

# 页岩气解吸过程中气体组分和同位素的变化特征及其地质意义——以鄂西地区二叠系大隆组为例

高钧健<sup>1</sup>, 黄俨然<sup>1</sup>, 张小涛<sup>2</sup>, 沈斌<sup>2</sup>, 李世臻<sup>3</sup>, 段轲<sup>4</sup>, 徐学敏<sup>2</sup>, 杨佳佳<sup>2</sup>, 王广<sup>2</sup>, 杨鹏宇<sup>1</sup>

(1. 湖南科技大学地球科学与空间信息工程学院, 湖南湘潭 411201; 2. 中国地质调查局国家地质实验测试中心, 北京 100037; 3. 中国地质调查局油气资源调查中心, 北京 100083; 4. 湖北地质调查院, 湖北武汉 430034)

**[摘要]** 近年来, 鄂西地区上二叠统大隆组页岩气有重大发现, 为深入探讨该地区大隆组页岩对不同组分气体的吸附能力、页岩气成因以及大隆组含气潜力, 在鄂西页岩气解吸现场采用排水集气法收集解吸气, 并将收集的气体进行组分与碳氢同位素分析。研究发现: 解吸过程中甲烷组分占比随着解吸时间的增加先下降, 当解吸温度达到85℃之后呈上升趋势, 乙烷、丙烷、二氧化碳的变化规律与甲烷正好相反; 甲烷的碳同位素值均显著增加, 甲烷碳同位素值由-38.64‰~-30.94‰增长到-22.46‰~-4.56‰, 增幅达13.70‰~26.38‰, 乙烷增幅较小, 但仍从-46.39‰~-36.83‰提升至-36.94‰~-28.24‰, 碳同位素呈现倒转现象; 甲烷的氢同位素由-151.11‰~-144.81‰增长到-138.82‰~-126.70‰。可以发现大隆组页岩对各组分的吸附能力大小为 $H_2 > CO_2 > C_3H_8 > C_2H_6 > CH_4 > He$ , 研究区页岩气为高成熟页岩气, 由于酪根初次裂解气与原油二次裂解气混合而成, 且以酪根裂解气为主, 并且解吸过程中甲烷的氢同位素与页岩气呈正相关关系, 二者相关度较高, 可作为识别“甜点层”的重点依据。

**[关键词]** 页岩气 解吸过程 吸附能力 碳同位素分馏 甲烷氢同位素 大隆组 鄂西地区

**[中图分类号]** P597.2 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 0495-5331(2025)03-0624-12

Gao Junjian, Huang Yanran, Zhang Xiaotao, Shen Bin, Li Shizhen, Duan Ke, Xu Xuemin, Yang Jiajia, Wang Guang, Yang Pengyu. Variation characteristics of gas components and isotopes during shale gas desorption and their geological significance: A case study of the Permian Dalong Formation in western Hubei Province[J]. *Geology and Exploration*, 2025,61(3): 0624-0635.

## 0 引言

页岩气作为一种新型的非常规天然气资源,其储量丰富,具有巨大的开发潜力,并吸引了全球范围的广泛关注和研究(姜生玲等, 2021; 王静等, 2021; 徐银波等, 2022)。二叠系大隆组是目前我国南方探查页岩气资源的重要层位(翟常博等, 2021; 陈更生等, 2024),鄂西地区的大隆组富有机质黑色页岩TOC平均含量高达6.03%, $R_o$ 平均值为2.29%,具有良好的生烃潜力(陈鸿鹏, 2020)。研究

地层富含有机质孔隙和微裂缝,具有较好的储集能力,展现出巨大的页岩气勘探前景。页岩气的总含气量与解吸气的干燥程度、TOC以及碳氢同位素等参数之间往往存在着紧密的联系。一般来说,页岩气的在解吸过程中干燥程度会逐渐降低,并伴有碳氢同位素的分馏现象(Li et al., 2021),这些特性对于理解页岩气的富集机理、预测目标层位的总含气量,以及寻找甜点层具有重要的指示意义。

对页岩气解吸过程的研究发现,准噶尔盆地上三叠统页岩解吸气 $\delta^{13}C_1$ 值的变化可以判断出其解

**[收稿日期]** 2024-09-14; **[改回日期]** 2025-03-10; **[责任编辑]** 郝情情。

**[基金项目]** 湖南省自然科学基金(编号:2023JJ30231)和中国地质调查局地质调查项目(编号:DD20250200604)联合资助。

**[第一作者]** 高钧健(1997年-),男,2019年毕业于安徽建筑大学,地质工程专业,获学士学位,研究方向为油气地质与勘探。E-mail: gaojunjiana@163.com。

**[通讯作者]** 黄俨然(1983年-),男,2012年毕业于中国石油大学(北京),地质学专业,获博士学位,副教授,现主要从事非常规油气勘探及评价方面的研究工作。E-mail: hyanran2006@hust.edu.cn。

吸气是典型的腐泥型气(高岗等, 2013);根据宜昌地区下寒武统解吸气甲、乙烷的碳同位素变化特征,判断下寒武统水井沱组页岩气的类型以及页岩气形成条件,并根据同位素分馏情况识别页岩气富集的“甜点层”(罗胜元等, 2019)。四川盆地五峰-龙马溪组发现超压页岩气区块中 $\delta^{13}C_1$ 值低的层位含气性较好(Tilley et al., 2011; 青加伟等, 2019);谢通等(2022)经过调查发现,鄂西恩地1井大隆组泥页岩含气性良好;翟常博等(2021)发现鄂西地区大隆组与孤峰组页岩有机质含量均大于2%,并且页岩中脆性矿物含量高,大隆组页岩有着良好的生气储气能力。在鄂西大隆组页岩物性与地球化学特性等方面的研究很多,但对于鄂西页岩气勘探过程中的页岩解吸气的研究较少。本文以鄂西地区二叠系大隆组为例,研究该区页岩解吸气的组分、碳氢同位素特征,探寻解吸气组分和碳氢同位素变化规律与页岩气含量及页岩地球化学特征的关系,分析其页岩气资源潜力,以期对鄂西大隆组页岩气富集的“甜点层”勘探提供科学依据。

### 1 地质概况

研究井位于湖北省恩施市,构造上位于扬子板块西缘的鄂西地区,中扬子板块在峨眉山玄武岩喷发、康滇古陆和中扬子区域隆起的背景下,以板内裂谷作用和升降作用为主,发育了大规模的同沉积断裂,形成了一系列裂谷性深水盆地,最终形成了台地和盆地相间,台中有盆、盆中有台的古地理格局。研究区位于台地边缘裂陷盆地内,由西北向东南分为五个构造单元:利川、花果坪、桑植-石门三个复向斜以及中央和宜都-鹤峰两个复背斜(李海等, 2014),如图1所示。本文研究的鄂建页2井(EJY2)和宣页1井(XY1)两口井主要位于四川盆地东缘花果坪复向斜内,花果坪复向斜的轴面呈现明显的倾斜特征,倾斜方向为北西向。其地层序列较为完整,下三叠统嘉陵江组主要出露于向斜核部,而背斜核部则以二叠系为主。两口井相距约90 km, EJY2井大隆组以黑色钙质页岩为主,埋深2300 m左右,厚约50 m; XY1井以黑色碳质页岩为主,埋深1500 m左右,厚约33 m。

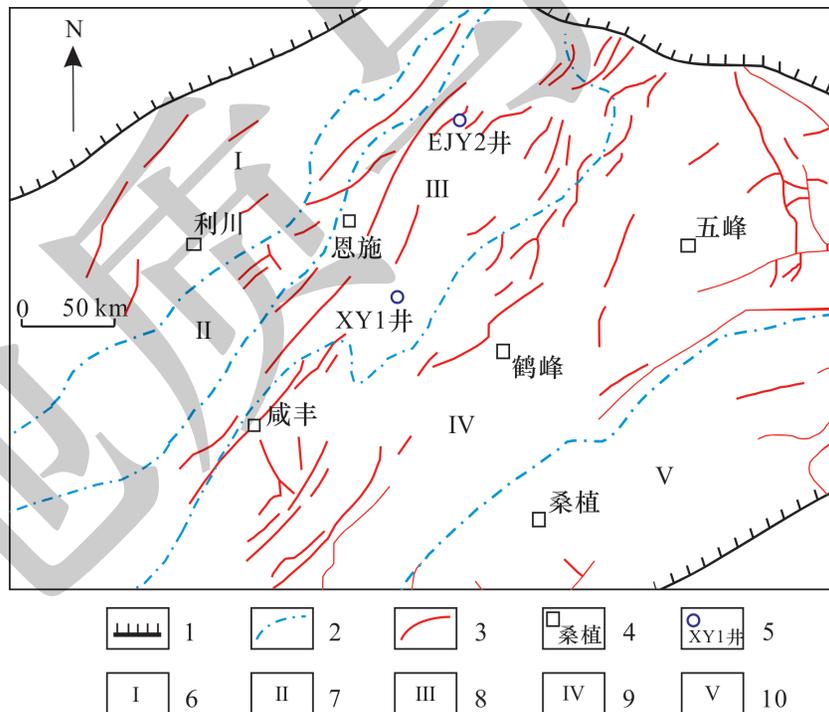


图1 研究区域地质构造图(据李海等, 2014)

Fig. 1 Geological structure map of the study area (after Li et al., 2014)

1-构造界限;2-次级单元构造界限;3-断裂;4-地名;5-井位;6-利川复向斜;7-中央复背斜;8-花果坪复向斜;9-宜都-鹤峰复背斜;10-桑植-石门复向斜

1-tectonic boundary; 2-subunit tectonic boundary; 3-fault; 4-geographical name; 5-well location; 6-Lichuan synclinorium; 7-Central anticlinorium; 8-Huaguoping synclinorium; 9-Yidu-Hefeng anticlinorium; 10-Sangzhi-Shimen synclinorium

## 2 样品采集和分析方法

EJY2井大隆组样品取样深度范围主要为2356.93~2400.21 m,先后获得总长度为7.56 m的岩心样品,选择其中7组样品。XY1井大隆组取样深度范围主要为1469.40~1548.57 m,取其中2组样品,共计9个岩心样品。取样深度、TOC与解吸总气量(解吸气+损失气)如表1所示。本文主要研究解吸气组分与碳氢同位素对含气量与地质意义的指示意义,不考虑深度地层压力及温度的影响。页岩气含量的测定主要是参照中国煤层气勘探采用的自然解吸法和加温解吸法,自然解吸法是将页岩气在自然条件下解吸,解吸时间较长;加温解吸法是将页岩气在泥浆温度下解吸一段时间后,再升温至地层温度解吸,解吸时间一般较短,通常为24小时。页岩气的含气量是由解吸气量、损失气量和残余气量三部分构成。解吸气量是将钻取的岩心快速清洗之后,迅速装入解吸管,利用仪器计算解吸24小时的气量;损失气量是利

用在泥浆温度下,在提钻到封管时间内,利用USBM解吸法线性回归法得到的(Kissell et al., 1973);残余气量是将解吸后的岩心破碎之后,在解吸条件下继续解吸的气量。本文主要研究解吸过程中收集的气体组分同位素与解吸总气量之间的关系,并列在随后相关的图表中。

### 2.1 现场解吸实验

页岩气现场解吸实验采取排水法,当岩心出井筒后,选取18~20 cm长度(重量3.5~4.5 kg)的岩心经过清洗后,放入解吸罐,加入饱和食盐水排出解吸罐中的空气。密封好的解吸罐放入加热装置采用分段升温加热的方案,共分为3个阶段,第一阶段解吸温度保持在泥浆温度(40℃)3小时;第二阶段解吸温度0.5小时升至地层温度(60℃),并保持10小时;第三阶段解吸温度0.5小时升高至85℃,然后保持至解吸结束,一般解吸总时间至少为24小时。对EJY2和XY1两口井的样品进行解吸和记录,每隔一定时间进行气体采样,每次取样300~500 mL气体,共取得197个气样进行分析。

表1 鄂西大隆组页岩地化及解吸测试数据表

Table 1 Geochemical and desorption test data of the Dalong Formation shale in western Hubei

样品编号	深度(m)	TOC(%)	解吸气量 (cm <sup>3</sup> /g)	总气量(cm <sup>3</sup> /g)	$\delta^{13}C_{1,i}(\text{‰})$	$\delta^{13}C_{1,f}(\text{‰})$	$\delta^{13}C_{2,i}(\text{‰})$	$\delta^{13}C_{2,f}(\text{‰})$	$\delta DC_{1,i}$	$\delta DC_{1,f}$
EJY2-04	2363.66	7.62%	1.82	3.99	-31.22	-13.78	-38.07	-36.28	-146.29	-138.82
EJY2-14	2374.41	2.53%	1.67	3.35	-33.35	-17.06	-37.31	-32.96	-144.81	-133.31
EJY2-22	2388.59	15.85%	2.68	6.54	-30.93	-4.56	-36.83	-28.24	-149.44	-126.70
EJY2-24	2386.95	15.94%	2.57	5.28	-34.24	-20.54	-38.37	-30.63	-148.95	-135.53
EJY2-29	2399.99	3.86%	1.96	3.90	-33.32	-18.49	-37.45	-32.84	-148.24	-136.39
EJY2-32	2398.76	10.62%	3.53	7.03	-34.60	-16.21	-38.12	-31.90	-149.26	-134.76
EJY2-35	2396.38	10.38%	3.22	6.58	-33.02	-18.18	-38.16	-29.71	-148.81	-134.57
XY-1	1526.48	10.76%	2.67	5.78	-38.09	-17.14	-42.52	-36.94	-147.96	-137.06
XY-2	1534.73	10.09%	2.48	6.17	-38.64	-22.50	-46.39	-36.81	-151.11	-135.87

注: *i*表示解吸前期所取的气样, *f*表示解吸后期所取的气样。

### 2.2 气体组分以及碳氢同位素分析

解吸出的气样分别进行组分和碳氢同位素分析,气体组分分析实验在国家地质测试中心完成,所用仪器为Agilent7890B气相色谱,配备两个TCD检测器和一个FID检测器。其中,烃类气体由FID(前检测器)检测, N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>组分由TCD(后检测器)检测, H<sub>2</sub>和He组分由另外一个辅助TCD检测。

碳同位素组成分析采用由赛默飞公司生产的TRACE 1310气相色谱仪与Delta V Plus稳定同位素质谱仪组成的GC-IRMS联用系统。稳定碳同位素比值采用V-PDB标准,精密密度为±0.3‰。氢同位

素测试利用Delta-plus-XP同位素质谱仪测得。氢同位素组成标准采用SMOW标准,实验分析精度为±3‰。

### 2.3 TOC测定

将样品粉碎成100~200目大小,每组样品称量0.1 g,然后用稀盐酸(HCl:H<sub>2</sub>O=1:9)进行多次洗涤,直至洗涤过程中不再产生气泡为止。之后,用蒸馏水继续洗涤6小时,以确保样品中不含残留的酸或其他杂质。洗涤完成后,将样品放入65℃的烘干箱内烘烤8小时,以彻底去除水分。最后,在1200℃的氧气流中对烘干后的样品进行燃烧检测,以测定其总有机碳(TOC)值。

### 3 实验结果

#### 3.1 含气量

通过现场实验可以获得大隆组9个岩心的解吸气总量,但在提钻以及出井过程中,页岩气难免会有损失,并且这部分气量无法直接测量,因此利用USBM法回归曲线计算损失气量,将其与解吸气量相加获得总含气量。经过计算,其损失气量范围为1.68~3.86 m<sup>3</sup>/t。相占总含气量的49.8%~59.8%。总含气量变化范围为3.35~7.03 m<sup>3</sup>/t,平均为9.92 m<sup>3</sup>/t。

表2 解吸前后组分含量变化表

Table 2 Changes of component content before and after desorption

样品	He <sub>i</sub>	He <sub>f</sub>	H <sub>2</sub> <sub>i</sub>	H <sub>2</sub> <sub>f</sub>	CH <sub>4</sub> <sub>i</sub>	CH <sub>4</sub> <sub>f</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> <sub>i</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> <sub>f</sub>	CO <sub>2</sub> <sub>i</sub>	CO <sub>2</sub> <sub>f</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> <sub>i</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> <sub>f</sub>
EJY2-04	-	-	-	0.368	98.76	93.87	1.17	5.26	0.04	0.41	0.02	0.09
EJY2-14	0.02	-	-	0.162	99.43	98.78	0.46	0.83	0.07	0.21	0.01	0.02
EJY2-22	-	-	-	0.037	99.28	98.16	0.65	1.50	0.05	0.30	0.01	-
EJY2-24	0.03	0.02	-	0.058	99.31	99.08	0.59	0.61	0.06	0.21	0.02	0.02
EJY2-29	0.01	-	-	0.278	99.34	98.12	0.57	1.30	0.06	0.29	0.01	0.02
EJY2-32	0.02	-	-	0.384	99.33	98.56	0.57	0.85	0.06	0.20	0.01	0.02
EJY2-35	0.02	-	-	0.301	99.43	99.17	0.46	0.38	0.064	0.14	0.01	0.02
XY-1	0.02	-	-	0.139	98.48	97.05	0.87	1.77	0.60	1.01	0.02	0.03
XY-2	0.02	-	-	0.083	98.81	98.04	0.888	1.39	0.28	0.48	0.02	0.03

注: *i*表示解吸前期所取的气样, *f*表示解吸后期所取的气样。

非烃气体中CO<sub>2</sub>、He、H<sub>2</sub>含量在样品中占比较低,其中CO<sub>2</sub>含量为0.04%~2.51%;He解吸率较低,含量范围为0.01%~0.04%;H<sub>2</sub>含量范围为0.006%~0.384%。随着解吸的进行,页岩气中的甲烷含量总体呈降低趋势,其干燥系数由0.9881~0.9953降至0.9461~0.9933,因此本次研究页岩气是一种典型的干气,但其干燥系数后期略有下降。

#### 3.3 碳同位素

在研究的9个页岩岩心样品中,甲烷的释放过程伴随着显著的同位素分馏现象,如表1所示。在解吸初期,δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub>值最低,其范围为-38.64‰~-30.94‰,随着解吸的进行,质量较重的甲烷逐渐富集,导致甲烷的δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub>值逐渐上升,至解吸结束时,甲烷的δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub>值范围在-22.46‰~-4.56‰,解吸末期甲烷的δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub>值显著增加,增幅范围在13.70‰~26.38‰。其中3号样品分馏程度最高,δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub>值在解吸过程变化值达到26.38‰。

EJY2井样品在解吸初期δ<sup>13</sup>C<sub>2</sub>值处于较低水平,其范围在-38.37‰~-36.83‰之间;随着解吸的进行,这些样品的δ<sup>13</sup>C<sub>2</sub>值逐渐上升,到解吸结束时增长到-36.28~-28.24‰,平均增长了5.96‰。其中,

#### 3.2 解吸气组分

解吸气组分变化如表2所示,解吸过程中不可避免的会混入空气,因此氧的含量对气体成分进行校正。按照空气中N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>与CO<sub>2</sub>的比例去除混入气体中的N<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>的影响,计算出解吸气中纯N<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>的含量(高岗等,2013)。空气中的He和H<sub>2</sub>含量很低,不考虑其影响。将剩余气体进行归一化处理,得出解吸样品中甲烷的含量范围为93.87%~99.44%;乙烷含量范围为0.38%~5.26%;丙烷含量范围为0.01%~0.09%;未测出其他烷烃含量。

XY1-1号样品δ<sup>13</sup>C<sub>2</sub>值由-42.52‰增长到了-36.95‰;XY1-2号样品δ<sup>13</sup>C<sub>2</sub>值由-46.39‰增长到了-36.81‰。在整个解吸过程中XY1井δ<sup>13</sup>C<sub>2</sub>值始终比EJY2井要低,乙烷的碳同位素变化相较甲烷小。

#### 3.4 甲烷氢同位素

如图2,气样中甲烷的氢同位素随着解吸的进行也有明显升高,δDC<sub>1</sub>值由-151.11‰~-144.81‰增长到-138.82‰~-126.70‰(表1)。

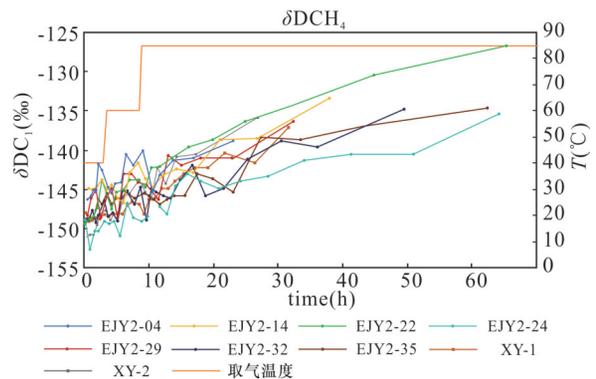


图2 解吸过程中甲烷氢同位素变化

Fig. 2 Change of methane hydrogen isotope during desorption process

## 4 讨论

### 4.1 页岩气组分分馏

解吸过程中各组分的含量变化如图3所示,在解吸温度达到85°C之前,各样品的甲烷含量均呈现下降趋势。随后,当样品处于85°C条件下进行解吸时,除EJY2-04号样品外,其他样品的甲烷含量都出现了一

定的上升趋势,并随着解吸到达末期,逐渐趋于稳定状态。 $C_2H_4$ 、 $C_3H_8$ 和 $CO_2$ 的变化曲线则与甲烷相反,在解吸初期这些组分的解吸量较少;随着解吸温度的逐渐升高,其解吸量显著增加,并在解吸温度接近85°C时达到峰值,在解吸末期时趋于稳定。在整个解吸过程中 $CH_4$ 的解吸气量占比始终保持在90%以上,这表明在残余气中甲烷仍是主要的组成成分。

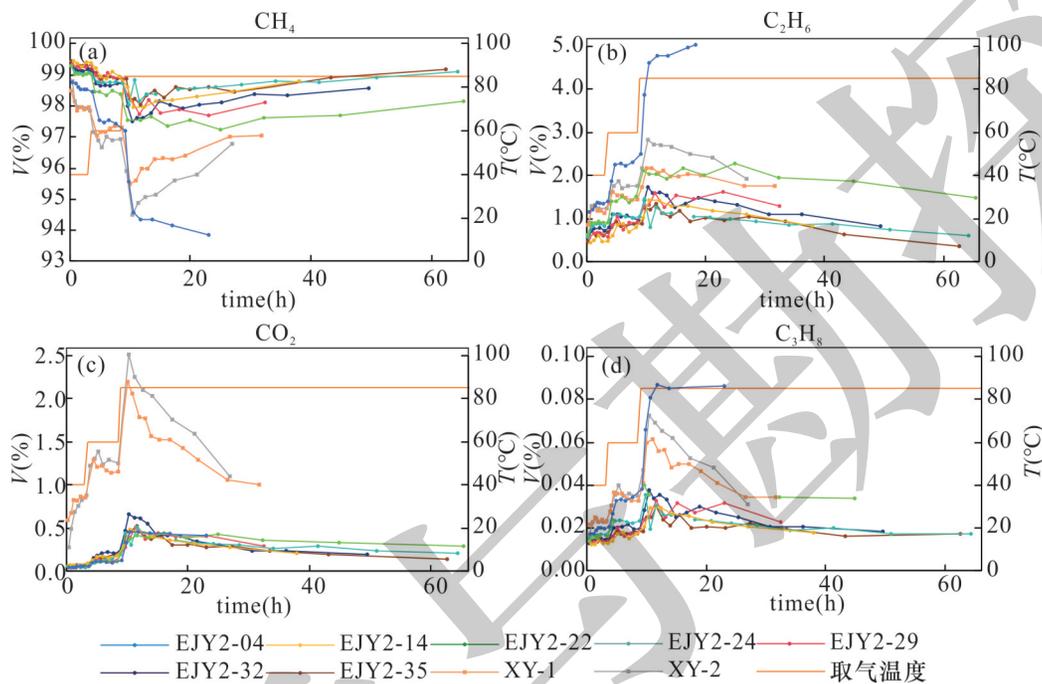


图3 鄂西大隆组页岩解吸过程中组分变化

Fig. 3 Changes in composition during the desorption process of shale in Dalong Formation, western Hubei

a-解吸过程中甲烷组分变化;b-解吸过程中乙烷组分变化;c-解吸过程中二氧化碳组分变化;d-解吸过程中丙烷组分变化  
a-changes in methane component during the desorption process;b-changes in ethane component during the desorption process;c-changes in carbon dioxide component during the desorption process;d-changes in propane component during the desorption process

解吸过程中,随着解吸温度的持续上升, $H_2$ 的解吸量不断增加,且在解吸过程接近尾声时,其解吸量仍保持增长状态。研究中发现样品中的He占比普遍较少,EJY2-04号样品在解吸过程中未检测到He的存在,这表明在样品进入密封罐之前,He已完全逸出。而对于含有He的样品,虽然在解吸初期解吸气中有He,但随着时间的推移,后期几乎没有He被解吸出来,这进一步证实了He在解吸过程中具有优先逸出的特性,且难以被页岩吸附。

页岩对气体的吸附是物理吸附,本质是不同化合物分子之间的分子作用力(Chareonsuppanimit et al., 2012)。气体在解吸附过程中需要吸收能量,以克服分子间的作用力,吸附能力越强的分子所需的解吸附能量就越大。页岩对气体的吸附能力为顺序

为 $CO_2 \geq C_2H_6 > CH_4 > N_2$ ,在解吸过程中吸附能力弱的甲烷和氮气先解吸出来,吸附能力强的乙烷和二氧化碳后解吸出来(青加伟等,2019;李佳玥等,2024)。

本次解吸实验吸附能力较弱的气体优先逸出,随着解吸时间的增加和温度的升高,吸附能力较弱的气体逐渐减少,吸附能力较强的气体逐渐增加; $CH_4$ 、 $C_2H_4$ 、 $C_3H_8$ 、 $CO_2$ 随解吸温度变化所呈现的规律差异,可能是因为 $C_2H_4$ 、 $C_3H_8$ 、 $CO_2$ 对温度的敏感性较高,当温度升高时, $C_2H_4$ 、 $C_3H_8$ 、 $CO_2$ 的解吸达到最大值。当温度恒定时,可解吸的 $C_2H_4$ 、 $C_3H_8$ 、 $CO_2$ 数量变少,因此当解吸温度达到最大值时, $C_2H_4$ 、 $C_3H_8$ 、 $CO_2$ 的解吸量逐渐变低。随着解吸的进行 $H_2/CO_2$ 、 $CO_2/C_3H_8$ 、 $C_3H_8/C_2H_6$ 、 $C_2H_6/CH_4$ 的值基本呈现增加趋势。由图4可以看出 $H_2/CO_2$ 、 $C_3H_8/C_2H_6$ 的值随着解

吸时间几乎是持续增长状态, H<sub>2</sub>吸附能力强于CO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>吸附能力强于C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 因此可以判断鄂西地区大

隆组页岩对不同气体组分的吸收能力排序为 H<sub>2</sub> > CO<sub>2</sub> > C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> > C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> > CH<sub>4</sub> > He。

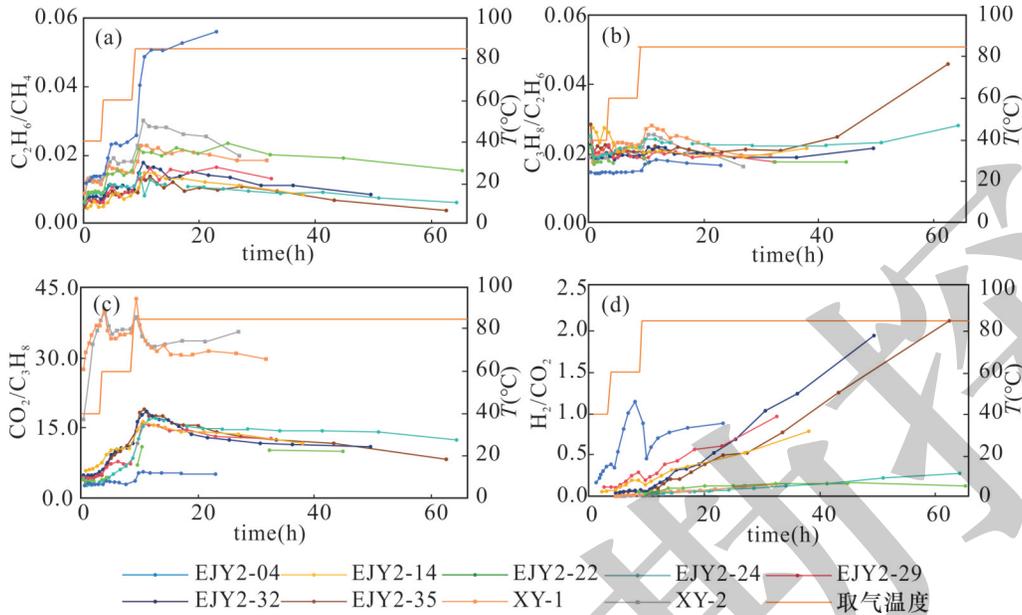


图4 解吸中不同组分比例变化图

Fig. 4 Proportion changes of different components during desorption

a-解吸过程中乙烷与甲烷比值随时间变化;b-解吸过程中丙烷与乙烷比值随时间变化;c-解吸过程中二氧化碳与丙烷比值随时间变化;d-解吸过程中氢气与二氧化碳比值随时间变化

a-variation of the ethane to methane ratio over time during the desorption process;b-variation of the propane to ethane ratio over time during the desorption process;c-variation of the carbon dioxide to propane ratio over time during the desorption process;d-variation of the hydrogen to carbon dioxide ratio over time during the desorption process.

页岩的含气量与TOC密切相关, TOC增大了页岩的吸附能力 (Huang et al., 2020), 页岩对烃类气体的吸收能力受到TOC含量的显著影响, 即TOC含量越高, 页岩对烃类气体的吸收量往往越大。本研究中如图5所示, 页岩气含量与页岩TOC呈正相关关系, 其相关系数R<sup>2</sup>达到0.5164, 相关度较高。

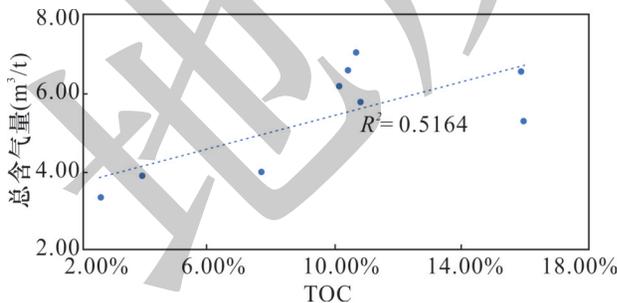


图5 含气量与TOC关系

Fig. 5 Relationship between gas content and TOC

#### 4.2 碳同位素的指示意义

乙烷的同位素值保留了烃源岩重要的成因信息, 是识别天然气气源的重要成因指标之一。前人的研究通常将油型气和煤成气的乙烷碳同位素值划

分为两个不同的区间, 即油型气的δ<sup>13</sup>C<sub>2</sub>值通常小于-29‰, 而煤成气的δ<sup>13</sup>C<sub>2</sub>值则大于-29‰, 并且这些值通常会随着成熟度的增加而增大 (Lorant et al., 1998; Dai et al., 2014)。但在高-过成熟阶段, 乙烷碳同位素可能呈现异常演化趋势, 这时较高的成熟度水平可能会对气源的准确识别产生误导。在解吸开始时, 乙烷的碳同位素均小于-29‰, 随着解吸的进行, 乙烷的碳同位素开始分馏, 并且逐步变重, 除EJY-22为-28.24‰之外其他均小于-29‰, 可以确定本次研究的页岩气为油型气 (Behar et al., 1992)。

油型气包括干酪根裂解气与原油二次裂解衍生气, 为了区分干酪根裂解气与原油二次裂解气, 大多研究常用ln(C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub>)和ln(C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>)图表进行识别 (Behar et al., 1992; Prinzhofer and Huc, 1995; Hao and Zou, 2013), 干酪根裂解气主要由甲烷组成, 这是干酪根结构甲基和末端甲基损失的产物, 其显著特征是当甲烷含量的迅速增加时, 乙烷和丙烷的产率变化较低。在分子组成上, 随着裂解程度的加深, 当干酪根裂解气的C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub>比显著增加时, C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>比

变化不明显。相比之下,原油的二次裂解主要是原油长链脂肪族饱和烃碳键断裂,这一过程会生成大量的 $C_3$ 和 $C_2$ ,导致 $C_2/C_3$ 比值出现较大变化,而 $C_1/C_2$ 比值基本保持不变。在鄂西地区大隆组页岩的解吸气分析中 $\ln(C_2/C_3)$ 变化幅度为3.08~4.26, $\ln(C_1/C_2)$ 变化幅度为2.88~5.78,如图6所示, $\ln(C_2/C_3)$ 保持相对稳定,而 $\ln(C_1/C_2)$ 值变化较大,可以判断大隆组页岩以干酪根裂解气为主。此外,由解吸的过程可以看出,大隆组页岩解吸气一半及以上是解吸早期产生的,判断页岩气的成因应该使用解吸初期的气体样品进行分析,可以推断鄂西地区大隆组页岩气以干酪根裂解气为主,但同时也有一定量的原油裂解气。

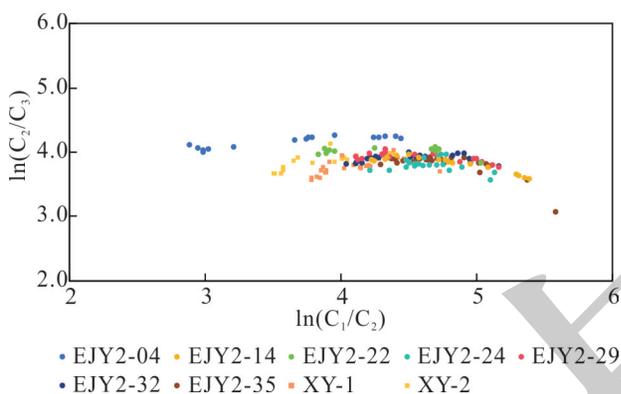


图6 鄂西大隆组解吸气中 $\ln(C_1/C_2)$ 、 $\ln(C_2/C_3)$ 值分布  
Fig. 6 Distribution of  $\ln(C_1/C_2)$  and  $\ln(C_2/C_3)$  values in the desorbed gas from Dalong Formation, western Hubei

#### 4.3 碳同位素分馏

随着解吸的过程进行 $\delta^{13}C_1$ 和 $\delta^{13}C_2$ 值均有明显增加(图7),其中 $\delta^{13}C_1$ 值的增加幅度相比 $\delta^{13}C_2$ 值要更大(孙健等,2018;许心怡等,2018;杨振恒等,2022)。随着解吸的进行,甲烷的碳同位素逐渐变

重,乙烷碳同位素相较甲烷变化较小。XY1井 $\delta^{13}C_2$ 值整体比EJY2井要低,这种差异可能和深度有关,深度越大页岩气的 $\delta^{13}C_2$ 值越大。从天然气在生成、排出、运移至成藏的过程中(Prinzhofer and Huc, 1995),不同阶段所主导的同位素分馏方式和机制各不相同(林会喜等,2011),页岩气藏作为非常规的自生自储型气藏,其气体运移距离相对较短,且未经历大规模的长距离运移过程,因此页岩气的碳同位素组成与常规天然气相比,展现出了独特的分布特征(韩辉等,2014;屈振亚等,2015)。

页岩气在吸附和解吸过程中受到“质量分馏效应”以及“吸附-脱吸附”机制的共同影响(韩元红等,2017)。魏祥峰等指出,在扩散作用造成的分馏中,乙烷等重烃的同位素分馏变重现象不明显(魏祥峰等,2016);相反,如果是吸附-脱吸附过程导致的分馏,乙烷等重烃相对于甲烷的同位素值变化更为敏感。页岩加热解吸过程中,随着温度压力系统的破坏,页岩中的吸附气转化为游离气,这一过程不可避免的会产生扩散作用,若扩散作用占据主导,由于 $^{12}C$ 分子质量较轻,其平均运移速率应大于 $^{13}C$ ,导致 $\delta^{13}C_1$ 的增长应相对缓慢,如图7所示,本文研究的样品均处于稳步增长趋势,因此气体的分子运动以吸附-脱吸附效应为主。此外,在解吸过程中,我们发现甲烷的同位素变化比乙烷更为敏感,这可能是由于在页岩岩心解吸过程中,甲烷处于该组分解吸的较晚阶段,而乙烷则处于其解吸的早期阶段。从图8可以观察到,页岩气含量与甲烷同位素分馏程度之间呈现出正相关关系趋势,即甲烷同位素分馏的程度越大,页岩气的含气量往往越高。此外,甲烷解吸末期的 $\delta^{13}C_1$ 值与页岩气含量之间也表现出正相关关系,但相关度不高。

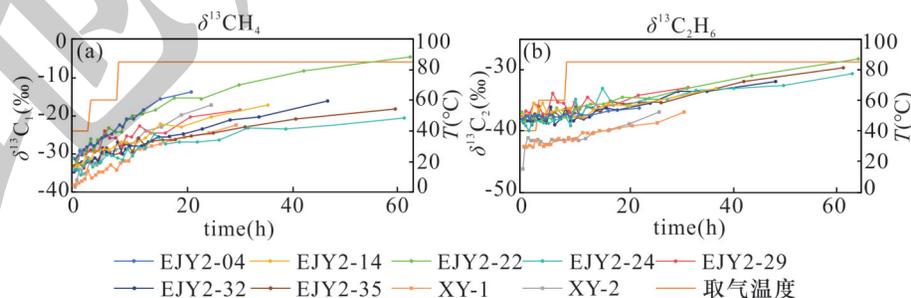


图7 解吸过程中碳同位素变化

Fig. 7 Carbon isotope changes during the desorption process

同时,TOC含量与甲烷同位素分馏程度均存在正相关关系(图8)。这可能是因为TOC较高的页岩

通常发育了更多的微纳米孔隙,这些孔隙为甲烷分子提供了更多的吸附位点,从而导致了较高的甲烷

同位素分馏程度和含气量。这一发现对于勘探页岩气“甜点层”具有重要的指示意义。通过测量和

分析页岩的TOC含量、甲烷同位素分馏程度，可以更有效地识别出潜在的高产页岩气层。

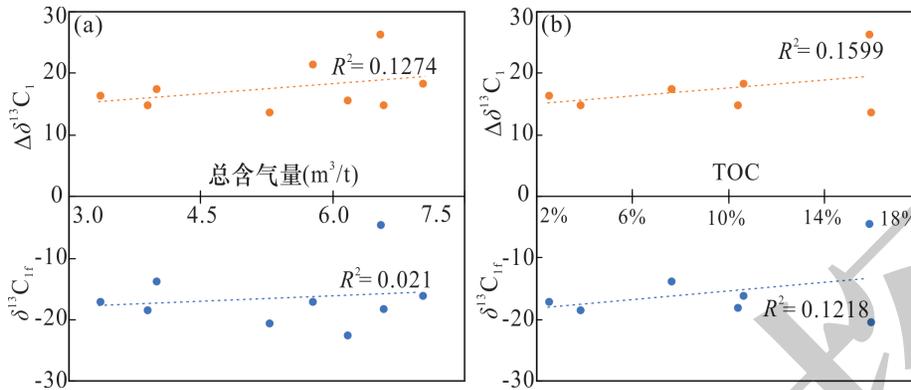


图8 甲烷碳同位素分馏与总含气量(a)和TOC(b)的关系

Fig. 8 Relationship of methane carbon isotope fractionation with total gas content (a) and TOC (b)

#### 4.4 碳同位素倒转

越来越多研究人员发现，碳同位素倒转现象普遍存在于高成熟的页岩气中，如 Barnett、Haynesville (Ferworm et al., 2008)、Foothills (Tilley et al., 2011)、Fayetteville (Zumberge et al., 2012)、Marcellus、Horn River (Tilley and Muehlenbachs, 2013)、Utica shales (Xia et al., 2013)、Albany Shale (Gao et al., 2014) 等国外页岩，和国内的鄂尔多斯盆地奥陶系页岩 (王卓等, 2020)、湘鄂西地区龙马溪组页岩 (张鹏等, 2019)、四川盆地的石炭系黄龙组页岩 (戴金星等, 2010) 等都有着同位素倒转现象。碳同位素倒转虽常伴随页岩气富集，但在 Marcellus，无论高低产区均出现了碳同位素倒转现象，碳同位素倒转对页岩气高产的指示意义仍存在争议。

大隆组页岩气在解吸过程中也展现出了甲烷和乙烷碳同位素倒转的特征，这种倒转现象贯穿整个解吸过程，并且在解吸后期变得更加明显。碳同位素倒转有多种原因：有机与无机成因天然气混合；细菌的氧化作用；不同型天然气的混合；同型不同源或同源不同期天然气的混合；高温及高压作用；天然气的运移等 (戴金星, 1988; 陶庆才和陈文正, 1989; 戴金星等, 2003)。由于地质演化的复杂性和不可逆性，目前对于导致碳同位素倒转的确切原因尚未有定论，可能是由上述多种因素共同作用的结果。

鄂西大隆组页岩气为热成因与混合成因气的混合物，研究地区页岩气介于 II 型和 III 型有机质的热演化的阶段 (图 9)。根据加拿大、美国典型海相页岩气  $\delta^{13}C_1$  与  $\delta^{13}C_2$  的关系 (图 10)，以线 AB

( $\delta^{13}C_1 = \delta^{13}C_2$ ) 作为参考，成熟天然气通常位于 AB 线上，高过成熟的页岩气则位于 AB 线之下。页岩气碳同位素倒转的第一个拐点与原油二次裂解的起始阶段相对应，倒转现象可能是干酪根的初次裂解气与原油二次裂解气的混合所致 (Rodriguez and Philp, 2010)，第二个拐点则可能反映了更高热演化程度下的“反转后期”阶段 (Dai et al., 2014)。如图 10 所示，鄂西大隆组页岩气成分可能是干酪根裂解气与原油裂解气的混合物，解吸气属于高-过成熟油气范畴。大隆组页岩气以干酪根裂解气为主，原油裂解气占比较低，碳同位素倒转却贯穿了整个解吸过程。这可能是高成熟甲烷的强吸附特性，导致不同成熟阶段生成的甲烷和乙烷的混合造成的。

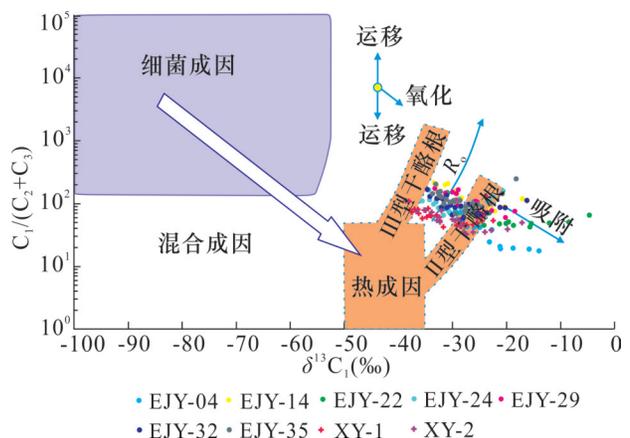


图9  $\delta^{13}C_1 - C_1/(C_2+C_3)$  天然气成因鉴别 (图版据 Li et al., 2021)

Fig. 9 Genetic identification of natural gas based on  $\delta^{13}C_1 - C_1/(C_2+C_3)$  (base diagram from Li et al., 2021)

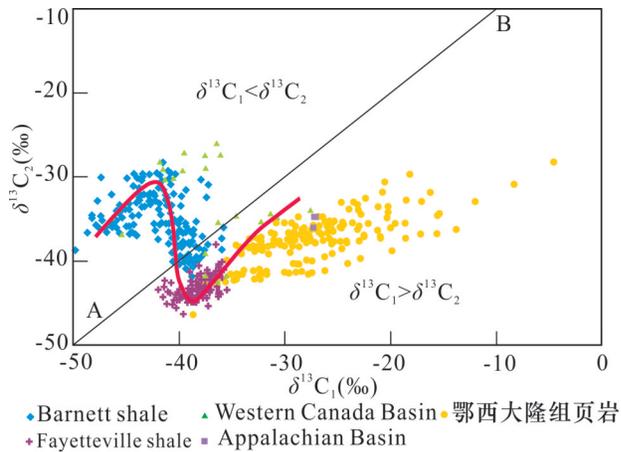


图10 鄂西大隆组 $\delta^{13}C_1$ - $\delta^{13}C_2$ 关系与美国、加拿大典型海相页岩气对比(图版据戴金星等, 2010)

Fig. 10 Comparison of shale gas in Dalong Formation, western Hubei, with typical marine shale gas in the United States and Canada, relationship between  $\delta^{13}C_1$  and  $\delta^{13}C_2$  (base diagram from Dai et al., 2010)

一些研究人员提出将同位素反转现象与页岩气的富集或高产直接相关联(Slatt and Rodriguez, 2012; Gai and Xiao, 2013),大多数研究中同位素反转与页岩气富集或产量之间实际上没有直接关系,同位素反转只能指示高产页岩气的成熟度(Tilley et al., 2011; Wu et al., 2019)。高TOC、高热成熟度和晚期演化过程中的“封闭”系统,生气高峰期排气效率相对较低,生排气过程中天然气损失较小,这是页岩气天然富集的主要原因(Hao

and Zou, 2013)。鄂西大隆组页岩气碳同位素反转程度越大,页岩气含量越高,这可能是由于高含气量页岩中不同碳同位素组成的天然气分子在运移、吸附和解吸过程中发生了更为复杂的相互作用所致。

#### 4.5 甲烷氢同位素分馏及其指示意义

在解吸过程中,甲烷氢同位素会发生分馏现象。沈平和陈践发(1991)研究显示,塔里木盆地海相沉积环境成熟阶段甲烷 $\delta D$ 值在 $-195\text{‰}$ ~ $-144\text{‰}$ ,并推断当 $\delta D$ 值 $>-150\text{‰}$ 时,为半咸水-咸水沉积环境。根据观察鄂西地区大隆组页岩解吸气中甲烷氢同位素均大于 $-155\text{‰}$ ,且鄂西二叠系烃源岩为海相沉积环境,这与前人研究的氢同位素与烃源岩沉积展现的规律一致(Rodriguez et al., 2010; Dai et al., 2014)。如图11所示在页岩气解吸的初期阶段,甲烷氢同位素值( $\delta D$ )与含气量之间虽然呈现出负相关关系,但其相关度并不高。随着解吸过程的深入,特别是在解吸末期,甲烷氢同位素值与含气量之间的负相关关系逐渐变得明显,相关系数 $R^2$ 达0.6083,表明在这一阶段甲烷氢同位素值的高低能够较好地反映页岩气含量,即甲烷氢同位素值越高页岩气含量往往越低。另外解吸过程中甲烷的氢同位素值的变化量( $\Delta\delta D$ )与页岩的含气量之间也呈现出一定的正相关关系,相关系数 $R^2$ 为0.3985,表明氢同位素值的变化一定程度上也能指示页岩气的总含量。

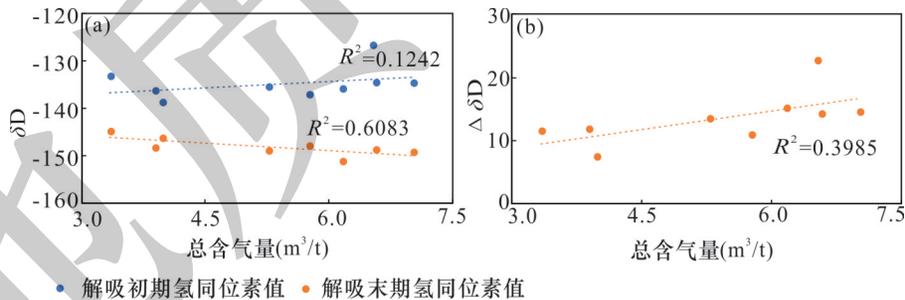


图11 解吸初末期甲烷氢同位素值(a)、氢同位素变化量(b)与总含气量关系

Fig. 11 Relationship of methane hydrogen isotope values during initial and final stages of desorption (a), and hydrogen isotope variations (b) with total gas content

## 5 结论

(1)鄂西大隆组页岩气由烃类气体( $CH_4$ 、 $C_2H_6$ 、 $C_3H_8$ )和非烃类气体( $CO_2$ 、 $H_2$ 、 $He$ )组成,其中 $CH_4$ 是主要的烃类气体,初始解吸样品中 $CH_4$ 含量高达93.87%~99.44%,平均值为98.04%,具有典型的干气特征。不同气体的吸附能力存在显著差

异,按吸附能力强弱排序为: $H_2 > CO_2 > C_3H_8 > C_2H_6 > CH_4 > He$ 。

(2)初始解吸样品的 $\delta^{13}C_1$ 低,随着解吸进程碳同位素变重,甲烷的碳同位素值增加了13.7%~26.38%。乙烷的碳同位素值增长了1.79%~9.57%,相比甲烷较小。解吸过程中碳同位素分馏主要是扩散和吸附-解吸共同作用的结果。页岩气含量与

解吸过程中碳同位素分馏程度呈正相关关系。

(3)鄂西大隆组页岩气主要由干酪根裂解气和原油二次裂解气组成,其中以干酪根裂解气为主,同时也可能掺入了一定量的原油裂解气。在整个解吸过程中均观察到碳同位素的反转现象,且反转程度随解吸进行而逐渐增大。不同成熟阶段的甲烷和乙烷混合,以及页岩气运移中的扩散与吸附作用是导致同位素反转的主要原因。

(4)在页岩气的解吸过程中甲烷解吸末期所得的氢同位素值与页岩中的含气量之间存在显著的负相关,即含气量越高, $\delta D$ 值越低;同时解吸过程中氢同位素值的变化量则与页岩的含气量呈现明显的正相关,即含气量越高,氢同位素变化量越高。

[References]

- Behar F, Kressmann S, Rudkiewicz J L, Vandenbroucke M. 1992. Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerogen and oil cracking[J]. *Organic Geochemistry*, 19(1-3):173-189.
- Chareonsuppanimit P, Mohammad S A, Robinson Jr R L, Gasem K A. 2012. High-pressure adsorption of gases on shales: Measurements and modeling[J]. *International Journal of Coal Geology*, 95:34-46.
- Chen Gengsheng, Wang Linqi, Shi Xuewen, Yang Yuran, Zhu Yiqing, Pu Feilong, Xu Hao. 2024. Characteristics and potential for exploration of shale reservoir in Dalong Formation in northern Sichuan[J]. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 51: 361-378 (in Chinese with English abstract).
- Chen Hongpeng. 2020. Shale deposits and reservoir characteristics of Gufeng and Dalong Formations in Permian in western Hubei[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology: 1-80 (in Chinese with English abstract).
- Dai J, Gong D, Ni Y, Huang S, Wu W. 2014. Stable carbon isotopes of coal-derived gases sourced from the Mesozoic coal measures in China[J]. *Organic Geochemistry*, 74:123-142.
- Dai J, Zou C, Liao S, Dong D, Ni Y, Huang J, Wu W, Gong D, Huang S, Hu G. 2014. Geochemistry of the extremely high thermal maturity Longmaxi shale gas, southern Sichuan Basin [J]. *Organic Geochemistry*, 74:3-12.
- Dai Jinxing, Ni Yunyan, Huang Shipeng. 2010. Discussion on the carbon isotopic reversal of alkane gases from the Huanglong Formation in the Sichuan Basin, China[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 31(5):710-717 (in Chinese with English abstract).
- Dai Jinxing, Xia Xinyu, Qin Shengfei, Zhao jingzhou. 2003. Causation of partly reversed orders of  $\delta^{13}C$  in biogenic alkane gas in China[J]. *Oil & Gas Geology*, (1):1-6,11 (in Chinese with English abstract).
- Dai Jinxing. 1988. Significance of carbon and hydrogen isotope composition in oil and gas migration[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 9(4):27-32 (in Chinese with English abstract).
- Ferworn K A, Zumberge J E, Reed J, Brown S. 2008. Gas character anomalies found in highly productive shale gas wells[C]//GeoMark Research Technical Presentation, Houston:26.
- Gai H F, Xiao X M. 2013. Mechanism and application of carbon isotope reversal of shale gas[J]. *Journal of China Coal Society*, 38(5):827-833.
- Gao Gang, Liu Guangdi, Wang Xulong, Zhang Yueqian, Kong Yuhua, Zhang Daomin, Gao Jin. 2013.Characteristics of separated shale gas from the Upper Triassic of Junggar Basin[J]. *Natural Gas Geoscience*, 24(6):1284-1289 (in Chinese with English abstract).
- Gao L, Schimmelmann A, Tang Y, Mastalerz M. 2014. Isotope rollover in shale gas observed in laboratory pyrolysis experiments: Insight to the role of water in thermogenesis of mature gas [J]. *Organic Geochemistry*, 68:95-106.
- Han Hui, Zhong Ningning, Wang Yannian, Huang Caixia. 2014. Characteristics of stable carbon isotope of shale gas and their application prospects [J]. *Geological Science and Technology Information*, 33(2):134-139 (in Chinese with English abstract).
- Han Yuanhong, Fan Ming, Shen Baojian, Yu Lingjie, Yang Zhenheng, Qian Menhui. 2017. The geochemical characteristics and significance of the desorption gas in organic-enriched shale [J]. *Natural Gas Geoscience*, 28(7):1065-1071 (in Chinese with English abstract).
- Hao F, Zou H. 2013. Cause of shale gas geochemical anomalies and mechanisms for gas enrichment and depletion in high-maturity shales[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 44:1-12.
- Huang Y, Dong L, Hursthouse A, Yu Y, Huang J. 2020. Characterization of pore microstructure and methane adsorption of organic-rich black shales in northwestern Hunan, South China[J]. *Energy Exploration & Exploitation*, 38(2):473-493.
- Jiang Shengling, Zhou Qinghua, Peng Chuansheng, Li Yanju, Yang Rili, Zhu Xiulan, Chao Haowen. 2021. Accumulation conditions of shale gas in Wufeng-Longmaxi Formation and prediction of the favorable zone in the Yongshan-Daguan area, Yunnan Province[J]. *Geology and Exploration*, 57(5):1182-1190 (in Chinese with English abstract).
- Kissell F N, McCulloch C M, Elder C H. 1973. The direct method of determining methane content of coalbeds for ventilation design[M]. Washington:U.S. Bureau of Mines: 1-17.
- Li Hai, Bai Yunshan, Wang Baozhong, Zhang Guotao.2014.Preservation conditions research on shale gas in the Lower Paleozoic of western Hunan and Hubei area [J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 21(6):22-25, 112(in Chinese with English abstract).
- Li Jiayue, Li Wenbiao, Zhang Pengfei, Chen Guohui, Wang Jun, Liu Lingqi. 2024. Isotope fractionation during the formation-decomposition of natural gas hydrate and its energy-environmental implications[J]. *East China Geology*, 45(4): 387-401(in Chinese with English abstract).
- Li S, Meng F, Zhang X, Zhou Z, Shen B, Wei S, Zhang S. 2021. Gas composition and carbon isotopic variation during shale gas desorption: Implication from the Ordovician Wufeng Formation-Silurian Longmaxi Formation in west Hubei, China[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 87:103-777.
- Lin Huixi, Cheng Fuqi, Jin Qiang. 2011. Fractionation mechanism of natural gas components and isotopic compositions and sample analysis[J]. *Natural Gas Geoscience*, 22(2):195-200 (in Chinese with English abstract).
- Lorant F, Prinzhofer A, Behar F, Huc A Y. 1998. Carbon isotopic and molecular constraints on the formation and the expulsion of

- thermogenic hydrocarbon gases[J]. *Chemical Geology*, 147(3-4): 249-264.
- Luo Shengyuan, Chen Xiaohong, Liu An, Li Hai, Sun Chong. 2019. Characteristics and geological significance of canister desorption gas from the Lower Cambrian Shuijingtuo Formation shale in Yichang area, Middle Yangtze region[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 40(8):941-955 (in Chinese with English abstract).
- Prinzhofer A A, Huc A Y. 1995. Genetic and post-genetic molecular and isotopic fractionations in natural gases[J]. *Chemical Geology*, 126(3-4):281-290.
- Qing Jiawei, Xu Shang, Li Yixiao, Shu Zhiguo, Gou Qiyang, Wang Yuxuan, Cheng Xuan. 2019. Geochemical characteristics and influence factors of desorbed gas of shale: A case study of JYA well in Jiaoshiba area, Sichuan Basin[J]. *Geology and Resources*, 28(6): 561-569 (in Chinese with English abstract).
- Qu Zhenya, Sun Jianan, Shi Jianting, Zhan Zhaowen, Zou Yanrong, Peng Ping'an. 2015. Characteristics of stable carbon isotopic composition of shale gas [J]. *Natural Gas Geoscience*, 26(7): 1376-1384 (in Chinese with English abstract).
- Rodriguez N D, Philp R P. 2010. Geochemical characterization of gases from the Mississippian Barnett shale, Fort Worth Basin, Texas[J]. *AAPG Bulletin*, 94(11):1641-1656.
- Shen Ping, Chen Jianfa. 1991. Isotope geochemical characteristics and gas source comparison of natural gas in Tarim Basin [J]. *Natural Gas Geoscience*, (3): 147-149 (in Chinese with English abstract).
- Slatt R M, Rodriguez N D. 2012. Comparative sequence stratigraphy and organic geochemistry of gas shales: Commonality or coincidence?[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 8:68-84.
- Sun Jian, Wei Qiang, Yan Bo, Xiao Xianming. 2018. Desorption process and variation of chemical and carbon isotopic composition of coalbed adsorbed gas based on the results of thermal simulation[J]. *Journal of China Coal Society*, 43(10):2848-2856 (in Chinese with English abstract).
- Tao Qingcai, Chen Wenzheng. 1989. Distinguishing the original types of natural gas in Sichuan Basin and a discussion on gas sources [J]. *Natural Gas Industry*, 9(2):1-6 (in Chinese with English abstract).
- Tilley B, McLellan S, Hiebert S, Quatern B, Veilleux B, Muehlenbachs K. 2011. Gas isotope reversals in fractured gas reservoirs of the western Canadian Foothills: Mature shale gases in disguise[J]. *AAPG Bulletin*, 95(8):1399-1422.
- Tilley B, Muehlenbachs K. 2013. Isotope reversals and universal stages and trends of gas maturation in sealed, self-contained petroleum systems[J]. *Chemical Geology*, 339:194-204.
- Wang Jing, Xi Zhaodong, Lu Donghua. 2021. Pore structure of shale gas reservoirs revealed by constant-speed mercury injection experiments: A case study of Wufeng Formation shale from Northwestern Hunan Province[J]. *Geology and Exploration*, 57(2):450-456 (in Chinese with English abstract).
- Wang Zhuo, Zhao Jingzhou, Chen Junjun, Cai Zhicheng. 2020. Characteristics and carbon isotope inversion genesis of high mature natural gas in Yishan slope[J]. *Unconventional Oil & Gas*, 7(2):35-40 (in Chinese with English abstract).
- Wei Xiangfeng, Guo Tonglou, Liu Ruobing. 2016. Geochemical features of shale gas and their genesis in Jiaoshiba block of Fuling shale gasfield, Chongqing[J]. *Natural Gas Geoscience*, 27(3):539-548 (in Chinese with English abstract).
- Wu Y, Zhang Z, Sun L, Li Y, Zhang M, Ji L. 2019. Stable isotope reversal and evolution of gas during the hydrous pyrolysis of continental kerogen in source rocks under supercritical conditions [J]. *International Journal of Coal Geology*, 205:105-114.
- Xia X, Chen J, Braun R, Tang Y. 2013. Isotopic reversals with respect to maturity trends due to mixing of primary and secondary products in source rocks[J]. *Chemical Geology*, 339:205-212.
- Xie Tong, Pan Shiyang, Wang Yi, Ren Zhijun, Yu Jianghao, Duan Ke. 2022. Analysis on main controlling factors of shale gas enrichment in Upper Permian Dalong Formation in well Endi 1, western Hubei[J]. *Resources Environment & Engineering*, 36(2): 149-153 (in Chinese with English abstract).
- Xu Xinyi, Yue Changtao, Li Shuyuan, Ma Yue, Yang Fei. 2018. Isothermal desorption and methane carbon isotope fractionation of shale gas in the Silurian Longmaxi Formation, Sichuan[J]. *Petroleum Science Bulletin*, 3(1): 1-10 (in Chinese with English abstract).
- Xu Yinbo, Bi Caiqin, Zhang Jiaqiang, Li Feng, Tong Lihua, Tao Shu. 2022. Characteristics and metallogenetic background of oil shale in the Lucaogou Formation, Santanghu Basin, Xinjiang[J]. *Geology and Exploration*, 58(2):442-453 (in Chinese with English abstract).
- Yang Zhenheng, Fan Ming, Tao Cheng, Li Feng, Tong Lihua, Tao Shu. 2022. Carbon isotope fractionation characteristics and significance of black shale desorbed gas from Longmaxi Formation in Jiaoshiba area, Sichuan Basin[J]. *Natural Gas Geoscience*, 33(8):1295-1303 (in Chinese with English abstract).
- Zhai Changbo, Mu Chuanlong, Liang Wei, Zheng Binsong, and Zan Bowen. 2021. Sedimentary evolution characteristics of Permian Gufeng Formation-Dalong Formation in Western Hubei Province and its geological significance for the geological survey of shale gas[J]. *Mineralogy and Petrology*, 41(4):114-124 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Peng, Chen Shijing, Liu Ziyi, Huang Yuqi, Yang Junwei, Liu Hongyang. 2019. Geochemistry character of Longmaxi Formation shale gas in western Hunan and Hubei areas[J]. *Geoscience*, 33(4): 883-889 (in Chinese with English abstract).
- Zumberge J, Ferworm K, Brown S. 2012. Isotopic reversal ('rollover') in shale gases produced from the Mississippian Barnett and Fayetteville formations[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 31(1):43-52.

## [附中文参考文献]

- 陈更生, 王林琪, 石学文, 杨雨然, 朱逸青, 蒲飞龙, 徐浩. 2024. 川北地区大隆组页岩储层特征及勘探潜力[J]. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 51:361-378.
- 陈鸿鹏. 2020. 鄂西地区二叠系孤峰组与大隆组页岩沉积与储层特征[D]. 成都: 成都理工大学: 1-80
- 戴金星, 倪云燕, 黄士鹏. 2010. 四川盆地黄龙组烷烃气碳同位素倒转成因的探讨[J]. *石油学报*, 31(5):710-717.
- 戴金星, 夏新宇, 秦胜飞, 赵靖舟. 2003. 中国有机烷烃气碳同位素系

- 列倒转的成因[J]. 石油与天然气地质, (1): 1-6, 11.
- 戴金星. 1988. 碳、氢同位素组成在油气运移上的意义[J]. 石油学报, 9(4): 27-32
- 高岗, 柳广弟, 王绪龙, 张越干, 孔玉华, 张道旻, 高劲. 2013. 准噶尔盆地上三叠统泥页岩解气特征[J]. 天然气地球科学, 24(6): 1284-1289.
- 韩辉, 钟宁宇, 王延年, 黄彩霞. 2014. 页岩气稳定碳同位素组成特征及应用前景[J]. 地质科技情报, 33(2): 134-139.
- 韩元红, 范明, 申宝剑, 俞俊杰, 杨振恒, 钱门辉. 2017. 富有机质页岩解气地球化学特征及其指示意义[J]. 天然气地球科学, 28(7): 1065-1071.
- 姜生玲, 周庆华, 彭传圣, 李彦举, 杨日丽, 朱秀兰, 巢皓文. 2021. 云南永善-大关地区五峰-龙马溪组页岩气聚集条件及有利区预测[J]. 地质与勘探, 57(5): 1182-1190.
- 李海, 白云山, 王保忠, 张国涛. 2014. 湘鄂西地区下古生界页岩气保存条件[J]. 油气地质与采收率, 21(6): 22-25, 112.
- 李佳玥, 李文鏢, 张鹏飞, 陈国辉, 王峻, 刘灵奇. 2024. 天然气水合物形成/分解过程中的同位素分馏效应及其能源-环境意义[J]. 华东地质, 45(4): 387-401.
- 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[J]. 天然气地球科学, 22(2): 195-200.
- 罗胜元, 陈孝红, 刘安, 李海, 孙冲. 2019. 中扬子宜昌地区下寒武统水井沱组页岩现场解气特征及地质意义[J]. 石油学报, 40(8): 941-955.
- 青加伟, 徐尚, 李一啸, 舒志国, 苟启洋, 雨轩, 程璇. 2019. 页岩解气地球化学特征及其影响因素分析——以四川盆地焦石坝地区JYA井为例[J]. 地质与资源, 28(6): 561-569.
- 屈振亚, 孙佳楠, 史健婷, 詹兆文, 邹艳荣, 彭平安. 2015. 页岩气稳定碳同位素特征研究[J]. 天然气地球科学, 26(7): 1376-1384.
- 沈平, 陈践发. 1991. 塔里木盆地天然气同位素地球化学特征及气源对比[J]. 天然气地球科学, (3): 147-149.
- 孙健, 魏强, 晏波, 肖贤明. 2018. 煤层吸附气的全解吸过程及组分与碳同位素变化: 基于热模拟实验结果[J]. 煤炭学报, 43(10): 2848-2856.
- 陶庆才, 陈文正. 1989. 四川盆地天然气成因类型判别与气源探讨[J]. 天然气工业, 9(2): 1-6.
- 王静, 郝兆栋, 陆冬华. 2021. 基于恒速压汞技术研究页岩气储层孔隙结构: 以湘西北地区五峰组页岩为例[J]. 地质与勘探, 57(2): 450-456.
- 王卓, 赵靖舟, 陈军军, 蔡志成. 2020. 伊陕斜坡高熟天然气特征及碳同位素倒转成因[J]. 非常规油气, 7(2): 35-40.
- 魏祥峰, 郭彤楼, 刘若冰. 2016. 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, 27(3): 539-548.
- 谢通, 潘诗洋, 王亿, 任志军, 余江浩, 段轲. 2022. 鄂西恩地1井上二叠统大隆组页岩气富集主控因素分析[J]. 资源环境与工程, 36(2): 149-153, 197.
- 徐银波, 毕彩芹, 张家强, 李锋, 全立华, 陶树. 2022. 新疆三塘湖盆地芦草沟组油页岩特征及成矿背景[J]. 地质与勘探, 58(2): 442-453.
- 许心怡, 岳长涛, 李术元, 马跃, 杨飞. 2018. 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[J]. 石油科学通报, 3(1): 1-10.
- 杨振恒, 范明, 陶成, 卢龙飞, 钱门辉. 2022. 四川盆地焦石坝地区龙马溪组黑色页岩解气碳同位素分馏特征及其意义[J]. 天然气地球科学, 33(8): 1295-1303.
- 翟常博, 牟传龙, 梁薇, 郑斌嵩, 咎博文. 2021. 鄂西地区二叠系孤峰组-大隆组沉积演化及其页岩气地质意义[J]. 矿物岩石, 41(4): 114-124.
- 张鹏, 陈世敬, 刘子骅, 黄宇琪, 杨军伟, 刘洪洋. 2019. 湘鄂西龙马溪组页岩解气同位素组成特征及应用[J]. 现代地质, 33(4): 883-889.

## Variation Characteristics of Gas Components and Isotopes During Shale Gas Desorption and Their Geological Significance: A Case Study of the Permian Dalong Formation in Western Hubei Province

GAO Junjian<sup>1</sup>, HUANG Yanran<sup>1</sup>, ZHANG Xiaotao<sup>2</sup>, SHEN Bin<sup>2</sup>, LI Shizhen<sup>3</sup>, DUAN Ke<sup>4</sup>, XU Xuemin<sup>2</sup>,  
YANG Jiajia<sup>2</sup>, WANG Guang<sup>2</sup>, YANG Pengyu<sup>1</sup>

(1. School of Earth Sciences and Spatial Information Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan, Hunan 411201; 2. National Research Center for Geoanalysis of China Geological Survey, Beijing 100037; 3. Oil and Gas Resources Survey Center of China Geological Survey, Beijing 100083; 4. Hubei Geological Survey Institute Wuhan, Hubei 430034)

**Abstract:** In recent years, significant breakthroughs have been made in shale gas exploration within the Upper Permian Dalong Formation of western Hubei Province. To comprehensively investigate the multi-component gas adsorption characteristics, genetic mechanisms of shale gas, and hydrocarbon potential of the Dalong Formation in the western Hubei region, we conducted on-site gas desorption experiments using the water displacement method at shale gas well locations, and performed detailed compositional and stable isotopic analyses of the collected desorbed gases. The results indicate that during the desorption process, the proportion of CH<sub>4</sub> initially decreased with prolonged desorption time but exhibited a distinct upward trend once the desorption temperature reached 85°C. In contrast, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> and CO<sub>2</sub> displayed variation patterns opposite to methane. Both methane and ethane show significant carbon isotopic enrichment: methane δ<sup>13</sup>C values increased from -38.64‰ ~ -30.94‰ ~ -22.46‰ ~ -4.56‰, representing an enrichment of 13.70‰ ~ 26.38‰, while ethane δ<sup>13</sup>C values rose moderately from -46.39‰ ~ -36.83‰ ~ -36.94‰ ~ -28.24‰, accompanied by a carbon isotope reversal phenomenon. In contrast, methane hydrogen isotopes shifted from -151.11‰ ~ -144.81‰ ~ -138.82‰ ~ -126.70‰. Further analysis of the experimental data reveals that the adsorption capacity of the shale follows the order: H<sub>2</sub> > CO<sub>2</sub> > C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> > C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> > CH<sub>4</sub> > He. The research indicates that the shale gas is highly mature, formed by a mixture of primary kerogen cracking gas and secondary oil cracking gas, with kerogen cracking gas being the dominant component. Additionally, during the desorption process, the hydrogen isotope of methane showed a strong positive correlation with shale gas, making it a key indicator for identifying "sweet spots".

**Key words:** shale gas, desorption process, adsorption capacity, carbon isotope fractionation, methane hydrogen isotopes, Dalong Formation, western Hubei