

非常规天然气

渝东南地区寒武系牛蹄塘组页岩气成因探讨

吴陈君¹, 张明峰¹, 孙丽娜^{1,2}, 刘艳¹, 妥进才¹

(1. 甘肃省油气资源研究重点实验室/中国科学院油气资源研究重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:渝东南地区是上扬子板块组成的重要部分,是未来中国页岩气勘探开发的重点区域。从有机质丰度、类型以及母质来源方面讨论了研究区寒武系牛蹄塘组页岩的生烃能力,整个剖面有机质丰度平均高达7.0%,有机质类型属于生油型的I型干酪根,生烃能力较好。但研究区页岩样品氯仿沥青“A”、生烃潜量(S_1+S_2)以及氢指数(I_H)等生烃能力参数都极低,表明富有机质页岩生油高峰期生成的大量液态烃在高一过成熟阶段被消耗。利用真空破碎解析方法提取了页岩中的滞留气,解析气以甲烷为主。烷烃气体碳同位素呈正序分布特征, $\delta^{13}C_1$ 平均值为-36.1‰,为典型的热成因气; $\delta^{13}C_2$ 值分布在-39.6‰~-18.6‰之间,大部分接近或高于 $\delta^{13}C_{org}$ 值。解析气地球化学特征进一步证实了研究区牛蹄塘组页岩气主要由液态烃在高温条件下裂解形成。

关键词:渝东南;寒武系页岩;有机质;解析气

中图分类号: TE122.1

文献标志码: A

文章编号: 1672-1926(2015)08-1481-07

引用格式: Wu Chenjun, Zhang Mingfeng, Sun Li'na, *et al.* The origin of Cambrian Niutitang shale gas in southeastern Chongqing[J]. Natural Gas Geoscience, 2015, 26(8): 1481-1487. [吴陈君, 张明峰, 孙丽娜, 等. 渝东南地区寒武系牛蹄塘组页岩气成因探讨[J]. 天然气地球科学, 2015, 26(8): 1481-1487.]

0 引言

四川盆地及周缘地区广泛发育富有机质海相页岩,是中国南方页岩气勘探开发的重点区域^[1-5]。位于四川盆地东南缘的渝东南地区具有丰富的页岩气资源,渝东南地区焦石坝气田的发现,极大地推动了中国页岩气的发展^[6-8]。

国内学者^[9-11]已经围绕渝东南地区寒武系牛蹄塘组页岩的发育特点及分布特征开展了大量的研究,但针对渝东南地区页岩气成因的研究较为薄弱,特别是利用解析气地球化学方法探讨渝东南地区牛蹄塘组页岩气成因的研究,目前尚未见报道。本文研究综合寒武系页岩有机质(有机质丰度、类型以及生烃能力)和解析气地球化学特征,深入探讨渝东南地区寒武系牛蹄塘组页岩气成因,为上扬子板块其

他地区高一过成熟寒武系页岩气体成因研究提供理论参考。

1 渝东南地区地质特征

渝东南地区位于四川盆地东南部边缘(图1),位于川中隆起和黔中隆起之间,是上扬子板块的重要组成部分。主要出露地层有寒武系、奥陶系、志留系以及二叠系,受构造抬升、挤压作用影响,其他地层缺失^[12]。研究区寒武系牛蹄塘组是一套相对缺氧强还原、静水环境下的深水陆棚相沉积^[13],主要发育粉砂质泥岩、黑色页岩以及硅质页岩,特别是牛蹄塘组底部发育大套黑色页岩,与下伏震旦系灯影组白云岩平行不整合接触。渝东南地区牛蹄塘组页岩整体较厚,大部分地区厚度达到100m以上,酉阳—秀山一带厚度增至180~200m^[14]。

收稿日期:2015-04-28;修回日期:2015-05-22.

基金项目:国家重点基础研究发展计划(“973”)项目(编号:2012CB214701);中国科学院西部行动计划项目(编号:KZCX2-XB3-12);中国科学院油气资源研究重点实验室开放基金;甘肃省科技计划(编号:1309RTSA041)联合资助。

作者简介:吴陈君(1988-),男,安徽池州人,助理研究员,博士,主要从事油气地球化学研究. E-mail:wcj627@163.com.

通讯作者:妥进才(1962-),男,新疆沙湾人,研究员,博士,博士生导师,主要从事地球化学研究. E-mail:jctuo@lzb.ac.cn.

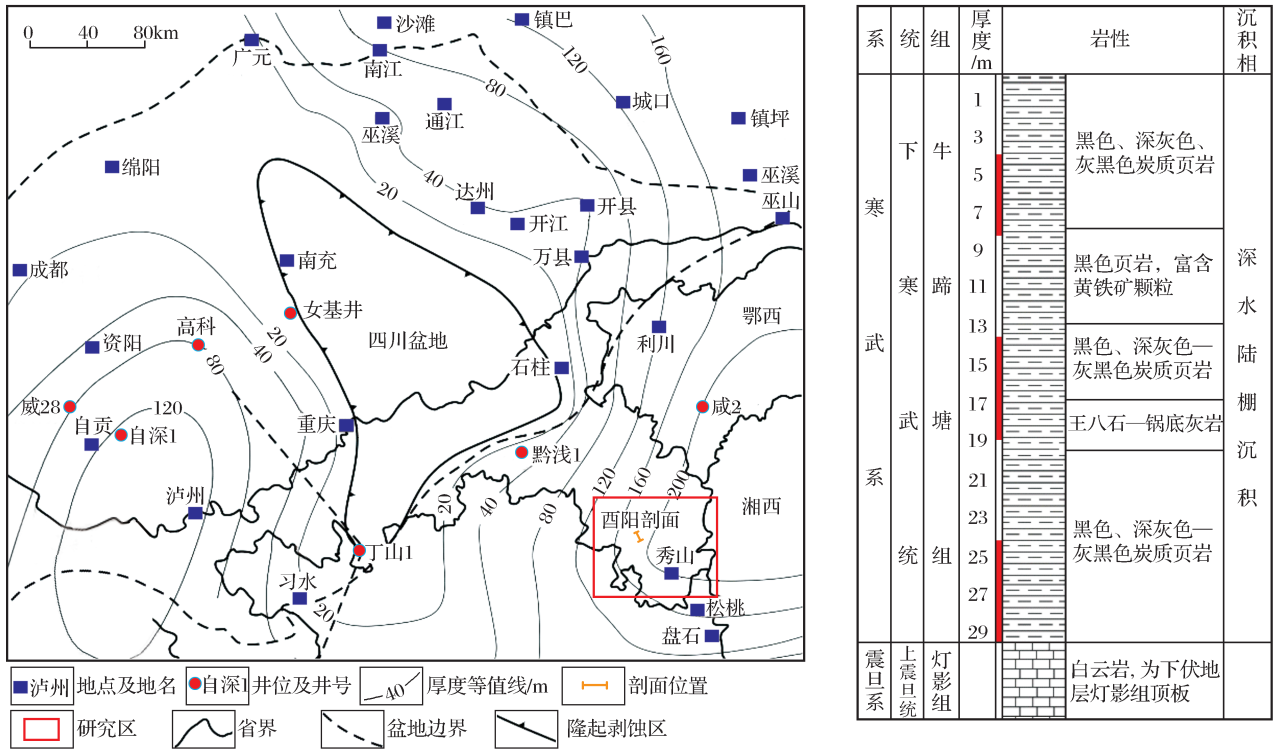


图 1 渝东南地区寒武系页岩厚度等值线图及地层柱状图^[14]

Fig. 1 The thickness and stratigraphic column of the Cambrian shale in southeastern Chongqing^[14]

2 实验测试分析

对渝东南酉阳地区下寒武统牛蹄塘组下段富有机质页岩剖面进行系统采样,以 1m 为间隔对出露的地层进行连续采样,共采集页岩样品 20 个(图 1)。对所有采集样品均进行了有机碳含量(TOC)、全岩有机碳同位素($\delta^{13}C_{org}$)、岩石热解($S_1 + S_2$)、氯仿沥青“A”等有机地球化学分析,并应用真空破碎解吸附法获取寒武系页岩解析气,测试解析气碳同位素组成,表 1 为测试分析结果。

有机碳含量检测依据是 GB/T19145-2003 和 GB/T18602-2001 标准,检测仪器为 CS-344 型碳硫测定仪,分析精度为 $\pm 0.5\%$ 。 $\delta^{13}C_{org}$ 值是经 10% 的盐酸除去碳酸盐后用 Thermo Fisher MAT-253-FLASH 2000 分析测得,所有样品采用 PDB 标准,分析精度为 $\pm 0.3\%$,质量控制所用标准物质是 IAEA 的 Caffein。饱和烃由氯仿沥青“A”经正己烷沉淀沥青质后,可溶有机质部分经氧化铝(4:1)柱色层分离得出,直接进行 GC/MS 分析^[15]。

利用中国科学院油气资源研究重点实验室在 Pulverisette 6 单罐行星式高能球磨机基础上研制的真空球磨仪获取页岩解析气,操作步骤:①取 100~200g 大块岩石样品以及适量的不锈钢球放置

于不锈钢罐体内,罐体密封抽真空,真空度至 $10^{-4} \sim 10^{-5} Pa$;②将罐体固定于球磨机上,接通电源,不锈钢罐体在高速旋转和自转的过程中,罐体内的不锈钢球将样品击碎至粉末状,岩石样品的吸附气在真空环境中脱附;③球磨机工作 4~5min 后,断开电源,取下来不锈钢罐体,采用专用集气装置抽取解析气^[16],工作原理如图 2 所示。利用同位素质谱仪(DELTAplus XP)分析采集的解析气体的碳同位素组成,分析精度为 $\pm 0.3\%$ 。

3 结果和讨论

3.1 富有机质页岩有机质特征

3.1.1 有机质丰度

有机质丰度是评价页岩气的重要因素^[17-19],有机质丰度评价标准是一个多项数量指标的综合体系,主要包括有机碳含量(TOC)、氢指数(I_H)、生烃潜力($S_1 + S_2$)、以及氯仿沥青“A”等。由于四川盆地寒武系页岩有机质热演化程度达到了高一过成熟阶段(R_o 值为 $2.0\% \sim 5.0\%$ ^[20]),氢指数(I_H)以及氯仿沥青“A”普遍很低,已不能准确反映牛蹄塘组页岩原始生烃能力^[15],因而有机碳含量是四川盆地寒武系高、过成熟页岩有机质丰度最有效的评价指标。

国内外研究认为 TOC 值大于 2% 是页岩气经

济开发的首要富集高产条件^[21-23]。研究区牛蹄塘组页岩有机碳含量较高,整个剖面有机碳含量均大于2%,分布在2.43%~9.89%之间。剖面自上而下,

页岩有机质含量逐渐增加,剖面中一下部连续16m地层有机碳含量在6%以上,表明下寒武统页岩具有较高的生烃潜能,属于超富烃源岩。

表1 研究区牛蹄塘组页岩地球化学分析结果

Table 1 Geochemical analysis results of Niutitang black shale in study area

样品 编号	TOC /%	$\delta^{13}C_{org}$ /‰	(S ₁ +S ₂) /(mg/g)	氯仿 沥青“A” /($\times 10^{-6}$)	(氯仿沥青 “A”/TOC) /($\times 10^{-4}$)	ΣnC_{21-} / ΣnC_{22+}	Pr/C ₁₇	Ph/C ₁₈	规则甾烷/%			$\delta^{13}C_1$ /‰	$\delta^{13}C_2$ /‰	C ₁ /C ₂ ⁺
									C ₂₇ Raaa	C ₂₈ Raaa	C ₂₉ Raaa			
TL-1	3.39	-31.1	0.14	15.8	4.66	35.49	1.08	0.66	38.24	25.74	36.03	-37.5	-	-
TL-2	2.42	-31.5	0.08	13.1	5.40	65.20	1.08	0.60	35.77	26.83	37.40	-39.4	-	-
TL-3	2.92	-31.6	0.08	6.7	2.29	36.71	1.25	0.80	39.02	22.76	38.21	-35.5	-	-
TL-4	3.59	-31.5	0.16	8.0	2.22	44.96	1.37	0.86	40.52	22.41	37.07	-38.4	-29.8	48.09
TL-5	8.42	-31.8	0.06	9.1	1.08	18.17	1.46	0.69	41.32	19.01	39.67	-35.4	-18.6	26.48
TL-6	6.64	-31.6	0.08	10.9	1.64	138.39	1.80	1.06	46.53	18.81	34.65	-35.8	-31.1	12.96
TL-7	6.92	-31.5	0.06	6.8	0.98	61.83	1.65	1.11	48.62	16.51	34.86	-38.0	-30.4	19.01
TL-8	7.6	-31.8	0.1	19.3	2.55	70.75	2.33	1.00	39.17	23.33	37.50	-36.5	-30.7	34.19
TL-9	7.31	-31.7	0.14	17.5	2.39	74.73	3.42	1.26	39.52	24.19	36.29	-34.3	-	-
TL-10	8.02	-31.7	0.18	13.9	1.73	102.43	3.16	1.93	36.21	20.69	43.10	-35.3	-29.9	28.86
TL-11	7.95	-31.6	0.18	6.7	0.84	27.54	2.23	1.25	44.14	20.72	35.14	-35.0	-29.2	35.87
TL-12	8.27	-31.8	0.24	13.1	1.59	19.41	3.30	1.35	40.00	22.73	37.27	-39.6	-32.8	29.01
TL-13	8.92	-31.8	0.06	14.7	1.64	7.49	8.52	3.62	36.15	25.38	38.46	-33.8	-39.6	41.28
TL-14	7.57	-31.7	0.08	14.2	1.88	40.64	3.01	1.40	40.91	20.91	38.18	-36.7	-	-
TL-15	6.67	-31.6	0.05	8.8	1.33	19.28	2.01	0.98	42.86	20.17	36.97	-30.4	-	-
TL-16	7.58	-31.6	0.08	10.4	1.38	16.05	3.33	1.53	41.44	22.52	36.04	-35.3	-28.3	61.93
TL-17	8.11	-31.7	0.07	9.9	1.22	23.50	3.41	1.77	39.29	22.32	38.39	-34.1	-29.0	57.66
TL-18	9.58	-32.0	0.05	7.0	0.73	12.25	3.71	2.05	41.18	19.33	39.50	-34.7	-30.3	29.82
TL-19	9.89	-32.2	0.06	9.6	0.97	42.26	2.83	1.27	42.20	22.02	35.78	-39.2	-32.7	31.32
TL-20	8.14	-31.9	0.06	11.3	1.39	76.43	1.86	0.66	39.09	21.82	39.09	-36.7	-33.1	30.84

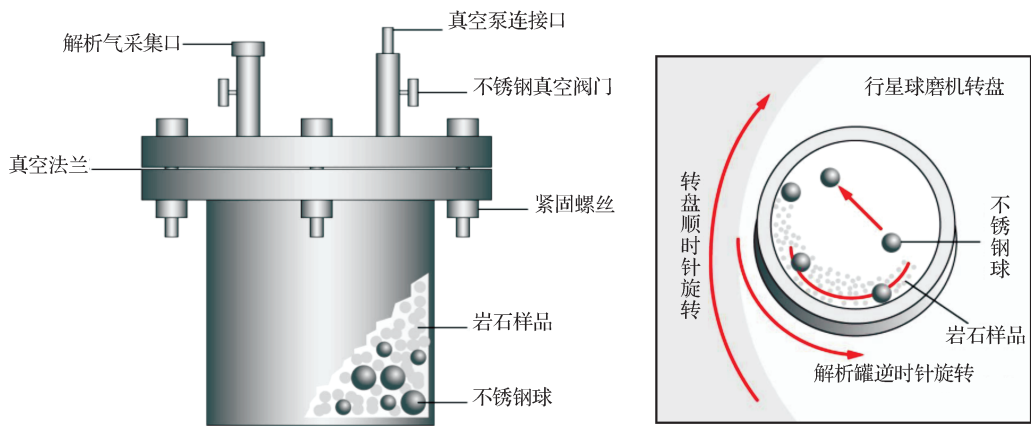


图2 真空球磨机不锈钢罐体结构及工作原理^[16]

Fig. 2 Ball mill-adsorbed-gas degassing device and working principle diagram^[16]

3.1.2 有机质类型

过高成熟度导致了 I_H值和 H/C 值已经失去应有的指示意义^[24],传统的 I_H-T_{max}、H/C-O/C 等关系图已不能准确地分析干酪根母质类型。干酪根碳同位素组成由于主要受页岩母质特征的影响,在成岩和热

成熟演化过程中分馏效应不显著,相对稳定,在高一过成熟阶段仍然能够反映页岩的有机质类型^[15]。

下寒武统牛蹄塘组页岩有机碳同位素测试结果表明,按 $\delta^{13}C_{org}$ 值划分有机质类型时将 -29.0‰ 以下的有机质划为 I 型^[25],20 个样品均表现为富集轻

碳同位素, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值分布在 $-31.1\text{‰} \sim -32.2\text{‰}$ 之间, 平均为 -31.8‰ , 酉阳地区下寒武统牛蹄塘组页岩有机质类型为生烃能力极强的 I 型干酪根^[15]。类异戊二烯烷烃分布特征如图 3 所示, $\text{Pr}/n\text{C}_{17}$ 与 $\text{Ph}/n\text{C}_{18}$ 相关关系同样表明下寒武统牛蹄塘组页岩母质是在强还原条件的海相环境中形成的藻类 I 型有机质。

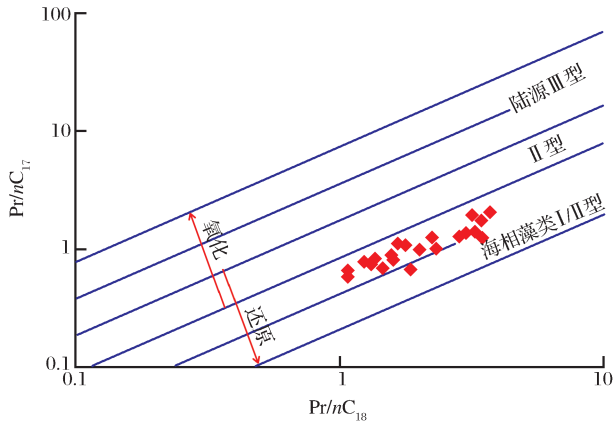


图 3 研究区牛蹄塘页岩姥鲛烷、植烷组成特征
Fig. 3 Pristane, phytane composition of Niutitang shale in study area

3.1.3 有机质来源及生烃能力评价

生物标志化合物被广泛应用于反映烃源岩有机质的生物来源特征^[26]。渝东南地区牛蹄塘组页岩异常富集 $n\text{C}_{21}$ 以前低碳数正构烷烃, $\text{C}_{21-}/\Sigma\text{C}_{22+}$ 值普遍很高, 分布在 $7.5 \sim 138.4$ 之间。正构烷烃峰型呈单峰型, 主峰碳为 $n\text{C}_{16}$ (图 4)。在萜烷分布方面, 牛蹄塘组页岩明显富含长链三环二萜烷, Σ 三环萜烷/ Σ 藿烷平均值为 0.97 , 部分样品长链三环二萜烷的相对含量高于五环三萜烷的含量。规则甾烷 $\text{C}_{27}-\text{C}_{28}-\text{C}_{29}$ 呈“V”字型分布 (图 4), 具有 C_{27} 甾烷优势。研究区页岩生物标志化合物分布特征表明有机质主要来源于低等的水生生物和菌藻类。

通过对渝东南地区寒武系牛蹄塘组页岩有机质丰度、类型以及母质来源分析, 认为寒武系页岩有机碳含量较高, 有机质类型主要为生烃能力极强的 I 型干酪根, 有机质母质主要来源于低等水生生物和藻类母质, 表现为腐泥型有机质特征, 原始有机质以生油为主。然而寒武系页岩液态烃、残余烃值都很低, 生烃潜量 ($S_1 + S_2$) 在 $0.05 \sim 0.24\text{mg/g}$ 之间, 平均为 0.1mg/g , 90% 泥页岩样品热解生烃潜量低于 0.1mg/g ; 热解氢指数 (I_H) 极低, 最高不超过 $3\text{mg/g}_{\text{TOC}}$, 大部分样品氢指数达不到仪器检测线; 氯仿沥青“A”以及氯仿沥青“A”/TOC 值都很低, 氯

仿沥青“A”含量分布在 $(6.7 \sim 19.3) \times 10^{-6}$ 之间, 平均为 11.3×10^{-6} , 氯仿沥青“A”/TOC 值平均为 1.89×10^{-4} 。

妥进才等^[27]认为页岩气、页岩油以及煤层气等以原生地层作为油气形成和储集空间的原位油气藏, 由于厚度大、排烃受限等原因, 其生成的油气资源大部分以滞留油气的形式保存在原生地层中。渝东南地区寒武系牛蹄塘组富有机质页岩高有机碳含量与低的氯仿沥青“A”、生烃潜量 ($S_1 + S_2$) 以及氢指数 (I_H) 等生烃能力参数均表明: 由于热演化程度达到了高一过成熟阶段, 富有机质页岩在生油高峰期生成的大量液态烃已被消耗。残留油的裂解可能是页岩气的主要来源, 有机质与热演化特征证实了渝东南地区寒武系页岩具备形成页岩气藏的基础。

3.2 解析气地球化学特征

岩石孔隙表面的原子或离子以及有机质具有吸附气体的能力, 天然气在扩散运移过程中, 不断被吸附形成吸附气^[16], 吸附态是页岩气藏气体的主要赋存方式之一, 页岩气以吸附气的形式赋存于页岩有机质和黏土颗粒表面。通过物理方法使吸附态转化为游离态后收集的方法称为解吸附法^[28], 解析气同位素指纹研究对于天然气成因、气源对比、烃源岩评价等方面均具有十分重要的理论意义。

为进一步探讨页岩气成因, 利用真空破碎方法获取牛蹄塘组页岩样品解析气, 进行解析气地球化学特征分析。解析气碳同位素组成具体分析结果如表 1 所示, 大部分样品能检测到甲烷、乙烷, 仅 3 个样品检测到丙烷。其中, 甲烷碳同位素值最低, $\delta^{13}\text{C}_1$ 值分布在 $-39.6\text{‰} \sim -30.4\text{‰}$ 之间, 平均为 -36.1‰ , 为典型的热成因气 (图 5); $\delta^{13}\text{C}_2$ 值分布在 $-39.6\text{‰} \sim -18.6\text{‰}$ 之间, 平均为 -30.4‰ ; $\delta^{13}\text{C}_3$ 值最高, 3 个实测数据分别为 -14.6‰ 、 -15.3‰ 和 -24.5‰ 。牛蹄塘组页岩解析气烃类气体碳同位素组成具有正序分布的特点 (图 5)。

解析气碳同位素测试结果中, 不同组分积分面积比值一般能间接反映烃类气体的相对含量, 干燥指数 C_1/C_{2+} 值表现为异常高值, 分布在 $12.96 \sim 61.93$ 之间, 平均值为 34.8 , 反映了牛蹄塘组页岩滞留气以干气为主, 其中甲烷含量远高于乙烷。

牛蹄塘组页岩烃类气体碳同位素分布与全岩有机碳同位素值对比结果如图 6 所示, 全岩有机碳同位素值分布在 $-32.4\text{‰} \sim -31.0\text{‰}$ 之间, $\delta^{13}\text{C}_1$ 值明显低于 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值; 而大部分乙烷碳同位素值 ($\delta^{13}\text{C}_2$) 接近或高于 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值; 仅获得的 3 个页岩样品的丙

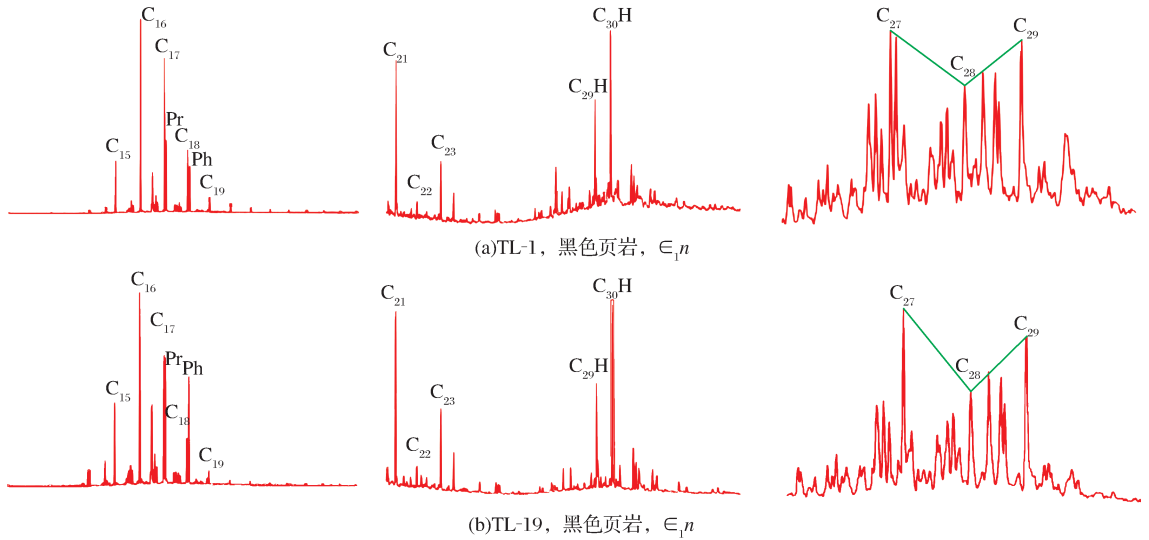


图 4 牛蹄塘组页岩生物标志化合物谱

Fig. 4 Biomarker characteristics of Niutitang shale

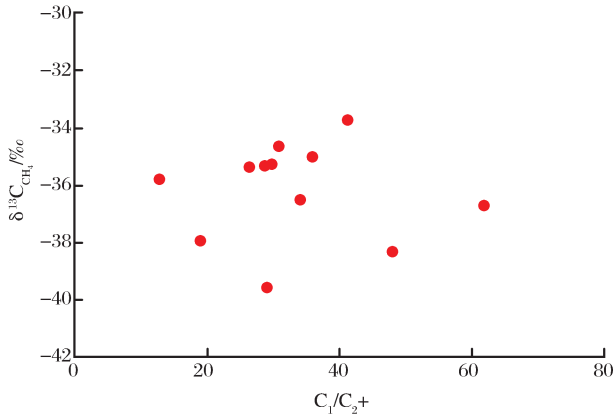


图 5 $\delta^{13}C_{CH_4}$ 与干燥指数 (C_1/C_{2+}) 关系

Fig. 5 Cross plot of $\delta^{13}C_{CH_4}$ and C_1/C_{2+}

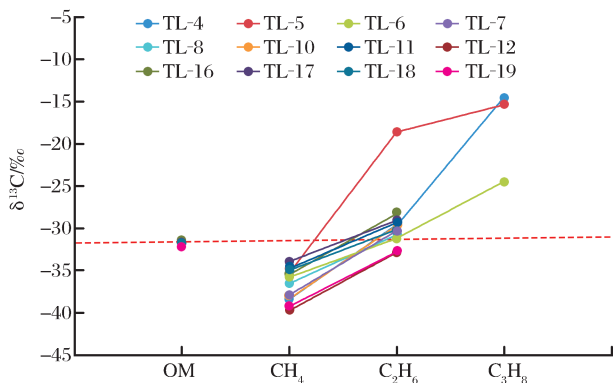


图 6 牛蹄塘组页岩解析气碳同位素分布特征

Fig. 6 Carbon isotope data of adsorbed gases from Niutitang shale

烷碳同位素值($\delta^{13}C_3$),均远高于样品的 $\delta^{13}C_{org}$ 值。

牛蹄塘组页岩干燥指数 C_1/C_{2+} 值异常高值, $\delta^{13}C_2$ 值、 $\delta^{13}C_3$ 值高于 $\delta^{13}C_{org}$ 值等表明:页岩气具有

明显的干气特征,页岩滞留气中相对大分子烃类气体由于成熟度过高导致乙烷、丙烷大量裂解,含量很低,甲烷气体含量异常高;烃类气体的裂解过程中, $^{12}C-^{12}C$ 键键能较 $^{12}C-^{13}C$ 键弱,优先断裂,同位素分馏效应导致残留的烃类气体碳同位素值较裂解前偏高,乙烷、丙烷均发生较大程度裂解,导致实测乙烷、丙烷碳同位素值甚至高于页岩样品有机碳同位素值,进一步证实了研究区牛蹄塘组页岩中的烃类气体主要由液态烃在高温条件下裂解形成。

这一结果与 Dai 等^[29]对四川盆地南部龙马溪组页岩气碳同位素值呈现倒转的研究成果不同,这是由于在原油裂解初期,原油裂解气和干酪根裂解气的混合会导致部分甲烷、乙烷碳同位素值呈倒转分布的特征。当热演化程度达到过高成熟阶段,大量的重烃气裂解导致气体碳同位素值再一次呈现正序的分布特征。由于渝东南地区寒武系页岩热成熟度过高,页岩气干燥系数较高,烷烃气碳同位素值呈正序分布,没有表现出部分反序分布的特征。

4 结论

(1)渝东南地区牛蹄塘组页岩有机质丰度较高,分布在 2.43%~9.89%之间,整个剖面平均值高达 7.0%。页岩有机碳同位素和饱和烃类异戊二烯烷烃分布特征综合表明牛蹄塘组页岩有机质类型为生烃能力极强的 I 型干酪根,原始有机质以生油为主。

(2)渝东南地区牛蹄塘组富有机质页岩氯仿沥青“A”、生烃潜量(S_1+S_2)以及氢指数(I_H)等生烃能力参数均表现为异常低值,表明富有机质页岩在

生油高峰期生成的大量液态烃在高—过成熟阶段被消耗,残留油的裂解可能是页岩气的主要来源。

(3)牛蹄塘组页岩解析气以干气为主,甲烷含量远高于乙烷。碳同位素值具有正序分布的特点, $\delta^{13}C_1$ 平均值为 -36.1% ,大部分 $\delta^{13}C_2$ 值接近或高于 $\delta^{13}C_{org}$ 值,进一步证实了研究区牛蹄塘组页岩中的烃类气体主要由液态烃在高温条件下裂解形成。

参考文献(References):

- [1] Dong Dazhong, Zou Caineng, Yang Hua, *et al.* Progress and prospects of shale gas exploration and development in China [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2012, 33(S1): 107-114. [董大忠, 邹才能, 杨桦, 等. 中国页岩气勘探开发进展与发展前景[J]. 石油学报, 2012, 33(增刊1): 107-114.]
- [2] 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. [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.]
- [3] Jia Chengzao, Zheng Min, Zhang Yongfeng. Unconventional hydrocarbon resources in China and the prospect of exploration and development [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2012, 39(2): 139-146. [贾承造, 郑民, 张永峰. 中国非常规油气资源与勘探开发前景[J]. 石油勘探与开发, 2012, 39(2): 129-136.]
- [4] Wang Xiang, Liu Yuhua, Zhang Min, *et al.* Conditions of formation and accumulation for shale gas [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2010, 21(2): 350-356. [王祥, 刘玉华, 张敏, 等. 页岩气形成条件及成藏影响因素研究[J]. 天然气地球科学, 2010, 21(2): 350-356.]
- [5] Zou Caineng, Yang Zhi, Cui Jingwei, *et al.* Formation mechanism, geological characteristics and development strategy of non-marine shale oil in China [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2013, 40(1): 14-26. [邹才能, 杨智, 崔景伟, 等. 页岩油形成机制、地质特征及发展对策[J]. 石油勘探与开发, 2013, 40(1): 14-26.]
- [6] Guo Tonglou, Zhang Hanrong. Formation and enrichment mode of Jiaoshiba shale gas field, Sichuan Basin [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2014, 41(1): 28-36. [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.]
- [7] Guo Xusheng, Li Yuping, Liu Ruobing, *et al.* Characteristics and controlling factors of micro-pore structures of Longmaxi shale play in the Jiaoshiba area, Sichuan Basin [J]. *Natural Gas Industry*, 2014, 34(6): 9-16. [郭旭升, 李宇平, 刘若冰, 等. 四川盆地焦石坝地区龙马溪组页岩微孔孔隙结构特征及其控制因素[J]. 天然气工业, 2014, 34(6): 9-16.]
- [8] Guo Xusheng, Hu Dongfeng, Wen Zhidong, *et al.* Major factors controlling the accumulation and high productivity in marine shale gas in the Lower Paleozoic of Sichuan Basin and its periphery: A case study of the Wufeng-Longmaxi Formation of Jiaoshiba area [J]. *Geology in China*, 2014, 41(3): 893-901. [郭旭升, 胡东风, 文治东, 等. 四川盆地及周缘下古生界海相页岩气富集高产主控因素——以焦石坝地区五峰组—龙马溪组为例[J]. 中国地质, 2014, 41(3): 893-901.]
- [9] Xie Chen, Zhang Jinchuan, Li Yuxi, *et al.* Characteristics and gas content of the Lower Cambrian dark shale in well Yuke 1, southeast Chongqing [J]. *Oil & Gas Geology*, 2013, 34(1): 11-15. [谢忱, 张金川, 李玉喜, 等. 渝东南渝科1井下寒武统富有机质页岩发育特征与含气量[J]. 石油与天然气地质, 2013, 34(1): 11-15.]
- [10] Zhao Zhan, Xie Yuan, Liu Jianqing, *et al.* Genesis and petrogeochemical characteristics of the Lower Cambrian black shale series in the southeast of Chongqing and its adjacent area [J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2011(4): 79-85. [赵瞻, 谢渊, 刘建清, 等. 渝东南及周边早寒武世黑色岩系岩石地球化学特征及成因[J]. 矿物岩石, 2011(4): 79-85.]
- [11] Ran Longhui, Xie Yaoxiang, Dai Tanshen. New knowledge of gas-bearing potential in Cambrian System of southeast Sichuan Basin and its enlightenment for hydrocarbon prospecting [J]. *Natural Gas Industry*, 2008, 28(5): 5-9. [冉隆辉, 谢姚祥, 戴弹申. 四川盆地东南部寒武系含气前景新认识[J]. 天然气工业, 2008, 28(5): 5-9.]
- [12] Nie Haikuan, Zhang Jinchuan. Shale gas accumulation conditions and gas content calculation: A case study of Sichuan Basin and its periphery in the Lower Paleozoic [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2012, 86(2): 349-361. [聂海宽, 张金川. 页岩气聚集条件及含气量计算——以四川盆地及其周缘下古生界为例[J]. 地质学报, 2012, 86(2): 349-361.]
- [13] Tenger, Gao Changlin, Hu Kai, *et al.* High quality source rocks of Lower Combination in the northern Upper-Yangtze area and their hydrocarbon potential [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2007, 18(2): 254-259. [腾格尔, 高长林, 胡凯. 上扬子北缘下组合优质烃源岩分布及生烃潜力评价[J]. 天然气地球科学, 2007, 18(2): 254-259.]
- [14] Liang Digang, Guo Tonglou, Chen Jianping, *et al.* Some progresses on studies of hydrocarbon generation and accumulation in marine sedimentary regions, southern China (part 1): Distribution of four suits of regional source rocks [J]. *Marine Origin Petroleum Geology*, 2008, 13(2): 1-16. [梁狄刚, 郭彤楼, 陈建平, 等. 中国南方海相生烃成藏研究的若干新进展(一): 南方四套区域性海相烃源岩的分布[J]. 海相油气地质, 2008, 13(2): 1-16.]
- [15] Wu Chenjun, Zhang Mingfeng, Ma Wanyun, *et al.* Organic matter characteristic and sedimentary environment of the Lower Cambrian Niutitang shale in southeastern Chongqing [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2014, 25(8): 1267-1274. [吴陈君, 张明峰, 马万云, 等. 渝东南牛蹄塘组页岩有机质特征及沉积环境研究[J]. 天然气地球科学, 2014, 25(8): 1267-1274.]
- [16] Shi Baoguang, Wang Xiaofeng, Xu Yongchang, *et al.* New experimental methodology research for adsorbed gases on hydrocarbon-

- source rocks[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2012, 30(6): 1180-1184. [史宝光, 王晓峰, 徐永昌, 等. 烃源岩解析气获取新方法研究[J]. *沉积学报*, 2012, 30(6): 1180-1184.]
- [17] Jarvie D M, Hill R J, Ruble T E, *et al.* Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment[J]. *AAPG Bulletin*, 2007, 91(4): 475-499.
- [18] Loucks G R, Reed M R, Ruppel C S, *et al.* Spectrum of pore types and networks in mudrocks and a descriptive classification for matrix-related mudrock pores[J]. *AAPG Bulletin*, 2012, 96(6): 1071-1098.
- [19] Bowker K A. Barnett Shale gas production, Fort Worth Basin: Issues and discussion[J]. *AAPG Bulletin*, 2007, 91(4): 523-533.
- [20] Wang Lansheng, Zou Chunyan, Zheng Ping, *et al.* Geochemical evidence of shale gas existed in the Lower Paleozoic Sichuan Basin[J]. *Natural Gas Industry*, 2009, 29(5): 59-62. [王兰生, 邹春艳, 郑平, 等. 四川盆地地下古生界存在页岩气的地球化学依据[J]. *天然气工业*, 2009, 29(5): 59-62.]
- [21] Curtis E M, Sondergeld H C, Ambrose J R, *et al.* Microstructural investigation of gas shales in two and three dimensions using nanometer-scale resolution imaging[J]. *AAPG Bulletin*, 2012, 96(4): 665-677.
- [22] Sondergeld C H, Newsham K E, Comisky J T, *et al.* Petrophysical Considerations in Evaluating and Producing Shale Gas Resources [R]. Pittsburgh: SPE Unconventional Gas Conference, 2010.
- [23] Zou Caineng, Yang Zhi, Zhang Guosheng, *et al.* Concepts and practical significances of the conventional and unconventional petroleum "orderly accumulation"[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2014, 41(1): 14-27. [邹才能, 杨智, 张国生, 等. 常规—非常规油气“有序聚集”理论认识及实践意义[J]. *石油勘探与开发*, 2014, 41(1): 14-27.]
- [24] Zhang Lin, Wei Guoqi, Han Long, *et al.* The thermal history of Sinian-Lower Palaeozoic high/over mature source rock in Sichuan Basin[J]. *Petroleum Geology and Experiment*, 2008, 30(3): 286-291. [张林, 魏国齐, 韩龙, 等. 四川盆地震旦系—下古生界高过成熟度烃源岩评价[J]. *石油实验地质*, 2008, 30(3): 286-291.]
- [25] Hu Jianyi, Huang Difan, *et al.* The Foundation of China Continental Petroleum Geology Theory [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1991: 189. [胡见义, 黄第藩, 等. 中国陆相石油地质理论基础[M]. 北京: 石油工业出版社, 1991: 189.]
- [26] Hunt J M. *Petroleum Geochemistry and Geology*[M]. 1st ed. New York: Freeman, 1979: 261-273.
- [27] Tuo Jincai, Zhang Mingfeng, Wu Chenjun, *et al.* Characteristic and forming mechanism of oil-gas trap in source strata and its resource potential[J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 2013, 35(2): 67-74. [妥进才, 张明峰, 吴陈君, 等. 原位油气(页岩油气)藏的特征、形成机制及其资源潜力[J]. *地球科学与环境学报*, 2013, 35(2): 67-74.]
- [28] Li Guangzhi, Wang Linzi. The desorption, analysis and application of adsorbed light hydrocarbon[J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 2000, 24(1): 34-42. [李广之, 汪林自. 吸附态轻烃的解吸与分析[J]. *物探与化探*, 2000, 24(1): 34-42.]
- [29] 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.

The Origin of Cambrian Niutitang Shale Gas in Southeastern Chongqing

WU Chen-jun¹, ZHANG Ming-feng¹, SUN Li-na^{1,2}, LIU Yan¹, TUO Jin-cai¹

(1. Gansu Provincial Key Laboratory of Petroleum Resources/Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Southeastern Chongqing is an important part of upper Yangtze plate. It's also a key area of shale gas exploration and development of China in the future. Hydrocarbon generation potential of Lower Cambrian Niutitang shale is discussed according to the analysis on organic matter abundance, type and source material. Niutitang shale is characterized by high organic content, with an average of 7%. The organic matter is dominated by type I, with high oil generation potential. Bitumen A, hydrocarbon generation potential ($S_1 + S_2$) and hydrogen index (I_H) are very low, indicating that liquid hydrocarbon which was generated during oil-generation peak period may be used up at high-over mature stage. Remaining gas was extracted by vacuum crushing analytical method, mainly containing methane. Carbon isotope distribution pattern was positive. $\delta^{13}C_1$ averages at -36.1‰, showing typical heat causes. $\delta^{13}C_2$ ranges between -39.6‰ and -18.6‰. Majority of studied shale samples possess $\delta^{13}C_2$ close to $\delta^{13}C_{org}$, or even heavier. Analysis of gas geochemical characteristics of hydrocarbon gas shale further confirmed that Niutitang shale gas is mainly from liquid hydrocarbon cracking under high temperature conditions.

Key words: Southeastern Chongqing; Cambrian shale; Organic matter; Adsorbed gas