

关于煤层气甲烷碳同位素值对比的探讨

高小康^{1,2,3} 宋岩^{1,2,3} 柳少波^{1,2,3} 洪峰^{1,2,3} 姜林^{1,2,3} 郑永平^{1,2,3}

1. 提高石油采收率国家重点实验室 2. 中国石油天然气集团公司盆地构造与油气成藏重点实验室

3. 中国石油勘探开发研究院

高小康等. 关于煤层气甲烷碳同位素值对比的探讨. 天然气工业, 2010, 30(6): 11-14.

摘要 煤层气甲烷碳同位素值有别于常规天然气, 具有总体偏轻的特征, 其 $\delta^3\text{C}_1$ 分布比较分散, 与煤岩成熟度存在一定联系, 低煤阶偏轻程度较大。煤层气解吸过程发生同位素分馏, 导致 $\delta^3\text{C}_1$ 存在不确定性, 给对比分析带来干扰。通过研究不同采集方式(密闭解吸、密闭粉碎解吸和井口采集)下 $\delta^3\text{C}_1$ 的变化特征, 结合不同的煤层气成因类型和煤岩成熟度, 建立不同尺度解吸之间 $\delta^3\text{C}_1$ 的联系。研究表明: $\delta^3\text{C}_1$ 随解吸程度增加而升高, 孔隙游离气影响早期解吸气特征, 低煤阶影响表现更明显。采集方式和解吸时间对 $\delta^3\text{C}_1$ 对比结果影响很大, 晚期解吸气或较长时间的井口采集气能够代表原地煤层气的特征。对比 $\delta^3\text{C}_1$ 对认识煤层气的运移和富集成藏规律具有重要意义。

关键词 煤层气 成因类型 甲烷碳同位素值 成熟度 采集方式 解吸 分馏 井口采集

DOI: 10.3787/j.issn.1000-0976.2010.06.003

甲烷碳同位素值 ($\delta^3\text{C}_1$) 是煤层气研究的重要指标, 综合其他资料, 可判识煤层气成因和厘定成藏过程^[1-4]。煤层气 $\delta^3\text{C}_1$ 的不确定性往往被忽视, 具体表现为: 煤岩解吸过程中解吸气 $\delta^3\text{C}_1$ 存在变化^[5-6], 数据看似散乱无规律; 同一口井的采集气与解吸气之间 $\delta^3\text{C}_1$ 也存在差异^[4]; 不同时刻的井口采集气 $\delta^3\text{C}_1$ 存在差异^[7]。如此势必对认识产生影响, 学者们力图排除不确定性, 或进行粉碎解吸^[8-9], 或采用长时间解吸且相同时间取样的方法^[4, 10-11], 但方法的差异使数据对比缺乏统一标准。另外, 煤层气井采集的气样与煤岩解吸气之间应如何对比? 对不确定性的机理和规律缺乏系统认识, 给煤层气研究带来困难。笔者尝试研究 $\delta^3\text{C}_1$ 的变化规律, 为今后煤层气甲烷碳同位素值的对比提供依据。

1 煤层气甲烷碳同位素特征

煤层气各类气体组分中, 甲烷所占比例最高, 一般大于 90%^[12], 为“干气—极干气”特征。重烃气体含量有限甚至可能缺乏, 研究工作相对薄弱, 而甲烷同位素研究则相对深入。

煤层气 $\delta^3\text{C}_1$ 值域较宽。据报道, 北美煤层气

$\delta^3\text{C}_1$ 范围为 $-80\text{‰} \sim -16.8\text{‰}$ ^[1], 中国煤层混合气 $\delta^3\text{C}_1$ 范围为 $-78\text{‰} \sim -13\text{‰}$ ^[8]。如图 1 所示, 我国煤层气 $\delta^3\text{C}_1$ 值呈现以下特点: ①数据分布较分散; ②大体呈现随热演化程度增加趋势, $R_o > 1.0\%$ 时增加明显, $R_o < 1.0\%$ 时数据分布范围宽; ③较相同热演化程度的煤成(型)气偏轻。 $R_o < 1.5\%$ 时 $\delta^3\text{C}_1$ 偏轻幅度大; ④真空解吸气轻于粉碎解吸气。戴金星等^[3]指出, 煤矿煤层气与原生煤型气(属常规天然气)的有关规律

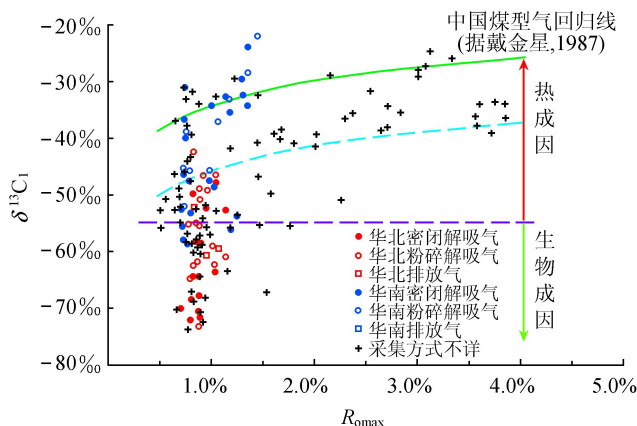


图 1 我国煤层气的甲烷碳同位素值分布图
(据本文参考文献[8, 13], 有修改)

基金项目 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(编号:2009CB219601)和中国石油勘探开发研究院青年创新基金项目。

作者简介 高小康, 1982 年生, 博士研究生; 从事煤层气地质和油气成藏机理研究工作。地址: (100083) 北京市海淀区学院路 20 号实验中心。电话: (010) 83597197。E-mail: xiaokangad@gmail.com

大部分不符合,即浅层煤层气的甲烷碳同位素值变轻,中深井煤层气的基本一致。唐修义等研究发现,煤层气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 与 R_0 之间未见必然的联系^[9]。Rice 指出,虽然低煤阶煤中 $\delta^{13}\text{C}_1$ 偏轻,高煤阶煤中 $\delta^{13}\text{C}_1$ 偏重,但同一煤阶煤层甲烷的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值变化范围确很宽^[1]。

2 影响煤层气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 的机制

影响煤层气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值的原因可归纳为成因类型和后期作用两大类。成因类型的影响包括热力分馏和微生物分馏;后期作用的影响则包括解吸—扩散分馏、 CO_2 同位素交换和溶解分馏等。

2 煤型气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 受主要受成熟度控制,这已为模拟实验所验证^[14-15]。煤中固态有机质与砂泥岩中混合型干酪根的大分子化学结构及碳同位素组成之间并不存在明显差别^[8],煤层气中热成因气受到有机质成熟度(煤阶)的影响, $\delta^{13}\text{C}_1$ 随着煤阶的升高而增大,与前人观点一致。热成因气比例越高,影响越显著。

微生物作用是甲烷生成的另一种重要途径。较低温度(小于 $50\text{ }^\circ\text{C}$)和合适的水介质条件下,微生物将有机质降解形成以甲烷为主的气体。通常认为生物气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值低于 $-55\text{ }^\circ\text{‰}$,热成因气其值高于 $-55\text{ }^\circ\text{‰}$ ^[16]。原生生物气的残余和次生生物气的混入都影响到煤层气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值,中高煤阶以次生生物气为主。微生物作用需要相对苛刻的环境(温度、水介质条件等)^[17],低煤阶阶段埋深较浅,较适宜微生物活动,易于生物气的生成;中高煤阶经历深埋过程,一般不具备微生物活动的环境,所以生物气使 $\delta^{13}\text{C}_1$ 偏轻的影响范围有限。热成因气与生物气的混合是低煤阶($R_0 < 1.5\%$) $\delta^{13}\text{C}_1$ 分布范围较广的直接原因。

吸附—解吸过程是煤层气与常规天然气的最大区别,页岩对气体也具有一定的吸附能力。煤结构表面存在甲烷分子的不停运动,保持动态平衡。无论是吸附过程还是解吸过程,都伴随着明显的同位素分馏。这种分馏是影响煤层气甲烷碳同位素最重要的因素,也是常规天然气所不具备的。量子力学和吸附势的计算表明, $^{13}\text{CH}_4$ 优先吸附而较晚解吸^[18]。这种分馏机制可以解释单煤层 $\delta^{13}\text{C}_1$ 的垂直分带现象,也是煤岩解吸过程中 $\delta^{13}\text{C}_1$ 变化的主要原因。

由于煤层气中 CO_2 的含量低,即使与 CO_2 发生同位素交换对 $\delta^{13}\text{C}_1$ 的影响程度也有限。水的溶解作用对甲烷同位素的分馏效应可能存在,尚未经证实,对煤层气甲烷碳同位素值的影响需进一步研究^[19]。

3 不同采集方式样品的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 对比

3.1 不同的采集方法

前人研究中,样品主要包括3种方式得到的采集气:地面井口抽采或井下瓦斯排放过程中的采集气;煤岩密闭解吸气(一次解吸);煤岩密封粉碎解吸气(二次解吸)。其中第一种因取样和分析过程简单,样品众多而应用广泛,相应的数据占大多数。第二种又根据解吸时间不同分为早期解吸气和晚期解吸气^[20]。第三种是在密闭条件下,将煤岩粉碎后采集,过程复杂所以应用范围有限,数据较少。

进行煤层气甲烷碳同位素值对比时,尤其对次生变化的研究中,须注意样品的采集方式,样品采集方法的不同可能导致 $\delta^{13}\text{C}_1$ 的差异,以下逐一论证。

3.2 密闭解吸气

煤岩解吸实验中,将密闭取心或新鲜煤岩放入密封容器中连续解吸,不同解吸时间取样品分析,最长解吸时间为 $1\ 200\ \text{h}$ ^[5-6]。如图2所示,解吸过程中 $\delta^{13}\text{C}_1$ 总体呈现上升趋势,同时解吸气量增加趋势减缓,直至不再增加;解吸初期数据散乱且变化较大,部分样品增加而部分样品降低,变化幅度不大,在 $5\text{ }^\circ\text{‰}$ 以内。

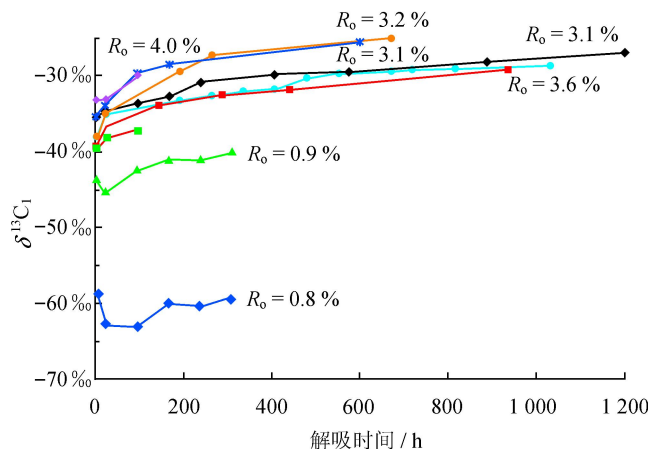


图2 煤岩样品连续解吸过程中 $\delta^{13}\text{C}_1$ 动态变化图

沁水盆地高煤阶样品($R_0 > 3.0\%$),早期解吸气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 为 $-33\text{ }^\circ\text{‰} \sim -40\text{ }^\circ\text{‰}$,晚期基本都大于 $-30\text{ }^\circ\text{‰}$,与 R_0 相应的煤型气一致(图1)。准噶尔盆地低煤阶样品($R_0 < 1.0\%$)由于部分来源于生物成因气,与热成因的煤型气偏差较大。低煤阶煤层气的成因主要以生物气为主,孔隙度和渗透率比较高,与美国圣胡安盆地煤岩有一定的可比性。解吸前后 $\delta^{13}\text{C}_1$ 变化幅度不大,均在 $-5\text{ }^\circ\text{‰}$ 左右。解吸早期快速减小,煤岩游离气在早期解吸上占有很大比重。随着游离气的释放,吸

附气逐渐占据主导,使 $\delta^{13}\text{C}_1$ 总体呈上升趋势。两块低煤阶样品之间因生物成因气的量不同, $\delta^{13}\text{C}_1$ 存在较大差异,介于生物成因气和热成因气之间。 $R_0 = 0.9\%$ 的样品经 300 h 左右其解吸气接近于相应的煤型气。混合作用也在很大程度上影响甲烷碳同位素值,因不同成因气体混合比例差异,使混合气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 呈现连续分布。根据不同成因煤层气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值,可大致定量来源气体的比例。

3.3 密闭粉碎解吸气

由于气体在煤岩中的扩散系数极低,或者解吸过程趋向于吸附平衡状态,不再解吸,煤中存在较大部分的残余气体。这部分气体难以解吸,也就无法得到开发利用。Diamond 等对美国 1 500 余个煤样进行统计,发现低煤阶残余气体占总含气量的 40%~50%,中高煤阶相对较低^[21]。残余煤样密封解吸过程中,早期解吸气甲烷碳同位素 ($\delta^{13}\text{C}_1$) 值一般轻于晚期解吸气,晚期解吸气又轻于碎样解吸气(二次解吸),随时间的加长明显加重;而与煤层产出的地域、层域、时域和煤级无关^[20]。二次脱附气一般重于一次解吸气^[8],由于粉碎后也不能使甲烷完全解吸, $\delta^{13}\text{C}_1$ 变化幅度有限。从煤样中解吸出的甲烷的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值比粉碎解吸集气高出 2‰~9‰^[1]。

3.4 井口采集气

沁水盆地南部地区是我国目前高煤阶煤层气开发的主战场,也是产能规模最大的地区。晋试 1 井于 1999 年 8 月~2000 年 1 月间对山西组 3[#] 煤层进行试气,单层煤厚 5.8 m。先后对排采气进行了 6 次取气分析, $\delta^{13}\text{C}_1$ 值 -32.60% ~ -30.83% ,随时间呈现下降趋势(图 3^[11])。与之对应,该井 3[#] 煤层取心实测平均 R_0 为 3.10%,密闭解吸结果如图 3, $\delta^{13}\text{C}_1$ 由 -35.3% 逐渐增大,解吸 50 d 后为 -26.8% 。以戴金星 $\delta^{13}\text{C}_1-R_0$ 公式计算结果,相应的煤型气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 为 -27.4% 。考虑到分析误差和拟合参数的差异,可近似认为一致。排采气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 介于解吸气的区间内,

显示热成因气的特征,与地质情况相符。也证明排采气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 在早期解吸气与晚期解吸气的范围内。 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值波动的趋势主要是煤储层内原地游离气的运移造成。排采初期,在压降范围内,裂隙和大孔隙的游离气首先向井筒方向流动,吸附气解吸的范围有限,因为高煤级煤岩的渗透性较差,压力降幅度不大,游离气流动过程延续一个较长过程。井筒周围小范围内开始发生解吸,解吸气的量有限,此时排采气大部分为大范围运移的游离气,解吸效率远小于运移效率, $\delta^{13}\text{C}_1$ 值与早期解吸气相近并呈下降趋势。随着排采过程的进行,解吸范围越来越广,解吸气量逐渐增加,原地游离气所占比例不断减少, $\delta^{13}\text{C}_1$ 达到下限后必将增加,后期排采气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 逐渐接近煤岩晚期解吸气,总体表现上升趋势。早期解吸气反映了游离气的特征,晚期解吸气反映吸附气的特征。

采用钢瓶集气法采集沁南煤层气田樊庄区块 28 口开发井的煤层气样品进行了分析(图 4)。测试分析在中国石油天然气集团公司油气地球化学重点实验室完成,使用 Delta V Advantage 同位素质谱仪,多次重复分析,控制误差不大于 -0.3% ,采用国际 PDB 标准。

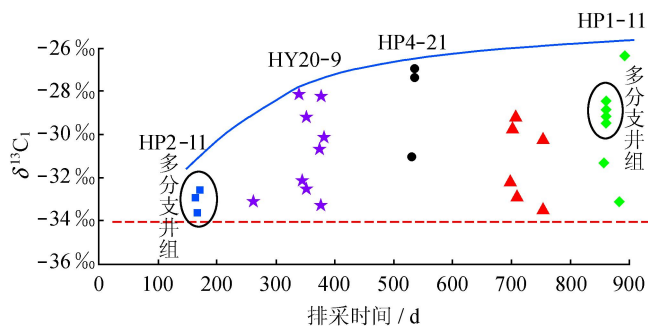


图 4 沁水盆地南部部分开发井煤层气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 对比图
(已标出代表井号)

根据现场井网间不同的排采时间,将数据大致分为 5 组,排采时间从 165~900 d 不等。两组多分支井组因井距较小,排采时间相同, $\delta^{13}\text{C}_1$ 较为接近。同一组井 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值存在较大差异,随着时间差异逐渐增大,可能由于煤层渗透率的各向异性所引起的煤岩解吸的不均一性。不同组别间 $\delta^{13}\text{C}_1$ 的最小值相近,约为 -34% ;最大值随排采时间呈增大趋势(图中已标出),增大幅度由大到小,与煤岩解吸过程的变化趋势类似,如图 3 和图 4。HP1-11 井 $\delta^{13}\text{C}_1$ 最高,达到 -26.4% ,恰恰与该地区煤岩晚期解吸气相同,与 R_0 为 2.8%~3.5% 的煤型气相当。说明该井周边煤层解吸程度较高,采收率达到地区最高水平,产量相对稳定。

与煤型气相比,煤层气属于自生自储型。煤型气

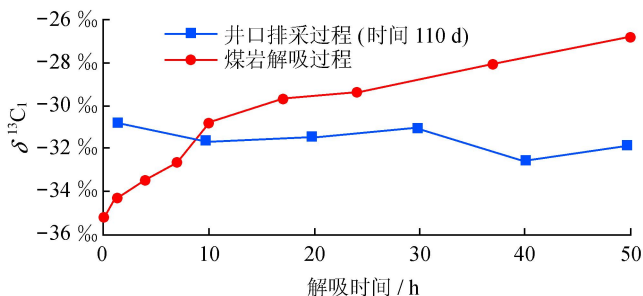


图 3 晋试 1 井山西组 3[#] 煤岩解吸气与井口排采气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 对比图

以游离态为主,储集于多种储层中;而煤层气赋存于煤层中以甲烷占主的气体,主要以吸附态存在。对热成因的煤层气和煤型气而言,母质类型和生气过程相同,区别在储集岩性的差异。从地质过程分析,煤型气由煤系排出前,这部分气体可以理解为煤层气,与煤层气没有本质区别。换句话说,如果煤型气没有完全从煤系排出,残余气体保存后即为煤层气。伴随煤层生气过程不断进行,煤层吸附饱和后必然排出烃类气体,形成煤型气。基于此种观点,不考虑任何次生变化,煤型气与热成因煤层气的性质完全一致,某些煤型气甲烷碳同位素值 $\delta^3\text{C}_1$ 的规律煤层气也同样适用。

沁南地区煤层气以热成因为主,对照相同成熟度煤型气的 $\delta^3\text{C}_1$ 值小于-30‰。早期解吸气普遍偏轻的原因是发生了解吸分馏,解吸气含有较多 $^{12}\text{C}_1$ 。井口采集气在排采时间较短的情况下也存在偏轻的现象。晚期解吸气和长期排采气存在一定的可比性,代表了该区煤层气的成因类型。那么晚期解吸过程会不会产生煤层气 $\delta^3\text{C}_1$ 偏重的可能呢?理论上单纯的降压过程不能完全解吸出吸附气,煤岩中残余气较重,这部分很难采出,所以可能性不大,偏重现象可能存在其他因素的影响。

综上所述,煤层气甲烷碳同位素是极其复杂的参数,不考虑采集方式和采集阶段而进行直接对比,在理论和实践中都存在认识的误差。晚期解吸气减小了解吸分馏的影响,能够较好地代表原地煤层气的特征。

4 结论

1)煤层气甲烷碳同位素值较煤型气偏轻且分布较宽,与煤岩成熟度有一定联系,受生物成因气、解吸分馏和混合作用的影响。

2)由于煤岩解吸过程发生同位素分馏且过程持续,煤层气甲烷碳同位素值并非固定不变,而是存在连续变化的值域,所取的特征值包含在值域中。

3)样品的采集方式对煤层气 $\delta^3\text{C}_1$ 的对比影响很大,晚期解吸气或者开发时间较长的采集气能够较好地代表原地煤层气特征,不受解吸分馏的影响。

参 考 文 献

[1] RICE D D. Composition and origins of coalbed gas [M]// LAW B E, RICE D D. Hydrocarbons from Coal. Canada: AAPG Special Publication, 1993: 159-184.

[2] HOSGÖMEZ HAKAN, YALCIN M N, CRAMER B, et al. Isotopic and molecular composition of coal-bed gas in the Amasra region (Zonguldak Basin—western Black Sea) [J].

Organic Geochemistry, 2002, 33(12): 1429-1439.

- [3] 戴金星, 戚厚发, 宋岩, 等. 我国煤层气组分、碳同位素类型及其成因和意义 [J]. 中国科学: B 辑 化学, 1986, 12: 1317-1326.
- [4] 张建博, 陶明信. 煤层甲烷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.
- [5] 段利江, 唐书恒, 刘洪林, 等. 晋城和昌吉地区煤层甲烷碳同位素分馏特征对比分析 [J]. 中国矿业大学学报: 自然科学版, 2008, 37(5): 715-718.
- [6] 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.
- [7] 胡国艺, 李谨, 马成华, 等. 沁水煤层气田高阶煤解吸气碳同位素分馏特征及其意义 [J]. 地学前缘, 2007, 14(6): 267-272.
- [8] 秦勇, 唐修义. 中国煤层甲烷稳定碳同位素分布与成因探讨 [J]. 中国矿业大学学报: 自然科学版, 2000, 29(2): 113-119.
- [9] 杨宜春. 关于煤成气组分和甲烷碳同位素的几个问题 [J]. 贵州地质, 1992, 9(1): 99-108.
- [10] 卫平生, 王新民. 民和盆地煤层气特征及形成地质条件 [J]. 天然气工业, 1997, 17(4): 19-22.
- [11] 刘洪林, 王红岩, 赵国良, 等. 稳定碳同位素 $\delta^3\text{C}_1$ 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.
- [12] 陶明信. 煤层气地球化学研究现状与发展趋势 [J]. 自然科学进展, 2005, 15(6): 648-652.
- [13] 高波, 陶明信, 张建博, 等. 煤层气甲烷碳同位素的分布特征与控制因素 [J]. 煤田地质与勘探, 2002, 30(3): 14-17.
- [14] 钱凯, 赵庆波. 煤层甲烷气勘探开发理论与实验测试技术 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1996.
- [15] 刘文汇, 宋岩, 刘全有, 等. 煤岩及其主显微组分热解气碳同位素组成的演化 [J]. 沉积学报, 2003, 21(1): 183-190.
- [16] 李晶莹, 陶明信. 国际煤层气组成和成因研究 [J]. 地球科学进展, 1998, 13(5): 467-473.
- [17] 张水昌, 赵文智, 李先奇, 等. 生物气研究新进展与勘探策略 [J]. 石油勘探与开发, 2005, 32(4): 90-96.
- [18] 苏现波, 陈润, 林晓英, 等. 煤吸附 $\delta^3\text{C}_1$ 与 $\delta^2\text{C}_1$ 的特性曲线及其应用 [J]. 煤炭学报, 2007, 32(5): 539-543.
- [19] 秦胜飞, 宋岩, 唐修义, 等. 水动力对煤层甲烷碳同位素的影响 [J]. 天然气工业, 2005, 25(11): 30-32.
- [20] 李明潮, 梁生正, 赵克镜. 煤层气及其勘探开发 [M]. 北京: 地质出版社, 1996.
- [21] DIAMOND W P, LEVINE J R. Direct method determination of the gas content of coal: procedures and results [R]. Report of Investigations 8515. Washington D C: United States Department of the Interior, Bureau of Mines, 1981.

(收稿日期 2010-02-27 编辑 罗冬梅)