

doi:10.3799/dqkx.2013.101

不同成因类型煤型气地球化学特征及其判识意义

鲍园^{1,2,3}, 韦重韬^{2,3}, 王超勇^{2,3}

1. 中国科学院计算地球动力学重点实验室, 中国科学院大学地球科学学院, 北京 100049
2. 煤层气资源与成藏过程教育部重点实验室, 江苏徐州 221008
3. 中国矿业大学资源与地球科学学院, 江苏徐州 221008

摘要: 通过数理统计前人公开发表的国内外 21 个盆地或地区的 324 组煤型气地化数据, 分析不同成因类型煤型气地层分布和稳定碳、氢同位素组成及空间分布特征, 提出多个煤型气成因类型判识图版, 并以实例论证这些图版的可行性. 研究结果表明: 与煤层相关的生物成因气不同于常规生物气, 最显著区别在于前者 $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ 上限值低, 即生物成因气 $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4) < -60\text{‰}$, 热成因气 $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4) > -40\text{‰}$, 混合成因气 $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ 介于二者之间. 随着有机质演化程度增强, 从生物成因气至热成因气, $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ 、 $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2\text{-CH}_4)$ 、 $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6\text{-CH}_4)$ 及 $\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8)$ 具有变重趋势且相关性明显, $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ 与 $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2\text{-CH}_4)$ 、 $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ 与 $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6\text{-CH}_4)$ 及 $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ 与 $\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8)$ 是划分煤型气成因类型最可靠的图版.

关键词: 煤型气; 生物成因气; 热成因气; 同位素组成; 成因类型; 地球化学.

中图分类号: P597

文章编号: 1000-2383(2013)05-1037-10

收稿日期: 2012-08-22

Geochemical Characteristics and Identification Significance of Coal Type Gas in Various Geneses

BAO Yuan^{1,2,3}, WEI Chong-tao^{2,3}, WANG Chao-yong^{2,3}

1. Key Lab of Computational Geodynamics, CAS, College of Earth Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
2. Key Laboratory of CBM Resource and Reservoir-Generating Process of Ministry of Education, Xuzhou 221008, China
3. School of Resources and Earth Science, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China

Abstract: Based on the statistic study of 324 groups of published coal type gas geochemical data from 21 basins or areas from all over the world, stratigraphic distribution, stable carbon and hydrogen isotopic composition, and spatial distribution of coal type gas in various genesis are analyzed. Multiple charts for identifying the genetic types of coal type gas are established. And the feasibility of these charts is demonstrated by an example. The results show that biogenic gases that generated from coal seam are not the same as normal biogas (compared with normal gas). The most significant difference is the $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ value of microbial gases lower than that of normal biogas. The stable isotopic composition of microbial gases fall within the following ranges: $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4) < -60\text{‰}$, while for thermogenic gases, $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4) > -40\text{‰}$. And for mixed gases, $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ ranges from -60‰ to -40‰ . There is a tendency that from biogenic gases to thermogenic gases, $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$, $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2\text{-CH}_4)$, $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6\text{-CH}_4)$, and $\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8)$ gradually become heavier with the increase of the maturity of organic matter. An obvious positive correlation exists among aforementioned parameters. It is concluded that the charts of $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ and $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2\text{-CH}_4)$, $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ and $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6\text{-CH}_4)$, and $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ and $\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8)$ are the most reliable charts for classifying the genetic type of coal type gas.

Key words: coal type gas; biogenic gas; thermogenic gas; isotopic composition; genetic types; geochemistry.

生物成因气作为一种重要的能源现已引起国内外天然气研究者的重视. 生物成因气是在成岩作用早期阶段相对低温条件下, 沉积有机质经微生物的群体

发酵和合成作用形成的以甲烷为主的气体, 它具有埋藏浅、易开发等特点. 在世界天然气勘探开发进程中发现, 生物成因气占天然气总资源量的相当大部分

(Ahmed and Smith, 2001; Flores *et al.*, 2008), 占 20% 以上(Rice, 1992). 鉴别生物成因气的成因一直是天然气理论研究的热点及难点, 如何区分生物成因气、热成因气及混合成因气是其研究的重中之重. 目前应用较多的鉴别指标为甲烷碳同位素组成, 认为 $\delta^{13}\text{C}_1 < -55\text{‰}$ 为生物成因气(张义刚和陈焕疆, 1983; 戴金星等, 1986), 但也有学者提出了不同的上限值(Schoell, 1980; 陈荣书, 1989). 究其原因是生成生物成因气的源岩类型及储集空间类型不同.

本文以赋存于煤储层内或以煤层为源岩类型的天然气(煤型气)为研究对象, 系统收集并整理了国内外 21 个盆地或地区的 324 组测试数据, 分析了不同成因类型煤型气的地层分布特征与碳、氢同位素组成特征, 基于上述成果提出了不同成因类型煤型气的分类方法, 并以安徽新集煤矿下二叠统山西组和下石盒子组煤层气气体组分及碳同位素组成为例, 论证了分类方法的可行性.

1 数据来源与分析

煤型气是指以Ⅱ_b 和Ⅲ型干酪根为主的成气母质在煤化作用过程中形成的气态烃(徐永昌等, 1994), 按成气母质的演化程度和成气的地球化学机制等外生营力又可进一步分为生物成因气、混合成因气和热成因气(Schoell, 1980). 本文统计分析了前人公开发表的关于柴达木、陆良、保山、百色、渤海湾、鄂尔多斯、塔里木、敦化、淮南、恩洪、霍州、海拉尔、苏北、莺歌海、启东、沁水、靖远、悉尼和鲍恩、上西里西亚、卢布林和宗古尔达克等国内外 21 个盆地或地区的 324 组煤型气的测试数据, 这些数据包括 122 组生物成因气、46 组混合成因气及 156 组热成因气. 不同成因类型煤型气的地层分布特征及其碳、氢同位素组成特征如表 1 所示.

由表 1 统计结果可知, 中国生物成因气主要分布在柴达木、陆良、保山和百色盆地的始新统、上新统和第四系地层中(戴金星等, 1996; 刘树根等, 1998; 王大悦和罗槐章, 2000; 罗毅等, 2003; 张晓宝等, 2003; 徐永昌等, 2005; 赵东升等, 2006; 贾星亮等, 2008; 刘文汇等, 2009; 张英等, 2009; 党红艳等, 2010; 沈平等, 2010), 在山西霍州、海拉尔、莺歌海等盆地或地区的浅埋深地层中也发现生物成因气(陶明信等, 2005; 张晓军等, 2009; 沈平等, 2010; 王振升等, 2010). 在国外盆地中, 如波兰的上西里西亚和卢布林盆地的石炭系煤层中也发现生物成因气(Kotarba, 2001). 这些盆地

的煤层埋藏普遍较浅(埋深 $< 1\,000\text{ m}$) 且成熟度较低($R_o < 1.5\%$). 中国混合成因气主要分布在百色、渤海湾、淮南、恩洪和苏北盆地或地区的石炭系、二叠系、三叠系和新近系煤层中(戴金星等, 1996; 郑邵贵等, 2000; 罗毅等, 2003; 陶明信等, 2005; 张泓等, 2005; 王振升等, 2010), 而波兰上西里西亚和卢布林盆地以及土耳其的宗古尔达克盆地的石炭系煤层中也有混合成因气的报道(Kotarba, 2001; Hakan *et al.*, 2002). 这些盆地的煤层埋深较浅(埋深 $< 2\,000\text{ m}$), 且发生过区域构造抬升、剥蚀和再沉降作用. 热成因气测试数据主要来自石炭系至第四系的煤岩、煤岩各显微组分、泥岩和泥炭的热模拟实验测试结果(Smith and Pallasser, 1996; 刘全有, 2001; 陈安定, 2002; 刘文汇等, 2003; 贺建桥, 2004; 帅燕华等, 2005; 徐耀辉等, 2005; 赵青芳, 2005; 刘全有等, 2007; 段毅等, 2011), 由于数据为随机统计, 虽不能代表热成因气的区域地层分布特征, 但对煤型气成因类型的划分具有重要意义.

2 煤型气成因类型划分及意义

前人研究结果表明, 甲烷碳、氢同位素组成和乙烷、丙烷、二氧化碳碳同位素组成是划分天然气成因类型的主要指标(Schoell, 1983; Whiticar *et al.*, 1986; 徐永昌等, 1994), 当然也可作为煤型气成因类型的分类标志. 通过分析不同盆地煤型气的碳、氢同位素组成与分布特征, 建立了多个煤型气成因类型判识图版的分类方法并以实例论证了这些判识图版的现实意义.

2.1 甲烷碳、氢同位素组成

甲烷碳同位素组成具有随演化程度增加而变重的特征, 而甲烷氢同位素组成能反映母质沉积环境(徐永昌等, 1994; Whiticar, 1996). 最新研究表明, 利用甲烷碳、氢同位素组成亦可用于煤型气成因类型的解释(Smith *et al.*, 1982; Rice, 1993; Whiticar, 1996). 根据大量测试数据的数理统计, 得到煤型气甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 与 δD 关系如图 1 所示.

由 $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ 与 $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ 关系图可知, 生物成因气 $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ 介于 -74‰ 和 60‰ 之间, $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ 介于 -277‰ 和 -157‰ 之间, 其中 A 区域($\delta\text{D}(\text{CH}_4) < -200\text{‰}$) 为陆相沉积环境; B 区域($\delta\text{D}(\text{CH}_4) > -200\text{‰}$) 为海相沉积环境. 混合成因气 $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ 介于 -60.0‰ 和 -44.5‰ 之间, $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ 介于 -243‰ 和 -153‰ 之间; 热成因气 $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ 介于 -40.0‰ 和 -16.7‰ 之间, $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ 介于 -380‰ 和 -117‰ 之间.

表 1 国内、外不同盆地煤型气地层分布与碳、氢同位素组成数据

盆地或地区		The date of stratigraphic distribution and carbon and hydrogen isotopic compositions of coal type gas from different basins all over the world									
储层	$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$	$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6)$	$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_3\text{H}_8)$	$\delta\text{D}(\text{CH}_4)$	$\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$	$\text{C}_1/\text{C}_{2+3}$	类型	数据来源			
柴达木	E-Q	-73.6~-62.9/ -66.6(69)	-50.6~-22.0/ -43.9(43)	-35.4~-23.3/ -32.5(38)	-268.0~-210.0/ -230.6(44)	-21.5~-3.2/ -12.1(14)	生物成因气	戴金星等, 1996; 张晓宝等, 2003; 赵东升等, 2006; 贾星亮等, 2008; 刘文汇等, 2009; 张英等, 2009; 沈平等, 2010			
	N ₂	-73.3~-71.8/ -72.5(8)	-66.0~-61.2/ -63.0(4)	/	-242.0~-234.0/ -236.2(4)	/	生物成因气	王大悦和罗槐章, 2000; 徐永昌等, 2005; 沈平等, 2010			
保山	E ₂ -N ₂	-63.6~-59.0/ -62.6(21)	-53.0~-46.1/ -49.1(10)	/	-267.0~-252.0/ -258.5(11)	-12.5~-9.3/ 11.1(8)	生物成因气	刘树根等, 1998; 徐永昌等, 2005; 沈平等, 2010; 党红艳等, 2010			
	E ₂ -N ₂	-69.7~-64.9/ -67.8(7)	-64.5~-45.2/ -54.8(7)	-50.1~-35.5/ -42.2(5)	/	/	生物成因气	罗毅等, 2003			
百色	T ₂ -E ₂	-61.1~-58.4/ -59.2(4)	-38.5~-36.1/ -37.3(2)	-33.4(1)	-237.9(1)	/	混合成因气	戴金星等, 1996; 罗毅等, 2003			
	Es ₁ 下	-57.5(1)	/	/	/	/	生物成因气	王振升等, 2010			
渤海湾	Es ₁ 中-Em	-59.3~-55.6/ -57.2(5)	-48.5~-31.2/ -41.2(3)	/	/	/	混合成因气	王振升等, 2010			
	C-Ed ₂	-37.6~-28/ -34.4(28)	-33.7~-13.9/ -26.9(28)	-32.9~-12.8/ -24.8(28)	/	/	热成因气	赵青芳, 2005; 徐耀辉等, 2005			
鄂尔多斯	O ₁ m-J	-37.9~-23.7/ -31.2(41)	-26.6~-7.7/ 22.5(37)	-26.3~-19.4/ -23.8(23)	-380.0~-117.0/ -267.7(23)	-24.5~-21.8/ -23.0(23)	热成因气	陈安定, 2002; 贺建桥, 2004; 帅燕华等, 2005			
	O-N ₁	-38.5~-22.6/ -31.7(75)	-37.7~-18.0/ -24.5(60)	-34.6~-13.2/ -23.1(56)	-191.0~-127.0/ -166.4(37)	-23.3~-5.4/ 18.8(35)	热成因气	刘全有, 2001; 刘文汇等, 2003; 刘全有等, 2007			
敦化	Q	-34.5~-26.9/ -30.8(5)	-28.9~-18.8/ -25.4(4)	-28.7~-24.2/ -27.0(3)	-228.0~-144.0/ -188.2(5)	-17.9~-15.4/ -16.7(5)	热成因气	段毅等, 2011			
						/					

续表 1

盆地或地区	储层	$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$	$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6)$	$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_3\text{H}_8)$	$\delta\text{D}(\text{CH}_4)$	$\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$	$\text{C}_1/\text{C}_{2+3}$	类型	数据来源
淮南	$\text{C}_3\text{-P}_1$	-59.4~-51.1/ -56(9)	-23.7~-18.8/ -20.7(9)	-25.3~-7.7/- 19.5(6)	-243.0~-219.0/ -231.0(2)	-32.0~-12.6/ -21.5(7)	359.3~394.4/ 376.8(2)	混合成因气	陶明信等,2005;张弘等,2005
		-54.5~-47.9/ -51.3(4)	/	/	-206.0~-196.0/ -201.0(2)	/	117.9~128.1/ 123.0(3)	混合成因气	陶明信等,2005
恩洪	P_2								
	P_1	-61.7(1)	-21.5(1)	/	-229.5(1)	/	5240.6(1)	生物成因气	陶明信等,2005
霍州	P_1	-36.3(1)	/	/	/	/	1.2(1)	热成因气	张小军等,2009
		-73.2(1)	/	/	/	/	557.7(1)	生物成因气	张小军等,2009
海拉尔	E_1	-53.3(1)	-36.5(1)	/	/	/	48.0(1)	混合成因气	郑绍贵等,2000
莺歌海	Q	-63.3(1)	/	/	-152.0(1)	/	/	生物成因气	沈平等,2010
启东	Q	-70.5(1)	/	/	-158.0(1)	/	/	生物成因气	沈平等,2010
沁水		-31.2(1)	/	/	/	/	14137.1(1)	热成因气	张小军等,2009
靖远		-43.4(1)	/	/	/	/	360.9(1)	热成因气	张小军等,2009
悉尼和鲍恩	P	-38.8~-34.4/ -36.7(3)	/	/	/	-21.9~-19.3/ -20.9(3)	15.1~16.9/15.8 (3)	热成因气	Smith and Palasser, 1996
上西里西亚	C_3	-74.0~-61.6/ -69.5(12)	/	/	-184.0~-157.0/ -169.6(11)	-27.2~-13.1/ -16.9(4)	449.3~9840.0/5 405.3(6)	生物成因气	Kotarba, 2001
	C_3	-54.2~-44.5/ -49.1(8)	-22.3(1)	/	-202.0~-153.0/ -183.9(8)	-17.1~-2.8/- 10(8)	130.6~5405.3/ 1444.9(9)	混合成因气	Kotarba, 2001
卢布林	C_3	-67.3(1)	/	/	-201.0(1)	-11.9(1)	/	生物成因气	Kotarba, 2001
	C_3	-52.5(1)	/	/	/	-13.7(1)	/	混合成因气	Kotarba, 2001
宗古尔达克	C_3	-51.1~-48.3/ -49.7(13)	-37.9~-25.2/ -29.2(12)	-26.3~-19.2/ -21.7(9)	-190.1~-177.7/ -183.2(13)	-29.4~-13.2/ -18.6(10)	76.0~752.0/ 251.2(13)	混合成因气	Hakan <i>et al.</i> , 2002

注:表中数据为最小值~最大值/平均值(测试数据组数).

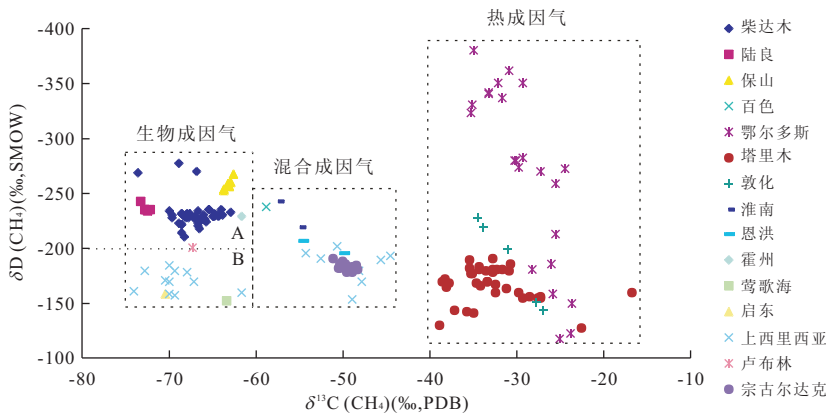


图 1 $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ 与 $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ 关系(据 Whiticar, 1996)

Fig.1 Carbon and hydrogen isotopic compositions of methane

A 为陆相沉积环境;B 为海相沉积环境

2.2 甲烷与二氧化碳碳同位素组成

Whiticar *et al.* (1986) 研究表明,生物成因气 $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ 介于 -40‰ 和 $+20\text{‰}$ 之间,热成因气 $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ 介于 -25‰ 和 -5‰ 之间 (Kotarba, 2001),也有学者认为介于 -25‰ 和 -10‰ 之间 (Schoell, 1983). 研究结果表明,与煤型气有关的生物成因气 $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ 介于 -27.2‰ 和 -3.2‰ 之间,混合成因气 $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ 介于 -29.2‰ 和 -2.8‰ 之间,热成因气 $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ 介于 -24.5‰ 和 -5.4‰ 之间 (图 2a). 随有机质演化程度增强,二氧化碳碳同位素组成具有变重趋势 (戴金星等, 1996). 由甲烷碳同位素组成和二氧化碳与甲烷碳同位素差值作相关图 (图 2b), 由图 2b 可知,随有机质演化程度增加,从生物成因气至热成因气, $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ 与 $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2-\text{CH}_4)$ 都具变重特征且有较好的线性关系. 生物成因气 $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2-\text{CH}_4)$ 介于 44.9‰ 和 61.9‰ 之间,混合成因气 $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2-\text{CH}_4)$ 介于 21.9‰ 和 47.9‰ 之间,热成因气 $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2-\text{CH}_4)$ 介于 -0.5‰ 和 29.4‰

之间.

2.3 甲、乙、丙烷碳同位素组成

由 $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ 与 $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6)$ 和 $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6-\text{CH}_4)$ 作相关图可知,从生物成因气至热成因气,随有机质演化程度增强, $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ 、 $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6)$ 和 $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6-\text{CH}_4)$ 碳同位素组成具有明显的变重趋势 (图 3). 而由 $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ 与 $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_3\text{H}_8)$ 关系图 (图 4) 可知,从生物成因气至热成因气, $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_3\text{H}_8)$ 碳同位素组成具有先变重后变轻、总体变重的趋势. 这是由于热成因气以物理化学作用为主,在变质作用过程中会热解产生大量烃类气体及 CO_2 和 H_2O , 其中重烃含量相对生物成因气明显增多,碳同位素组成也明显增重.

图 5 为 $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ 与 $\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8)$ 相关图,由图 5 可知,不同成因类型的煤型气相关性明显,可作为划分煤型气成因类型的判识模型. 同时,随有机质演化程度升高,从生物成因气至热成因气, $\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8)$ 具有明显的减小趋势,且生物

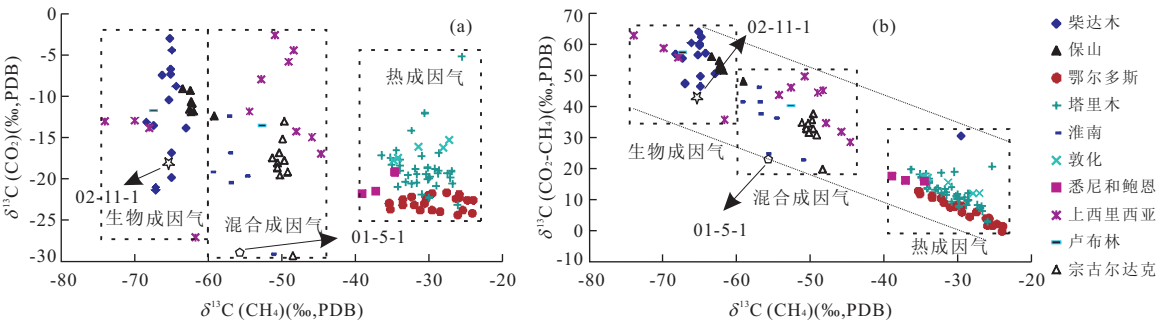


图 2 $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ 与 $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ 关系

Fig.2 The relationship of $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ versus $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ in coal type gases

a. $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ 与 $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ 关系; b. $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ 与 $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2-\text{CH}_4)$ 关系

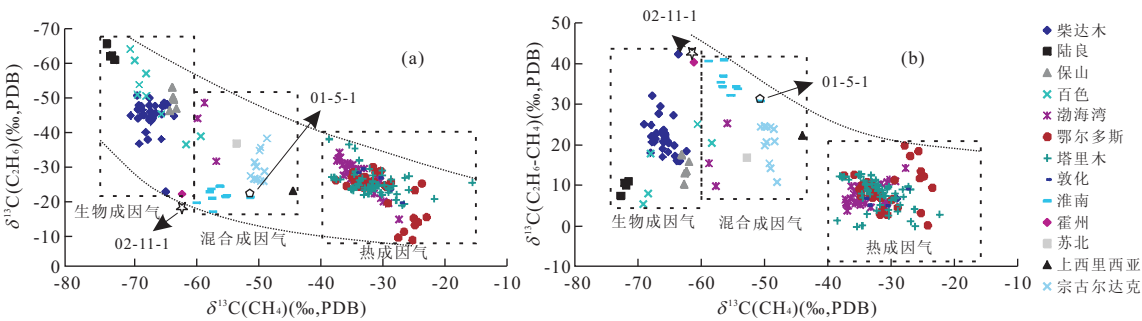


图 3 $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ 与 $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6)$ 关系

Fig.3 The relationships of $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ versus $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6)$ in coal type gases
a. $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ 与 $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6)$ 关系; b. $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ 与 $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6-\text{CH}_4)$ 关系

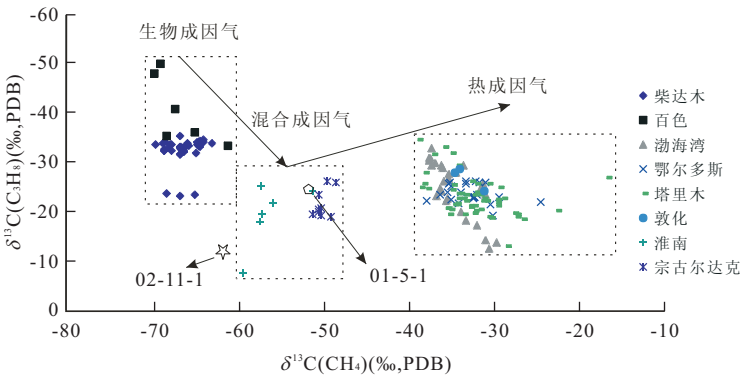


图 4 $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ 与 $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_3\text{H}_8)$ 关系

Fig.4 The relationships of $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ versus $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_3\text{H}_8)$ in coal type gases

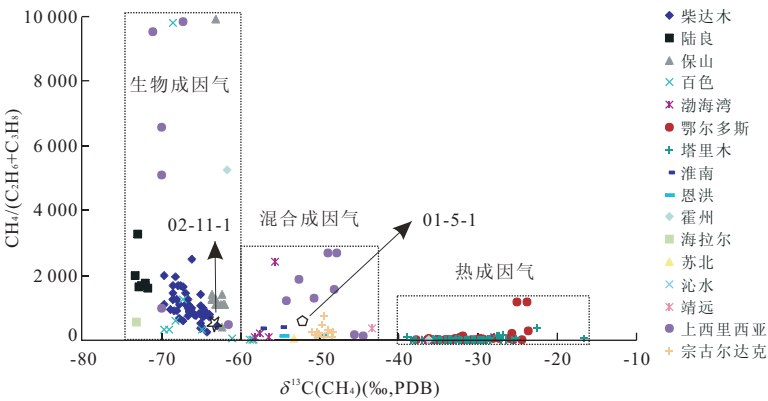


图 5 $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ 与 $\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_6+\text{C}_3\text{H}_8)$ 关系

Fig.5 The relationships of $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ versus $\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_6+\text{C}_3\text{H}_8)$ in coal type gases

成因气 $\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_6+\text{C}_3\text{H}_8)$ 介于 236~10 000 之间,混合成因气 $\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_6+\text{C}_3\text{H}_8)$ 介于 2~2 692 之间,热成因气 $\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_6+\text{C}_3\text{H}_8)$ 介于 1~1 167 之间。

2.4 煤型气成因类型的判识意义

随有机质演化程度增强,甲烷、乙烷、丙烷和二氧化碳碳同位素组成具有变重趋势(戴金星等,

1996)。由图 2b、图 3、图 4 和图 5 可知,从生物成因气至热成因气, $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ 、 $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2-\text{CH}_4)$ 、 $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6)$ 、 $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6-\text{CH}_4)$ 、 $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_3\text{H}_8)$ 和 $\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_6+\text{C}_3\text{H}_8)$ 具有随有机质演化程度增加而变重趋势,且相关性明显。因此,通过烷烃系列和二氧化碳碳同位素组成之间的相关性建立判识模型,为不同成因类型煤型气的成因划分提供科学

依据。

例如,安徽新集煤矿下二叠统山西组和下石盒子组煤层气甲烷碳同位素组成分布在 -61.3‰ 和 -50.7‰ 之间,平均为 -56.6‰ 。其中01-5-1样(图中用五边形表示)碳同位素组成特征为 $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4) = -51.1\text{‰}$, $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2\text{-CH}_4) = 21.9\text{‰}$, $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6) = -20.4\text{‰}$, $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6\text{-CH}_4) = 30.7\text{‰}$, $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_3\text{H}_8) = -24.2\text{‰}$, $\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8) = 561.7$; 02-11-1样(图中用五角星表示)碳同位素组成特征为 $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4) = -61.3\text{‰}$, $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2\text{-CH}_4) = 42.6\text{‰}$, $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6) = -17.4\text{‰}$, $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6\text{-CH}_4) = 43.9\text{‰}$, $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_3\text{H}_8) = -10.8\text{‰}$, $\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8) = 432.5$ (Tao *et al.*, 2007)。将这两组数据分别投射到图2~图5上,结果发现这6个图版模型中除 $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ 与 $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6)$ 和 $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_3\text{H}_8)$ 图版之外,判别结果完全一致。即01-5-1样分布在混合气区域,02-11-1样分布在生物成因气区域,判别结果也和Tao *et al.* (2007)研究结果一致。实例分析结果表明, $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ 与 $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2\text{-CH}_4)$ 和 $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ 与 $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6\text{-CH}_4)$ 及 $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ 与 $\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8)$ 模型对煤型气成因类型的判别具较高准确性。

3 结论

通过数理统计和大量地化测试数据分析,得到生物成因气和混合成因气的地层分布特征。认为中国生物成因气主要分布在柴达木、陆良、保山和百色盆地的始新统、上新统和第四系中,埋藏深度较浅。混合成因气主要分布在百色、渤海湾、淮南、恩洪和苏北盆地或地区的石炭系、二叠系、三叠系和新近系煤层中。国外盆地的石炭系煤层中也有生物成因气和混合成因气的报道。

与煤层相关的生物成因气不同于常规生物气(相对于常规天然气而言),最显著的区别在于前者 $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ 上限值小于后者,且生物成因气 $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ 介于 $-74\text{‰} \sim -60\text{‰}$ 之间,混合成因气 $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ 介于 $-60.0\text{‰} \sim -44.5\text{‰}$ 之间,热成因气 $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ 介于 $-40.0\text{‰} \sim -16.7\text{‰}$ 之间。

从生物成因气至热成因气,随有机质演化程度增强, $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ 、 $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2\text{-CH}_4)$ 、 $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6\text{-CH}_4)$ 及 $\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8)$ 具有变重趋势且相关

性明显。提出多个鉴别煤型气成因类型的图版,并以安徽新集煤矿下二叠统山西组和下石盒子组煤层气气体组分及碳同位素组成数据为例论证了这些分类方法的可行性。

References

- Ahmed, M., Smith, J. W., 2001. Biogenic Methane Generation in the Degradation of Eastern Australian Permian Coals. *Organic Geochemistry*, 32(6): 809–816. doi: 10.1016/S0146-6380(01)00033-X
- Chen, A. D., 2002. Feature of Mixed Gas in Central Gas Field of Ordos Basin. *Petroleum Exploration and Development*, 29(2): 33–38 (in Chinese with English abstract).
- Chen, R. S., 1989. Natural Gas Geology. China University of Geosciences Press, Wuhan (in Chinese).
- Dai, J. X., Pei, X. G., Qi, H. F., 1996. Natural Gas Geology in China (Part 2). Petroleum Industry Press, Beijing (in Chinese).
- Dai, J. X., Qi, H. F., Song, Y., et al., 1986. The Composition and Methane Carbon Isotopes of Coal-Bed Gases in China and Its Implications for the Origin. *Science in China (Series B)*, 12: 1317–1326 (in Chinese).
- Dang, H. Y., Shen, Z. M., Liu, S. B., et al., 2010. Geochemical Characteristics of Biogenetic Gas in the Baoshan Basin. *Journal of Sichuan Geology*, 130(1): 91–93 (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. *Science Bulletin*, 56(6): 407–413 (in Chinese).
- Flores, R. M., Rice, C. A., Stricker, G. D., et al., 2008. Methanogenic Pathways of Coalbed Gas in the Powder River Basin, United States: The Geologic Factor. *International Journal of Coal Geology*, 76(1–2): 52–75. doi: 10.1016/j.coal.2008.02.005
- Hakan, H., Namik, Y. M., Cramer, B., et al., 2002. Isotopic and Molecular Composition of Coal-Bed Gas in the Amasra Region (Zonguldak Basin-Western Black Sea). *Organic Geochemistry*, 33(12): 1429–1439. doi: 10.1016/S0146-6380(02)00123-7
- He, J. Q., 2004. The Study of Generated Hydrocarbon of Shenshan Jurassic Lignite in Simulation Experiments (Dissertation). Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Science, Lanzhou (in Chinese with English abstract).
- Jia, X. L., Zhou, S. X., Song, Z. X., et al., 2008. Geochemical

- Characteristics of Biogenic Gas and Heavy Hydrocarbon Origin in Sanhu Region of Qaidam Basin, *Natural Gas Geoscience*, 19(4): 524—529 (in Chinese with English abstract).
- Kotarba, M. J., 2001. Composition and Origin of Coalbed Gases in the Upper Silesian and Lublin Basins, Poland, *Organic Geochemistry*, 32(1): 163—180. doi: 10.1016/S0146—6380(00)00134—0
- Liu, Q. Y., 2001. The Geochemical Study of Coal-Generated Hydrocarbon in Simulated Experiment (Dissertation). Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Science, Lanzhou (in Chinese with English abstract).
- Liu, Q. Y., Dai, J. X., Li, J., et al., 2007. Geochemical Characteristics and Significance to Maturity and Sedimentary Environment of Natural Gas Hydrogen Isotopes in Tarim Basin, *Science in China (Series D)*, 37(12): 1599—1608 (in Chinese).
- Liu, S. G., Dai, S. L., Zhao, Y. S., et al., 1998. Hydrocarbon Source Rocks and Their Natural Gas Generation Characteristics in Baoshan Basin, Yunnan Province, *Natural Gas Industry*, 18(1): 18—24 (in Chinese with English abstract).
- Liu, W. H., Chen, M. J., Guan, P., et al., 2009. Three Geochemical Tracing System and Practice of Natural Gas in Hydrocarbon Formation and Accumulation. Science Press, Beijing, 39—146 (in Chinese).
- Liu, W. H., Song, Y., Liu, Q. Y., et al., 2003. Evolution of Carbon Isotopic Composition in Pyrolytic Gases Generated from Coal and Its Main Macerals, *Acta Sedimentologica Sinica*, 21(1): 183—190 (in Chinese with English abstract).
- Luo, Y., Zhu, Y. M., Xue, X. L., et al., 2003. Genetic Type and Formation Mechanism of Shallow Gas in Baise Basin, *Guangxi Sciences*, 10(4): 286—191 (in Chinese with English abstract).
- Rice, D. D., 1992. Controls, Habitat, and Resource Potential of Ancient Bacterial Gas. In: Vially, R., ed., *Bacterial Gas*. Editions Technip, Paris, 91—120.
- Rice, D. D., 1993. Composition and Origin of Coalbed Gas. In: Law, B. E., Rice, D. D., eds., *Hydrocarbons from Coal*. AAPG Studied in Geology Series, Tulsa, 38, 159—184.
- Schoell, M., 1980. The Hydrogen and Carbon Isotopic Composition of Methane from Natural Gases of Various Origins, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(5): 649—661. doi: 10.1016/0016—7037(80)90155—6
- Schoell, M., 1983. Genetic Characterization of Natural Gases, *AAPG Bulletin*, 67(12): 2225—2238.
- Shen, P., Wang, X. F., Xu, Y., et al., 2010. Carbon and Hydrogen Isotopic Compositions; Generation Pathway of Bacterial Gas in China, *Acta Sedimentologica Sinica*, 28(1): 183—187 (in Chinese with English abstract).
- Shuai, Y. H., Zou, Y. R., Liu, J. Z., et al., 2005. Carbon Isotope Modeling of Coal-Derived Methane and Ethane from the Upper Paleozoic of the Ordos Basin, China, *Geological Review*, 51(6): 665—671 (in Chinese with English abstract).
- Smith, J. W., Gould, K. W., Rigby, D., 1982. The Stable Isotope Geochemistry of Australian Coals, *Organic Geochemistry*, 3(4): 111—131. doi: 10.1016/0146—6380(81)90016—4
- Smith, J. W., Pallasser, R. J., 1996. Microbial Origin of Australian Coalbed Methane, *AAPG Bulletin*, 80(6): 891—897.
- Tao, M. X., Shi, B. G., Li, J. Y., et al., 2007. Secondary Biological Coalbed Gas in the Xinji Area, Anhui Province, China; Evidence from the Geochemical Features and Secondary Changes, *International Journal of Coal Geology*, 71(2—3): 358—370. doi: 10.1016/j.coal.2006.12.002
- Tao, M. X., Wang, W. C., Xie, G. X., et al., 2005. Discovery of Secondary Biogenic Methane from Part of the Coalfield in China, *Science Bulletin*, 50(S1): 14—18 (in Chinese).
- Wang, D. R., Luo, H. Z., 2000. The Natural Gas and Source Rocks in Luliang Basin, Yunnan Province: A possibility of Surveying Biogas Fields in Dian-Qian-Gui Region, *Natural Gas Industry*, 20(3): 12—15 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Z. S., Yu, X. M., Guo, J. Y., et al., 2010. Geochemical Characteristics and Genesis of Natural Gas in Qikou Sag, *Natural Gas Geoscience*, 21(4): 683—691 (in Chinese with English abstract).
- Whiticar, M. J., 1996. Stable Isotope Geochemistry of Coals, Humic Kerogens and Related Natural Gas, *International Journal of Coal Geology*, 32(1—4): 191—215. doi: 10.1016/S0166—5162(96)00042—0
- Whiticar, M. J., Faber, E., Schoell, M., 1986. Biogenic Methane Formation in Marine and Freshwater Environments: CO₂ Reduction vs. Acetate Fermentation-Isotopic Evidence, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(5): 693—709. doi: 10.1016/0016—7037(86)90346—7
- Xu, Y. C., Lin H. Y., Ge, D. M., 1994. Genetic Theory of Natural Gases and Its Application. Science Press, Beijing, 84—100 (in Chinese).
- Xu, Y. C., Liu, W. H., Shen, P., et al., 2005. Carbon and Hydrogen Isotopics Characteristics of Luliang and Baoshan

- Gas Reservoirs and Discovery of Pure Biogenic Ethane. *Science in China (Ser. D)*, 35(8): 758—764 (in Chinese).
- Xu, Y. H., Wen, Z. G., Tang, Y. J., et al., 2005. Thermal Simulation Online Isotope Techniques in the Gas Source. *Journal of Oil and Gas Technology (J. JPI)*, 27(6): 708—710 (in Chinese).
- Zhang, H., Cui, Y. J., Tao, M. X., et al., 2005. CBM Forming Dynamic System Evolution of Secondary Biogenic and Thermogenic Mixed in Huainan Coalfield. *Science Bulletin*, 50(S1): 19—26 (in Chinese).
- Zhang, X. B., Xu, Z. Y., Duan, Y., et al., 2003. Metabolic Pathway of the Quaternary Biogenetic Gases and Their Migration and Accumulation in the Qaidam Basin, China. *Geological Review*, 49(2): 168—174 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, X. J., Tao, M. X., Ma, J. L., et al., 2009. Characteristics of Carbon Isotope Composition from Secondary Biogenic Gas in Coalbed Gases: Taking the Huainan Coal Field as an Example. *Petroleum Geology and Experiment*, 31(6): 622—626 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, Y., Li, Z. S., Wang, D. L., et al., 2009. Geochemical Characteristics and Play Targets of Gas in Eastern Qaidam Basin, NW China. *Petroleum Exploration and Development*, 36(6): 693—700 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, Y. G., Chen, H. J., 1983. Concepts on the Generation and Accumulation of Biogenic Gas. *Oil and Gas Geology*, 4(2): 160—170 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, D. S., Li, W. H., Wu, Q. Y., et al., 2006. Characteristics of Carbon Isotope and Origin of Natural Gas in Qaidam Basin. *Acta Sedimentologica Sinica*, 24(1): 135—140 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, Q. F., 2005. On the Thermal Evolution and Kinetics of Hydrocarbon Generation of Late Paleozoic Coal Measure Source Rocks in Huimin Depression (Dissertation). Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou (in Chinese with English abstract).
- Zheng, S. G., Guo, N. F., Wang, H. X., 2000. Natural Gas Reservoirs in Jiangsu Province and Their Formation Models. *Natural Gas Industry*, 20(2): 8—11 (in Chinese with English abstract).
- 戴金星, 裴锡古, 戚厚发, 1996. 中国天然气地质学(卷二). 北京: 石油工业出版社.
- 戴金星, 戚厚发, 宋岩, 等, 1986. 我国煤层气组分、碳同位素类型及其成因和意义. *中国科学(B辑)*, 12: 1317—1326.
- 党洪艳, 沈忠民, 刘四兵, 等, 2010. 保山盆地生物气地球化学特征. *四川地质学报*, 130(1): 91—93.
- 段毅, 张晓丽, 孙涛, 等, 2011. 草本沼泽泥炭不同演化阶段气态碳氢同位素组成及其演化特征. *科学通报*, 56(6): 407—413.
- 贺建桥, 2004. 神山侏罗系褐煤生烃模拟实验研究(硕士学位论文). 兰州: 中国科学院兰州地质研究所.
- 贾星亮, 周世新, 宋振响, 等, 2008. 柴达木盆地三湖地区生物气地球化学特征及重组组分成因分析. *天然气地球科学*, 19(4): 524—529.
- 刘全有, 2001. 煤成烃热模拟地球化学特征研究(硕士学位论文). 兰州: 中国科学院兰州地质研究所.
- 刘全有, 戴金星, 李剑, 等, 2007. 塔里木盆地天然气氢同位素地球化学与对热成熟度和沉积环境的指示意义. *中国科学(D辑)*, 37(12): 1599—1608.
- 刘树根, 戴苏兰, 赵永胜, 等, 1998. 云南保山盆地烃源岩及其天然气生成特征. *天然气工业*, 18(1): 18—24.
- 刘文汇, 陈孟晋, 关平, 等, 2009. 天然气成烃成藏三元地球化学示踪体系及实践. 北京: 科学出版社, 39—146.
- 刘文汇, 宋岩, 刘全有, 等, 2003. 煤岩及其主显微组份热解气碳同位素组成的演化. *沉积学报*, 21(1): 183—190.
- 罗毅, 朱扬明, 薛秀丽, 等, 2003. 百色盆地第三系浅层气成因类型与形成机制. *广西科学*, 10(4): 286—191.
- 沈平, 王晓峰, 徐茵, 等, 2010. 我国生物气藏碳、氢同位素特征、形成途径及意义. *沉积学报*, 28(1): 183—187.
- 帅燕华, 邹艳荣, 刘金钟, 等, 2005. 煤成甲烷、乙烷碳同位素动力学研究和应用——以鄂尔多斯盆地上古生界煤成气为例. *地质论评*, 51(6): 665—671.
- 陶明信, 王万春, 解光新, 等, 2005. 中国部分煤田发现的次生物成因煤层气. *科学通报*, 50(S1): 14—18.
- 王大悦, 罗槐章, 2000. 云南陆良盆地天然气及烃源岩地球化学特征——兼论滇黔桂地区寻找生物气田的可能性. *天然气工业*, 20(3): 12—15.
- 王振升, 于学敏, 国建英, 等, 2010. 歧口凹陷天然气地球化学特征及成因分析. *天然气地球科学*, 21(4): 683—691.
- 徐永昌, 林宏谕, 葛道迈, 等, 1994. 天然气成因理论及应用. 北京: 科学出版社, 84—100.
- 徐永昌, 刘文汇, 沈平, 等, 2005. 陆良、保山气藏碳、氢同位素特征及纯生物乙烷发现. *中国科学(D辑)*, 35(8): 758—764.
- 徐耀辉, 文志刚, 唐友军, 等, 2005. 热模拟在线同位素技术在气源对比中的应用. *石油天然气学报(江汉石油学院学报)*, 27(6): 708—710.

附中文参考文献

- 陈安定, 2002. 论鄂尔多斯盆地中部气田混合气的实质. *石油勘探与开发*, 29(2): 33—38.
- 陈荣书, 1989. 天然气地质学. 武汉: 中国地质大学出版社.

张泓,崔永君,陶明信,等,2005.淮南煤田次生生物成因与热成因混合型煤层气成藏动力学系统演化.科学通报,50(S1):19—26.

张晓宝,徐自远,段毅,等,2003.柴达木盆地三湖地区第四系生物气的形成途径与运聚方式.地质论评,49(2):168—174.

张小军,陶明信,马锦龙,等,2009.含次生生物成因煤层气的碳同位素组成特征——以淮南煤田为例.石油实验地质,31(6):622—626.

张英,李志生,王东良,等,2009.柴达木盆地东部天然气地球化学特征与勘探方向.石油勘探与开发,36(6):693—700.

张义刚,陈焕疆,1983.论生物气的生成和聚集.石油与天然气地质,4(2):160—170.

赵东升,李文厚,吴清雅,等,2006.柴达木盆地天然气的碳同位素地球化学特征及成因分析.沉积学报,24(1):135—140.

赵青芳,2005.惠民凹陷上古生界煤系源岩的热演化特征与成烃研究(硕士学位论文).广州:中国科学院广州地球化学研究所.

郑绍贵,郭念发,王宏祥,2000.江苏天然气藏及成藏模式.天然气工业,20(2):8—11.

《地球科学——中国地质大学学报》

2013 年 第 38 卷 第 6 期 要目预告

川南平川地区铁镁质—超铁镁质岩锆石 U-Pb 年龄及其地质意义	曾令高等
含水层人工回灌物理堵塞的实验与数值模拟	郑西来等
新疆塔什库尔干塔阿西一带火山岩岩石成因及地质意义	高晓峰等
新仙女木末期南海北部天然气水合物分解事件	叶黎明等
东沙海域 SMI 与甲烷通量的互相关系及对下伏水合物赋存的指示	邬黛黛等
东天山地区黄山东与香山铁镁质—超铁镁质杂岩体对比	陈继平等
东昆仑中灶火地区超镁铁质辉石岩的成因:岩石学、球化学与成因矿物学证据	罗文行等
贵州花溪区 <i>P-T</i> 界线附近粘土层粘土矿物精细结构及其成因意义	高文鹏等