

文章编号: 0253-2697(2013)03-0453-07 DOI:10.7623/syxb201303005

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

韩辉¹ 李大华² 马勇¹ 程礼军² 齐琳² 王琪¹ 钟宁宁¹

(1. 中国石油大学油气资源与探测国家重点实验室 北京 102249; 2. 重庆地质矿产研究院 重庆 400042)

摘要:通过对四川盆地东北地区下寒武统海相页岩的现场解吸,获取气样并进行了组分和稳定碳同位素分析。结果表明,页岩气的甲烷含量介于96.39%~98.83%,其他组分含量较少;各组分相对含量随着解吸时间和累积解吸气量呈现规律性变化,该变化规律可能为泥页岩对不同气体吸附能力的差异所致。页岩气甲烷稳定碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}_1$)在-32.20‰~-29.50‰之间,乙烷稳定碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}_2$)介于-37.70‰~-36.60‰,所有气样均有 $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2$ 的“逆序”特点,这可能是在高成熟阶段,液态烃裂解气与早期生成的干酪根裂解气混合作用所致。随解吸时间增加, $\delta^{13}\text{C}_1$ 约有2.3‰的分馏,这可能与气体在解吸过程中的扩散作用有关。

关键词:页岩气;成因;气体组成;碳同位素组成;下寒武统;四川盆地

中图分类号:TE122.2

文献标识码:A

The origin of marine shale gas in the northeastern Sichuan Basin, China: implications from chemical composition and stable carbon isotope of desorbed gas

HAN Hui¹ LI Dahua² MA Yong¹ CHENG Lijun² QI Lin² WANG Qi¹ ZHONG Ningning¹

(1. State Key Laboratory of Petroleum Resource & Prospecting, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

2. Chongqing Institute of Geology & Mineral Resources, Chongqing 400042, China)

Abstract: Desorption experiments were performed on Lower Cambrian shale cores from the northeastern Sichuan Basin, China and desorbed gas was obtained for analyses of its chemical composition and stable carbon isotope. The results showed that methane (CH_4) content of the desorbed gas ranges from 96.39% to 98.83%, while amounts of other gaseous hydrocarbons are pretty small. With increase of desorption time and cumulative amounts of the desorbed gas, contents of individual gas compounds vary regularly, which may result from a different adsorption capacity of shales to individual gas compounds. Stable carbon isotopic values of methane ($\delta^{13}\text{C}_1$) and ethane ($\delta^{13}\text{C}_2$) in the desorbed shale gas range from -32.20‰ to -29.50‰ and -37.70‰ to -36.60‰, respectively. All of the desorbed gas samples are characterized by a “reversed” order of carbon isotope, which may result from mixture of two gases generated from cracking of liquid hydrocarbons at high maturity and kerogen pyrolysis at the early hydrocarbon-generating stage. With increase of desorption time, about 2.3‰ of carbon isotopic fractionation occurs in $\delta^{13}\text{C}_1$. This fractionation of $\delta^{13}\text{C}_1$ may be attributed to a diffusion effect of gas during desorption process.

Key words: shale gas; origin; gas composition; carbon isotope; Lower Cambrian; Sichuan Basin

目前已发现的页岩气成因类型有生物成因气(如 Antrim 页岩气)、热成因气(如 Barnett 页岩气)^[1]和混合成因气(如 New Albany 页岩气)^[2]。页岩气的成因类型对含气量有重要影响^[2],因此确定页岩气的成因类型具有理论和现实意义。

利用天然气成分和碳同位素组成特征来进行天然气成因类型和成熟度的判别以及气源对比,目前已较

为成熟^[3-12]。页岩气储存在高有机质丰度、低孔低渗的泥页岩中,未经历从烃源岩排出和二次运移,其同位素组成不受运移分馏等作用的影响。因此,泥页岩解吸气的碳同位素组成可能与常规天然气不同^[13]。最近,国外学者发现页岩气中存在甲烷碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}_1$)大于乙烷碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}_2$)的“逆序”现象^[14-16]。

基金项目:国家重大科技专项(2011ZX05018-002)资助。

第一作者:韩辉,男,1986年3月生,2008年获长江大学学士学位,2011年获中国石油大学(北京)硕士学位,现为中国石油大学(北京)博士研究生,主要从事油气地质与地球化学方面研究。Email: hanhuigeology@163.com

通讯作者:钟宁宁,男,1960年7月生,1981年毕业于焦作工学院,1984年毕业于中国矿业大学研究生部,现为中国石油大学(北京)地球科学学院教授、博士生导师,主要从事石油与天然气地球化学研究与教学工作。Email: nnzhongxp@cup.edu.cn

煤岩岩心在密闭罐的解吸过程中,出现甲烷碳同位素随解吸时间变重的现象^[17-20]。Straup 等^[19]认为扩散作用造成了碳同位素的分馏;段利江等^[20]认为煤的物性在解吸过程中对甲烷碳同位素分馏有重要影响,同位素分馏程度可间接反映出煤的储集物性。泥页岩与煤相似,均富含有机质,并具有低孔低渗特征,因此,页岩气在解吸过程中可能也存在 $\delta^{13}\text{C}_1$ 变重的现象,但目前对解吸过程中页岩气中甲烷碳同位素变化的报道相对较少。

笔者以四川盆地东北部下寒武统海相页岩岩心为研究对象,通过现场解吸并对页岩气样品进行组分和碳同位素组成分析,探讨页岩气碳同位素“逆序”和分馏的原因,为确定页岩气的成因类型提供依据。

1 样品与实验

所研究的参数井位于四川盆地东北部,该井钻遇下寒武统水井沱组,岩性主要为灰黑色、浅灰色页岩和炭质页岩(图 1)。

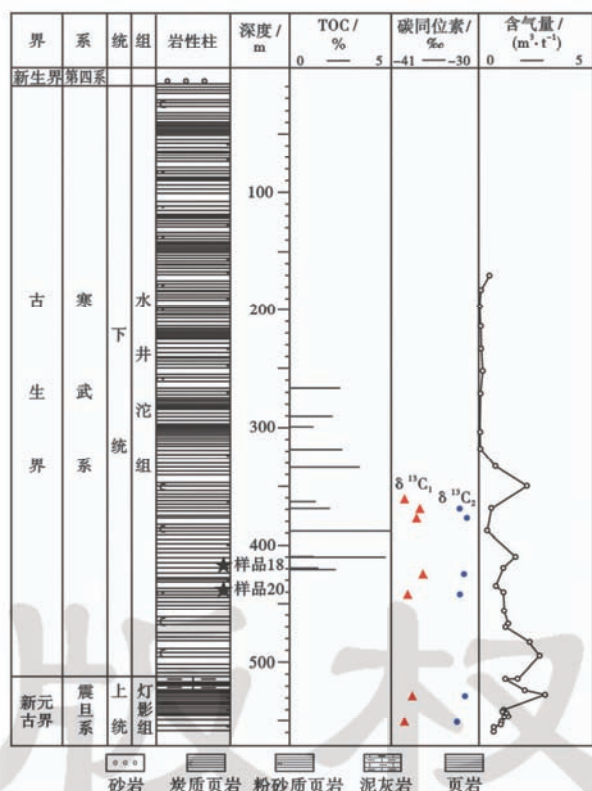


图 1 参数井综合柱状图

Fig. 1 Synthesis column of parameter Well

取心后,立即将样品放入装满饱和食盐水的解吸罐中,然后将解吸罐置于 90℃ 的恒温水浴中进行解吸。将解吸出的气体装入量筒中,以计量体积;然后用排水集气法将气体从量筒导入盐水瓶中(图 2)。在实验室用 Agilent 6890 气相色谱仪对盐水瓶气样进行组

分分析,用 Thermo Finnigan Delta Plus XL GC/C/IRMS 进行稳定碳同位素分析。组分测试和同位素测试的绝对误差分别为 $\pm 0.02\%$ 和 $\pm 0.1\text{‰}$ 。

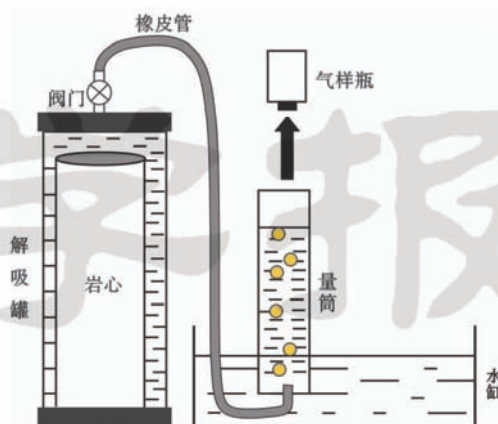


图 2 页岩气解吸与气体收集示意图

Fig. 2 Diagram of desorption and collection of shale gas

2 结 果

2.1 气体解吸特征

样品 18 的解吸持续时间较长,累积可达 2 500 min,累积解吸气量近 4 000 mL;样品 20 解吸时间为 1 620 min,累积解吸气量为 2 375 mL(图 3)。

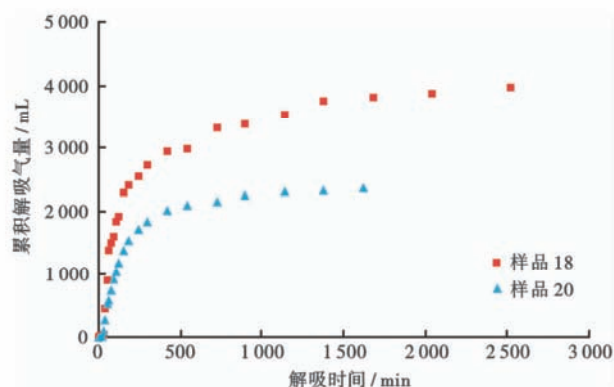


图 3 累积解吸气量与解吸时间的关系

Fig. 3 Relationship between desorption time and content of cumulative desorption gas

2.2 气体组分

如表 1 所示,解吸气体中 CH_4 、 C_2H_6 、 CO_2 和 N_2 的体积分数范围分别为 95.38%~98.80%、0.43%~1.28%、0.25%~0.79% 和 0.00%~3.49%, C_3H_8 和 C_6^+ 含量极低; $\text{C}_1/\text{C}_{1-5}$ 比值均在 0.98 以上,属于干气。

样品 18 的 CH_4 随着解吸时间和累积解吸气量的增加而增加,18-157.5 相对于 18-25 增加幅度大,可达 2.0%;样品 20 的 CH_4 与解吸时间和累积解吸气量无相关性[图 4(a)—图 4(b)]。 C_2H_6 总体来说随着解

表 1 页岩解吸气组分

Table 1 Chemical composition of shale desorption gas

岩样 编号	解吸时间 /min	组分/%					
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₆ ⁺	CO ₂	N ₂
18	25	95.38	0.69	0.00	0.00	0.44	3.49
18	157.5	97.38	1.00	0.02	0.00	0.76	0.84
18	1 080	98.25	1.17	0.02	0.00	0.57	—
18	1 890	98.38	1.28	0.02	0.00	0.32	—
20	25	97.76	0.43	0.00	0.00	0.25	1.26
20	105	96.39	0.64	0.00	1.23	0.79	0.95
20	960	98.08	0.75	—	0.00	0.73	0.44
20	1 500	97.45	0.85	—	1.28	0.42	—

吸时间和累积解吸气量的增加而增加,在解吸早期,C₂H₆ 增幅较大,在解吸中后期,C₂H₆ 含量随解吸时

间的增加而呈现出很好的规律性[图 4(c)—图 4(d)]。在解吸初期,CO₂ 含量随着解吸时间的增加而增加,到中后期则有规律地减少[图 4(e)]; CO₂ 含量随累积解吸气量的增加先急剧增加,后缓慢减少,最后急剧减少[图 4(f)]。N₂ 含量随着解吸时间和累积解吸气量的增加逐渐降低,直至不含 N₂[图 4(g)—图 4(h)]。

CH₄/C₂H₆ 比值随解吸时间和累积解吸气量的增加而逐渐减少[图 5(a)—图 5(b)]。CH₄/CO₂ 比值随解吸时间和累积解吸气量的增加先急剧减少,后略微增大,最后又急剧增加[图 5(c)—图 5(d)]。C₂H₆/CO₂ 比值随着解吸时间和累积解吸气量的增加,先减小后增加,而且增加速率有变快的趋势[图 5(e)—图 5(f)]。

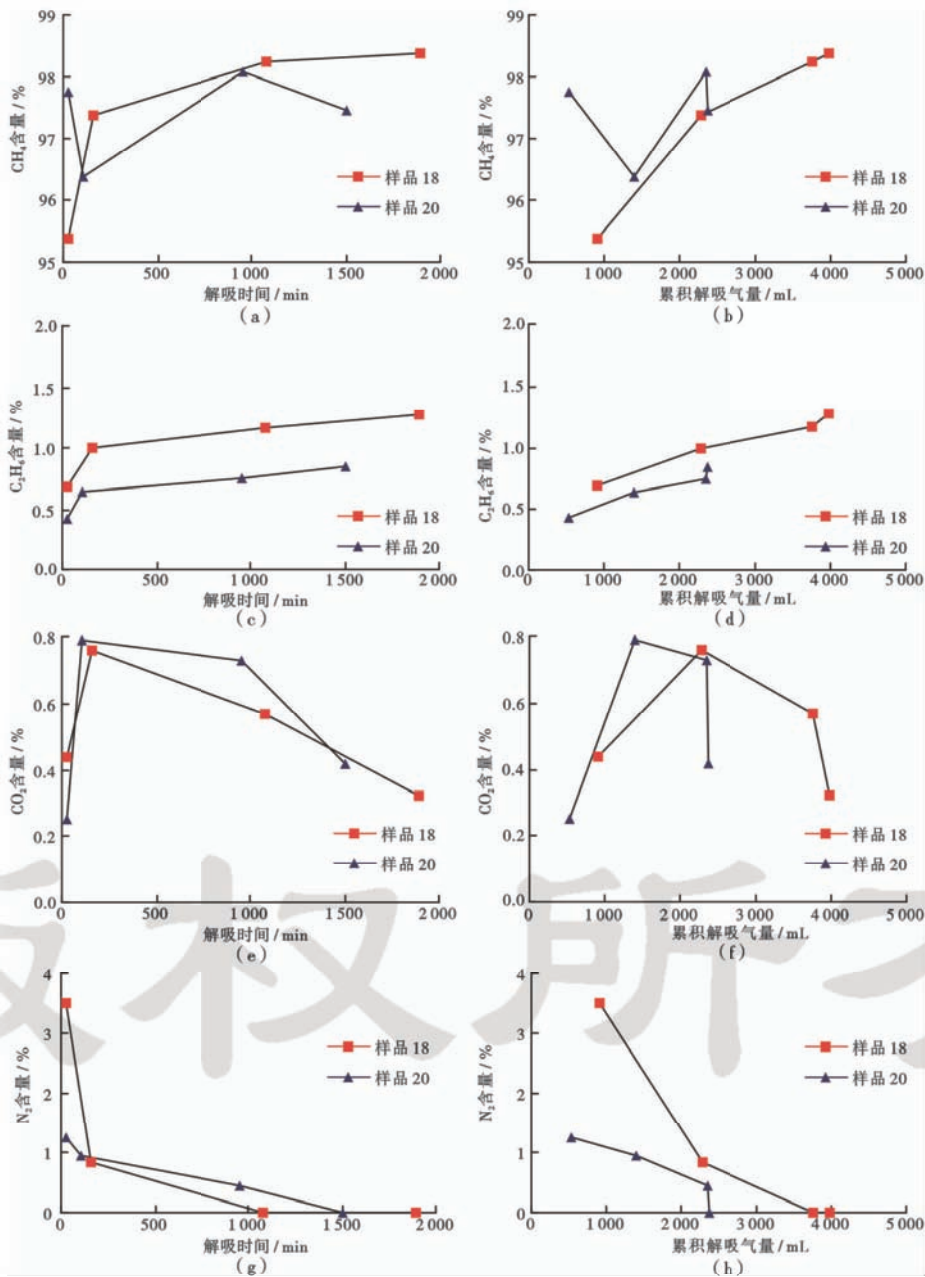


图 4 不同解吸气组分含量与解吸时间和累积解吸气量的关系

Fig. 4 Relationship between content of different desorption gas component and desorption time, content of cumulative desorption gas

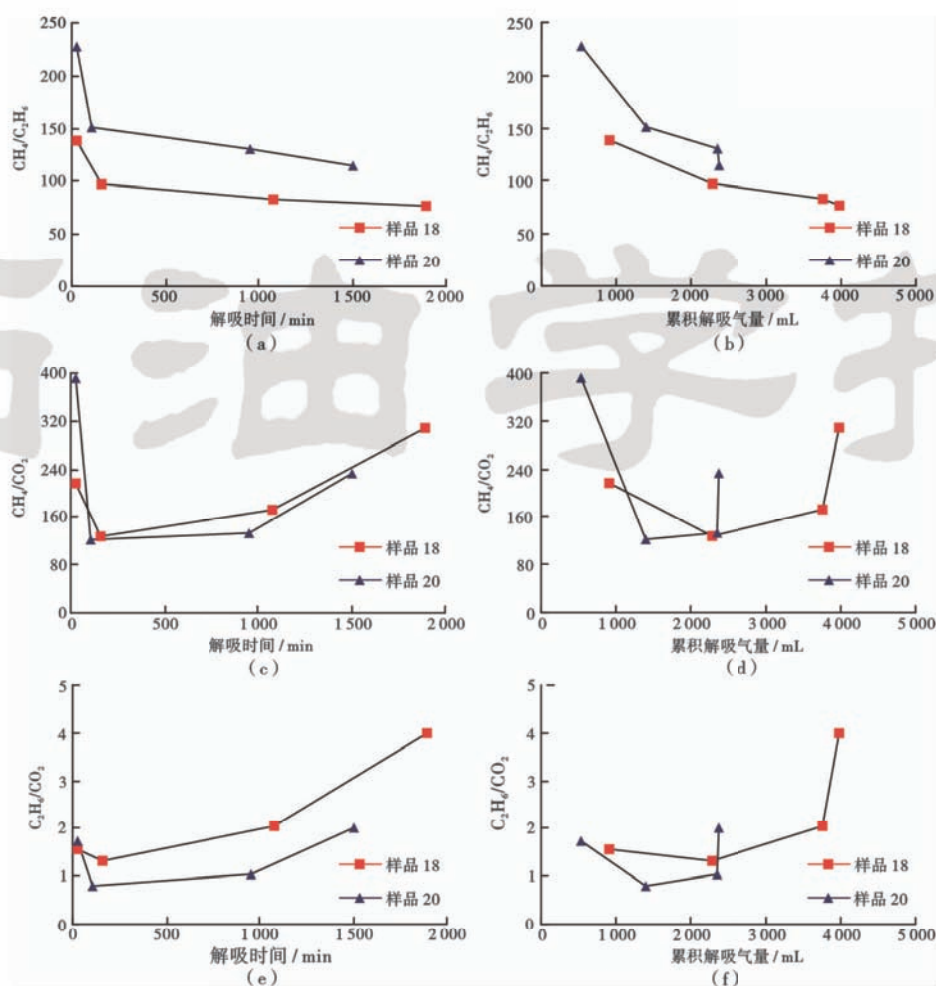


图5 不同解吸气组分比值与解吸时间和累积解吸气量的关系

Fig. 5 Relationship between ratios of different desorption gas component and desorption time, content of cumulative desorption gas

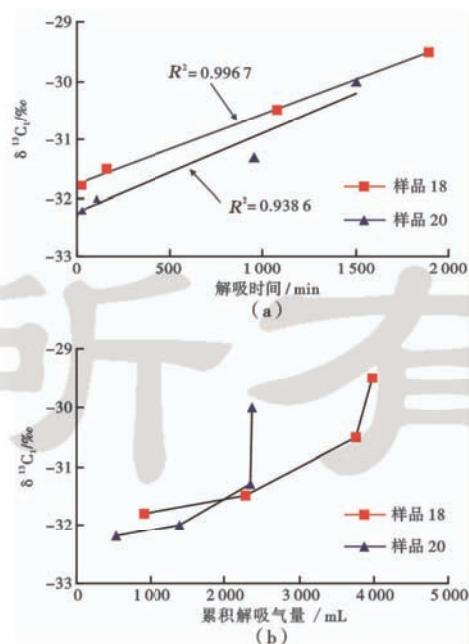
2.3 碳同位素组成

如表2所示,解吸气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 介于 -32.2‰ ~ -30.0‰ , $\delta^{13}\text{C}_2$ 介于 -37.7‰ ~ -36.6‰ , CO_2 的碳同位素介于 -13.7‰ ~ -7.8‰ 。8个气样均呈现出 $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2$ 的“逆序”现象。早期解吸出的气样 $\delta^{13}\text{C}_1$ 相近,随解吸时间和累积解吸气量的增加, $\delta^{13}\text{C}_1$ 分别增重了2.3‰和2.2‰。 $\delta^{13}\text{C}_1$ 与解吸时间有很好的正相关性,相关系数分别为0.996和0.938[图6(a)];随累积解吸气量的增加, $\delta^{13}\text{C}_1$ 的增加速率增大,这可能是解

表2 解吸气的碳同位素组成

Table 2 Carbon isotope composition of desorbed gas

气样编号	$\delta^{13}\text{C}_1/\text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}_2/\text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}/\text{‰}$
18-25	-31.8	-37.0	-13.7
18-157.5	-31.5	-36.9	-11.2
18-1080	-30.5	-37.2	-12.7
18-1890	-29.5	-37.0	-13.9
20-25	-32.2	-36.6	-8.8
20-105	-32.0	-37.7	-7.8
20-960	-31.3	-37.6	-12.1
20-1500	-30.0	-37.6	—

图6 解吸气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 与解吸时间和累积解吸气量的关系Fig. 6 Relationship between $\delta^{13}\text{C}_1$ and desorption time, content of cumulative desorption gas

吸速率变慢引起的[图 6(a)—图 6(b)]。 $\delta^{13}\text{C}_2$ 随着解吸时间和累积解吸气量的增加均没有发生太大的变化[图 7(a)—图 7(b)],这可能与 C_2H_6 含量较低有关。

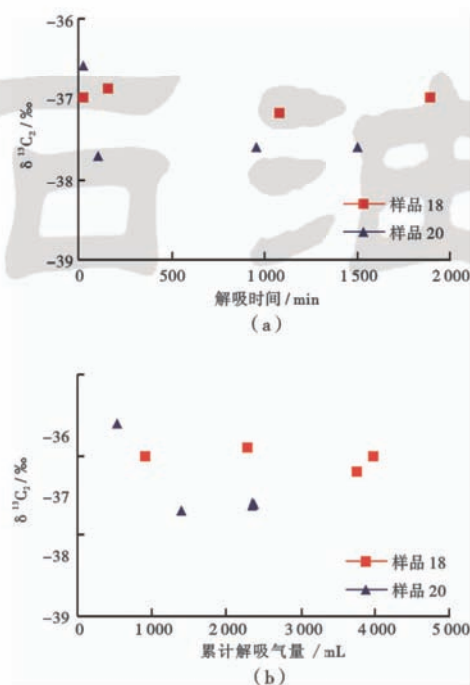


图7 解吸气 $\delta^{13}\text{C}_2$ 与解吸时间和累积解吸气量的关系
Fig.7 Relationship between $\delta^{13}\text{C}_2$ and desorption time, content of cumulative desorbed gas

3 讨论

3.1 含气量差异

样品 20 为含毫米级粉砂质条带页岩,样品 18 为较纯的页岩,岩性上的差异可能是样品 20 含气量高于样品 18 的原因。另外,页岩中有机碳含量与含气量具有很好的正相关性^[21-22],说明有机碳的大小也可能是造成含气量差异的原因之一。

3.2 气体组分变化

页岩中以吸附态赋存的气体以物理吸附为主,吸附力主要是分子间的范德华力,吸附能力主要受分子量和化学性质控制^[22]。泥岩对不同气体吸附能力的强弱顺序为 $\text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{N}_2$ ^[23],而各组分解吸难易程度的顺序与吸附能力的强弱顺序正好相反,对泥岩吸附能力越弱,越容易解吸。蒙脱石黏土对不同气体吸附能力的强弱顺序是 $\text{CO}_2 > \text{C}_2\text{H}_6 > \text{CH}_4$ ^[24],可见对于相同的吸附质来说,乙烷的吸附能力大于甲烷。由此可推测页岩对这几种气体吸附能力的强弱顺序为 $\text{CO}_2 > \text{C}_2\text{H}_6 > \text{CH}_4 > \text{N}_2$ 。随解吸时间的增加,较容易解吸的 CH_4 和 C_2H_6 含量增加,较难解吸的 CO_2 含量减少,而 N_2 最容易解吸,其含量急剧减少,这也说明泥

岩本身吸附的 N_2 非常有限。

3.3 碳同位素“逆序”

前人在常规天然气中发现了大量不同程度同位素“逆序”实例,并对造成天然气同位素“逆序”的原因进行了探讨^[25-30]。戴金星^[25,28]将造成有机烷烃气中碳同位素“逆序”的原因归纳为以下 5 点:①有机烷烃气和无机烷烃气的混合;②煤成气和油型气的混合;③“同型不同源”气或“同源不同期”气的混合;④烷烃气中某一或某些组分被细菌氧化;⑤地温增高。Tilley 等^[15]指出 $\delta^{13}\text{C}_2$ 可能反映了气体从页岩中释放出来之前的页岩热历史,还可能表明气体从页岩中释放出的时间与构造运动时间的偏差。碳同位素“逆序”表明页岩可能是一个封闭体系,根据这一认识可知碳同位素“逆序”幅度越大,页岩含气量越大。但在本研究中,含气量与甲烷和乙烷稳定碳同位素的“逆序”幅度没有明显关系[图 6(b),图 7(b)],这可能是由于研究区页岩位于构造活动强烈区域,埋藏浅,封闭性较差,晚期产生的液态烃裂解气大于天然气的散失量,因此现今仍具有较高的含气量。

Zumberge 等^[16]发现在 Barnett 页岩和 Fayetteville 页岩($R_o > 1.5\%$)中,出现乙烷、丙烷和二氧化碳同位素“逆序”现象,且伴随有异丁烷/正丁烷值的“逆序”;他们认为页岩中发生过湿气的裂解,在同样的体积内产生了更多的气体,形成超压;水和烃类的相互反应可能是碳同位素“逆序”的主要原因。

四川盆地东北地区水井沱组页岩的热演化程度较高, R_o 为 3.5%,经历了干酪根裂解生气和原油裂解生气两个阶段(图 8)。在封闭页岩体系中, R_o 值大于 2.2%,可发生干酪根、气和油的裂解。在油裂解过程中,随着等效镜质体反射率的增加,乙烷变得富集 ^{12}C ^[31],当它与干酪根和气裂解所产生的乙烷混合,会导致封闭体系内乙烷的碳同位素偏轻。碳同位素组成为 -29.47‰的油裂解所产生的乙烷碳同位素值大约为 -38‰~ -40‰^[32]。虽然油裂解所产生的甲烷碳同位素小于相应的乙烷,但高演化阶段的天然气组成以甲烷为主,乙烷仅占很小的比例,所以油裂解所产生的天然气与原来干酪根热降解所形成的天然气混合,对甲烷碳同位素值影响不大,而对乙烷碳同位素值影响较大,使其表现出油裂解乙烷碳同位素特征,这表明后期油裂解气与早期的干酪根裂解气混合可能是造成碳同位素“逆序”的主要原因。另外,在 Barnett 页岩和 Fayetteville 页岩中,乙烷、丙烷和二氧化碳同位素“逆序”现象均出现在干燥系数较高的阶段;而本研究的气样干燥系数也较高,因此水和烃类的相互反应也可能是导致碳同位素“逆序”的原因之一。

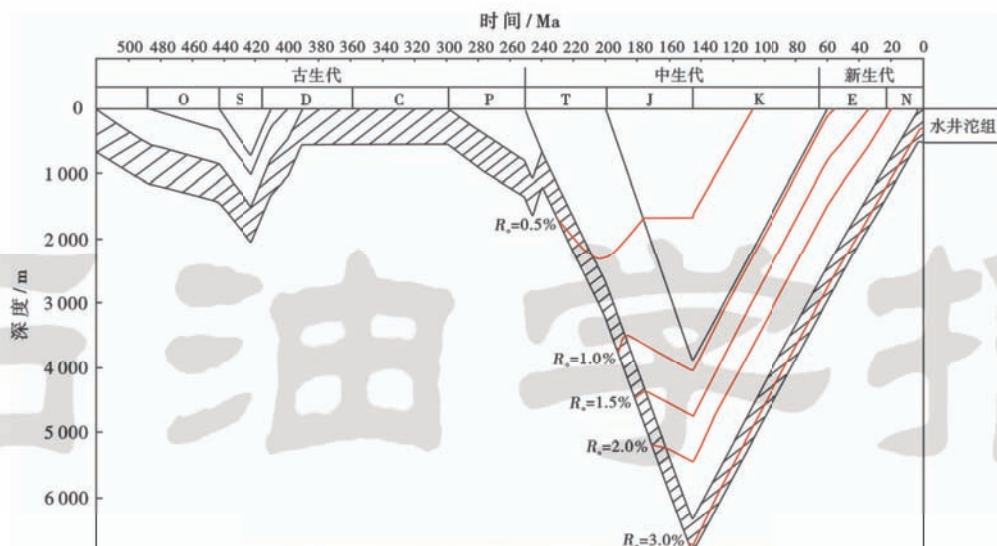


图8 川东北地区水井沱组埋藏及成熟演化史

Fig. 8 Buried and maturation evolution of Shuijingtuo Formation in northeast Sichuan

3.4 碳同位素分馏

$\delta^{13}\text{C}_1$ 随解吸时间有增大的趋势,且具有较好的相关性;而 $\delta^{13}\text{C}_2$ 随解吸时间基本没有变化[图 6(a),图 7(a)]。由于整个解吸过程是在同一温度和压力条件下进行的,所以碳同位素变重的特征只受 CH_4 解吸特性和泥岩孔隙内扩散作用的影响。泥岩对 C_2H_6 的吸附性大于 CH_4 ,因此,如果是解吸造成碳同位素的分馏, $\delta^{13}\text{C}_2$ 的变重程度应大于 $\delta^{13}\text{C}_1$ 。然而 $\delta^{13}\text{C}_2$ 并没有发生明显变化,这说明 $\delta^{13}\text{C}_1$ 变重的现象可能是受扩散作用控制,这也与 $\delta^{13}\text{C}_1$ 和解吸时间具有较好的正相关性相吻合。

Straup 等^[19]通过对煤罐解吸所获得煤层气样品的研究,认为碳同位素的分馏不是由 $^{12}\text{CH}_4$ 与 $^{13}\text{CH}_4$ 之间的质量差所造成的,而是 $^{12}\text{CH}_4$ 比 $^{13}\text{CH}_4$ 具有更快的扩散速度引起的;扩散作用所造成的碳同位素分馏程度随着成熟度的增加而增加,这与微孔随着成熟度的增加而增多有关^[32]。Zhang 等^[33]发现气体在微孔介质扩散的过程中会造成同位素分馏。Prinzhofer 等^[34]在常规天然气藏中也发现气体扩散所造成的碳同位素分馏。

与 ^{13}C 甲烷分子相比, ^{12}C 甲烷分子的吸附能力较小,扩散能力较大;因此,早期产生的页岩气富集 ^{12}C ,随着生产过程的进行, ^{13}C 含量随之上升。综合分析认为,扩散作用是导致页岩气解吸过程中碳同位素发生分馏的主要原因。

4 结论

(1) 四川盆地东北地区下寒武统页岩气组成以甲烷占绝对优势,含量达 96.39%~98.83%,除此以外,还含有少量的乙烷、二氧化碳和氮气。各气体组分含量随着解吸时间和累积解吸气量的增加而呈现规律性变化。

(2) 碳同位素组成表现出 $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2$ 的“逆序”特征,这与高过成熟阶段下寒武统富含有机质页岩中可溶有机质裂解气与早期的干酪根裂解气混合有关。

(3) 随着解吸时间的增加, $\delta^{13}\text{C}_1$ 从初始的 -31.8‰ 上升到 -29.5‰,出现一定程度的碳同位素分馏,这与扩散作用存在成因联系。

致谢 中国石油大学(北京)陈践发教授在同位素组成数据解释方面给予了指导,重庆地质矿产研究院曾祥亮工程师和周洵工程师在气样采集方面提供了帮助,在此一并表示感谢!

参考文献

- [1] Hill R J, Zhang E, Katz B J, et al. Modeling of gas generation from the Barnett Shale, Fort Worth Basin, Texas[J]. AAPG Bulletin, 2007, 91(4): 501-521.
- [2] Martini A M, Walter L M, McIntosh J C. Identification of microbial and thermogenic gas components from Upper Devonian black shale cores, Illinois and Michigan Basins[J]. AAPG Bulletin, 2008, 92(3): 327-339.
- [3] Stahl W J. Carbon isotope fractionations in natural gases[J]. Nature, 1974, 251: 134-135.
- [4] Stahl W J, Carey B D Jr. Source-rock identification by isotope analyses of natural gases from fields in the Val Verde and Delaware basins, west Texas[J]. Chemical Geology, 1975, 16(4): 257-267.
- [5] Schoell M. Genetic characterization of natural gases[J]. AAPG Bulletin, 1983, 67(12): 2225-2238.
- [6] Chung H M, Gormly J R, Squires R M. Origin of gaseous hydrocarbons in subsurface environment: Theoretical considerations of carbon isotope distribution[J]. Chemical Geology, 1988, 71(1/2/3): 97-104.
- [7] 戴金星, 戚厚发. 我国煤成烃气的 $\delta^{13}\text{C}-R_o$ 关系[J]. 科学通报, 1989, 34(9): 690-692.
Dai Jinxing, Qi Houfa. The $\delta^{13}\text{C}-R_o$ relationship of coal source hydrocarbon gases in China[J]. Chinese Science Bulletin, 1989,

- 34(9):690-692.
- [8] James A. Correlation of reservoired gases using the carbon isotopic compositions of wet gas components[J]. AAPG Bulletin, 1990,74(9):1441-1458.
- [9] 戴金星. 天然气碳氢同位素特征和各类天然气鉴别[J]. 天然气地球科学, 1993,4(2/3):1-40.
- Dai Jinxing. Characteristics of carbon and hydrogen isotopes in natural gas and identification of different kinds of natural gas [J]. Natural Gas Geoscience, 1993,4(2/3):1-40.
- [10] Rooney M A, Claypool G E, Chung H M. Modeling thermogenic gas generation using carbon isotope ratios of natural gas hydrocarbons[J]. Chemical Geology, 1995, 126(3/4):219-232.
- [11] Tang Y, Perry J K, Jenden P D, et al. Mathematical modeling of stable carbon isotope ratios in natural gases[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64(15):2673-2687.
- [12] Galimov E M. Isotope organic geochemistry[J]. Organic Geochemistry, 2006, 37(10):1200-1262.
- [13] Tang Y, Xia D. Predicting original gas in place and optimizing productivity by isotope geochemistry of shale gas. CSPG CSEG CWLS Convention, Calgary, May9-13, 2011[C]. Calgary: CSEG, 2011.
- [14] Zumberge J, Ferworn K, Curtis J. Gas character anomalies found in highly productive shale gas wells[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73: A1539.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 张建博, 陶明信. 煤层甲烷碳同位素在煤层气勘探中的地质意义——以沁水盆地为例[J]. 沉积学报, 2000, 18(4):611-614.
- Zhang Jianbo, Tao Mingxin. Geological significances of coal bed methane carbon isotope in coal bed methane exploration[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2000, 18(4):611-614.
- [18] 刘洪林, 王红岩, 赵国良, 等. 稳定碳同位素 $\delta^{13}\text{C}_1$ 在煤层气田勘探中的应用[J]. 西安科技大学学报, 2004, 24(4):442-446.
- Liu Honglin, Wang Hongyan, Zhao Guoliang, et al. Application of coal bed methane stable carbon isotope in exploration of coal bed methane field[J]. Journal of Xi'an University of Science and Technology, 2004, 24(4):442-446.
- [19] Straupe D, Schimmelmann A, Mastalerz M. Carbon isotopic fractionation of CH_4 and CO_2 during canister desorption of coal[J]. Organic Geochemistry, 2006, 37(2):152-164.
- [20] 段利江, 唐书恒, 刘洪林, 等. 煤储层物性对甲烷碳同位素分馏的影响[J]. 地质学报, 2008, 82(10):1330-1334.
- Duan Lijiang, Tang Shuheng, Liu Honglin, et al. The impact of coal reservoir physical properties on carbon isotope fractionation of coal bed methane[J]. Acta Geologica Sinica, 2008, 82(10):1330-1334.
- [21] Chalmers G R L, Bustin R M. Lower Cretaceous gas shales in northeastern British Columbia. Part I: geological controls on methane sorption capacity[J]. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 2008, 56(1):1-21.
- [22] Yee D, Seidle J P, Hanson W B. Gas sorption on coal and measurement of gas content[G]//Law B E, Rice D D. Hydrocarbons from coal. AAPG Studies in Geology 38, 1993:203-318.
- [23] Vermeylen J P. Geomechanical studies of Barnett shale, Texas, USA[M]. San Francisco: AGU, 2010:13-54.
- [24] Pires J, Bestilleiro M, Pinto M, et al. Selective adsorption of carbon dioxide, methane and ethane by porous clays heterostructures[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 61(2):161-167.
- [25] 戴金星. 概论有机烷烃气碳同位素系列倒转的成因问题[J]. 天然气工业, 1990, 10(6):15-20.
- Dai Jinxing. A brief discussion on the problem of the geneses of the carbon isotopic series reversal in organogenic alkane gases [J]. Natural Gas Industry, 1990, 10(6):15-20.
- [26] 王兰生, 陈盛吉, 王延栋. 川东地区过成熟天然气烃类组分中碳同位素值倒转原因的探讨[J]. 西南石油学院学报, 1993, 15(特刊):54-56.
- Wang Lansheng, Chen Shengji, Wang Yandong. Discussion of the genesis of carbon isotopic reversal of overmature alkane gases from northeast of Sichuan[J]. Journal of Southwest Petroleum Institute, 1993, 15(supplement):54-56.
- [27] 黄海平. 松辽盆地徐家围子断陷深层天然气同位素倒转现象研究[J]. 地球科学——中国地质大学学报, 2000, 25(6):617-623.
- Huang Haiping. Isotopic reversal in natural gas: an example of deep strata gases from Xujiaweizi depression, Songliao Basin[J]. Earth Science: Journal of China University of Geosciences, 2000, 25(6):617-623.
- [28] 戴金星, 夏新宇, 秦胜飞, 等. 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, 2003, 24(1):1-6.
- Dai Jinxing, Xia Xinyu, Qin Shengfei, et al. Causation of partly reversed orders of $\delta^{13}\text{C}$ in biogenic alkane gas in China[J]. Oil & Gas Geology, 2003, 24(1):1-6.
- [29] 李登华, 汪泽成, 李军. 川中磨溪气田烷烃气组分和碳同位素系列倒转成因[J]. 新疆石油地质, 2006, 27(6):699-703.
- Li Denghua, Wang Zecheng, Li Jun. Origin of reversal of $\delta^{13}\text{C}$ series and component of biogenic alkane gas in Moxi Gas Field of Central Sichuan[J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2006, 27(6):699-703.
- [30] 戴金星, 倪云燕, 黄士鹏. 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, 2010, 31(5):710-717.
- Dai Jinxing, Ni Yunyan, Huang Shipeng. Discussion on the carbon isotopic reversal of alkane gases from the Huanglong Formation in the Sichuan Basin, China[J]. Acta Petrolei Sinica, 2010, 31(5):710-717.
- [31] Hill R J, Tang Y, Kaplan I R. Insights into oil cracking based on laboratory experiments[J]. Organic Geochemistry, 2003, 34(12):1651-1672.
- [32] Clarkson C, Lamberson M, Bustin R M. Variation in surface area and micropore size distribution with composition of medium volatile bituminous coal of the Gates Formation, northeastern British Columbia; implications for coalbed methane potential[R]. Ottawa: Geological Survey of Canada, 1993.
- [33] Zhang T, Krooss B M. Experimental investigation of 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.
- [34] Prinzhofer A, Pernaton E. Isotopically light methane in natural gas: bacterial imprint or diffusive fractionation[J]. Chemical Geology, 1997, 142(3/4):193-200.