丙烷, 平均为 0.03%, 检测出痕量的 C_4H_{10} , 未检测到 C_5+ 以上组分, 天然气干燥系数 ($\text{C}_1/\text{C}_{1-5}$) 为 0.989 4 ~ 0.990 4, 属典型的干气。水井沱组页岩气还含有数量不等的非烃气体, 包括 N_2 、 CO_2 、 He 和 H_2 等, 其中 N_2 含量为 5.86% ~ 9.37%, 平均为 7.73%; CO_2 含量为 0.05% ~ 2.25%, 平均为 0.98%。此外含有可检测的 He 和 Ar , 平均含量分别为 0.16% 和 0.07%, 还含有微量的 H_2 , 未检测到 SO_2 和 H_2S 。

3.2 非烃气体特征

3.2.1 氦气

稀有气体氦同位素比值 ($^3\text{He}/^4\text{He}$) 能够区分幔源与壳源天然气。天然气中有 3 种类型的氦, 大气 He 的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值 (R_a) 为 1.4×10^{-6} ; 大洋上幔源 He 的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值 (R_m) 为 1.1×10^{-5} , $R/R_a = 5 \sim 50$ ^[15]; 大陆地壳由于放射性 ^4He 的大量富集, $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值 (R_c) 为 $(2 \sim 10) \times 10^{-8}$, $R/R_a = 0.013 \sim 0.021$ ^[16]。宜昌地区水井沱组 6 个页岩气样品中 He 平均含量为 0.16%, $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值为 $(6.27 \sim 10.9) \times 10^{-8}$, 平均为 9.38×10^{-8} , R/R_a 为 0.04 ~ 0.08, 平均为 0.07。页岩气的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值总体处于 10^{-8} 数量级, 且 $0.01 < R/R_a < 0.10$, 表明页岩气中稀有气体 He 为典型的壳源成因^[17], 同时也反映研究区没有活动性强的深大断裂与幔源沟通, 构造活动较稳定。宜页 1 井自然伽马能谱测井显示 (图 2 第 7 列), 水井沱组底部富有机质页岩铀含量为 $13.7 \times 10^{-6} \sim 112.1 \times 10^{-6}$, 平均为 62.5×10^{-6} 。地壳中放射性元素铀的平均丰度为 6×10^{-6} , 铀元素赋存在有机质、磷酸盐矿物中, 烃源岩热演化过程中生成的有机酸、干酪根等有机羧酸类与可溶含铀化合物之间的络合作用, 可使铀大量富集^[18], 放射性元素 U^{238} 及其同系物系列衰变产生 ^4He ^[17], 上述分析表

表 1 宜昌地区下寒武统水井沱组页岩气组分和碳、氢同位素

Table 1 Statistics of shale gas compositions, carbon and hydrogen isotopes of shale gas in the Lower Cambrian Shuijingtuo Formation, Yichang area

地区	井/样品 编号	深度/m	气体组分含量/%							$\delta^{13}\text{C}$ (PDB)/‰				δD (SMOW)/‰		He 同位素	
			CH_4	C_2H_6	C_3H_8	He	N_2	Ar	CO_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	CO_2	CH_4	C_2H_6	R/R_a	$^3\text{He}/^4\text{He}$
宜昌 地区 水井 沱组 ^①	G1	1 894.12 ~ 2 113.47	91.17	0.94	0.03	0.19	6.90	0.08	0.70	-33.10	-38.10	-38.93	-16.80	-133.80	-146.10	0.04	6.27×10^{-8}
	G2		90.60	0.94	0.03	0.11	7.13	0.07	1.12	-33.30	-38.30	-38.77	-15.50	-130.60	-153.70	0.08	1.09×10^{-7}
	G3		87.17	0.87	0.03	0.20	9.36	0.13	2.25	-33.30	-37.30	-38.47	-15.40	-129.00	-148.70	0.07	9.44×10^{-8}
	G4		90.52	0.86	0.02	0.20	7.43	0.08	0.90	-33.60	-38.10	-38.69	-16.20	-129.30	-168.00	0.07	9.99×10^{-8}
	G5		90.78	0.86	0.02	0.01	7.31	0.06	0.96	-33.80	-39.20	-39.37	-14.80	-128.50	-149.50	0.06	8.97×10^{-8}
	G6		89.61	0.86	0.02	0.02	8.13	0.09	1.27	-33.80	-36.00	-38.70	-14.60	-128.80	-152.90	0.08	1.07×10^{-7}
	QJ-024		88.02	0.83	0.02	0.20	9.37	0.04	0.85								
	QJ-036		89.23	0.88	0.03	0.20	8.11	0.05	0.80								
	QJ-051		92.75	0.89	0.04	0.31	5.86	0.11	0.05								
威远 筇竹 寺组 ^②	威 201-H3	3 647	96.52	0.35			1.75		1.24	-35.40	-40.80			-145.00		0.03	4.35×10^{-8}
	威 201-H3		98.53	0.35			0.08		1.11	-35.60	-39.40						

① G1, G2 与 G3 取气时间为 2017 年 5 月 14 日; G4, G5 与 G6 取气时间为 2017 年 5 月 25 日; QJ-024 与 QJ-036 取气时间为 2017 年 5 月 28 日; QJ-051 取气时间为 2017 年 6 月 28 日。

② 威远筇竹寺组页岩气地化数据来源于文献[14]。

明,水井沱组烃源岩的铀元素含量是地壳铀的10倍,页岩气中氦为烃源岩中铀元素放射性衰变的产物。

利用氦同位素比值(R/R_a)与二氧化碳的碳同位素值可以区分He和CO₂来源(图3)。水井沱组页岩气He同位素分布特征与焦石坝龙马溪组页岩气类似,均为壳源氦,两者的CO₂来源有很大差别,焦石坝龙马溪组页岩气CO₂来源于页岩中的碳酸盐岩,而水井沱组页岩气中CO₂是铀、钍等放射性衰变的产物。

3.2.2 二氧化碳

页岩气中CO₂来源多样,主要来自于有机质或者碳酸盐岩中含氧基团在成岩作用阶段经微生物降解、烃氧化等次生蚀变形成,或由有机酸脱羧分解形成CO₂^[19];碳酸盐岩的无机溶解作用亦可释放出CO₂。戴金星等^[20]综合国内外的相关研究,指出无机成因CO₂的 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 大于-8‰,主要介于-8‰~3‰,有机成因CO₂的 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 小于-10‰,主要介于-30‰~-10‰。

宜昌地区水井沱组页岩气含少量的CO₂,体积含量为0.05%~2.25%,平均约为0.98%。页岩气中微量CO₂具有较低的 $\delta^{13}C$ 值,为-16.8‰~-14.8‰。研究区水井沱组页岩的无机碳同位素组成($\delta^{13}C_{carb}$)范围为-2.87‰~0.18‰,平均为-0.97‰;泥岩中薄层碳酸盐岩夹层 $\delta^{13}C_{carb}$ 为-2.29‰~4.95‰,平均为-3.22‰^[21],水井沱组页岩8块样品的干酪根碳同位素组成($\delta^{13}C_{kero}$)为-21.325‰±1.935‰,水井沱组页岩总体表现出 $\delta^{13}C_{kero} < \delta^{13}C_{CO_2} < -10‰ < \delta^{13}C_{carb}$ 的碳同位素特征,表明水井沱组页岩气中CO₂不是碳酸盐岩变质形成的,而是有机质的分解形成。

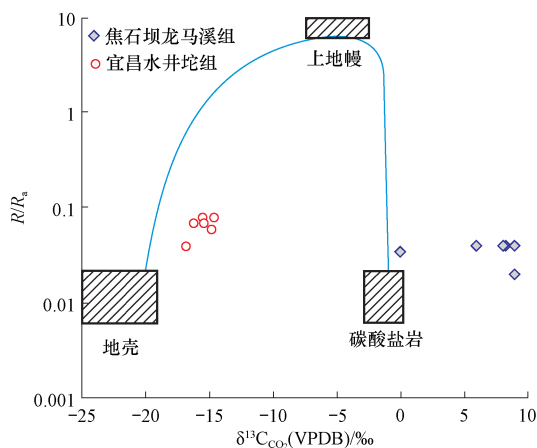


图3 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值与 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 区分 He 和 CO₂ 来源

Fig. 3 Identification of the sources of He and CO₂ through cross plotting of $^3\text{He}/^4\text{He}$ vs. $\delta^{13}C_{CO_2}$

3.3 页岩气碳同位素组成

宜页1井水井沱组页岩气的碳同位素组成见表1。甲烷碳同位素($\delta^{13}C_{CH_4}$)为-33.8‰~-33.1‰,乙烷碳同位素($\delta^{13}C_{C_2H_6}$)为-39.2‰~-36.0‰,丙烷同位素($\delta^{13}C_{C_3H_8}$)为-39.4‰~-38.5‰。二氧化碳的碳同位素($\delta^{13}C_{CO_2}$)为-16.8‰~-14.6‰(表1;图4)。研究区下寒武统烷烃气碳同位素值随碳数表现出负碳同位素系列,即 $\delta^{13}C_1 > \delta^{13}C_2 > \delta^{13}C_3$,发生了甲烷、乙烷、丙烷的碳同位素完全倒转(图4)。根据前人研究成果,油型气的 $\delta^{13}C_{C_2H_6}$ 小于-29‰,煤成气的 $\delta^{13}C_{C_2H_6}$ 大于-29‰^[22-23],研究区乙烷碳同位素远小于-29‰,为典型的油型气,这与水井沱组I型/II₁型的干酪根类型也相一致。

按照天然气与烃源岩同位素变化规律,碳同位素存在干酪根>沥青质>非烃>芳烃>饱和烃>烷烃气的特点^[24]。水井沱组8块页岩样品的干酪根碳同位素特征如图5所示。研究区水井沱组8块页岩的干酪根碳同位素组成 $\delta^{13}C_{org}$ 为-21.325‰±1.935‰,表现出 $\delta^{13}C_{org} \geq \delta^{13}C_1 > \delta^{13}C_2 > \delta^{13}C_3$ 的特点(图4a),符合

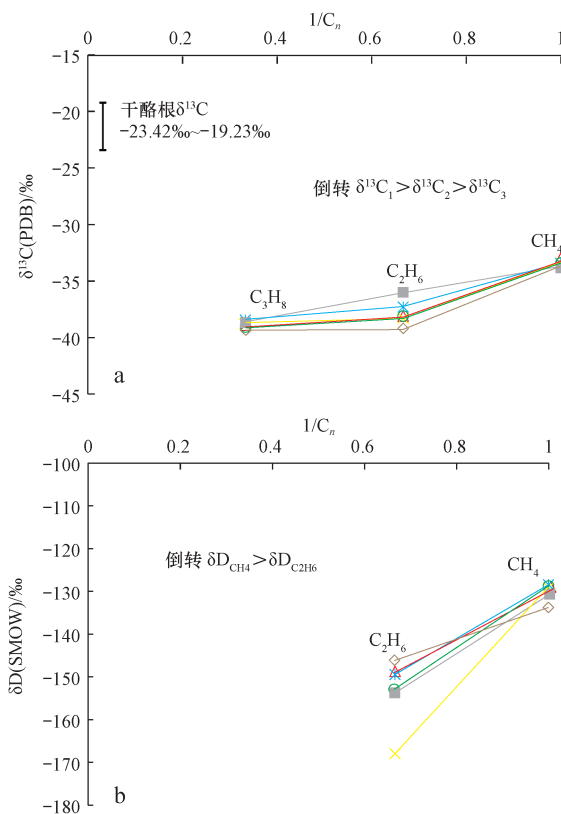


图4 水井沱组页岩气碳(a)、氢(b)同位素分布特征

Fig. 4 The distribution of carbon (a) and hydrogen isotopes (b) of the Shuijingtuo shale gas

碳同位素分馏方向,表明宜昌地区水井沱组页岩气来源于自生的烃源岩,具有源储一体的特征。

3.4 页岩气氢同位素特征

天然气氢同位素组成研究是对碳同位素研究的补充。宜页1井水井沱组页岩气烷烃气氢同位素组成方面, δD_{CH_4} 为 $-133.8\text{‰} \sim -128.5\text{‰}$, $\delta D_{C_2H_6}$ 为 $-168.0\text{‰} \sim -146.1\text{‰}$, $\delta D_{C_2H_6}$ 与 δD_{CH_4} 差值大于 15‰ ,氢同位素值具有随碳数反序模式 $\delta D_{CH_4} > \delta D_{C_2H_6}$,同样发生了甲烷、乙烷氢同位素倒转(图4)。根据烷烃气的 δD 值可以判断源岩形成的水体环境^[25-26]。水井沱组页岩气的氢同位素值表现出较重的特点, δD_{CH_4} 值大于 -150‰ ,且 $\delta D_{C_2H_6}$ 与 δD_{CH_4} 差值大,反映水井沱组页岩气为典型的海相成因天然气。甲烷的碳、氢同位素相关性可区分天然气的成因,如图5所示,宜昌地区下寒武统水井沱组页岩气甲烷的 $\delta^{13}C_{CH_4}$ 值与 δD_{CH_4} 的分布表明为热成因类型。

4 页岩气成因

4.1 碳、氢同位素倒转特征

天然气的 $\delta^{13}C_1$ 值变化较大,为 $-105\text{‰} < \delta^{13}C_1 < -10\text{‰}$ 。

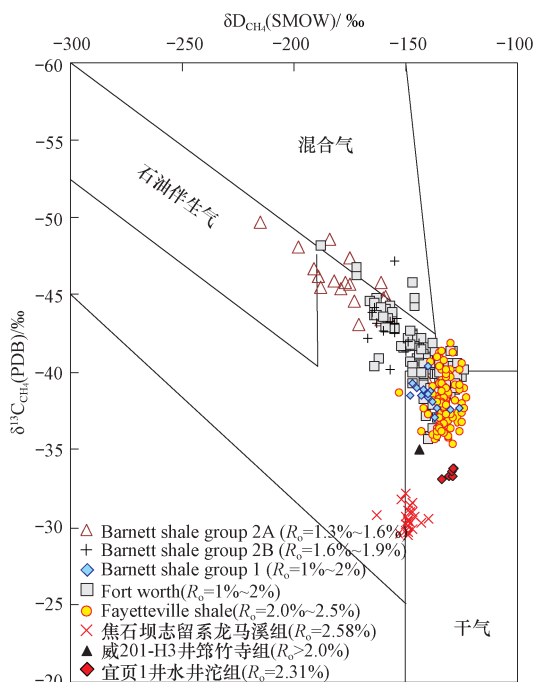


图5 典型页岩气 $\delta^{13}C_{CH_4}$ 与 δD_{CH_4} 的相关关系

Fig. 5 The correlation of $\delta^{13}C_{CH_4}$ and δD_{CH_4} of typical shale gas

据 Whiticar^[27] 编制, Barnett 页岩气数据来源于文献^[28-29]; Fayetteville 页岩气数据来源于文献^[29];焦石坝龙马溪组数据来源于文献^[30];威201-H3井筇竹寺组数据来源于文献^[14]。

一般低温浅层中形成的天然气富集 ^{12}C ,具有较低的 $\delta^{13}C_1$ 值($-105\text{‰} < \delta^{13}C_1 < -55\text{‰}$);而深层、年代老、在较高温度下形成的天然气,则具有较高的 $\delta^{13}C_1$ 值($-55\text{‰} < \delta^{13}C_1 < -10\text{‰}$)。有机成因烷烃气有正碳同位素系列^[31],即 $\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3 < \delta^{13}C_4$,当有机成因烷烃气遭受生物降解或不同成因和成熟度的天然气混合时,将会出现局部倒转或逆转。研究区下寒武统页岩气表现出 $\delta^{13}C_1 > \delta^{13}C_2 > \delta^{13}C_3$,发生了明显的碳同位素完全倒转现象(图4,图6)。页岩气碳同位素倒转在页岩气藏中较为常见,如北美 Fayetteville 和 Horn River 页岩,以及我国焦石坝五峰组-龙马溪组页岩。具有碳同位素倒转的产气区往往对应着页岩气富集区^[32],也促进了学者对页岩气同位素的关注。

随着页岩气成熟度增大、气体湿度降低,页岩气碳同位素发生倒转。图6为典型页岩气的 $\delta^{13}C_{CH_4}$ 与 $\delta^{13}C_{C_2H_6}$ 相关图,可以看出, Barnett 页岩气 R_o 为 $1.0\% \sim 2.0\%$,碳同位素基本为正常序列;而热成熟度为 $2.0\% \sim 2.5\%$ 的 Fayetteville 页岩气全部表现出 $\delta^{13}C_{C_2H_6} < \delta^{13}C_{CH_4}$ 的特征;四川盆地焦石坝五峰组-龙马溪组页岩气 R_o 为 2.58% ,碳同位素出现完全倒转现象^[33-34],威远地区威201-H3井筇竹寺组页岩热成熟度 R_o 大于 2.0% ,碳同位素同样发生了完全倒转。研究区对水井沱组8块页岩岩心样品的沥青镜质体反射率(R_b)143个测点统计表明, R_b 为 $2.74\% \sim 2.92\%$,平均为 2.86% ,换算镜质体反射率 R_o 范围为 $2.23\% \sim 2.35\%$,平均为 2.31% (表2),水井沱组页岩气体干燥

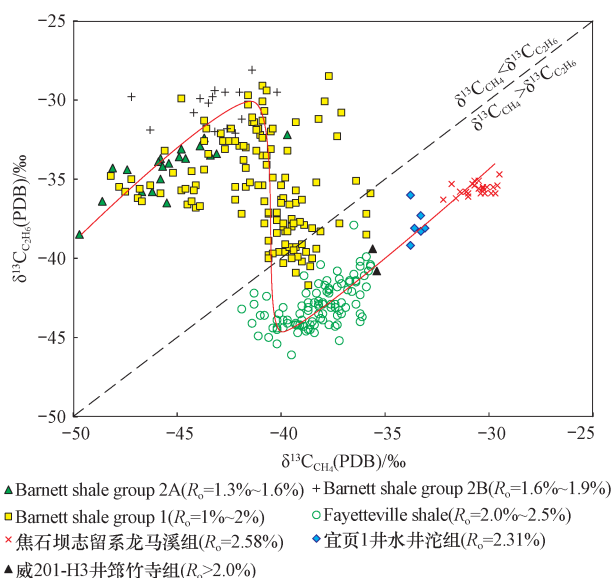


图6 典型页岩气 $\delta^{13}C_{CH_4}$ 与 $\delta^{13}C_{C_2H_6}$ 相关关系

Fig. 6 The correlation of the $\delta^{13}C_{CH_4}$ and $\delta^{13}C_{C_2H_6}$ of typical shale gas

表2 宜昌地区水井沱组页岩镜质体反射率实测数据

Table 2 The measured vitrinite reflectance of the Shuijingtuo shale in Yichang area

层位	样号	反射率分组/%	R_b /%	测点数	标准离差/%	R_o /% ^①
水井沱组	F23	2.5~3.0	2.74	9	0.140 4	2.23
	F43	2.7~3.0	2.86	18	0.075 0	2.31
	F59	2.7~3.0	2.88	20	0.070 5	2.33
	F75	2.7~3.1	2.90	23	0.063 6	2.34
	F87	2.6~3.0	2.81	17	0.087 7	2.28
	F95	2.7~3.0	2.86	17	0.084 4	2.31
	F97	2.7~3.3	2.92	21	0.110 8	2.35
	F113	2.7~3.1	2.91	18	0.104 4	2.35

① $R_o = 0.319 5 + 0.679 0 R_b$ 。

系数大于98%,也表现出碳同位素倒转特征。从甲烷碳同位素和页岩气干燥系数来看,宜昌地区水井沱组页岩气处于过成熟阶段,演化程度总体高于Fort Worth盆地的Barnett页岩和Arkoma盆地的Fayetteville页岩,与四川盆地下寒武统筇竹寺组页岩接近。

上述统计表明,页岩气碳同位素反转现象一般出现在 R_o 大于2.0%以后,这说明热成熟度(或温度)是控制碳同位素倒转的重要因素。如焦石坝地区焦页1井测试包裹体均一温度为196~254.8℃,页岩最大埋深在6 300~10 000 m^[33,35],在上述统计的页岩气中热成熟度最高,富集¹³C,碳同位素倒转最为显著。海相烃源岩中甲烷碳、氢同位素随着热演化程度增加呈逐渐富集的趋势,主要与母体在热演化过程中有机键合能有关的分馏作用有关。有机母质上¹²C-¹²C键、

¹²C-¹³C键以及¹³C-¹³C键间的键能各不相同,断开¹²C-¹²C碳键所需的活化能相对最小,断开¹³C-¹³C碳键所需的活化能相对最大^[36],这使得成熟度增加时,¹³C会逐渐富集。天然气氢同位素分馏类似于碳同位素组成,CH₂D的末端基团内C-C键的亲合力要比CH₃基团内C-C键的强,断开C-CH₂D键需要的活化能更高,这使得甲烷在成熟度增加时,逐渐富集氢。对于已经生成的烷烃气体,其同位素组成不会或很少参与碳酸盐岩、水等其他C、H原子的同位素交换反应^[37]。该机理很好地解释天然气中C、H同位素随着源岩成熟度增大而变重的现象,一些学者据此提出了甲烷碳同位素组成与 R_o 之间的对应关系^[23],在天然气成因方面应用效果较好。

4.2 页岩气形成阶段及成因

较多学者分析了国内和北美页岩气组分和碳同位素特征,总结认为碳同位素倒转有如下几个方面的原因^[31-32,38]:①干酪根降解气和原油裂解气的混合;②页岩有机质与其它物质(水、金属等)的反应;③扩散及吸附与解吸过程中的同位素分馏。不同成因的天然气在烃类绝对含量 ΣC_n 、烃类组成、稳定碳氢同位素特征方面有较大差别(表3),将气体分子和同位素组成综合起来可以区分次生气或气体类型。如表3中所示,志留系和下寒武统页岩气烃类绝对含量均大于 $1\ 000 \times 10^{-9}$, $C_1/(C_2 + C_3)$ 值范围为90~280,甲烷碳同位素值范围为-36‰~-30‰,氢同位素值为-120‰~150‰,页岩气各项指标在热成因气范围内。

表3 沉积物中天然气含量与组分指标^[19,39]

Table 3 Parameters showing the natural gas concentration and compositions in sediments^[19,39]

天然气体类型		$\Sigma C_n/\times 10^{-9}$ ①	$C_1/(C_2 + C_3)$	$\delta^{13}C_{CH_4}$ (PDB)/‰	δD_{CH_4} (SMOW)/‰
成岩气		0.1~100	10~100	-80~-20	-350~-150
生物气	CO ₂ 还原	100~10 ⁵	50~10 ⁶	-120~-55	-250~-150
	甲基发酵	100~10 ⁵	50~10 ⁶	-65~-50	-550~-275
I-II型干酪根 (热成因气)	早成熟	>100	100~20	-52~-44	-300~-180
	成熟	>1 000	1~20	-44~-40	-250~-120
	成熟晚期	>500	5~100	-40~-38	-250~-120
	过成熟	>500	20~1 000	>-38	-250~-120
III型干酪根(热成因气)		>100	50~2 000	-45~-30	-150~-100
地热/水热		—	20~106	-55~-10	-300~-200
人类活动		<1 000	5~100	-30~-15	-900~-500
焦石坝志留系页岩气		>1 000	125~170	-32.2~-29.5	-153~-141
水井沱组页岩气		>1 000	93~103	-33.8~-33.1	-133.8~-128.5
威远筇竹寺组页岩气		>1 000	280	-35.5	-145

① ΣC_n 为绝对含量。

水井沱组页岩气的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 与 $\text{C}_1/\Sigma(\text{C}_2-\text{C}_5)$ 交汇图显示(图7),随着气体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 的增大, $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 值具有先减小,再增加的趋势,其中北美 Illinois 盆地 New Albany 页岩生物-热混成因气、Fort Worth 盆地 Barnett 页岩热成因气、Arkoma 盆地 Fayetteville 页岩气热成因气。水井沱组页岩气与同时代的威 201-H3 井筇竹寺组页岩气相似,具有高碳同位素和干气两个显著特征,均为热成因气。

天然气形成过程中组分变化范围大,根据甲烷与重烃气的比值 $\text{C}_1/\Sigma(\text{C}_2-\text{C}_5)$ 、甲烷碳同位素 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 随成熟度 R_o 变化,可将水井沱组页岩气的形成划分为4个阶段。

1) 早期生物成因气阶段, R_o 在 0.3%~0.5% 范围内,地层温度在 0~53℃(主要为 7~31℃)^[43],厌氧细菌通过生物化学作用消化掉部分有机质,并将之

转化为生物甲烷,伴生产出 CO_2 、 N_2 和 H_2S 等;甲烷产量远远高于其他重烃气产量之和, $\text{C}_1/\Sigma(\text{C}_2-\text{C}_5)$ 大于 50,一般为 1 000~1 200^[19]。生物甲烷的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值范围在 -75‰~-55‰左右,早期生物气的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 小于 -70‰,极低的 $\delta^{13}\text{C}$ 组成归因于 CH_4 和 CO_2 发生的碳同位素交换,使甲烷富集 ^{12}C , CO_2 富集 ^{13}C 并以碳酸盐矿物沉积下来,此过程中细菌起到催化作用^[44]。随着温度的增高、气藏的逸散, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值逐渐增大至 -55‰左右。

2) 原油伴生气阶段, R_o 为 0.5%~1.3%,温度随埋深增加而增大至 50~150℃,干酪根热降解生成原油同时伴随产出天然气, C_6-C_{12} 轻烃产率在 R_o 为 1.3%~1.5% 达到高峰,之后其裂解成气态烃的速率超过生成速率, $\text{C}_1/\Sigma(\text{C}_2-\text{C}_5)$ 范围为 200~20,并在 R_o 约 1.3% 左右达到最小值。原油伴生气阶段碳

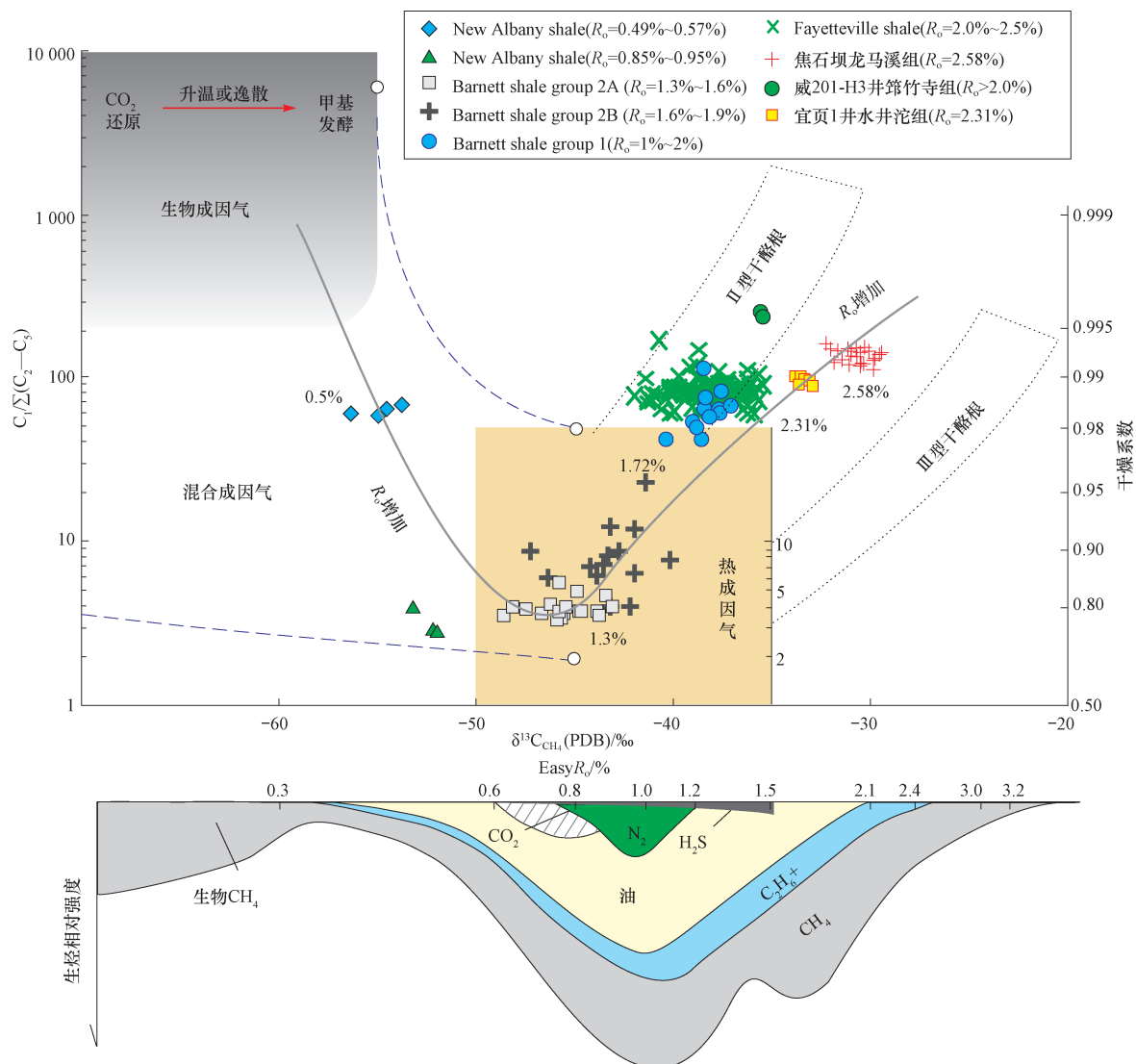


图7 天然气成因判别 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 与 $\text{C}_1/\Sigma(\text{C}_2-\text{C}_5)$ 相关图(据文献[40-42],有修改)

Fig.7 A plot showing the correlation of $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ and $\text{C}_1/\Sigma(\text{C}_2-\text{C}_5)$ in identifying the origin of natural gas (modified after references[40-42])

同位素组成主要继承了母质的特征,其随热演化程度变化的趋势并不显著^[24], $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值由早成熟阶段的 $-55\text{‰} \sim -44\text{‰}$ 逐渐增大至主生油阶段的 $-44\text{‰} \sim -40\text{‰}$ 。

3) 湿气生成阶段,主要是 R_o 为 $1.3\% \sim 2.2\%$,该阶段发生在生油高峰期后($R_o = 1.3\%$),高分子烃类、杂环混合物逐渐转化为低分子的气态烃、凝析油和热解沥青,终止时间大致相当于 $\text{C}_2\text{—C}_5$ 气态烃高峰产率期($R_o = 2.2\%$)。Zumberge 通过对 Barnett 和 Fayetteville 页岩气的地球化学特征分析认为^[29],当页岩 R_o 大于 1.5% (干燥系数大于 95%)时, $i\text{C}_4/n\text{C}_4$ 比值迅速降低,由于正丁烷的化学性质较异丁烷稳定,表明湿气的裂解开始发生。当 R_o 为 1.86% 时候原油裂解率达 50% ,当 R_o 约为 2.2% 时乙烷、丙烷的产率达到最大值; R_o 为 2.4% 时已有超过 80% 的原油裂解并芳构化,此时 H/C 原子比低于 0.27 ,后续转化为气的潜力很低^[45]。该阶段以乙烷、丙烷等重烃气为主,甲烷含量少为显著特征, $\text{C}_1/\Sigma(\text{C}_2\text{—C}_5)$ 比值范围在 $5 \sim 100$ 范围内。

4) 干气生成阶段,成熟度 R_o 大于 2.2% 。随着热演化程度的增高, R_o 大于 2.2% 时原油裂解气的产率逐渐减小, C_{2+} 重烃气继续裂解成甲烷使 $\text{C}_1/\Sigma(\text{C}_2\text{—C}_5)$ 比值逐渐增大至 $20 \sim 1000$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值大于 $-35\text{‰} \sim -15\text{‰}$ ^[40],并最终和母质的 $\delta^{13}\text{C}$ 接近。

热成因页岩气来源于干酪根的裂解、原油等滞留烃类的二次裂解或两者的混合^[41]。研究区水井沱组页岩有机质成熟度 R_o 为 2.34% ,现今处于过成熟阶段,气体干燥系数为 0.99 。根据 Behar 对封闭体系原油和干酪根裂解模拟实验表明^[46],在不考虑扩散、运移等因素的影响时,由于原油和干酪根的结构差异、含碳官能团断裂成轻烃的活化能大小不同,随着热演化程度的增高,干酪根和原油裂解形成的天然气中轻烃相对含量存在明显差异。干酪根裂解气主要是干酪根结构甲基和终端甲基的脱落,产物主要是甲烷,以甲烷快速增长、乙烷和丙烷产率较低为显著特征^[47-49],气体组分方面表现为 C_1/C_2 含量比值随裂解程度的增加幅度大, C_2/C_3 比值增加幅度较小甚至略有降低。原油二次裂解主要是原油长链脂肪结构碳键的断裂,有大量 C_3 和 C_2 组分生成,导致 C_2/C_3 比值变化范围大, C_1/C_2 值基本不变。

对研究区下寒武统水井沱组页岩气的统计如图8所示, $\ln(\text{C}_1/\text{C}_2)$ 介于 $4.56 \sim 4.66$,变化不大; $\ln(\text{C}_2/\text{C}_3)$ 迅速升高,从 3.2 升高至 3.67 。同位素方面,水井沱组页岩气存在 $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$ 完全倒转的碳同位素序列和 $\delta\text{D}_{\text{CH}_4} > \delta\text{D}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ 倒转的氢同位素序列,结合

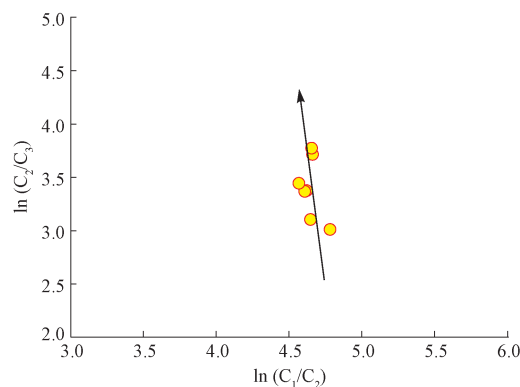


图8 利用气体组分及同位素相对变化关系判识页岩气成因
Fig. 8 A plot showing the identification of gas origin in terms of the correlation of gas compositions and isotopes

页岩气分子组成和比值、页岩现今处于过成熟等特点,认为水井沱组页岩气具有明显的二次裂解气成因特征。

5 结论

1) 中扬子宜昌地区下寒武统水井沱组9个页岩气样品的测试分析表明,页岩气以烃类为主,页岩气组成中甲烷含量为 $87.175\% \sim 92.75\%$,乙烷含量 $0.835\% \sim 0.94\%$,含微量的丙烷,天然气干燥系数为 0.99 ,为典型的干气。非烃气体中氮气含量稍高,平均为 7.73% 左右,二氧化碳平均含量低于 1% ,不含 H_2S ,含有可检测的 He 和 Ar ,平均含量分别为 0.16% 和 0.07% 。页岩气 He 同位素 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值为 $(6.27 \sim 10.9) \times 10^{-8}$, R/R_a 为 $0.04 \sim 0.08$,表明 He 为典型的壳源成因。二氧化碳的碳同位素小于 -10‰ ,为有机质分解形成。

2) 气体稳定同位素组成表明,甲烷碳同位素为 $-33.8\text{‰} \sim -33.1\text{‰}$,乙烷碳同位素为 $-39.2\text{‰} \sim -36.0\text{‰}$,丙烷碳同位素为 $-39.4\text{‰} \sim -38.5\text{‰}$,二氧化碳碳同位素为 $-16.8 \sim -14.6\text{‰}$ 。甲烷氢同位素为 $-133.8\text{‰} \sim -128.5\text{‰}$,乙烷氢同位素为 $-168.0\text{‰} \sim -146.1\text{‰}$ 。轻烃稳定同位素分布具有 $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$ 和 $\delta\text{D}_{\text{CH}_4} > \delta\text{D}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ 的倒转特征。

3) 页岩气组分、烷烃气碳同位素等证据表明,宜昌斜坡区寒武系水井沱组与四川盆地筇竹寺组高成熟页岩气相似,为自生自储的烃源岩中生成的油型气,页岩气具有二次裂解气的成因特征。

致谢:中石化江汉石油工程有限公司页岩气开采技术服务公司的高云伟在现场取气工作中给与了帮助和支持,中国地质大学(武汉)何生教授对论文撰写给予了指导和帮助,以及审稿专家对本文提出了宝贵意见,在此一并表示谢意。

参 考 文 献

- [1] 马永生,陈洪德,王国力,等. 中国南方层序地层与古地理 [M]. 北京:科学出版社,2009.
Ma Yongsheng, Chen Hongde, Wang Guoli, et al. Atlas of the sequence stratigraphy and paleogeography of South China [M]. Beijing: Science Press, 2009.
- [2] 刘忠宝,高波,张钰莹,等. 上扬子地区下寒武统页岩沉积相类型及分布特征 [J]. 石油勘探与开发, 2017, 44(1): 21–31.
Liu Zhongbao, Gao Bo, Zhang Yuying, et al. Types and distribution of the shale sedimentary facies of the Lower Cambrian in Upper Yangtze area, South China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2017, 44(1): 21–31.
- [3] Zhang S, Zhu G. Gas accumulation characteristics and exploration potential of marine sediments in Sichuan Basin [J]. Acta Petrolei Sinica, 2006, 27(5): 1–8.
- [4] Ma Y, Zhong N, Li D, et al. Organic matter/clay mineral intergranular pores in the Lower Cambrian Lujiaping Shale in the north-eastern part of the upper Yangtze area, China: A possible microscopic mechanism for gas preservation [J]. International Journal of Coal Geology, 2015, 137: 38–54.
- [5] Zhu G, Zhang S, Liang Y. The characteristics of natural gas in Sichuan Basin and its sources [J]. Earth Science Frontiers, 2006, 13(2): 234–248.
- [6] 邹才能,董大忠,王社教,等. 中国页岩气形成机理、地质特征及资源潜力 [J]. 石油勘探与开发, 2010, 37(6): 641–653.
Zou Caineng, Dong Dazhong, Wang Shejiao, et al. Geological characteristics, formation mechanism and resource potential of shale gas in China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2010, 37(6): 641–653.
- [7] 聂海宽,张金川,李玉喜. 四川盆地及其周缘下寒武统页岩气聚集条件 [J]. 石油学报, 2011, 32(6): 959–967.
Nie Haikuan, Zhang Jinchuan, Li Yuxi. Accumulation conditions of the Lower Cambrian shale gas in the Sichuan Basin and its periphery [J]. Acta Petrolei Sinica, 2011, 32(6): 959–967.
- [8] 董大忠,高世葵,黄金亮,等. 论四川盆地页岩气资源勘探开发前景 [J]. 天然气工业, 2014, 34(12): 1–15.
Dong Dazhong, Gao Shikui, Huang Jinliang, et al. A discussion on the shale gas exploration & development prospect in the Sichuan Basin [J]. Natural Gas Industry, 2014, 34(12): 1–15.
- [9] 李昂,丁文龙,张国良,等. 滇东地区马龙区块筇竹寺组海相页岩储层特征及对比研究 [J]. 地学前缘, 2016, 23(2): 176–189.
Li Ang, Ding Wenlong, Zhang Guoliang, et al. Characteristics and comparative study of marine shale reservoir in Qiongzhusi Formation of Malong in east of Yunnan [J]. Earth Science Frontiers, 2016, 23(2): 176–189.
- [10] 王淑芳,张子亚,董大忠,等. 四川盆地下寒武统筇竹寺组页岩孔隙特征及物性变差机制探讨 [J]. 天然气地球科学, 2016, 27(9): 1619–1628.
Wang Shufang, Zhang Ziya, Dong Dazhong, et al. Microscopic pore structure and reasons making reservoir property weaker of Lower Cambrian Qiongzhusi shale, Sichuan Basin, China [J]. Natural Gas Geoscience, 2016, 27(9): 1619–1628.
- [11] 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.
- [12] 何治亮,许旭辉,戴少武,等. 东秦岭—大别造山带及两侧盆地演化与油气勘探 [M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 2013.
He Zhiliang, Xu Xuhui, Dai Shaowu, et al. Evolution and petroleum prospect of east Qinling and Dabie Orogenic Belt and both sides of basins [M]. Wuhan: China University of Geoscience Press, 2013.
- [13] 郭战峰,杨振武,刘新民,等. 江汉平原古生界构造结构特征及油气勘探方向 [J]. 海相油气地质, 2006, 11(2): 9–16.
Guo Zhanfeng, Yang Zhenwu, Liu Xinmin, et al. Characteristics of paleozoic tectonic structures and oil and gas prospecting in Jiangnan Plain [J]. Marine Origin Petroleum Geology, 2006, 11(2): 9–16.
- [14] 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.
Wu Wei, Fang Chenchen, Dong Dazhong, et al. Shale gas geochemical anomalies and gas source identification [J]. Acta Petrolei Sinica, 2015, 36(11): 1332–1340.
- [15] Lupton J E. Terrestrial inert gases: isotope tracer studies and clues to primordial components in the mantle [J]. Annual Review of Earth & Planetary Sciences, 1983, 11(6): 371–414.
- [16] Prinzhofer A, Neto E V D S, Battani A. Coupled use of carbon isotopes and noble gas isotopes in the Potiguar basin (Brazil): Fluids migration and mantle influence [J]. Marine & Petroleum Geology, 2010, 27(6): 1273–1284.
- [17] Mamyrin B A, Anufriev G S, Kamenskii I L, et al. Determination of the isotopic composition of atmospheric helium [J]. Geochemistry International, 1970, 7(4): 465–469.
- [18] 冯乔,张小莉,王云鹏,等. 鄂尔多斯盆地北部上古生界油气运聚特征及其铀成矿意义 [J]. 地质学报, 2006, 80(5): 748–752.
Feng Qiao, Zhang Xiaoli, Wang Yunping, et al. Characteristics of migration and accumulation of hydrocarbon and its deposit-forming significance in Upper Paleozoic in North Ordos Basin [J]. Acta Geologica Sinica, 2006, 80(5): 748–752.
- [19] Magoon L B, Dow W G. The petroleum system from source to trap [M]. Tulsa: AAPG Memoir 60, 1994: 261–328.
- [20] 戴金星,宋岩,戴春林,等. 中国东部无机成因气及其气藏形成条件 [M]. 科学出版社, 1995.
Dai Jinxing, Song Yan, Dai Chunlin, et al. Inorganic gas and its gas reservoir forming conditions in eastern China [M]. Beijing: Science Press, 1995.
- [21] Ishikawa T, Ueno Y, Komiya T, et al. Carbon isotope chemostratigraphy of a Precambrian/Cambrian boundary section in the Three Gorge area, South China: Prominent global-scale isotope excursions just before the Cambrian Explosion [J]. Gondwana Research, 2008, 14(1–2): 193–208.
- [22] 刚文哲,高岗,郝石生,等. 论乙烷碳同位素在天然气成因类型研究中的应用 [J]. 石油实验地质, 1997, 19(2): 164–7.
Gang Wenzhe, Gang Gang, Hao Shisheng, et al. Carbon isotope of ethane applied in the analyses of genetic types of natural gas [J].

- Experimental Petroleum Geology, 1997, 19(2): 164–167.
- [23] 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(2/3): 1–40.
- Dai Jinxing. Characteristics of carbon and hydrogen isotopes of natural gas and its identification[J]. Natural Gas Geoscience, 1993, 4(2/3): 1–40.
- [24] 熊永强, 张海祖, 耿安松. 热演化过程中干酪根碳同位素组成的变化[J]. 石油实验地质, 2004, 26(5): 484–487.
- Xiong Yongqiang, Zhang Haizu, Geng Ansong. Variation of carbon isotopic composition of kerogen during thermal evolution[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2004, 26(5): 484–487.
- [25] 王大锐, 杨家建. 有机物中氢同位素分析及在石油勘探中的应用[J]. 石油勘探与开发, 1991, 1: 31–37.
- Wang Darui, Yang Jiajian. Analysis of hydrogen isotopes in organic matters and its application in petroleum exploration[J]. Petroleum Exploration & Development, 1991, 1: 31–37.
- [26] 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.
- [27] Whiticar M J, Faber E, Schoell M. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments; CO₂ reduction vs. acetate fermentation— isotope evidence[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1986, 50(5): 693–709.
- [28] Rodriguez N D, Philp R P. Geochemical characterization of gases from the Mississippian Barnett Shale, Fort Worth Basin, Texas[J]. AAPG Bulletin, 2010, 94(11): 1641–1656.
- [29] Zumberge J, Ferworm K, Brown S. Isotopic reversal (‘rollover’) in shale gases produced from the Mississippian Barnett and Fayetteville Formations[J]. Marine & Petroleum Geology, 2012, 31(1): 43–52.
- [30] Dai Jinxing, Zou C N, Dong D Z, et al. Geochemical characteristics of marine and terrestrial shale gas in China[J]. Marine & Petroleum Geology, 2016, 76: 444–463.
- [31] 戴金星, 倪云燕, 黄士鹏, 等. 次生型负碳同位素系列成因[J]. 天然气地球科学, 2016, 27(1): 1–7.
- Dai Jinxing, Ni Yunyan, Huang shipeng, et al. Origins of secondary negative carbon isotopic series in natural gas[J]. Natural Gas Geoscience, 2016, 27(1): 1–7.
- [32] 盖海峰, 肖贤明. 页岩气碳同位素倒转: 机理与应用[J]. 煤炭学报, 2013, 38(5): 827–833.
- Gai Haifeng, Xiao Xianming. Mechanism and application of carbon isotope reversal of shale gas[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(5): 827–833.
- [33] 郭彤楼, 张汉荣. 四川盆地焦石坝页岩气田形成与富集高产模式[J]. 石油勘探与开发, 2014, 41(1): 28–36.
- Guo Tonglou, Zhang Hanrong. Formation and enrichment mode of Jiaoshiba shale gas field, Sichuan Basin[J]. Petroleum Exploration & Development, 2014, 41(1): 28–36.
- [34] Yang R, He S, Hu Q, et al. Geochemical characteristics and origin of natural gas from Wufeng-Longmaxi shales of the Fuling gas field, Sichuan Basin (China)[J]. International Journal of Coal Geology, 2017, 171: 1–11.
- [35] 高键, 何生, 易积正. 焦石坝页岩气田中高密度甲烷包裹体的发现及其意义[J]. 石油与天然气地质, 2015, 36(3): 472–480.
- Gao Jian, He Sheng, Yi Jizheng. Discovery of high density methane inclusions in Jiaoshiba shale gas field and its significance[J]. Oil & Gas Geology, 2015, 36(3): 472–480.
- [36] Fuex A N. The use of stable carbon isotopes in hydrocarbon exploration[J]. Journal of Geochemical Exploration, 1977, 7(77): 155–188.
- [37] Schimmelmann A, Sessions A L, Boreham C J, et al. D/H ratios in terrestrially sourced petroleum systems[J]. Organic Geochemistry, 2004, 35(10): 1169–1195.
- [38] 戴金星. 我国有机烷烃气的氢同位素的若干特征[J]. 石油勘探与开发, 1990, 5: 27–32.
- Dai Jinxing. Characteristics of hydrogen isotopes of paraffinic gas in China[J]. Petroleum Exploration & Development, 1990, 5: 27–32.
- [39] 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.
- [40] Bernard B B. Light Hydrocarbons in Marine Sediments[D]. Texas; Texas A&M University, 1978.
- [41] Culver E L, Makuch M, Vermeulen E, et al. Geochemical constraints on the origin and volume of gas in the New Albany Shale (Devonian-Mississippian), eastern Illinois Basin[J]. Bookbird World of Childrens Books, 2010, 94(11): 32–34.
- [42] Whiticar M J. A geochemical perspective of natural gas and atmospheric methane[J]. Organic Geochemistry, 1990, 16(1): 531–547.
- [43] Kirk M F, Martini A M, Breecker D O, et al. Impact of commercial natural gas production on geochemistry and microbiology in a shale-gas reservoir[J]. Chemical Geology, 2012, 332–333: 15–25.
- [44] Rice D D. Generation, accumulation and resource potential of biogenic gas[J]. AAPG Bulletin, 1981, 65(1): 5–25.
- [45] Hill R J Z E, Katz B J, Y Tang. Modeling of gas generation from the Barnett Shale, Fort Worth Basin, Texas[J]. AAPG Bulletin, 2007, 91(4): 501–521.
- [46] Behar F, Kressmann S, Rudkiewicz J L, et al. Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerogen and oil cracking[J]. Organic Geochemistry, 1992, 19(1): 173–189.
- [47] 赵文智, 王兆云, 张水昌, 等. 油裂解生气是海相气源灶高效成气的重要途径[J]. 科学通报, 2006, 51(5): 589–595.
- Zhao Wenzhi, Wang Zhaoyun, Zhang Shuichang, et al. Oil cracking: An important way for highly efficient generation of gas from marine source rock kitchen[J]. Science Bulletin, 2006, 51(5): 589–595.
- [48] 张敏, 黄光辉, 胡国艺, 等. 原油裂解气和干酪根裂解气的地球化学研究(I)——模拟实验和产物分析[J]. 中国科学: 地球科学, 2008, 38(S2): 1–8.
- Zhang Ming, Huang Guanghui, Hu Guoyi, et al. Geochemical study on oil-cracked gases and kerogen-cracked gases (I)—Experimental simulation and products analysis[J]. Science in China, 2008, 38(supplement II): 1–8.
- [49] Hao F, Zou H. Cause of shale gas geochemical anomalies and mechanisms for gas enrichment and depletion in high-maturity shales[J]. Marine & Petroleum Geology, 2013, 44(3): 1–12.