

四川志留系龙马溪组页岩等温解吸及甲烷碳同位素分馏特征

许心怡, 岳长涛*, 李术元, 马跃, 杨飞

中国石油大学(北京)理学院油页岩实验室, 北京 102249

* 通信作者, yuect@cup.edu.cn

收稿日期: 2017-06-14

国家自然科学基金“页岩气吸附—解吸过程中气体组分变化和甲烷碳同位素分馏研究”(41372152)资助

摘要 本文选取四川志留系龙马溪组页岩, 对所采样品进行了地球化学、岩石矿物组分及含气性分析。在实验室内采用磁悬浮天平进行质量法等温解吸实验, 通过页岩气解吸过程中甲烷碳同位素($\delta^{13}\text{C}_1$)组成变化研究甲烷碳同位素分馏过程, 比较不同温度下甲烷碳同位素分馏特征; 同时赴现场收集页岩岩心解析气, 进行气体组分和甲烷碳同位素分馏分析。结果表明, 随着压力降低, 样品中气体逐步解吸, 甲烷碳同位素出现分馏特征, $\delta^{13}\text{C}_1$ 值呈现增大的趋势; 页岩储层性质影响甲烷碳同位素分馏, 有机碳含量相对越高, $\delta^{13}\text{C}_1$ 值越大, 矿物组分和扩散运移也会影响甲烷碳同位素的分馏结果; 温度影响甲烷碳同位素分馏, 低温时甲烷碳同位素容易分馏。现场测定的甲烷碳同位素分馏变化明显, 气体组成随解析时间发生规律性变化。

关键词 四川志留系龙马溪组; 页岩气; 等温解吸; 甲烷碳同位素分馏; 气体组成

0 引言

页岩气是由富含有机质的致密岩石生成的一种非常规天然气, 以吸附态和游离态存在于页岩孔隙和裂缝中, 尤其是吸附态的页岩气含量可占总储量的20%~85%^[1]。页岩储层中含有大量的有机质, 有机质含量大、成熟度高的页岩其吸附气量多, 页岩矿物成分的变化也影响了页岩对气体的吸附能力^[2-3]。开采过程中, 随着游离态天然气的采出, 页岩层压力逐渐降低, 吸附气被解吸并进入储层基质中成为游离气^[4]。页岩储层性质的多样性造成了页岩内部微孔隙及孔道结构发育不同, 影响了页岩气的解吸。

我国页岩气勘探开发起步晚、地质背景复杂、开发难度大、开发技术要求高, 页岩气与煤层气的吸附机理相似, 目前对页岩气的等温吸附解吸及甲烷碳同

位素分馏研究借鉴了煤层气相关的研究方法。针对页岩气吸附和解吸过程中甲烷碳同位素分馏的研究, Meng等^[5]认为页岩气解吸过程中甲烷碳同位素值持续增大; 杨振恒等^[6]通过解析气碳同位素值特征判断页岩气的产气阶段及含气量, 并认为在现场解析过程中, 气体的甲烷同位素值随解析率的增加而增大; 然而, 陈斐然等^[7]通过现场解析实验认为 $\delta^{13}\text{C}_1$ 与单位质量解析气量的相关性相对较差。针对页岩气在扩散运移的过程中是否会发生甲烷碳同位素的分馏, Schoell^[8]认为煤层气的运移不会引起甲烷碳同位素的变化, Galimov等^[9]认为, 扩散运移过程富集 ^{12}C 还是 ^{13}C 主要与运移机制和介质有关。Zhang等^[10]通过模拟实验探讨了扩散分馏作用与岩石中有机碳含量的关系, 认为岩石的有机碳含量越高, 扩散分馏效应越明显。

引用格式: 许心怡, 岳长涛, 李术元, 马跃, 杨飞. 四川志留系龙马溪组页岩等温解吸及甲烷碳同位素分馏特征. 石油科学通报, 2018, 01: 1-10
XU Xinyi, YUE Changtao, LI Shuyuan, MA Yue, YANG Fei. Isothermal desorption and methane carbon isotope fractionation of shale gas in the Silurian Longmaxi formation, Sichuan. Petroleum Science Bulletin, 2018, 01: 1-10. doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2018.01.001

综上所述,目前关于页岩气解吸过程中气体组分变化与甲烷碳同位素分馏的研究集中于对现场解析页岩气中同位素分馏规律的研究。利用实验室实验装置使页岩处于不同温度和超临界压力下页岩解吸气量与 $\delta^{13}\text{C}_1$ 相关性研究和页岩的地球化学、岩石矿物组分含量对页岩甲烷碳同位素分馏特性的影响研究相对较少。

本文以四川志留系龙马溪组页岩为例,分别研究了页岩在实验室和现场解析过程中甲烷碳同位素组成的变化,探讨解吸气在扩散运移中甲烷碳同位素的分馏,研究样品地球化学、岩石矿物组分和含气性以及不同温度下的甲烷碳同位素分馏效果,测定现场收集解析气中甲烷碳同位素组成和气体组分变化情况,研究结果对于实际开采工作中预测页岩气的储量有一定参考意义。

1 样品和实验

1.1 样品地球化学和岩石矿物组分分析

本文共选取了4块岩心样品,样品均取自于四川省宜宾地区,位于扬子板块的西北部,页岩类型为志留系下统龙马溪组黑色泥页岩,沉积环境均为海相,具有厚度大、分布稳定、热演化程度高和含气性好的特点。

采用美国LECO公司WR-112碳测定仪进行有机碳分析,执行《沉积岩中总有机碳的测定》(GB/T19145-2003)标准;采用UMSP-50型显微分光光度计进行镜质体反射率测试,执行Q/SDY1165-1999标准,实验条件为:室温 $26\text{ }^\circ\text{C}$ 、波长 $546\pm 5\text{ nm}$ (绿光)、25~100倍无应变油浸物镜、100钨卤灯、电子交流稳压器(3 kVA);运用X射线衍射(XRD)方法进行矿物成分的测定,X射线衍射检测设备为日本理学TTR III多功能X射线衍射仪,执行标准为《SY/T5163-2010沉积岩黏土矿物和常见非黏土矿物X射线衍射分析方法》。

1.2 等温解吸实验及甲烷碳同位素测定

MSB磁悬浮天平可用于页岩样品等温吸附解吸实验,将页岩样品安放于测量池中,通过悬浮耦合机构将样品重量传导给天平。实验过程中天平具有两个状态点,ZP态(zero point)和MP态(measuring point),两态定期自动切换,可有效去除电子天平固有的零点漂移带来的负作用,实现精准测量(精度可达 $0.000\ 01\text{ g}$)。

MSB质量法解吸实验为等温吸附实验的逆过程,实验温度选择 $30\text{ }^\circ\text{C}$,压力点选择30 MPa、25 MPa、20 MPa、15 MPa、10 MPa、6 MPa、4 MPa、2 MPa、1 MPa、0.5 MPa和0 MPa,所用气体为纯度99.8%的甲烷气体。样品粒度选择0.15~0.20 mm粒径,每次实验页岩样品质量约为80 g,预处理条件选择平衡水处理,标准参考GB/T19560-2008《煤的高压等温吸附试验方法》,页岩样品预先在30 MPa压力点下进行24 h吸附。实验中,每间隔6 h测量该压力点下的吸附气量,利用气袋对等温解吸实验中的解吸气进行收集并进行甲烷碳同位素组成测定。同位素分析测定采用Trace GCULTRA-MAT 253 IRMS稳定同位素测定仪,结果分析执行标准SY/T5238-91(2005)《天然气中氢碳氧同位素制样方法》。

对样品进行 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下的等温解吸实验,并采集解析气体做甲烷碳同位素组成分析,与 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 的实验结果进行比较,分析同一样品在不同温度下甲烷碳同位素组成的分馏趋势。

1.3 现场解析气碳同位素和气体组成测定

为了进一步研究页岩气解析过程中同位素分馏情况,笔者赴四川省宜宾市页岩气勘探开采现场,进行解析气样采集工作。为保持与实验室样品一致,现场采集了与样品同口井的解析气样4组。取出的岩心样品放入盛满饱和食盐水的解析罐内,并将解析罐置于 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中进行解析^[1]。如图1所示,将解析出的气体利用排水集气法将气体导入盐水瓶中。

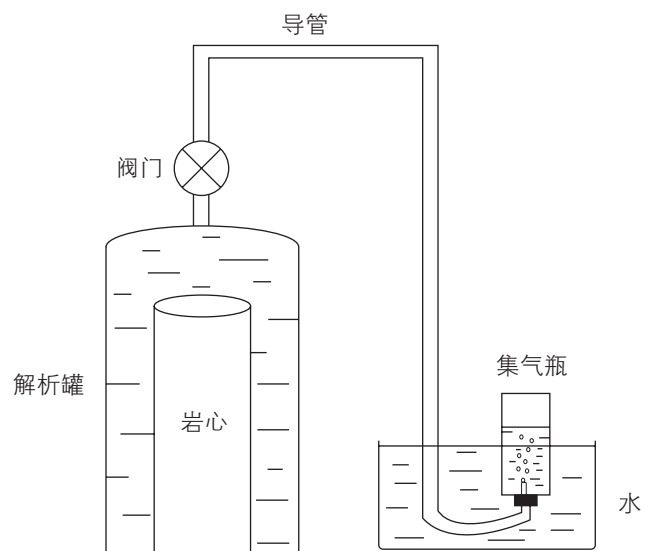


图1 现场页岩气解析与气体收集装置图

Fig. 1 Diagram of desorption and collection of shale gas in-situ

取气时间分别为 5 min、35 min、65 min、180 min 和 300 min，对采集的现场解析气进行甲烷碳同位素组成和气体组成测定。气体组成测定采用 AGILENT 6890 气相色谱仪，结果分析执行标准 GB/T13610-2014《天然气的组成分析》。

2 实验结果讨论

2.1 页岩的基本组成分析

本文选用的龙马溪组黑色泥页岩均来自于四川宜宾地区，地质参数分析测试结果见表 1。可以看出，有机碳(TOC)含量分布在 2.04%~4.65%，平均为 3.15%。镜质体反射率为 1.96%~2.17%，平均为 2.11%，成熟度较高。页岩样品矿物组成及黏土矿物组成结果见表 2 和表 3。页岩样品的主要矿物成分为黏土矿物、碎屑矿物以及自生矿物三类^[12]，其中黏

土矿物为最主要的成分，含量为 30.9%~45.1%，均值为 39.4%，黏土矿物是对吸附性能影响最大的矿物组分^[13]。页岩中黏土矿物的主要成分为伊利石，其含量可高达 76%~90%，此外还含有少部分的绿泥石和伊蒙混层。矿物成分可形成丰富的孔隙结构，有机质在长期成岩过程中亦形成孔隙结构，同时有机碳的含量也影响着页岩吸附能力^[14]，因此两者相结合又有着更为复杂的内部结构，从而影响页岩的解吸能力。

2.2 等温解吸实验结果分析

页岩样品质量法等温解吸曲线如图 2 所示。可以看出，解吸曲线符合 I 型等温吸附线(图 2)，页岩样品最大吸附量由大到小顺序为样品 3>样品 2>样品 4>样品 1，而页岩样品总有机含碳量从大到小顺序也为样品 3>样品 2>样品 4>样品 1，表明页岩样品有机碳含量与吸附能力正相关。页岩等温解吸为等温吸附的逆过程，甲烷在高压段基本没有发生解吸，此时页岩

表 1 样品地质参数分析测试结果

Table 1 Geologic parameters of shale samples

样品编号	有机碳含量/%	镜质体反射率/%
样品 1	2.04	2.15
样品 2	3.38	1.96
样品 3	4.65	2.14
样品 4	2.54	2.17

表 2 页岩样品矿物组成及含量分析结果

Table 2 The mineral composition of shale samples

样品编号	矿物种类和含量/%						黏土矿物总量
	石英	钾长石	钠长石	方解石	白云石	黄铁矿	
样品 1	34.2	0.2	3.9	11.4	2.7	2.5	45.1
样品 2	41.7	-	4.4	15.1	3.1	4.8	30.9
样品 3	38.9	-	2.8	10.3	7.2	4.2	36.6
样品 4	32.2	0.4	6.1	12.6	-	3.6	45.1

注：“-”表示未检测到

表 3 页岩样品黏土矿物组成分析

Table 3 Clay mineral composition of shale samples

样品编号	黏土矿物相对含量/%					
	蒙皂石 S	伊蒙混层 I/S	伊利石 I	高岭石 K	绿泥石 C	绿蒙混层 C/S
样品 1	-	5	76	3	16	-
样品 2	-	6	78	2	14	-
样品 3	-	-	90	-	10	-
样品 4	-	6	79	-	15	-

注：“-”表示未检测到

气仍以吸附态为主。当压力降为 10 MPa 时才逐步发生解吸, 在 10 MPa 以后达到快速解吸阶段, 页岩气从吸附态转化为游离态, 这也说明压力对页岩解吸气量有较大影响^[15]。

2.3 甲烷碳同位素分馏

页岩样品等温解吸实验解吸气中甲烷碳同位素组成测定结果图 3。结果表明, 在高压下单一样品甲烷碳同位素分馏程度低, 不同页岩样品甲烷碳同位素分馏效果有一定差距, 随着解吸过程的进行, 压力降低, 解吸气中 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值保持增大的趋势。 $^{12}\text{CH}_4$ 和 $^{13}\text{CH}_4$ 质量和极性不同, 在解吸—扩散的过程中 $^{12}\text{CH}_4$ 的扩散速度大于 $^{13}\text{CH}_4$, 因此在前期解吸中 $^{12}\text{CH}_4$ 优先析出,

$^{13}\text{CH}_4$ 在页岩中不断累积, 连续的取气促进了页岩气的解吸, 上述过程重复进行, $^{13}\text{CH}_4$ 含量占剩余含气量的百分比逐渐增加, 解吸后期 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值增加。

样品甲烷碳同位素值由大到小顺序为样品 3>样品 2>样品 4>样品 1, 这与前面描述的样品总有机碳含量由大至小排序相同, 从页岩孔隙结构分析甲烷碳同位素的分馏机理, 说明总有机碳含量越高, 样品甲烷碳同位素值越大。解吸气在页岩大孔中的流动只受到轻微的限制, 在微孔中受限增强, 页岩 TOC 含量和有机质丰度增加使页岩孔隙发育良好, 孔道结构复杂, 而 $^{13}\text{C}_1$ 在页岩孔隙中的吸附性优于 $^{12}\text{C}_1$ ^[6], 在解吸过程中 $^{13}\text{C}_1$ 会先吸附在表面不断富集, 所以总有机碳含量高的页岩样品, 甲烷碳同位素分馏效果明显, 结果偏重。

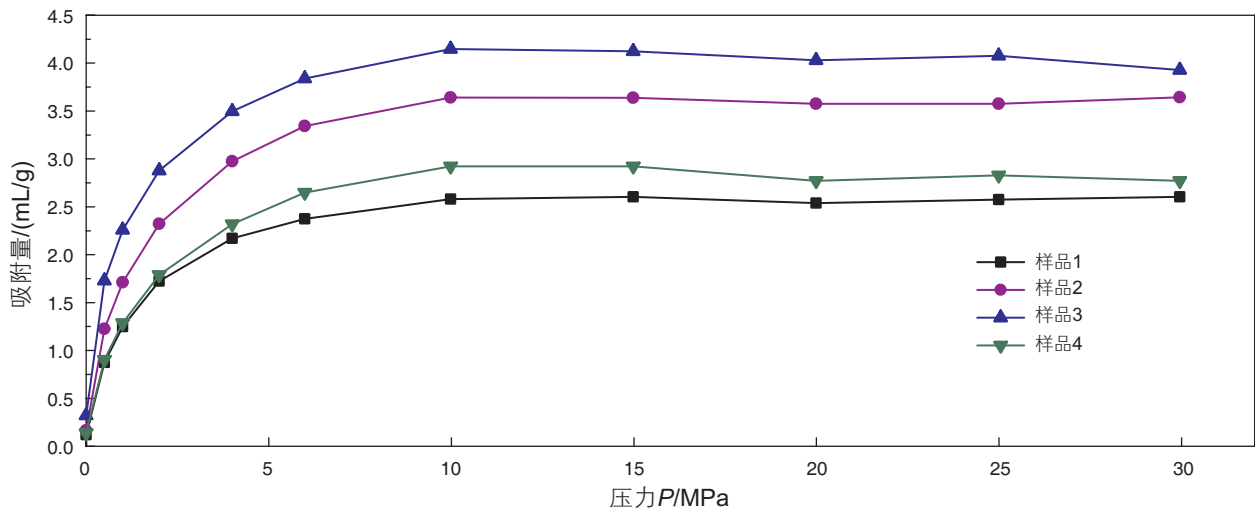


图 2 页岩样品质量法等温解吸曲线

Fig. 2 The isothermal desorption curve by gravimetric method

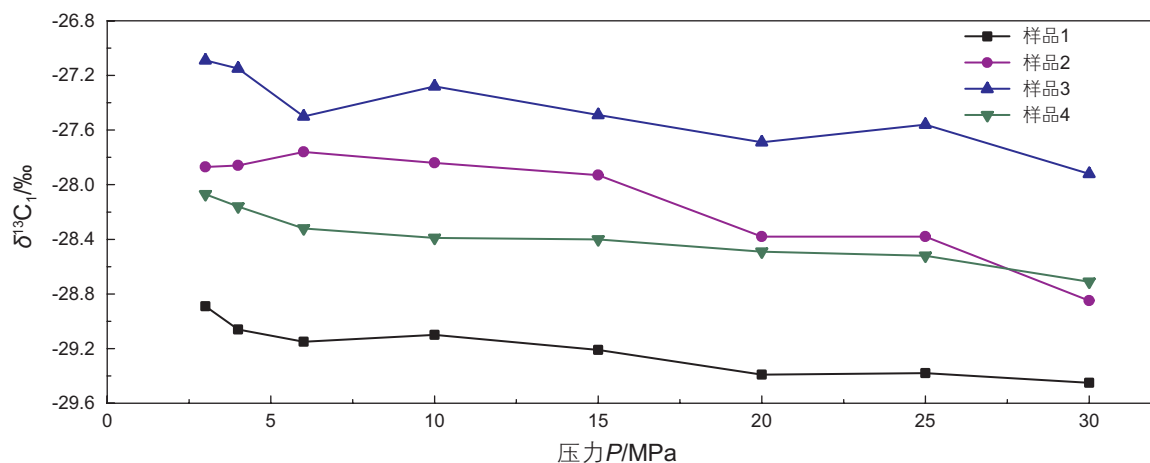


图 3 页岩样品解吸过程中 $\delta^{13}\text{C}_1$ 分馏曲线

Fig. 3 The curves of $\delta^{13}\text{C}_1$ isotope fractionation of methane in desorption

天然气的扩散运移同样会引起甲烷碳同位素分馏现象^[17-19], Schloemer等^[20]认为随着时间的变化, 扩散效应导致甲烷碳同位素分馏结果不同, 含有重质的同位素样品的扩散效应要低于含有轻质同位素的样品。Wang等^[21]认为有机碳含量较低的页岩对气体的吸附量还受到黏土矿物含量的影响。

本实验中每个页岩样品的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值虽然随压力的降低逐渐升高, 但是分馏曲线没有呈现明显的规律性变

化, 这是因为在不同的扩散运移路径中, 重轻质同位素分馏后不均匀累积, 导致分馏效果不规律。

2.4 温度对甲烷碳同位素分馏的影响

不同温度时, 页岩样品3的等温解吸曲线和甲烷碳同位素分馏曲线如图4所示。温度升高时, 吸附量明显下降, 这是由于甲烷在页岩样品上的吸附过程为放热过程, 温度的升高不利于吸附的进行。同时可以

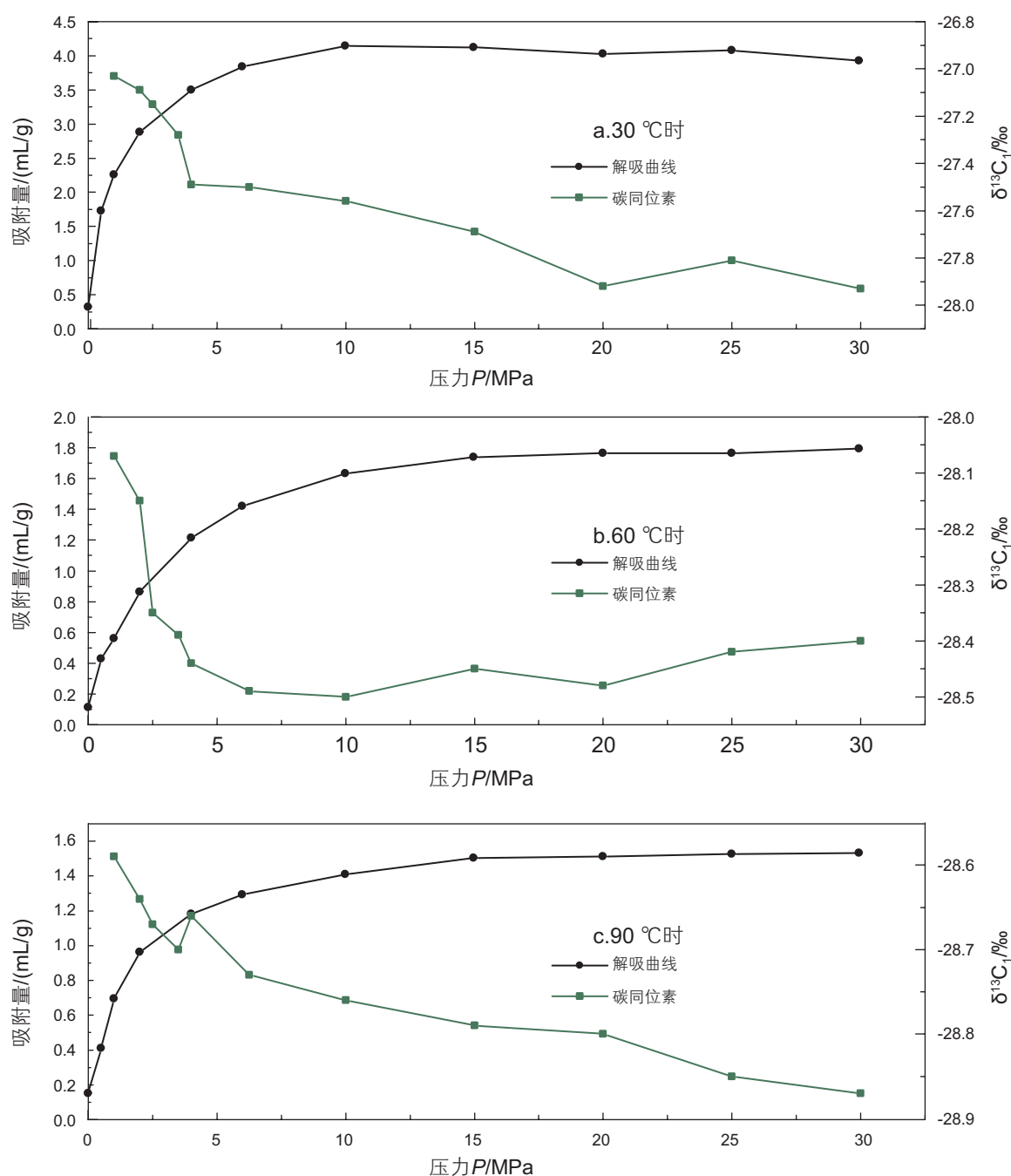


图4 样品3在不同温度下 $\delta^{13}\text{C}_1$ 随解吸曲线的变化图

Fig. 4 The relation between $\delta^{13}\text{C}_1$ change and desorption isotherm of sample 3 under different temperature

看出, 温度也影响甲烷碳同位素的分馏^[22]。30 °C时甲烷碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}_1$)在 $-28.4\text{‰} \sim -27.0\text{‰}$ 之间, 与60 °C和90 °C情况下的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 相比差值较大, 而60 °C和90 °C情况下 $\delta^{13}\text{C}_1$ 差值低于一般误差范围。这可能是由于高温实验条件下页岩气解析量急剧下降, 并且受扩散—吸附的影响¹³CH₄相对于¹²CH₄更容易吸附于页岩中^[23], 因此 $\delta^{13}\text{C}_1$ 差值极小。

2.5 现场甲烷碳同位素测定

2.5.1 现场甲烷碳同位素结果分析

页岩样品现场解析过程中甲烷碳同位素分馏曲线见图5。可以看出, 4个样品的现场解析过程中, 甲烷碳同位素组成的最大值和最小值之差平均为13.8‰, 65 min前气体流量计监测结果表明, 甲烷解析气流量均大于1 mL/min, 该阶段为第一产期阶段; 当进入解析阶段中后期时, 甲烷解析气流量降低, ¹³CH₄开始大量析出, 表明页岩气解析过程与同位素变化存在着密切联系。

现场解析过程中, 碳同位素的分馏受扩散影响比较明显。Strapoc D等在研究煤层气解析过程中, 发现碳同位素的分馏与扩散速度有关, ¹²C₁比¹³C₁的扩散速度快^[24]。页岩气在解析过程中¹²C₁优先析出, ¹³C₁不断累积之后开始析出, 解析气中甲烷碳同位素组成开始变重, 解析进入高峰阶段; 此时页岩中余气基本以¹³C₁含量为主, $\delta^{13}\text{C}_1$ 开始骤增; 随着解析过程的持续, 页岩气解析量逐渐降低, $\delta^{13}\text{C}_1$ 值增长变缓, 说明解析阶段进入尾声。与实验室等温解吸过程中 $\delta^{13}\text{C}_1$ 测定结果相比, 分馏效果明显。这是可能因为现场解析实验样品质量与实验室研究所需样品质量相比要大, 实验室解吸实验中得到的解吸气含量少, 测得的甲烷碳同位素组成结果虽然有规律性变化但 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值无明显变化。

2.5.2 气体组分对甲烷碳同位素分馏影响

选取样品1进行气体组成分析, 结果如表4所示, 解析气体中CH₄、C₂H₆、N₂和CO₂的体积分数范围分别为94.40%~96.92%、0.54%~0.89%、1.78%~4.71%和

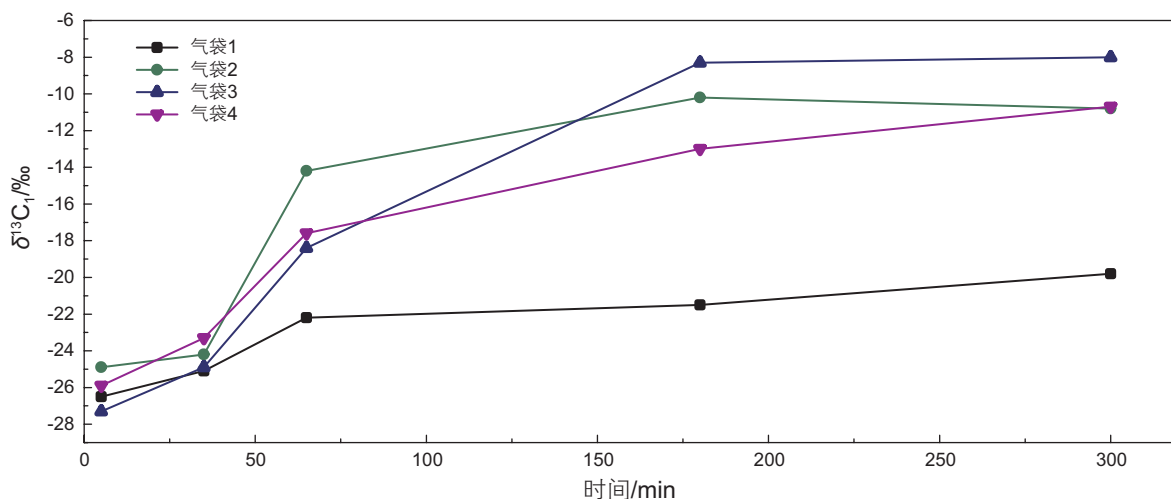


图5 现场解析气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 同位素分馏曲线

Fig. 5 Curves of $\delta^{13}\text{C}_1$ isotope fractionation of desorption gas in-site

表4 页岩解析气成分组成

Table 4 Chemical composition of shale desorption gas

解析时间/min	组分/%					
	CH ₄	C ₂ H ₆	N ₂	CO ₂	C ₃ H ₈	C ₆ ⁺
5	94.40	0.54	4.71	0.35	—	—
35	94.88	0.77	4.02	0.33	—	—
65	95.61	0.81	3.05	0.53	—	—
180	96.38	0.89	1.82	0.91	—	—
300	96.92	0.82	1.78	0.48	—	—

注: “—”表示未检测到

0.33%~0.72%， C_3H_8 、 C_6^+ 和其余组分气体含量极低，小于检测限值。样品1的 CH_4 随着解析时间和累积解析气量的增加而增加， C_2H_6 含量随着解析时间的增加逐渐增加后降低， N_2 含量逐渐降低， CO_2 含量随时间的增加在后期增加随后减少。

样品1的解析时间与解析气中甲烷百分含量和 $\delta^{13}C_1$ 的关系如图6所示，从整体上看甲烷的解析和甲烷碳同位素的分馏有相同的趋势。在解析早期 CH_4 解析量增长迅速， $^{12}CH_4$ 和 $^{13}CH_4$ 极性和质量上的差异导致在解析扩散的过程中 $^{12}CH_4$ 的扩散速度大于 $^{13}CH_4$ ， $^{12}CH_4$ 优先析出， $^{13}CH_4$ 受扩散—吸附的影响滞后解析。因此在甲烷气解析一段时间后， $\delta^{13}C_1$ 才逐渐增加，不断的取气也加快了气体的解析， $^{13}CH_4$ 含量相对增多， $\delta^{13}C_1$ 明显增加。对于相同的吸附质，吸附性 C_2H_6 >

CH_4 ^[25]，因此在随后的解析过程中乙烷气开始少量析出，甲烷气解析速率变慢， $\delta^{13}C_1$ 增加速率随之降低。

2.5.3 甲烷碳同位素对页岩气产量的预测

以页岩样品1为例，各压力点下所对应的解析气量和总解析气量的比值为横坐标，以第一个压力点下的甲烷碳同位素值与其余各压力点下的甲烷碳同位素值做差，绝对值为纵坐标，经拟合得到一个线性方程，如图7。从图中可以看出二者具有较好的相关性，根据样品前期的解析量和甲烷碳同位素分馏结果，利用方程可以对后期解析量进行预测。

段利江^[26]等人在煤层气上利用早期累积解析量和甲烷碳同位素结合可对煤层气产量进行预测，这是由于煤层气在开采过程中发生同位素分馏效应，远处不断解析出的 $^{12}C_1$ 与前段富集的 $^{13}C_1$ 混合，使同位素值

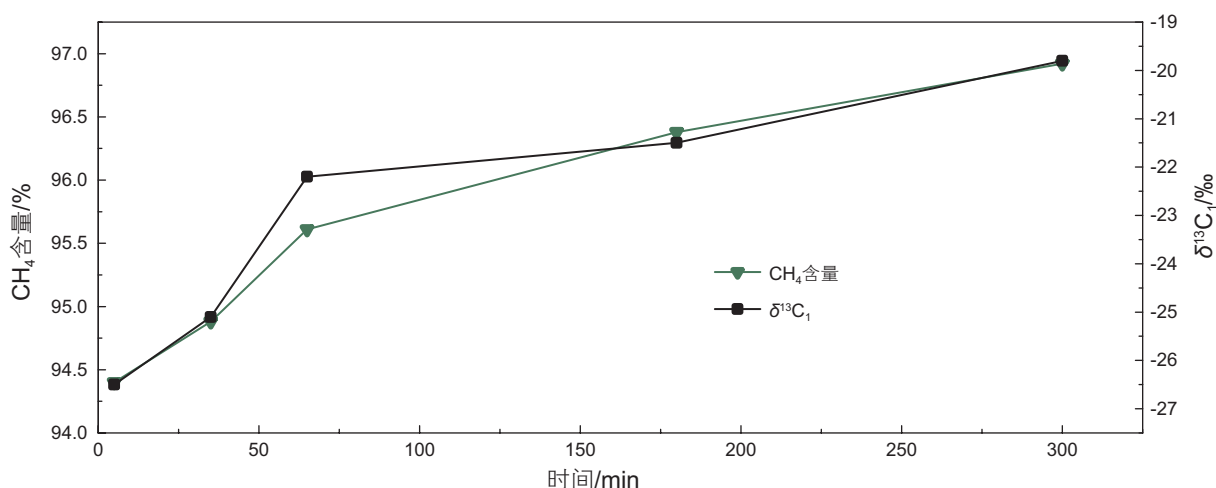


图6 样品1中 CH_4 含量和 $\delta^{13}C_1$ 的关系

Fig. 6 The relationship between CH_4 and $\delta^{13}C_1$ in sample 1

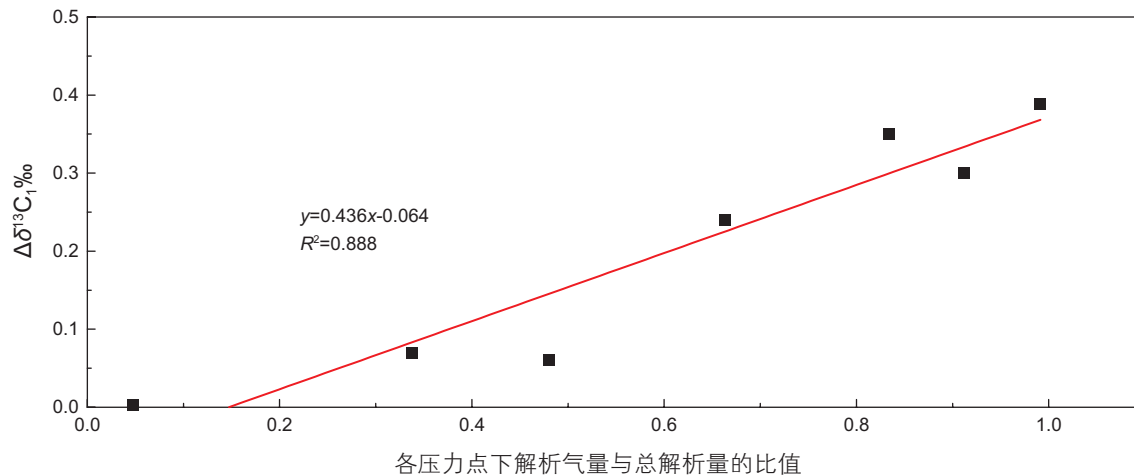


图7 1号页岩样品 $\delta^{13}C_1$ 值与解析量关系图

Fig. 7 The relationship of desorption and value of $\delta^{13}C_1$ from the shale sample 1

在某一范围内波动,虽然气体产量不断增大,但 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值却保持相对平衡^[27]。样品1的解析气甲烷碳同位素特征为例(图6), $\delta^{13}\text{C}_1$ 值从开始约 -26.6‰ 分阶段上升至约 -19.8‰ ,随着解析时间增加分馏效应明显。根据前文甲烷解析量与 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值的关系,不难发现甲烷碳同位素组成的值是随时间和气体解析率的变化而变化的,通过研究页岩气解析率和甲烷碳同位素组成,利用二者之间的关系变化也可以来预测页岩气的储量。

本文实验室等温解吸过程中 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值与现场解析过程中 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值相比不明显,原因可能是实验室降压解吸收集气体的过程中,大量气体在短时间内进入到气袋中,忽略了扩散作用对甲烷碳同位素分馏的影响。另外,现场页岩气的解析时间与前人的研究相比相对较短,解析过程可能仍在进行,所以随着页岩气解析,甲烷含量逐渐升高, $\delta^{13}\text{C}_1$ 也保持在上升趋势中,这与以往的结论有些出入。因此,在今后的研究中延长现场页岩气的解析时间,并且在实验室等温解吸过程中,拟引入控制流量计、加长集气导管长度等方法来延长扩散时间,提高甲烷碳同位素的分馏效果。

3 结论

(1)等温解吸过程中,随着压力降低,甲烷碳同位素出现分馏特征,解析气中 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值逐渐增大。总有机碳含量越高,样品甲烷碳同位素值越大。页岩矿物成分及扩散运移作用也会对甲烷碳同位素分馏产生影响。

(2)不同温度下,甲烷碳同位素组成呈现出变重的趋势,低温时甲烷碳同位素分馏程度优于高温时甲烷碳同位素分馏,分馏范围更大。这与高温影响页岩气解吸,解吸气的减少和甲烷碳同位素组成在页岩中的扩散—吸附有关。

(3)利用前期解析气量及甲烷碳同位素分馏数据,可以对后期解析气量进行大致预测。从整体上看,在解析过程中甲烷碳同位素组成随着甲烷解析率变化而变化,二者有相同的趋势,因此可通过开采过程中 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值的波动情况和变化范围,预测储层条件下页岩气含量。

参考文献

- [1] CURTIS J B. Fractured shale-gas systems. *AAPG Bulletin*, 2002, 86 (11): 1921–1938.
- [2] ROSS D J K, BUSTIN R M. Characterizing the shale gas resource potential of Devonian-Mississippian strata in the Western Canada sedimentary basin: Application of an integrated formation evaluation [J]. *AAPG Bulletin*, 2008, 92(1): 87–125.
- [3] BOWKER K A. Recent development of the Barnett Shale play, Fort Worth Basin [J]. *Search & Discovery*, 2003.
- [4] 徐国盛,徐志星,段亮,等.页岩气研究现状及发展趋势[J].成都理工大学学报(自科版),2011,38(6):603–610.[XU G S, XU Z X, DUAN L, et al. Status and development tendency of shale gas research [J]. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 2011, 38(6):603–610.]
- [5] MENG Q, WANG X F, WANG X Z, et al. Variation in the carbon isotopic composition of alkanes during shale gas desorption process and its geological significance [J]. *Journal of Natural Gas Geoscience*, 2016, 1(2): 139–146.
- [6] 杨振恒,魏志红,何文斌,等.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[J].天然气地球科学,2017,28(01):156–163.[YANG Z H, WEI Z H, HE W B, et al. Characteristics and significance of onsite gas desorption from Wufeng – Longmaxi shales in southeastern Sichuan Basin [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2017,28(01):156–163]
- [7] 陈斐然,姜呈馥,史鹏,等.陆相页岩气组分与碳同位素特征—对页岩气产量预测的启示[J].天然气地球科学,2016,27(6):1074–1083.[CHEN F R, JIANG C F, SHI P, et al. Gas composition and carbon isotopic fractionation characteristics of terrestrial Ordos shale gas: Implications for prediction of shale gas production over time [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2016, 27(6):1074–1083.]
- [8] SCHOELL M. The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1980, 44(5): 649–661.
- [9] GALIMOV E M. ^{13}C enrichment of methane during passage through rocks [J]. *Geochemistry International*, 1967, 4: 1180–1185.
- [10] ZHANG T, KROOSS B M. Experimental investigation on the carbon isotope fractionation of methane during gas migration by diffusion through sedimentary rocks at elevated temperature and pressure [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(16):2723–2742.
- [11] 韩辉,李大华,马勇,等.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,2013,(03):453–459.[HAN H, LI D, MA Y, et al. 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*, 2013, (03):453–459.]
- [12] 蒲泊伶,董大忠,耳闯,等.川南地区龙马溪组页岩有利储层发育特征及其影响因素[J].天然气工业,2013,33(12):41–47.[PU B, DONG D Z, ER C, et al. Favorable reservoir characteristics of the Longmaxi shale in the southern [J]. *Natural Gas Industry*, 2013, 33(12): 41–47.]

- [13] 王茂桢, 柳少波, 任拥军, 等. 页岩气储层粘土矿物孔隙特征及其甲烷吸附作用[J]. 地质论评, 2015, 61(1): 207–216. [WANG M Z, LIU S B, REN Y J, et al. Pore characteristics and methane adsorption of clay minerals in shale gas reservoir [J]. Geological Review, 2015, 61(1): 207–216.]
- [14] 张寒, 朱炎铭, 夏筱红, 等. 页岩中有机质与黏土矿物对甲烷吸附能力的探讨[J]. 煤炭学报, 2013, 38(5): 812–816. [ZHANG H, ZHU Y M, XIA X H, et al. Comparison and explanation of the absorptivity of organic matters and clay minerals in shales [J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(5): 812–816(5).]
- [15] GUO S. Experimental study on isothermal adsorption of methane gas on three shale samples from Upper Paleozoic strata of the Ordos Basin[J]. Journal of Petroleum Science & Engineering, 2013, 110(5): 132–138.
- [16] 孟强, 王晓锋, 王香增, 等. 页岩气解吸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[J]. 天然气地球科学, 2015, 26(2): 333–340. [MENG Q, WANG X F, WANG X Z, et al. Variation of carbon isotopic composition of alkanes during the shale gas desorption process and its geological significance: a case study of Chang7 shale of Yanchang Formation in Yishan Slope Southeast of Ordos Basin [J]. Natural Gas Geoscience, 2015, 26(2):333–340.]
- [17] 李剑, 刘朝露, 李志生, 等. 天然气组分及其碳同位素扩散分馏作用模拟实验研究[J]. 天然气地球科学, 2003, 14(6): 463–468. [LI J, LIU Z L, LI Z S, et al. Experimental study on natural gas composition and carbon isotope diffusion fractionation [J]. Natural Gas Geoscience, 2003, 14(6):463–468.]
- [18] GASPARIK M, GHANIZADEH A, BERTIER P, et al. High-pressure methane sorption isotherms of black shales from the Netherlands [J]. Energy & Fuels, 2012, 26(8): 4995–5004.
- [19] XIA X Y, TANG Y C. Isotope fractionation of methane during natural gas flow with coupled diffusion and adsorption/desorption [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2012, 77(1):489–503.
- [20] SCHLOEMER S B. Molecular transport of methane, ethane and nitrogen and the influence of diffusion on the chemical and isotopic composition of natural gas accumulations [J]. Geofluids, 2004, 4(1): 81–108.
- [21] WANG Y, ZHU Y, LIU S, et al. Pore characterization and its impact on methane adsorption capacity for organic-rich marine shales [J]. Fuel, 2016, 181:227–237.
- [22] 李贤庆, 肖贤明, 田辉, 等. 碳同位素动力学模拟及其在天然气评价中的应用[J]. 地学前缘, 2005, (04): 543–550. [LI X Q, XIAO X M, TIAN H, et al. Carbon isotope kinetic simulation and the application of natural gas evaluation [J]. Earth Science Frontiers, 2005, (04): 543–550.]
- [23] 苏现波, 陈润, 林晓英, 等. 煤吸附 $^{13}\text{CH}_4$ 与 $^{12}\text{CH}_4$ 的特性曲线及其应用[J]. 煤炭学报, 2007, 32(5): 539–543. [SU X B, CHEN R, LIN X Y, et al. The curve characteristic and application of $^{13}\text{CH}_4$ and $^{12}\text{CH}_4$ in coal adsorption [J]. Journal of Coal Science, 2007, 32(5): 539–543.]
- [24] STRAPOC D, SCHIMMELMANN A, MASTALERZ M. Carbon isotopic fractionation of CH_4 and CO_2 during canister desorption of coal [J]. Organic Geochemistry, 2006, 37(2): 152–164.
- [25] PIRES J, BESTILLEIRO M, PINTO M, et al. Selective adsorption of carbon dioxide, methane and ethane by porous clays heterostructures [J]. Separation and Purification Technology, 2008, 61(2) : 161–167.
- [26] 段利江, 唐书恒, 刘洪林, 等. 晋城地区煤层气解吸及碳同位素分馏特征[J]. 高校地质学报, 2008, 14(3): 414–418. [DUAN L J, TANG S H, LIU H L, et al. Desorption and carbon isotope fractionation of coalbed methane in Jincheng area [J]. Geological Journal of China, 2008, 14(3): 414–418.]
- [27] ALAIN A P, ALAIN Y H. Genetic and post-genetic molecular and isotope fractionations in natural gases [J]. Chemical Geology, 1995, 126: 281–290.

Isothermal desorption and methane carbon isotope fractionation of shale gas in the Silurian Longmaxi formation, Sichuan

XU Xinyi, YUE Changtao, LI Shuyuan, MA Yue, YANG Fei

Laboratory of Oil Shale Processing, College of Science, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

Abstract Several shale samples were selected from the Silurian Longmaxi formation from the Yibin region in the Sichuan Province of China. Shale samples were examined by geochemical analysis, rock mineral composition analysis and desorption experiments. Isothermal adsorption experiments were carried out by the gravity method and the carbon isotope fractionation

of methane was investigated by measuring the value of $\delta^{13}\text{C}_1$. The characteristics of carbon isotope fractionation of methane at different temperatures were compared. Moreover, the desorbed gas was collected at the same exploration sites and the gas composition and values of $\delta^{13}\text{C}_1$ were measured. Carbon isotope fractionation of methane is influenced by shale reservoir characteristics, especially the higher the total organic carbon (TOC), the greater value of $\delta^{13}\text{C}_1$. Mineral components and migration diffusion may influence the adsorption capacity of carbon isotope fractionation of methane. In low temperature environments, the degree of carbon isotope fractionation is higher. The range of the carbon isotope fractionation of methane in-site is obvious and has a positive correlation between the content of CH_4 . Moreover, the gas composition changes regularly with the increase of desorption time.

Keywords Silurian system Longmaxi formation; shale gas; isothermal desorption; methane carbon isotope fractionation; gas composition

doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2018.01.001

(编辑 付娟娟)