

文章编号: 1000-0550(2010) 02-0401-04

煤层气碳同位素阶段演化的模拟实验研究及其应用¹

段毅¹ 孙涛¹ 刘军锋² 吴保祥¹ 于文修¹

(中国科学院油气资源重点实验室 兰州 730000 2 长庆油田公司第二采油厂 甘肃庆城 745113)

摘要 煤层气聚集存在着“累积聚气”和“阶段聚气”两种形式。通过热模拟实验,研究了“阶段聚气”的煤层气甲烷碳同位素的影响因素和不同成熟度区间煤层气甲烷碳同位素组成特征。结果表明,“阶段聚气”的煤层气碳同位素组成与该演化阶段的起始 R_o 值和末尾 R_o 值密切相关,起始和末尾 R_o 值越高,煤层气碳同位素组成越重;相同成熟度区间,高升温速率下形成的煤层气碳同位素组成比较轻;煤岩母质性质影响煤层气碳同位素组成;在相同成熟度区间,泥炭形成的甲烷碳同位素组成最轻。确定了成煤有机质从 R_o 为 1.2%、1.6%、2.0%、2.4%、2.8% 分别演化至 R_o 为 3.0% 和 4.0% (3.7%) 之间生成的煤层气甲烷碳同位素组成,这为研究不同成熟度区间生成的煤层气成因提供了科学数据。并且,将这些研究结果应用到沁水盆地南部煤层气研究,认为该地区煤层气是在中侏罗世末以后 ($R_o > 1.6%$) 聚集而成,具有“阶段聚气”的特征。

关键词 模拟实验 煤层气 碳同位素 阶段聚气 沁水盆地

第一作者简介 段毅 男 1956 年出生 研究员 博士生导师 油气地球化学和有机地球化学 E-mail: duany@ns.lh.ac.cn

中图分类号 P593 **文献标识码** A

煤层气是赋存于煤层中的自生自储式非常规天然气^[1]。我国主要煤层气盆地形成过程具有多期性和复合叠加的复杂地质条件,导致煤层气生成和成藏条件比较复杂。这就是我国现今热成因煤层气藏中煤层气可能主要为煤层演化某一阶段的产物,即煤层某一演化点以前的大部分煤层气因构造运动会解吸逸散掉,可供保存的煤层气往往是该演化点以后形成的煤层气。这样,煤层气更多的具有“阶段聚气”的特征^[2],但是目前还不能很好的认识某一演化阶段煤层气的同位素地球化学特征。本文通过泥炭和煤岩在封闭条件下的生气模拟实验研究,获得了在不同成熟度点的甲烷产气率和碳同位素数据,通过同位素质量平衡计算,确定了成煤有机质从 R_o 为 1.2%、1.6%、2.0%、2.4%、2.8% 分别演化至 R_o 为 3.0% 和 4.0(3.7)% 之间生成的煤层气甲烷碳同位素组成。

这为研究不同起始成熟度阶段到最高演化程度之间生成的煤层气碳同位素组成特征提供了科学数据,从而为煤层气成因研究提供了科学依据。

1 样品及实验方法

选取两组煤岩样品和一组现代沉积泥炭样品进行了模拟研究^[3]。煤岩样品分别采自内蒙古唐公塔煤矿 6 号煤层(太原组)和山西李雅庄煤矿 2 号煤层(山西组),煤阶为长焰煤和肥一气煤。泥炭样品采自四川省若尔盖沼泽地区,采样深度为 3.0~3.2 m,干酪根 C、H、O 和 N 元素含量组成分别为 59.8%、4.8%、24.2% 和 2.1%,碳同位素组成为 -27.1‰。样品的基本分析数据见表 1。

热模拟实验在一套高温高压热解装置上进行^[4]。实验模拟样品预先粉碎并经过 MAB(甲醇:丙

表 1 煤岩及泥炭样品测定结果

Table 1 Analytical data of the coals and peat samples

样品	干酪根	煤岩显微组分 %				TOC %	H/C (原子比)	Ro %
		镜质组	惰质组	壳质组	矿物			
太原组 (P ₁ t) 煤	Ⅲ	56.9	31.2	7.1	4.8	65.3	0.79	0.51
山西组 (P ₁ s) 煤		58.4	27.2	9.4	5.0	77.5	0.75	0.94
泥炭						22.0	0.97	0.32

¹ 国家自然科学基金(编号: 40872092 和 40772069)资助成果。

收稿日期: 2009-03-12 收修修改稿日期: 2009-05-06

酮: 苯 = 1: 2.5: 2.5)三元溶剂进行抽提, 制备成干酪根样品, 在氩气保护下将 25~ 50 mg 封入金管, 金管分别放置于 13 只压力并联的高压釜中, 通过高压泵对高压釜充水, 加压至 50 MPa 高压水使金管产生柔性变形, 从而对样品施加压力。各高压釜温差小于 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。之后通过微电脑温度控制器进行程序升温 and 恒温, 对样品加热, 实验温度范围为 300~ 600 $^\circ\text{C}$ 。温度波动小于 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。本文采用升温速率分别为 20 $^\circ\text{C}/\text{h}$ 和 2 $^\circ\text{C}/\text{h}$ 进行研究, 以期获得不同升温速率条件下煤岩热解生成的气体组成和碳同位素特征。当达到具体的实验温度点后, 取出其中一个高压釜中的热解固体产物, 并对其干酪根镜质组反射率 (R_o) 进行测定。模拟实验结束后, 将金管置于特别设计的真空系统中测定气体含量, 并与 HP8890 气相色谱仪连接, 进行 C_1 和 C_{2-4} 组分在线测定, 采用外标法进行定量; 同时, 烃类气体进行了碳同位素分析。通过同位素质量平衡计算, 获得了不同成熟度 (R_o) 区间生成的甲烷碳同位素值。

2 结果与讨论

从表 2 中可以看出, 泥炭在热模拟成熟度 R_o 值从 1.2%、1.6%、2.0%、2.4%、2.8% 分别演化至 3.0% 时, 20 $^\circ\text{C}/\text{h}$ 升温速率生成的甲烷碳同位素组成分别为 -37.8‰、-37.6‰、-37.3‰、-36.2‰ 和 -36.6‰。反映了在成煤物质演化过程中, 阶段生成的甲烷碳同位素组成表现为, 起始演化程度越高, 达到 R_o 为 3.0% 时生成的甲烷碳同位素组成越重。太原组煤和山西组煤阶段生成的甲烷碳同位素组成演化趋势与上述泥炭的相同。

泥炭在 2 $^\circ\text{C}/\text{h}$ 升温速率下, 其在成熟度 R_o 值从 1.2%、1.6%、2.0%、2.4% 分别演化至 3.0% 时生成的甲烷碳同位素分别为 -37.2‰、-36.9‰、-36.1‰、-35.2‰。与 20 $^\circ\text{C}/\text{h}$ 升温速率生成的甲烷碳同位素组成进行比较, 显示在相同的成熟度 (R_o) 区间, 高升温速率下生成的甲烷碳同位素组成比较轻。升温速率对太原组煤和山西组煤阶段生成的甲烷碳同位素组成的影响与上述泥炭的相同。

不同的样品, 在相同的成熟度 (R_o) 区间, 其热模拟生成的甲烷碳同位素组成不同, 例如 20 $^\circ\text{C}/\text{h}$ 升温速率下, 泥炭样品的最轻, 太原组煤样品的最重, 山西组煤样品介于上述两者之间。

不同样品热模拟成熟度 R_o 值从 1.2%、1.6%、2.0%、2.4%、2.8% 分别演化至 4.0(3.7%) (表 3),

生成的甲烷碳同位素组成及其变化特征与上述演化至 R_o 值 3.0% 是相似的, 即起始演化程度越高, 达到 R_o 为 4.0% 时生成的甲烷碳同位素组成越重; 同一样品在相同的成熟度 (R_o) 区间, 高升温速率下生成的甲烷碳同位素组成比较轻; 不同的样品, 在相同的成熟度 (R_o) 区间, 其热模拟生成的甲烷碳同位素组成不同。但是, 相同样品在相同升温速率和相同的成熟度 (R_o) 区间, 演化至 R_o 值 4.0% 生成的甲烷碳同位素组成比演化至 R_o 值 3.0% 生成的甲烷碳同位素组成重, 说明成熟度 (R_o) 区间的起始演化程度相同, 末尾演化程度越高, 生成的甲烷碳同位素组成越重。

由于我国主要煤层气盆地形成过程具有多期性, 从而使煤层气更多的具有“阶段聚气”的特征。我们的模拟实验结果为煤层气“阶段聚气”的判识提供了依据。从上述模拟实验资料来看, “阶段聚气”的煤层气碳同位素组成与该演化阶段的起始 R_o 值和末尾 R_o 值密切相关, 起始和末尾 R_o 值越高, 煤层气碳同位素组成越重。升温速率是影响煤层气碳同位素组成的另一个重要因素, 相同成熟度区间, 高升温速率下形成的煤层气碳同位素组成比较轻, 因此, 在实际研究煤层气的成因时要考虑升温速率对煤层气碳同位素组成的影响。煤岩母质性质也影响煤层气碳同位素组成, 特别是壳质组含量的小量变化都会影响煤层气碳同位素组成, 例如, 虽然山西组煤岩样品的成熟度比太原组煤岩样品的高, 但是山西组煤岩的壳质组含量略高于太原组煤岩, 使其在相同成熟度区间, 生成的甲烷碳同位素组成轻于太原组煤岩生成的甲烷碳同位素。另一个主要的证据是在 3 个样品中, 在相同成熟度区间, 泥炭生成的甲烷碳同位素组成最轻, 这说明煤层气保留的原始成分越多, 则其碳同位素组成就越轻。

将这些研究成果可以应用于沁水盆地南部煤层气成因的研究。沁水盆地南部是我国目前最主要的煤层气开发试验区^[7, 8]。主要含煤地层为上石炭统太原组和下二叠统山西组, 主要为无烟煤, R_o 值约为 2.75% ~ 4.79%。赵孟军等^[2] 研究认为, 沁水盆地南部晋城地区的煤层气应该具有“阶段聚气”的特征。桑树勋等^[9] 的研究结果表明, 三叠纪末期沁水盆地南部生成的煤层气由于后期抬升而遭到破坏, 晚侏罗世—晚白垩世是沁水盆地南部主要煤层的有效生气阶段, 也是煤层气的主要封存时期; 并且在侏罗世末时, 煤层的 R_{max} 为 1.75%, 晚白垩世末时, 煤层的 R_{max} 为 4.05%, R_o 值在我们研究的范围内。沁水盆地

南部煤层气碳同位素组成分布在在 - 33.7‰ ~ - 30.2‰ 之间 (表 4), 与泥炭在升温速率 2℃ /h 下, R_o 值从 1.6%、2.0%、2.4% 演化至 3.7% 生成的甲烷碳同位素组成 (- 33.6‰ ~ - 31.5‰) 相似, 这说明沁水盆地南部煤层气是在中侏罗世末以后 ($R_o > 1.6%$) 聚集而成, 具有“阶段聚气”的特征, 与上述前人研究的结果是一致的; 同时, 也与我们的碳同位素动力学研

究结果相同, 我们将碳同位素动力学研究获得的资料与沁水盆地阳城地区二叠系自然煤层气样品的甲烷碳同位素组成比较研究发现, 阳城地区煤层气甲烷碳同位素组成与早白垩世 (K_1) 演化至今的煤层气甲烷碳同位素值相近 (未发表资料), 同样反映了沁水盆地南部阳城地区煤层气具有“阶段聚气”的特征。

表 2 泥炭和煤热模拟 R_o 1.2% ~ 3.0% 区间生成的甲烷 $\delta^{13}C$ 值

Table 2 $\delta^{13}C$ values of methane generated by thermal simulation of peat and coals with R_o range of 1.2% ~ 3.0%

泥炭样品			太原组煤			山西组煤		
样品与升温速度	R_o 区间 /%	$\delta^{13}C_1$ /‰	样品与升温速度	R_o 区间 /%	$\delta^{13}C_1$ /‰	样品与升温速度	R_o 区间 /%	$\delta^{13}C_1$ /‰
20℃ /h	1.2~3.0	- 37.8	20℃ /h	1.2~3.0	- 30.1	20℃ /h	1.2~3.0	- 34.9
	1.6~3.0	- 37.6		1.6~3.0	- 29.8		1.6~3.0	- 34.1
	2.0~3.0	- 37.3		2.0~3.0	- 29.2		2.0~3.0	- 33.7
	2.4~3.0	- 36.2		2.4~3.0	- 27.3		2.4~3.0	- 34.6
	2.8~3.0	- 36.6		2.8~3.0	- 26.3		2.8~3.0	-
2℃ /h	1.2~3.0	- 37.2	2℃ /h	1.2~3.0	- 29.7	2℃ /h	1.2~3.0	-
	1.6~3.0	- 36.9		1.6~3.0	- 29.0		1.6~3.0	- 29.7
	2.0~3.0	- 36.1		2.0~3.0	- 28.0		2.0~3.0	- 27.0
	2.4~3.0	- 35.2		2.4~3.0	- 26.7		2.4~3.0	- 26.7
	2.8~3.0	-		2.8~3.0	- 25.2		2.8~3.0	-

表 3 泥炭和煤热模拟 R_o 1.2% ~ 4.0% 区间生成的甲烷 $\delta^{13}C$ 值

Table 3 $\delta^{13}C$ values of methane generated by thermal simulation of peat and coals with R_o range of 1.2% ~ 4.0%

泥炭样品			太原组煤			山西组煤		
样品与升温速度	R_o 区间 /%	$\delta^{13}C_1$ /‰	样品与升温速度	R_o 区间 /%	$\delta^{13}C_1$ /‰	样品与升温速度	R_o 区间 /%	$\delta^{13}C_1$ /‰
20℃ /h	1.2~3.7	- 35.0	20℃ /h	1.2~4.0	- 28.4	20℃ /h	1.2~4.0	- 30.9
	1.6~3.7	- 34.6		1.6~4.0	- 28.2		1.6~4.0	- 30.0
	2.0~3.7	- 34.2		2.0~4.0	- 27.7		2.0~4.0	- 29.2
	2.4~3.7	- 32.8		2.4~4.0	- 26.1		2.4~4.0	- 28.9
	2.8~3.7	- 31.5		2.8~4.0	- 25.3		2.8~4.0	- 24.7
2℃ /h	1.2~3.7	- 34.0	2℃ /h	1.2~4.0	- 27.3	2℃ /h	1.2~4.0	-
	1.6~3.7	- 33.6		1.6~4.0	- 26.7		1.6~4.0	- 29.5
	2.0~3.7	- 32.6		2.0~4.0	- 26.1		2.0~4.0	- 27.5
	2.4~3.7	- 31.5		2.4~4.0	- 25.2		2.4~4.0	- 27.4
	2.8~3.7	-		2.8~4.0	- 24.4		2.8~4.0	- 24.5

表 4 沁水盆地南部煤层气碳同位素组成

Table 4 Carbon isotopic composition of coal bed methane from the southern Q in shui Basin

矿区	煤层	$\delta^{13}C_1$ /‰	资料来源
潘庄	山西组 3# 煤	- 33.0	参考文献 [5]
潘庄		- 31.2	
枣园	太原组 15# 煤和山西组 3# 煤	- 32.2	参考文献 [6]
枣园		- 30.2	
阳城	山西组 3# 煤	- 33.7	
阳城		- 30.3	
阳城		- 32.2	
晋城		- 32.0	

3 结论

为了认识“阶段聚气”的煤层气碳同位素特征, 对具有不同显微组成和演化程度的煤岩及原始成煤物质泥炭进行了热模拟实验, 研究了不同成熟度区间热解煤层气甲烷碳同位素的影响因素和同位素组成特征。取得的研究结果为: (1) 不同成熟度区间的煤层气碳同位素组成受控于该演化阶段的起始 R_o 值和末尾 R_m 升温速率、煤岩母质性质和原始成煤物质保留程度; (2) 确定了成煤有机质从 R_o 为 1.2%、1.6%、2.0%、2.4%、2.8% 分别演化至 R_o 为 3.0% 和

4 0(3 7)% 之间生成的煤层气甲烷碳同位素组成, 这为研究不同成熟度区间生成的煤层气成因提供了科学数据; (3) 将这些研究结果应用到沁水盆地南部煤层气研究, 认为该地区煤层气是在中侏罗世末以后 ($R_o > 1.6\%$) 聚集而成, 具有“阶段聚气”的特征。

参考文献 (References)

- 1 Clayton J L. Geochemistry of coalbed gas: A review [J]. International Journal of Coal Geology, 1998, 35: 159-173
- 2 赵孟军, 宋岩, 苏现波, 等. 决定煤层气地球化学特征的关键地质时期 [J]. 天然气工业, 2005, 25(1): 51-54 [Zhao Mengjun, Song Yan, Su Xianbo, et al. Key geological time of deciding the geochemical characteristics of coal bed methane [J]. Natural Gas Industry, 2005, 25(1): 51-54]
- 3 Duan Yi, Wu Baoxiang, Zheng Chaoyang, Chuanyuan Wang. Studies on thermal simulation of the formation and evolution of coalbed gas [J]. Chinese Science Bulletin, 2005, 50: 40-44
- 4 刘金钟, 唐永春. 用干酪根生烃动力学方法预测甲烷生成量之一例 [J]. 科学通报, 1998, 43(11): 1187-1191 [Liu Jinzhong, Tang Yongchun. A case study of prediction methane generation quantity by kinetics simulation of hydrocarbon generating from kerogen [J]. Chinese Science Bulletin, 1998, 43(11): 1187-1191]
- 5 王彦龙, 解光新, 张培元. 沁水盆地煤层气同位素特征及成因类型初探 [J]. 煤田地质与勘探, 2005, 33(1): 32-34 [Wang Yanlong, Xie Guangxin, Zhang Peiyuan. Primary discussion on isotope characteristics of coalbed gas of Qinshui basin [J]. Coal Geology & Exploration, 2005, 33(1): 32-34]
- 6 陈振宏, 宋岩, 秦胜飞. 沁水盆地南部煤层气藏的地球化学特征 [J]. 天然气地球科学, 2007, 18(4): 562-564 [Chen Zhenhong, Song Yan, Qin Shengfei. Geochemical characteristics of CBM reservoirs in southern Qinshui Basin [J]. Natural Gas Geoscience, 2007, 18(4): 562-564]
- 7 秦勇, 宋党育, 王超. 山西南部晚古生代煤的煤化作用及其控气特征 [J]. 煤炭学报, 1997, 22(3): 230-235 [Qin Yong, Song Dangyu, Wang Chao. Coalification of the upper Paleozoic coal and its control to the generation and preservation of coalbed methane in the southern Shanxi [J]. Journal of China Coal Society, 1997, 22(3): 230-235]
- 8 张建博, 王红岩. 山西沁水盆地煤层气有利区预测 [M]. 江苏徐州: 中国矿业大学出版社, 1999: 19-103 [Zhang Jianbo, Wang Hongyan. Characteristics and Favorable Area Prediction of Coal Reservoirs in Qinshui Basin [M]. Xuzhou Jiangsu: China University Mining and Technology Press, 1999: 19-103]
- 9 桑树勋, 刘焕杰, 李贵中, 韦重韬. 煤层气生成与煤层气富集 I 有效阶段生气量与煤层气富集 [J]. 煤田地质与勘探, 1997, 25(6): 14-17 [Sang Shuxue, Liu Huanjie, Li Guizhong, et al. Generation and enrichment of CBM in: gas yield in effective stage and concentration of CBM [J]. Coal Geology & Exploration, 1997, 25(6): 14-17]

Thermal Simulation Experiment and Application of Staged Evolution of Coalbed Methane Carbon Isotope

DUAN Yi¹ SUN Tao¹ LIU Jun-feng² WU Bao-xiang¹ YU Wen-xiu¹

(1. Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

2. The Second Production Factory of Changqing Oilfield, Qingcheng Gansu 735113)

Abstract Coalbed methane (CBM) accumulation models include continuous gas accumulation and staged gas accumulation. In this paper, the influence factors of carbon isotope of CBM formed by staged gas accumulation and carbon isotopic composition of CBM formed in different maturity intervals were researched by thermal simulation experiment. The results showed that the carbon isotopic composition of CBM formed by staged gas accumulation is related to initial R_o and final R_o values in the evolutionary stage. With the increase of initial R_o and final R_o values, carbon isotope of CBM became heavier. In some maturity intervals, the carbon isotopic composition of CBM formed at higher heating rate was lighter than that at lower heating rate. At the same time, nature of coal also affects carbon isotope of CBM. The carbon isotope of methane generated by peat was the lightest of all three samples. The carbon isotopic composition of CBM formed by coal parent material with R_o values of 1.2%, 1.6%, 2.0%, 2.4% and 2.8% rising to 3.0 and 4.0%, respectively, was determined. This provides scientific evidence for studying the genesis of CBM generated in different maturity intervals. These results were used to study CBM from the southern Qinshui basin, and it is found that CBM from the southern Qinshui basin was accumulated after terminal Middle Jurassic ($R_o > 1.6\%$) and characterized by the staged gas accumulation.

Key words simulation experiment; coalbed methane; carbon isotope; staged gas accumulation; Qinshui basin