

# 煤层气甲烷碳同位素的特征及分馏效应

李五忠<sup>1,2</sup> 雍洪<sup>3</sup> 李贵中<sup>2</sup>

1.中国矿业大学(北京) 2.中国石油勘探开发研究院廊坊分院 3.中国石油国际事业部

李五忠等.煤层气甲烷碳同位素的特征及分馏效应.天然气工业,2010,30(11):14-16.

**摘要** 煤层气甲烷碳同位素值记录了煤层气成藏和开发过程中的一些有用信息。为此,测试了我国5个典型盆地、不同煤阶的72个煤层气样品的 $\delta^{13}\text{C}_1$ ,从热演化过程、生物降解作用、解吸吸附过程、水的溶蚀作用4个方面分析了煤层气甲烷同位素的分馏效应。结论认为:从煤层气的成藏到开发的整个过程,其甲烷同位素的分馏效应是普遍存在的;根据这一特点,可以帮助判断煤层气的气源与成藏过程、判断煤层气井的开发状态及采收率、判断煤层水的活跃程度,从而更加精确地评价煤层气富集的有利目标区。

**关键词** 煤层气 甲烷同位素 分馏效应 热演化 生物降解 解吸 吸附 水溶作用

DOI:10.3787/j.issn.1000-0976.2010.11.004

甲烷碳同位素值( $\delta^{13}\text{C}_1$ )特征是判识天然气成因类型和演化程度的最有效的方法之一<sup>[1-5]</sup>。前人利用甲烷碳同位素来进行天然气的演化和气源、烃源岩的对比研究,认为: $\delta^{13}\text{C}_1$ 随着烃源岩成熟度的增大而逐渐变重,提出了煤型气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 与演化程度 $R_o$ 之间关系的数学模型<sup>[6]</sup>。这些成果对于煤层气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 的研究具有一定的借鉴意义,但又不同于自生自储的煤层气。因此,煤层气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 的分布特征和分馏机理有待于进行进一步的分析。笔者通过对我国不同盆地、不同演化程度的煤储层中产生的煤层气样品 $\delta^{13}\text{C}_1$ 实测值,在煤层气物理模拟实验的基础上,研究煤层气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 的分馏效应。

## 1 甲烷碳同位素特征

根据煤演化程度的不同,将煤层气分为不同的煤阶,其中 $R_o < 0.65\%$ 的为低煤阶, $0.65\% < R_o < 2.0\%$ 的为中煤阶, $R_o > 2.0\%$ 的为高煤阶。对5个典型盆地不同煤阶的72个煤层气样品的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 进行测试,结果表明:高煤阶煤层气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 为 $-40.70\%$ ~ $-28.70\%$ ;中煤阶煤层气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 介于 $-51.40\%$ ~ $-36.60\%$ (2个样品受生物降解明显变轻);低煤阶 $\delta^{13}\text{C}_1$ 介于 $-62.00\%$ ~ $-41.00\%$ (图1)。

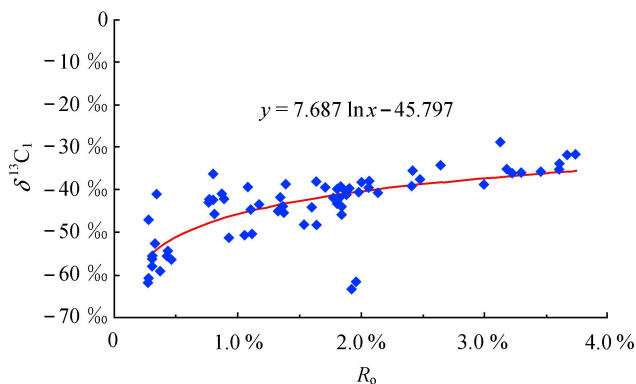


图1 煤层气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 与 $R_o$ 之间的相关性图

## 2 煤层气中甲烷碳同位素的分馏效应

植物在形成过程中就存在着碳同位素的差异,植物中碳同位素的差异性受植物种类、生长环境等因素的影响<sup>[7]</sup>。但是,在相近的成煤环境条件下,碳同位素的分馏效用对甲烷碳同位素值的影响最为关键,笔者主要通过以下4个方面对煤层气甲烷碳同位素的分馏效应进行研究。

### 2.1 煤在热演化过程中甲烷碳同位素的分馏效应

煤在热演化过程中甲烷同位素的分馏主要是由

**基金项目** 国家科技重大专项“煤层气富集规律研究及有利区块预测评价”(编号:2008ZX05033)资助项目。

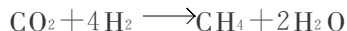
**作者简介** 李五忠,1967年生,高级工程师;目前在中国矿业大学(北京)博士后工作站从事煤层气科研生产工作。地址:(065007)河北省廊坊市万庄44号信箱煤层气勘探开发研究所。电话:(010)69213106,13931634008。E-mail:lwzmqc69@petrochina.com.cn

于<sup>13</sup>C—<sup>13</sup>C键断开所需要的能量要大于<sup>12</sup>C—<sup>12</sup>C键断开所需要的能量,<sup>12</sup>C—<sup>13</sup>C键断开所需要的能量介于前两者之间。所以在温度较低条件下,<sup>12</sup>C—<sup>12</sup>C键断开产生甲烷的概率要大于<sup>13</sup>C—<sup>13</sup>C键断开而产生甲烷的概率。当煤层的温度升高时,<sup>12</sup>C—<sup>13</sup>C键和<sup>13</sup>C—<sup>13</sup>C键断开的概率增大。我国主要盆地煤演化程度与煤层气甲烷碳同位素值对比分析表明,随着煤阶的升高,煤层气的甲烷碳同位素值总体随之变重,这主要是由于高演化煤层所受的强烈热裂解作用而产生的。

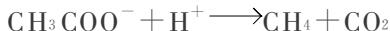
### 2.2 生物降解及对次生甲烷中碳同位素的分馏效应

在温度低于75℃的缺氧环境下并具有一定的空间,甲烷菌可以利用煤中的有机质产生大量的甲烷,可以通过下面2种途径来形成:

- 1)消耗CO<sub>2</sub>来产生甲烷(即CO<sub>2</sub>还原作用)



- 2)通过发酵而产生的甲烷



煤层水及煤层气氢同位素的相关性表明:阜新刘家地区煤层生物成因气偏向CO<sub>2</sub>还原作用,沁水盆地南部煤层生物成因气偏向发酵作用(图2,分析中采用国际标准物质VSMOW):

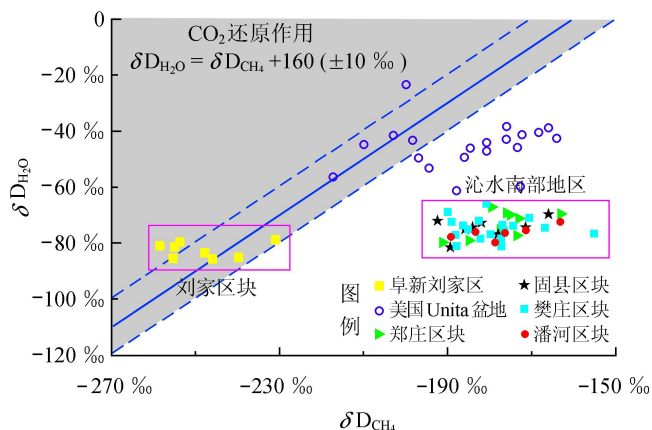


图2 煤层水及煤层气氢同位素的相关性图

在接近沉积物表面的部分是最适合细菌产生甲烷的地方,因而这2种产生甲烷的方式都十分重要。甲烷菌对碳同位素也有较为强烈的分馏作用。这种分馏效应,同样是由于<sup>13</sup>C—<sup>13</sup>C键、<sup>12</sup>C—<sup>12</sup>C键、<sup>12</sup>C—<sup>13</sup>C键、<sup>12</sup>C=O键和<sup>13</sup>C=O键断裂所需能量的差异性所导致的。因为,<sup>12</sup>C—<sup>12</sup>C和<sup>12</sup>C=O键断裂所需的能量较低,可以更容易被甲烷菌所分解。由于甲烷菌对

<sup>12</sup>C—<sup>12</sup>C键有机物优先分解的特点,使生物成因甲烷具有较轻的甲烷同位素值<sup>[8-9]</sup>。

### 2.3 甲烷在解吸吸附过程中碳同位素的分馏效应

甲烷在煤基质微孔隙中的吸附主要是靠范德华力作用而实现的。<sup>13</sup>C比<sup>12</sup>C的分子量大,<sup>13</sup>C的甲烷与煤的吸附能力要比<sup>12</sup>C甲烷的吸附能力更强。因此在甲烷从煤基质中解吸过程中,不同分子量的碳同位素出现分馏现象。这种现象是以统计学规律所表现出来的,即<sup>12</sup>C甲烷在煤层气解吸过程中要优先于<sup>13</sup>C的甲烷从煤基质中解吸出来<sup>[10-12]</sup>。

如图3罐装煤样气体解吸实验,随着解吸过程的进行,δ<sup>13</sup>C值逐渐变重,且变重趋势具阶段性,先快后慢。证明在甲烷解吸早期,<sup>12</sup>C甲烷优先从煤基质中解吸出来,而<sup>13</sup>C甲烷从煤基质中的解吸速度要滞后于<sup>12</sup>C甲烷。在解吸时,由于<sup>12</sup>C甲烷的优先解吸使<sup>12</sup>C甲烷在煤基质中的浓度相对降低,<sup>12</sup>C甲烷解吸的速度降低;同样<sup>13</sup>C甲烷的解吸也会使其在煤基质中的浓度相对降低,也会引起<sup>13</sup>C甲烷解吸速度的降低。但由于<sup>12</sup>C甲烷优先解吸的优势,导致在解吸过程中<sup>12</sup>C甲烷解吸速度的降低要大于<sup>13</sup>C甲烷解吸速度的降低,这就使<sup>12</sup>C甲烷优先解吸的统计效应是降低的,即表现为在解吸过程中碳同位素值变重趋势具有先快后慢的现象。

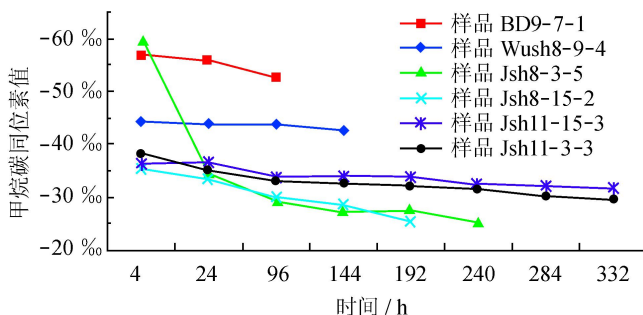


图3 煤层气解吸过程中甲烷碳同位素值变化曲线图

甲烷在煤层中的解吸和吸附是一对相反的过程,在吸附过程中由于<sup>13</sup>C甲烷与煤基质的范德华力作用相对较大,<sup>13</sup>C甲烷将优先于<sup>12</sup>C甲烷吸附到煤基质中。因此,甲烷在煤层中的反复解吸/吸附将加强碳同位素的分馏作用,使煤基质中吸附态甲烷的碳同位素逐渐变重,游离态的甲烷逐渐变轻。

### 2.4 水的溶蚀作用对甲烷碳同位素的分馏效应

<sup>13</sup>C—H键甲烷的极性要大于<sup>12</sup>C—H键甲烷的极性,水是一种弱极性溶剂,根据相似相溶的原理,<sup>13</sup>C

甲烷在水中的溶解能力要大于 $^{12}\text{C}$ 甲烷在水中的溶解能力。 $^{13}\text{C}$ 甲烷与 $^{12}\text{C}$ 甲烷在水中溶解能力的差异性导致了水溶解对碳同位素的分馏效应。

通过模拟实验,模拟上覆地层压力和地层温度条件下,水的溶解作用对煤层气中碳同位素分馏的效应。煤心样品选取沁水盆地晋试6井黑色致密煤心,孔隙度为2.3%,渗透率为0.8 mD,灰分含量为10.3%,视密度为1.87 t/m<sup>3</sup>,气样组分中甲烷为88.29%、乙烷为3.27%、二氧化碳为3.46%、氮气为4.98%,水样为人工配置浓度为100 mg/L的NaCl溶液代替地层水。将煤心放入样品仓中;在5 MPa压力下,充入气样使煤心达到吸附平衡;在一定压力下,从样品仓左端注入水,每隔2 d取一次水溶气样。获得如图4所示的水溶气碳同位素值变化曲线。

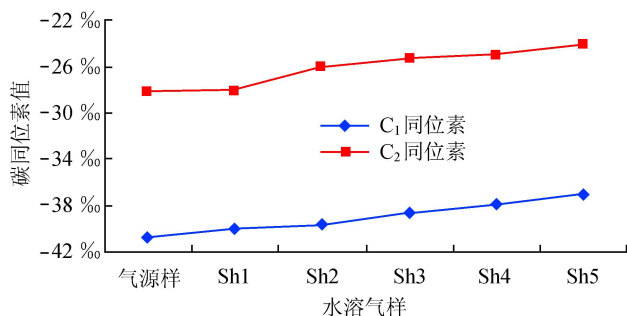


图4 水溶气碳同位素值变化曲线图

水对吸附在煤基质中的甲烷的溶解是一个比较缓慢且复杂的过程。首先,在煤基质表面吸附的甲烷由于分子扩散作用进入水中, $^{13}\text{C}-\text{H}$ 键甲烷由于溶解优势优先进入水中,被水溶蚀; $^{12}\text{C}-\text{H}$ 键甲烷在水中的溶解能力相对较小。所以,水在对煤层甲烷溶蚀过程中,水中的甲烷浓度逐渐升高。当吸附于煤基质表面的甲烷被水溶蚀后,导致煤基质表面和煤基质内部产生甲烷浓度差,煤基质内部的甲烷扩散到煤基质的表面。由于水对甲烷溶蚀的缓慢性,在短时间内煤基质中甲烷含量不会变化很大。因此,水对 $^{12}\text{C}-\text{H}$ 键甲烷和对 $^{13}\text{C}-\text{H}$ 键甲烷的溶蚀速度变化并不明显,图4中水溶气碳同位素变化曲线基本呈低缓变化。

### 3 结论

从煤层气的成藏到开发的整个过程中,煤层气甲烷碳同位素的分馏效应是普遍存在的,因此煤层气甲烷碳同位素的值记录了煤层气成藏和开发过程中的一些信息。

1)热成因和生物成因甲烷是煤层气成藏的两大气

源,但是由于气源的条件不同,其富集成藏的背景和赋存的条件下具有差异性,煤层气甲烷碳同位素的分馏现象可以帮助判断煤层气的气源,以更加精确地评价煤层气富集的有利目标区。

2)通过甲烷在解吸吸附过程中碳同位素的分馏效应,可以判断煤层气成藏过程。在煤层气开发过程中,可以建立某一区块煤层气开发井的甲烷碳同位素值的标准变化曲线,从而根据开发井甲烷碳同位素的值来判断煤层气井的开发状态及采收率。

3)根据水的溶蚀使煤层气甲烷碳同位素变轻的效应,在同一煤层气藏的一区块,可以根据煤层气甲烷碳同位素值的差异性,判断煤层水的活跃程度,进而对煤层气井的勘探开发提供参考。

### 参 考 文 献

- [1] 戴金星,戚厚发,王少昌,等.我国煤系的气油地球化学特征、煤成气藏形成条件及资源评价[M].北京:石油工业出版社,2001.
- [2] 刘永福,桑洪,孙雄伟,等.塔里木盆地东部震旦—寒武白云岩类型及成因[J].西南石油大学学报:自然科学版,2008,30(5):27-31.
- [3] 肖芝华,谢增业,李志生,等.川中川南地区须家河组天然气地球化学特征[J].西南石油大学学报:自然科学版,2008,29(4):27-30.
- [4] 缪卫东,罗霞,王延斌,等.松辽盆地无机成因气碳同位素判识指标探讨[J].天然气工业,2010,30(3):27-30.
- [5] 杨海风,柳广弟,杨海波,等.准噶尔盆地中拐—五、八区天然气地球化学特征及分布规律[J].天然气工业,2010,30(8):13-16.
- [6] 刘文汇,徐永昌.煤型气碳同位素演化二阶段分馏模式及机理[J].地球化学,1997,28(4):359-366.
- [7] 陈世苹,白永飞,韩兴国.稳定碳同位素技术在生态学研究中的应用[J].植物生态学报,2002,26:549-560.
- [8] 王万春,李能树,刘文汇,等.微生物降解天然气模拟试验[J].天然气工业,2008,28(11):34-37.
- [9] 尹观,倪师军.同位素地球化学[M].北京:地质出版社,2009:268-269.
- [10] 李安启,张鑫,钟小刚,等.煤岩吸附曲线在煤层气勘探开发中的应用[J].天然气工业,2008,28(3):80-81.
- [11] 傅雪海,秦勇,韦重韬,等.QNDN1井煤层气排采的流体效应分析[J].天然气工业,2010,30(6):48-51.
- [12] 高小康,宋岩,柳少波.关于煤层气甲烷碳同位素值对比的探讨[J].天然气工业,2010,30(6):12-13.