中国科学: 地球科学 2020 年 第 50 卷 第 4 期: 553 ~ 569
SCIENTIA SINICA Terrae earthcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
论 文

页岩气运移过程中的碳同位素分馏: 机理、表征及意义

李文镖[1], 卢双舫[1*], 李俊乾[1†], 张鹏飞[2], 王思远[1], 冯文俊[1], 魏永波[1]

1. 中国石油大学(华东)地球科学与技术学院, 青岛 266580;
2. 山东科技大学地球科学与工程学院, 青岛 266590
* 通讯作者, E-mail: lushuangfang@upc.edu.cn
† 通讯作者, E-mail: lijunqian1987@126.com

收稿日期: 2019-07-03; 收修改稿日期: 2019-11-06; 接受日期: 2019-11-22; 网络版发表日期: 2020-02-24
国家自然科学基金项目(批准号: 41672130、41602131)、中国石化科技项目(编号: P17027-3)和国家科技重大专项项目(编号: 2016ZX05061)资助

摘要 页岩原位含气量和吸附气/游离气比例是页岩气资源评价的2个关键参数, 因此受到了广泛关注. 然而, 业已提出评价上述关键参数的多种方法均未得到广泛认可. 甲烷在运移过程中的碳同位素分馏效应为有效区分不同赋存状态气体(吸附气、游离气)运移过程并最终确定这2个参数提供了全新的途径. 文章通过页岩气运移模拟实验发现, 页岩气解析/生产过程中甲烷碳同位素分馏存在4个阶段: 游离气压差渗流阶段(Ⅰ)、吸附-游离转换阶段(Ⅱ)、吸附气解吸阶段(Ⅲ)和浓度差扩散阶段(Ⅳ). 解耦实验揭示了甲烷运移过程中各单一作用(压差渗流、吸附-解吸和扩散)的碳同位素分馏效应. 结合Amoco曲线拟合法和碳同位素分馏方法, 文章进一步评价了页岩气解析/生产过程中吸附气/游离气比例动态变化, 结果表明: 第Ⅰ阶段产出的气体主要为游离气, 甲烷碳同位素值($\delta^{13}C_1$)基本保持不变, 且与气源值($\delta^{13}C_1^0$)相近; 第Ⅱ阶段, 游离气比例降低, 吸附气比例增加, $\delta^{13}C_1$值逐渐变轻; 随着游离气的大量消耗, 吸附气占据主导地位(接近100%), 碳同位素分馏进入第Ⅲ阶段, $\delta^{13}C_1$值逐渐变重; 第Ⅳ阶段, 残留在页岩基质内的吸附气在浓度差作用下向外扩散, 该阶段$\delta^{13}C_1$值再次变轻并最终稳定在一个较轻值. 此外, 文章还建立了定量描述页岩气解吸与扩散的动力学模型.

关键词 页岩气, 碳同位素分馏, 渗流, 吸附解吸, 扩散, 原位含气量, 吸附气/游离气比例

1 引言

北美页岩气的突破与工业化生产深刻地改变了世界能源格局, 揭示了页岩气的巨大潜力(Zhang等, 2014; Niemann和Whiticar, 2017). 页岩气主要以赋存于天然裂缝和基质孔隙的游离气和吸附于黏土矿物和有机质表面的吸附气为主(Gensterblum等, 2014; Wang等, 2015), 其中吸附气比例可占30~60%(邹才能等, 2017). 不同赋存状态气体运移特征差异巨大. 在页岩气井生产初期, 产出气体以游离气为主; 随储层压力降

中文引用格式: 李文镖, 卢双舫, 李俊乾, 张鹏飞, 王思远, 冯文俊, 魏永波. 2020. 页岩气运移过程中的碳同位素分馏: 机理、表征及意义. 中国科学: 地球科学, 50: 553–569, doi: 10.1360/N072019-0156
英文引用格式: Li W, Lu S, Li J, Zhang P, Wang S, Feng W, Wei Y. 2020. Carbon isotope fractionation during shale gas transport: Mechanism, characterization and significance. Science China Earth Sciences, https://doi.org/10.1007/s11430-019-9553-5

© 2020 《中国科学》杂志社

低, 吸附气逐渐释放并向裂缝补给, 是保持页岩气井中后期高产和稳产的重要机制(Tang和Xia, 2011; Gensterblum等, 2014; Wang等, 2015). 因此, 页岩原位含气量(溶解气忽略不计时的吸附气与游离气含量之和)与吸附气/游离气比例(吸附气和游离气占总含气量的比例)是评价页岩气资源潜力和可采储量的2个关键参数.

国内外有关学者和工程技术人员基于现场解析数据(Kissell等, 1973; Smith和Williams, 1984; Chase, 1979; Yee等, 1993; Ruckenstein等, 1971)和生产数据(Arps, 1945; Valkó, 2009; Valkó和Lee, 2010; Ilk等, 2008; Duong, 2014)对上述问题开展了大量研究和探索. 基于现场解析数据的研究直接借鉴煤层气的理论, 即以Fick扩散第二定律为基础的USBM(美国矿业局)直接法, 该方法具有较大的局限性, 更适用于吸附气比例较高、损失时间较短的煤层气, 而用于页岩原位含气量恢复时会产生较大误差(Metcalfe等, 1991; 张群和范章群, 2009; 魏强等, 2015; Dang等, 2018; Li等, 2020). 基于生产井产量递减曲线的研究多采用经验公式, 不同的经验公式都具有各自的局限性(于荣泽等, 2018; 周尚文等, 2019), 并且都无法反映生产过程的阶段性特征. 甲烷碳同位素分馏作为一种重要的地球化学方法, 为评价原位含气量及吸附气/游离气比例提供了全新的技术手段.

事实上, 烷烃气体碳同位素组成早已成为判识天然气成因类型、成熟度和进行气源对比的重要指标(刘文汇等, 2007; Dai等, 2012). 天然气生成过程中的碳、氢同位素分馏作用的定量表征模型也早已被广泛应用(Cramer等, 1998; 卢双舫等, 2006). 然而, 除母质同位素组成及生烃过程中的动力学效应之外, 烃类气体在运移过程也同样会产生明显的分馏现象(秦胜飞等, 2006; Tang和Xia, 2011; Gao等, 2017). 这一分馏现象在煤层气(Su等, 2005; Strąpoć等, 2006; Martini等, 2008; Niemann和Whiticar, 2017)和页岩气(Zhang和Krooss, 2001; Zumberge等, 2009; Gao等, 2017)中都普遍存在. 但在生产和现场解析过程中所观察到的碳同位素分馏特征却存在显著差异. 现场解析过程中, 随解析时间增加, $\delta^{13}C_1$值持续变重(Zumberge等, 2009; Wang等, 2015; Niemann和Whiticar, 2017), 而生产过程中$\delta^{13}C_1$值却表现为明显的变轻趋势(Niemann和Whiticar, 2017). 页岩气生产过程与解析过程中的气体运移机理差异较大并且不能相互借鉴, 因此, 为建立碳同位素分馏的一般模式并探讨其中的分馏机理, 需要开展更为完整的气体运移过程模拟实验.

前人研究证实, 气体在具有复杂孔隙结构的页岩中运移存在多种机制(Yuan等, 2014; Wu等, 2016; Chen等, 2018), 但气体运移过程中碳同位素分馏效应的主控因素及机理尚存争议. 部分学者采用岩石样品进行气体运移模拟实验, 认为运移过程的碳同位素分馏主要由扩散作用造成(Krooss和Leythaeuser, 1988; Prinzhofer和Pernaton, 1997; Zhang和Krooss, 2001; 李剑等, 2003; Strąpoć等, 2006; Tang和Xia, 2011; Xia和Tang, 2012), $^{12}CH_4$分子具有相对较高的扩散系数(Tang和Xia, 2011), 因此扩散前缘的甲烷气体富集$^{12}CH_4$, 随后$^{13}CH_4$浓度逐渐上升, $\delta^{13}C_1$值表现为随时间持续变重. 然而, 其他学者在采用不同吸附能力的其他材料进行实验后认为扩散的贡献几乎可以忽略不计, 碳同位素分馏幅度主要受控于吸附-解吸作用(Fuex, 1980; Gunter和Gleason, 1971). $^{13}CH_4$分子由于具有更强的吸附能力(Tang和Xia, 2011), 解吸过程中滞后于$^{12}CH_4$, 因此$\delta^{13}C_1$值随解析时间持续变重. 根据前人观点, 扩散作用和吸附-解吸作用所能造成碳同位素分馏规律基本一致, 这也许可以很好地解释岩芯解析过程中$\delta^{13}C_1$值变重的现象, 但对于生产过程中的变轻趋势以及本次研究首次发现的更为复杂的4个阶段分馏特征, 前人的机理认识还无法圆满解释.

甲烷在沉积岩石中的运移过程通常包括以下3个作用: 压差渗流作用、吸附-解吸作用(吸附气从孔隙表面脱附)和扩散作用(孔隙内的气体在浓度差下向外扩散). 前人采用页岩样品进行模拟实验以探讨烷烃气体扩散运移过程中的同位素分馏效应(Zhang和Krooss, 2001), 然而, 页岩作为一种孔隙结构复杂的强吸附材料, 气体在页岩中的运移是上述三种作用的耦合过程. 因此, 要厘清单一作用造成的碳同位素分馏效应, 需要开展更多具有针对性的解耦实验.

本次研究中, 我们对取自四川盆地五峰组-龙马溪组的10个页岩样品开展了等温吸附-解析实验(吸附是指甲烷在页岩基质表面的附着, 解析包括孔隙内游离气的析出和孔隙表面吸附气的解吸), 探讨甲烷在耦合作用下的完整运移过程中的碳同位素分馏效应及其主控因素. 此外, 选取不发育孔隙、吸附能力极弱的聚醚醚酮(PEEK)实心柱进行解耦实验, 探讨去除吸附-解吸

作用后仅由压差渗流和浓度差扩散作用引起的碳同位素分馏效应. 结合本文提出的新方法和动力学模型, 揭示气体运移过程中的碳同位素分馏机理.

2　样品和方法

2.1　页岩样品

实验样品取自四川盆地五峰组-龙马溪组页岩样品(采样点见网络版附图S1, http://earthcn.scichina.com). 该区页岩矿物组成复杂, 主要以黏土矿物和石英为主, 两者总和介于68.3~98.1%, 平均为86.55%. 其中, 石英含量最高, 平均为45.41%; 其次是黏土矿物, 平均含量为41.14%. TOC含量介于0.85~3.72%, 平均为2.38%(附图S2). 此外, 还含有一定量的长石、方解石、白云石和黄铁矿等矿物组分. 所有样品的物质组成与孔隙结构参数见表1.

2.2　实验方法

2.2.1　页岩等温吸附-解析实验

等温吸附-解析实验采用自主研发的实验装置(图1), 该装置由供气系统、抽真空系统、温度控制系统、吸附-解析系统和数据处理系统5个部分组成. 实验前需对装置进行气密性检测和自由空间(参考腔、样品腔和连接管线)的体积标定. 页岩样品在110℃条件下真空(−0.1MPa)脱气12h以上, 以去除样品中残留水分的影响. 样品放置于干燥环境中冷却后精确称重, 随后放置于样品腔中继续抽真空处理. 腔体温度控制在(30±0.2)℃.

样品腔与岩芯之间的环形空间模拟真实地质条件下的裂缝系统(Sang等, 2016), 页岩样品为向裂缝系统补给气体的页岩基质. 使用He气标定页岩基质骨架体积以获取孔隙度参数, 页岩骨架体积的计算公式如下:

$$\frac{P_1V_1}{z_1RT_1}=\frac{P_2(V_1+V_2+V_3-V_{sa})}{z_2RT_2}, \tag{1}$$

式中, P_1为注入参考腔的He气初始压力(Pa), P_2为He气进入样品腔后达到平衡的压力(Pa), T_1和T_2分别为参考腔和样品腔的温度(K), V_1、V_2、V_3和V_{sa}分别为参考腔、样品腔、连接管线和页岩骨架的体积(m^3), Z_1和Z_2分别是压力为P_1和P_2对应的压缩系数, 无量纲. 气体压缩系数的计算公式和参数选择见Mahmoud(2014).

骨架体积标定后, 放空装置内He气, 抽真空2~3h以完全去除孔隙内残余气体. 注入CH_4气体至样品腔, 吸附时间设置为20h左右. 为保持样品间的可对比性, 减少气体平衡压力对碳同位素分馏的影响, 需根据样品的质量和TOC含量适当调节CH_4注入压力, 使得最终平衡时刻气体压力保持在10MPa左右. 压力平衡后, 打开开关5、6、7连接样品腔与集气装置, 开始采气. 在压降阶段, 通过控制开关保持气体产出速率基本稳定, 压降时间统一设定为1h左右. 解析过程中的温度、压力数据均通过数据处理系统自动采集, 解析气量通过气瓶刻度读取并转化为标准状况. 甲烷碳同位素比值使用中国石油大学(华东)的Trace 1310气相色谱和Thermo Finnigan MAT 253 Plus质谱仪联用测定.

表 1　本次研究的页岩样品物质组成和孔隙结构参数[a)]

编号	层位	采样点	TOC(%)	黏土矿物(%)	石英(%)	长石(%)	钙质矿物(%)	平均孔径(nm)
A1	S_1	③	0.99	44.5	31.8	13.8	8.9	43.03
A2	O_3	⑤	1.28	51.5	29.6	4.2	11.2	30.88
A3	O_3	④	2.55	46.4	47.0	5.9	0.7	17.27
A4	O_3	⑥	3.02	44.9	53.2	1.9	0	25.61
B1	S_1	③	0.85	36.0	32.3	13.5	16.7	63.63
B2	O_3	②	1.64	36.0	34.9	21.4	6.2	19.43
B3	O_3	②	2.82	42.0	52.8	4.4	0	33.27
C1	S_1	⑥	3.48	30.1	62.7	4.5	0	28.70
C2	O_3	①	3.49	36.4	58.3	5.3	0	16.87
C3	O_3	①	3.72	43.6	51.5	4.9	0	17.76

a) 平均孔径数据来自高压压汞实验测试, 样品采样点位置见附图S1

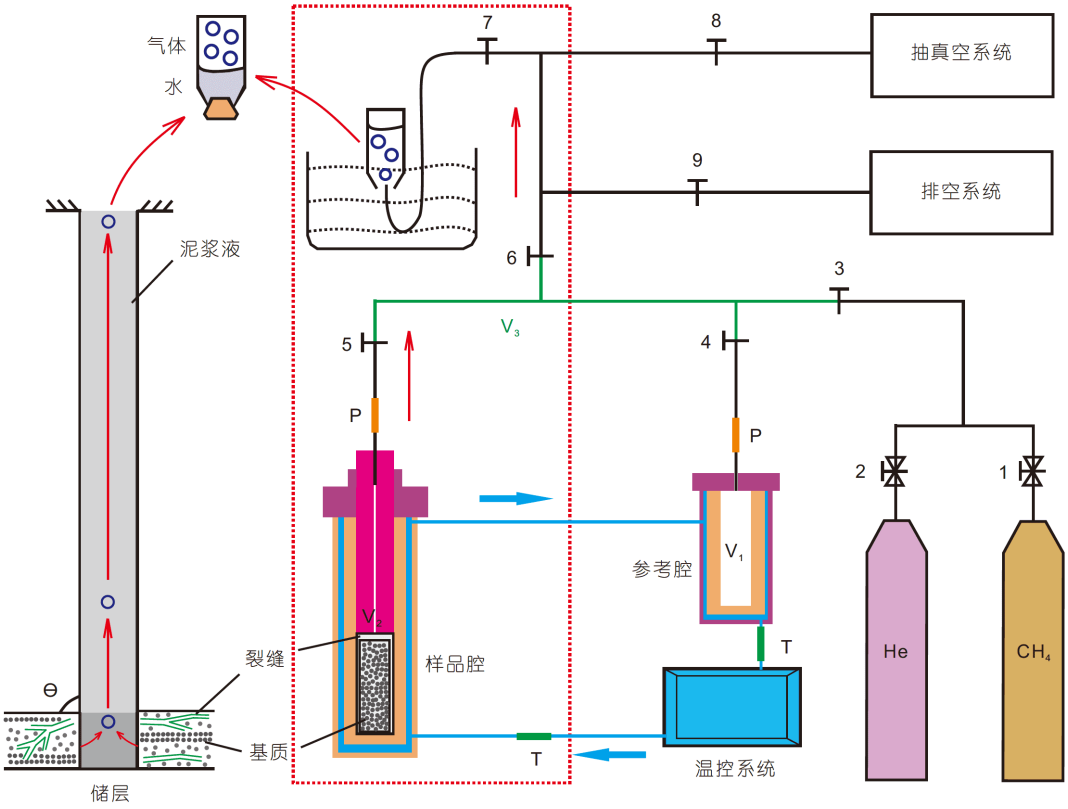

图 1　等温吸附-解析实验装置示意图

2.2.2　PEEK材料解耦实验

前人采用页岩样品探讨了气体运移过程中由扩散作用引起的碳同位素分馏效应(Zhang和Krooss, 2001). 将岩芯放置于可施加围压的腔体内，一端通入烷烃气体，在另一端采集气体，监测流量、组分及同位素组成的变化规律. 结果表明，扩散作用可以引起显著的碳同位素分馏效应. 然而作为一种孔隙结构复杂的强吸附材料, 烷烃气体在页岩内的运移实际上是(裂缝游离气)压差渗流、吸附-解吸和扩散作用的耦合过程. 因此, 本文选取不发育孔隙、极弱吸附能力的PEEK实心柱开展解耦实验(附图S3)，探讨去除了吸附-解吸作用影响后由压差渗流与浓度差扩散作用造成的碳同位素分馏效应.

采用核磁共振技术研究PEEK材料的孔隙结构. 将PEEK材料在110℃条件下真空(−0.1MPa)脱气24h，对干燥PEEK材料进行称重及核磁共振测试. 随后将干燥PEEK材料放置于饱和装置中，在真空(−0.1MPa)和高压(10MPa)环境下饱和水(Li等, 2019; Zhang P F等, 2018, 2019), 分别测试饱和3、12和24h后的PEEK柱质量及核磁信号变化. 结果显示, 在10MPa流体压力条件下，PEEK柱体饱和水后的质量(附图S3a)和核磁信号(附图S3b)的变化几乎可以忽略不计，表明PEEK柱体内部几乎不发育孔隙. 孔隙的缺失意味着较弱的吸附能力, 这与低温氮气吸附测试得出的结论基本一致(附图S3c). 因此，PEEK柱可以作为探讨纯压差渗流和浓度扩散作用的标准材料，并用于对页岩气运移过程中碳同位素分馏的多个阶段进行标定.

除选用PEEK材料代替页岩样品外, 解耦实验的操作流程与页岩样品等温吸附-解析实验基本一致. 对装置抽真空后，在样品腔内注入约10MPa的CH_4气体，待压力平衡后, 打开开关开始解析. 解析过程中采集所有解析气体并记录全部温度、压力数据. 选取柱体体积(V_{PEEK})分别为26.21、13.52和0cm^3(空腔)的PEEK柱进行多组实验，以探讨总含气量对该过程碳同位素分馏的影响(图2).

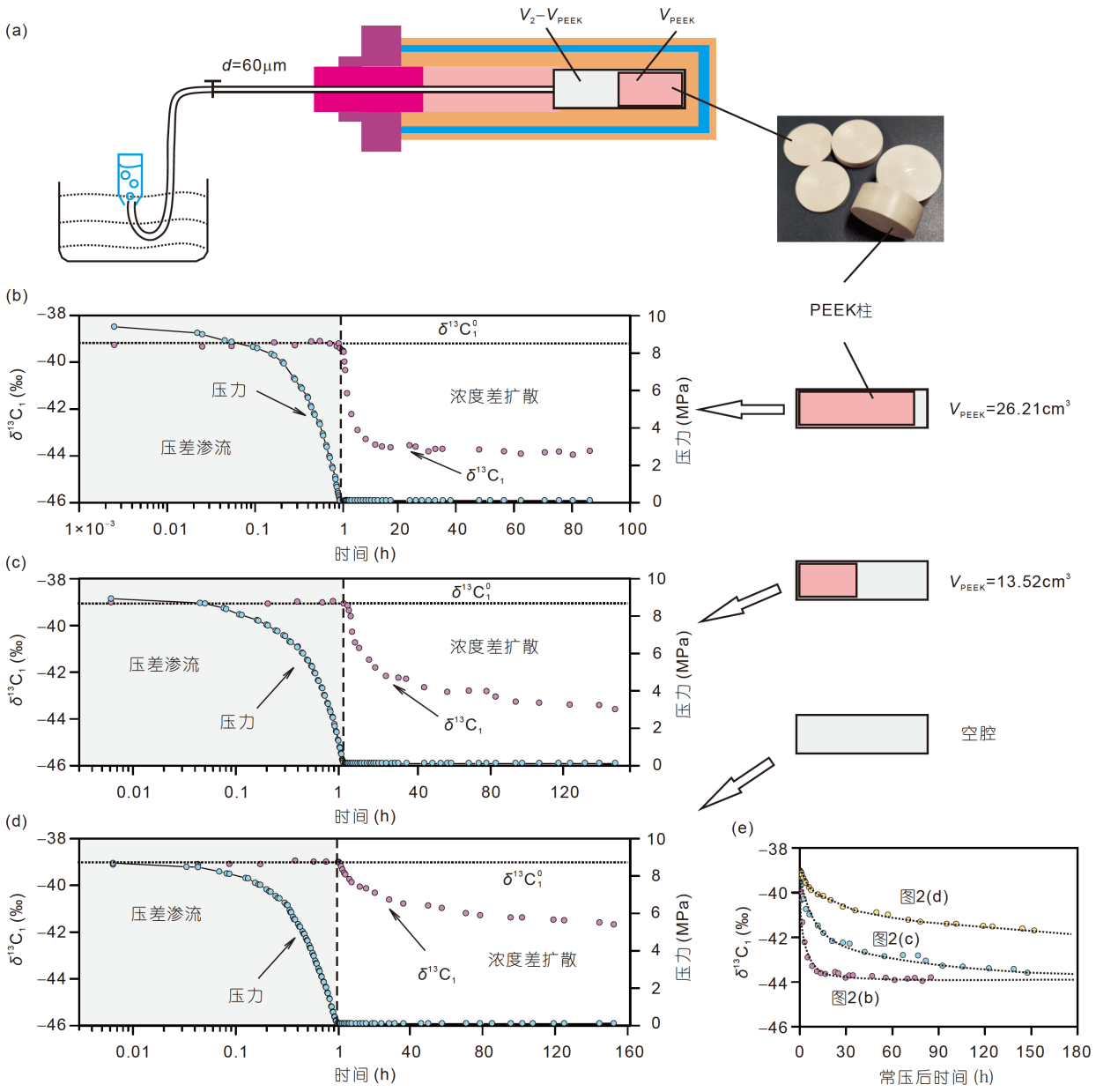

图 2　PEEK材料解耦实验示意图及碳同位素分馏特征

(a) 解耦实验示意图; (b)~(d) 分别为不同V_{PEEK}材料填充的渗流、浓度扩散过程碳同位素分馏结果; (e) 不同V_{PEEK}材料扩散过程碳同位素分馏结果对比图. 图中所有数据列于网络版附表S1中

3　结果

3.1　解耦实验

解耦实验同位素测试结果列于附表S1中. 结果显示, 前1h的同位素值($\delta^{13}C_1$)与气源值($\delta^{13}C_1^0$)基本一致(图2b~2d), 表明高压CH_4气体在压差渗流阶段不产生显著的碳同位素分馏. 压力降至大气压后, 由于缺少吸附气的补给, 气体解析速率快速下降, 但残留在腔体内的气体仍然在浓度差下缓慢向外扩散. 随扩散时间增加, 扩散出的气体的同位素值持续变轻, 最终稳定在相对气源较轻的同位素值(图2b~2d), 这与前人研究(Zhang和Krooss, 2001)得出的结论($\delta^{13}C_1$值持续变

重)完全相反.

对比不同体积PEEK材料的纯扩散过程可以发现(图2e), 扩散气体的碳同位素分馏特征虽存在差异, 但总体上均表现为先变轻后逐渐趋近于相近的稳定值. 表明扩散过程碳同位素分馏平衡时间主要受总含气量控制, 随总含气量增加, 碳同位素分馏趋于稳定的时间越长. 而扩散作用造成的碳同位素分馏幅度($\Delta\delta^{13}C_1$, 即最终稳定的$\delta^{13}C_1$值与气源值的差值)则取决于气体扩散通道的尺寸(见4.1小节).

3.2 页岩样品碳同位素分馏特征

在与吸附-解吸作用耦合之后, 甲烷在页岩中运移过程产生的碳同位素分馏现象相较于解耦实验的运移过程要复杂得多. 结果显示, 所有页岩样品的甲烷碳同位素分馏均表现为4个阶段(图3和附表S2).

甲烷在页岩中运移引起的碳同位素分馏主要受控于黏土矿物和总有机碳(TOC)含量(图3a和表1). 根据页岩有机质和黏土矿物含量的关系, 可将页岩样品大致划分为3类. A类和B类页岩黏土矿物相近, 但TOC含量差异较大, 随TOC含量增加, 碳同位素分馏幅度增大(图3b~3c). 与A类和B类不同, C类页岩TOC含量接近(3.48~3.72%), 但黏土矿物含量差异显著, 随黏土矿物含量增加, 碳同位素分馏幅度降低, 碳同位素分馏各阶段时长也随之减小(图3d). 另外, A1、A2样品在碳同位素分馏规律上表现出异常规律: 随TOC含量增加, 高TOC含量的A2样品反而具有更小的分馏幅度(图3b), 这主要是由于A2样品同时具有相对于A类页岩其他样品更高的黏土矿物含量.

4 讨论

4.1 碳同位素分馏控制因素

为探索各阶段碳同位素分馏的影响因素及机理, 对各阶段分别定义了表征参数(图4a). 第Ⅱ阶段和第Ⅲ阶段的碳同位素分馏幅度相对容易获得, 因此分别作为各自阶段的表征参数. 由于测试时间限制, 部分样品碳同位素分馏第Ⅳ阶段缺失或不全, 因此选取第Ⅳ阶段初期的碳同位素分馏速率作为替代参数(图4a和4f).

阶段Ⅰ是裂缝内高压游离气的膨胀阶段, 该阶段同位素值与气源接近, 碳同位素分馏不显著(图4b和附图S4), 因此不再进一步分析. 第Ⅱ阶段, 气体压力相对较低(图4b和附图S4), 吸附气逐渐发生解吸进入基质孔隙, 随后以游离气形式向裂缝运移, 该阶段产出的气体为游离气与吸附气的混合, 碳同位素分馏特征受吸附-解吸作用的影响. 因此, 第Ⅱ阶段分馏幅度($\Delta\delta^{13}C_{II}$)与TOC呈较好的正相关关系(R^2=0.4802, 图4c), 这主要是因为有机质内部发育着大量供气体吸附的微孔和介孔(田华等, 2016; 李文镖等, 2019). 但分馏幅度与TOC的正相关性因游离气的“稀释”作用而相对减弱(图4c).

随裂缝和基质内游离气的大量消耗, 碳同位素分馏进入第Ⅲ阶段(图4b和附图S4). 该阶段气体产出的主要贡献者为吸附气, 游离气的“稀释”作用减弱(即游离气比例下降), 分馏幅度与TOC具有更好的正相关性(R^2=0.7825, 图4c). 与TOC含量相反, 黏土矿物与第Ⅱ、Ⅲ阶段的碳同位素分馏幅度均呈较弱的负相关关系(图4d), 这可能与黏土矿物主要发育大孔(>50nm), 孔隙形态多为板状, 有利于基质内部气体流动有关(田华等, 2012; 李文镖等, 2019). 因此, 本文提出了一个综合表征页岩存储能力和渗流能力的新参数——TOC×100/黏土矿物, 从图4e可以看出, 该参数能够更好地体现页岩气运移特征及运移过程中的碳同位素分馏规律.

第Ⅳ阶段气体解析速率极低, 吸附气的吸附-解吸作用也逐渐减弱, 残留在裂缝和基质中的气体在浓度差作用下缓慢向外扩散(见4.2小节). 该阶段的碳同位素分馏幅度主要受控于页岩的平均孔径(即气体扩散通道尺寸). 页岩平均孔径越小, 扩散作用导致的碳同位素分馏速率越快(图4g), 而分馏速率间接反映分馏幅度, 分馏速率(即相同时间分馏幅度)越大, 分馏幅度也越大.

4.2 生产过程中碳同位素分馏的一般模式及机理

一个连续且完整的生产过程中气体运移引起的碳同位素分馏存在4个阶段(图5): 游离气压差渗流阶段(Ⅰ)、吸附-游离转换阶段(Ⅱ)、吸附气解吸阶段(Ⅲ)和浓度差扩散阶段(Ⅳ). 不同阶段气体运移过程及其机理存在着本质的区别. 常规参数(如压力、产量等)的单调性特征无法对不同生产阶段有效识别, 而甲烷碳同位素分馏的四阶段特征展现了解决上述问题的巨大潜力.

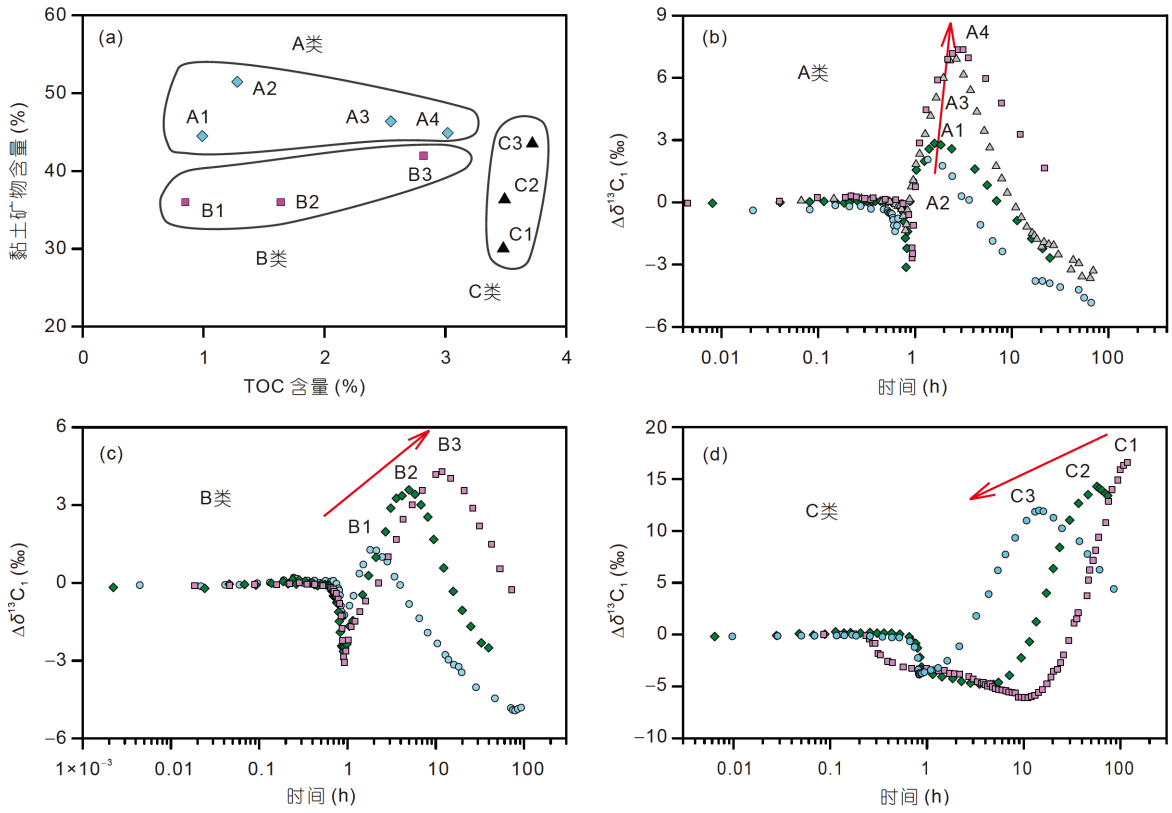

图 3　页岩物质组成和碳同位素分馏特征

$\Delta\delta^{13}C_1$为实测同位素值($\delta^{13}C_1$)与气源值($\delta^{13}C_1^0$)的差值. (a) 页岩黏土矿物与TOC含量关系图; (b) 分馏幅度随TOC含量增加而增大, 高黏土矿物含量对应更短的各阶段分馏时间; (c) 分馏幅度随TOC含量增加而增大, 与A类页岩相比更低的黏土矿物含量导致同位素分馏各阶段持续时间的延长; (d) 相较于A类和B类页岩, C类页岩具有最大的分馏幅度(平均15‰). 图中所有数据列于附表S2中

阶段Ⅰ对应页岩气井生产初期. 储层压力平衡遭受破坏后, 水力/天然裂缝内的高压气体在压差下向外膨胀扩张. 该阶段产出的气体主要为游离气, $^{12}CH_4$和$^{13}CH_4$在压差下的同步运移不产生显著的碳同位素分馏现象.

随生产进行, 裂缝中游离气的有效产出导致储层压力的快速下降, 基质内部的吸附气也随之发生解吸, 与游离气混合后向裂缝内补给. 由于$^{13}CH_4$具有更强的吸附能力, 解吸初期$^{12}CH_4$优先脱附补给, 导致产出气体的$\delta^{13}C_1$值开始偏轻. 随着储层压力进一步降低, 游离气占总产气量比值减小, 吸附气(富集$^{12}CH_4$)比例增加, 产出气体的$\delta^{13}C_1$值进一步变轻(即$^{12}CH_4$富集阶段).

第Ⅲ阶段对应生产中后期. 随游离气的进一步消耗, 气体的产出以吸附气的解吸为主, 相比裂缝内游离气的压差渗流, 该阶段解析速率明显降低, 但仍远高于第Ⅳ阶段浓度差扩散速率(图6a~6c). 由于第Ⅱ阶段$^{12}CH_4$的大量解吸, 同位素值相对气源值偏负, 随后表面残留的大量$^{13}CH_4$分子开始解吸, $\delta^{13}C_1$值随生产时间持续变重($^{13}CH_4$富集阶段).

游离气大量消耗之后, 产出气体为解吸气(吸附气在吸附-解吸作用下从孔隙表面发生脱附)和扩散气(残留在基质内的吸附气在浓度差作用下向外扩散)的混合. 第Ⅲ阶段, 大量吸附气发生解吸, 气体产出速率较快, 浓度差扩散的贡献量可以忽略不计, 但当吸附气大量消耗后, 扩散气的贡献逐渐增加, 气体产出的机理由第Ⅲ阶段的吸附-解吸作用逐渐转变为第Ⅳ阶段的浓度差扩散作用. 当气体产出速率与纯浓度差扩散速率(解耦实验的纯扩散阶段气体产出速率, 图2b)相交时(图6a~6c), 即产出气主要以扩散气为主时, 碳同位素分馏由第Ⅲ阶段转为第Ⅳ阶段(图6d~6f和附图S5). 除此之外, 第Ⅳ阶段碳同位素分馏特征也与纯扩散过程中碳同位素分馏特征(图2)基本一致, 随扩散时间增加,

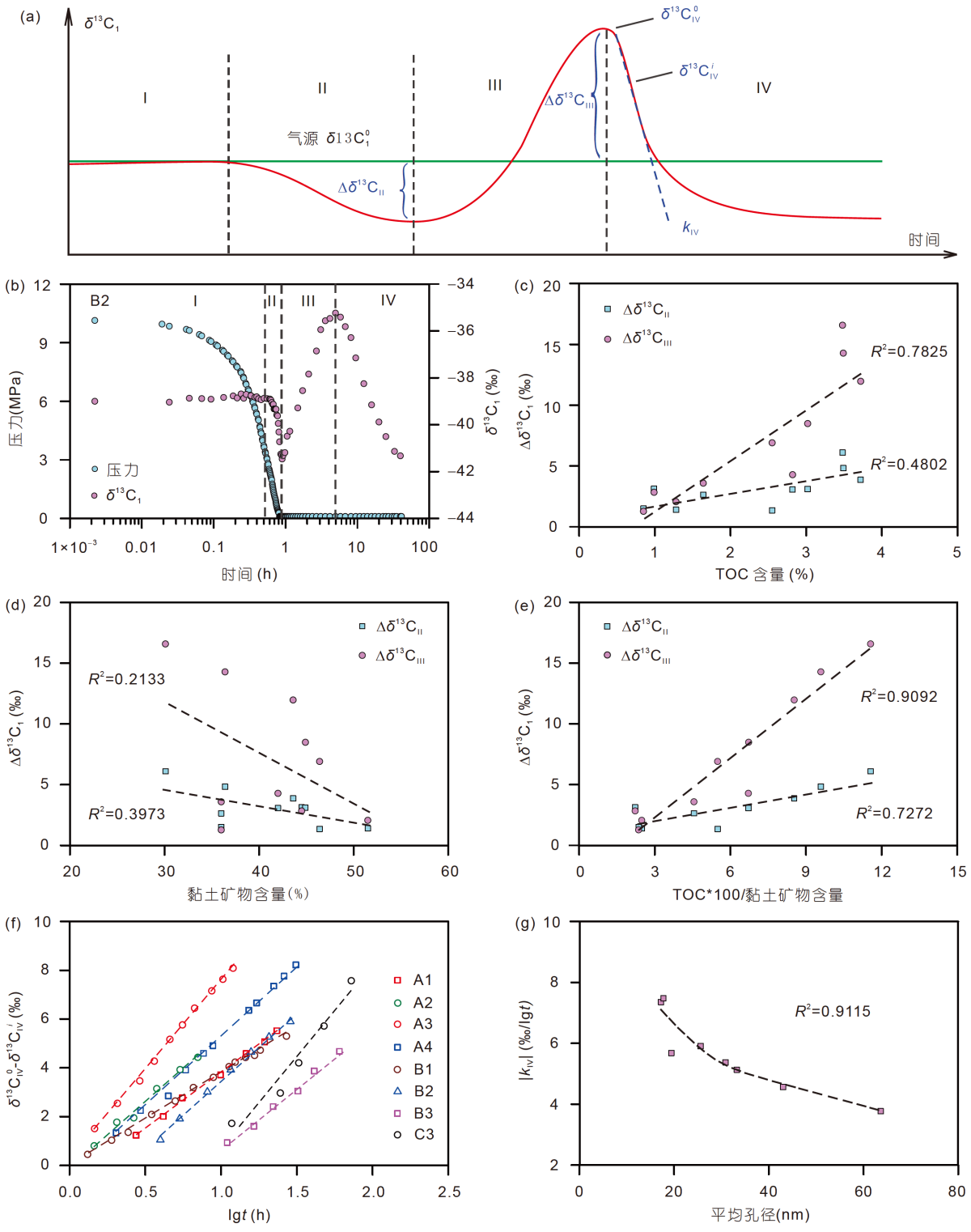

图 4　页岩气运移过程各阶段碳同位素分馏主控因素分析

$\Delta\delta^{13}C_{II}$为第Ⅱ阶段同位素峰值与气源值$\delta^{13}C_1^0$的差值(‰); $\Delta\delta^{13}C_{III}$为第Ⅲ阶段同位素峰值与气源值$\delta^{13}C_1^0$的差值(‰); k_{IV}为第Ⅳ阶段初期同位素分馏速率, 由半对数坐标中的线性拟合获取(‰/lg$t$); 只有8个样品第Ⅳ阶段测试完全获取得到了第Ⅳ阶段的线性数据(f), t为第四阶段之后的时间(以小时为单位); $\delta^{13}C_{IV}^0$和$\delta^{13}C_{IV}^i$分别为第Ⅳ阶段初始时刻与i时刻对应的同位素值

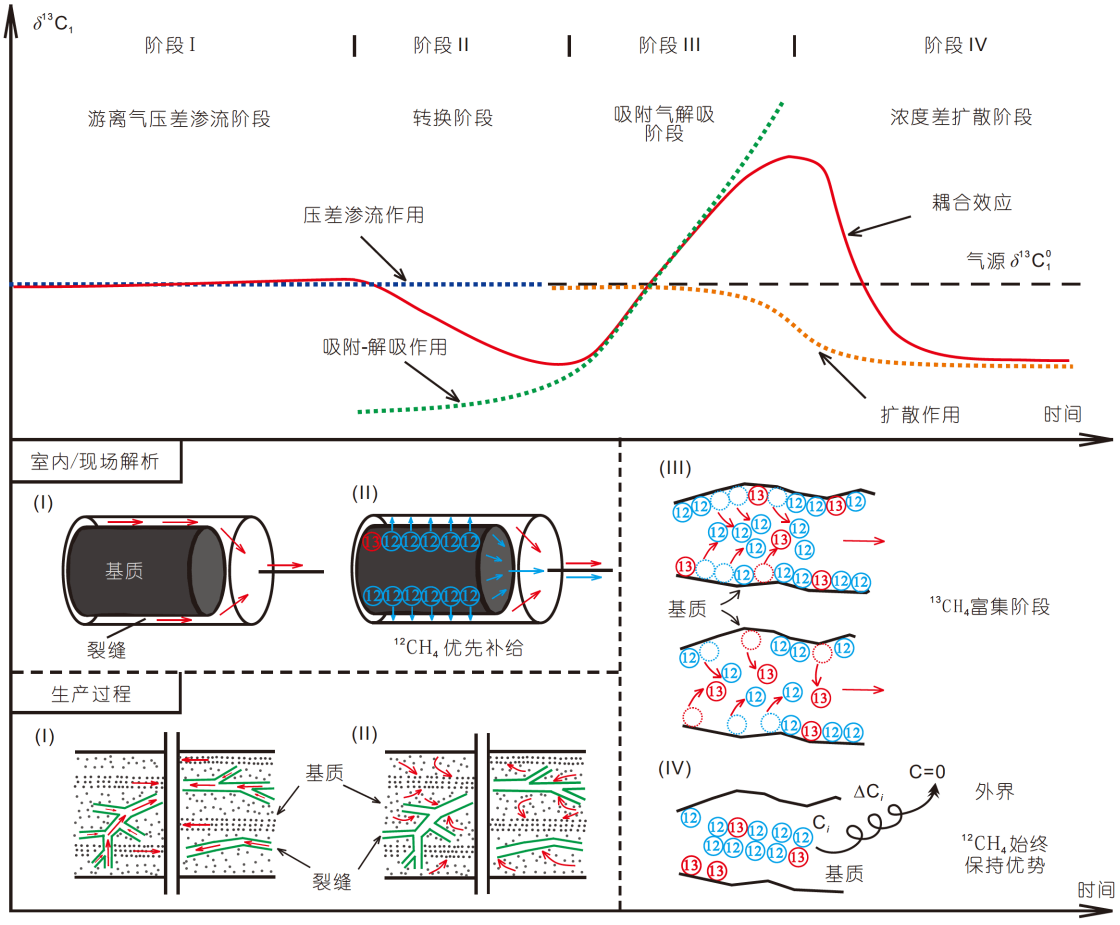

图 5　页岩气生产过程中碳同位素分馏的一般模式

$\delta^{13}C_1$值先变轻后趋于稳定. 气体产出速率和碳同位素分馏特征(图6)为第Ⅳ阶段为浓度扩散的观点提供了有力的支撑.

4.3　现场数据分析

为验证前文提出的碳同位素分馏一般模式在真实地质条件下的适用性, 本文结合前人文献报道的数据, 综合分析了国内外典型盆地页岩气井口生产和现场解析的同位素数据.

由于监测周期和测试设备的限制, 以往的工作主要集中在岩芯现场解析过程中碳同位素分馏的研究, 而对井口生产过程中甲烷碳同位素值连续监测的研究和报道却相对较少. 近年来, 同位素分析技术和装置快速发展, 借助可现场开展测试的气相色谱与质谱联用仪, Gao等(2017)实现了对Fort Worth盆地的一口Barnett页岩气井自水力压裂不久后甲烷同位素值的实时监测. 结果显示, 在生产初期-中期, $\delta^{13}C_1$值随生产时间增加而变轻, 随后随时间增加$\delta^{13}C_1$值逐渐变重(图7a). 根据本文提出的碳同位素分馏一般模式(图5), 生产初期缺失的$\delta^{13}C_1$值可以被近似恢复(图7a红色虚线). 此外, 生产约300天后的一次修井和封井措施造成的同位素反转现象同样可以借助本文提出的碳同位素分馏一般模式进行解释: 修井过程中, 基质内的吸附气开始解吸, 以游离气的形式向裂缝补给, 该过程中$^{12}CH_4$优先解吸补给, 导致井底压力回升及同位素值反转(图7a). 非连续的生产过程(如多次压裂、封井和修井等措施)可能导致新的循环产生.

Zhang M J等(2018)同样报道了四川盆地长宁-威远地区的6口页岩气井3.5年期间的同位素组分变化. 其中3口位于长宁地区的水平井(N201-H1、NH-2和NH-3)具有更高的井口压力和更大的分馏幅度(图7b). 随生产时间增加, 长宁地区三口页岩气井的甲烷碳同

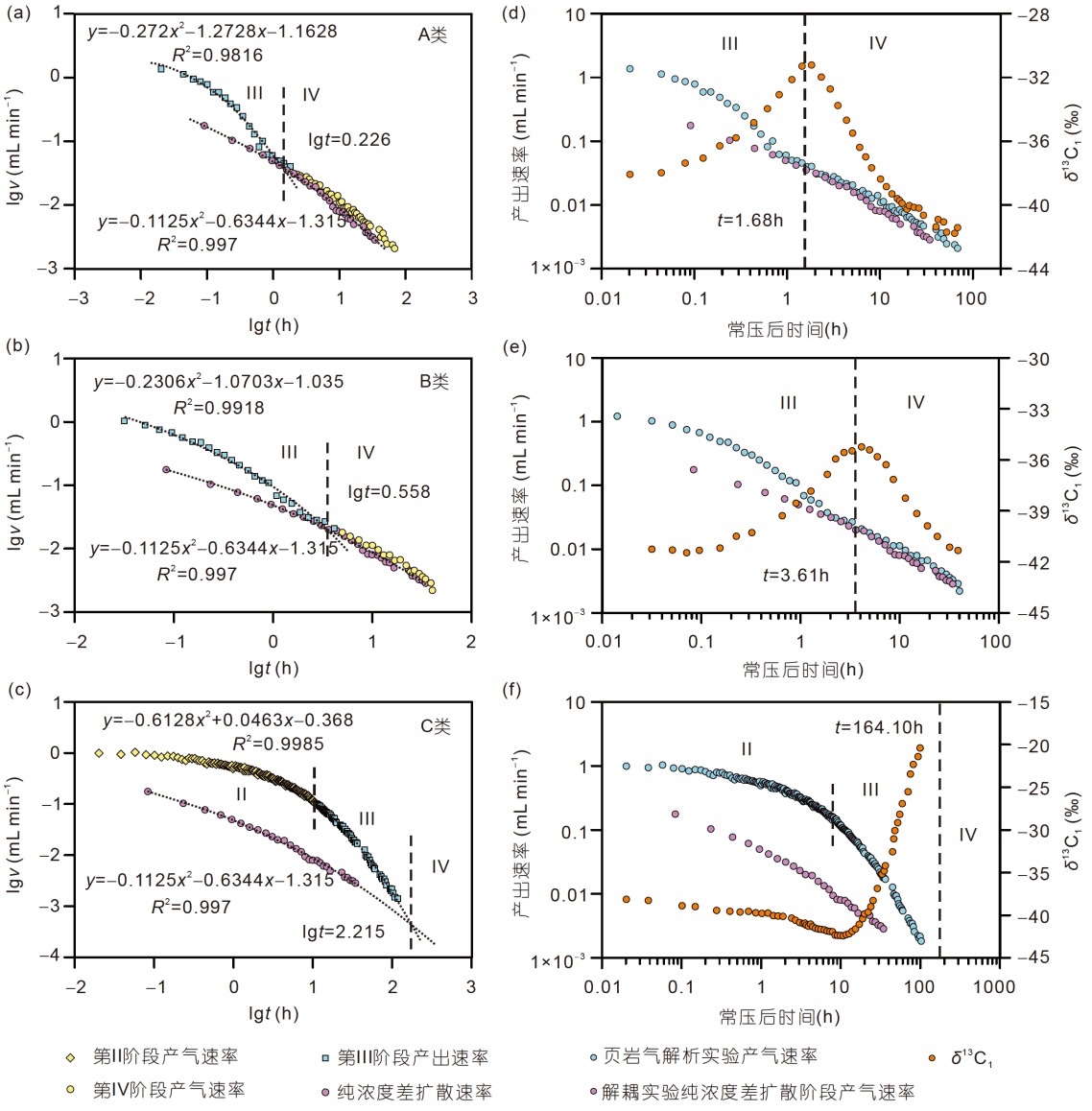

图 6　页岩样品气体产出速率与碳同位素分馏特征

(a)~(c) 页岩样品气体产出速率与纯浓度差扩散速率对比; (d)~(f) 第III阶段与第IV阶段气体产出速率与碳同位素分馏特征对比. 页岩气体产出速率与纯浓度差扩散速率相交时, 正好对应第III阶段与第IV阶段的转折点

位素值同样表现出了多阶段的分馏规律: 第一年同位素值基本保持稳定(对应图5的阶段Ⅰ), 第二年同位素值快速变轻(对应图5的阶段Ⅱ), 第三年同位素值逐渐变重(对应图5的阶段III). 威远地区的3口页岩气井生产过程中没有观察到显著的碳同位素分馏, 这可能与其较低的井口压力有关.

岩芯现场解析通常被认为是小尺度生产过程的后期阶段, 其与生产过程主要的差别在于岩芯在井筒中提升过程中的气体损失, 尤其是游离气的大量逃逸. 因此, 在井筒提芯和地面暴露过程中, 大量的游离气已经发生逸散, 最终装罐解析时, 采集到的气体主要以吸附气为主. 因此, 文献报道的大多数页岩样品在现场解析过程中的碳同位素分馏只存在第III阶段(图7c), 即吸附气解吸阶段. 只有少数损失气量相对较少(损失时间短或岩芯致密)的页岩样品才会同时存在第Ⅱ阶段和第III阶段(图7c).

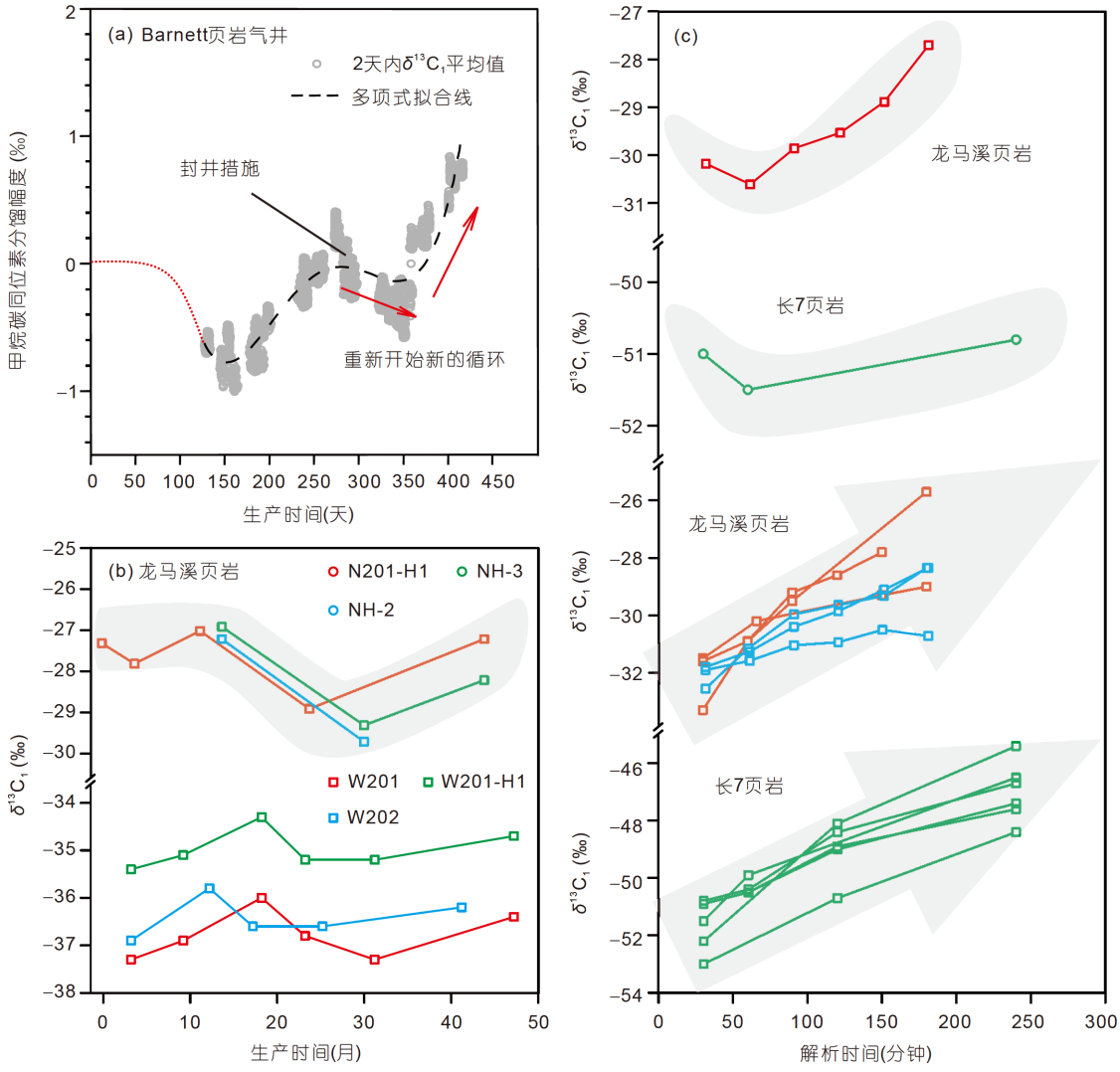

图 7　井口生产与岩芯现场解析的甲烷碳同位素分馏规律

(a) Barnett页岩气井生产数据(Gao等, 2017); (b) 长宁、威远地区6口页岩气井生产数据(Zhang M J等, 2018); (c) 岩芯现场解析数据(Qin等, 2017; Chen等, 2016; 韩元红等, 2017)

4.4　动力学模型和标定结果

与生烃过程碳同位素分馏相关的化学动力学模型已经得到了广泛的认可和应用(Cramer等, 1998; 卢双舫等, 2006). 吸附气的吸附-解吸和浓度扩散均属于物理化学过程(Atkins和Paula, 2006), 同样可以使用动力学模型进行描述. 假设完整的解析过程(解吸和扩散过程)由一系列(N个)具有不同指前因子和活化能的平行反应组成. 模型中将$^{12}CH_4$和$^{13}CH_4$作为不同的产物, 分别计算各自的动力学参数. 每一个平行反应具有各自的解析潜量(X_{i0}), 第i个反应的解析量随时间的变化规律可以表达为式(2):

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}X_{i^{12}\mathrm{C}}}{\mathrm{d}t} = K_{i^{12}\mathrm{C}}(X_{i0^{12}\mathrm{C}} - X_{i^{12}\mathrm{C}}), \\ \dfrac{\mathrm{d}X_{i^{13}\mathrm{C}}}{\mathrm{d}t} = K_{i^{13}\mathrm{C}}(X_{i0^{13}\mathrm{C}} - X_{i^{13}\mathrm{C}}), \end{cases} \tag{2}$$

式中, $X_{i^{12}\mathrm{C}}$和$X_{i^{13}\mathrm{C}}$分别为$^{12}CH_4$和$^{13}CH_4$在t时间的解析量, $K_{i^{12}\mathrm{C}}$和$K_{i^{13}\mathrm{C}}$分别为$^{12}CH_4$和$^{13}CH_4$的解析速率常数(s^{-1}), 解析速率常数可表示为阿伦尼乌兹形式(Atkins和Paula, 2006):

$$\begin{cases} K_{i^{12}\mathrm{C}} = A_{^{12}\mathrm{C}} \exp\left(\dfrac{-E_{i^{12}\mathrm{C}}}{RT}\right), \\ K_{i^{13}\mathrm{C}} = A_{^{13}\mathrm{C}} \exp\left(\dfrac{-E_{i^{13}\mathrm{C}}}{RT}\right), \end{cases} \tag{3}$$

式中, $A_{^{12}\mathrm{C}}$和$A_{^{13}\mathrm{C}}$分别是$^{12}CH_4$和$^{13}CH_4$的指前因子(s^{-1}); $E_{i^{12}\mathrm{C}}$和$E_{i^{13}\mathrm{C}}$分别为$^{12}CH_4$和$^{13}CH_4$的活化能(kJ mol^{-1}); R为气体常数, 8.314J mol^{-1} K^{-1}; T为实验温度, 本次研究中为303.15K.

将式(3)代入式(2), 并对时间t积分, 可以得到总解析气量:

$$\begin{cases} X_{^{12}\mathrm{C}} = \sum_{i=1}^{N} X_{i0^{12}\mathrm{C}} \left\{1 - \exp\left[-A_{i^{12}\mathrm{C}} \exp\left(\dfrac{-E_{i^{12}\mathrm{C}}}{RT}\right) t\right]\right\}, \\ X_{^{13}\mathrm{C}} = \sum_{i=1}^{N} X_{i0^{13}\mathrm{C}} \left\{1 - \exp\left[-A_{i^{13}\mathrm{C}} \exp\left(\dfrac{-E_{i^{13}\mathrm{C}}}{RT}\right) t\right]\right\}. \end{cases} \tag{4}$$

$^{12}CH_4$是甲烷的主要组成部分, 因此, 可以将甲烷总解析过程标定得到的动力学参数近似看作$^{12}CH_4$解析过程的动力学参数. 而$^{13}CH_4$的解析动力学参数通过标定甲烷碳同位素分馏曲线获取, $\delta^{13}C_1$值可以通过下式进行计算:

$$\delta^{13}\mathrm{C}_1 = \left(\frac{X_{^{13}\mathrm{C}}/X_{^{12}\mathrm{C}}}{R_{\mathrm{std}}} - 1\right) \times 1000, \tag{5}$$

R_{std}为碳同位素测试的国际参照标准——维也纳白垩系皮狄祖箭石化石(V-PDB), 0.0111802.

从解析动力学模型的理论基础可以看出, 该模型适用于表征吸附气的解吸(第Ⅲ阶段)和扩散过程(第Ⅳ阶段), 而无法描述游离气压差渗流过程. 因此, 本文只对碳同位素分馏的第Ⅲ阶段与第Ⅳ阶段进行标定以获取对应的动力学参数.

从标定结果可以看出, 解析动力学模型计算值与实验测试值拟合效果良好(图8a~8c), 表明该模型适用于表征吸附气解吸过程和扩散过程中的碳同位素分馏效应. 此外, 标定得到的$^{12}CH_4$和$^{13}CH_4$的活化能分布为上述碳同位素分馏的机理解释提供了更为直观的证据(图8d~8f). 总体上看, $^{12}CH_4$的平均活化能略低于$^{13}CH_4$, 表明$^{12}CH_4$相较于$^{13}CH_4$更容易从孔隙表面解吸, 也更容易从基质内部向外扩散. 同时, $^{12}CH_4$和$^{13}CH_4$解析优势的交替出现(图8d~8f)是第Ⅲ阶段和第Ⅳ阶段同位素发生反转的主要原因: $^{12}CH_4$在解吸初期占据优势, 优先解吸, 碳同位素值偏负; 随后$^{13}CH_4$占据优势, $^{13}CH_4$逐渐富集, 同位素值变重; 最后$^{12}CH_4$重新占据优势, 同位素发生反转, 再次变轻, 进入第Ⅳ阶段.

4.5 吸附气/游离气比例动态变化

在过去的几十年里, 前人提出了USBM法、下降曲线法、史密斯-威廉法和Amoco曲线拟合法等多种方法, 来恢复煤层(Bertard等, 1970; Kissell等, 1973; Chase, 1979; Smith和Williams, 1984; Metcalfe等, 1991; Yee等, 1993; Ruckenstein等, 1971)和页岩(Wang等, 2015; Dang等, 2018)的原位含气量. 所有这些方法都是建立在由Fick扩散第二定律推导得出的单孔模型的基础上(Clarkson和Bustin, 1999; Pillalamarry等, 2011). 气体从岩芯样品中解析行为, 被认为是气体以恒定的扩散系数从球体表面向理想边界运移的过程, 假设球体表面浓度为固定, 边界浓度为0. 从理论基础可以看出, 该模型只适用于表征吸附气的解吸过程, 而不适用于描述游离气在压差下的膨胀过程. 因此, 不区分气体运移阶段而对现场解析数据进行统一拟合必然会带来较大的误差.

由图5的碳同位素分馏一般模式可知, 阶段Ⅰ和阶段Ⅱ均受游离气压差渗流的影响, 只有阶段Ⅲ以吸附气的解吸为主. 因此, 本文提出了一种新的方法(ACF-CIF法, 即结合了碳同位素分馏方法的Amoco曲线拟合法)来进行原位含气量恢复: 通过碳同位素比值数据选取碳同位素分馏处于第Ⅲ阶段的现场解析数据, 借助Amoco曲线拟合法获取吸附气总含量与吸附气损失量参数, 计算公式如下:

$$V_{\mathrm{D}}(t) = V_{\mathrm{LD}}\left[1 - \frac{6}{\pi^2}\exp\left(-\pi^2\frac{D}{r^2}t\right)\right] - V_{\mathrm{L}}, \tag{6}$$

式中, t为吸附气开始发生解吸的时间(s), $V_{\mathrm{D}}(t)$为t时刻吸附气解吸量(cm^3), V_{LD}为吸附气总量(cm^3), V_{L}为第Ⅲ阶段之前的吸附气损失量(cm^3), D/r^2为有效扩散系数(s^{-1}).

总吸附气量(V_{LD})和其他参数(V_{L}, D/r^2)可以通过拟合碳同位素分馏处于第Ⅲ阶段的解析数据进行优化获取, 借助自主研发的优化软件对上述参数进行优化, 再将优化后的参数代入公式(6)中, 就可以获取任意时刻的吸附气解吸量. 采集气量与吸附气量的差值即为游离气量. 由此, 可以进一步得到解析全过程中吸附气/

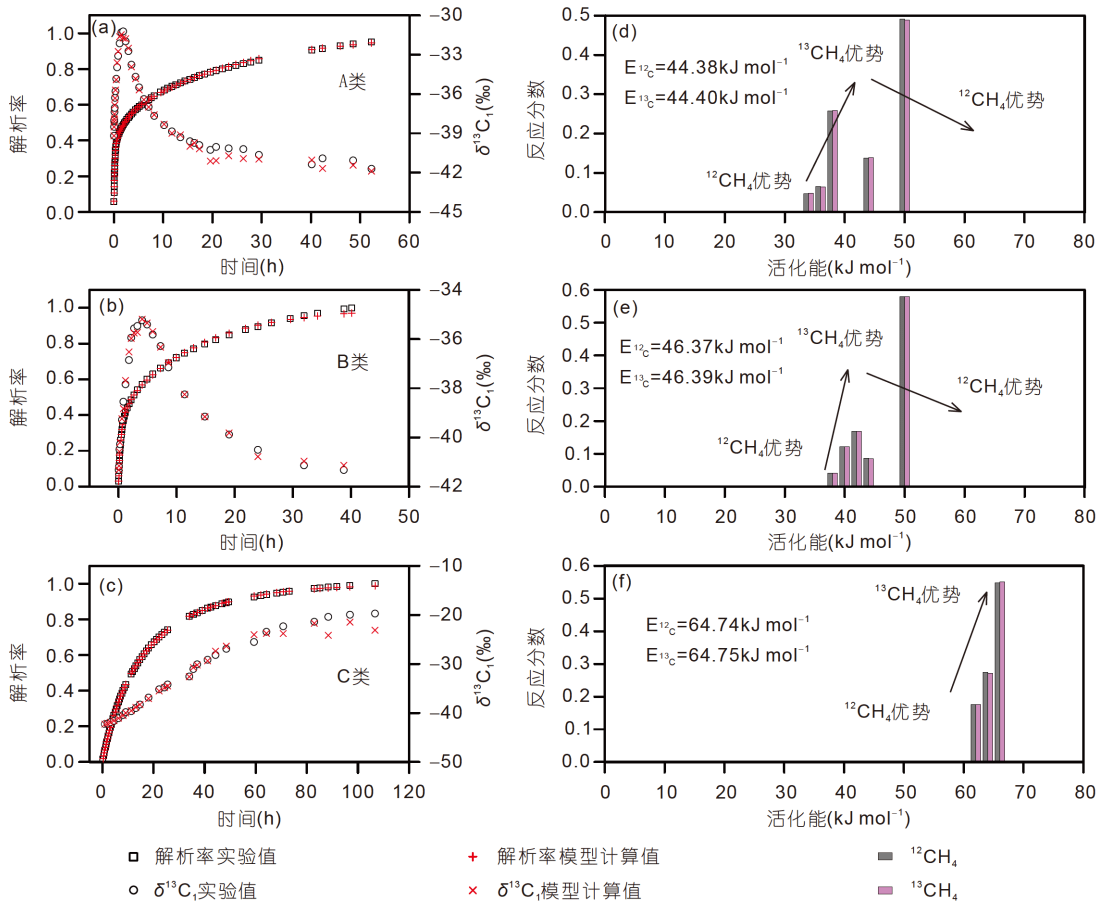

图 8　**解析动力学标定结果**

游离气比例的动态变化(图9).

结果显示, 拟合获取的吸附气、游离气总含量与实测值(气体状态方程计算)具有极好的相关性(R^2>0.95, 图9a, 9b和附表S3), 这表明ACF-CIF法在描述吸附气解吸过程的可行性和准确性. 此外, 通过ACF-CIF法计算获取解吸全过程的吸附气含量, 通过实际采集气量与恢复吸附气量差值获取游离气含量, 其与气体状态方程(PVT方程)计算值高度一致(图9c), 表明了PVT方程在计算页岩游离气含量的可行性. 上述认识为评价页岩原位含气量提供了一个全新的思路: 使用ACF-CIF拟合碳同位素分馏处于第III阶段的现场解析数据(图7c), 获取吸附气含量; 在获取孔隙度、储层压力、含水饱和度等参数后, 通过PVT方程计算游离气含量; 溶解气量可忽略不计时, 两者之和即为总含气量.

此外, ACF-CIF法计算获取的任意时刻吸附气含量可以进一步转化为吸附气/游离气比例(图9d~9f, 附图S6和附表S3), 计算结果为碳同位素分馏机理解释提供了有力的支撑.

从图9d~9f可以看出, 第Ⅰ阶段产出的气体主要由游离气贡献, 不同样品的吸附气贡献存在显著差异. 第Ⅰ阶段吸附气贡献大小主要取决于黏土矿物含量, 这与黏土矿物主要发育宏孔, 且孔隙形态有利于气体渗流的特性有关(李文镖等, 2019). 黏土矿物含量越高, 压力下降更容易向基质内传递, 吸附气更加容易从基质内部解吸后向外运移(附图S6h).

第Ⅱ阶段为吸附-游离转化阶段, 随生产时间增加, 吸附气比例上升, 游离气比例下降, 同位素值随吸附气比例上升而变轻, 这与4.1小节的认识一致. 当吸附气比例接近100%时, 碳同位素分馏进入第III阶段. 第Ⅳ阶段产出的气体仍然为吸附气, 但气体运移机理从第III阶段的吸附-解吸转变为浓度扩散.

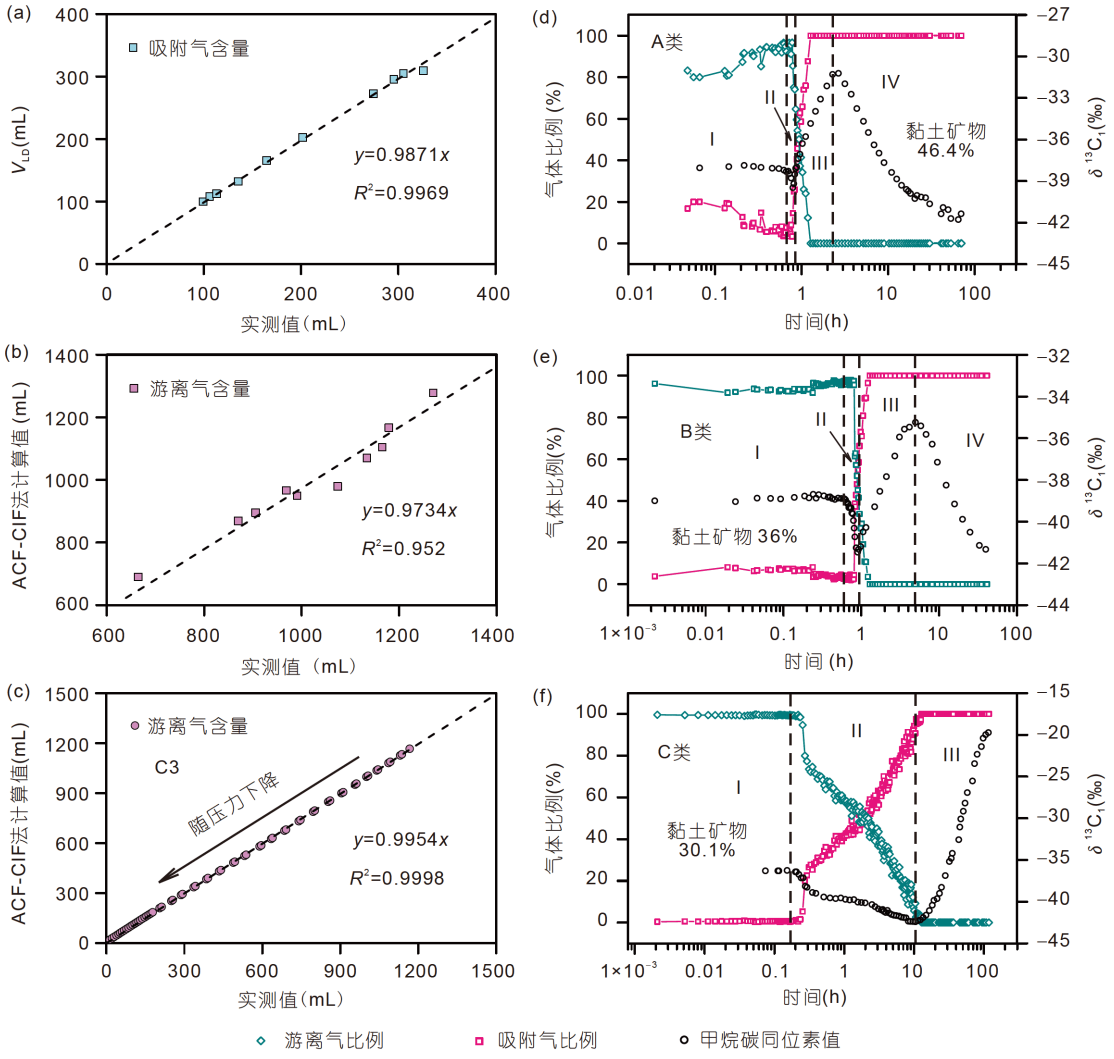

图 9　ACF-CIF法计算结果

(a) 全部页岩样品ACF-CIF法和实测吸附气比例计算结果对比; (b) 全部页岩样品ACF-CIF法和实测游离气比例计算结果对比; (c) C3样品解析全过程游离气含量计算结果对比; (d)~(f) 页岩样品解析全过程吸附气/游离气比例动态变化与碳同位素分馏阶段对比图

5　结论

现场解析和生产过程中常用参数(如产量衰减、压力、累积解析气量、解析速率等)的单调性一定程度上限制了页岩气运移机理的深入研究和关键参数的评价. 结合单一作用和多作用耦合的碳同位素分馏效应, 我们得出了以下结论.

(1) 一个连续且完整的生产过程中甲烷碳同位素分馏存在四个阶段: 游离气压差渗流阶段(Ⅰ)、吸附-游离转换阶段(Ⅱ)、吸附气解吸阶段(Ⅲ)和浓度差扩散阶段(Ⅳ). 不同阶段气体运移机理与碳同位素分馏规律差异较大, 且主要受TOC与黏土矿物含量影响.

(2) 运移过程碳同位素分馏主要受吸附-解吸作用和扩散作用控制. 压差渗流过程中$^{12}CH_4$和$^{13}CH_4$同步运移, 不产生明显的碳同位素分馏. 浓度扩散过程$^{12}CH_4$占据优势, $\delta^{13}C_1$值先变轻后趋于稳定. 吸附-解吸作用对页岩气生产具有重要的意义, 解吸初期$^{12}CH_4$优先补给, 随后$^{13}CH_4$逐渐富集, $\delta^{13}C_1$值从较轻值开始持续变重.

(3) ACF-CIF法展现了碳同位素分馏方法在天然气运移机理和资源评价中的应用潜力, 为页岩含气性评价提供了新的思路. 评价结果显示, 生产初期气体

产量主要由游离气贡献, 随生产时间/采收率增加, 游离气比例逐渐减小, 吸附气比例逐渐增大.

(4) 本文提出的碳同位素分馏的一般模式, 能够很好地解释生产/现场解析过程中的碳同位素分馏现象, 并有望拓展应用到更多与气体运移有关的地质过程中. 此外, 解析动力学模型的建立也为探究解吸和扩散过程中的碳同位素分馏机理提供了有效的手段.

致谢　感谢两位审稿人和编委对论文提出的修改意见和建议.

参考文献

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: 1065–1071

李剑, 刘朝露, 李志生, 胡国艺, 严启团, 单秀琴, 马成华, 王春. 2003. 天然气组分及其碳同位素扩散分馏作用模拟实验研究. 天然气地球科学, 14: 463–468

李文镖, 卢双舫, 李俊乾, 张鹏飞, 陈晨, 王思远. 2019. 南方海相页岩物质组成与孔隙微观结构耦合关系. 天然气地球科学, 30: 27–38

刘文汇, 陈孟晋, 关平, 郑建京, 金强, 李剑, 王万春, 胡国艺, 夏燕青, 张殿伟. 2007. 天然气成藏过程的三元地球化学示踪体系. 中国科学D辑: 地球科学, 37: 908–915

卢双舫, 李吉君, 薛海涛, 徐立恒. 2006. 油成甲烷碳同位素分馏的化学动力学及其初步应用. 吉林大学学报(地球科学版), 36: 825–829

秦胜飞, 唐修义, 宋岩. 2006. 煤层甲烷碳同位素分布特征及分馏机理. 中国科学D辑: 地球科学, 36: 1092–1097

田华, 张水昌, 柳少波, 王茂桢, 张洪, 郝加庆, 郑永平, 高原. 2016. 富有机质页岩成分与孔隙结构对吸附气赋存的控制作用. 天然气地球科学, 27: 494–502

田华, 张水昌, 柳少波, 张洪. 2012. 压汞法和气体吸附法研究富有机质页岩孔隙特征. 石油学报, 33: 419–427

魏强, 晏波, 肖贤明. 2015. 页岩气解吸方法研究进展. 天然气地球科学, 26: 1657–1665

于荣泽, 姜巍, 张晓伟, 郭为, 王莉, 张静平, 王玫珠. 2018. 页岩气藏经验产量递减分析方法研究现状. 中国石油勘探, 23: 109–116

张群, 范章群. 2009. 煤层气损失气含量模拟试验及结果分析. 煤炭学报, 34: 1649–1654

周尚文, 王红岩, 刘浩, 郭伟, 陈浩. 2019. 基于Arps产量递减模型的页岩损失气量计算方法. 天然气地球科学, 30: 102–110

邹才能, 赵群, 董大忠, 杨智, 邱振, 梁峰, 王南, 黄勇, 端安详, 张琴, 胡志明. 2017. 页岩气基本特征、主要挑战与未来前景. 天然气地球科学, 28: 1781–1796

Arps J J. 1945. Analysis of decline curves. Trans AIME, 160: 228–247

Atkins P, Paula J. 2006. Physical Chemistry. Oxford: Oxford University Press

Bertard C, Bruyet B, Gunther J. 1970. Determination of desorbable gas concentration of coal (direct method). Int J Rock Mech Min Sci, 7: 43–65

Chase R. 1979. Comparison of methods used for determining the natural gas content of coalbeds from exploratory cores. US Department of Petroleum Engineering, MET/CR-79/18

Chen F R, Jiang C F, Shi P, Chen J F, Dong J, Feng D J, Cheng H Y. 2016. Geochemical characteristics of terrestrial shale gas and its production prediction significance in the Ordos Basin, China. J Nat Gas Geosci, 1: 425–433

Chen M J, Kang Y L, Zhang T S, You L J, Li X C, Chen Z X, Wu K L, Yang B. 2018. Methane diffusion in shales with multiple pore sizes at supercritical conditions. Chem Eng J, 334: 1455–1465

Clarkson C R, Bustin R M. 1999. The effect of pore structure and gas pressure upon the transport properties of coal: A laboratory and modeling study. 2. Adsorption rate modeling. Fuel, 78: 1345–1362

Cramer B, Krooss B M, Littke R. 1998. Modelling isotope fractionation during primary cracking of natural gas: A reaction kinetic approach. Chem Geol, 149: 235–250

Dai J X, Ni Y Y, Zou C N. 2012. Stable carbon and hydrogen isotopes of natural gases sourced from the Xujiahe Formation in the Sichuan Basin, China. Org Geochem, 43: 103–111

Dang W, Zhang J C, Tang X, Wei X L, Li Z M, Wang C H, Chen Q, Liu C. 2018. Investigation of gas content of organic-rich shale: A case study from Lower Permian shale in southern North China Basin, central China. Geosci Front, 9: 559–575

Duong A N. 2014. Rate Decline analysis for fracture dominated shale reservoirs: Part 2. Calgary: SPE Reservoir Evaluation & Engineering. SPE/CSUR Unconventional Resources Conference. 30 September-2 October

Fuex A N. 1980. Experimental evidence against an appreciable isotopic fractionation of methane during migration. Phys Chem Earth, 12: 725–732

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 Bull, 101: 1263–1275

Gensterblum Y, Busch A, Krooss B M. 2014. Molecular concept and experimental evidence of competitive adsorption of H_2O, CO_2 and

CH_4 on organic material. Fuel, 115: 581–588

Gunter B D, Gleason J D. 1971. Isotope fractionation during gas chromatographic separations. J Chromatogr Sci, 9: 191–192

Ilk D, Rushing J A, Perego A D, Blasingame T A. 2008. Exponential vs. hyperbolic decline in tight gas sands—Understanding the origin and implications for reserve estimates using Arps' decline curves. Denver: SPE Annu Tech Conf Exhib. 21–24 September

Kissell F N, Mcculloch C M, Elder C H. 1973. The direct method of determining methane content of coal beds for ventilation design. U. S. Bureau of Mines, Report of Investigations, RI7767

Krooss B M, Leythaeuser D. 1988. Experimental measurements of the diffusion parameters of light hydrocarbons in water-saturated sedimentary rocks—II. Results and geochemical significance. Org Geochem, 12: 91–108

Li J Q, Lu S F, Zhang P F, Cai J C, Li W B, Wang S Y, Feng W J. 2020. Estimation of gas-in-place content in coal and shale reservoirs: A process analysis method and its preliminary application. Fuel, 259: 116266

Li J Q, Wang S Y, Lu S F, Zhang P F, Cai J C, Zhao J H, Li W B. 2019. Microdistribution and mobility of water in gas shale: A theoretical and experimental study. Mar Petrol Geol, 102: 496–507

Mahmoud M. 2014. Development of a new correlation of gas compressibility factor (Z-factor) for high pressure gas reservoirs. J Energy Resour Tech, 136: 012903

Martini A M, Walter L M, McIntosh J C. 2008. Identification of microbial and thermogenic gas components from Upper Devonian black shale cores, Illinois and Michigan basins. AAPG Bull, 92: 327–339

Metcalfe R S, Yee D, Seidle J P, Puri R. 1991. Review of research efforts in coalbed methane recovery. Perth: SPE Asia-Pacific Conference. 4–7 November

Niemann M, Whiticar M. 2017. Stable isotope systematics of coalbed gas during desorption and production. Geosciences, 7: 43

Pillalamarry M, Harpalani S, Liu S. 2011. Gas diffusion behavior of coal and its impact on production from coalbed methane reservoirs. Int J Coal Geol, 86: 342–348

Prinzhofer A, Pernaton É. 1997. Isotopically light methane in natural gas: Bacterial imprint or diffusive fractionation? Chem Geol, 142: 193–200

Qin H, Fan X J, Liu M, Hao J Y, Liang B. 2017. Carbon isotope reversal of desorbed gas in Longmaxi shale of Jiaoshiba area, Sicuhan Basin. Pet Res, 2: 169–177

Ruckenstein E, Vaidyanathan A S, Youngquist G R. 1971. Sorption by solids with bidisperse pore structures. Chem Eng Sci, 26: 1305–1318

Sang Q, Li Y J, Yang Z H, Zhu C F, Yao J, Dong M Z. 2016. Experimental investigation of gas production processes in shale. Int J Coal Geol, 159: 30–47

Smith D M, Williams F L. 1984. Direct method of determining the methane content of coal—A modification. Fuel, 63: 425–427

Strąpoć D, Schimmelmann A, Mastalerz M. 2006. Carbon isotopic fractionation of CH_4 and CO_2 during canister desorption of coal. Org Geochem, 37: 152–164

Su X, Lin X Y, Liu S B, Zhao M J, Song Y. 2005. Geology of coalbed methane reservoirs in the Southeast Qinshui Basin of China. Int J Coal Geol, 62: 197–210

Tang Y C, Xia D. 2011. Predicting original gas in place and optimizing productivity by isotope geochemistry. Beijing: AAPG Hedberg Research Conference-Natural Gas Geochemistry: Recent Developments, Applications and Technologies. 9–12 May

Valkó P P, Lee W J. 2010. A better way to forecast production from unconventional gas wells. Florence: SPE Annu Tech Conf Exhib. 19–22 September

Valkó P P. 2009. Assigning value to stimulation in the Barnett shale: A simultaneous analysis of 7000 plus production histories and well completion records. Woodlands: SPE Hydraul Fract Technol Conf. 19–21 January

Wang X F, Li X, Wang X Z, Shi B G, Luo X R, Zhang L X, Lei Y H, Jiang C F, Meng Q. 2015. Carbon isotopic fractionation by desorption of shale gases. Mar Petrol Geol, 60: 79–86

Wu K L, Chen Z X, Li X F, Guo C H, Wei M Z. 2016. A model for multiple transport mechanisms through nanopores of shale gas reservoirs with real gas effect-adsorption-mechanic coupling. Int J Heat Mass Transfer, 93: 408–426

Xia X Y, Tang Y C. 2012. Isotope fractionation of methane during natural gas flow with coupled diffusion and adsorption/desorption. Geochim Cosmochim Acta, 77: 489–503

Yee D, Seidle J P, Hanson W B. 1993. Gas sorption on coal and measurement of gas content. AAPG Stud Geol, 38: 203–218

Yuan W N, Pan Z J, Li X, Yang Y X, Zhao C X, Luke D C, Li S D, He J M. 2014. Experimental study and modelling of methane adsorption and diffusion in shale. Fuel, 117: 509–519

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. Mar Petrol Geol, 89: 27–37

Zhang P F, Lu S F, Li J Q. 2019. Characterization of pore size distributions of shale oil reservoirs: A case study from Dongying

sag, Bohai Bay basin, China. Mar Petrol Geol, 100: 297–308

Zhang P F, Lu S F, Li J Q, Chen C, Xue H T, Zhang J. 2018. Petrophysical characterization of oil-bearing shales by low-field nuclear magnetic resonance (NMR). Mar Petrol Geol, 89: 775–785

Zhang T W, 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. Geochim Cosmochim Acta, 65: 2723–2742

Zhang T W, Yang R S, Milliken K L, Ruppel S C, Prottorf R J, Sun X. 2014. Chemical and isotopic composition of gases released by crush methods from organic rich mudrocks. Org Geochem, 73: 16–28

Zumberge J E, Ferworn K A, Curtis J B. 2009. Gas character anomalies found in highly productive shale gas wells. Geochim Cosmochim Acta (Suppl), 73: A1539

(责任编委: 谢树成)