

天然气地球化学

富有机质页岩解吸气地球化学特征及其指示意义

韩元红^{1,2}, 范 明², 申宝剑², 俞凌杰², 杨振恒², 钱门辉²

(1.浙江大学海洋学院,浙江舟山 316000;

2.中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所,江苏无锡 214151)

摘要:利用页岩气现场解吸仪对龙马溪组页岩岩心进行二阶解吸(一阶 45℃,二阶 110℃),计量解吸气量和恢复损失气量的同时,连续采集不同解吸时段的解吸气样品并进行组分和同位素测定。结果表明:页岩解吸气以 CH₄为主,含有少量的 C₂H₆、CO₂ 和 N₂,一阶解吸阶段页岩吸附能力弱的 CH₄ 含量较高,表明这一阶段解吸气以游离气为主;二阶解吸阶段页岩吸附能力强的 C₂H₆ 和 CO₂ 含量较高,表明此阶段解吸气中吸附气所占比例逐渐增高;解吸气随解吸时间增加烷烃气碳同位素组成逐渐变重,主要受气体在扩散过程中的“质量分馏效应”和“吸附—脱附”作用影响;整个解吸过程中解吸气烷烃气碳同位素均发生倒转且倒转程度随解吸时间增加逐渐变大,主要受解吸过程中甲烷碳同位素组成逐渐变重影响。

关键词:现场解吸;解吸气;同位素倒转;龙马溪组

中图分类号:TE122.1⁺¹³

文献标志码:A

文章编号:1672-1926(2017)08-1065-07

引用格式:Han Yuanhong, Fan Ming, Shen Baojian, et al. The geochemical characteristics and significance of the desorption gas in organic-enriched shale[J]. Natural Gas Geoscience, 2017, 28(7): 1065-1071. [韩元红,范明,申宝剑,等.富有机质页岩解吸气地球化学特征及其指示意义[J].天然气地球科学,2017,28(7):1065-1071.]

0 引言

富有机质页岩是页岩气勘探开发的主要目标层位,其中的页岩气具有“自生自储、隐蔽聚集、原地成藏”的特点^[1]。地质条件下页岩中气体赋存形式主要有 2 种:一种是以吸附状态吸附于有机质颗粒、黏土矿物颗粒和孔隙表面;另一种以游离方式大量存在于裂缝和孔隙中^[2]。2004 年以来,在借鉴北美页岩气勘探开发经验的基础上,我国学者开展了中国大陆上富有机质页岩的形成与分布、页岩气形成条件、成藏机理和资源潜力等方面的研究^[1-10],为选择页岩气勘探开发有利区提供了理论指导。2009 年,我国第一口页岩气工业井——威 201 井开始钻探并于次年 7 月在寒武系筇竹寺组压裂获气,9 月在志留

系龙马溪组压裂获气。此后,威 201-H1 井于 2011 年 7 月完成 11 段压裂后开始工业生产,是我国第一口页岩气水平井。2012 年中国石化在涪陵焦石坝构造部署钻探焦页 1 井,发现了中国首个大型页岩气气田——焦石坝龙马溪组页岩气田,初步建成了我国第一个大型页岩气田,显示了川东南地区志留系龙马溪组页岩气勘探具有广阔前景。

在页岩气勘探过程中,页岩含气量是勘探家最为关注的指标,含气量的高低决定了勘探的成功与否。目前页岩含气量的测定方法主要有解吸法、等温吸附法和测井解释法等^[11]。等温吸附法能确定页岩在一定温度和压力条件下的最大吸附气量,但吸附和解吸过程并不完全可逆,等温吸附实验模拟方法依赖于理论计算,获得的结果往往比页岩的实

收稿日期:2017-03-01;修回日期:2017-06-11。

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目“页岩解析气碳同位素分馏特征及其指示意义研究”(编号:41503033)资助。

作者简介:韩元红(1988-),女,青海西宁人,在站博士后,主要从事油气地质、地球化学研究.E-mail:hanyh.syky@sinopec.com.

通信作者:范明(1964-),男,江苏无锡人,教授级高级工程师,主要从事实验地质学及页岩气研究.E-mail:fanm.syky@sinopec.com.

际含气量大,只能代表页岩自身的吸附能力,而且用于等温吸附实验的气体主要是CH₄和N₂,与页岩气的真实组成有较大差异,因此,只有在缺少现场解吸数据时才用来定性地评价页岩含气性;测井解释法依赖于对已有测试段页岩气含气饱和度的测定结果与测井特征的对比分析,而目前我国处于勘探开发的初级阶段,不具备这样的对比条件^[12];解吸法(尤其是现场解吸)是获得页岩含气量最为直接、快速和有效的方法,近年来在页岩气勘探中得到广泛应用。

在近年的页岩气勘探中,通过对页岩岩心样品进行现场解吸获得的含气量参数得到了生产单位的普遍认可,并在评价页岩含气性、计算资源储量、识别页岩气富集层位、选择压裂层段等方面发挥了重要作用^[13,14]。解吸气作为一种特殊的页岩气,蕴含了页岩气形成演化的诸多地球化学信息。前人研究成果表明,解吸气组分和同位素随解吸时间的推移会出现一定的分馏效应^[9,12],但并未引起科研工作者的足够重视。在对四川盆地10余口页岩气探井龙马溪组富有机质页岩岩心进行现场解吸的过程中,也发现解吸气烷烃气碳同位素随解吸时间增加会明显变重,表明页岩解吸气碳同位素变化具有普遍规律,有必要深入开展相关研究。选取四川盆地典型页岩气探井,对龙马溪组不同埋深的富有机质页岩岩心进行现场解吸,获取解吸气量的同时,在解吸过程中连续采样解吸气样并做气体组分和碳同位素测试,探索页岩解吸气组分和碳同位素变化特征及其指示意义。

1 现场解吸方法

现场解吸是指在钻井现场采集刚钻出的岩心,在一定的温度下进行解吸并测定气体含量的过程。现场解吸最早用来对煤层气含量进行直接测定,后来美国矿务局对其进行了修正和标准化,提出了USBM法^[15]。USBM法利用排水集气原理,测定解吸气和残余气量,利用直线回归法估算损失气,是目前广泛使用的测定页岩含气量的方法^[13]。2013年,中国石油化工股份有限公司勘探开发研究院无锡石油地质研究所成功研制出基于排水集气原理的页岩气现场解吸仪(图1),并形成成熟的页岩气现场含气量测试技术,对四川盆地20余口页岩气井进行了现场支撑并圆满完成任务。现场解吸采用自动化的排水集气法,通过高精度的压力传感器反馈,利用伺服电机实时跟踪并进行液位自动对正来实现气体体积精确计量。整套设备体积计量可靠,数据记录最短间隔为

30s,可同时对6个样品进行测定、具随时取气功能,相对误差小于0.5%,绝对误差小于0.25mL。经过多次现场解吸的经验积累后,开创了二阶解吸法(一阶泥浆循环温度、二阶110℃),通过此方法解吸后残余气量很少,不用再做残余气测定,而且将现场解吸时间由原来的6~20d,缩短为20h以内^[16]。

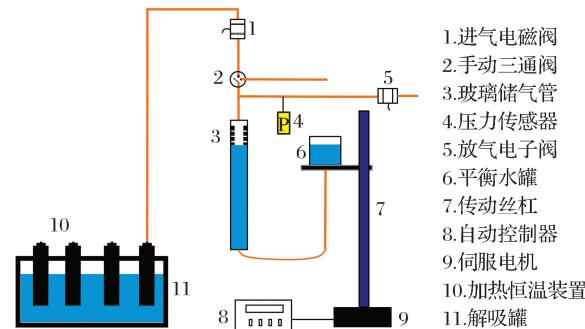


图1 页岩气现场解吸仪原理示意

Fig.1 Schematic diagram of desorption instrument in shale gas

利用页岩气现场解吸仪,对不同埋深的4个页岩岩心样品进行现场解吸,解吸过程分为2个阶段:一阶泥浆循环温度(45℃)条件下解吸,为了获取用于恢复损失气量数据;二阶110℃解吸,接近井底温度,模拟井下温度条件的解吸过程。现场解吸仪器每隔30s自动计量解吸气体积并记录下来,解吸结束后可以得到累积解吸气量变化曲线,并利用USBM法通过前1h的数据恢复损失气量,页岩含气量为解吸气量和损失气量之和(图2)。解吸过程中通过排气口、利用排水集气法每隔30min采集一个解吸气样品,用250mL盐水瓶密封保存后带回实验室后进行气体组分和烷烃气碳同位素测试,其余的解吸气通过自动计量体积后通过排气口自动排出。

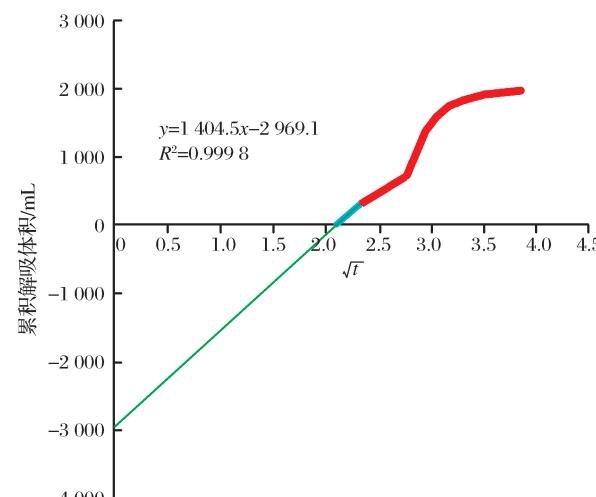


图2 损失气恢复

Fig.2 Lost gas recovery

2 结果与讨论

页岩气赋存形式多样,有游离态(页岩孔隙和裂隙)、吸附态(有机质表面、黏土矿物表面、孔隙表面)及溶解态(溶解于沥青质、干酪根、水、原油),但以游离态和吸附态为主。由于解吸过程是吸附作用的“逆过程”,在现场解吸过程中,不同赋存状态的页岩气会有不同的地球化学行为和特征,研究解吸气产率、解吸气的组分和同位素变化规律对认识页岩气的赋存机理有重要意义。

2.1 页岩解吸气产率特征

现场解吸过程中,一阶解吸(泥浆循环温度,45℃)时间约为3 h,之后升温至110℃直至解吸完成

(解吸气量小于2.5 cm³/h时停止解吸),整个解吸过程在13 h内完成,其中解吸气量为实际测定气量,损失气量是通过对一阶解吸前1 h的数据进行直线回归(USBM法)所得,总气量则为解吸气和损失气之和。龙马溪组不同埋深的4个样品的解吸气量、损失气量和总气量各不相同,总气量介于1.42~3.43 m³/t之间(表1)。从图3可以看出,在一阶解吸阶段(约前3 h),解吸气瞬时产率随解吸时间增加逐渐降低,当进入二阶解吸阶段(3 h以后),随着解吸温度的逐渐增加,解吸气瞬时产率快速增加,达到峰值后缓慢降低。对比4个样品的瞬时产率特征发现,总气量越大的样品,一阶解吸阶段解吸气瞬时产率越大,二阶解吸阶段瞬时产率峰值越高。

表1 页岩含气量数据
Table 1 Content data of shale gas

样品编号	层位	岩性	深度/m	解吸气/(m ³ /t)	损失气/(m ³ /t)	总气量/(m ³ /t)
样品1	S ₁ l	黑色页岩	2 287	0.57	0.85	1.42
样品2	S ₁ l	黑色页岩	2 315	0.70	1.25	1.95
样品3	S ₁ l	黑色页岩	2 284	0.85	1.77	2.62
样品4	S ₁ l	黑色页岩	2 346	0.96	2.47	3.43

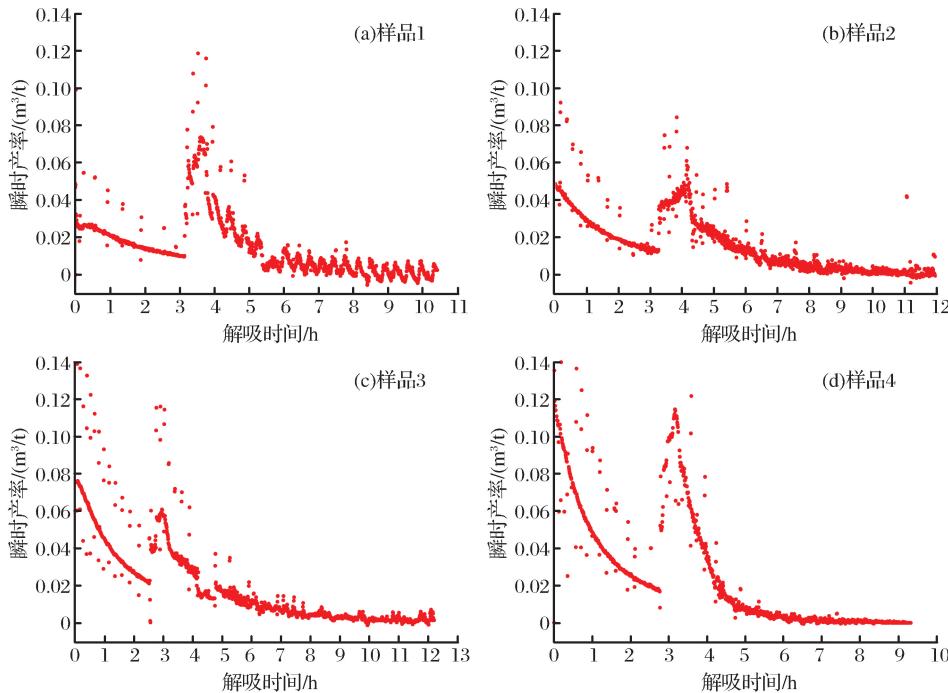


图3 页岩解吸气瞬时产率变化特征

Fig.3 Characteristics of the instantaneous rate of desorbed gas

2.2 页岩解吸气组分变化特征

解吸气分析结果显示,解吸气中以CH₄为主,含有少量C₂H₆及非烃气体CO₂和N₂,这与四川盆地正在生产的页岩气井口气组成相似,但一阶解

吸和二阶解吸阶段解吸气的组分呈现出不同的特征(图4,图5)。不同解吸阶段CH₄含量变化不大,但C₂H₆、CO₂、N₂变化很明显,在一阶解吸阶段,CH₄和N₂所占百分含量较大;而在二阶解吸阶段,C₂H₆

和 CO₂ 所占百分含量较大。

不同解吸阶段解吸气组成变化的根本原因,是页岩对 CH₄、C₂H₆、CO₂、N₂ 的吸附能力不同,而页岩的吸附能力主要受有机碳含量的影响,即有机碳含量越高,页岩吸附气体的能力就越强^[17]。已有实验证明,煤和页岩对气体的吸附方式有相似性^[10]。因此,可以借鉴前人研究煤对气体吸附能力方面的研究成果,来解释页岩解吸气组分变化的原因。前人研究表明,煤和页岩对气体的吸附属于物理吸附,这种吸附过程是一个放热过程,所以临界温度越高的气体,越容易被吸附;物理吸附作用力是范德华力,分子极性大的吸附质有利于吸附,实验研究也表

明,不同煤阶的煤对气体的吸附能力为 CO₂ > CH₄ > N₂^[18,19]。由于 C₂H₆ 的临界温度为 32.2°C, CO₂ 的临界温度为 31.26°C, 页岩对二者的吸附能力相近,所以,页岩对气体的吸附能力可以概括为: C₂H₆ ≈ CO₂ > CH₄ > N₂。

因此,可以从解吸气组分变化规律来分析页岩气的赋存状态,一阶解吸(前 3 h, 45°C)阶段页岩吸附能力弱的 N₂ 百分含量明显高于二阶解吸阶段,表明这一阶段解吸气以游离气为主,二阶解吸(110°C)阶段页岩吸附能力强的 C₂H₆ 和 CO₂ 百分含量明显高于一阶解吸阶段,表明此阶段解吸气中吸附气所占比例逐渐增高(图 4)。

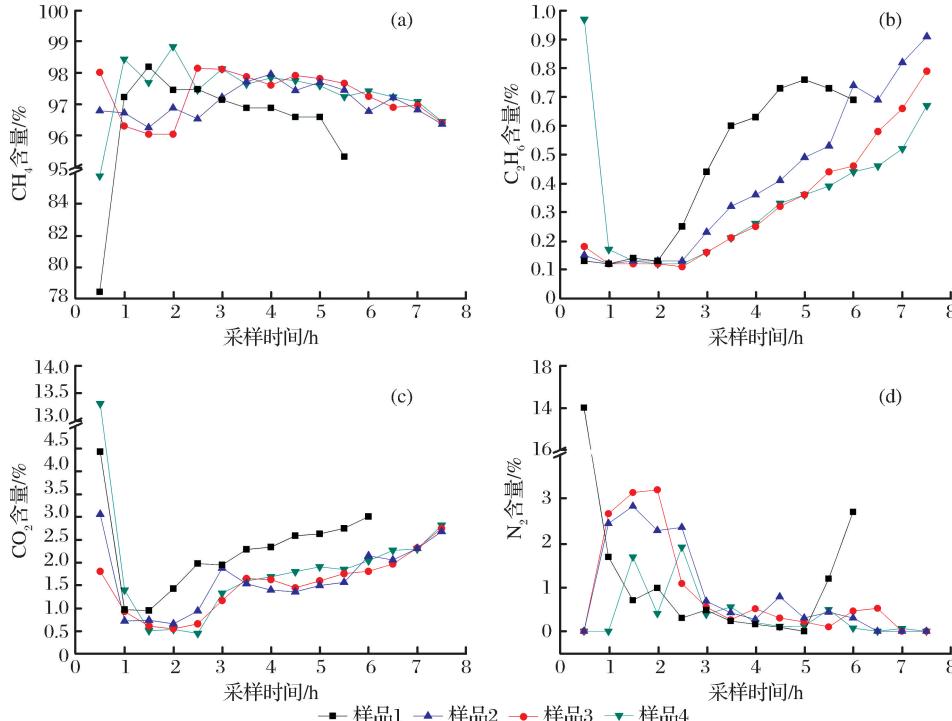


图 4 页岩解吸气组分变化特征

Fig.4 Characteristics of desorbed shale gas composition

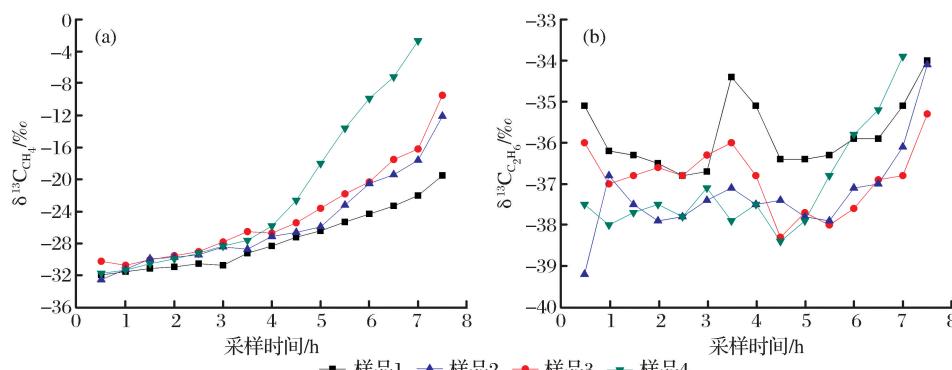


图 5 页岩解吸气同位素变化特征

Fig.5 Characteristics of isotopic composition in desorbed shale gas

2.3 页岩解吸气碳同位素变化特征

从图 5 可以看出,解吸气烷烃气碳同位素在解吸的各阶段呈现不同的变化特征,随解吸时间的推移, $\delta^{13}\text{C}_1$ 和 $\delta^{13}\text{C}_2$ 先变轻后变重, $\delta^{13}\text{C}_1$ 值介于 $-34.0\text{\textperthousand}$ ~ $-3.0\text{\textperthousand}$ 之间,变化幅度很大, $\delta^{13}\text{C}_2$ 值介于 $-39.3\text{\textperthousand}$ ~ $-33.9\text{\textperthousand}$ 之间,变化幅度较大。具体演化特征:一阶解吸(前 3h)阶段, CH_4 碳同位素组成较轻且有微弱的逐渐变重趋势;二阶解吸阶段, CH_4 碳同位素组成较重且变重趋势明显;在整个解吸阶段, C_2H_6 碳同位素变化不大,但在解吸末期有明显变重的趋势。

引起烷烃气碳同位素分馏的原因很多,一部分学者的研究^[20]认为同位素的分馏主要是由“质量传输效应”导致,尤其是在稳定状态下的扩散作用。而另一部分学者的研究^[21,22]认为非稳定状态下的气体运移会导致大幅度的同位素分馏。Xia 等^[23]的研究发现,实验条件下“质量传输效应”会导致较大的同位素分馏,但不能确定在地质条件下是否存在。

页岩的解吸过程是页岩气的脱附和在微孔介质中的扩散过程,理论上会发生一定的同位素分馏效应。对页岩解吸气碳同位素的研究,国内外学者近年来已有涉及,高岗等^[12]对准噶尔盆地达 9 井上三叠统泥页岩心含气量进行了测定,分析了页岩气的组成与碳同位素特征。结果表明解吸气以烃类气体为主, CO_2 、 N_2 等非烃气体含量较低。烃类气体碳同位素值较低, $\delta^{13}\text{C}_1$ 值分布在 $-43.8\text{\textperthousand}$ ~ $-44.3\text{\textperthousand}$ 之间, $\delta^{13}\text{C}_2$ 值分布在 $-31.4\text{\textperthousand}$ ~ $-32.7\text{\textperthousand}$ 之间,显示 $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2$ 的正序特征。韩辉等^[9]对川东北地区下寒武统页岩进行了现场解吸,采集了不同时段的解吸气样品并进行了组分和同位素分析,发现解吸气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值分布在 $-32.2\text{\textperthousand}$ ~ $-29.5\text{\textperthousand}$ 之间, $\delta^{13}\text{C}_2$ 值分布在 $-37.7\text{\textperthousand}$ ~ $-36.0\text{\textperthousand}$ 之间,所有样品均出现 $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2$ 的反序特征,并认为这可能是早期的干酪根裂解气和后期的液态烃裂解气混合所致;同时,随解吸时间增加,发现 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值有一定程度的增大,认为可能与解吸过程中的扩散作用有关。孟强等^[24]对鄂尔多斯盆地三叠系延长组长 7 页岩进行了解吸,发现页岩解吸气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值增大了 $9.2\text{\textperthousand}$ ($-50.1\text{\textperthousand}$ ~ $-40.9\text{\textperthousand}$), $\delta^{13}\text{C}_2$ 值增大了 $2.8\text{\textperthousand}$ ($-35.5\text{\textperthousand}$ ~ $-32.7\text{\textperthousand}$), $\delta^{13}\text{C}_3$ 值几乎不变。前人研究表明,页岩解吸气随解吸时间推移会逐渐变重,部分解吸气还出现烷烃气碳同位素反序特征并做了相应的解释,对认识页岩气成因和运移有重要意义^[25]。但前人这些实验采集的气体样品较少,很难再现整个解吸过程中的烷烃气碳同位素演化规律。

在页岩气“吸附—解吸—扩散”过程中,重烃气、 ^{13}C 的烷烃气具有优先吸附、滞后解吸的特点,导致以游离气形式赋存的页岩气具有较大的甲烷比例和较轻的同位素组成;扩散过程中具有 ^{12}C 的烷烃气分子更易于扩散,导致前期解吸出来的烷烃气应具有较轻的同位素组成^[26]。在一阶解吸阶段,解吸气中不易被吸附的甲烷和氮气含量较高且具有较轻的碳同位素组成,进一步证实其主要以游离气为主;而二阶解吸阶段容易被吸附的 C_2H_6 和 CO_2 所占比例较大且碳同位素较重,应以吸附气为主。

2.4 页岩解吸气同位素分馏机理

对比一阶解吸和二阶解吸解吸气产率相当的解吸气同位素组成,可以发现二阶解吸碳同位素明显重于一阶解吸(图 6)。所以导致解吸气烷烃气同位素分馏的主要因素不是解吸过程中的“扩散”作用,而是页岩气的“吸附—脱附”过程,吸附过程中具有 ^{13}C 的甲烷分子倾向于被吸附,而解吸过程中具有 ^{12}C 的甲烷分子更容易“游离”出来,2 个过程的叠加导致了明显的碳同位素分馏。其次,解吸过程中页岩气在微孔介质传输过程中的“质量分馏效应”也会引起一定的同位素分馏。

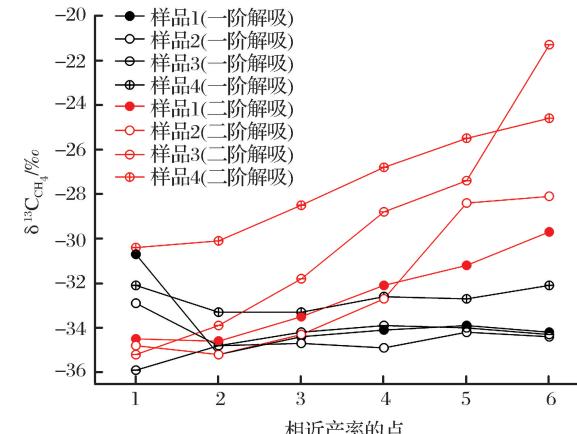


图 6 一阶和二阶解吸相近产率时的同位素对比

Fig.6 Isotope correlation of desorption gas in first stage and two stage

从图 7 中 C_2H_6 — CO_2 和 C_2H_6 — N_2 的关系可以看出, C_2H_6 含量大于 0.2% 时,其含量与 CO_2 含量正相关,与 N_2 含量负相关,这是由于页岩对 C_2H_6 吸附能力与 CO_2 相近,比 N_2 强很多,吸附气脱附过程的差异造成了解吸气组分含量的相关性不同; C_2H_6 含量小于 0.2% 时,其含量与 CO_2 含量、 N_2 含量均无明显相关性,表明不受脱附过程的影响。综上所述,当 C_2H_6 含量大于 0.2% 时,解吸气中吸附气的贡献较大;当 C_2H_6 含量小于 0.2% 时,解吸气以游离气

为主。从图4中可以看出, C_2H_6 含量小于0.2% 主要出现在一阶解吸阶段, 而 C_2H_6 含量大于0.2% 主

要出现在二阶解吸阶段, 进一步验证了“吸附—脱附”过程是引起碳同位素分馏的主要因素。

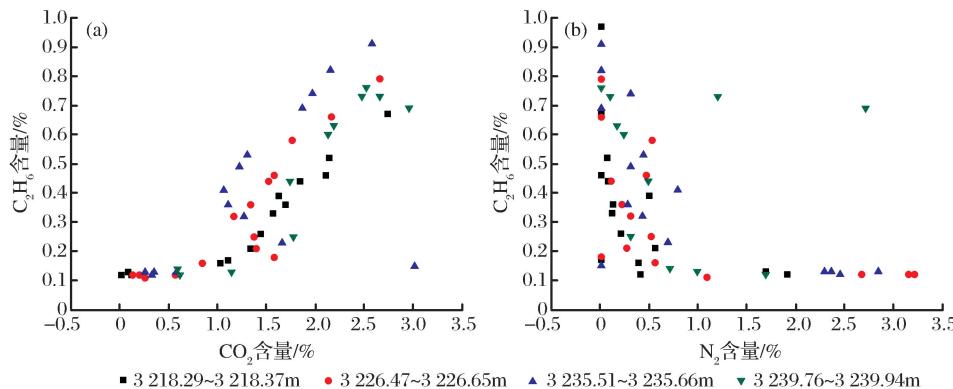


图7 页岩解吸气组分含量间的关系

Fig.7 Relationship between the components of desorption gas

3 结论

利用页岩气现场解吸仪对页岩岩心进行二阶解吸, 对不同解吸阶段的解吸气瞬时产率、组分和同位素组成进行分析, 初步得到以下认识:

(1) 页岩解吸气主要以烷烃气为主, 含有少量的 CO_2 、 N_2 , 一阶解吸阶段页岩吸附能力最弱的 CH_4 和 N_2 含量最高表明这一阶段解吸气以游离气为主, 二阶解吸(110℃)阶段页岩吸附能力最强的 C_2H_6 和 CO_2 含量较高, 表明此阶段解吸气中吸附气所占比例较大。

(2) 解吸气随解吸时间增加烷烃气碳同位素逐渐变重, 主要受“吸附—脱附”作用和扩散过程中的“质量分馏效应”控制; 整个解吸过程中解吸气烷烃气碳同位素均发生倒转且倒转程度随解吸时间增加逐渐变大, 主要受解吸过程中甲烷碳同位素逐渐变重影响。

参考文献(References)

- [1] Zhang Jinchuan, Jin Zhijun, Yuan Mingsheng. Mechanism and distribution of shale gas[J]. Natural Gas Industry, 2004, 24(7):15-18.[张金川, 金之钧, 袁明生. 页岩气成藏机理和分布[J]. 天然气工业, 2004, 24(7):15-18.]
- [2] Zhang Xuefen, Lu Xiancai, Zhang Linye, et al. Occurrences of shale gas and their petroleum geological significance[J]. Advances in Earth Science, 2010, 25(6):597-604.[张雪芬, 陆现彩, 张林晔, 等. 页岩气的赋存形式研究及其石油地质意义[J]. 地球科学进展, 2010, 25(6):597-604.]
- [3] Zhang Jinchuan, Nie Haikuan, Xu Bo, et al. Geological condition of shale gas accumulation in Sichuan Basin[J]. Natural Gas Industry, 2008, 28(2):151-156.[张金川, 聂海宽, 徐波, 等. 四川盆地页岩气成藏地质条件[J]. 天然气工业, 2008, 28(2):151-156.]
- [4] Wang Shixian, Chen Gengsheng, Dong Dazhong, et al. The reservoir forming condition and exploration prospects of shale
- gas in Lower Paleozoic, Sichuan Basin[J]. Natural Gas Industry, 2009, 29(5):51-58.[王世谦, 陈更生, 董大忠, 等. 四川盆地下古生界页岩气藏形成条件与勘探前景[J]. 天然气工业, 2009, 29(5):51-58.]
- [5] Wang Shejiao, Wang Lansheng, Huang Jinliang, et al. The reservoir forming condition of shale gas in Silurian, the Yangtze region[J]. Natural Gas Industry, 2009, 29(5):45-50.[王社教, 王兰生, 黄金亮, 等. 上扬子区志留系页岩气成藏条件[J]. 天然气工业, 2009, 29(5):45-50.]
- [6] Nie Haikuan, Tang Xuan, Bian Ruikang. Controlling factors for shale gas accumulation and prediction of potential development area in shale gas reservoir of south China[J]. Acta Petrolei Sinica, 2009, 30(4):484-491.[聂海宽, 唐玄, 边瑞康. 页岩气成藏控制因素及中国南方页岩气发育有利区预测[J]. 石油学报, 2009, 30(4):484-491.]
- [7] Chen Shangbin, Zhu Yanming, Wang Hongyan, et al. Research status and trends of shale gas in China[J]. Acta Petrolei Sinica, 2010, 31(4):689-695.[陈尚斌, 朱炎铭, 王红岩, 等. 中国页岩气研究现状与发展趋势[J]. 石油学报, 2010, 31(4):689-695.]
- [8] Zou Caineng, Dong Dazhong, Yang Hua, et al. The reservoir forming condition and exploration practice of shale gas[J]. Natural Gas Industry, 2011, 31(12):26-39.[邹才能, 董大忠, 杨桦, 等. 中国页岩气形成条件及勘探实践[J]. 天然气工业, 2011, 31(12):26-39.]
- [9] Han Hui, Li Dahua, Ma Yong, et al. The origin 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, 34(3):453-460.[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, 34(3):453-460.]
- [10] Li Xiangfang, Pu Yunchao, Sun Changyu, et al. Recognition of absorption/desorption theory in coalbed methane reservoir and shale gas reservoir[J]. Acta Petrolei Sinica, 2014, 35(6):1113-1130.[李相方, 蒲云超, 孙长宇, 等. 煤层气与页岩气吸附/解吸的理论再认识[J]. 石油学报, 2014, 35(6):1113-1130.]

- [11] Tang Yin, Zhang Jinchuan, Liu Zhujiang, et al. Use and improvement of the desorption method in shale gas content tests [J]. Natural Gas Industry, 2011, 31(10): 108-112. [唐颖, 张金川, 刘珠江, 等. 解吸法测量页岩含气量及其方法的改进 [J]. 天然气工业, 2011, 31(10): 108-112.]
- [12] Gao Gang, Liu Guangdi, Wang Xulong, et al. Characteristics of separated shale gas from the Upper Triassic of Junggar Basin [J]. Natural Gas Geoscience, 2013, 24(6): 1284-1289. [高岗, 柳广弟, 王绪龙, 等. 准噶尔盆地上三叠统泥页岩解吸气特征 [J]. 天然气地球科学, 2013, 24(6): 1284-1289.]
- [13] Wei Qiang, Yan Bo, Xiao Xianming. Research progress on the desorption methods of shale gas [J]. Natural Gas Geoscience, 2015, 26(9): 1657-1665. [魏强, 晏波, 肖贤明. 页岩气解吸方法研究进展 [J]. 天然气地球科学, 2015, 26(9): 1657-1665.]
- [14] Yu Lingjie, Fan Ming, Jiang Qigui, et al. Optimization of shale gas desorption method in field [J]. Petroleum Geology and Experiment, 2015, 37(3): 402-406. [俞凌杰, 范明, 蒋启贵, 等. 页岩气现场解吸方法优化 [J]. 石油实验地质, 2015, 37(3): 402-406.]
- [15] Kissell F N, Mcculloch C M, Elder C H. The Direct Method of Determining Methane Content of Coalbeds for Ventilation Design [M]. Washington: U.S. Bureau of Mines, 1973: 1-17.
- [16] Fan Ming, Yu Lingjie. The field measurement technology of shale gas content from Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC [J]. Petroleum Geology and Experiment, 2015, 37(4): 535-535. [范明, 俞凌杰. 中国石化无锡石油地质研究所实验地质技术之页岩气现场含气量测试技术 [J]. 石油实验地质, 2015, 37(4): 535-535.]
- [17] Hill R J, Jarvie D M, Zumberge J, et al. Oil and gas geochemistry and petroleum systems of the Fort Worth Basin [J]. AAPG Bulletin, 2007, 91(4): 445-473.
- [18] Cui Yongjun. Study characteristics and model of multicomponent gas absorbed in coal [J]. Coalfield Geology and Exploration, 2004, 32(supplement 1): 36-41. [崔永君. 煤吸附多组分气体的特征及模型研究 [J]. 煤田地质与勘探, 2004, 32(增刊 1): 36-41.]
- [19] Zhang Qinlin, Zhang Qun, Cui Yongjun, et al. Research on coal-methane adsorption characteristics and its application [J]. Natural Gas Geoscience, 2005, 25(1): 57-60. [张庆玲, 张群, 崔永君, 等. 煤对多组分气体吸附特征研究 [J]. 天然气工业, 2005, 25(1): 57-60.]
- [20] Fuex A N. Experimental evidence against an appreciable isotopic fractionation of methane during migration [J]. Physics & Chemistry of the Earth, 1980, 12(79): 725-732.
- [21] Gunter B D, Musgrave B C. New evidence on the origin of methane in hydrothermal gases [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1971, 35(1): 113-118.
- [22] Prinzhofe A, Éric Pernat. Isotopically light methane in natural gas: bacterial imprint or diffusive fractionation [J]. Chemical Geology, 1997, 142(3/4): 193-200.
- [23] 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.
- [24] Meng Qiang, Wang Xiaofeng, Wang Xiangzeng, 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. [孟强, 王晓锋, 王香增, 等. 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 [J]. 天然气地球科学, 2015, 26(2): 333-340.]
- [25] Chen Feiran, Jiang Chengfu, Shi Peng, 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. [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.]
- [26] Wang Xiangzeng, Fan Bojiang. The desorbing experiments of shale gas and its geological application [J]. Natural Gas Geoscience, 2016, 27(3): 532-538. [王香增, 范柏江. 页岩气解析实验及其地质应用 [J]. 天然气地球科学, 2016, 27(3): 532-538.]

The geochemical characteristics and significance of the desorption gas in organic-enriched shale

Han Yuan-hong^{1,2}, Fan Ming², Shen Bao-jian², Yu Ling-jie², Yang Zhen-heng², Qian Men-hui²

(1. College of Ocean, Zhejiang University, Zhoushan 316000, China;

2. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi 214151, China)

Abstract: Core samples of Longmaxi shale are desorbed (45°C and 110°C) using shale gas field instrument to measure the gas content, i.e., measuring the adsorption gas content and loss gas contents, and sampling gas samples and determining component and isotope at the same time. Analytical results show that the desorption gas is dominated by CH₄, with a small amount of C₂H₆, CO₂, N₂. The high content of CH₄ with weak adsorption capacity at the first stage shows desorption gas is mainly free gas, and the high content of C₂H₆ and CO₂ with higher adsorption capacity at the second stage shows desorption gas is mainly adsorption gas. The carbon isotope becomes heavier with the increase of desorption time, mainly affected by the mass fractionation and adsorption-desorption. The carbon isotope is reversed and the inversion degree gradually increases with the desorption time, which is mainly affected by the carbon isotope of methane.

Key words: Field desorption; Desorption gas; Isotope reversal; Longmaxi Formation