

页岩气碳同位素倒转成因及其意义

陈麦雨,徐守余,张江晖,王朝,吕召宁
(中国石油大学(华东)地球科学与技术学院,青岛 266580)

摘要:通过对多研究区的页岩气碳同位素倒转现象及成因进行总结,发现目前对页岩气碳同位素倒转成因的主流认识有扩散和吸附/解吸过程中的碳同位素分馏、初次裂解气和二次裂解气的混合以及页岩气与水 and 过渡金属发生反应。此外,高地温、溶解作用和构造活动也可能对碳同位素倒转有一定的贡献。碳同位素倒转在预测页岩气高产区及资源量、压裂效果以及页岩气藏的保存条件等方面有着重要的指示意义。但目前还存在一些争议,如扩散作用和吸附/解吸作用哪个占主导地位,初次裂解气和二次裂解气的混合在什么情况下才能导致碳同位素倒转,页岩气与水 and 过渡金属的反应中反应物和生成物还无法确定。这些争议的解决需要广大学者进一步的研究。

关键词:碳同位素;页岩气;同位素倒转;干酪根;地球化学特征

中图分类号:P736;P618.13

文献标识码:A

DOI:10.16028/j.1009-2722.2018.12003

页岩气是主要以吸附态和游离态赋存于富有机质和纳米级孔径的暗色泥页岩层系中的天然气^[1,2],具有典型的“自生自储”的特点^[3,4],是目前非常规天然气发展的热点领域。近几年,在部分气井产出的页岩气中发现碳同位素倒转现象,且该现象主要发生于中、高产井中,这引起了广大学者对其成因的探讨^[5-11]。烷烃气碳同位素值随碳数增加而增加($\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3$)称为碳同位素正常序列,与之相对的,不按以上规律出现的序列则称为碳同位素倒转,包括部分倒转($\delta^{13}C_1 > \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3$)和完全倒转($\delta^{13}C_1 > \delta^{13}C_2 > \delta^{13}C_3$)两种情况^[5,10,11]。甲烷和乙烷之间的同位素倒转往往是高成熟度、高产量页岩气的共同特征,因此研究其倒转成因对页岩气的勘探开发有重要意义^[5,8]。国内针对常规烷烃气碳同位素倒转成因研究成果很多,而针对页岩气的相关研究起步较晚(2013年),成果相对较少^[9,11]。受常

规烷烃气碳同位素倒转机制的启发,目前对页岩气碳同位素倒转的机理主要有3点认识^[11]。笔者在此基础上对国内外学者的碳同位素倒转成因观点进行调研时,发现不同学者的研究结论相差较大,甚至存在结论完全相反的情况。因此,本文归纳总结了几点页岩气碳同位素倒转的成因,并简要提出一些存在的争议和问题,以期能够为众多学者后续的研究提供参考和帮助。

1 页岩气地球化学特征

1.1 组分特征

页岩气成分可以分为烃类气体和非烃类气体,其中烃类气体包括甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷和异丁烷等,非烃类气体包括 CO_2 、 N_2 、 H_2S 、 H_2 和He等^[12]。其中,烃类气体以甲烷为主,含量高达52%~98%;乙烷和丙烷虽较为常见,但受演化程度的影响,含量多在10%以下,有的地区甚至低于1%;正丁烷和异丁烷含量很少,只在某些地区有发现^[6]。非烃类气体以 CO_2 和 N_2 较为常见,

收稿日期:2018-06-07

作者简介:陈麦雨(1995—),男,在读硕士,主要从事油气储层地质学和油藏描述研究工作。E-mail:786753589@qq.com

但含量多低于10%; H_2S 、 H_2 和He含量较少,只在个别地区有发现^[13]。随着成熟度的增加,页岩气中甲烷的含量与干燥系数(C_1/C_{1-5})逐渐升高,重烃气的含量逐渐降低,高成熟—过成熟的页岩气产生的气体一般为典型的干气,因此可根据页岩气的气体组分来指示其成熟度^[14]。

1.2 碳同位素特征

Dai等^[15]对中国、美国和加拿大多套页岩气的碳同位素进行分析,提出了“S”曲线(图1),研究认为,成熟页岩气的碳同位素特征位于AB线之上,即 $\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2$;高成熟页岩气的碳同位素位于AB线之下,即 $\delta^{13}C_1 > \delta^{13}C_2$ 。戴金星等^[13]在文献^[15]的研究基础上,发现随着成熟度的增加,页岩气的碳同位素会由同位素正常序列($\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3$)转换为部分倒转($\delta^{13}C_1 > \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3$),在过成熟的页岩气中则会出现碳同位素完全倒转($\delta^{13}C_1 > \delta^{13}C_2 > \delta^{13}C_3$)的现象,如中国四川盆地五峰组—龙马溪组的页岩气($2.0\% < Ro < 3.3\%$)^[16,17]、美国Arkoma盆地Fayetteville层位的页岩气($2.0\% < Ro < 3.0\%$)^[6]、加拿大西加拿大盆地Horn River层位的页岩气($2.2\% < Ro < 4.0\%$)^[5,18]等均出现了完全倒转现象。 $\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 > \delta^{13}C_3$ 尚未在文献中有所报道,可能不会发生在页岩气中^[19],故以 $\delta^{13}C_1$ 和 $\delta^{13}C_2$ 的相对大小为参照,可以区分碳同位素是否发生倒转。

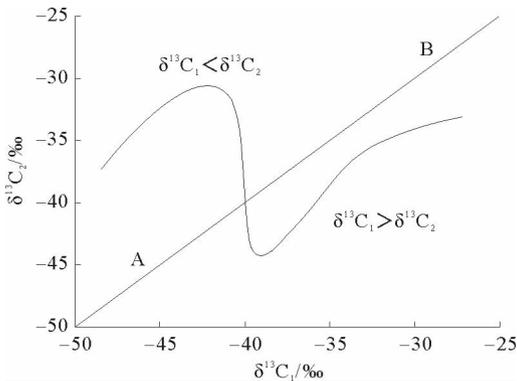


图1 基于中国、美国和加拿大的典型海相页岩气数据总结的 $\delta^{13}C_1$ 与 $\delta^{13}C_2$ 关系图
(据文献^[15]修改)

Fig. 1 The relation between $\delta^{13}C_1$ and $\delta^{13}C_2$ values from typical marine shale gas in China, America and Canada (modified from reference ^[15])

2 碳同位素倒转成因分析

2.1 扩散和吸附/解吸过程中的碳同位素分馏

扩散作用引起的碳同位素分馏与气体分子的扩散系数有关,在扩散过程中, ^{12}C 要比 ^{13}C 优先扩散^[13,20],且碳同位素的分馏率随碳数的增加而降低^[21],导致甲烷→乙烷→丙烷的碳同位素变重程度依次降低,从而可能出现碳同位素倒转。对扩散现象而言,系统内各点的浓度几乎不随时间变化称为稳定状态,反之则称为非稳定状态。在稳定状态下,扩散作用引起的同位素分馏非常有限,只有在非稳定状态下才会引起较大的同位素分馏^[22-24]。

吸附/解吸过程中,由于越重的气体所受到的吸附力越大,乙烷、丙烷等重烃气会出现先吸附后解吸的现象^[24],因此会使解吸出的乙烷、丙烷的碳同位素值变轻更明显,导致同位素倒转。秦华等^[9]以焦石坝地区龙马溪组的页岩解吸气为例,认为在解吸过程中,甲烷处于其解吸的较晚阶段,而乙烷仍处于其解吸的早期阶段,因此会观察到甲烷的碳同位素分异相比于乙烷更加“敏感”。

扩散作用和吸附/解吸作用对页岩气碳同位素组成的影响一直存在较大争议。Xia等^[24]认为吸附/解吸作用通过两种方式造成同位素的分馏:①通过对吸附相和游离相的页岩气进行同位素分配;②通过吸附/解吸作用对“质量运输”(mass transport,即扩散作用)的影响。研究认为,吸附/解吸作用相对于气体流动和压力变化是一个非常快速的过程,在开放系统不可能存在瑞利分馏,因此吸附相和游离相之间的同位素分配引起的分馏非常有限^[24]。吸附作用的存在只是延缓同位素的分馏,强吸附能力只会导致早期产生的页岩气的同位素偏低,扩散作用才是同位素的倒转的主要原因^[24]。而秦华等^[9]则认为由于页岩气中不同组分所处的解吸阶段不同,导致同位素出现倒转,因此吸附作用才是同位素倒转的主要原因。

2.2 初次裂解气和二次裂解气的混合

在高成熟—过成熟阶段中,页岩气的来源有

干酪根、滞留油和伴生气等的裂解^[5,25]。干酪根初次裂解气的产物以甲烷为主,并且由于干酪根的碳同位素要比滞留油和伴生气都重,因此生成的甲烷碳同位素变重,对乙烷和丙烷的同位素值影响较小。而滞留油和伴生气相对于干酪根¹³C含量更低,生成的页岩气同位素值变轻,因此二次裂解气会对乙烷和丙烷的碳同位素造成较大影响,导致乙烷和丙烷碳同位素值变低^[11]。Xia等^[14]基于美国Fort Worth盆地、美国Appalachian盆地和中国鄂尔多斯盆地的页岩气碳同位素特征总结了一个模型(图2),在低成熟度阶段,几乎只有初次裂解气的情况下,碳同位素呈现正序特征(区域I);随着成熟度的增大,二次裂解气开始生成, $\delta^{13}C_2$ 开始大幅度降低(区域II);随着成熟度的进一步加大,页岩气中开始出现同位素倒转现象(区域III);当处于更高的成熟度阶段时,二次裂解气的贡献急剧降低,页岩气的同位素组成又恢复到正序特征(区域IV)。Hao等^[19]结合前人的研究数据,也提出一个概念模型(图3),当成熟度小于 R_1 (区域I)时,页岩中的气体主要来自干酪根的裂解;成熟度介于 R_1 — R_2 之间(区域II)时,页岩中的气体来自干酪根和滞留油的裂解,随着成熟度的增加,产自滞留油的乙烷和丙烷含量越来越多,导致 $\delta^{13}C_2$ 和 $\delta^{13}C_3$ 降低;当成熟度大于 R_2 之后,由于湿气的裂解,会依次出现 $\delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_3$ 、 $\delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3 < \delta^{13}C_1$ (部分倒转,分别为区域III、IV)和 $\delta^{13}C_3 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_1$ (完全倒转,区域V)。

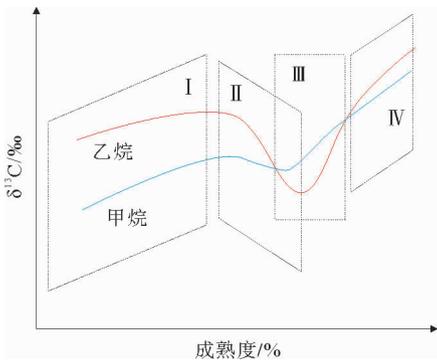


图2 甲烷和乙烷碳同位素值随成熟度变化模式图(据文献[14])

Fig. 2 Carbon isotopic changes of methane and ethane versus maturity (from reference [14])

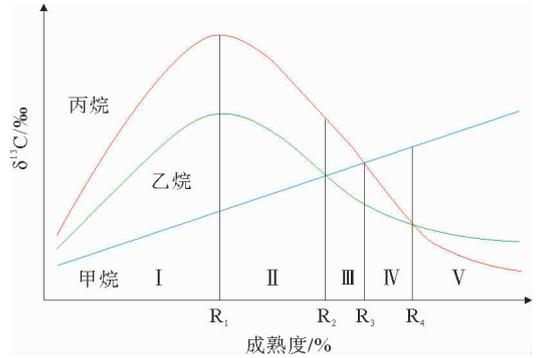


图3 甲烷、乙烷和丙烷碳同位素值随成熟度变化模式图(据文献[19]修改)

Fig. 3 Carbon isotopic changes of methane, ethane and propane versus maturity (modified from reference [19])

2.3 页岩气与水 and 过渡金属发生反应

Burruss等^[26]对Appalachian盆地的页岩气同位素进行研究,发现乙烷或丙烷在250~300℃环境中,会与水和过渡金属发生反应生成甲烷,碳同位素值重的乙烷或丙烷被大量消耗,使得页岩气具有较高的 $\delta^{13}C_1$ 值。吴伟等^[27]分析四川盆地、Fort Worth盆地和Appalachian盆地页岩气中的乙烷碳同位素演化规律发现,在瑞利分馏阶段,乙烷碳同位素分馏速率大于丙烷,可能会出现 $\delta^{13}C_2 > \delta^{13}C_3$ 。Zumberge等^[6]对Fort Worth盆地和Arkoma盆地的研究认为,来自Ouachita逆冲带前缘的热液会促进Barnett页岩和Fayetteville页岩的热成熟,并提供足够的水与 CH_4 反应,生成 H_2 和同位素较轻的 CO_2 ,若有足量的催化剂存在, H_2 和 CO_2 会进一步反应生成同位素较轻的乙烷和丙烷。但Hao等^[19]对Zumberge等^[6]的研究结论提出质疑,认为不合理的原因有:①甲烷是最稳定的烃类化合物,水更容易与重烃分子发生反应,因此乙烷更有可能是反应物,而甲烷是生成物,这与Burruss等^[26]的研究结果一致;②通过对Barnett页岩气进行研究,发现 $\delta^{13}C_1$ 随着 $C_1/(C_2+C_3)$ 值(该值在一定程度上可指示成熟度)的增加而增加,但 $\delta^{13}C_2$ 随着 $C_1/(C_2+C_3)$ 值的增加先增加后减小;若Zumberge等^[6]的研究结论成立,则 $\delta^{13}C_2$ 会随着 $\delta^{13}C_1$ 、 $C_1/(C_2+C_3)$ 的增加而增加,这与观察到的事实相违背。

2.4 高地温

Vinogradov等^[28]研究发现,当地温 >100 ℃

时,出现 $\delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$, 当地温 $> 150\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 出现 $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2$, 当地温 $> 200\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 出现 $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$ 。但魏祥峰等^[8]研究认为, 碳同位素受地温影响发生倒转的温度并不是绝对的, 焦石坝地区页岩气在地温分别大于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 均没有出现 $\delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$ 和 $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2$ 。高地温环境可能会引起初次裂解气和二次裂解气的混合^[8,13], 或页岩气与水 and 过渡金属发生反应^[17], 从而导致页岩气的碳同位素发生倒转。

2.5 溶解作用造成的同位素分馏

Qin 等^[29]通过对煤层的碳同位素特征研究发现, $^{13}\text{CH}_4$ 在水中的溶解度比 $^{12}\text{CH}_4$ 更高, 以溶解态赋存的页岩气具有更高的碳同位素值。孟强等^[30]研究认为, 水的溶解作用与页岩的吸附作用相似, 早期解析出的气体以 $^{12}\text{CH}_4$ 为主, $\delta^{13}\text{C}_1$ 较低, 随着解析过程的进行, 碳同位素值会越来越重。但由于页岩的孔渗条件较差, 水含量一般较少, 水中溶解的页岩气含量更少, 因此不会直接导致页岩气碳同位素的倒转, 但不排除对同位素倒转有小部分贡献的可能^[30]。由于碳同位素倒转一般出现在高成熟—过成熟地区, 页岩中残留的液态烃很少, 因此, 液态烃的溶解作用对页岩气的碳同位素分馏影响不大。

2.6 构造活动

高成熟、富有机质页岩在热演化过程中必须经历深埋、高温和压力作用, 目前适合于工业生产的高成熟页岩通常经历了强烈的抬升和剥蚀作用^[19]。Tilley 等^[5]利用地震和倾角数据对西加拿大盆地研究时发现页岩气同位素反转与逆冲褶皱有关, 在 Narraway 地区, 碳同位素反转的大小 ($\delta^{13}\text{C}_1 - \delta^{13}\text{C}_2$) 与构造结构的复杂程度有关, Minnow 东区同位素倒转而其西区同位素不倒转可能是东区早期页岩气流失的结果。裂缝性页岩中的同位素倒转现象不仅与高温、封闭体系有关, 还和油气裂解后发生的构造变动、既能排气又起遮挡作用的页岩的变形有关^[5]。吴伟等^[27]将乙烷碳同位素演化过程划分为 3 个阶段, 即初次生气阶段、湿气裂解阶段和瑞利分馏阶段, 认为在瑞利分馏阶段甲烷次生改造作用较强, 造成 $\delta^{13}\text{C}_1$ 偏高。构造活动可能会对页岩气的碳同位素组成造

成一定的影响, 主要是破坏页岩气的保存条件, 导致部分气体散失, 引起同位素的分馏^[8]。

综上所述, 扩散和吸附/解吸过程中的碳同位素分馏、初次裂解气和二次裂解气的混合、页岩气与水 and 过渡金属发生反应、高地温、溶解作用造成的同位素分馏、构造活动等这些因素都存在导致页岩气碳同位素倒转的可能性, 并且同位素的倒转可能并不只是一种因素的作用, 而是多种因素混合作用的结果。

3 碳同位素倒转的指示意义

碳同位素参数在判别天然气成因类型和指示热演化程度等方面目前已得到广泛应用^[1,16], 碳同位素倒转在页岩气的勘探开发中也具有重要的指示意义。初次裂解气和二次裂解气混合等需要较高的地温, 故碳同位素倒转总是发生在较高的成熟度范围。在这些高度成熟的页岩环境中, 较大分子裂解生成较小分子, 小分子浓度增加, 在封闭的地层系统中易形成高压, 页岩既是烃源岩又是储集层, 所以储层压力较高, 在压裂开采中, 较脆性的页岩易于产生微裂缝, 气井就能稳定增产。笔者根据前人数据发现页岩气压力系数与 $\delta^{13}\text{C}_1 - \delta^{13}\text{C}_2$ 、初始产量与压力系数的相关性较好(图 4), 据此可以利用反转的大小预测页岩气高产区。Tilley 等^[18]研究认为倒转阶段(相当于图 3 区域 II—IV)的页岩气产率最高, 之后产率开始下降, 故可以利用碳同位素序列预测高产率区, 进而利用反转的大小预测封闭页岩体系中的潜在产气量^[5]。碳同位素倒转似乎是高成熟、高含气量、高产气率富有机质页岩的共同特征^[19], 需要注意的是, 一些发生倒转的井由于不具备其他优良的地质条件会表现为低产井, 但没有倒转的井永远不会是最好的生产井^[5]。Burruss 等^[26]发现在更高的地温环境中, 随着乙烷浓度的降低, $\delta^{13}\text{C}_2$ 却略有变重, 且氢同位素也发生倒转(即 $\delta^2\text{H}_{\text{CH}_4} > \delta^2\text{H}_{\text{C}_2\text{H}_6}$), 认为必定有其他化学反应发生。在这种情况下, 乙烷和丙烷之间的同位素倒转说明所有高碳分子已经耗尽。在一些深埋沉积盆地中, 瑞利分馏会使所有烃气的碳同位素值变重, 烃气被流体—岩石反应破坏, 所以深层不可能出现具有经济价值的气藏^[26]。

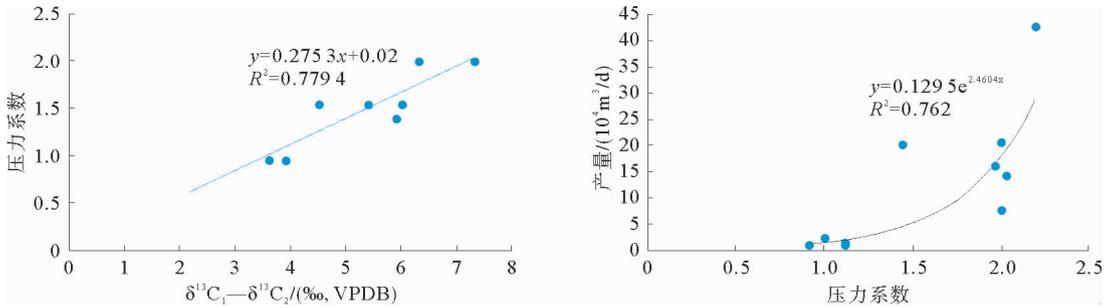


图4 四川盆地威远、长宁、涪陵区块龙马溪组页岩气压力系数与甲烷和乙烷碳同位素值反转大小、初始产气量关系图(数据来自文献[31])

Fig. 4 Relationship of pressure coefficient vs magnitudes of isotope reversal and initial gas production of Longmaxi Formation shale gas in Weiyuan, Changning and Fuling Blocks, Sichuan Basin (data from reference [31])

吸附/解吸作用既是页岩气有别于常规天然气的一大特征,也是控制页岩气赋存和开发的关键因素。国外利用甲烷碳同位素来预测页岩气井的压裂效果,压裂技术可以提高页岩的孔渗性,增加页岩气的排出效率,压裂之后,一部分气体排出去,甲烷碳同位素值会变小,并且变小程度越大,压裂效果越好^[30]。

由于页岩气中碳同位素倒转的发生通常需要一个相对封闭的环境,因此,碳同位素倒转程度可以指示页岩气藏的保存条件。然而,不能单纯地只借助碳同位素倒转就来评价页岩气藏潜在资源量及保存条件的好坏,还需更为细致的同位素研究,并综合考虑各种地质因素的作用,结合其他分析手段,以提供更多信息来解释沉积盆地中页岩气形成与演化的复杂过程及资源潜力。

4 存在的争议与问题

通过对页岩气碳同位素倒转的成因进行总结和分析可以发现,目前的主流成因有扩散和吸附/解吸过程中的碳同位素分馏、初次裂解气和二次裂解气的混合、页岩气与水和过渡金属发生反应。由于多数研究层一旦达到高地温环境($> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$),可能引起前述后两种主流成因对碳同位素倒转的影响,因此高地温无法作为重要成因。由于呈溶解态的页岩气含量很小,所以,溶解作用对碳同位素倒转的影响也不作为重要成因。

存在的争议与问题主要包括以下几点:

(1)当扩散作用与吸附/解吸作用共存时,有

学者认为扩散作用起主要作用,如文献[24],但也有学者认为吸附/解吸作用起主要作用,如文献[9]。目前还很难确定这两者之间谁占主导作用。

(2)文献[14]和文献[19]均提出概念模型(图2,3),认为初次裂解气和二次裂解气的混合可以导致页岩气碳同位素的倒转,但屈振亚等^[32]通过干酪根的热模拟实验,研究发现单纯的热成因气并不会引起碳同位素的倒转。该实验与实际地质条件还存在一定的区别,并不能完全替代实际情况,因此在地质条件下,是否存在某些条件/物质,使得初次裂解气和二次裂解气混合引起碳同位素倒转,这还有待更加细致的研究。

(3)页岩气与水和过渡金属的反应在反应物和生成物上也存在很大争议。文献[19]和文献[26]认为乙烷和丙烷为反应物,甲烷为生成物,而文献[6]认为甲烷为反应物,乙烷为生成物。这些反应在什么样的条件下才可以进行,实际地质环境中能不能达到这些条件,都还需要进一步商榷。

5 结论

(1)页岩气的碳同位素倒转可以分为部分倒转($\delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_3$, $\delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_1$)和完全倒转($\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$)。 $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$ 可能不会发生在页岩气中。

(2)目前,页岩气碳同位素倒转的主流成因有:扩散和吸附/解吸过程中的碳同位素分馏引起的倒转、初次裂解气和二次裂解气的混合引起的碳同位素倒转、页岩气与水和过渡金属发生反应

引起的碳同位素倒转。高地温、溶解作用和构造活动也可能会对页岩气的碳同位素倒转有一定的贡献。碳同位素倒转很可能是多种因素混合作用的结果。

(3)页岩气碳同位素倒转在预测页岩气高产区、资源量、压裂效果以及页岩气藏的保存条件等方面有着重要的指示意义。

(4)页岩气碳同位素倒转的3个主流成因均存在一些争议及亟需解决的问题,扩散作用和吸附/解吸作用,哪个占主导地位,如何判断?初次裂解气和二次裂解气的混合在什么情况下才能导致碳同位素倒转?页岩气与水和过渡金属的反应中,反应物和生成物分别是什么,反应条件是什么,地质环境下能不能满足这些条件?这些需要广大学者更进一步的研究。

参考文献:

- [1] 蒋有录,查明.石油天然气地质与勘探[M].北京:石油工业出版社,2016:73-76,229.
- [2] 邹才能,董大忠,王社教,等.中国页岩气形成机理、地质特征及资源潜力[J].石油勘探与开发,2010,37(6):641-653.
- [3] 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.
- [4] Curtis J B. Fractured shale-gas systems [J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(11): 1921-1938.
- [5] Tilley B, McLellan S, Hiebert S, et al. Gas isotope reversals in fractured gas reservoirs of the western Canadian Foothills: mature shale gases in disguise [J]. AAPG Bulletin, 2011, 95(8): 1399-1422.
- [6] Zumberge J, Ferworn K, Brown S. Isotopic reversal ('rollover') in shale gases produced from the Mississippian Barnett and Fayetteville formations [J]. Marine and Petroleum Geology, 2012, 31(1): 43-52.
- [7] Slatt R M, Rodriguez N D. Comparative sequence stratigraphy and organic geochemistry of gas shale: commonality or coincidence? [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2012, 8(8): 68-84.
- [8] 魏祥峰,郭彤楼,刘若冰.涪陵页岩气田焦石坝地区页岩气地球化学特征及成因[J].天然气地球科学,2016,27(3): 539-548.
- [9] 秦华,范小军,刘明,等.焦石坝地区龙马溪组页岩解气地球化学特征及地质意义[J].石油学报,2016,37(7): 846-854.
- [10] 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):453-459.
- [11] 盖海峰,肖贤明.页岩气碳同位素倒转:机理与应用[J].煤炭学报,2013,38(5):827-833.
- [12] 王香增.陆相页岩气[M].北京:石油工业出版社,2014:2-33.
- [13] 戴金星,倪云燕,黄士鹏,等.次生型负碳同位素系列成因[J].天然气地球科学,2016,27(1):1-7.
- [14] Xia X Y, James C, Braun R, et al. Isotopic reversals with respect to maturity trends to mixing of primary and secondary products in source rocks [J]. Chemical Geology, 2013, 339(2): 205-212.
- [15] Dai J X, Zou C N, Liao S M, et al. Geochemistry of the extremely high thermal maturity Longmaxi shale gas, southern Sichuan Basin [J]. Organic Geochemistry, 2014, 74: 3-12.
- [16] 戴金星,倪云燕,黄士鹏,等.煤成气研究对中国天然气工业发展的重要意义[J].天然气地球科学,2014,25(1):1-22.
- [17] 冯子齐,刘丹,黄士鹏,等.四川盆地长宁地区志留系页岩气碳同位素组成[J].石油勘探与开发,2016,43(5): 705-713.
- [18] Tilley B, Muchlenbachs K. Isotope reversals and universal stages and trends to gas maturation in sealed, self-contained petroleum system [J]. Chemical Geology, 2013, 339(339): 194-204.
- [19] Hao F, Zou H Y. Cause of shale gas geochemical anomalies and mechanisms for gas enrichment and depletion high-maturity shales [J]. Marine and Petroleum Geology, 2013, 44(3): 1-12.
- [20] 林会喜,程付启,金强,等.天然气成分、同位素分馏机理及实例分析[J].天然气地球科学,2011,22(2):195-200.
- [21] 戴金星.天然气中烷烃碳同位素研究的意义[J].天然气工业,2011,31(12):1-6.
- [22] 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. DOI:10.1016/S0016-7037(01)00601-9
- [23] Schloemer S, Krooss B M. 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.
- [24] 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.
- [25] Hao F, Li S T, Sun Y C, et al. Characteristics and origin of the gas and condensate in the Yinggehai Basin, offshore South China Sea: evidence for effects of overpressure on petroleum generation and migration [J]. Organic Geo-

- chemistry, 1996, 24(3): 363-375.
- [26] Burruss R C, Laughrey C D. Carbon and hydrogen isotopic reversals in deep basin gas: evidence for limits to the stability of hydrocarbons [J]. *Organic Geochemistry*, 2010, 41(2): 1285-1296.
- [27] 吴伟, 罗超, 张鉴, 等. 油型气乙烷碳同位素演化规律与成因[J]. *石油学报*, 2016, 37(12): 1463-1471.
- [28] Vinogradov A P, Galimov E M. Isotopism of carbon and the problem of oil origin[J]. *Geochemistry*, 1970, 3: 275-296.
- [29] Qin S, Tang X, Song Y, et al. Distribution and fractionation mechanism of stable carbon isotope of coalbed methane[J]. *Science in China: Series D*, 2006, 49(12): 1252-1258.
- [30] 孟强, 王晓峰, 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.
- [31] 刘颉. 高-过成熟页岩中天然气地球化学成因模式与应用[D]. 北京: 中国地质大学, 2017.
- [32] 屈振亚, 孙佳楠, 史健婷, 等. 页岩气稳定碳同位素特征研究[J]. *天然气地球科学*, 2015, 26(7): 1376-1384.

CARBON ISOTOPE REVERSAL IN SHALE GAS: ORIGIN AND IMPLICATIONS

CHEN Maiyu, XU Shouyu, ZHANG Jianghui, WANG Zhao, LV Zhaoning

(School of Geosciences, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

Abstract: Carbon isotopic reversal is a phenomenon often observed in the shale gas in some areas. Studies suggest that the reversal may come from various reasons, such as carbon isotope fractionation by diffusion and adsorption/desorption processes, mixing of primary cracking gas and secondary cracking gas and the reaction of shale gas with water and transition metals. In addition, high temperature, dissolution and tectonic activities may also contribute to some extent to carbon isotope reversal in shale gas. Carbon isotope reversal in shale gas is a significant indicator to prediction of shale gas yield zone and resource potential assessment, as well as fracturing effect and preservation conditions of shale gas reservoirs. However, there are still controversies. The dominant role of diffusion and adsorption/desorption remains uncertain; it is arguable that under what circumstances a mixture of primary cracking gas and secondary cracking gas may lead to carbon isotope reversal; and the reactants and products need to be identified in the reaction of shale gas with water and transition metals. Further studies are needed to settle these disputes.

Key words: carbon isotope; shale gas; isotope reversal; Kerogen; geochemical characteristics