

徐璐, 刘睿, 张康斌, 等, 2024. 页岩气保存条件的碳同位素约束: 以上扬子板块五峰—龙马溪组页岩为例[J]. 沉积与特提斯地质, 44(3): 630-640. doi: 10.19826/j.cnki.1009-3850.2024.08003 XU L, LIU R, ZHANG K B, et al., 2024. Shale gas preservation conditions and their carbon isotope constraints: A

case study of the Wufeng-Longmaxi Shale in the Upper Yangtze Block[J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 44(3): 630–640. doi: 10.19826/j.cnki.1009-3850.2024.08003

页岩气保存条件的碳同位素约束:以上扬子板块五峰— 龙马溪组页岩为例

徐 璐^{1,2}, 刘 睿^{1,2*}, 张康斌^{1,2}, 唐余锋^{1,2}, 陈增裕^{1,2}

(1. 西南石油大学地球科学与技术学院,四川 成都 610500; 2. 天然气地质四川省重点实验室,四川 成都 610500)

Shale gas preservation conditions and their carbon isotope constraints: A case study of the Wufeng-Longmaxi Shale in the Upper Yangtze Block

XU Lu^{1,2}, LIU Rui^{1,2*}, ZHANG Kangbin^{1,2}, TANG Yufeng^{1,2}, CHEN Zengyu^{1,2}

(1. School of Geoscience and Technology, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2. Sichuan Provincial Key Laboratory of Natural Gas Geology, Chengdu 610500, China)

Abstract: The carbon isotope composition of natural gas provides significant insights into the preservation conditions of oil and gas. This study focuses on the Wufeng-Longmaxi Formation in the Changning, Fuling, and Zheng'an areas, analyzing shale gas components and the carbon isotopes of monomer hydrocarbons to understand the variation in alkane carbon isotope reversal

收稿日期:2023-01-13;改回日期:2023-04-18;责任编辑:周小琳;科学编辑:万友利

作者简介: 徐璐(2000—), 女, 硕士研究生, 地质资源与地质工程专业。E-mail: 1499366329@qq.com

通讯作者: 刘睿(1988—),男,博士,副研究员,主要从事油气成藏机理及非常规油气地质等方面科研工作。Email: liurui@outlook.com

资助项目: 国家自然科学基金项目(42072184, 41702157);中国石油—西南石油大学创新联合体项目(2020CX010302)

 $(\delta^{13}C_1 - \delta^{13}C_2)$ in different areas. We reconstruct the spatial and temporal evolution of preservation conditions in the Wufeng-Longmaxi Shale of the Yangtze Block and explore how preservation conditions affect shale gas enrichment. The results show that: (1) Carbon isotope reversal of hydrocarbons is commonly observed in the Wufeng-Longmaxi Shale, primarily caused by the mixing of secondary cracking gas with primary cracking gas during the high or post-maturation stage. (2) The mixing ratio of these two types of cracking gases is the major factor controlling the degree of carbon isotope reversal. As the proportion of secondary cracking gas increases, the extent of carbon isotope reversal and shale gas content gradually increase from the periphery towards the interior of the Sichuan Basin, indicating relatively good sealing conditions within the basin. (3) A quantitative evaluation model based on $\delta^{13}C_1$ shows that the system openness (θ) of the Wufeng-Longmaxi shale ranges from 66% to 82% in the Zheng'an area, 70% to 77% in the Fuling area, and 65% to 70% in the Changning area. (4) Differential structural deformation of the Meso-Cenozoic strata in the Upper Yangtze Region has severely damaged the sealing conditions outside the Sichuan Basin, facilitating hydrocarbon migration and expulsion, and the preservation conditions are relatively poor. Therefore, good preservation conditions are crucial for shale gas enrichment, particularly in regions that have undergone extensive deformation.

Key words: shale gas; preservation conditions; carbon isotopic reversal; gas content; Wufeng-Longmaxi Shale

0 引言

中国南方海相页岩气资源丰富,四川盆地及其 周缘上奥陶统五峰组(O₃w)一下志留统龙马溪组 (S,l)整体为一套富有机质页岩,其沉积厚度稳定、 分布广泛、有机质丰度高,是页岩气勘探开发的重 要层位之一(董大忠等, 2018)。经过 10 余年的勘 探开发,在四川盆地及周缘长宁、涪陵、威远、昭 通等地区已经获得了五峰--龙马溪组页岩气产能 (郭旭升, 2014; 马新华, 2018)。然而与北美不同, 五峰-龙马溪组页岩经历了多期构造改造,且总体 处于过成熟阶段,导致页岩气保存条件十分复杂, 尤其是在四川盆地周缘的复杂构造变形区,页岩气 普遍存在"水平分带""差异富集"的特点,对保 存条件的要求更高。(杨平等, 2021; 邹才能等, 2022)。随着"二元富集"规律(郭旭升, 2014)、 "三元富集"理论(王志刚, 2015)、"四大因素" 控制论(邹才能等, 2015)等页岩气富集机理的相继 提出,越来越多的学者逐渐意识到,要在复杂构造 变形区寻找页岩气有利区,保存条件尤为关键(马 永生等, 2018; 赵安坤等, 2021)。在对四川盆地西 南缘山地复杂构造区页岩气富集规律系统研究分 析后,杨平等(2021)提出了"沉积控源、成岩控储、 构造控保"的页岩气富集模式,为寻找页岩气新区、 页岩气新战场提供了有益经验借鉴。

近年来,诸多学者针对南方海相页岩保存条件 的评价开展了大量的研究,最初侧重于页岩层系与 特定地质要素的空间配置关系,如从顶底板是否完 整、剥蚀区间距、断裂规模和间距、地层倾斜幅度

等方面对保存条件展开综合研究,提出优越的顶底 板条件是基础,断层和剥蚀是页岩气散失的根本原 因(胡东风等, 2014, 王濡岳等, 2016)。伴随勘探进 程的推进,保存条件评价逐步聚焦于页岩储层流体 的物理或化学响应,富有机质页岩大规模生成烃类 后,未及时排出则会形成超压(Tingay et al., 2013), 超压强弱从而成为表征保存条件的重要指标(聂海 宽等, 2012)。陈斐然等(2020)在此基础之上, 首次 将页岩"压力系数"作为分级类比评价关键参数, 揭示了不同地区五峰—龙马溪组页岩气保存条件 的差异。聂海宽等(2012)则根据地层水矿化度和 水型指出,高矿化度,水型以CaCl,为主的页岩地 层保存条件较好;低矿化度,水型为 NaHCO3 和 Na₂SO₄的页岩地层保存条件则较差。此外,碳、氧 同位素对于研究油气保存条件同样有着重要的指 示意义(Jacobsen and Kaufman, 1999; 廖芸等, 2021; 武瑾等, 2022)。全球高一过成熟页岩气碳同位素组 成普遍存在倒转现象(Burruss et al., 2010; Zumberge et al., 2012; Xia et al., 2013)。倒转是指碳同位素组 成呈现($\delta^{13}C_1 > \delta^{13}C_2 > \delta^{13}C_3$)发生完全倒转或者发生 类似于($\delta^{13}C_{1} > \delta^{13}C_{1} > \delta^{13}C_{2}$)部分倒转的现象(冯子齐 等, 2016)。Tilley et al. (2011)分析了页岩气藏中气 体碳同位素、成熟度等与页岩气产量的关系,认为 烷烃碳同位素倒转与封闭体系下的超压和高产有 关。刘安等(2021)则通过对方解石脉的碳、氧同 位素进行研究,提出围岩与方解石脉的Δ¹³C值 $(\delta^{13}C_{BB} - \delta^{13}C_{5 gga})$ 、 $\Delta^{18}O$ 值 $(\delta^{18}O_{BB} - \delta^{18}O_{5 gga})$ 越 趋近于 0, 指示页岩自封闭性较强, 保存条件较好。 赵安坤等(2021)在前人研究基础上,通过对四川盆 地周缘断裂展布、地层产状、目的层埋深等多项参 数进行分析,建立了复杂构造区保存条件参数指标 体系并对黔北长顺区域保存条件指标的平面分布 图进行了量化叠加,开始将页岩气保存条件的评价 由定性推向定量。然而,目前针对四川盆地五峰— 龙马溪组页岩气保存条件的研究,仍主要偏向于对 宏观规律认识,多为定性判别,缺乏定量表征,且不 同地区的构造背景差异显著,影响页岩气保存条件 的主控因素不尽相同,对位于不同构造样式和不同 构造部位页岩气藏的保存条件进行统一量化较为 困难。为此,本次研究以四川盆地内长宁、涪陵地 区及盆外正安地区五峰--龙马溪组页岩为例,通过 页岩系统内天然气组分分析、单体碳同位素测试 结果,基于干酪根生烃过程中碳同位素的动力学瑞 利分馏模型,重建上扬子地区五峰--龙马溪组页岩 气保存条件的时空动态演化过程,探讨造成不同地 区碳同位素倒转程度($\delta^{13}C_1 - \delta^{13}C_2$)差异的原因,揭 示复杂构造变形区保存条件对页岩气富集的制约, 以期为海相页岩保存条件的定量评价提供新思路。

1 区域地质背景

长宁、涪陵、正安地区分别位于四川盆地南缘、 东南缘和四川盆地外以东的贵州省北部,构造上同 属上扬子地台(图 1A),分别位于川南低陡褶皱带, 川东高陡褶皱带和川黔坳陷断褶带(图 1B; 郭旭升, 2014; 贺永忠等, 2020)。晚奥陶世—早志留世, 在 华夏板块与扬子板块的汇聚作用下,扬子海域逐渐 收缩,上扬子地区西部发育川中隆起,南部发育黔 中隆起,东部发育雪峰隆起,形成了大面积低能、 缺氧、欠补偿的沉积环境,在区域上沉积了五峰--龙马溪组黑色页岩(图 1A;张福等, 2021;赵少泽 等,2022)。长宁、涪陵、正安地区五峰一龙马溪组 页岩的总有机碳(TOC)含量介于 0.7%~12% 之间, 自底部向顶部, TOC 含量逐渐降低, 优质页岩段的 TOC 平均含量普遍高达 4%(廖芸等, 2021)。有机 质类型为Ⅰ型或Ⅱ₁型,等效镜质体反射率(VR_o)介 于2.1%~2.8%,达到高一过成熟阶段。盆地模拟 显示,长宁、涪陵、正安地区五峰--龙马溪组页岩 均在早二叠世(~300 Ma)开始生油,其中长宁、涪 陵地区在中三叠世(~230 Ma)率先达到生油高峰, 正安地区则在晚三叠世(~210 Ma)达到生油高峰, 并一起在早侏罗世(~190 Ma)进入以生气为主的高 成熟阶段。晚白垩世早期(~100 Ma)正安地区达到

了最大埋藏深度(~5331 m),长宁、涪陵地区随后 在晚白垩世晚期(~80 Ma)也达到最大埋藏深度 (~6000 m),后经构造抬升,正安、涪陵、长宁地区 五峰—龙马溪组页岩现今埋藏深度约 2000 m~ 3000 m(图 1C-E)。纵观五峰—龙马溪组页岩发育 特征及埋藏与生烃过程,可见其具备页岩气藏形成 的有利条件,保存条件的好坏将决定页岩气能否富 集成藏(郭旭升等,2014;徐政语等,2015)。

五峰-龙马溪组页岩沉积后,主要经历了印支、 燕山与喜马拉雅3期造山事件改造(徐政语等, 2015)。其中印支期表现为弱造山、弱改造的特征, 以褶皱变形为主,同时伴随隆升与剥蚀。燕山与喜 马拉雅期则表现为强造山、强改造的特征,中晚燕 山期扬子板块与江南雪峰造山带发生碰撞,自雪峰 造山带向四川盆地方向发生了强烈的 NW-SE 向构 造挤压(李英康等, 2019)。在差异构造变形作用的 影响下,五峰--龙马溪组页岩气保存条件在不同地 区遭到了不同程度的破坏。喜马拉雅期继承了中 晚燕山期的应力场环境,使得页岩气的保存条件进 一步变差。以齐岳山断层为界,研究区内长宁一涪 陵地区构造变形相对较弱,地层平缓,大断裂不发 育,为保存持续型页岩气;正安地区地层埋深较浅, 侏罗系—三叠系地层遭受剥蚀,构造变形强烈,为 散失残存型页岩气(图 1F;马新华等,2018;胡东风 等,2019)。

2 样品采集与实验方法

天然气样品分别采自正安、涪陵、长宁地区以 五峰—龙马溪组为目的层的17口井,共计17个样 品,其中正安地区4个,长宁地区5个,涪陵地区 8个。天然气样品采集选用两端带有阀门的高压 钢瓶,取气前用井口高压天然气冲洗10~15 min, 以便排除采样瓶中空气的污染。在采样后的15天 内对天然气样品进行了化学组分及单体碳同位素 分析,测试由西南石油大学碳酸盐沉积—成岩地球 化学实验室完成。其中天然气组分采用 Varian CP-3800 气相色谱仪,依据标准为《GB/T13610—2014 天然气的组成分析气相色谱法》;天然气碳同位素采 用同位素质谱仪 MAT253,依据标准为《SY/T 5238— 2019 有机物和碳酸盐碳、氧同位素分析方法》。

3 天然气组分与同位素特征

研究区五峰--龙马溪组气体样品甲烷含量普



A、B.研究区区域位置及构造位置(据 Guo et al., 2022 修改); C.长宁地区五峰—龙马溪组页岩埋藏史与热演化史(据 Liu et al., 2021 修改); D. 涪陵地区五峰—龙马溪组页岩埋藏史与热演化史(据 Yang et al., 2017 修改); E. 正安地区五峰—龙马溪组页岩埋藏史与热演化史(据 Shi et al., 2019 修改); F.研究区构造模式

图 1 研究区地质概况 Fig. 1 Geological settings of the study area

遍高于 98 mol%, 乙烷约 0.06~0.72 mol%, 丙烷 < 0.02 mol%, 氮气约 0.32~1.36 mol%, 剩余组分为 氧气、正丁烷、异丁烷、氦气及氩气。气体的干燥 系数($C_1/(C_2+C_3)$)较高, 约 130~1527, 为典型的干 气。 样品中甲烷碳同位素值($\delta^{13}C_1$)为 -35.87%~-27.26‰, 乙烷碳同位素值($\delta^{13}C_2$)均 低于 $\delta^{13}C_1$, 为-38.47‰~-29.30‰, 甲烷、乙烷碳 同位素呈现出倒转的特点(图 2)。CO₂的碳同位素 ($\delta^{13}C_{.VPDB}$)为-5.33‰~5.11‰, 由于丙烷的浓度较 低, 未能获得碳同位素数据(表 1)。

4 页岩保存条件分析

4.1 倒转程度与页岩系统封闭性的耦合

研究区五峰—龙马溪组页岩在不同地区碳同 位素倒转程度(δ¹³C₁-δ¹³C₂)与含气性存在明显的 差异(图 3)。高—过成熟阶段干酪根裂解气与原

油二次裂解气混合被认为是五峰—龙马溪组页岩 碳同位素发生倒转的主要原因(Xia et al., 2013; 韩 辉等, 2013; 冯子齐等, 2016; 廖芸等, 2021)。随着 成熟度的增大,原油开始热裂解,原油及其中间产 物热裂解产生的富集¹²C的乙烷和丙烷在页岩气中 的比例不断增加,导致乙烷和丙烷的碳同位素变轻, 碳同位素发生倒转(Hao et al., 2013)。从而表现出 成熟度越高,碳同位素越容易发生倒转的现象,然 而其实质是原油二次裂解气在页岩气中的比例发 生了变化。因此,原油二次裂解气的贡献程度将决 定烷烃碳同位素的倒转程度。现今的倒转程度越 低,表明生油期原油散失量越大、生气期原油裂解 程度越低并且生烃作用结束后天然气散失效率越 高。而现今含气量则由总生气量(干酪根裂解气与 原油裂解气)及生烃作用结束后天然气散失量共同 决定,与倒转程度呈正相关关系(图 3)。碳同位素



图 2 五峰—龙马溪组碳同位素倒转图(据 Shi et al., 2022) Fig. 2 Variation of ethane δ^{13} C as a function of methane δ^{13} C for gases from the Wufeng-Longmaxi shales (after Shi et al., 2022)

倒转程度在一定程度上可以反映页岩系统的封闭 性,正安、涪陵、长宁地区烷烃碳同位素倒转程度 依次为2.46‰~3.85‰、5.25‰~5.76‰、1.32‰~ 4.81‰,总体呈现出增大的趋势,指示页岩系统的 封闭性变好。良好的封闭性更有利于油气的聚集 和保存,这也是长宁地区的五峰—龙马溪组页岩含 气量相对较高的体现。

4.2 天然气保存(散失)效率定量表征

在干酪根生烃过程中,甲烷碳同位素($\delta^{13}C_{1}$)受 到干酪根生烃热化学反应进程(*F*)控制(式 1、2, 图 4; Rooney et al., 1995)。由于¹²C-¹²C 较¹³C-¹³C 键 能低,在反应过程中断裂速度快,因此在反应初期 与反应残余物(干酪根)相比,生成物(甲烷)中富集 ¹²C, $\delta^{13}C_{1}$ 值低于干酪根碳同位素值($\delta^{13}C_{k}$)。随着 反应进程的加深,干酪根逐步转化为甲烷,并且在 这个过程中将导致³⁶Ar 被稀释,³⁶Ar 浓度与甲烷浓 度成反比(式 3)。在封闭系统下, $\delta^{13}C_{1}$ 值最终将逼 近 $\delta^{13}C_{k}$ 值。

$$\delta^{13}\mathbf{C}_{o} = \delta^{13}\mathbf{C}_{k} + \varepsilon[1 + \ln(1 - F)]$$
(1)

$$\delta^{13}C_{c} = \delta^{13}C_{k} - \varepsilon[(1-F)\ln(1-F)/F] \qquad (2)$$

$$([^{36}Ar]/[CH_4]) \times F = c$$
 (3)

其中, $\delta^{13}C_o$ 和 $\delta^{13}C_o$ 分别为开放和封闭系统下甲烷 的碳同位素值,研究区五峰—龙马溪组的 $\delta^{13}C_k$ 值 为-30‰(Zou et al., 2018)。 ϵ 为同位素分馏因子, 结合五峰—龙马溪组 17个页岩样品的 $\delta^{13}C_1$ 、³⁶Ar、 CH₄值,通过迭代法在(式1、2)中给定一个 ϵ 值分 别计算出相应的F代入(式3),重复上述操作,直 到c值恒定, ϵ 的拟合度由c值的方差体现,c为任 意常数。结果表明,五峰—龙马溪组页岩样品中的

样品	气体组分/mol%					$\delta^{13}\mathrm{C_{VPDB}}$ /%0			
	N_2	C_1	C ₂	C ₃	CO_2	C ₁	C ₂	CO_2	$C_1 - C_2$
AY1-2	0.67	98.36	0.68	0.02	0.19	- 34.78	-38.47	-5.10	3.69
AY1-4	0.70	98.25	0.71	0.02	0.24	-34.57	-38.42	-4.86	3.85
AY2	0.70	98.35	0.56	0.01	0.30	-35.87	-38.33	-5.33	2.46
AY3	0.69	98.35	0.72	0.01	0.14	- 34.91	-38.42	-3.8	3.51
CN1	0.35	98.84	0.48	0.01	0.27	-27.76	-33.52	n.d.	5.76
CN2	0.32	98.82	0.44	0.01	0.05	-28.83	-34.38	n.d.	5.55
CN3	0.37	98.72	0.43	0.01	0.04	-27.62	-32.87	n.d.	5.25
CN4	0.32	98.73	0.54	0.02	0.05	-27.39	-32.80	n.d.	5.41
CN5	0.41	98.42	0.45	0.01	0.38	-27.26	-32.89	n.d.	5.63
FL1	0.89	97.82	0.43	0.01	0.61	-32.22	-36.60	1.46	4.38
FL2	0.87	97.78	0.44	0.01	0.68	-31.83	-36.46	0.57	4.63
FL3	0.57	98.22	0.51	0.01	0.60	-30.71	-34.96	3.53	4.25
FL4	0.72	98.12	0.42	0.01	0.65	-30.18	-34.30	2.92	4.12
FL5	0.88	98.14	0.47	0.01	0.40	-31.25	-36.06	5.11	4.81
FL6	0.62	98.43	0.41	0.01	0.45	-32.01	-36.36	1.66	4.35
FL7	0.69	98.28	0.41	0.01	0.52	-31.56	-35.57	2.54	4.01
FL8	1.36	93.16	0.06	n.d.	5.03	- 27.98	-29.30	2.23	1.32

表 1 五峰—龙马溪组气体组分和碳同位素数据 Table 1 Natural gas composition and stable isotope data for the Wufeng-Longmaxi Formation

注:浓度误差为±0.01%,同位素误差为±0.01%; "n.d."代表未检出。



图 3 倒转程度($\delta^{13}C_1 - \delta^{13}C_2$)与含气量交汇图 Fig. 3 Corss-plot of carbon isotope reversal degree ($\delta^{13}C_1 - \delta^{13}C_2$) versus gas content



图 4 甲烷碳同位素 ($\delta^{13}C_1$) 与系统反应进程 (F) 交 汇图

Fig. 4 Corss-plot of methane carbon isotope $(\delta^{13}C_1)$ versus system reaction process (*F*)

 ϵ 值在开放和封闭系统下分别为—19.32‰(σ^2 = 3.26 e^{-16})、—19.00‰(σ^2 =8.86 e^{-16}),这与前人所得出的 ϵ 值范围(—25‰~—17‰)相符(Tang et al., 2000)。

结合干酪根的生气潜力(*G*)和 TOC,可建立系 统反应进程(*F*)与甲烷生成量([CH₄]_{gen})的定量关 系(式 4、5),并预测不同开放程度(θ)下的甲烷含 量([CH₄]_{in-place})及甲烷散失量([CH₄]_{expelled})(Byrne et al., 2018)(式 6、7)。

$$[CH_4]_{gen} = F \times G \times TOC \times \rho_s \times V_M / M_{CH_4} \qquad (4)$$

$$G = 100 \times S_2 / \text{TOC}$$
(5)

$$[CH_4]_{in-place} = [[CH_4]_{closed-gen} - \theta([CH_4]_{closed-gen} - [CH_4]_{open-gen})] \times (1-\theta)$$
 (6)

$$[CH_4]_{expelled} = [CH_4]_{in-place} \times \theta / (1-\theta)$$
 (7)

其中 *F* 为系统的反应进程, *G* 为干酪根的生气潜力 (mg/g TOC), S_2 为干酪根热解烃的含量(mg HC/g Rock), ρ_s 为页岩密度(g/cm³), V_M 为标准摩尔体积, M_{CH_4} 为甲烷的摩尔质量, [CH₄]_{closed-gen}、[CH₄]_{open-gen} 分 别为封闭和开放系统下甲烷的生成量(cm³(STP)cm⁻³), 式中关键参数 ρ_s 和 *G* 分别为 2.65 g/cm³(唐 令等, 2022)、300 mg/g TOC(Byrne et al., 2018)。

四川盆地及周缘五峰一龙马溪组页岩系统开放程度总体高于北美 Eagle ford 页岩(Byrne et al., 2018), 且盆外地区高于盆地内部(图 5)。长宁地区的 θ 总体分布在 65%~70%之间; 涪陵地区的 θ 总体分布在 70%~77%之间, 其中 FL8 井含气量异常低, θ 介于 90%~94%; 正安地区的 θ 差异较大, 介于 66%~82%(图 5, 表 2)。 θ 与 $\delta^{13}C_1 - \delta^{13}C_2$ 的负相关性较好, 进一步证实了碳同位素倒转程度越大, 页岩系统的封闭性越好(图 6)。

5 保存效率动态演化模式

基于上述认识,结合五峰—龙马溪组页岩的生 烃史,重建了研究区五峰—龙马溪组页岩保存效率 的演化模式(图7),可概括为以下两个阶段:(1)生



图 5 正安、长宁、涪陵、Eagle Ford 的 $\delta^{13}C_1$ 与甲烷量 交汇图

Fig. 5 Cross-plot of methane carbon isotope $(\delta^{13}C_1)$ and $[CH_4]_{in-place}$ in the Changning, Fuling, and Zheng'an areas

Tuble 2 Artenane expussion effectively data of the watering-Dongmaxi shares												
样品	F		θ		[CH ₄] _{in-place}	$\frac{[CH_4]_{expelled}}{/cm^3(STP)\cdot cm^{-3}}$		³⁶ Ar				
	开放系统	封闭系统	最小值	最大值	/cm (STP)·cm	最小值	最大值	/m01%				
AY1-2	0.529	0.90	0.66	0.68	11.20	21.74	23.80	6.1×10^{-8}				
AY1-4	0.534	0.91	0.68	0.70	11.75	24.97	27.42	7.5×10^{-8}				
AY2	0.526	0.90	0.79	0.81	6.62	24.90	28.22	9.8×10 ⁻⁸				
AY3	0.502	0.86	0.80	0.82	5.85	23.40	26.65	1.1×10^{-7}				
CN1	0.672	/	0.65	0.67	13.35	24.79	27.10	4.9×10 ⁻⁸				
CN2	0.654	/	0.67	0.68	12.78	25.95	27.16	6.9×10 ⁻⁸				
CN3	0.675	/	0.66	0.69	12.45	24.17	27.71	5.7×10^{-8}				
CN4	0.679	/	0.68	0.70	12.68	26.95	29.59	4.7×10^{-8}				
CN5	0.681	/	0.66	0.67	13.00	25.24	26.39	7.2×10^{-8}				
FL1	0.587	/	0.76	0.77	8.89	28.15	29.76	7.7×10^{-7}				
FL2	0.596	/	0.70	0.72	10.78	25.15	27.72	5.5×10^{-6}				
FL3	0.618	/	0.74	0.76	9.95	28.32	31.51	5.5×10 ⁻⁷				
FL4	0.629	/	0.72	0.75	10.35	26.61	31.05	5.3×10 ⁻⁷				
FL5	0.608	/	0.71	0.74	10.68	26.15	30.40	4.8×10^{-6}				
FL6	0.592	/	0.73	0.75	10.38	28.06	31.14	2.2×10^{-7}				
FL7	0.601	/	0.71	0.74	10.10	24.73	28.75	2.2×10^{-7}				
FL8	0.669	/	0.90	0.94	2 70	24 30	42 30	3.2×10^{-5}				

表 2 五峰—龙马溪组页岩甲烷散失效率 Table 2 Methane expulsion efficiency data of the Wufeng-Longmaxi shales



图 6 倒转程度 ($\delta^{13}C_1 - \delta^{13}C_2$) 与开放程度 (θ) 交汇图 Fig. 6 Cross-plot of carbon isotope reversal degree ($\delta^{13}C_1 - \delta^{13}C_2$) versus system openness (θ)

油高峰期原油散失引起的原油二次裂解气含量及 初始碳同位素倒转程度的差异,主要表现为原油散 失量越低,最后一次生烃作用终止前的碳同位素倒 转程度和含气量越高。(2)最后一次生烃作用结束 后,构造抬升作用导致的最终碳同位素倒转程度及 含气性的差异。地层抬升剥蚀,将导致生烃作用终 止,页岩气持续散失得不到补充。区域上,最后一次大规模构造抬升时间决定了不同地区现今的倒转程度和含气量;同一地区内,最后一次大规模构造抬升决定了页岩层系与特定地质要素最终的空间配置关系,使得同一地区不同构造部位页岩气的碳同位素倒转程度和含气量也存在一定差异。

长宁、涪陵、正安地区五峰—龙马溪组页岩在 早二叠世(~300 Ma)进入生油阶段后,受印支运动 的影响,在中三叠世均发生了构造抬升作用,使得 系统开放程度增大,原油发生不同程度的散失 (Feng et al., 2018)。盆内长宁、涪陵地区较盆外正 安地区的抬升幅度小,更多的原油以液态烃的形式 滞留在页岩层中(图 1C-E)。早侏罗世早期(~190 Ma),长宁、涪陵、正安五峰—龙马溪组页岩 R。都 达到了 1.3%,进入以生气为主的高成熟阶段。随 后在早侏罗世晚期(~170 Ma),R。普遍达到 1.6%(Liu et al., 2021),原油开始大量裂解生气,裂解产生的 乙烷和丙烷碳同位素较轻,使得烷烃碳同位素开始 发生反转(图 7A)。同时,由于原油二次裂解的生 气量约为干酪根裂解生气量的 2~4倍,促使了含 气量的迅速增加(图 7B)。

中生代中晚燕山期扬子板块下地壳向江南雪





峰造山带俯冲碰撞,形成 NW-SE 向构造挤压,自四 川盆地外向盆内依次发生抬升,是四川东部隔档式 褶皱、隔槽式褶皱的主要形成时期(Yang et al., 2017;李英康等, 2019),决定了五峰--龙马溪组海 相页岩保存条件的区域性差异,喜马拉雅运动使得 区内已形成的页岩气藏进一步遭到破坏,页岩气大 量散失,保存条件进一步变差(图 7B; 郭旭升等, 2017)。其中涪陵、长宁地区构造抬升起始时间相 对较晚(~80 Ma)(图 1C-D),构造变形强度依次减 弱,构造样式为宽缓的背斜,断裂规模小,天然气散 失效率依次减小,页岩系统封闭性更好,碳同位素 最终的倒转程度更大(图 7A);正安地区构造抬升 起始时间最早(~100 Ma)(图 1E), 侏罗系—三叠系 地层遭受剥蚀,内部断层数量多,延伸长度长,页岩 系统的开放程度最大,天然气散失效率最高,现今 的倒转程度也最小。

此外,受向斜宽缓程度、地层倾角和剥蚀间距 的影响(胡东风, 2019),不同构造部位页岩气的保 存条件也不尽相同,如正安地区内的安场向斜,其

内部的 AY1-2 井、AY2 井、AY3 井页岩系统的封 闭性及现今含气性差异较大(图 5,图 6,表 2)。安 场向斜属于典型的"窄陡型"残留向斜(图 8A), 地层产状陡,呈近 NNE 向展布,向斜两翼地层倾 角 20°~50°(贺永忠等, 2020), 其中 AY1-2 井、AY2 井分别距剥蚀区 4.9 km、3.2 km, 五峰组底埋深分 别为: 2350 m、1975 m, 且翼间角相对 AY3 井较大, 构造上处于一个相对宽缓的构造部位(图 8A)。通 过进一步的分析表明: 孔隙形态和大小在一定程度 上可反映构造变形强度,同时会引起含气量的变化 和差异(杨平等, 2021)。Guo et al.(2022)对安场向 斜页岩的孔隙形态及大小的研究结果显示: AY2 井页岩绝大部分有机孔隙呈球形,孔隙度较高;而 位于枢纽附近的 AY1-2 井和 AY3 井页岩孔隙多成 窄条形,构造变形更为强烈,机械压实作用较强,在 刚性矿物含量相似的情况下孔隙度更低,且由于 AY3 井的翼间角较 AY1-2 井更小, 因此孔隙度在 这三口井中最低(图 8B)。此外,根据安场向斜五 峰一龙马溪组现场解析气量统计结果: AY1-2 井、



图 8 AY1-2 井、AY2 井、AY3 井构造位置(A)及翼间角空间变化(B)(据 Guo et al., 2022 修改) Fig. 8 The locations (A) and spatial variation of interlimb angles (B) of wells AY1-2, AY2, and AY3 (modified from Guo et al., 2022)

AY2 井含气量平均值分别为 4.48 m³/t、2.65 m³/t, 综合保存条件较好(图 3); 而 AY3 井距剥蚀区 2.7 km(图 8A),五峰组底埋深为 2 490 m, 翼间角相 对较小,在构造上处于一个相对紧闭的构造部位, 在构造变形中,有机孔压实和坍塌(Guo et al., 2022),导致页岩气散失严重,现场解析气量平均 仅 2.34 m³/t,现今碳同位素倒转程度也相对较小 (图 3)。

6 结论

(1)正安及四川盆地长宁、涪陵地区五峰一龙 马溪组页岩气受高一过成熟阶段原油二次裂解气 与干酪根裂解气混合效应影响,烷烃碳同位素序列 普遍发生倒转。

(2)烷烃碳同位素倒转程度(δ¹³C₁-δ¹³C₂)与含 气量总体呈正相关关系。由于原油二次裂解气的 贡献程度不同,五峰—龙马溪组页岩气碳同位素倒 转程度和含气量在不同地区存在明显差异。倒转 程度指示了盆内长宁、涪陵地区以及盆外正安地 区页岩系统的封闭性依次变差,可作为页岩保存条 件评价定性判别的指标。

(3)建立了以δ¹³C₁为约束的页岩气保存条件 评价模型,适用于复杂构造变形区页岩气保存条件 的量化评价,可用于单井评价和区域对比。

(4)燕山—喜马拉雅运动对上扬子地区五峰— 龙马溪组页岩的差异构造演化产生了重要影响,使 得现今五峰—龙马溪组页岩系统的开放程度θ在 长宁、涪陵、正安地区依次增大。保存条件的差异 是导致长宁、涪陵、正安等地区五峰—龙马溪组页 岩气富集程度不同的主要原因。对于构造变形比 较强烈的地区,良好的保存条件对页岩储层的形成 以及页岩气的富集至关重要。

References

- Burruss R C, Laughrey C D, 2010. Carbon and hydrogen isotopic reversals in deep basin gas: Evidence for limits to the stability of hydrocarbons[J]. Organic Geochemistry, 41 (12) : 1285 – 1296.
- Byrne D J, Barry P H, Lawson M, et al., 2018. Determining gas expulsion vs retention during hydrocarbon generation in the Eagle Ford Shale using noble gases [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 241: 240 – 254.
- Chen F R, Duan J B, Zhang H R, et al., 2020. Shale gas resource evaluation based on "pressure coefficient": a case study of Upper Ordovician Wufeng-Lower Silurian Longmaxi formations in southeastern Sichuan Basin[J]. Petroleum Geology & Experiment, 42 (3): 405 414 (in Chinese with English abstract).
- Dong D Z, Shi Z S, Guan Q Z, et al, 2018. Progress, challenges and prospects of shale gas exploration in Wufeng-Longmaxi Formations, Sichuan Basin[J]. Natural Gas Industry, 38 (4) : 67 - 76 (in Chinese with English abstract).
- Feng Z Q, Liu D, Huang S P, et al., 2016. Carbon isotopic composition of shale gas in the Silurian Longmaxi Formation of the Changning area, Sichuan Basin[J]. Petroleum Exploration and Development, 43 (5) : 705 – 713 (in Chinese with English abstract).

Feng W P, Wang F Y, Guan J, et al., 2018. Geologic structure controls

on initial productions of lower Silurian Longmaxi shale in south China[J]. Marine and Petroleum Geology, 91: 163 – 178.

- Guo X S, 2014. Rules of two-factor enrichment for marine shale gas in southern China—Understanding from the Longmaxi Formation shale gas in Sichuan Basin and its surrounding area[J]. Acta Geologica Sinica, 88 (7) : 1209 - 1218 (in Chinese with English abstract).
- Guo X S, Hu D F, Li Y P, et al., 2017. Geological factors controlling shale gas enrichment and high production in Fuling shale gas field[J].
 Petroleum Exploration and Development, 44 (4) : 481 491 (in Chinese with English abstract).
- Guo X C, Liu R, Xu S, et al., 2022. Structural deformation of shale pores in the fold-thrust belt: The Wufeng-Longmaxi shale in the Anchang Syncline of Central Yangtze Block[J]. Advances in Geo-Energy Research, 6 (6) : 515-530.
- Han H, Li D H, Ma Y, et al., 2013. The origin of marine shale gas in the northeastern Sichuan Basin, China: implications from chemical composition and stable carbon isotope of desorbed gas[J]. Acta Petrolei Sinica, 34 (3) : 453 – 459 (in Chinese with English abstract).
- Hao F, Zou H Y, 2013. Cause of shale gas geochemical anomalies and mechanisms for gas enrichment and depletion in high-maturity shales[J]. Marine and Petroleum Geology, 44: 1-12.
- He Y Z, Xiang K P, An Y Y, et al., 2020. Geological characteristics and favorable areas prediction of shale gas in Wufeng-Longmaxi Formation in Zheng' an area of Northern Guizhou[J]. Geological Survey of China, 7 (3) : 21 – 29 (in Chinese with English abstract).
- Hu D F, 2019. Main controlling factors on normal pressure shale gas enrichments in Wufeng-Longmaxi Formations in synclines, southeastern Sichuan Basin[J]. Natural Gas Geoscience, 30 (5) : 605-615 (in Chinese with English abstract).
- Hu D F, Zhang H R, Ni K, et al., 2014. Main controlling factors for gas preservation conditions of marine shales in southeastern margins of the Sichuan Basin[J]. Natural Gas Industry, 34 (6) : 17 – 23 (in Chinese with English abstract).
- Jacobsen S B, Kaufman A J, 1999. The Sr, C and O isotopic evolution of Neoproterozoic seawater[J]. Chemical Geology, 161 (1-3) : 37 - 57.
- Li Y K, Gao J W, Han J, et al., 2019. Geophysical evidence for thrusting of crustal materials from orogenic belts over both sides of the Yangtze Block and its geological significance [J]. Science China Earth Sciences, 49 (4) : 687 - 705 (in Chinese with English abstract).
- Liao Y, Guo Y Q, Chen Z P, et al., 2021. Indicative significance of alkane carbon isotope to shale gas content: Taking Longmaxi Formation in Sichuan Basin and its surrounding areas as example[J].
 Marine Origin Petroleum Geology, 26 (3): 224 230 (in Chinese with English abstract).
- Liu A, Zhou P, Chen X H, et al., 2021. Evaluation of shale gas preservation conditions using calcite vein inclusions and C/O isotopes: A case study on the Cambrian strata of Middle Yangtze area[J]. Natural Gas Industry, 41 (2) : 47 – 55 (in Chinese with English abstract).
- Liu W P, Wu J, Jiang H, et al., 2021. Cenozoic exhumation and shale-

gas enrichment of the Wufeng-Longmaxi formation in the southern Sichuan Basin, western China[J]. Marine and Petroleum Geology. 125: 104865.

- Ma X H, 2018. Enrichment laws and scale effective development of shale gas in the southern Sichuan Basin[J]. Natural Gas Industry, 38 (10) : 1-10 (in Chinese with English abstract).
- Ma Y S, Cai X Y, Zhao P R, 2018. China's shale gas exploration and development: Understanding and practice [J]. Petroleum Exploration and Development, 45 (4) : 561 574 (in Chinese with English abstract).
- Nie H K, Bao S J, Gao B, et al., 2012. A study of shale gas preservation conditions for the Lower Paleozoic in Sichuan Basin and its periphery [J]. Earth Science Frontiers, 19 (3) : 280 – 294 (in Chinese with English abstract).
- Rooney M A, Claypool G E, Moses Chung H, 1995. Modeling thermogenic gas generation using carbon isotope ratios of natural gas hydrocarbons[J]. Chemical Geology, 126 (3) : 219-232.
- Shi S Y, Wang Y P, Sun Y, et al., 2019. The Burial and Thermal Histories of Wufeng-Longmaxi Shale of Well Anye-1, Zheng'an Area, North Guizhou [J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 360: 012033.
- Shi X W, Kang S J, Luo C, et al., 2022. Shale gas exploration potential and reservoir conditions of the Longmaxi Formation in the Changning area, Sichuan Basin, SW China: Evidence from mud gas isotope logging[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 233: 105239.
- Tang L, Song Y, Zhao Z G, et al., 2022. Origin and evolution of overpressure in shale gas reservoirs of the Upper Ordovician Wufeng Formation-Lower Silurian Longmaxi Formation in the Sichuan Basin[J]. Natural Gas Industry, 42 (10) : 37 - 53 (in Chinese with English abstract).
- Tang Y, Perry J K, Jenden P D, et al., 2000. Mathematical modeling of stable carbon isotope ratios in natural gases[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 64 (15) : 2673 – 2687.
- Tilley B, McLellan S, Hiebert S, et al., 2011. Gas isotope reversals in fractured gas reservoirs of the western Canadian Foothills: Mature shale gases in disguise[J]. AAPG Bulletin, 95 (8) : 1399 1422.
- Tingay M R, Morley C K, Laird A, et al., 2013. Evidence for overpressure generation by kerogen-to-gas maturation in the northern Malay Basin[J]. AAPG Bulletin, 97 (4) : 639-672.
- Wang R Y, Ding W L, Gong D J, et al., 2016. Gas preservation conditions of marine shale in northern Guizhou area: A case study of the Lower Cambrian Niutitang Formation in the Cen'gong block, Guizhou Province[J]. Oil & Gas Geology, 37 (1): 45 – 55 (in Chinese with English abstract).
- Wang Z G, 2015. Breakthrough of Fuling shale gas exploration and development and its inspiration [J]. Oil & Gas Geology, 36 (1) : 1 6 (in Chinese with English abstract).
- Wu J, Li W, Liu X, et al., 2022. Characteristics and Indicative Significance of Carbon Isotopes of Marine Shale Gas in Sichuan Basin[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 29 (5) : 36 – 41 (in Chinese with English abstract).
- Xu Z Y, Yao G S, Liang X, et al., 2015. Shale gas preservation conditions in the Lower Paleozoic, Yangtze block[J]. Petroleum Geology and Experiment, 37 (4) : 407 417 (in Chinese with

English abstract).

- 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 [J]. Chemical Geology, 339: 205 – 212.
- Yang P, Yu Q, Mou C L, et al., 2021. Shale gas enrichment model and exploration implications in the mountainous complex structural area along the southwestern margin of the Sichuan Basin: A new shale gas area[J]. Natural Gas Industry, 41 (5): 42 - 54 (in Chinese with English abstract).
- Yang R, He S, Hu Q H, et al., 2017. 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, 171: 1-11.
- Zhang F, Huang Y, Lan B F, et al., 2021. Characteristics and controlling factors of shale reservoir in Wufeng Formation-Longmaxi Formation of the Zheng'an area[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 40 (1): 49 - 56 (in Chinese with English abstract).
- Zhao A K, Yu Q, Zhou Y X, et al., 2021. Analysis and quantitative evaluation of the shale gas preservation conditions in the margin areas of Sichuan Basin[J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 41 (3) : 376-386 (in Chinese with English abstract).
- Zhao S Z, Li Y, Cheng L L, et al., 2022. Division of high-frequency sequences in black shales of the Wufeng-Longmaxi formations, Upper Yangtze Region[J]. Natural Gas Geoscience, 33 (11): 1808 1818 (in Chinese with English abstract).
- Zou C N, Dong D Z, Wang Y M, et al., 2015. Shale gas in China: Characteristics, challenges and prospects (I) [J]. Petroleum Exploration and Development, 42 (6): 689 - 701 (in Chinese with English abstract).
- Zou C N, Qiu Z, Poulton S W, et al., 2018. Ocean euxinia and climate change "double whammy" drove the Late Ordovician mass extinction[J]. Geology, 46 (6) : 535 – 538.
- Zou C N, Zhao Q, Wang H Y, et al., 2022. The main characteristics of marine shale gas and the theory & technology of exploration and development in China[J]. Natural Gas Industry, 42 (8) : 1 13 (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[J]. Marine and Petroleum Geology, 31 (1) : 43 – 52.

附中文参考文献

- 陈斐然,段金宝,张汉荣,等,2020.页岩气"压力系数"分级资源评价方法——以川东南上奥陶统五峰组一下志留统龙马溪组为例[J].石油实验地质,42(3):405-414.
- 董大忠,施振生,管全中,等,2018.四川盆地五峰组—龙马溪组 页岩气勘探进展、挑战与前景[J].天然气工业,38(4):67-76.
- 冯子齐,刘丹,黄士鹏,等,2016.四川盆地长宁地区志留系页岩 气碳同位素组成[J].石油勘探与开发,43(5):705-713.
- 郭旭升,2014.南方海相页岩气"二元富集"规律——四川盆地及 周缘龙马溪组页岩气勘探实践认识[J].地质学报,88(7):

1209 - 1218.

- 郭旭升,胡东风,李宇平,等,2017. 涪陵页岩气田富集高产主控 地质因素[J]. 石油勘探与开发,44(4):481-491.
- 韩辉,李大华,马勇,等,2013.四川盆地东北地区下寒武统海相 页岩气成因:来自气体组分和碳同位素组成的启示[J].石油学 报,34(3):453-459.
- 贺永忠,向坤鹏,安亚运,等,2020.黔北正安地区五峰组—龙马 溪组页岩气地质特征及有利区预测[J].中国地质调查,7(3): 21-29.
- 胡东风,2019.四川盆地东南缘向斜构造五峰组-龙马溪组常压页岩 气富集主控因素[J].天然气地球科学,30(5):605-615.
- 胡东风,张汉荣,倪楷,等,2014.四川盆地东南缘海相页岩气保 存条件及其主控因素[J].天然气工业,34(6):17-23.
- 李英康,高建伟,韩健,等,2019.扬子块体两侧造山带地壳推覆的地球物理证据及其地质意义[J].中国科学:地球科学,49(4):687-705.
- 廖芸, 郭艳琴, 陈志鹏, 等, 2021. 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[J]. 海相油气地 质, 26(3): 224-230.
- 刘安,周鹏,陈孝红,等,2021.运用方解石脉包裹体和碳氧同位 素评价页岩气保存条件——以中扬子地区寒武系为例[J].天然 气工业,41(2):47-55.
- 马永生, 蔡勋育, 赵培荣, 2018. 中国页岩气勘探开发理论认识与 实践[J]. 石油勘探与开发, 45(4): 561-574.
- 聂海宽,包书景,高波,等,2012.四川盆地及其周缘下古生界页 岩气保存条件研究[J].地学前缘,19(3):280-294.
- 唐令,宋岩,赵志刚,等,2022.四川盆地上奥陶统五峰组——下 志留统龙马溪组页岩气藏超压成因及演化规律[J].天然气工业, 42(10):37-53.
- 王濡岳,丁文龙,龚大建,等,2016.黔北地区海相页岩气保存条件——以贵州岑巩区块下寒武统牛蹄塘组为例[J].石油与天然 气地质,37(1):45-55.
- 王志刚,2015. 涪陵页岩气勘探开发重大突破与启示[J]. 石油与天 然气地质,36(1):1-6.
- 武瑾,李玮,刘鑫,等,2022.四川盆地海相页岩气碳同位素特征 及指示意义[J].特种油气藏,29(5):36-41.
- 徐政语,姚根顺,梁兴,等,2015.扬子陆块下古生界页岩气保存 条件分析[J].石油实验地质,37(4):407-417.
- 杨平,余谦,牟传龙,等,2021.四川盆地西南缘山地复杂构造区 页岩气富集模式及勘探启示:一个页岩气新区[J].天然气工业, 41(5):42-54.
- 张福,黄艺,蓝宝锋,等,2021.正安地区五峰组-龙马溪组页岩储 层特征及控制因素[J].地质科技通报,40(1):49-56.
- 赵安坤,余谦,周业鑫,等,2021.盆缘构造复杂区页岩气保存条件分析与量化评价——以黔北地区海相页岩为例[J]. 沉积与特提斯地质,41(3):376-386.
- 赵少泽,李勇,程乐利,等,2022.上扬子地区五峰组—龙马溪组 黑色页岩高频层序划分[J].天然气地球科学,33 (11):1808 -1818.
- 邹才能,董大忠,王玉满,等,2015.中国页岩气特征、挑战及前景(一)[J].石油勘探与开发,42(6):689-701.
- 邹才能,赵群,王红岩,等,2022.中国海相页岩气主要特征及勘 探开发主体理论与技术[J].天然气工业,42(8):1-13.