



地球化学

Geochimica

ISSN 0379-1726, CN 44-1398/P

《地球化学》网络首发论文

题目: 页岩气析出过程中的 H 同位素分馏及地质意义
作者: 马勇, 李大华, 黄越, 罗彤彤, 汪生秀, 张海鹏, 钟宁宁
DOI: 10.19700/j.0379-1726.2023.02.013
收稿日期: 2022-06-05
网络首发日期: 2023-05-18
引用格式: 马勇, 李大华, 黄越, 罗彤彤, 汪生秀, 张海鹏, 钟宁宁. 页岩气析出过程中的 H 同位素分馏及地质意义[J/OL]. 地球化学. <https://doi.org/10.19700/j.0379-1726.2023.02.013>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

页岩气析出过程中的 H 同位素分馏及地质意义

马 勇¹, 李大华^{2*}, 黄 越¹, 罗彤彤³, 汪生秀², 张海鹏¹,
钟宁宁¹

(1. 中国石油大学(北京) 油气资源与工程国家重点实验室, 北京 102249; 2. 自然资源部页岩气资源勘查重点实验室(重庆地质矿产研究院), 重庆 401120; 3. 川庆钻探工程有限公司地质勘探开发研究院, 四川 成都 610056)

摘 要: 采用长时间储层温度下页岩气现场解吸实验, 揭示页岩气析出过程中气体赋存状态变换与气体组分及甲烷 H、C 稳定同位素的关联性。结果表明, 与解吸气甲烷 C 同位素 $\delta^{13}\text{C}_1$ 早期变化幅度较小、后期持续变重的现象不同, 甲烷 H 同位素 $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ 具有明显先变轻后变重的规律, 且在解吸至 40%~50% 阶段后与 C 同位素同步变重。依据 $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ 变化规律及页岩含气性、气体渗流特征, 可将页岩气析出过程划分为游离气压差渗流、游离气渗流-吸附气解吸扩散共存和吸附气解吸扩散 3 个阶段: 阶段 I 裂隙及基质孔隙中的游离气在压差作用下渗流, 产出页岩气的 $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ 和 $\delta^{13}\text{C}_1$ 基本不变; 阶段 II 游离气渗流与吸附气解吸扩散共存, 质量较轻的 $^{12}\text{CH}_4$ 优先脱附, 吸附气的补给使得产出气体的 $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ 显著变轻(变轻 4‰~10‰), 而 $\delta^{13}\text{C}_1$ 变轻的现象并不显著; 阶段 III 析出的气体主要来自吸附气解吸, 受吸附-解吸和扩散作用的共同影响, 产出气体的 $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ (增重 21.9‰~32.9‰) 和 $\delta^{13}\text{C}_1$ (增重 15‰~20‰) 显著变重。 $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ 对页岩气析出过程气体赋存状态变换的响应比 $\delta^{13}\text{C}_1$ 更敏感和有效, 因此有望建立一种基于页岩气析出过程中 $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ 变化规律预测页岩气产量的定量评价方法。

关键词: 页岩气; H 同位素; C 同位素; 同位素分馏; 赋存状态

中图分类号: P618.13 文献标志码: A

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2023.02.013

Hydrogen isotopic fractionation during shale gas release and its geological significance

MA Yong¹, LI Dahua^{2*}, HUANG Yue¹, LUO Tongtong³, WANG Shengxiu², ZHANG Haipeng¹,
ZHONG Ningning¹

(1. State Key Laboratory of Petroleum Resources and Engineering, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China; 2. Key Laboratory of Shale Gas Exploration (Chongqing Institute of Geology & Mineral Resource), Ministry of Natural Resources, Chongqing 401120, China; 3. Geological Exploration and Development Research Institute of Chuanqing Drilling Engineering Co., Ltd., Chengdu 610056, Sichuan, China)

Abstract: The variations of shale gas occurrence and its relationship with hydrogen and carbon isotope of CH_4 during shale gas release are studied based on a long-term canister desorption of gas shales at the reservoir temperature. Results show that the $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ values of desorbed gas become lighter first then heavier as desorption proceeds at the reservoir temperature, which is different from the variations of $\delta^{13}\text{C}_1$ values that keep unchanged first and become heavier subsequently. Both the $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ and $\delta^{13}\text{C}_1$ values become heavier from the same stage that 40 to 50 percent of shale gas are desorbed. Based on the variation of $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ values, shale gas-bearing and seepage characteristics, the release process of shale gas can be divided into three stages: free gas seepage under differential pressure, free gas seepage as well as desorbed gas diffusion and diffusion of desorbed gas. Stage I: Released shale gas comes from the free gas stored in the matrix-associated pores and fracture, the $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ and $\delta^{13}\text{C}_1$ values of released gas remain unchanged. Stage II: Both free gas seepage and desorbed gas diffusion exist,

收稿日期: 2022-06-05; 改回日期: 2022-07-31

项目资助: 国家自然科学基金项目(41802149、42173030)、重庆市自然科学基金面上项目(cstc2021jcyj-msxmX0624)和重庆页岩气公司科研专项(CYS-FW-2020-0047)联合资助。

第一作者简介: 马勇(1988-), 男, 副教授, 从事非常规油气地质及地球化学研究。Email: mayong@cup.edu.cn

通信作者: 李大华(1965-), 男, 教授级高工, 从事非常规油气地质研究。Email: ldh@vip.163.com

the extra supply of desorbed $^{12}\text{CH}_4$ makes $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ of released gas lighter (decreased by 4‰ to 10‰) while its $\delta^{13}\text{C}_1$ values change little. Stage III: Desorbed gas comprises the released gas, both the $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ and $\delta^{13}\text{C}_1$ values of released gas have increased by 21.9‰ to 32.9‰ and 15‰ to 20‰, respectively, which are controlled by the effect of adsorption-desorption and diffusion. Our results show that the hydrogen isotope of CH_4 is a more sensitive and effective parameter responding to the shale gas occurrence during the release of shale gas than carbon isotope. It's promising to build a novel quantitative evaluation method to predict shale gas production based on the variation of hydrogen isotope of CH_4 .

Keywords: shale gas; hydrogen isotope; carbon isotope; isotopic fractionation; occurrence

0 引言

与液态石油中蕴含丰富的地球化学信息不同,天然气组分相对单一,其 C、H 同位素组成是研究烃类天然气成因类型、成熟度指标和气源对比等最主要的信息载体(戴金星, 1990; Golding et al., 2013; Milkov et al., 2020)。与 C 元素相比, H 作为天然气的另一主要组成元素,受影响因素多及分析技术的限制,其同位素研究的深度和广度薄弱得多。目前对天然气 H 同位素的研究主要集中在气体成因判识、成熟度指标、水-岩相互作用等静态指标表征(王晓锋等, 2006),此外,也有部分学者研究了天然气或页岩气生成过程中 H 同位素分馏的动态演化(李吉君, 2008; Li et al., 2011; 屈振亚, 2015; Lu et al., 2021),而目前对天然气或页岩气生成后 H 同位素分馏的研究依旧薄弱。

事实上,众多学者早已通过现场解吸实验发现页岩气或煤层气析出过程中甲烷 C 同位素具有显著分馏的现象,其分馏幅度可达 16.2‰~31‰(Zumberge et al., 2009; Wang et al., 2015a; 秦华等, 2016; 韩元红等, 2017; 杨振恒等, 2017; Niemann and Whiticar, 2017; Ma et al., 2020),并有望成为评价页岩气吸附气/游离气比例参数的全新技术手段(Xia and Tang, 2011; Liu et al., 2016; Li et al., 2020; Ma et al., 2020)。与常规天然气以游离态气体为主不同,页岩气主要由赋存在天然裂缝及基质孔隙中的游离气和有机质及黏土矿物微孔隙表面的吸附气组成(Ma et al., 2015; Wang et al., 2015b)。页岩气生产早期,产出气体以游离气为主;随着页岩气藏压力逐渐降低,吸附气开始脱附并持续流向缝网,成为页岩气开发中后期的主要气体来源(Javadpour et al., 2007; Javadpour, 2009; Sondergeld et al., 2010; Gensterblum et al., 2014)。准确获取页岩气吸附气/游离气比例参数及生产过程中的动态变化,对及时掌握页岩气所处生产阶段及资源可动用程度,有效指导页岩气的勘探开发部署具有重要意义。

页岩气生成后运移过程中的甲烷 C 同位素分馏,目前认为主要受 2 种作用控制:①吸附-解吸作用,由于吸附势的差异, $^{13}\text{CH}_4$ 相对于 $^{12}\text{CH}_4$ 优先吸附,滞后解吸,从而在页岩气吸附-解吸过程中造成了同位素分馏的现象;②扩散作用,由于 $^{12}\text{CH}_4$ 比 $^{13}\text{CH}_4$ 分子量更小,从而扩散系数更高, $^{12}\text{CH}_4$ 的优先释放导致解吸气扩散过程中的甲烷稳定 C 同位素逐渐变重(Prinzhofer and Pernaton, 1997; Zhang and Krooss, 2001; Strapoć et al., 2006; 段利江等, 2008; 林会喜等, 2011; Xia and Tang, 2012; 孟强等, 2015)。吸附-解吸和扩散的共同作用导致页岩气析出过程中甲烷 C 同位素持续增重,这同现场解吸实验揭示甲烷 C 同位素随解吸时间持续变重的现象一致(Wang et al., 2015a; Ma et al., 2020)。但页岩气实际生产过程中甲烷 C 同位素的变化比现场解吸实验揭示的变化规律更为复杂,如四川盆地威远-长宁地区龙马溪组页岩气生产过程中,3.5 a 内产出气体的甲烷 C 同位素值仅有 1.1‰~2.5‰的波动,且并未呈现明显变重的现象(Zhang et al., 2018),这也直接限制了甲烷 C 同位素分馏模式在页岩气生产井产出气赋存状态评价中的应用。

与之对应的是, H 作为组成页岩气的另一主要组成元素,其同位素组成在页岩气析出过程中的分馏规律尚不清楚。本研究针对四川盆地龙马溪组页岩气,系统揭示了页岩气长时间解吸过程中甲烷 H 同位素的变化规律,并综合页岩气流动规律、游离气及吸附气含量,提出了页岩气析出全过程中甲烷 H 同位素的分馏模式及其在页岩气赋存状态判识中的应用。最后,探讨了生产井甲烷 H 同位素的分馏规律及其地质意义。

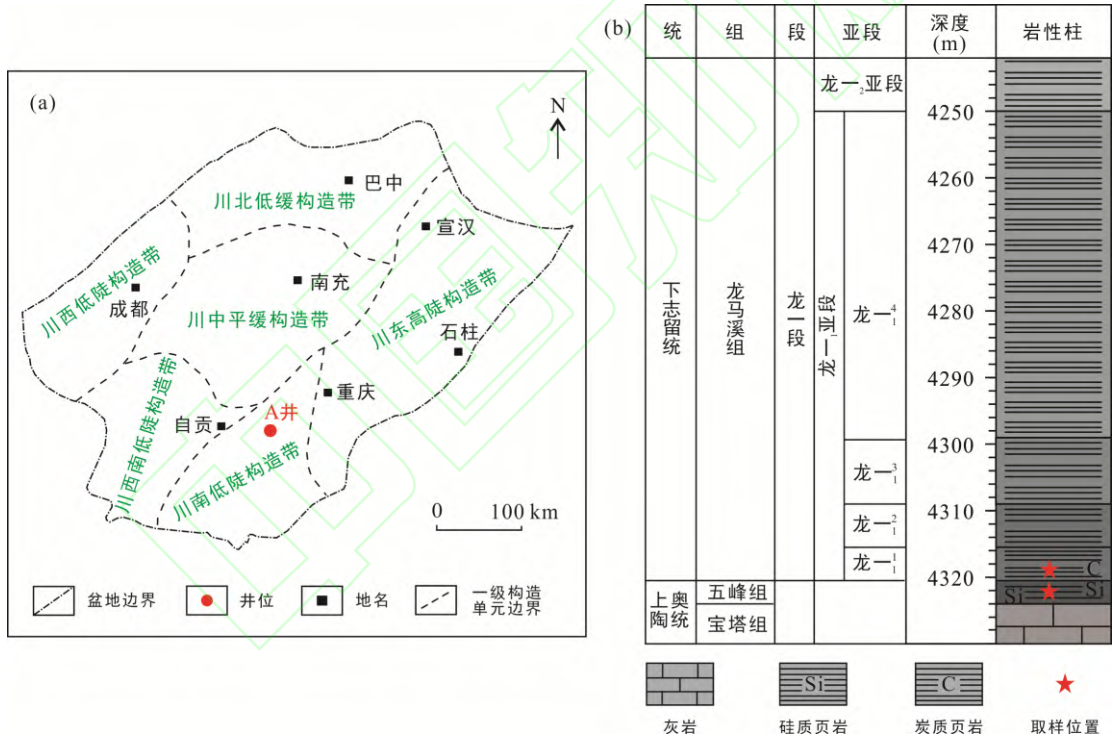
1 样品和方法

A 井位于重庆市江津区,构造上属于川南低陡构造带(图 1a),是一口针对上奥陶统五峰组-下志留统龙马溪组深层页岩气资源潜力的风险探井。2 块岩心样品(A-1 和 A-2)分别取自 A 井埋深大于 4300 m 的五峰组和

龙马溪组底部龙一₁亚段第1小层(图1b), 岩性分别为硅质页岩和灰黑色碳质页岩。现场钻测井数据显示该深度对应的储层温度为119℃, 地层压力为76.24 MPa, 地层压力系数为1.8。

页岩岩心被提取到地面后, 选取长约30 cm的完整岩心, 经过清洗和称重后, 便迅速置于解吸罐中密封, 罐体中的空余体积使用石英砂填充以减少死体积。然后将解吸罐放入使用红外线加热的全自动页岩气解吸仪中, 并设定为储层温度(119℃)。解吸罐中析出的气体通过导管进入装有饱和盐水的定量容器中并将其中液体排出, 解吸仪通过容器中液体重量的变化自动换算为析出气体的体积, 从而获得页岩解吸气量随时间变化的数据。通过排水法可采集定量容器中的页岩气, 采集的气样存放于倒置的玻璃瓶中并保留底水。

页岩气组分和C同位素分析在中国石油大学(北京)油气资源与工程国家重点实验室完成。气体组分分析使用Agilent 6890 A气相色谱仪测定, 甲烷及二氧化碳C同位素比值采用Trace GC气相色谱仪和ThermoFisher Scientific MAT-253同位素质谱仪联用测定, C同位素的分析精度为±0.5‰, 详细的测试方法参照Ma et al. (2020)。甲烷H同位素测试在中国地质调查局国家地质实验测试中心完成。天然气单体H同位素的测试采用GC/TC/IRMS分析法, 主要由以下3部分组成: ①Agilent 7890B气相色谱仪; ②Elementar GC5裂解炉; ③Elementar isoprime precision同位素质谱仪。系统采用分流进样的模式, 进样口温度为150℃, 分流比为1:3。色谱柱为PLOT-Q柱(30 m×0.32 mm×20 μm), 以He为载气, 色谱条件初始温度为40℃, 恒温6 min, 以30℃/min升温速率升至150℃, 保持1 min, 柱流速为1.2 mL/min。页岩气通过色谱分离为单体烃(CH₄), 然后进入1450℃的高温裂解炉中将CH₄分解为C和H₂, C附着在炉中, 而H₂进入同位素质谱仪进行测试, 从而获得甲烷H同位素组成。H同位素测试使用国家一级标准物GBW04480(δD(CH₄)=-167.6‰±1.0‰), 实验分析精度为±3‰。



(a) 四川盆地构造区划及页岩气探井 A 分布位置(构造区划引自郭旭升等, 2020); (b) A 井地层柱状图及取样位置。

图 1 样品分布图

Fig.1 Location of the shale samples

2 结果和讨论

2.1 样品参数及页岩气含量

A-1 和 A-2 页岩的 TOC 含量分别为 4.06%和 4.91%, 等效镜质体反射率为 2.67%和 2.56%, 与涪陵地区焦页 1 井五峰组-龙马溪组页岩的成熟度(EqVR₀平均为 2.65%)较为接近(郭彤楼和刘若冰, 2013), 表明页岩有机质处于过成熟阶段。2 块页岩的脆性矿物含量均较高, 其中 A-2 页岩的石英含量高达 63.5%, 同四川盆地五峰

组普遍发育硅质页岩的现象一致(表 1)。

表 1 A 井 2 块页岩地球化学及矿物组成特征
Table 1 Organic geochemistry and mineral compositions of the two shales in Well A

样品编号	层位	深度(m)	TOC (%)	EqVR _o (%)	矿物组成 (%)					
					石英	斜长石	方解石	白云石	黄铁矿	黏土矿物
A-1	龙一 ₁	4318.3	4.91	2.67	53.7	4.9	5.7	14.2	2.3	19.2
A-2	五峰组	4321.8	4.06	2.56	63.5	1.8	13.6	10.1	2.5	8.4

页岩气储层温度下(119 °C)的现场解吸曲线如图 2a、b 所示。页岩气累计解吸气量随解吸时间呈对数型增长。解吸前 10 h, 页岩气解吸气量快速增长; 10 h 之后, 解吸气量增幅变缓并逐渐趋平。页岩 A-1 和 A-2 储层温度下的解吸气量分别为 5867.2 和 9351.5 mL, 对应的解吸气含量分别为 2.23 和 3.02 m³/t(表 2)。

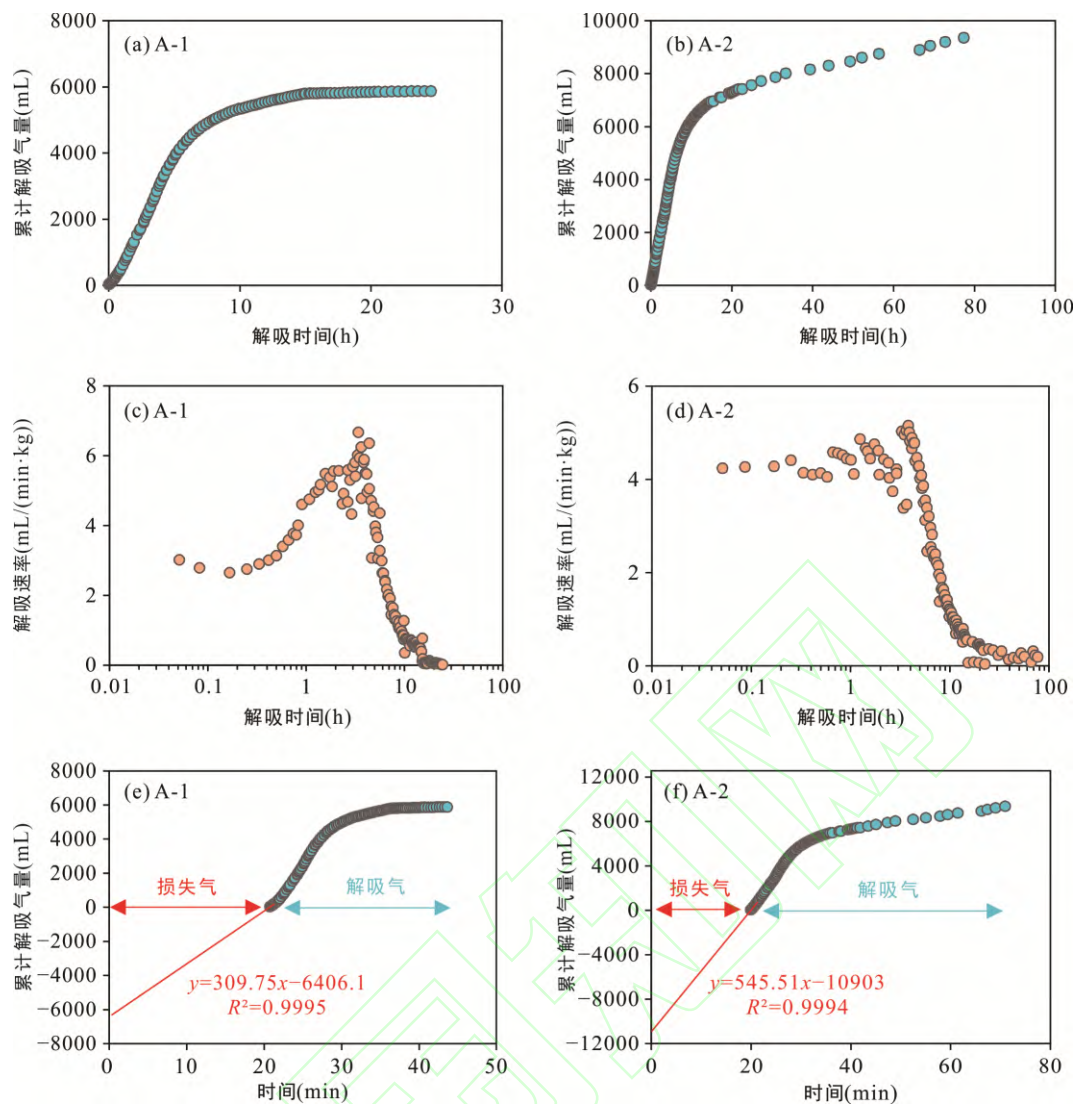
页岩气解吸速率指单位时间单位质量页岩解吸的气体体积, 单位为 mL/(min kg), 可用来描述页岩气解吸的快慢程度。页岩气解吸初期, 解吸速率整体上呈逐渐增大的趋势, 并在解吸至第 4 h 左右达到最大, 分别为 6.66 和 5.14 mL/(min kg); 此后, 页岩气解吸速率持续下降, 解吸 15 h 后解吸速率已低至 0.5 mL/(min kg), 之后逐渐趋于 0(图 2c、d)。

页岩气损失气含量的恢复参照《页岩含气量测定方法》(SYT 6940-2013)行业标准执行。其中, 损失时间为提钻时间的一半加上岩心封罐时间。损失气含量计算采用美国矿业局(USBM)直接法, 该方法将损失气时间与解吸时间之和的平方根为横坐标作图, 将解吸初期各点连线后反向延长, 其与纵坐标轴的截距即为损失气含量(图 2e、f)。USBM 回归直线与早期解吸数据拟合程度较好, 相关系数 *R* 分别为 0.9995 和 0.9994, 据此得到 A-1 和 A-2 页岩的损失气量分别为 6406.1 和 10903.0 mL(图 2e、f), 对应的损失气含量分别为 2.44 和 3.52 m³/t(表 2)。

四川盆地东南地区龙马溪组页岩气残余气量平均值为 0.10 m³/t(周尚文等, 2022), 仅为这 2 块页岩解吸气量和损失气量之和的 2%左右, 可忽略不计。因此, 本研究中页岩的总含气量为损失气量与解吸气量之和, 据此计算 A-1 和 A-2 的总含气量分别为 4.67 和 6.54 m³/t(表 2)。采用重量法吸附仪测得 A-1 和 A-2 页岩储层温度下(119 °C)的兰氏体积(*V_L*)及兰氏压力(*P_L*)分别为 1.83 和 2.47 m³/t、2.40 和 2.63 MPa, 根据朗格缪尔(Langmuir)公式计算 A-1 及 A-2 页岩地层温压条件下(温度 119 °C, 地层压力系数 1.8)的吸附气量分别为 1.77 和 2.39 m³/t, 分别占其总含气量的 38.02%和 36.52% (表 2)。

表 2 现场解吸实验与等温吸附实验获得的页岩解吸气含量及吸附气含量
Table 2 Desorbed gas content and adsorbed gas content of the two shales based on canister desorption and Isothermal adsorption experiments

样品编号	质量 (g)	损失气量 (mL)	解吸气量 (mL)	损失气含量(m ³ /t)	解吸气含量(m ³ /t)	总含气量 (m ³ /t)	<i>V_L</i> (m ³ /t)	<i>P_L</i> (MPa)	吸附气量(m ³ /t)	吸附气比例 (%)
A-1	2630	6406.1	5867.2	2.44	2.23	4.67	1.83	2.40	1.77	38.02
A-2	3095	10903.0	9351.5	3.52	3.02	6.54	2.47	2.63	2.39	36.52



(a)、(b) A-1 和 A-2 页岩气现场解吸曲线; (c)、(d) A-1 和 A-2 页岩气解吸速率随时间的变化; (e)、(f) A-1 和 A-2 页岩气损失气量恢复。

图 2 页岩气现场解吸曲线及损失气量恢复

Fig.2 Desorbed gas volume curves versus time and the recovery of lost gas volume

2.2 页岩气解吸过程中气体组分及同位素组成的变化

2 块页岩解吸气的色谱分析结果显示, 解吸气组分以烷烃气为主, CH_4 含量普遍在 90%以上, 含少量 N_2 和 CO_2 (表 3)。A-2 页岩解吸 928 min 以后 CH_4 含量逐渐降低, N_2 含量逐渐增多, 可能与解吸后期解吸仪系统中有空气的混入有关(Ma et al., 2020)。解吸气中 C_2H_6 的含量较低, 最高仅为 0.26%。此外, 未检测到 C_3 烷烃气。解吸气的气体组分同四川盆地南部龙马溪组页岩气生产井页岩气的组分一致, 以 CH_4 (90.1%~99.6%)为主, 含少量 C_2H_6 (0.2%~0.8%)及非烃气体(Dai et al., 2014; Zhang et al., 2018)。

天然气湿度($W=\text{C}_{2\sim 5}/\text{C}_{1\sim 5}$)是表征烷烃气结构和成因的一个重要指标, 一般认为其与气源岩成熟度呈负相关关系(Dai et al., 2014; 戴金星等, 2016)。2 块页岩解吸气的 W 为 0~2.11%, 平均 0.29%(表 3), 属于典型的干气。解吸初期, 解吸气的 W 接近于 0; 随着解吸过程的不断进行, 解吸气的 W 逐渐增大, 最终分别达到 0.27% 和 2.11%(图 3a、b)。页岩解吸气的 W 随解吸过程逐渐增大, 可能与页岩对 CH_4 和 C_2H_6 吸附能力的差异有关。由于页岩解吸气中未检测到 C_3 烷烃气(表 3), 此页岩气的 $W=\text{C}_2\text{H}_6/(\text{CH}_4+\text{C}_2\text{H}_6)$, 解吸气中 CH_4 含量远大于 C_2H_6 , 所以 W 可近似看作 $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$ 。页岩多组分竞争吸附实验表明, C_2H_6 的吸附能力大于 CH_4 (Wang et al., 2015b), 从而造成页岩气析出过程中 CH_4 优先解吸, C_2H_6 滞后解吸。随着解吸作用的进行, 解吸出的 C_2H_6 逐渐增多, 而 CH_4 逐渐减少, 使得 $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$ 值逐渐增大, 从而导致页岩解吸气的 W 逐渐增大。

表 3 解吸气组分及同位素组成
Table 3 Composition and isotopic values of the desorbed shale gas

样品 编号	解吸 时间 (h)	解吸 气量 (mL)	解吸 气比 例(%)	总含气量 (损失气+ 解吸气) (mL)	总含 气量 比例 (%)	气体组分(%)				W (%)	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$		$\delta\text{D}(\text{‰})$	
						CH ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	N ₂		CH ₄	CO ₂	CH ₄	CH ₄ (平行样)
A-1-1	0.75	410	6.99	6816.1	55.54	99.27	0.00	0.73	0.00	0.00	-30.9	-12.7	-145	
A-1-3	1.30	820	13.98	7226.1	58.88	99.32	0.06	0.62	0.00	0.06				
A-1-6	2.13	1450	24.71	7856.1	64.01	98.25	0.10	1.65	0.00	0.10	-30.1	-9.0	-152	
A-1-7	2.37	1662.4	28.33	8068.5	65.74						-30.1	-11.6		
A-1-9	2.67	1899.5	32.37	8305.6	67.67	98.33	0.12	1.55	0.00	0.12			-151	
A-1-11	3.02	2217	37.79	8623.1	70.26						-32.3	-9.8		
A-1-12	3.43	2604.5	44.39	9010.6	73.42	98.19	0.14	1.67	0.00	0.14	-32.2	-10.4	-155	
A-1-13	3.88	3034	51.71	9440.1	76.92						-32.0	-9.9		
A-1-16	5.43	4127.7	70.35	10533.8	85.83	90.65	0.18	1.09	8.08	0.20	-28.1	-12.9	-152	
A-1-18	6.43	4570	77.89	10976.1	89.43	98.48	0.22	1.30	0.00	0.23	-24.9	-15.2	-151	
A-1-20	7.42	4867	82.95	11273.1	91.85	98.07	0.24	1.70	0.00	0.24	-22.5	-14.6	-149	
A-1-22	8.92	5174.3	88.19	11580.4	94.35						-19.1	-13.5		
A-1-23	9.64	5293.6	90.22	11699.7	95.33	98.15	0.25	1.59	0.00	0.26	-17.3	-13.3	-143	
A-1-24	9.83	5326.3	90.78	11732.4	95.59						-13.6	-14.0		
A-1-25	13.08	5636.5	96.07	12042.6	98.12	97.31	0.26	2.43	0.00	0.27	-11.5	-15.3	-140	-142
A-1-26	15.42	5798.1	98.82	12204.2	99.44						-9.0	-15.7		
A-2-1	0.50	410	4.38	11313	55.85	98.52	0.04	1.45	0.00	0.04	-31.8	-9.2	-151	-150
A-2-3	0.75	606	6.48	11509	56.82	90.12	0.03	1.38	8.47	0.04				
A-2-5	1.01	820	8.77	11723	57.88	94.76	0.06	1.50	3.68	0.07			-150	
A-2-7	1.50	1280	13.69	12183	60.15	98.61	0.09	0.93	0.37	0.09			-151	
A-2-9	2.00	1670	17.86	12573	62.08	98.65	0.09	1.26	0.00	0.09				
A-2-10	2.23	1803	19.28	12706	62.73	97.99	0.10	1.91	0.00	0.10	-31.2	-8.6		
A-2-11	2.53	2090	22.35	12993	64.15						-31.6	-9.3		
A-2-13	2.92	2380	25.45	13283	65.58						-31.2	-9.7		
A-2-15	3.66	2964.6	31.70	13867.6	68.47						-31.5	-9.3	-154	
A-2-17	4.83	3990	42.67	14893	73.53						-30.7	-13.2		
A-2-18	5.52	4479	47.90	15382	75.94						-29.3	-12.1		
A-2-19	6.18	4887.8	52.27	15790.8	77.96						-28.1	-11.9		
A-2-20	6.80	5205	55.66	16108	79.53	92.19	0.17	1.39	6.26	0.18	-27.3	-10.7	-152	-152
A-2-21	7.10	5326.7	56.96	16229.7	80.13						-27.1	-12.7		
A-2-22	7.93	5640	60.31	16543	81.68						-25.5	-15.3		
A-2-23	8.33	5750	61.49	16653	82.22						-24.6	-12.5		
A-2-24	8.83	5932.5	63.44	16835.5	83.12						-23.9	-13.6		
A-2-25	9.38	6086	65.08	16989	83.88						-22.5	-14.9	-146	
A-2-26	9.87	6191.1	66.20	17094.1	84.40						-21.7	-13.6		
A-2-27	11.58	6503.3	69.54	17406.3	85.94						-20.9	-15.7		
A-2-28	12.47	6653.3	71.15	17556.3	86.68						-20.1	-16.1		
A-2-29	13.57	6799.4	72.71	17702.4	87.40						-19.4	-15.0	-148	
A-2-30	15.47	6960	74.43	17863	88.19	83.19	0.20	1.37	15.24	0.24	-17.8	-16.0		
A-2-31	17.53	7116	76.09	18019	88.96						-15.4	-17.0	-145	
A-2-32	19.67	7260	77.63	18163	89.67						-14.2	-17.8		
A-2-33	22.58	7415	79.29	18318	90.44						-12.7	-18.3	-142	
A-2-34	25.00	7566.9	80.92	18469.9	91.19						-9.9	-15.9		
A-2-35	28.33	7715	82.50	18618	91.92	21.56	0.08	1.31	77.05	0.35	-9.1	-17.1	-139	-140
A-2-36	30.87	7866	84.11	18769	92.67						-5.9	-15.7	-134	-135
A-2-37	36.90	8017	85.73	18920	93.41						-5.4			
A-2-38	41.63	8167.5	87.34	19070.5	94.15						1.1	-16.7		
A-2-39	46.97	8315	88.92	19218	94.88									
A-2-40	49.83	8460	90.47	19363	95.60	3.97	0.04	1.41	94.57	1.10				

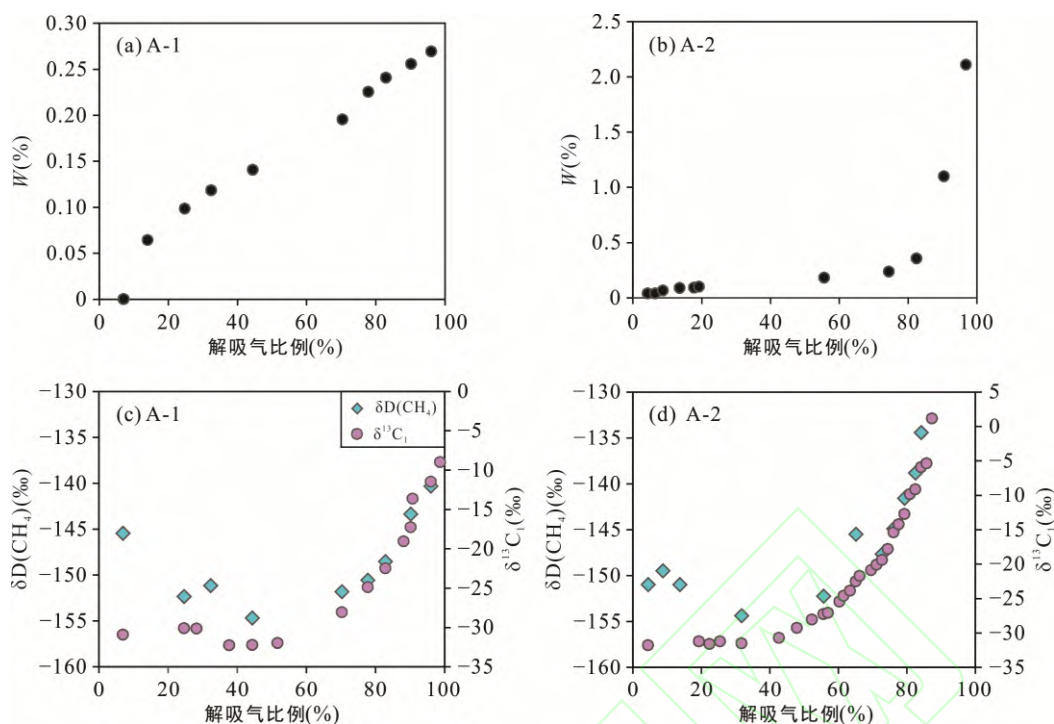


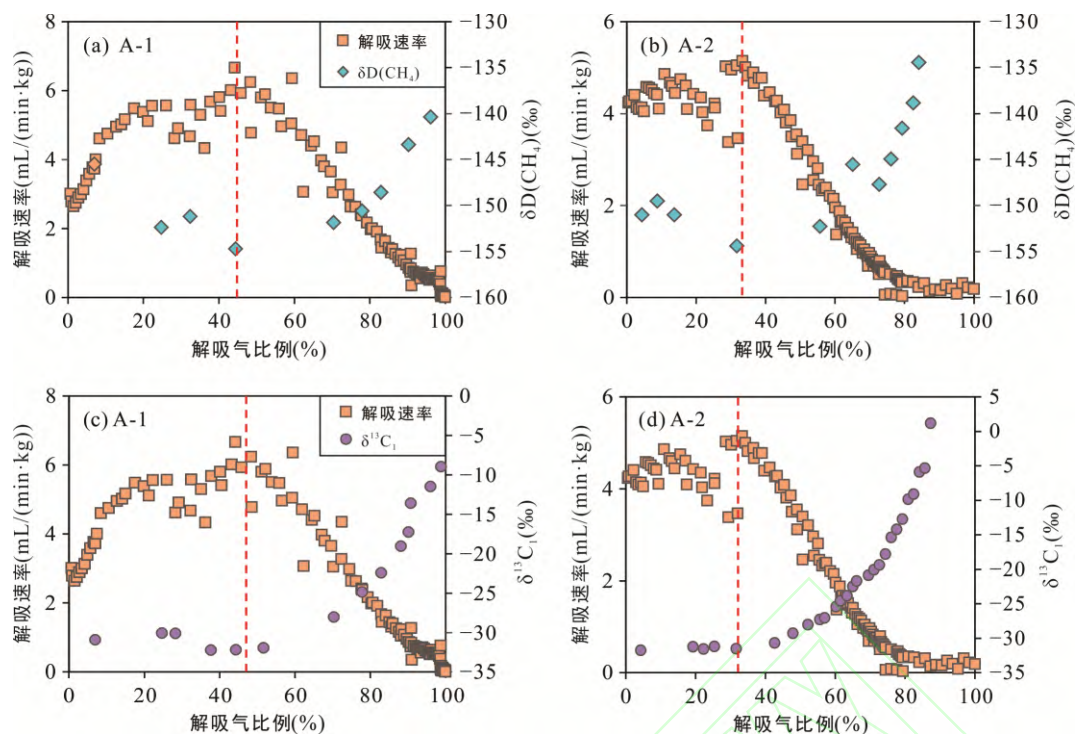
图3 页岩气解吸过程中天然气湿度 W (a、b)、 $\delta^{13}C_1$ 和 $\delta D(CH_4)$ (c、d) 的变化

Fig.3 Plots showing variations in wetness (a, b), $\delta^{13}C_1$ and $\delta D(CH_4)$ values (c, d) of the incrementally sampled gas over desorption process

除 A-1 页岩在解吸至 30% 左右解吸气 $\delta^{13}C_1$ 有 1.4‰ 小幅变轻的现象外, 2 块页岩解吸气 $\delta^{13}C_1$ 在解吸前 40%~50% 阶段整体变化较小, 随后解吸气 $\delta^{13}C_1$ 随解吸过程持续变重(图 3c、d), 这同众多学者揭示页岩气解吸过程中 $\delta^{13}C_1$ 的变化规律一致(Zumberge et al., 2009; 韩元红等, 2017; Niemann and Whiticar, 2017; Ma et al., 2020)。整体来看, A-1 页岩解吸气 $\delta^{13}C_1$ 从 -30.9‰ 变重至 -9‰, 增重了 21.9‰; A-2 页岩解吸气 $\delta^{13}C_1$ 从 -31.8‰ 变重至 1.1‰, 增重更是高达 32.9‰, 这同韩元红等(2017)报道页岩气解吸过程中 $\delta^{13}C_1$ 最高分馏值为 31‰ 比较接近。

然而与解吸气 $\delta^{13}C_1$ 早期变化较小、后期持续变重的规律不同, 解吸气 $\delta D(CH_4)$ 在解吸过程中具有先变轻后变重的现象, 且开始变重的拐点与 $\delta^{13}C_1$ 相同, 均处于解吸至 40%~50% 的阶段(图 3c、d)。A-1 和 A-2 页岩解吸气 $\delta D(CH_4)$ 在开始变重之前, 分别从 -145‰ 和 -150‰ 逐渐变轻至 -155‰ 和 -154‰, 变轻了 10‰ 和 4‰; 在拐点之后, 解吸气的 $\delta D(CH_4)$ 又分别增重至 -140‰ 和 -134‰, 增重幅度分别为 15‰ 和 20‰, 且均小于解吸气 $\delta^{13}C_1$ 增重的幅度(分别为 21.9‰ 和 32.9‰), 与 Wang et al. (2015a) 对鄂尔多斯盆地长 7 段页岩气的现场解吸实验揭示解吸气 C 同位素分馏的幅度(15.6‰~17.7‰)略大于 H 同位素分馏(12‰~15‰)的规律一致。对 5 个解吸气 $\delta D(CH_4)$ 的重复检测结果表明, 2 次检测结果的误差在 2‰ 以内(表 3), 满足 H 同位素的分析精度($\pm 3\text{‰}$), 表明 $\delta D(CH_4)$ 数据较为可靠。

值得注意的是, 页岩气解吸气 $\delta^{13}C_1$ 和 $\delta D(CH_4)$ 与解吸速率具有很好的耦合变化关系(图 4)。解吸速率由最高点开始下降的拐点, 同样也是解吸气 $\delta^{13}C_1$ 和 $\delta D(CH_4)$ 开始变重的拐点。



红色虚线所列位置页岩气解吸速率达到最大值, 随后逐渐降低。

图 4 页岩气解吸过程中解吸速率与 $\delta D(CH_4)$ (a、b)、 $\delta^{13}C_1$ (c、d) 的耦合变化

Fig.4 Plots showing variations in desorption rate with $\delta D(CH_4)$ (a, b) and $\delta^{13}C_1$ (c, d) values of the incrementally collected gas over desorption process

2.3 页岩气析出过程中甲烷 C、H 同位素分馏模式及地质意义

综合页岩气解吸过程中甲烷 C、H 同位素变化规律、游离气和吸附气含量以及页岩气流动规律, 将页岩气析出过程分为 3 个阶段(图 5)。

I: 页岩气析出早期, 由于页岩气藏初始压力较大, 当页岩岩心被钻遇后, 岩心内气体与外界的压差较大, 此时裂隙及矿物基质连通孔隙中的游离气在压差作用下以达西流方式通过裂缝系统产出, 对应于气藏压力由初始状态降低至临界解吸压力的过程(图 5c)。该阶段扩散作用也可能存在, 但作用较小可以忽略(Sondergeld et al., 2010)。由于提钻过程中页岩储层与外界大气压之间存在巨大的压差, 使得游离气已大量逸散, 现场解吸实验通常缺少该阶段气体的同位素数据。Li et al. (2020) 基于页岩气加压注气后的运移模拟实验表明, 页岩气析出早期, $^{12}CH_4$ 和 $^{13}CH_4$ 在压差作用下同步渗流, 产出的气体主要为游离气, 气体的 $\delta^{13}C_1$ 基本不变, 对应于页岩气藏中原位气体的 $\delta^{13}C_1$ 。对威远地区页岩气生产井气体同位素的追踪显示, 早期产出气体的 $\delta^{13}C_1$ 和 $\delta D(CH_4)$ 同样保持不变(图 6)。因此, 综合分析认为, 页岩气生产早期, 主要产出裂隙及较大矿物基质连通孔隙的游离气, 游离气在较大压差的作用渗流产出, 该阶段析出页岩气的 $\delta^{13}C_1$ 和 $\delta D(CH_4)$ 不产生显著的分馏现象, 能够反映原位页岩气藏的 $\delta^{13}C_1$ 和 $\delta D(CH_4)$ 。

II: 页岩析出气体的 $\delta D(CH_4)$ 开始显著变轻, 而 $\delta^{13}C_1$ 变轻的现象不明显, 页岩气解吸速率持续增大。此时, 页岩气藏压力已下降至临界解吸压力以下, 纳米级有机质孔隙表面吸附的甲烷开始脱附为游离气, 并自基质小孔隙中扩散至大孔隙及裂缝系统中, 从而与初始游离气以相同的方式渗流产出(图 5d; Javadpour et al., 2007; Javadpour, 2009)。该阶段析出的页岩气由初始游离气以及解吸的吸附气共同组成, 大量吸附气的补充使得此阶段页岩气的解吸速率逐渐增加并达到最大(图 4)。页岩气吸附-解吸及扩散过程中会产生显著的同位素分馏(Prinzhofer and Pernaton, 1997; Zhang and Krooss, 2001; Strapoć et al., 2006; 段利江等, 2008; 林会喜等, 2011; Xia and Tang, 2012; 孟强等, 2015), 质量较轻的 $^{12}CH_4$ 分子优先脱附补给, 且扩散速率更快, 导致产出气体的 C、H 同位素开始变轻。随着气藏压力逐渐降低, 初始游离气占总产气量的比例减小, 吸附气(富集 $^{12}CH_4$)比例增加, 产出气体的 $\delta D(CH_4)$ 进一步变轻, 产出气体的 $\delta^{13}C_1$ 亦有小幅变轻的趋势。在该阶段, A-1 和 A-2 页岩解吸气的 $\delta D(CH_4)$ 分别变轻了 10‰ 和 4‰(图 4a、b), A-1 页岩解吸气的 $\delta^{13}C_1$ 变轻了 1.4‰, 而 A-2 页岩解吸气的 $\delta^{13}C_1$ 变化较小。大量页岩气现场解吸实验表明, 页岩气解吸早期 $\delta^{13}C_1$ 基本保持不变, 或存在不超过 0.8‰ 变轻的趋势(孟强等, 2015; Wang et al., 2015a; Liu et al., 2016; Ma et al., 2020)。吸附气(富集 $^{12}CH_4$)的解吸, 使

得页岩析出气 $\delta D(CH_4)$ 变轻的现象十分显著, 而 $\delta^{13}C_1$ 变轻的现象并不明显。这主要是因为 H 的 2 个稳定同位素(1H 和 2D)之间的相对质量差最大, 与 C 元素相比, H 同位素比值的变化更大。因此, 此阶段对应吸附气解吸扩散与游离气渗流共存阶段, 页岩析出气随储层压力降低由游离气为主逐渐过渡到以吸附气为主。基于含气量数据计算得出 A-1 和 A-2 页岩吸附气的比例分别为 38.02%和 36.52%(表 2), 恰好处于阶段 II, 也从含气性的角度支持该阶段处于初始游离气和吸附气解吸共存的阶段。

III: 页岩气析出气体的 $\delta D(CH_4)$ 和 $\delta^{13}C_1$ 持续变重, 页岩气解吸速率逐渐变小。此时页岩气藏内初始游离气已基本耗尽, 气藏压力较低, 有机质纳米孔隙表面的吸附气持续解吸, 并扩散至页岩裂缝系统进而析出(图 5e)。该阶段为页岩气吸附气解吸阶段, 页岩气的解吸速率随气体压力逐渐减低(图 4)。由于第 II 阶段质量较轻的 $^{12}CH_4$ 已大量解吸, 此时有机质孔隙表面残留的相对较重的 $^{13}CH_4$ 和 $^{12}CD_4$ 开始解吸, 造成气体的 $\delta D(CH_4)$ 和 $\delta^{13}C_1$ 随解吸过程持续变重。2 块页岩解吸气的 $\delta D(CH_4)$ 与 $\delta^{13}C_1$ 在此阶段分别变重了 21.9‰~32.9‰与 15‰~20‰(图 5a、b), 且 C 同位素分馏的幅度略大于 H 同位素, 可能与 $^{12}CD_4$ 的分子量与 $^{13}CH_4$ 的分子量的差异有关。 $^{12}CD_4$ 的分子量(20)大于 $^{13}CH_4$ 的分子量(17), 造成 $^{12}CD_4$ 的吸附力更强, 使得 $^{12}CD_4$ 的解吸较 $^{13}CH_4$ 更为滞后, 在解吸实验结束时解吸的 $^{12}CD_4$ 分子十分有限, 仍有不少 $^{12}CD_4$ 分子吸附在页岩有机质微孔隙表面, 使得该阶段甲烷稳定 C 同位素分馏的幅度略大于其稳定 H 同位素。

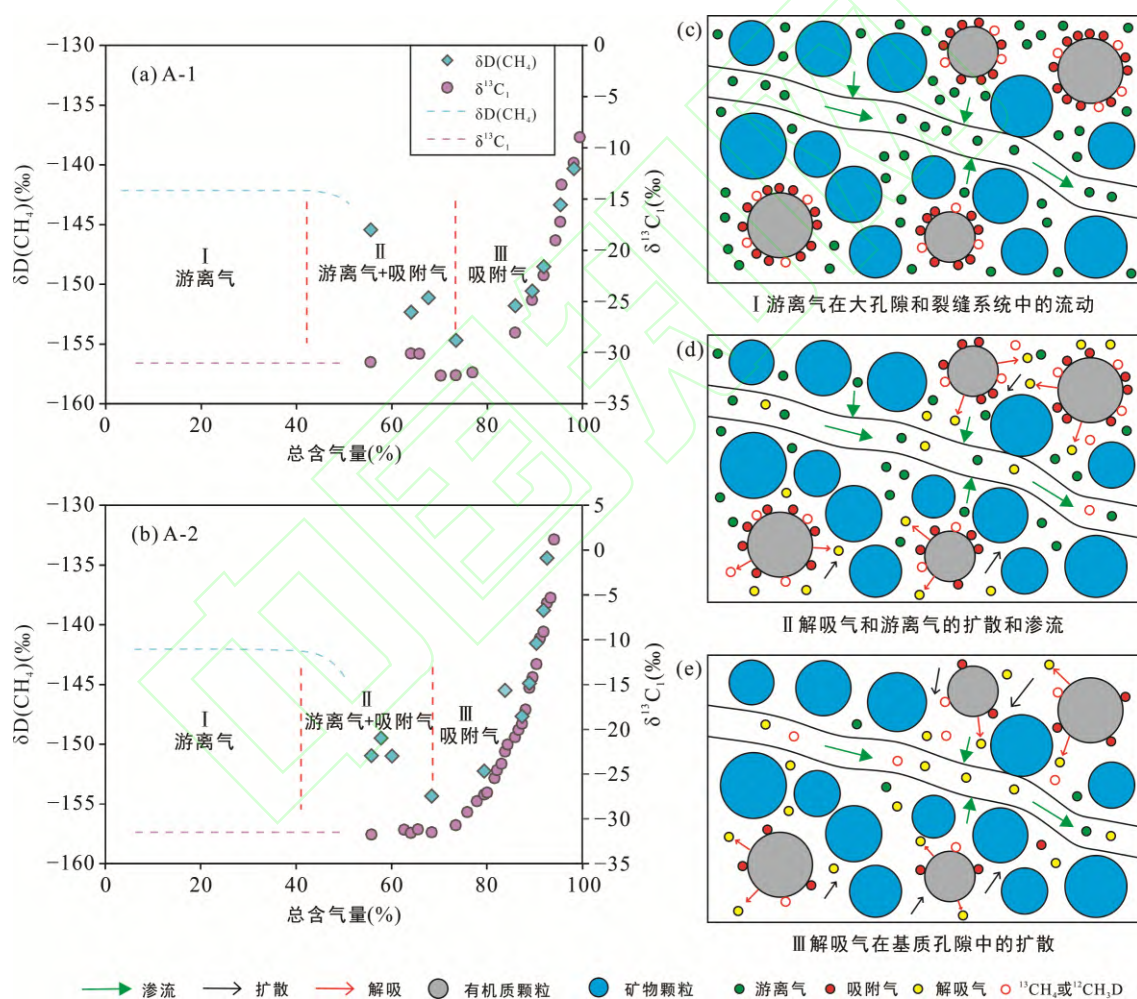


图 5 页岩气析出过程中 $\delta^{13}C_1$ 和 $\delta D(CH_4)$ 分馏模式及气体赋存状态变化示意图

Fig.5 A schematic pattern showing variations in $\delta^{13}C_1$ and $\delta D(CH_4)$ values and gas occurrence during shale gas release process

2.4 页岩气生产井数据分析

Zhang et al. (2018)系统分析了四川盆地威远-长宁地区龙马溪组页岩气生产井 3.5 a 间产出气体的组分及同位素变化, 发现这 3.5 a 间产出页岩气的天然气湿度、甲烷(图 6a)和乙烷稳定 C 同位素只有较小的波动, 据此认为水力压裂以后由基质孔隙向裂缝系统供给的页岩气较为充足, 井口产出气仍以游离气为主。然而, 与 C 同位素整体变化较小且没有明显的变化规律不同(Gao et al., 2017; 图 6a), 产出气的 $\delta D(CH_4)$ 在这 3.5 a 间具有

明显变轻的趋势(图 6b)。其中, 前 28 个月产出气体的 $\delta D(CH_4)$ 具有一定的波动, 但整体变化较小, 对应于游离气压差渗流阶段(阶段 I); 44 个月后采集生产井气体的 $\delta D(CH_4)$ 具有显著变轻的趋势, 其变轻幅度达 13‰~27.4‰, 对应于阶段 II, 表明此时已有吸附气开始解吸并通过裂缝系统持续供给到井网。因此, 甲烷 H 同位素的变化相较于 C 同位素更为灵敏, 通过甲烷 H 同位素的变化判断生产井页岩气赋存状态的转换更为有效。

需要注意的是, 页岩气现场解吸实验是模拟储层温度下页岩气藏泄压后(外界为大气压)页岩气析出的过程, 而岩心提取过程中已有大量游离气逸散, 初始采集的解吸气通常已处于吸附气解吸扩散与游离气渗流共存阶段(阶段 II)。而页岩气生产井产出的气体则覆盖了页岩气析出的全过程(图 5a、b 中的 3 个阶段)。且现阶段四川盆地开发的龙马溪组页岩气多为超高压气藏(地层压力系数为 1.3~2.1; 邹才能等, 2015), 页岩气生产井在水力压裂之后多采取限压开采, 防止储层压力下降过快, 以便尽量延长早期高产时间。同时水力压裂形成了大量的人工裂缝, 使得生产井网中初期游离气含量更高。因此, 生产井的游离气压差渗流阶段相对较长。而在判断生产井产出气赋存状态转换时, 可采用同位素变化更为灵敏的甲烷 H 同位素。

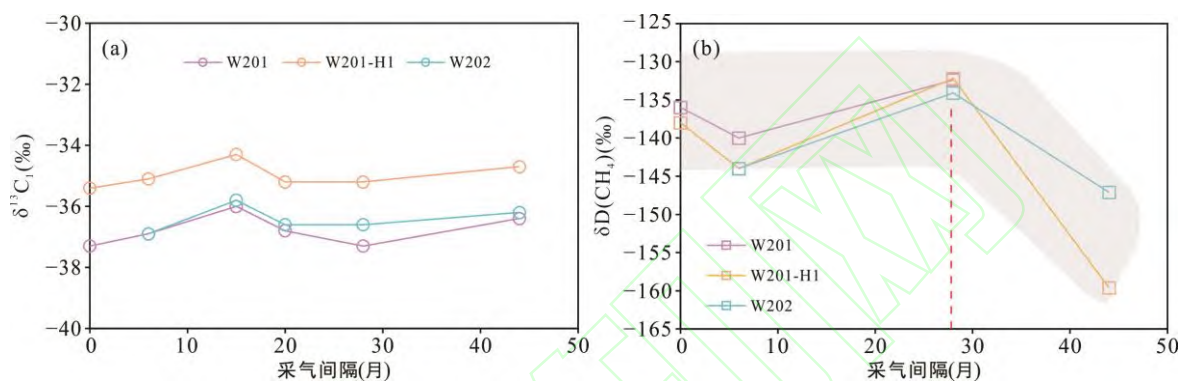


图 6 四川盆地威远地区龙马溪组页岩气生产井 3.5 年间产出气体 $\delta^{13}C_1$ 和 $\delta D(CH_4)$ 的变化(据 Dai et al., 2014; Zhang et al., 2018)

Fig.6 Variations of $\delta^{13}C_1$ and $\delta D(CH_4)$ in 3.5 years of the produced Longmaxi shale gas in Weiyuan area, Sichuan basin, China

3 结 论

(1) 与页岩气解吸过程中甲烷 C 同位素前期变化较小、后期稳步变重的现象不同, 甲烷 H 同位素具有显著先变轻后变重的现象, 这主要由于 H 的 2 个稳定同位素(1H 和 2D)相对质量差最大, 使得甲烷 H 同位素对页岩气产出过程中赋存状态的转换响应更为灵敏。

(2) 页岩气析出的完整过程包括游离气压差渗流阶段、游离气渗流-解吸扩散共存和吸附气解吸扩散 3 个阶段。阶段 I 游离气在压差作用下同步渗流, 甲烷 H、C 同位素不发生明显的分馏; 阶段 II 质量较轻的 $^{12}CH_4$ 优先脱附, 吸附气的补给使得析出气体中变化更为灵敏的 $\delta D(CH_4)$ 显著变轻, 而 $\delta^{13}C_1$ 的变轻现象不太明显; 阶段 III 析出气体主要来自吸附气解吸, 受吸附-解吸和扩散作用共同影响, 产出气体的 $\delta D(CH_4)$ 和 $\delta^{13}C_1$ 同步显著变重。

(3) 甲烷 H 同位素在判断页岩气生产井产出气赋存状态的变化时同样比甲烷 C 同位素更为灵敏和有效。将岩心解吸过程中气体组分及同位素变化规律应用到生产井气样时, 应考虑两者生产阶段、储层压差变化的影响。

致谢: 感谢两位匿名审稿专家对论文提出宝贵的修改意见和建议; 感谢中国地质调查局国家地质实验测试中心徐学敏助理研究员在甲烷 H 同位素分析测试中给予的指导和帮助!

参考文献(References):

- 戴金星. 1990. 我国有机烷烃气的氢同位素的若干特征. 石油勘探与开发, 17(5): 27-32.
- 戴金星, 倪云燕, 张文正, 黄士鹏, 龚德瑜, 刘丹, 冯子齐. 2016. 中国煤成气湿度和成熟度关系. 石油勘探与开发, 43(5): 675-677.
- 段利江, 唐书恒, 刘洪林, 朱宝存. 2008. 煤储层物性对甲烷碳同位素分馏的影响. 地质学报, 82(10): 1330-1334.
- 郭旭升, 胡东风, 黄仁春, 魏志红, 段金宝, 魏祥峰, 范小军, 缪志伟. 2020. 四川盆地深层-超深层天然气勘探进展与展望. 天

- 然气工业, 40(5): 1–14.
- 郭彤楼, 刘若冰. 2013. 复杂构造区高演化程度海相页岩气勘探突破的启示——以四川盆地东部盆缘JY1井为例. 天然气地球科学, 24(4): 643–651.
- 韩元红, 范明, 申宝剑, 俞凌杰, 杨振恒, 钱门辉. 2017. 富有机质页岩解吸气地球化学特征及其指示意义. 天然气地球科学, 28(7): 1065–1071.
- 林会喜, 程付启, 金强. 2011. 天然气组分同位素分馏机理及实例分析. 天然气地球科学, 22(2): 195–200.
- 李吉君. 2008. 天然气生成过程中氢同位素分馏动力学研究及应用. 大庆: 大庆石油学院博士学位论文: 1–157.
- 孟强, 王晓锋, 王香增, 张丽霞, 姜呈馥, 李孝甫, 史宝光. 2015. 页岩气解析过程中烷烃碳同位素组成变化及其地质意义——以鄂尔多斯盆地伊陕斜坡东南部长 7 页岩为例. 天然气地球科学, 26(2): 333–340.
- 秦华, 范小军, 刘明, 郝景宇, 梁波. 2016. 焦石坝地区龙马溪组页岩解吸气地球化学特征及地质意义. 石油学报, 37(7): 846–854.
- 屈振亚. 2015. 页岩气生成过程及其碳氢同位素演化. 广州: 中国科学院研究生院(广州地球化学研究所)硕士学位论文: 1–99.
- 杨振恒, 魏志红, 何文斌, 范明, 俞凌杰, 徐二社, 钱门辉. 2017. 川东南地区五峰组–龙马溪组页岩现场解吸气特征及其意义. 天然气地球科学, 28(1): 156–163.
- 王晓锋, 刘文汇, 徐永昌, 张殿伟, 张建勇. 2006. 不同成因天然气的氢同位素组成特征研究进展. 天然气地球科学, 17(2): 163–169.
- 周尚文, 张介辉, 邹辰, 田冲, 罗军, 朱千千, 焦鹏飞. 2022. 基于保压取心的页岩含气量测试新方法. 煤炭学报, 47(4): 1637–1646.
- 邹才能, 董大忠, 王玉满, 李新景, 黄金亮, 王淑芳, 管全中, 张晨晨, 王红岩, 刘洪林, 拜文华, 梁峰, 吝文, 赵群, 刘德勋, 杨智, 梁萍萍, 孙莎莎, 邱振. 2015. 中国页岩气特征、挑战及前景(一). 石油勘探与开发, 42(6): 689–701.
- Dai J X, Zou C N, Liao S M, Dong D Z, Ni Y Y, Huang J L, Wu W, Gong D Y, Huang S P, Hu G Y. 2014. Geochemistry of the extremely high thermal maturity Longmaxi shale gas, southern Sichuan Basin. *Organic Geochemistry*, 74: 3–12.
- Gao L, Wu S, Deev A, Olson R, Mosca F, Zhang S C, Ni Y Y, Qu Q, Lafollette R, Chen G Y, Tang Y C. 2017. The gas isotope interpretation tool: A novel method to better predict production decline. *AAPG Bulletin*, 101(18): 1263–1275.
- Gensterblum Y, Busch A, Krooss B M. 2014. Molecular concept and experimental evidence of competitive adsorption of H₂O, CO₂ and CH₄ on organic material. *Fuel*, 115: 581–588.
- Golding S D, Boreham C J, Esterle J S. 2013. Stable isotope geochemistry of coal bed and shale gas and related production waters: A review. *International Journal of Coal Geology*, 120: 24–40.
- Javadpour F, Fisher D, Unsworth M. 2007. Nanoscale Gas Flow in Shale Gas Sediments. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 46(10): 55–61.
- Javadpour F. 2009. Nanopores and apparent permeability of gas flow in mudrocks (shales and siltstone). *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 48(8): 16–21.
- Li J J, Lu S F, Wu W, Xue H, Xu Q, Geng J, Yu Y H. 2011. Water role and its influence on hydrogen isotopic composition of natural gas during gas generation. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 85: 1203–1210.
- Li W B, Lu S F, Li J Q, Chen G, Wang S Y, Zhang P F, Feng W J, Wei Y B. 2020. Carbon isotope fractionation during shale gas transport: Mechanism, characterization and significance. *Science China Earth Science*, 63(5): 674–689.
- Liu Y, Zhang J C, Tang X. 2016. Predicting the proportion of free and adsorbed gas by isotopic geochemical data: A case study from lower Permian shale in the southern North China Basin. *International Journal of Coal Geology*, 156: 25–35.
- Lu S F, Feng G Q, Shao M L, Li J J, Xue H T, Wang M, Chen F W, Li W B, Pang X T. 2021. Kinetics and fractionation of hydrogen isotopes during gas formation from representative functional groups. *Petroleum Science*, 18(4): 1021–1032.
- Ma Y, Zhong N N, Li D H, Pan Z J, Cheng L J, Liu K Y. 2015. Organic matter/clay mineral intergranular pores in the Lower Cambrian Lujiaping Shale in the northeastern part of the Upper Yangtze area, China: A possible microscopic mechanism for gas preservation. *International Journal of Coal Geology*, 137: 38–54.
- Ma Y, Zhong N N, Yao L P, Huang H P, Steve L, Jiao W W. 2020. Shale gas desorption behavior and carbon isotopic variations of gases from canister desorption of two sets of gas shales in south China. *Marine and Petroleum Geology*, 113, 104127.
- Milkov A V, Faiz M, Etiope G. 2020. Geochemistry of shale gases from around the world: Composition, origins, isotope reversals and rollovers, and implications for the exploration of shale plays. *Organic Geochemistry*, 143, 103997.
- Niemann M, Whiticar M. 2017. Stable isotope systematics of coalbed gas during desorption and production. *Geosciences*, 7, 43.
- Prinzhofer A, Pernaton E. 1997. Isotopically light methane in natural gas: Bacterial imprint or diffusive fractionation? *Chemical Geology*, 142(3–4): 193–200.
- Strapoč D, Schimmelmann A, Mastalerz M. 2006. Carbon isotopic fractionation of CH₄ and CO₂ during canister desorption of coal. *Organic Geochemistry*, 37(2): 152–164.
- Sondergeld C H, Newsham K E, Comisky J T, Rice M C, Rai C S. 2010. Petrophysical considerations in evaluating and producing shale gas resources. *SPE Unconventional Gas Conference*, SPE-131768-MS.
- Wang X F, Li X F, Wang X Z, Shi B G, Luo X R, Zhang L X, Lei Y H, Jiang C F, Meng Q. 2015a. Carbon isotopic fractionation by desorption of shale gases. *Marine and Petroleum Geology*, 60: 79–86.
- Wang Y, Tsotsis T T, Jessen K. 2015b. Competitive sorption of methane/ethane mixtures on shale: Measurements and

- modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(48): 12187–12195.
- Xia X Y, Tang Y C. 2012. Isotope fractionation of methane during natural gas flow with coupled diffusion and adsorption/desorption. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 77: 489–503.
- Zhang M J, Tang Q Y, Cao C H, Lv Z G, Zhang T W, Zhang D K, Li Z P, Du L. 2018. Molecular and carbon isotopic variation in 3.5 years shale gas production from Longmaxi Formation in Sichuan Basin, China. *Marine and Petroleum Geology*, 89: 27–37.
- Zhang T, Krooss B M. 2001. Experimental investigation on the carbon isotope fractionation of methane during gas migration by diffusion through sedimentary rocks at elevated temperature and pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(16): 2723–2742.
- Zumberge J E, Ferworn K A, Curtis J B. 2009. Gas character anomalies found in highly productive shale gas wells. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(13), A1539.

