

国家自然科学基金重点项目资助
教育部长江学者和创新团队发展计划资助

煤层气地质学

苏现波 林晓英 著

煤炭工业出版社

·北京·

序

煤层气作为一种新型洁净能源,其开发利用不仅可直接获取经济效益,而且对煤矿减灾、改善大气环境质量都具有重要意义。我国煤层气资源丰富,新一轮资源评价表明我国煤层气资源量为 $36.81 \times 10^{12} \text{m}^3$,居世界第三位,开发利用前景广阔。近年来,我国以“西气东输”为代表的一系列输气管线的建设和天然气年产量突破 $500 \times 10^8 \text{m}^3$,从而进入世界产气大国行列,使得我国的能源结构在逐渐发生调整,煤炭所占比例降到了70%以下。但这种能源结构与发达国家相比仍然有显著差距。煤层气的开发利用无疑对改善我国能源结构有重要推动作用。

我国煤层气勘探开发在经历了20余年的艰苦探索后,终于实现了局部商业化开发,沁水盆地2007年底煤层气井已超过1450口。特别是近期国家一系列鼓励煤层气开发和强制煤矿瓦斯治理的政策相继出台,使得众多地区煤层气的勘探开发进入了实质性阶段。如河南省2007年煤层气开发井数达到50口,河东煤田、贵州六盘水煤田、宁夏二道岭矿区、辽宁、韩城、新疆等地也相继进入了勘探或开发试验阶段。在包括国家“973”项目在内的一系列重大课题的资助下,针对中国具体地质条件的煤层气地质学与勘探开发的基本理论日臻完善。

在此前提下,苏现波、林晓英在参考国内外大量资料基础上,结合作者近期的研究成果,编著了《煤层气地质学》一书。该书与7年前的《煤层气地质学与勘探开发》相比,内容更为丰富,体系更加完整,基本上包含了煤层气地质学领域的最新进展。本书显著的特色是在对煤层气地质学基本理论论述的同时,注重研究方法的介绍和在煤层气勘探开发中的应用。非常高兴在为作者《煤层气地质学与勘探开发》作序7年后的今天又为本书作序。深信这本书的出版对我国煤层气的产业化进程会起到积极的推动作用。我十分欣慰地向大家推荐这部有价值的参考书,同时祝愿作者在今后的科学研究中取得更大的成就!

韩德馨

(中国工程院院士)

2008年9月19日

前 言

煤层气是一种在成煤作用过程中形成的、并赋存在煤层中的以甲烷为主的混合气体,在煤矿称瓦斯。作为一种非常规天然气,20世纪70年代美国在圣胡安和黑勇士盆地对其进行了成功的地面开发,揭示了这一新型洁净能源的潜在经济效益和广阔前景。30余年来,从事煤层气的勘探开发与科研活动的国家和地区达到30多个,美国的13个含煤盆地已有11个实现了产业化,澳大利亚、加拿大、中国实现了局部产业化。

煤层气的开发利用倍受各国政府和企业的重视,是由于具备三方面的意义。(1)煤层气是一种新型洁净能源,其开发利用可弥补常规能源的不足。美国1995年煤层气的年产量已突破 $150 \times 10^8 \text{ m}^3$,2006年突破 $500 \times 10^8 \text{ m}^3$,一直与我国同年常规天然气产量相当。我国煤层气的资源量为 $36.81 \times 10^{12} \text{ m}^3$,居世界第三位,为煤层气的开发利用奠定了雄厚的物质基础。在我国无论是工业用气,还是民用燃气都有着广阔的市场。丰富的资源量与广阔的市场是煤层气开发的前提。(2)减灾意义。长期以来煤层气一直是影响煤矿安全生产的主要灾害。瓦斯爆炸与突出不仅为企业带来了巨大经济损失,而且造成严重人员伤亡和社会影响。煤层气的地面开发预抽出了赋存在煤层中的瓦斯,可有效地降低或杜绝煤矿生产过程中的瓦斯灾害。(3)环境意义。甲烷是大气中主要的温室气体之一,对红外线的吸收能力极强,其温室效应是二氧化碳的21倍。过去二三百年来大气中甲烷浓度已增加1倍。据估算大气中甲烷体积分数每增加 1×10^{-6} ,可导致地球表面温度增加 1°C 。仅煤矿开采过程中,甲烷的排放量就占有化石燃料中排放甲烷量的一半。可见,煤层气的井下抽放或地面开发利用可有效地降低温室效应。随着大多数国家对《京都议定书》的签署,温室气体减排逐渐受到人们的重视。随发达国家对温室气体减排的承诺诞生的CDM项目,使得我国煤炭和煤层气企业在对煤层气开发利用的同时,可出售减排碳指标获取效益。

随着我国天然气勘探的不断突破,2006年产量突破 $500 \times 10^8 \text{ m}^3$,进入世界产气大国的行列,能源结构中煤炭所占比例下降到了70%以下。经过20余年的艰苦探索,我国已经实现了局部煤层气商业化开发,2007年底,沁水盆地煤层气井已超过1450口。基础设施的逐渐完善和广阔的下游市场,使得煤层气开发利用将为我国能源结构的调整做出重要贡献。近期国家相关部门连续出台了一系列煤矿瓦斯治理的强制措施和煤层气开发利用的鼓励政策。将出台的煤矿瓦斯排放标准等强制措施,要求高瓦斯矿井先抽后采,将瓦斯相对涌出量降到 $8 \text{ m}^3/\text{t}$ 以下;所得税即征即退、民用燃气财政补贴、发电财政补贴、免资源税、进口设备免关税、优先安排工程用地等优惠政策。这些政策无疑对煤矿减灾和煤层气产业化开发产生巨大的推动作用。

尽管中国煤层气地面开发起步较晚,但复杂、多样的地质条件和国家有力的科研支撑,20余年来在煤层气地质学领域取得了显著的进展。早在2001年作者就出版了《煤层气地

质学与勘探开发》一书。由于当时的研究程度和资料局限,该书的煤层气地质学部分是一种入门性的介绍。随近些年煤层气勘探开发和科研力度的加大,煤层气地质学基本理论日臻完善。为此,作者在《煤层气地质学与勘探开发》一书“煤层气地质学”部分框架下,重新厘定了煤层气地质学的内涵,以崭新的面貌奉献给读者。

煤层气地质学是一门研究煤层气的形成、赋存、运移和产出规律的学科,直接服务于煤层气的勘探开发。作为一门新兴的边缘学科,煤层气地质学兼收并蓄了其他多门学科的理论和方法,经过30余年的生产与科研实践,积累了大量资料,逐渐形成了自身比较完善的理论体系和方法体系。

在本书的编写过程中,尽可能利用最新的生产与科研资料,以及笔者近期的科研成果,使其内涵尽可能广。全书共分七章,对煤层气地质学从基本理论、研究方法和实际应用等方面进行了系统论述,囊括了煤层气的成因、储层、赋存、煤体变形、煤层气成藏机理、储层数值模拟以及煤层气资源评价等内容。

本书的编写分工如下:前言、第二章、第三章、第四章、第七章由苏现波执笔;第一章、第五章,第六章由林晓英执笔;刘国伟参与了第六章的编写。全书由苏现波统一审核、定稿。

本书引用了《煤层气地质学与勘探开发》(科学出版社,2001)一书中的部分内容,以及河南理工大学煤层气领域历届研究生冯艳丽、王丽萍、张丽萍、华四良、韩月旺、林晓英、郭盛强、李公明、夏含峰、陈润、刘国伟、王庆伟、林萌、陈良立等学位论文的内容,在此一并致以衷心感谢!同时,笔者参考了大量国内外文献,借此机会对这些文献的作者表示感谢!

本书是国家自然科学基金重点项目“中国煤矿瓦斯灾害地质控制机理研究”(编号:50534070-E04)的部分内容;同时得到了教育部“长江学者和创新团队发展计划”(编号:IRT0618)的资助。

90岁高龄的中国工程院院士韩德馨教授7年前就为作者的《煤层气地质学与勘探开发》作序,如今又欣然为本书作序并审阅了全书的初稿,提出了宝贵的修改意见。在此作者表示衷心的感谢!

本书的内容和编排若有不足之处,恳请读者予以指正。

编 者

2008年8月

目 录

第一章 煤层气的成因	(1)
第一节 煤成烃机理	(1)
一、煤成烃的物质基础	(1)
二、煤的化学结构与双组分模式	(2)
三、煤化作用的化学过程	(3)
第二节 煤层气的成因	(5)
一、生物成因气	(7)
二、热成因气	(8)
三、混合成因气	(10)
四、无机成因气	(10)
第三节 煤层气的成因判别	(11)
一、有机成因气的判别	(11)
二、无机成因气的判别	(12)
第四节 煤层气的地球化学特征	(13)
第二章 煤层气储集层	(16)
第一节 储集层的孔隙与裂隙特征	(16)
一、基质孔隙	(17)
二、煤的裂隙特征	(23)
三、煤层气储层几何模型	(35)
第二节 储层的渗透性	(37)
一、基本概念	(37)
二、渗透率的影响因素	(39)
三、渗透率参数的获得	(44)
第三节 储层的其他性质	(49)
一、储层的力学性质	(49)
二、原地应力、井底压力	(50)
三、储层温度	(54)
第四节 煤层气储层压力	(55)
一、储层压力分类	(55)
二、煤层气储层异常压力的形成机制	(55)
第三章 煤体变形	(65)
第一节 煤体变形识别标志	(65)

一、脆性变形标志	(65)
二、脆 - 韧性变形标志	(69)
三、韧性变形标志	(70)
第二节 煤体变形预测	(72)
一、岩体强度因子及其意义	(73)
二、岩体分形维数	(82)
三、煤体变形预测	(83)
第三节 煤体变形与储层渗透性的关系	(86)
一、岩体节理与煤层裂隙的关系	(86)
二、煤体变形与储层渗透性关系	(91)
第四章 煤层气的赋存状态	(92)
第一节 溶解态	(92)
一、逸度的计算	(92)
二、气体亨利常数的计算	(94)
三、溶解度的计算	(94)
四、煤层气在水中溶解度的实验研究	(95)
第二节 游离态	(96)
第三节 吸附态	(97)
一、煤的比表面积	(97)
二、吸附等温线	(98)
三、吸附等温线的数学表达式	(98)
四、多组分气体的吸附	(102)
五、煤吸附能力的影响因素	(103)
六、等温吸附特性的测试	(114)
第四节 含气量及其控制因素	(114)
一、含气量的构成	(114)
二、含气量的测试方法	(115)
三、含气量的表达基准	(119)
四、解吸/吸附时间	(120)
五、解吸速率	(120)
六、含气量的控制因素	(121)
第五节 煤层气储层内流体的其他性质	(125)
一、储层内流体的黏度	(125)
二、流体地层体积系数	(125)
三、流体的饱和度	(126)
第五章 煤层气成藏机理	(127)
第一节 煤层气藏分类	(127)
一、煤层气藏的定义	(127)
二、煤层气藏边界类型	(127)

三、煤层气藏的分类	(135)
第二节 煤层气成藏机理	(139)
一、煤层气成藏条件	(139)
二、煤层气成藏过程	(146)
第三节 煤层气分馏与聚集的关系	(157)
一、煤层气组分与同位素分馏	(157)
二、分馏与聚集的关系	(165)
第六章 煤层气藏数值模拟	(166)
第一节 概述	(166)
一、经验吸附模型	(166)
二、平衡(压力相关)吸附模型	(167)
三、非平衡(压力和时间相关)吸附模型	(167)
第二节 煤层气藏数值模拟模型	(169)
一、煤储层几何模型	(169)
二、数学模型	(169)
三、数学模型求解方法	(178)
四、常用模拟软件	(179)
第三节 煤层气藏数值模拟的应用与展望	(180)
一、煤层气藏数值模拟的应用	(180)
二、煤层气藏数值模拟技术发展展望	(182)
第七章 煤层气资源勘查	(183)
第一节 煤层气资源评价	(183)
一、基本概念	(183)
二、煤层气资源/储量的分类与分级	(183)
三、煤层气资源/储量计算方法	(185)
四、资源量计算中的几个问题	(191)
第二节 煤层气资源勘查	(192)
一、煤层气选区评价	(193)
二、煤层气勘探	(193)
三、煤层气开发	(193)
第三节 煤层气参数+试验井地质设计	(194)
一、设计依据	(194)
二、基本数据	(194)
三、目标区煤层气地质特征	(194)
四、布井方案	(195)
五、钻探目的任务	(195)
六、设计地层剖面及目的煤层厚度和深度预测	(195)
七、钻井要求	(195)
八、资料录取要求	(196)

九、地球物理测井	(198)
十、地层测试	(198)
十一、样品采集与分析测试	(198)
十二、完井技术要求	(199)
十三、健康、安全与环境管理(HSE)要求	(199)
十四、资料要求	(199)
十五、附图	(200)
参考文献	(201)
图版	(211)

第一章 煤层气的成因

煤是成分与结构十分复杂的固体化石燃料,也是烃类气体的源岩和储集层。在成煤作用的泥炭化作用阶段、成岩作用和变质作用阶段以及后期煤层抬升阶段,在微生物、温度、压力的作用下,伴随煤(或泥炭)成分与结构的变化,都有烃类气体的形成。而不同阶段、不同成因类型的烃类气体具有不同的成分与同位素特征。现今保留在煤层中的气体是经过运移和聚集的各种成因气体混合的产物,其成分和同位素组成既不同于常规天然气,也不同于煤成气。这种独特的地球化学特征是各种原生因素和次生因素叠加作用的结果。

第一节 煤成烃机理

一、煤成烃的物质基础

地质体中的有机物来源于各种生物有机质。为化石燃料提供母源有机质的生物,主要是各种细菌、真菌、浮游生物和高等植物。尽管它们的种类与生活环境各异,但其细胞中的原生质都主要是由 C、H、O、N 等少数几种元素组成。根据化学结构,可将不同来源的有机质分为五类:蛋白质;糖类(碳水化合物);脂类化合物;木质素;核酸、色素及少量其他有机化合物。蛋白质和脂类化合物贫 O 富 H,而木质素和碳水化合物相对富 O 贫 H,见表1-1。

表 1-1 各种有机质的化学组成^[1]

有机质	w(C)/%	w(O)/%	w(H)/%
蛋白质	51	22	7
脂类化合物	69	18	10
碳水化合物	44	49	6
木质素	53	27	5
石油	79~89	—	9~15
泥炭	50~65	28~25	6~7
煤	65~91	2~28	4~6

在煤炭资源中占绝对优势的腐植煤,来源于木质纤维素为支撑组织的陆生植物。木质纤维素在弱氧化-还原条件下经凝胶化作用形成凝胶化物质;而在氧化条件下经丝炭化作用形成丝炭化物质。在煤化作用过程中,前者转化为镜质组,后者转化为丝质组。高等植物中所含少量的角质、孢子、木栓质和树脂等稳定组分,主要由富 H 的蛋白质和脂类化合物组成,它们是煤中稳定组分的前身。镜质组、惰质组与稳定组按不同比例组合,就构成了不同类型的腐植煤。

有机质被埋藏后,在不断增加的温度和压力作用下,大量富 H、O 的挥发组分如 CH_4 、 CO_2 、 H_2O 等被脱除,而 C 得以富集。图 1-1 表明了不同类型干酪根在演化过程中产生 CH_4 , 排出 CO_2 和 H_2O 的趋向。图中 4 种干酪根类型是通过元素分析予以确认的,并与 3 个显微煤岩组分相对应:富稳定组分煤通常对应于 I 型和 II 型干酪根,富镜质组分煤对应于 III 型干酪根,富惰性组分煤对应于 IV 型干酪根。

一般来说, I 型和 II 型干酪根主要来源于水生低等浮游生物的残体,富含烷族结构,是成油的有机质; III 型和 IV 型干酪根富含芳香结构,是成气的有机质。腐植煤的主要组成部分是镜质组,以生气为主,但其中稳定组分及富氢镜质体都具有产生液态烃的能力。

二、煤的化学结构与双组分模式

1. 煤的化学结构

煤化学结构的研究对了解煤的成烃机制具有非常重要的意义。通常认为,煤是由带有官能团(如 $-\text{OH}$, $=\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OCH}_3$) 和侧链(胺、大分子烃)的缩合芳香核为骨架的结构单元以网状桥键相连而组成的三维空间结构的大分子化合物,其结构参数包括:缩合芳香环数、芳香度、官能团分布、碳氢和杂原子分布及桥键等。

自 20 世纪 80 年代以来,随着现代分析测试技术的发展,人们对煤化学结构的研究逐步深入。借助于不同演化程度煤的系列结构参数,有可能定量或半定量地描述煤的结构及其演化过程中的变化。目前取得主要进展有^[3]:① 热解试验 GC/MS 表明,中煤级阶段镜质组大分子结构的变化主要从烷基酚结构(亚烟煤)向烷基苯和萘结构转化;② Van Krevelen 认为,在烟煤阶段每个结构单元平均芳香环数为 4~5,而最近研究表明为 1~1.5 个,且在烟煤阶段,芳香环数增加很慢,直至半无烟煤—无烟煤阶段,才突然迅速增加;③ 在烟煤阶段,煤化学结构中范德华力和氢键比共价键更重要。以 Van Krevelen 为代表的煤化学结构的观点过分注重有机大分子主体结构中共价键的作用,而忽视了煤结构中氢键和范德华力的重要性。

2. 煤组成的双组分模式

煤是具有分子筛结构的微孔状固体,其内部微孔隙中充满了煤化作用过程中形成的气、液态流动相。因此,从广义上讲,煤应是固体相和流动相的组合。近年来,人们已认识到流动相主要为分散的“小分子”物质,包括烃类及内在水分。这些小分子物质呈吸附状态存在于煤基质的微—大孔隙表面。尽管目前对煤的大分子格架与小分子化合物的化学构成、数量关系、存在状态、作用方式等缺乏全面的认识,然而煤的两相结构观点已得到多数学者的认同。

从烃的源岩和储层角度出发,可将煤的组成按图 1-2 的方案进行划分^[4]。这里,将有机质分为基质部分与小分子部分,前者指复杂的三维空间碳芳香格架,后者指以物理吸附或弱键与煤结构相连的小分子部分,此处使用“小分子部分”而非“流动相”,旨在避免与核磁共振

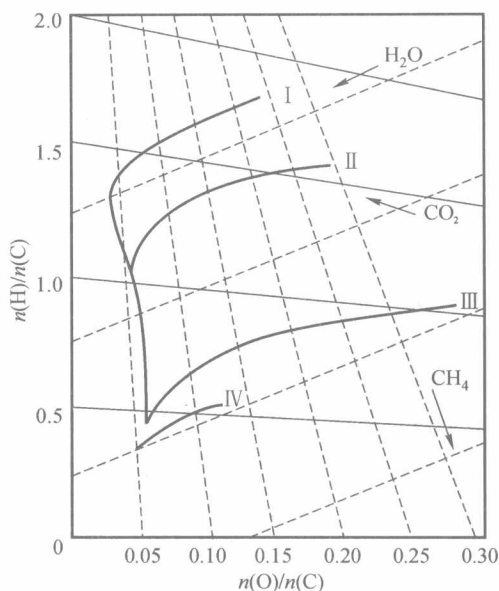


图 1-1 干酪根类型及演化路径
Van Krevelen 图解^[2]

振分析中流动相的概念(指分子结构中具有高度振动或旋转流动性的组分)相混淆。小分子部分又可进一步分为强键结合部分和松散结合部分,前者不能在煤结构中自由运动,后者能自由进出煤结构,主要为 CH_4 、 CO_2 和 H_2O 等,其中 CH_4 是煤层气的主要成分。

在将煤作为烃的源岩与储集层进行研究时,煤组成的双组分模式具有重要实用价值。但值得提出的是,无论大分子基质还是小分子部分,其成分在煤化作用过程中都在发生变化。例如,小分子部分在低煤级时主要是水,在中煤阶段时主要是油和沥青,而在高煤级时则主要为 CH_4 和 H_2O 。但现今保留在煤结构里的是它们的混合物。此外,鉴于煤化学结构的复杂性,这种分类在一定程度上是模式化的。事实上,煤结构中从小分子(如 CH_4 和 H_2O)到大分子基质是连续变化的。

综上所述,煤不仅具有成烃的物质基础,而且具有容纳烃类物质的空间。然而,煤能否成为好的源岩和储集层,则主要取决于煤化作用程度,煤化作用过程中物理性质的变化(孔隙率、渗透性)影响烃类气体的赋存和运移,而烃类气体的产生则取决于煤化作用过程中的化学反应。

三、煤化作用的化学过程

煤化作用的实质是温度升高条件下的化学反应过程,烃类即为反应的部分产物。由图 1-3 可知,所有类型的煤在演化过程中均表现为 C 含量增加和 H、O 含量减少。低煤级以 O 的减少为主,而高煤级 H 含量迅速降低。不同类型的煤,其 C、H、O 质量分数变化幅度不同,但到高煤级各种煤趋于一致,表明多余的 H、O 已脱除,成分趋于稳定。

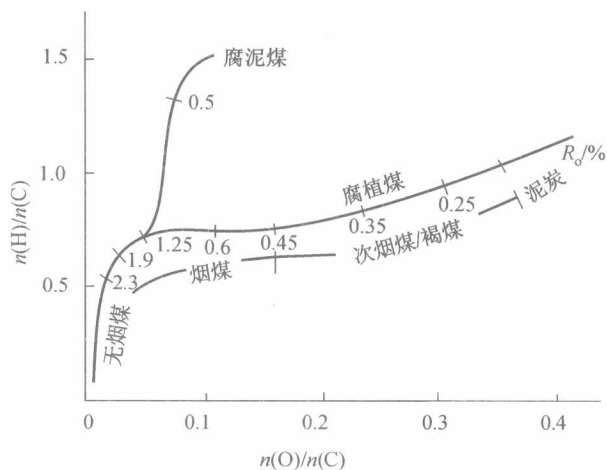
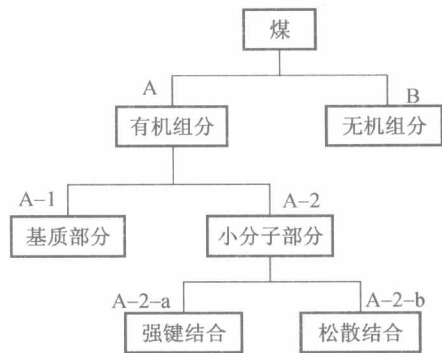


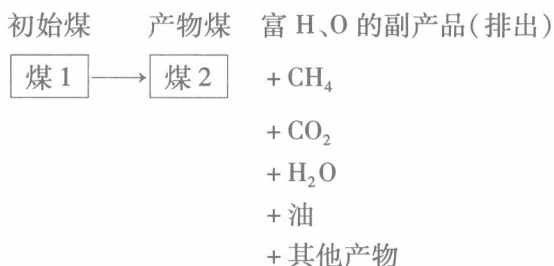
图 1-3 两种不同类型煤演化过程中成分的变化^[4]



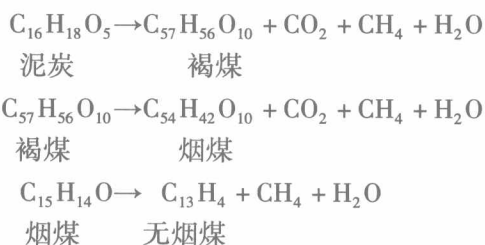
煤—主要由有机组分构成的沉积岩;B—黏土矿物、石英、方解石、黄铁矿及其他物质,包括黏土矿物的结合水($-\text{OH}$)及层间水;A-1—由桥键相连的单个或多个带有含 H 或 O 官能团的芳香环结构;A-2-a—中到高分子的油和沥青,包括芳香的、脂肪的和杂原子;A-2-b—主要为 CH_4 、 CO_2 、 H_2O 及 N_2 、 C_2H_6 等小分子,其富集程度取决于煤级、环境条件和煤化作用历史

图 1-2 煤组成的双组分模式图

C 含量增加的过程,也就是富 H、O 物质的形成与排出过程。这个过程包含了键的断裂与重组,键断裂后形成的自由基团,最终形成自由分子。煤化作用过程可用下式表示:



从泥炭经褐煤、烟煤到无烟煤,其分子组成的变化如下:



上述反应所形成副产物的成分,一方面随煤级而变化,低煤级主要为 H₂O,中煤级以 CO₂ 为主,高煤级则以烃类为主;另一方面受有机质类型(显微煤岩组成)的影响,富 H 镜质体与稳定组分,在低—中煤级具有产出大量富 H 产物的能力。

上述反应式可以说明煤的元素组成的变化,但不能描述煤结构中小分子部分的演化、圈闭及后来的破坏过程,也不能说明富 C 基质部分的结构变化过程。这些变化可通过以下几个反应式说明:



A 表示富 C 的芳香结构基质部分,B 表示富 H 或 O 的小分子部分。解聚作用是指大分子基质裂解为两个小分子,包括小分子官能团的脱除及桥键断裂;裂解指“圈闭”的小分子被裂解成更小的分子;而聚合作用则是指有机分子通过共价键结合为大分子的反应。

上述前三个反应式表示体系内分子结构的重组过程,并未导致煤元素组成的改变,而式(1-4)可反映出随煤级增加元素成分的变化,由式(1-1)、式(1-2)、式(1-3)形成的 Be 部分从煤中逸出,Br 封存其内。因 Be 富 H 和 O,它的逸出导致了 C 含量的增加。

上述反应过程通常按一定顺序进行,研究表明^[5]:在低—中煤级阶段,煤化作用以解聚反应为主,键的断裂优势大于聚合作用,而解聚作用的中间产物后来可被裂解破坏或重新聚合。

煤的元素分析可反映 A + Br 的组成,在沥青化作用阶段,Br 部分较多,而在去沥青化作用阶段,则 Be 部分较多。但不管怎样,现场和实验证实 $n(\text{H})/n(\text{C})$ 及 $n(\text{O})/n(\text{C})$ 的连续降低,表明排驱过程贯穿于煤化作用的始终。

虽然所有类型有机质的热演化都可用反应式(1-1)~式(1-3)描述,但不同类型有机质其反应时间与产物不同。例如,丝质体和半丝质体多形成于泥炭沼泽环境,因火焚或生物

的催化形成,伴随此过程有挥发分如 CO_2 、 CH_4 的逸出。而稳定组和镜质组直到无烟煤阶段,由脱挥发分作用引起的 C 的富集与芳香度的提高却与泥炭化阶段的丝质体相当。

第二节 煤层气的成因

与天然气的成因相同,煤层气成因可分为有机成因和无机成因两大类,且绝大多数情况下为有机成因。国内外关于有机成因的煤层气研究相对深入,但还没有形成一个统一的分类方案,大体上将有机成因煤层气分为生物成因和热成因两类。这些分类主要依据煤层气的组分组成和甲烷碳、氢同位素组成和煤阶(表 1-2)^[5]。煤层气的成因具有明显的阶段性和复杂性,不同地区、不同地质背景煤层气成因类型不同。根据前人的研究成果,结合近期完成的实际测试数据,提出煤层气成因分类方案见表 1-3。

表 1-2 前人关于煤层气成因类型的划分^[3,7-9]

作者	成因类型		示踪指标		煤阶 $R_o/\%$	特 征	备注
			同位素 $\delta^{13}\text{C}_1$ (PDB) δD_1 (SMOW)	组分比值			
Rightmire (1984)	生物成因气		$\delta^{13}\text{C}_1: -55\text{‰} \sim -75\text{‰}$			煤化作用早期,温度低于 50°C	
	热成因气		$\delta^{13}\text{C}_1: -25\text{‰} \sim -40\text{‰}$			具有较高的 $\varphi_{\text{C}_1}/\varphi_{\text{C}_2+\text{C}_3}$ 比值	
Rice (1993)	生物成因气	由 CO_2 还原生成	$\delta^{13}\text{C}_1: -55\text{‰} \sim -110\text{‰}$ $\delta\text{D}_1: -150\text{‰} \sim -250\text{‰}$		从泥炭到无烟煤	产生于较浅的深度和低的温度(氢同位素可能与水有关)	
		甲基类发酵生成	$\delta^{13}\text{C}_1: -40\text{‰} \sim -70\text{‰}$ $\delta\text{D}_1: -250\text{‰} \sim -400\text{‰}$				
	热成因气		$\delta^{13}\text{C}_1 > -55\text{‰}$ $\delta^{13}\text{C}_2 > -33\text{‰}$ $\delta\text{D}_1 > -250\text{‰}$	在中、高挥发分烟煤中重烃占有一定比例	> 0.6		
Scott (1994)	原生生物成因气		$\delta^{13}\text{C}_1: -39\text{‰} \sim -100\text{‰}$ $\delta\text{D}_1: -145\text{‰} \sim -250\text{‰}$		< 0.3		
	次生生物成因气	由碳酸盐还原作用和醋酸盐发酵作用生成	$\delta\text{D}_1: -250\text{‰} \sim -400\text{‰}$ (碳酸盐还原作用生成) (醋酸盐发酵作用生成)		$0.3 \sim 1.5$	次生生物气生成的条件:煤层埋藏并煤化到褐煤或较高煤级;区域隆起或抬升;适宜的煤层渗透性;沿盆地边缘有流水回灌到盆地煤层中;可获得细菌并朝煤层方向运输	
	热成因气				> 0.5	热成因气的生成分为早期和主要期两个阶段	
Smith (1996)	次生生物成因气		$\delta^{13}\text{C}_1: (-60 \pm 10)\text{‰}$ $\delta\text{D}: (-217 \pm 17)\text{‰}$ $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2 - \text{CH}_4)$ (55 ± 10) ‰	$\varphi_{\text{CH}_4}/\varphi_{\text{C}_2\text{H}_6} = 1000$ $\varphi_{\text{CO}_2} < 5\%$		受微生物的 CO_2 还原生成	澳大利亚 Sydney 和 Bowen 盆地

表 1-2(续)

作者	成因类型	示踪指标		煤阶 $R_o/\%$	特 征	备注
		同位素 $\delta^{13}C_1$ (PDB) δD_1 (SMOW)	组分比值			
截金基 (1986)	原生或原型煤层气	$\delta^{13}C_1: -24.9\text{‰} \sim -34.6\text{‰}$	相对富含重烃气	0.76 ~ 3.11	$\delta^{13}C_1$ 值与源岩 R_o 值呈正相关关系	
	变干成变轻煤层气	$\delta^{13}C_1: -33.7\text{‰} \sim 66.9\text{‰}$	贫或无重烃气, 且以乙烷为主		$\delta^{13}C_1$ 值不随源岩 R_o 值增大而变重	

表 1-3 煤层气成因类型划分

成因类型		示踪指标		R_o /%	特 征	备 注
		同位素组成 $\delta^{13}C_1$ (PDB), δD_1 (SMOW)	组分比值			
生物成因	原生物成因气	$\delta^{13}C_1 < -55\text{‰}$	$\varphi_{C_1}/\varphi_{C_{1-5}} > 0.95$	≤ 0.5	干气, 碳同位素组成偏轻	生成早, 一般在后期的煤层中很难保存下来
	次生物成因气	$\delta^{13}C_1 < -55\text{‰}$ $\delta D_1: -250\text{‰} \sim -150\text{‰}$	$\varphi_{C_1}/\varphi_{C_{1-5}} > 0.95$ CO ₂ 含量极低	0.3 ~ 1.5	煤岩中有与微生物活动有关的生物标记化合物及降解特征	煤层受后期抬升, 埋深较浅
有机成因	原生热成因	热降解气	$\varphi_{C_1}/\varphi_{C_{1-n}}: 0.84 \sim 0.94$ CDMI: 0 ~ 90.55%	0.5 ~ 2.0	湿气: 甲烷 $\delta^{13}C$ 值和 δD_1 值具正相关关系	热降解气组分以煤芯解吸气为代表, 同位素组成则以排采气为代表
		热裂解气	$\delta^{13}C_1: -46.2\text{‰} \sim -35.1\text{‰}$ $\delta D_1: -247.3\text{‰} \sim -225.9\text{‰}$	$\varphi_{C_1}/\varphi_{C_{1+2}} > 0.99$ $\varphi_{C_1}/\varphi_{C_2} \geq 3.385$ CDMI $\leq 0.13\%$	$> 2 \sim 2.5$	特干气: 甲烷的碳、氢同位素组成偏重
	次生热成因	甲烷碳氢同位素进一步变轻	干燥系数进一步增大, 但二氧化碳含量增高	> 0.5	解吸、扩散和溶解分馏造成组分与同位素组成变化	为煤层气富集区
	混合成因	混合气	$\delta^{13}C_1: -61.3\text{‰} \sim -50.7\text{‰}$ $\delta D_1: -242.5\text{‰} \sim -219.4\text{‰}$ $\delta^{13}C_2: -26.7\text{‰} \sim -15.9\text{‰}$ $\Delta\delta^{13}C_{C_2-C_1}: 30.7\text{‰} \sim 57.4\text{‰}$	$\varphi_{C_1}/\varphi_{C_{1-n}}: 0.993 \sim 1.0$ $\varphi_{C_1}/\varphi_{C_2}: 188.6 \sim 2993.7$ $\varphi_{CO_2} < 2\%$ CDMI: 0.64% ~ 3.06%	> 0.5	混合气的同位素和组分变化受所含热成因气和次生物气的比例以及煤岩热演化程度的影响
无机成因	无机气					

一、生物成因气

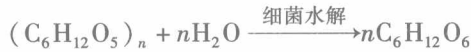
生物成因煤层气是指在微生物作用下,有机质(泥炭、煤等)发生降解部分转化为煤层气的过程。按其形成阶段可划分为原生生物成因气和次生生物成因气。

1. 原生生物成因气

原生生物成因气形成于泥炭—褐煤阶段($R_o < 0.5\%$),即泥炭化作用和成岩作用阶段。由于埋藏浅(小于400 m)、温度低,热力作用尚不足以使有机质结构变化产生气体。在此阶段,有机质成分与结构的变化主要通过各类微生物参与下的生物化学反应实现。以 CH_4 为主要成分的生物成因气,主要是在泥炭沼泽环境中通过微生物对有机质的分解作用而形成。依其所利用的C源,生物气的形成途径可分为两种:① CO_2 还原生成 CH_4 ;②醋酸、甲醇和甲胺等发酵转化成 CH_4 ^[6]。

生物气的形成过程包括一系列复杂的生物化学作用,这个过程的实质是通过微生物的作用,使复杂的不溶有机质在酶的作用下发酵变为可溶有机质,可溶有机质在产酸菌和产氢菌的作用下,变为挥发性有机酸、 H_2 和 CO_2 ; H_2 和 CO_2 在甲烷菌作用下最后生成 CH_4 。因此生物成因气实质上是微生物成因气,亦称细菌气。

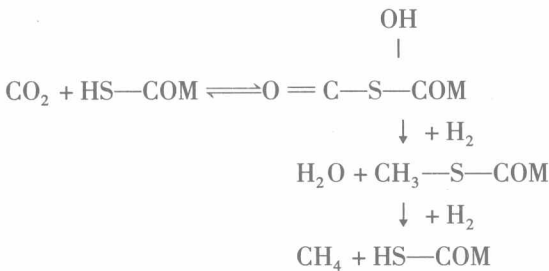
泥炭沼泽表层为氧化条件,当被上覆更多的植物碎屑沉积物不断埋深后,就转为还原环境。虽然生物气主要形成于还原层,但表层有机质的分解产物可为厌氧环境下的分解提供物质基础。例如,需氧性细菌通过纤维素酶和催化作用可把纤维素水解为单糖类。



当转变为还原环境时,单糖在还原菌参与下发酵可生成脂肪酸(丁酸和乙酸)。



甲烷菌通过辅酶M($\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$,简写为 $\text{HS}-\text{COM}$)活化 CO_2 和 H_2 (CO_2 亦可来自脱羧作用),并使之形成甲基,最后还原为 CH_4 。



甲烷菌使乙酸还原为 CH_4 的过程,可表示如下:



在厌氧环境中 CO_2 、乙酸主要来自于富氧的碳水化合物,少部分来自于蛋白质,在高等植物中主要是纤维素、半纤维素、糖类、淀粉和果胶等有机化合物。

在现代泥炭沼泽环境中,通过 CO_2 还原或甲基发酵都可形成生物气,但根据气体化学成分和同位素组成分析,大部分古代的生物气是通过 CO_2 还原产生的。虽然近地表处新鲜沉积物可通过上述两条途径形成气体,但可能散失到大气中而保存甚少;而深处的沉积物则主要通过 CO_2 还原形成生物气,其保存条件优于前者。这是因为随着埋藏深度的增加,已

分解的木质素和纤维素形成腐殖酸的同时,都不断通过脱羟作用,使侧链上的亲水官能团和羟基、羧基、甲氧基、羰基等不断分裂减少,尤其是羟基在褐煤早期阶段明显减少,缩合成更大的腐殖酸,伴随羟基的脱除,形成大量 CO_2 ,而甲基发酵的 C 源主要在埋藏较浅处的泥炭化作用阶段形成。

由前述可知,生物气的形成应满足 2 个条件:①要有丰富的有机质提供产气的物质基础;②具备有利于甲烷菌繁殖的环境条件。研究表明^[10]:在厌氧环境、低 SO_4^{2-} 、低温(通常在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 以下)、高 pH 值、适宜的孔隙空间和快速沉积等条件下,生物气会大量形成。但由于埋藏浅,原生生物气在煤层中保存甚少,不是煤层气的主要勘探对象。

2. 次生生物成因气

原生与次生生物成因气的阶段划分取决于有没有抬升。在煤层形成并被埋藏后,如果没有进入成熟阶段($R_o < 0.5\%$),同时又没有发生抬升,生成的生物气为原生生物成因气;如果发生抬升,不管煤阶如何,再生成的生物气即为次生生物成因气。在煤层后期抬升阶段,煤层中温度等环境条件又适宜微生物生存。这些微生物主要通过位于补给区的煤层露头由大气降水带入,在相对低温条件下($56\text{ }^\circ\text{C}$)代谢湿气、正烷烃和其他小分子有机化合物,生成 CH_4 和 CO_2 。次生生物气的形成除了要具备原生生物气的形成环境条件外,关键取决于有机质的供给。低分子有机质的来源是煤,大分子的煤要通过腐生菌作用才能降解为可供甲烷菌作用的低分子有机质。大量的实验表明煤阶越低,越有利于次生生物气的形成,当 $R_o > 1.5\%$ 时,次生生物气的形成微弱。

次生生物成因气的形成,对煤层气勘探和生产具有重要意义。在美国圣胡安盆地煤层气勘探开发中,首次揭示出次生生物成因气的存在^[11],粉河盆地低煤阶煤层气的商业化开发充分说明次生生物气的重要性。次生生物气的生成决定了中低煤阶煤层气生成的持续性。

二、热成因气

煤在温度、压力作用下发生一系列物理、化学变化的同时,也生成大量的气态和液态物质。由于煤隶属Ⅲ型干酪根,属于倾气性有机质,演化过程中形成的烃类以甲烷为主。热成因煤层气可区分为两类:原生热成因气和次生热成因气。前者是指由煤生成并就地储存的热成因气,保持了煤层气原始的组分和同位素组成;后者是指热成因气形成后经过运移,再在异地聚集下来,运移造成了煤层气气体组分和同位素的分馏。

1. 原生热成因气

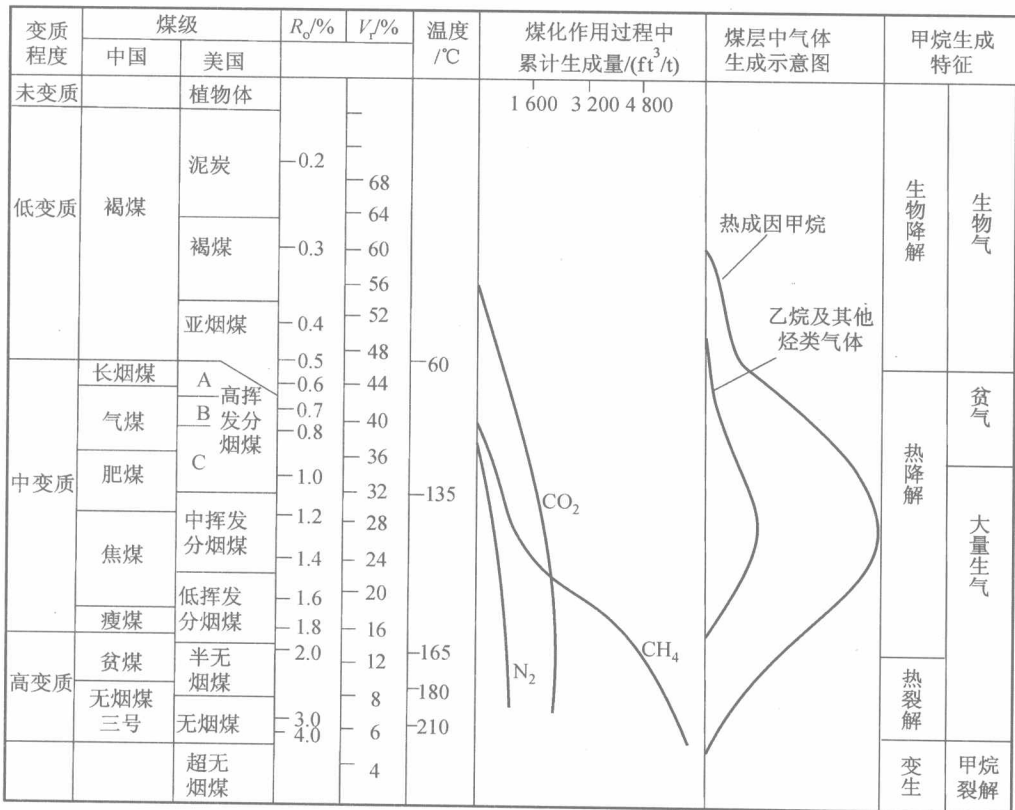
从烃源岩的角度,可将煤级演化阶段分为 3 个阶段:

- (1) 未成熟阶段(泥炭—褐煤, $R_o < 0.5\%$),以生物气形成为主;
- (2) 成熟阶段(长焰煤—瘦煤, $0.5\% < R_o < 2.0\%$),以热降解气生成为主;
- (3) 高成熟阶段(贫煤—无烟煤, $R_o > 2.0\%$),以热裂解气形成为主(图 1-4)。

1) 热降解气($0.5\% < R_o < 2.0\%$)

在热力作用下,有机质中各种官能团和侧链分别按活化能的大小,依次发生分解,转化为具有不同分子结构的烃类。生成物的同位素组成,按活性的大小发生相应的分馏效应。

这一阶段发生的化学反应,主要是官能团和侧链的断裂及其产生的大分子烃类(油、湿



注: 1 ft³ = 0.028 316 8 m³

图 1-4 煤化阶段及气体生成^[12]

气)的裂解与聚合,据反应进行程度可分早、中、晚三期。

早期(0.6% < R_o < 0.8%) :以含氧官能团的断裂为主,产生 CO₂,芳烃结构上烷烃支链部分断裂形成少量 CH₄ 和 C₂H₆ 以上的重烃。 $n(H)/n(C)$ 变化不大, $n(O)/n(C)$ 由 1.23 急降至 0.12。

中期(0.8% < R_o < 1.3%) :有机质的演化主要通过树脂、孢子、角质等稳定组分的降解初期所形成沥青的转化,以及芳核结构上烷烃支链的断裂,形成富含重烃的气体,该阶段相当于生油岩高峰生油期。该阶段 $n(H)/n(C)$ 从 1.76 降至 0.89, $n(O)/n(C)$ 从 0.12 降至 0.05,CH₄ 生成量高于 CO₂,其中 $R_o = 0.8\% \sim 1.3\%$ 为热成因 CH₄ 大量形成的阶段^[11]。

晚期(1.3% < R_o < 2.0%) :芳核支链的进一步断裂,沥青质、液态残余烃等较大分子烃类裂解形成含 CH₄ 较多的气体。 $n(H)/n(C)$ 由 0.79 降至 0.48, $n(O)/n(C)$ 由 0.05 到 0.04 保持平稳。

2) 热裂解气($R_o > 2.0\%$)

由于有机质芳香结构上的大部分烷烃支链在成熟阶段已消耗,大分子烃类进一步裂解,随着演化程度的增高化学反应由以裂解为主转为芳香核之间的缩合为主,并由此产生大量 CH₄ 气体。在此阶段,有机质芳香度从 0.85 增至 0.97,C 原子几乎全部集中在芳香结构上。

原生热成因气的生成已为大量的热模拟实验所证实(表 1-4)。