

doi:10.3799/dqkx.2013.008

森林沼泽泥炭不同演化阶段气体碳氢同位素演化特征

段毅¹, 吴应忠¹, 姚泾利², 刘显阳², 孙涛¹,
何金先¹, 徐丽¹, 夏嘉¹, 张晓丽¹

1. 中国科学院地质与地球物理研究所油气资源研究重点实验室, 甘肃兰州 730000

2. 中国石油长庆油田分公司勘探开发研究院, 陕西西安 710021

摘要: 煤层气的成因是石油地质学研究的热点, 煤层气聚集存在着“累积聚气”和“阶段聚气”两种形式, 对于“阶段聚气”的煤层气成因判识的地球化学研究还很薄弱. 通过森林沼泽泥炭在不同温度下制备的样品进行热模拟实验, 首次获得了不同演化阶段甲烷、乙烷和二氧化碳的碳、氢同位素组成和演化规律. 发现随着原始样品演化程度越高, 生成的甲烷和乙烷的碳、氢同位素组成具有变重的趋势; 同时, 甲烷和乙烷碳同位素组成明显地受原始样品演化程度的影响, 而氢同位素组成主要与成熟度密切相关. 确定了成煤有机质在不同演化阶段生成的气体碳、氢同位素组成. 首次获得了成煤有机质不同演化阶段热解气体碳、氢同位素组成与 R_o 之间的关系式. 建立了甲烷与乙烷的碳、氢同位素之间的关系式, 形成了甲烷碳、氢同位素组成相关图. 根据这些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, 为“阶段聚气”的煤层气地球化学特征认识及其成因判识提供了科学依据. 并且, 将这些研究结果应用到我国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以后聚集而成, 具有“阶段聚气”的特征, 证明了热模拟研究成果对自然界煤层气成因的判识具有重要的科学意义.

关键词: 泥炭; 模拟实验; 煤层气; 阶段聚气; 碳氢同位素; 石油地质.

中图分类号: P593

文章编号: 1000-2383(2013)01-0087-07

收稿日期: 2012-09-28

Carbon and Hydrogen Isotopic Compositions and Their Evolutions of Gases Generated by Forest Marsh Peat at Different Thermal Maturity Stages

DUAN Yi¹, WU Ying-zhong¹, YAO Jing-li², LIU Xian-yang², SUN Tao¹,
HE Jin-xian¹, XU Li¹, XIA Jia¹, ZHANG Xiao-li¹

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

2. Exploration and Development Institute of Changqing Oilfield Company, CNPC, Xi'an 710021, China

Abstract: Coalbed methane (CBM) accumulation models include continuous gas accumulation and staged gas accumulation. However, the study on geochemistry characteristics and evaluation index of staged accumulation CBM is inadequate. This study has obtained the carbon and hydrogen isotopic compositions and their evolution laws of methane and ethane generated at different evolution stages by thermal simulation of samples prepared using a forest marsh peat at different temperatures. The data show that the carbon and hydrogen isotopic compositions tend to increase heavy isotope with increasing evolution level of the starting sample. At the same time, it is found that the maturity level of the starting sample influences the carbon isotopic compositions of methane and ethane, while maturity of gases affects their hydrogen isotopic compositions. The relationship between R_o values and the carbon and hydrogen isotopic compositions of gases generated by coal-forming organic matter at different evolution stages as well as the carbon or hydrogen isotopic relationship between methane and ethane are established. These results provide scientific evidence for studying the genesis of CBM generated at different maturity intervals and understanding the geochemistry characteristics of staged accumulation CBM, and they were applied to study on CBM from the southern Qinshui basin, and it is found that it accumulated after Middle Jurassic and is characterized by staged gas accumulation, which indicates

基金项目: 国家自然科学基金(Nos. 40872092, 41272125, 40772069); 国家“973”项目(No. 2005CB422105).

作者简介: 段毅(1956—), 男, 博士生导师, 研究员, 主要从事油气地球化学和有机地球化学研究及教学工作. E-mail: duany@lzb.ac.cn

that the results of thermal simulation experiments are very important for judging the genesis of natural CBM.

Key words: peat; simulation experiment; coalbed methane; staged gas accumulation; carbon and hydrogen isotope; petroleum geology.

煤层气是赋存于煤层中的自生自储式非常规天然气(Clayton, 1998),是一种新型的洁净能源资源,对其成因机制的研究已成为石油地质学研究的热点(Smith and Pallasser, 1996; Liu *et al.*, 1997; Clayton, 1998; 秦勇等, 2000; Kotarba and Rice, 2001). 煤层气碳氢同位素是判识煤层气成因的最有效方法之一. 由于主要含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原因. 这样,煤层气更多的具有“阶段聚气”的特征(赵孟军等, 2005). 例如,我国沁水盆地南部石炭系太原组和下二叠统山西组煤层气的生成和封存主要发生在晚侏罗世—晚白垩世期间,此期间以前生成的煤层气由于后期构造抬升而遭破坏. 成煤物质的不同演化阶段形成的煤层气同位素组成应该是不同的,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. 一般来说,模拟实验是认识成煤物质生烃规律及产物地球化学特征的一条途径. 国内外对于煤成烃的模拟实验方面已经作过大量的研究工作,以往这些工作只侧重于低煤化作用全煤和煤的各显微组分的产气率、产烃率和产物的地球化学特征及生烃动力学的模拟研究,而且模拟条件包括加压、加水、加矿物及催化剂(李杰生, 1988; Landais, 1991; Raymond and Landais, 1994; Behar *et al.*, 1995; Cramer, 2004; Porada, 2004; Duan *et al.*, 2005a, 2005b; 陈建平等 2006; Liu *et al.*, 2007). 可是,这些研究都是成煤物质“连续生烃”的模拟实验,获得的气体地球化学结果不能作为“阶段生烃”成藏的煤层气成因评价依据. 通过“阶段生烃”的模拟实验,研究成煤物质的不同演化阶段形成的气体同位素组成特征,可以为认识“阶段聚气”的煤层气同位素地球化学特征提供科学依据.

为了这一设想的尝试,了解“阶段生烃”模拟热解气体同位素组成与演化特征,及其能否判识“阶段聚气”的煤层气同位素成因,笔者选择同一成煤物质森林沼泽泥炭,在 250 °C、300 °C、350 °C、400 °C 和 450 °C 下制备成 5 个原始样品,进行 5 个阶段热解生烃模拟实验,研究不同热成熟阶段气体碳氢同位素组成与演化、气体碳氢同位素分馏模式及煤层气成因的判识意义.

1 样品及实验方法

样品为森林沼泽黑色泥炭,2008 年 8 月采自吉林省抚松县松江河镇西南锦北林场,地理位置为 41°59′40″N, 127°37′18″E,为现代泥炭剖面样品,深度为 0.5~1.1 m. 采样地区海拔 904 m,属寒温带湿润气候(年平均气温 4 °C,降雨量 800 mm). 现在生长的植物主要为木本植物,以松树、桦树为优势种. 泥炭中有机碳含量为 19.5%.

样品的模拟实验方法和气体碳氢同位素测定方法与以前报道的相同(Duan *et al.*, 2011). 简言之,森林沼泽泥炭样品粉碎至 60 目后分成 5 个样品,分别在 250 °C、300 °C、350 °C、400 °C 和 450 °C 下热解制备成 5 个原始样品. 然后,每个原始样品以 50 °C 为一温阶,从原始样品制备温度点加 50 °C 至 650 °C 进行热模拟. 对每一温度点所生成的气体在气相色谱—高温热转变—同位素比值质谱仪(GC-TC-IRMS)上进行了气体碳氢同位素测定.

2 结果与讨论

2.1 不同热成熟阶段气体碳氢同位素组成与演化

为了认识煤层气形成过程中气体碳、氢同位素组成与演化特征,我们对森林沼泽泥炭进行了阶段热模拟实验研究. 如上所述,250 °C、300 °C、350 °C、400 °C 和 450 °C 下制备的 5 个原始样品,每隔 50 °C 升至 650 °C 生成的气体同位素组成及其演化为:

(1) 甲烷碳同位素组成范围分别为 $-40.7\text{‰} \sim -28.8\text{‰}$ 、 $-38.8\text{‰} \sim -28.7\text{‰}$ 、 $-33.4\text{‰} \sim -28.7\text{‰}$ 、 $-27.4\text{‰} \sim -26.2\text{‰}$ 和 $-26.6\text{‰} \sim -26.3\text{‰}$, 平均值分别为 -34.7‰ 、 -33.1‰ 、 -30.7‰ 、 -26.4‰ 和 -26.4‰ (表 1 和图 1a). 从图 1a 可以看出,5 个样品热模拟气体中甲烷碳同位素值均与生烃模拟温度相关. 随模拟温度的升高,250 °C 下制备的原始样品生成甲烷的碳同位素值先降低,在热解温度 350 °C 时达到最低值,此后又逐渐增高,其他样品生成甲烷的碳同位素值都与模拟温度之间呈良好的正相关性. 研究样品在模拟温度低温差别显著,呈现为原始样品演化程度越高,生成的甲烷碳同位素组成越重,在模拟温度达到高温时,生

表 1 不同 R_o 区间生成的甲烷、乙烷和二氧化碳平均 $\delta^{13}C$ 与 δD 值

Table 1 Average $\delta^{13}C$ and δD of methane, ethane and CO_2 generated from peat of different R_o intervals

样品	R_o (%)	$\delta^{13}C_{CH_4}$	δD_{CH_4}	$\delta^{13}C_{CO_2}$	$\delta^{13}C_{C_2H_6}$	$\delta^{13}C_{C_3H_8}$	$\delta D_{C_2H_6}$
250~650 °C (C_{3t})	0.8~4.8	-34.7	-223	-20.1	-29.6	-26.7	-203.5
300~650 °C (C_{3t})	1.1~4.8	-33.1	-208	-19.2	-28.5	-24.8	-196.8
350~650 °C (C_{3t})	1.9~4.8	-30.7	-189	-19.0	-24.3	-23.9	-152.3
400~650 °C (C_{3t})	2.3~4.8	-26.4	-167	-14.7	-15.6		-125.0
450~600 °C (C_{3t})	3.1~4.2	-26.4	-167	-17.3			

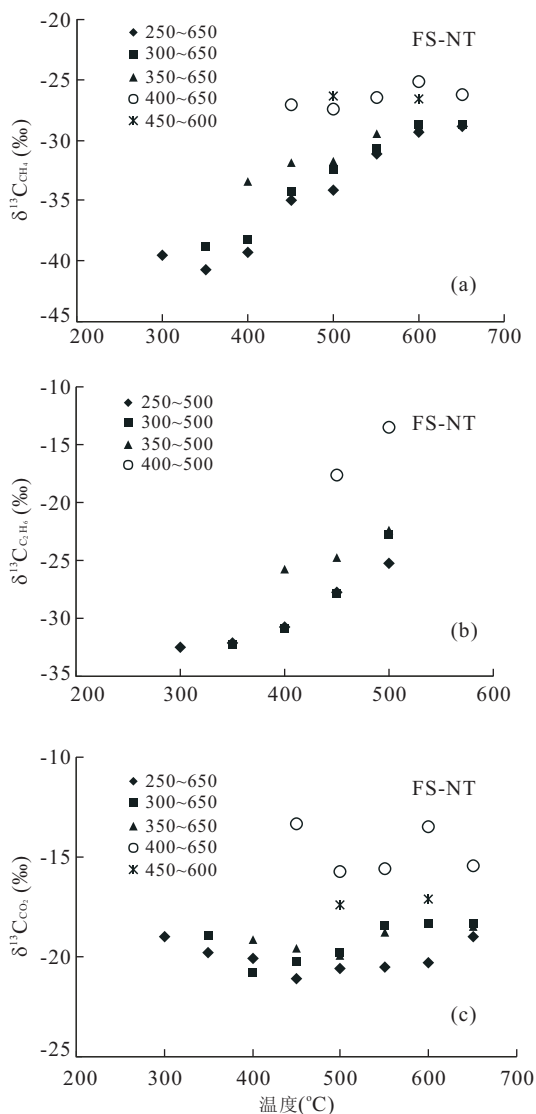


图 1 甲烷(a)、乙烷(b)和二氧化碳(c)的 $\delta^{13}C$ 值与热解温度的关系

Fig. 1 $\delta^{13}C$ of CH_4 (a), C_2H_6 (b) and CO_2 (c) vs. pyrolysis temperature

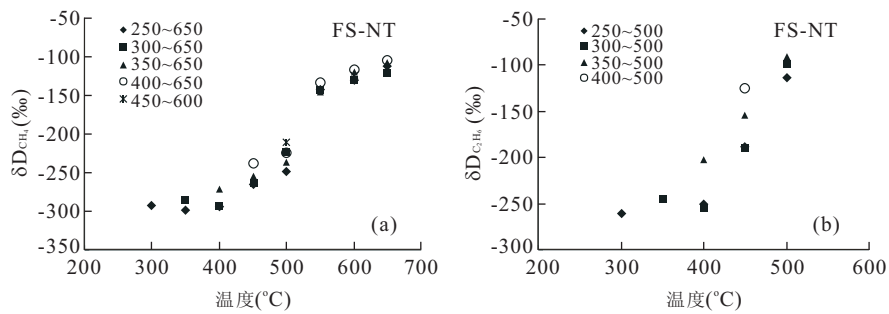
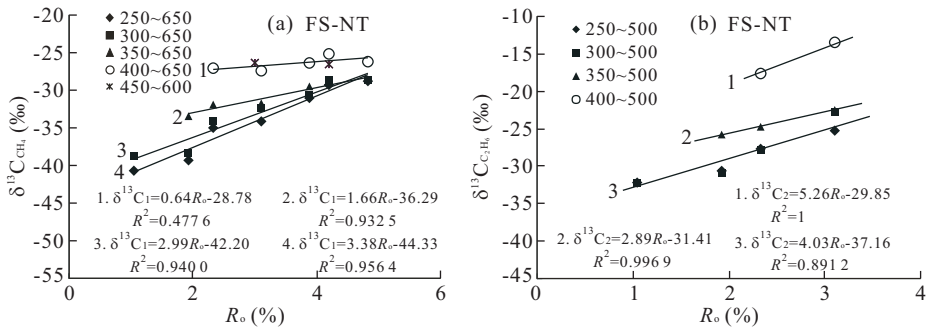
成的甲烷碳同位素组成趋于一致;同时,在 400 °C 和 450 °C 较高温度下制备的两个样品生成甲烷的碳同位素组成及其随着模拟温度升高演化趋势都极为类似。

(2)前 4 个样品生成的乙烷碳同位素组成分布分别在 $-32.5\text{‰} \sim -25.2\text{‰}$ 、 $-32.2\text{‰} \sim -22.8\text{‰}$ 、 $-25.8\text{‰} \sim -22.4\text{‰}$ 、 $-17.6\text{‰} \sim -13.5\text{‰}$ 之间,平均值分别为 -29.6‰ 、 -28.5‰ 、 -24.3‰ 和 -15.6‰ (图 1b 和表 1)。乙烷主要出现在 250 ~ 400 °C 下制备的 4 个样品中,并且存于模拟温度小于 500 °C 的演化阶段。同一样品的乙烷碳同位素组成随着模拟温度升高而变重。同一模拟温度点产生的甲烷和乙烷具有 $\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2$ 的特征,并且随着原始样品演化程度增高,乙烷比甲烷的 $\delta^{13}C$ 值大,其平均差值在 $4.1\text{‰} \sim 10.8\text{‰}$ 之间。

(3)二氧化碳碳同位素组成分布分别在 $-21.1\text{‰} \sim -19.0\text{‰}$ 、 $-20.8\text{‰} \sim -18.3\text{‰}$ 、 $-19.1\text{‰} \sim -18.3\text{‰}$ 、 $-15.7\text{‰} \sim -13.3\text{‰}$ 、 $-17.4\text{‰} \sim -17.1\text{‰}$ 之间,平均值分别为 -20.1‰ 、 -19.2‰ 、 -19.0‰ 、 -14.7‰ 和 -17.3‰ (图 1c 和表 1)。除了 450 °C 下样品外,其他样品热模拟气体中二氧化碳碳同位素组成表现为原始样品演化程度越高,生成的二氧化碳同位素组成越重;400 °C 和 450 °C 下制备的样品中二氧化碳碳同位素组成大于 17.5‰ ,其他样品小于 17.5‰ ;二氧化碳碳同位素组成演化特征为,随着模拟温度升高,二氧化碳碳同位素组成先降低,在 400 °C 至 500 °C 之后,碳同位素组成升高。

(4)甲烷氢同位素组成范围分别为 $-298\text{‰} \sim -112\text{‰}$ 、 $-292\text{‰} \sim -121\text{‰}$ 、 $-271\text{‰} \sim -107\text{‰}$ 、 $-238\text{‰} \sim -104\text{‰}$ 、 $-210\text{‰} \sim -124\text{‰}$,平均值分别为 -223‰ 、 -208‰ 、 -189‰ 、 -167‰ 和 -167‰ (图 2a 和表 1)。随着模拟温度升高,5 个样品生成的甲烷氢同位素组成都变重;原始样品演化程度越高,生成的甲烷氢同位素组成具有变重的趋势,但是不同样品之间的差别没有碳同位素明显;400 °C 和 450 °C 较高温度下制备的两个样品生成的甲烷氢同位素组成较为类似。

前 4 个样品生成的乙烷氢同位素组成范围分别为 $-261\text{‰} \sim -114\text{‰}$ 、 $-246\text{‰} \sim -98\text{‰}$ 、 $-202\text{‰} \sim$

图 2 甲烷(a)和乙烷(b)的 δD 值与热解温度的关系Fig. 2 δD of CH_4 (a) and C_2H_6 (b) vs. pyrolysis temperature图 3 甲烷(a)、乙烷(b)的 $\delta^{13}C$ 与 R_o 的关系Fig. 3 $\delta^{13}C$ of CH_4 (a) and C_2H_6 (b) vs. R_o

-91‰、-125‰, 平均值分别为 -204‰、-197‰、-152‰和 -125‰(图 2b 和表 1)。随着模拟温度升高, 同一样品的乙烷氢同位素组成变重, 同一模拟温度点产生的甲烷和乙烷具有 $\delta D_{C_1} < \delta D_{C_2}$ 的特征, 并且随着原始样品演化程度增高, 乙烷比甲烷的 δD 值大, 其平均差值在 11‰~42‰之间。

2.2 不同热成熟阶段气体碳氢同位素分馏模式

根据森林沼泽泥炭热解气体碳氢同位素热动力学分馏机制, 建立的气体碳氢同位素组成与镜质体反射率(R_o)之间的数学式, 可以了解煤层气碳氢同位素组成与其源岩有机质演化程度的关系, 进而研究煤层气的成因(Stahl and Carey, 1975; 戴金星和戚厚发, 1989)。图 3a 为原始样品演化程度不同的 5 个样品热解甲烷碳同位素组成与模拟残余样品中 R_o 值相关图。由于 400 °C 和 450 °C 两个样品热解甲烷碳同位素组成和演化极为类似, 所以它们建立了一个关系式。这些样品之间的关系式分别为: $\delta^{13}C_1 = 3.38R_o - 44.33$ 、 $\delta^{13}C_1 = 2.99R_o - 42.20$ 、 $\delta^{13}C_1 = 1.66R_o - 36.29$ 和 $\delta^{13}C_1 = 0.64R_o - 28.78$ 。除了 400 °C 和 450 °C 两个样品外, 其他样品具有很好的相关性, R^2 在 0.9325~0.9564 之间。并且, 随着原始样品演化程度增高, 数学式的斜率变小, 纵截距

变小。

图 3b 为原始样品演化程度不同的 4 个样品热解乙烷碳同位素组成与模拟残余样品中 R_o 值相关图。250 °C 和 300 °C 两个样品热解乙烷碳同位素组成和演化很类似, 将它们建立了一个关系式。这些样品之间的关系式分别为: $\delta^{13}C_2 = 4.03R_o - 37.16$ 、 $\delta^{13}C_2 = 2.89R_o - 31.41$ 和 $\delta^{13}C_2 = 5.26R_o - 29.85$ 。样品具有很好的相关性, R^2 为 0.8912~0.9969。由图 3 可见, 原始样品的演化程度不同, 数学式的斜率存在明显差异; 随着原始样品演化程度增高, 数学式的纵截距变小。

图 4 为样品热解甲烷和乙烷氢同位素组成与模拟残余样品中 R_o 值相关图。虽然从低到高演化程度的原始样品生成的甲烷和乙烷氢同位素组成具有变重的趋势, 但是它们之间的差别没有碳同位素明显, 因此将它们的甲烷和乙烷氢同位素组成与 R_o 值各建立了一个关系式。甲烷和乙烷氢同位素组成与 R_o 值的关系式分别为: $\delta^{13}D_{C_1} = 55.87R_o - 375.38$ 和 $\delta^{13}D_{C_2} = 73.38R_o - 345.42$ 。样品相关性较好, R^2 为 0.8090~0.9087; 并且乙烷与甲烷相比, 其数学式的斜率和纵截距都大。

从上述演化程度不同的原始样品的甲烷和乙烷

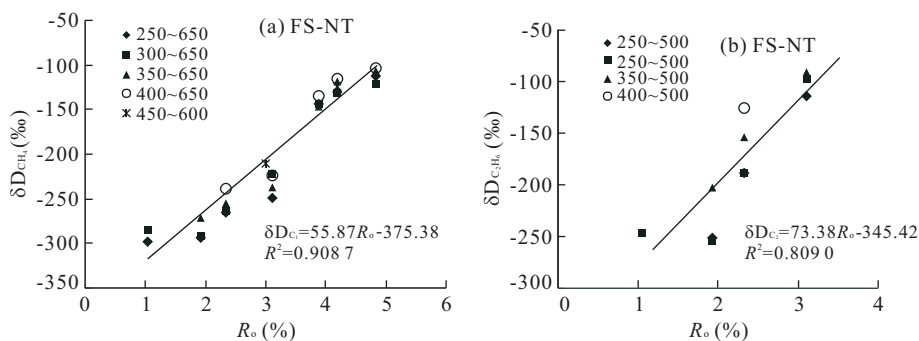


图 4 甲烷(a)和乙烷(b)的 δD 与 R_o 值的关系

Fig. 4 δD of CH_4 (a) and C_2H_6 (b) vs. R_o

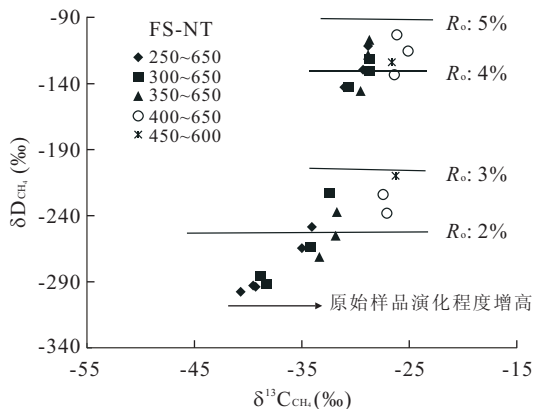


图 5 甲烷 δD 与 $\delta^{13}C$ 值的关系

Fig. 5 δD vs. $\delta^{13}C$ of CH_4

碳氢同位素组成与 R_o 关系式特征可以看出,所有样品模拟气都具有随演化程度增加,甲烷和乙烷碳氢同位素组成具有变重的特征;煤的初始演化程度明显地影响了煤层气甲烷和乙烷的碳同位素组成,对甲烷和乙烷氢同位素组成的影响相对较小;在演化过程中,甲烷和乙烷碳同位素具有相似的演化规律,反映了单一类型母质生气的特征. 这些研究成果,为不同演化盆地煤层气甲烷的成因研究提供了依据,特别是泥炭作为煤的原始物质,其热解甲烷和乙烷碳氢同位素组成与 R_o 关系式,反映了煤化全过程中不同演化阶段煤层气的甲烷和乙烷碳氢同位素组成演化特征.

2.3 煤层气成因的判识意义

世界上许多含煤层气盆地形成过程都具有多期性,从而使煤层气更多的具有“阶段聚气”的特征. 我们通过森林沼泽泥炭的模拟实验,首次获得了不同演化阶段甲烷、乙烷和二氧化碳碳氢同位素组成和演化规律(表 1),为“阶段聚气”的煤层气地球化学特征认识及其成因判识提供了科学数据. 一个明显

的实例就是我国沁水盆地南部晋城地区的石炭系太原组和下二叠统山西组(R_o 值约为 2.8%~4.8%)煤层气碳同位素组成分布为-33.7‰~-30.2‰(段毅等, 2010),氢同位素组成大约分布在-200‰~-160‰之间(由陶明信提供),这些值与森林沼泽泥炭在 R_o 值从 1.9%演化至 4.8%生成的甲烷 $\delta^{13}C$ 值和 δD 值相似,这说明沁水盆地南部煤层气是由 $R_o > 1.9\%$ 以后煤地层生产的气体聚集而成,具有“阶段聚气”的特征. 这与该地区煤层气聚集的地质研究结果是一致的. 这种研究结果表明,三叠纪末期该地区生成的煤层气由于后期抬升而遭到破坏,晚侏罗世一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(桑树勋等, 1997).

图 5 为甲烷碳和氢同位素组成相关图. 由图 5 可见,甲烷碳同位素组成明显地与原始样品演化程度有关,氢同位素组成主要与成熟度密切相关;可以区分不同演化阶段和不同成熟度下生成的煤层气. 图 6 为甲烷与乙烷 $\delta^{13}C$ 值和甲烷与乙烷 δD 值相关图,甲烷与乙烷的碳、氢同位素之间的关系式分别为 $\delta C_{C_1} = 0.72 \delta C_{C_2} - 15.64$ 和 $\delta D_{C_1} = 0.38 \delta D_{C_2} - 195.45$,并且样品具有很好的相关性, R^2 为 0.9196 和 0.9534. 这种关系式表明,甲烷与乙烷的碳、氢同位素都是随着成熟度增加而变重,因此该图可以判识煤层气的成因. 首次获得了成煤有机质不同演化阶段热解气体 $\delta^{13}C$ 和 δD 值与 R_o 值之间的关系式,可以作为不同演化阶段煤层气成因及其演化程度的判识指标.

3 结论

为了认识煤层气的成因和“阶段聚气”的煤层气

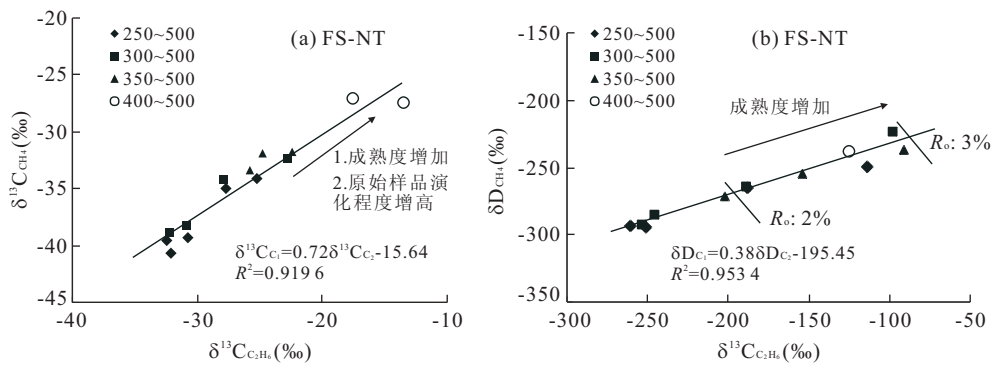


图 6 甲烷与乙烷 $\delta^{13}\text{C}$ 值(a)和甲烷与乙烷 δD 值(b)相关图

Fig. 6 $\delta^{13}\text{C}$ of CH_4 vs. C_2H_6 (a) and δD of CH_4 vs. C_2H_6 (b)

稳定同位素地球化学特征,使用森林沼泽泥炭在 250 °C、300 °C、350 °C、400 °C 和 450 °C 下恒温 72 h 制备成 5 个原始样品,对这 5 个样品进行了热模拟实验,研究了不同成熟度区间热解气体碳、氢同位素的影响因素和同位素组成特征。

5 个原始样品热模拟生成的甲烷和乙烷碳同位素值都与模拟温度之间呈良好的正相关性,研究样品在模拟温度低温差别显著,呈现为原始样品演化程度越高,生成的甲烷和乙烷碳同位素组成越重,在模拟温度达到高温时,生成的甲烷碳同位素组成趋于一致。生成的甲烷和乙烷氢同位素组成随着模拟温度升高而变重,原始样品演化程度越高,生成的甲烷氢同位素组成具有变重的趋势,但是不同样品之间的差别没有碳同位素明显。发现甲烷和乙烷碳同位素组成明显地受原始样品演化程度的影响,而氢同位素组成主要与成熟度密切相关。

确定了成煤有机质从 R_0 为 0.8%、1.1%、1.9%、2.3% 和 3.1% 分别演化至 R_0 4.8% (4.2%) 之间生成的气体碳氢同位素组成,建立了成煤有机质不同演化阶段热解气体碳氢同位素组成与 R_0 之间的关系式,甲烷与乙烷的碳、氢同位素之间的关系式,形成了甲烷碳、氢同位素组成相关图。这些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。

将这些研究结果应用到我国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以后聚集而成,具有“阶段聚气”的特征,证明了热模拟研究成果对自然界煤层气成因的判识具有重要的科学意义。

References

Behar, F., Vandenbroucke, M., Teermann, S. C., et al.,

1995. Experimental Simulation of Gas Generation from Coals and a Marine Kerogen. *Chemical Geology*, 126: 247–260. doi: 10.1016/0009-2541(95)00121-2

Clayton, J. L., 1998. Geochemistry of Coalbed Gas—A Review. *International Journal of Coal Geology*, 35: 159–173. doi: 10.1016/S0166-5162(97)00017-7

Cramer, B., 2004. Methane Generation from Coal during Open System Pyrolysis Investigate by Isotope Specific, Gaussian Distributed Reaction Kinetics. *Organic Geochemistry*, 35 (2): 379–392. doi: 10.1016/j.orggeochem.2004.01.004

Chen, J. P., Deng, C. P., Wang, H. T., et al., 2006. Biomarker and Its Implication of Pyrolysis Oils of Macerals from Jurassic Coal Measures, Northwest China. *Geochimica*, 35 (2): 141–150 (in Chinese with English abstract).

Dai, J. X., Qi, H. F., 1989. The Relationship between $\delta^{13}\text{C}$ and R_0 in China's Coal-Formed Gas. *Chinese Science Bulletin*, 34 (9): 690–692 (in Chinese with English abstract).

Duan, Y., Zhang, X. L., Sun, T., et al., 2011. Carbon and Hydrogen Isotopic Compositions and Their Evolutions of Gases Generated by Herbaceous Swamp Peat at Different Thermal Maturity Stages. *Chinese Science Bulletin*, 56 (13): 1383–1389.

Duan, Y., Sun, T., Liu, J. F., et al., 2010. Thermal Simulation Experiment and Application of Staged Evolution of Coalbed Methane Carbon Isotope. *Acta Sedimentologica Sinica*, 28 (2): 401–404 (in Chinese with English abstract).

Duan, Y., Wu, B. X., Zheng, C. Y., et al., 2005a. Studies on Thermal Simulation of the Formation and Evolution of Coalbed Gas. *Chinese Science Bulletin*, 50: 40–44. doi: 10.1007/BF 0318 4081

Duan, Y., Wu, B. X., Zheng, C. Y., et al., 2005b. Studies on

- Kinetics of Hydrocarbon Generation from Coals in Qinshui Basin. *Chinese Science Bulletin*, 50(17): 1904—1911. doi: 10.1360/04wd0114
- Kotarba, M. J., Rice, D. D., 2001. Composition and Origin of Coalbed Gases in the Lower Silesian Basin, Southwest Poland. *Applied Geochem.*, 16: 895—910. doi: 10.1016/S0883-2927(00)00058-5
- Landais, P., 1991. Assesment of Coal Potential Evolution by Experimental Simulation of Natural Coalification. *Organic Geochemistry*, 17: 705—710. doi: 10.1016/0146-6380(91)90014-B
- Li, J. S., 1988. The Significance of Lignite Coalification of Pressure and Heat Simulation. *Petroleum Geology and Experiment*, 10(1): 72—78 (in Chinese with English abstract).
- Liu, D. M., Yang, Q., Tang, D. Z., 1997. Reaction Kinetics of Coalification in Ordos Basin, China. In: Yang, Q., ed., *Geology of Fossil Fuel-Coal*. The Netherlands, Utrecht, 147—159.
- Liu, Q. Y., Liu, W. H., Dai, J. X., 2007. Characterization of Pyrolysates from Maceral Components of Tarim Coals in Closed System Experiments and Implications to Natural Gas Generation. *Organic Geochemistry*, 38(6): 921—934. doi: 10.1016/j.orggeochem.2007.02.002
- Porada, S., 2004. The Reactions of Formation of Selected Gas Products during Coal Pyrolysis. *Fuel*, 83(9): 1191—1196. doi: 10.1016/j.fuel.2003.11.007
- Qin, Y., Tang, X. Y., Ye, J. P., et al., 2000. Characteristics and Origins of Stable Carbon Isotope in Coalbed Methane of China. *Journal of China University of Mining & Technology*, 29(2): 113—119 (in Chinese with English abstract).
- Raymond, M., Landais, P., 1994. Artificial Coalification: Comparison of Confined Pyrolysis and Hydrous Pyrolysis. *Fuel*, 73(11): 1691—1696. doi: 10.1016/0016-2361(94)90154-6
- Smith, J. W., Pallasser, R. J., 1996. Microbiological Origin of Australian Coalbed Methane. *AAPG*, 80: 891—897. doi: 10.1016/S0140-6701(97)80133-6
- Stahl, J. W., Carey, B. D., 1975. Source-Rock Identification by Isotope Analyses of Natural Gases from Fields in the Val Verde and Delaware Basins, West Texas. *Chem. Geol.*, 16: 257—267. doi: 10.1016/0009-2541(75)90065-0
- Sang, S. X., Liu, H. J., Li, G. Z., et al., 1997. Generation and Enrichment of Coalbed Methane I: Gas Yield in Effective Stage and Concentration of Coalbed Methane. *Coal Geology & Exploration*, 25(6): 14—17 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, M. J., Song, Y., Su, X. B., et al., 2005. Key Geological Time of Deciding the Geochemical Characteristics of Coalbed Methane. *Natural Gas Industry*, 25(1): 51—54 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈建平, 邓春萍, 王汇彤, 等, 2006. 中国西北侏罗纪煤系显微组分热解油生物标志物特征及其意义. *地球化学*, 35(2): 141—150.
- 戴金星, 戚厚发, 1989. 我国煤成气的 $\delta^{13}\text{C-R}_o$ 关系. *科学通报*, 34(9): 690—692.
- 段毅, 孙涛, 刘军峰, 等, 2010. 煤层气碳同位素阶段演化的模拟实验研究及其应用. *沉积学报*, 28(2): 401—404.
- 李杰生, 1988. 褐煤煤化作用的加压加热模拟实验及其意义. *石油实验地质*, 10(1): 72—78.
- 秦勇, 唐修义, 叶建平, 等, 2000. 中国煤层甲烷稳定碳同位素分布与成因探讨. *中国矿业大学学报*, 29(2): 113—119.
- 桑树勋, 刘焕杰, 李贵中, 等, 1997. 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. *煤田地质与勘探*, 25(6): 14—17.
- 赵孟军, 宋岩, 苏现波, 等, 2005. 决定煤层气地球化学特征的关键地质时期. *天然气工业*, 25(1): 51—54.