

低煤级煤生物成因气 与热成因气物理模拟 及其结构演化研究

简 阔 傅雪海 王晋萍
茹忠亮 马国胜 等 著



科学出版社

低煤级煤生物成因气与热成因气 物理模拟及其结构演化研究

简 阔 傅雪海 王晋萍 茹忠亮 马国胜 等 著

国家科技重大专项 (2016ZX05043004-001)

国家自然科学基金地区项目 (41362009)

山西省煤层气联合研究基金资助项目 (2016012013)

山西省晋城市质量技术监督检验测试所资助项目 (201410146)

煤与煤系气地质山西省重点实验室开放课题资助项目 (MDZ201701)

太原科技大学博士科研启动基金项目 (20162033)

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书以吐哈盆地和准噶尔盆地低煤级煤为研究对象,在煤岩煤质、元素和矿物组成等基础分析上开展了低煤级煤的生物成因气与热成因气模拟,分析了两种模拟方式产出气的组分、产率和碳氢同位素组成特征,发现了煤岩遭受生物作用降解的生物标志化合物证据,提出了具有生物作用煤层气成因的综合判据,阐释了低煤级煤生物作用降解结构演化机制,揭示了热解烷烃气碳同位素变化的原因,并构建了烷烃气碳同位素与结构演化的关系模型。

本书可供从事煤层气地质及石油与天然气地质的教学、科研和生产人员,以及高等院校的本科生和研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

低煤级煤生物成因气与热成因气物理模拟及其结构演化研究 / 简阔等著. —北京: 科学出版社, 2017.12

ISBN 978-7-03-055731-5

I. ①低… II. ①简… III. ①煤层-地下气化煤气-研究
IV. ①P618.11

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 293284 号

责任编辑: 周 丹 韩 鹏 刘浩旻 / 责任校对: 张小霞

责任印制: 肖 兴 / 封面设计: 铭轩堂

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

艺堂印刷(天津)有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017 年 12 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2017 年 12 月第一次印刷 印张: 9 3/4 插页: 4

字数: 200 000

定价: 129.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

作者名单

简阔 傅雪海 王晋萍 茹忠亮

马国胜 靳乃宁 王强 杨晋东

前 言

煤层气主要是以吸附态赋存于煤层中的一种自生自储式非常规天然气，是天然气资源的重要补充，也是我国最现实的接替能源，煤层气（瓦斯）的抽采利用能有效改善煤矿安全生产条件和减少温室效应。美国是最早进行开发利用煤层气的国家，并于 20 世纪 80 年代就实现了大规模的商业性开发，而据估算我国 2000m 以浅的煤层气面积为 41.5 万 km^2 ，远景资源量为 36.8 万亿 m^3 ，虽然资源量巨大，但目前仅在沁水盆地和鄂尔多斯盆地实现了一定的规模性开发，且多集中于中、高煤级煤储层，而能占到全国煤层气资源总量 40% 以上的低煤级储层煤层气，却由于基础研究薄弱、工程技术不成熟等问题尚未得到足够的重视，今后成功开发低煤级储层煤层气资源将是我国煤层气产业持续健康发展的重要途径。

我国低煤级储层煤层气资源主要分布在西部的吐哈盆地、准噶尔盆地、塔里木盆地、三塘湖盆地，以及东北部的海拉尔盆地和二连盆地等区域，开发利用程度很低，反观美国以生物成因气为主的粉河盆地早在 1998 年就已经实现了商业开发。其主要原因是，尚未搞清我国低煤级储层煤层气生成和富集成藏机制，由此带来较大的盲目性勘探。实践表明，以热成因为主的中、高煤级储层煤层气的勘探开发成功经验并不适用于低煤级储层，低煤级储层煤层气中较大一部分来源于生物成因，同时也存在热成因气的成分。基于此，本书积极开展低煤级煤生物成因气与热成因气物理模拟及其结构演化研究对于完善低煤级储层煤层气成因机理有重要的理论意义。

一方面，本书围绕低煤级煤微生物作用产气特征和结构演化机制不清楚这一科学问题，采集吐哈盆地和准噶尔盆地低煤级煤样，进行产甲烷菌群的富集培养，开展次生生物成因气产出模拟，查明微生物作用下的产气规律、方式和效率，以及气体组分、碳氢同位素组成，精细剖析生物作用降解过程中低煤级煤脂族结构和芳香结构的变化，阐述煤生物作用降解结构演化机制；另一方面，开展封闭体系下的低煤级煤的热解生气（烃）模拟实验，探求热演化生气特征和结构演化机制。

本书的出版得到国家煤层气质检中心（山西）的母体单位晋城市质量技术监督检验测试所的大力支持，同时国家自然科学基金地区项目（41362009）、山西省煤层气联合研究基金资助项目（2016012013）、山西省晋城市质量技术监督检验测试所资助项目（201410146）、煤与煤系气地质山西省重点实验室开放课题资助项目（MDZ201701），以及太原科技大学博士科研启动基金项目（20162033）也给

予了及时的资助，在此表示衷心的感谢！

本书在选题内容方面，感谢加拿大阿尔格玛大学徐绍春教授和中国石油大学（北京）钟宁宁教授，以及中国矿业大学秦勇教授、姜波教授、郭英海教授、朱炎铭教授、王文峰教授、韦重韬教授、吴财芳教授、杨永国教授、王爱宽副教授、陈尚斌副教授、申建副教授、屈争辉副教授和兰凤娟博士提出的有益建议。感谢中国科学院大学鲍园博士后为本书生物气实验提供的指导和协助。感谢中国矿业大学煤层气及成藏过程实验室为本书主体实验的完成提供了良好的条件。

本书在样品采集环节部分利用晋城市质量技术监督检验测试自主研发的一种煤层气采样与分析联合装置（CN 106441456 A），在气样采集和分析方面效率显著提高；在样品制备和物理模拟过程中，得到了师姐葛燕燕博士、师弟王海超博士、宋革硕士、乔雨硕士的鼎力支持；实验测试和数据分析环节得到了中国石油勘探开发研究院陈建平教授、中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所相关测试人员、山西省晋城市质量技术监督检验测试所煤层气检测人员、江苏地质矿产设计研究院和新疆维吾尔自治区煤田地质局实验人员，以及中国矿业大学现代分析与计算中心卢兆林和魏华老师的帮助和指导；本书编著过程中得到中国矿业大学许小凯博士、刘顺喜博士、黄波博士、李恒乐博士、陈义林博士、郭晨博士、张政博士、汪岗博士、何也博士、刘爱华博士、李腾博士、张晓阳博士、杨柳博士、陈术源博士、王博洋博士、周小婷硕士，河南理工大学金毅教授和李怀珍书记，以及太原科技大学柴跃生副校长、闫献国教授、李秋书教授、原魁社副教授、张绪言副教授、王观宏博士和牛宇飞老师的关心与照顾。在此一并感谢！

本书在编写过程中对相关的资料进行了分析整理和再创作，引用了大量公开发表和少量未公开发表的文献和数据，有些未能一一标明，在此向所有作者表示感谢，此外，书中难免存在疏漏和不足之处，敬请广大读者批评指正。

作 者

2017年10月

目 录

前言

1 绪论	1
1.1 研究意义	1
1.2 国内外研究现状	2
1.2.1 低煤级储层煤层气成因类型和判识	2
1.2.2 低煤级储层煤层气形成机制与影响因素	5
1.2.3 生物成因气模拟	10
1.2.4 热成因气模拟	12
1.3 存在问题	15
1.4 研究内容与研究方案	16
1.4.1 主要研究内容	16
1.4.2 研究流程与技术路线	16
2 地质背景	19
2.1 我国低煤级煤物性特征	19
2.2 研究区地层与含煤地层	30
2.2.1 吐哈盆地大南湖	30
2.2.2 阜康矿区大黄山	32
2.3 研究区煤岩组分及煤化程度	34
2.3.1 吐哈盆地大南湖	34
2.3.2 阜康矿区	38
2.4 实验样品的基本特征	39
2.4.1 煤岩煤质	39
2.4.2 元素、矿物组成	40
2.4.3 孔隙结构	43
2.4.4 CH_4 碳氢同位素组成	48
2.5 小结	50
3 低煤级煤微生物作用生气模拟	51
3.1 样品与实验装置	51
3.2 实验总体步骤和技术路线	53
3.3 次生生物气产出模拟与分析	54

3.3.1	厌氧产甲烷菌的富集培养	54
3.3.2	次生生物气产气量	57
3.3.3	产出气体组分及其碳氢同位素组成	62
3.4	氯仿沥青“A”及族组分分析	69
3.5	生物气成因综合分析	73
3.5.1	基于产出气体碳氢同位素组成的成因判识	73
3.5.2	煤岩生物降解的生物标志化合物证据	74
3.6	小结	88
4	低煤级煤热解生气模拟	90
4.1	样品与实验装置	90
4.2	热模拟实验过程	91
4.3	实验结果分析	91
4.3.1	热解气体组分特征	91
4.3.2	热解气体产率特征	95
4.3.3	热解气体碳氢同位素组成	98
4.3.4	热解固体残渣工业分析	101
4.3.5	热解固体残渣有机显微组分	103
4.4	小结	104
5	低煤级煤结构演化	106
5.1	微生物作用生气结构演化	106
5.1.1	FTIR 图谱特征	106
5.1.2	^{13}C NMR 图谱特征	115
5.2	热解生气结构演化	122
5.3	热解烷烃气碳同位素与结构演化的关系模型	128
5.4	小结	129
6	结论	131
	参考文献	133
	附图	147
	低煤级煤热解固体残渣有机显微组分镜下照片	147

1 绪 论

1.1 研究意义

煤层气是指主要以吸附态赋存在煤基质孔裂隙的内表面,并以甲烷为主的气体,少部分以游离态、溶解态和固溶态存在。我国煤层气开发主要集中在中、高煤阶,并形成一定规模商业性开发,其中,高煤阶以山西沁水盆地南部、中煤阶以鄂尔多斯盆地东缘尤为突出。但我国低煤阶储层煤层气尚未取得规模性商业开发的突破,而被 Scott 认为是生物或次生生物成因煤层气的美国粉河盆地在 1998 年就已经实现了商业开发,并促使美国煤层气当年产量一度达到 337 亿 m^3 ,这种增长势头一直持续到 2004 年 (Walter and Ayers, 2002; Robert, 2005),2006 年美国粉河、尤因塔、拉顿等低煤阶盆地煤层气产量占当年总产量 (540 亿 m^3) 的 46%。除了美国,加拿大阿尔伯塔低煤阶盆地在 2006 年煤层气产量占当年总量 (60 亿 m^3) 的 40%,澳大利亚低煤阶的苏拉特盆地在 2006 年煤层气产量占当年总量 (2 亿 m^3) 的 11%。由此可见,低煤级储层煤层气资源隐藏了巨大的潜在价值。

我国低煤级煤 ($R_{\text{o,max}} < 0.65\%$, 主要是褐煤、长焰煤) 资源总计为 31728.65 亿 t (中国煤田地质总局, 1999), 占全国煤炭资源总量的 57%; 煤层气资源量约为 16 万亿 m^3 (车长波等, 2009), 占全国煤层气资源总量的 45.7%。前人对于低煤级煤的煤岩煤质、孔径结构、吸附特性和相关的工艺性能进行了较多的研究 (毛毕节等, 1999; 尹立群, 2004; 傅小康, 2006; 谢永强, 2006; 屈进州等, 2011; 傅雪海等, 2005, 2012; 简阔等, 2014), 为低煤级储层煤层气开发提供了有用的信息。但总体低煤级储层煤层气基础研究薄弱, 勘探的盲目性较大, 其成因机制主要包括生物成因与热成因, 其中, 次生物成因煤层气占有相当的比例, 因此, 相比于中、高煤级以热成因为主形成的煤层气有所不同, 以前在中、高煤级储层煤层气勘探开发的成功经验并不能复制在低煤级储层中。积极开展低煤级煤生物成因气与热成因气模拟及其结构演化研究对于完善低煤级储层煤层气成因机理和寻找煤层气富集区有理论和实际的双重意义, 也是目前亟待解决的基础科学问题。

本书以吐哈盆地大南湖和准噶尔盆地阜康矿区为研究区域, 采集研究区的褐煤、长焰煤煤样, 分两方面开展低煤级储层煤层气产出的物理模拟: 一方面, 让煤样在携有产甲烷菌微生物的作用下物理模拟生物地球化学阶段的产气规律和方式; 另一方面, 开展低煤级煤的热解生烃模拟实验, 探求低煤级煤热演化生气特

征。精细剖析两种生气方式下残留煤样结构的演变轨迹，以期为我国低煤级储层煤层气开发提供科学依据。

1.2 国内外研究现状

1.2.1 低煤级储层煤层气成因类型和判识

许多学者对煤层气成因类型的划分大都借鉴了天然气成因类型的分类方案 (Rightmire, 1984; Rice, 1993; Song et al., 2012), 煤层气成因类型研究进展较快, 一般认为主要包括有机成因气、无机成因气及混合成因气。其中, 有机成因气主要包括原生/次生生物成因气、热降解气和热裂解气 (Song et al., 2012); 无机成因气研究较少, 一般认为主要包括地幔来源气和岩石化学成因气 (Glasby, 2006)。此外, 还有学者认为构造应力降解作用会形成应力成因气 (曹代勇, 2005, 2006; 琚宜文等, 2009)。琚宜文等 (2014) 总结前人对煤层气成因类型的划分, 提出了较为全面的成因分类方案, 见表 1-1。

表 1-1 煤层气成因分类 (琚宜文等, 2014)

有机成因气	热成因气	热降解成因气	热裂解成因气
	生物成因气	原生生物气	次生生物气 { 二氧化碳还原气 醋酸发酵气 其他生物成因气
无机成因气		地幔来源气	
		岩石化学成因气、应力成因气	
混合成因气		上述各成因类型气不同形式的混合	

就煤层气主体成因而言, 是以有机成因气为主, 包括热成因和生物成因, Scott 等 (1994) 在研究圣胡安盆地煤层气组分和水中溶解碳酸盐的碳同位素组成特征时, 首次提出煤层次生生物成因气, 并认为次生与原生生物气的地球化学组成相似, 其主要差异在于煤岩的热演化程度不同, 前者超过后者的形成阶段, 且煤层一般被抬升到浅部, 并与煤层水中的微生物活动有关, 尤其是与甲烷菌的代谢活动密切相关。另外, Scott 等 (1994) 在研究生物成因和热成因煤层气产生阶段时, 认为原生生物成因的镜质组反射率小于 0.3%, 早期热成因镜质组反射率为 0.5%~0.8%, 次生生物成因的镜质组反射率幅度可为 0.3%~1.5%。

在低煤级阶段已经存在热成因气的成分, 并且次生生物煤层气产生的煤层一般都经历热演化作用, 可见, 次生生物煤层气一般是成煤后的产物, 而且次生生物煤层气可延伸到中煤级阶段, 鉴于原生生物煤层气一般生于浅表地层, 且在地

层水中溶解、逸散，以及在后来地层压实和煤化过程中析出，因此保存较难，所以现今保存下来的大都以次生作用产生的煤层气为主。由此可见，低煤级储层煤层气成因类型包含了次生生物成因和热成因，并兼具混合成因。此外，王万春等（1987）和徐永昌等（1990）提出了生物-热催化过渡带气的成因类型，低煤阶煤层气成因机制应不排除这种类型。王红岩等（2005）和叶欣（2007）在研究我国主要低煤级盆地的水文地质特征时发现，低煤级盆地储层的水较为活跃，经由水动力作用渗入到煤储层中的甲烷菌凭借其降解能力生成次生生物煤层气，可见低煤阶煤层气的次生生物成因是一个较为普遍的生气方式，对其成因判识的研究也显得尤为重要。

次生生物煤层气从发现到现今也仅有 20 年左右的时间，时间短，研究深度有限，对其成因判识也多借鉴常规天然气的划分标准，其中，天然气的组分特征和碳氢同位素组成特征是主要的成因判识手段（Woltemate et al., 1984; 戴金星和陈英, 1993; Smith and Pallasser, 1996; Whiticar, 1996; Kotarba and Rice, 2001; Sassen et al., 2003; 陶明信等, 2005; Dariusz et al., 2007; 朱志敏等, 2007; Dariusz et al., 2008; Romeo et al., 2008; Coral and Tim, 2008; 王爱宽, 2010; 鲍园等, 2013; 陶明信等, 2014）（表 1-2），而其他的判识方法较少，为此笔者总结了煤层气成因判识常用的一些经典模板，如图 1-1 所示，包括 $\delta^{13}\text{C}_1$ - δD_1 和 $\delta^{13}\text{C}_1$ - $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ （Whiticar, 1996），以及 $\delta^{13}\text{C}_1$ - $\delta^{13}\text{C}_{(\text{CO}_2)}$ 和 CDMI - $\delta^{13}\text{C}_{(\text{CO}_2)}$ （Kotarba and Rice, 2001）等。煤中生物甲烷形成的两个主要途径是二氧化碳还原和乙酸发酵，且生物成因煤层气组分的地球化学特征明显，主要表现为甲烷的含量较高，重烃气（ C_{2+} ）含量甚微，甚至没有，气体以干气为主，甲烷的碳同位素组成，即 $\delta^{13}\text{C}_1$ 一般小于 -55‰ 或 -60‰ ，甲烷氘值（ δD_1 ）分布范围较宽，多数情况下小于等于 -200‰ 。

表 1-2 国内外学者提出的生物成因煤层气判识标准

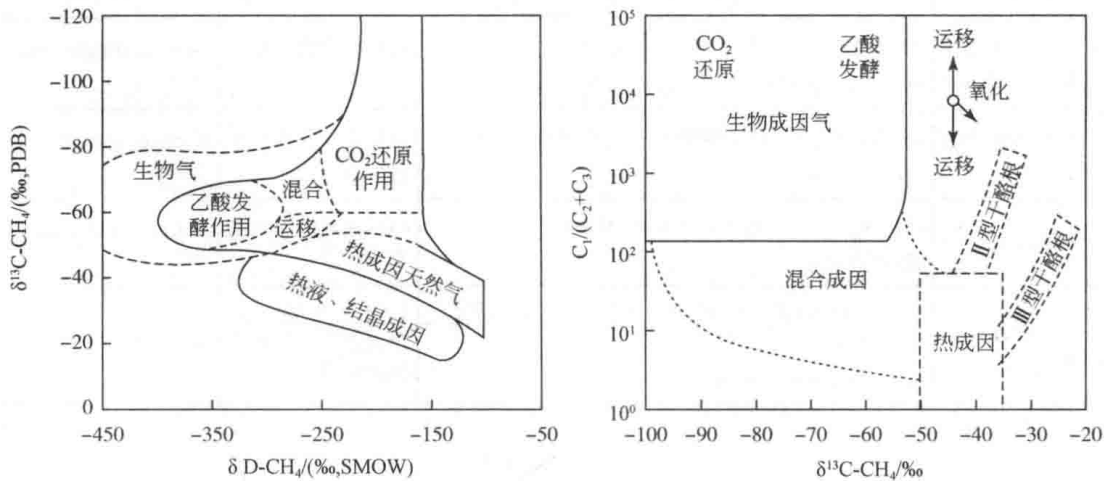
研究区域	煤层气地球化学特征	煤层气成因类型	资料来源
悉尼盆地和鲍恩盆地（澳大利亚）	$\text{C}_1/\text{C}_2 \geq 1000$; $\delta^{13}\text{C}_1 = -60 \pm 10\text{‰}$; $\delta\text{D}_1 = -217 \pm 17\text{‰}$; $\delta^{13}\text{C}_{(\text{CO}_2-\text{CH}_4)} = 55 \pm 10\text{‰}$	CO_2 还原的次生生物成因气	Smith and Pallasser, 1996
上西里西亚盆地（波兰）	$\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3) = 122 \sim 10000$; $\delta^{13}\text{C}_1 = -79.9\text{‰} \sim -44.5\text{‰}$; $\delta\text{D}_1 = -202\text{‰} \sim -153\text{‰}$	CO_2 还原的次生生物成因气	Kotarba and Rice, 2001
鲁宾盆地（波兰）	$\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3) > 10000$; $\delta^{13}\text{C}_1 = -67.3\text{‰} \sim -52.5\text{‰}$; $\delta\text{D}_1 = -201\text{‰}$	CO_2 还原的次生生物成因气	Kotarba and Rice, 2001
新集、李雅庄、恩洪（中国）	$\text{C}_1/\text{C}_{1-5} > 0.99$; $\delta^{13}\text{C}_1 = -61.7\text{‰} \sim -47.9\text{‰}$ ，绝大部分小于 -55‰ ; $\delta\text{D}_1 = -244\text{‰} \sim -196\text{‰}$	以次生生物气为主，含有部分热成因的混合气	陶明信等, 2005

续表

研究区域	煤层气地球化学特征	煤层气成因类型	资料来源
阜新盆地 (中国)	$C_1=84.05\%\sim 88.90\%$; $\delta^{13}C_1=-58.00\text{‰}\sim -44.7\text{‰}$	次生生物-热解混合成因气	朱志敏等, 2007
亨特利, 奥哈伊, 格雷茅斯煤层 (新西兰)	$C_1=89.16\%\sim 96.40\%$; $\delta^{13}C_1=-65.88\text{‰}\sim -58.7\text{‰}$; $\delta D_1=-246\text{‰}\sim -204\text{‰}$	CO_2 还原的次生生物成因气	Carol and Tim, 2008
粉河盆地 (美国)	$C_1=86.4\%$; $\delta^{13}C_1=-83.37\text{‰}\sim -51.75\text{‰}$; $\delta D_1=-327.6\text{‰}\sim -209.9\text{‰}$	乙酸发酵和 CO_2 还原的生物成因气, 以前者成因为主	Romeo et al., 2008
昭通盆地 (中国)	$C_1=80.55\%\sim 88.75\%$; $\delta^{13}C_1=-55.87\text{‰}\sim -53.26\text{‰}$; $\delta D_1=-206.49\text{‰}\sim -200.69\text{‰}$	次生生物成因气 (物理模拟)	王爱宽, 2010
国内外 21 个盆地	生物成因气 $\delta^{13}C_1<-60\text{‰}$, 热成因气 $\delta^{13}C_1>-60\text{‰}$, 混合成因气的 $\delta^{13}C_1$ 值介于两者之间	—	鲍园等, 2013
淮南煤田新集 (中国)	$C_1/C_{1+n}=0.993\sim 1.0$; $\delta^{13}C_1=-50.7\text{‰}\sim -61.3\text{‰}$; $\delta D_1=-242.5\text{‰}\sim -219.4\text{‰}$	CO_2 还原的次生生物成因气	陶明信等, 2014

注: $\delta^{13}C_1$ 和 δD_1 分别以 PDB 和 SMOW 为标准。

从生物成因煤层气的组分组成来看, 重烃是一个不可忽视的组成部分, 戴金星等(1986)根据我国生物气的碳同位素 $\delta^{13}C_1$ 及组分特征提出重烃含量小于 0.5% 作为鉴别生物气的上限指标, 还提出 $\delta^{13}C_2-\delta^{13}C_3<-10\text{‰}$ 作为鉴别生物气的另一项指标。而大部分学者也认为, 生物成因煤层气中甲烷的浓度非常高, 但重烃的浓度却很低, 属于干气类型 (Smith and Pallasser, 1996; Gilcrease, 1997; Kotarba and Rice, 2001)。陶明信等 (2005) 的研究表明, 安徽新集煤层中的煤层气主体为次生生物成因, 并含有热成因的混合气, 重烃含量很低, 乙烷含量为 0~0.42%, 丙烷含量为 0~0.18%, 并认为微生物降解重烃是造成其含量低的主要因素。



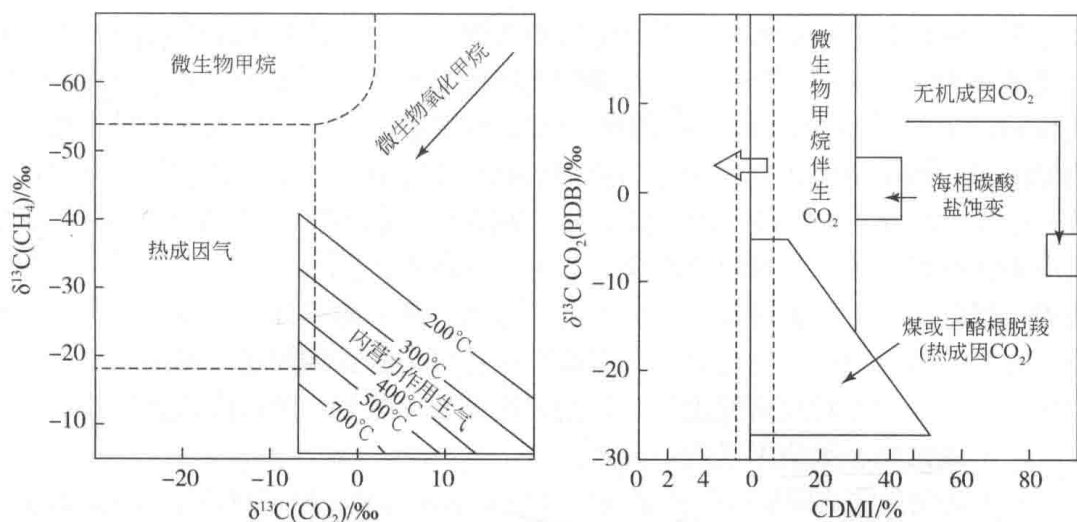


图 1-1 煤层气成因判识经典模板 (Whiticar, 1996; Kotarba and Rice, 2001)

值得提及的是,天然气的组分和碳氢同位素组成特征虽是主要的成因判识手段,但这种判识方式也有局限性。陶明信等(2005)的研究认为,一方面,微生物能够降解已经形成的热成因湿气组分,使其煤层气的组分及同位素组成发生改变;另一方面,次生生物成因煤层气的形成再一次改变了煤层气组分和同位素组成。由于这两个方面原因的存在,天然气组分结合碳氢同位素组成的成因判识方法可信度降低,在一定程度上失真,特别是对浅层煤层气的成因判识变得复杂。据宜文等(2014)也有相同的看法,针对煤层气成因研究途径与示踪指标比较单一,出现示踪指标的特征值不协调或相矛盾的现象,认识到煤层气成因研究不能局限于煤层气本身,由于地质历史时期煤层气同位素分馏现象的客观存在,煤层气判识成因时缺乏可信度,需要结合煤岩有机分子(如生物标志化合物)、煤层气形成的环境条件等分析地下水氧化还原条件和微生物活动强度,以期共同进行成因识别。

1.2.2 低煤级储层煤层气形成机制与影响因素

Rightmire 等(1984)的研究表明,热成因煤层气开始生成起始于镜质组最大反射率为 0.6%、挥发分为 40.24%的时候,相当于我国的褐煤-长焰煤阶段,而我国学者张新民也有类似看法,张新民等(1991)以 $R_{o,max}=1.9\%$ 为界, $0.5\% < R_{o,max} < 1.9\%$ 的阶段归属于热解气,而 $R_{o,max}$ 大于 1.9% 时对应的是裂解气。傅雪海等(2007)认为,热成因 CH_4 大致分为 3 个阶段,第 1 个阶段就是褐煤-长焰煤阶段,该阶段气体成分以 CO_2 为主,占 72%~92%;烃类以 CH_4 为主,且百分比小于 20%;重烃气小于 4%。由此可见,低煤级阶段的热成因气不可忽视,对于该阶段的形成机理来说,一般情况下,煤层随着埋深进一步增加,温度升高,使得煤化程度逐

渐升高, 导致有机质不断地脱氧、脱氢和富碳, 在此过程中生成大量的 CH_4 等烃类气体和 CO_2 、 H_2 等非烃气体。低煤级煤中的腐殖型有机质处于未熟-低熟阶段, Galimov (1988) 研究证实, 腐殖型有机质在低成熟阶段能够足以产生超大型气田的 CH_4 量。推其原因, 富含Ⅲ型干酪根的腐殖型源岩含氢键和芳香结构多, 脂肪链短而少, 在该演化阶段, 含氧键即可优先断裂(脱羧基、甲氧基和羟基等), 所以生成的烃类气较早, 可能会形成一个生气高峰(徐永昌, 1994)。另外, 影响热成因煤层气形成的因素有很多, 如温度、压力、水动力条件、聚煤沉积环境、构造演化等, 热成因煤层气是目前全球范围内已开采和发现煤层气藏的最主要成因类型, 国内外学者对此研究很多, 然而更需完善的是低煤级阶段次生物成因煤层气的形成机制和影响因素的研究。

对于次生物成因煤层气的形成机制至今尚未清楚, 但可以肯定的是, 它是一种包括各种辅酶在内的生物化学反应(Baker, 1956; Wolfe, 1979; Balch and Wolfe, 1979; Vogel et al., 1982; 丁安娜等, 1991; 王爱宽, 2010), 其成因机制主要沿用的是经典的厌氧发酵理论, 该理论并逐渐由二阶段发展到三阶段[图 1-2(a)](Large, 1983; 丁安娜, 2003), Zehnder (1988) 和 Romeo 等 (2008) 又提出四阶段发酵理论[图 1-2 (b)], 但无论几个阶段, 其实质基本是相同的。

由图 1-2 可以看出, Large (1983) 和 Romeo 等 (2008) 分别提出的三级和四阶段发酵中具有大致相同的步调, 在三阶段的一级发酵中, 水解发酵菌将蛋白质、糖类和脂类水解为脂肪酸、氨基酸和甲醇等, 再经酸化细菌和产氢产乙酸菌进一步降解为乙酸、甲酸、 H_2 和 CO_2 , 同时包括乳酸、琥珀酸、丙酸等长链脂肪酸,

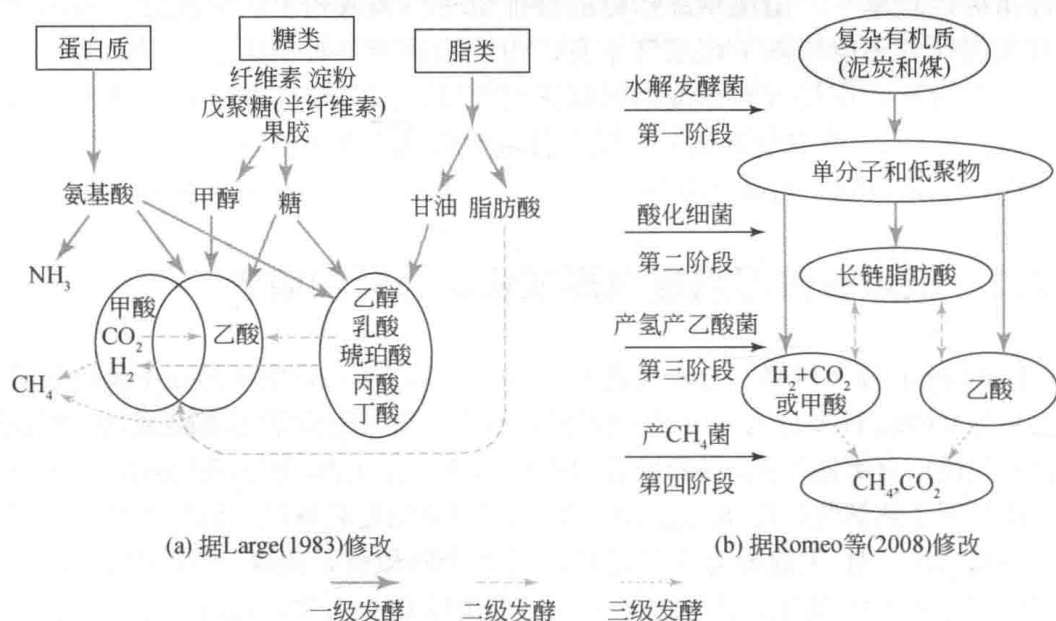


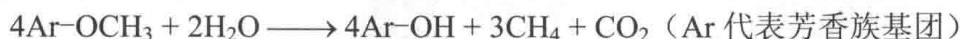
图 1-2 三阶段与四阶段有机质厌氧降解生成 CH_4 对比示意图

由此可见,三阶段的一级发酵主体相当于四阶段的第一阶段和第二阶段,同时包含第三阶段。在三阶段的二级发酵中,部分 H_2 和 CO_2 被产乙酸菌转化为乙酸,同时一些长链的脂肪酸进一步转化为乙酸和 H_2 ,此过程相当于四阶段中的第三阶段,并且可以认识到的一点是,在这个过程中,一些具有专性的还原菌是不断繁衍发育的。最后在三阶段的三级发酵中,产甲烷菌利用乙酸、 H_2 和 CO_2 等还原生成 CH_4 ,这与四阶段中的第四阶段基本相同。鉴于此,生物成因 CH_4 的形成途径主要为乙酸发酵和 CO_2 还原 (Schoell, 1983; Rice and Claypool, 1981; Whiticar et al., 1986), 即



诚然,上述生物成因气形成的发酵机理和两种基本生成途径得到多数学者的认同,但一个值得关注的问题是,次生生物成因煤层气的母源物质是什么? Scott 等 (1994) 认为,次生生物气由煤层中湿气、正构烷烃等经微生物作用产生。Gilcrease (1997) 通过研究经过生物降解的煤层发现,煤中抽提物中的短链的正构烷烃含量较少,异构烷烃是主要的低分子量的烃类,在脂肪烃中占有优势的是异戊二烯类化合物。王爱宽 (2010) 证实了 Gilcrease 的看法,她通过对生物降解褐煤中的氯仿沥青“A”的族组分进行分析认为,族组分中的饱和烃是受微生物降解的主要成分,细菌对正构烷烃的降解能力比异构烷烃强,并且低碳数的正构烷烃受降解程度大于高碳数烷烃,降解后期长链烷烃才受到明显的生物降解作用。陶明信等 (2014) 在通过运用同位素示踪、煤有机地球化学分析等方法的基础上认为,煤层中的 CO_2 和 H_2 是直接母源物质,而可溶有机质和气态重烃是母源先质。

除此以外,Daisuke 等 (2016) 在地下深层发现了利用煤中的甲氧基芳香族化合物 (methoxylated aromatic compounds, MACs) 直接生成 CH_4 的甲烷生成菌,尤其是甲烷生成菌 *Methermicoccus shengliensis* AmaM 株 (AmaM 株) 与其近亲株 *Methermicoccus shengliensis* ZC-1 株 (ZC-1 株) 可以直接利用甲氧基芳香族化合物直接生成大量 CH_4 。AmaM 株至少可以使用 35 种甲氧基芳香族化合物,ZC-1 株至少可以使用 34 种甲氧基芳香族化合物 (图 1-3)。可见在 CH_4 生成途径方面,除了 CO_2 还原、乙酸分解和甲基化合物分解这三种以外,甲氧基芳香族化合物产甲烷菌的直接降解生成 CH_4 有望成为第 4 种途径,即



同时 Daisuke 等 (2016) 进行了稳定的同位素示踪实验,阐明了基于甲氧基甲烷生成过程中代谢的模式,结果表明 CH_4 的 ^{13}C 含量随着甲氧基的 ^{13}C 含量的增加而增加,由此证明甲氧基中的 ^{13}C 确实被分馏到 CH_4 中,另外,发现在甲氧基营养甲烷生成过程中,一些额外的碳 (除了甲氧基碳以外) 被并入 CH_4 中,其中, CO_2 就可以通过还原的方式使其碳也被分馏到 CH_4 中,并认为大约 1/3 的甲烷碳来自于 CO_2 和 2/3 的甲烷碳来自于甲氧基基团。

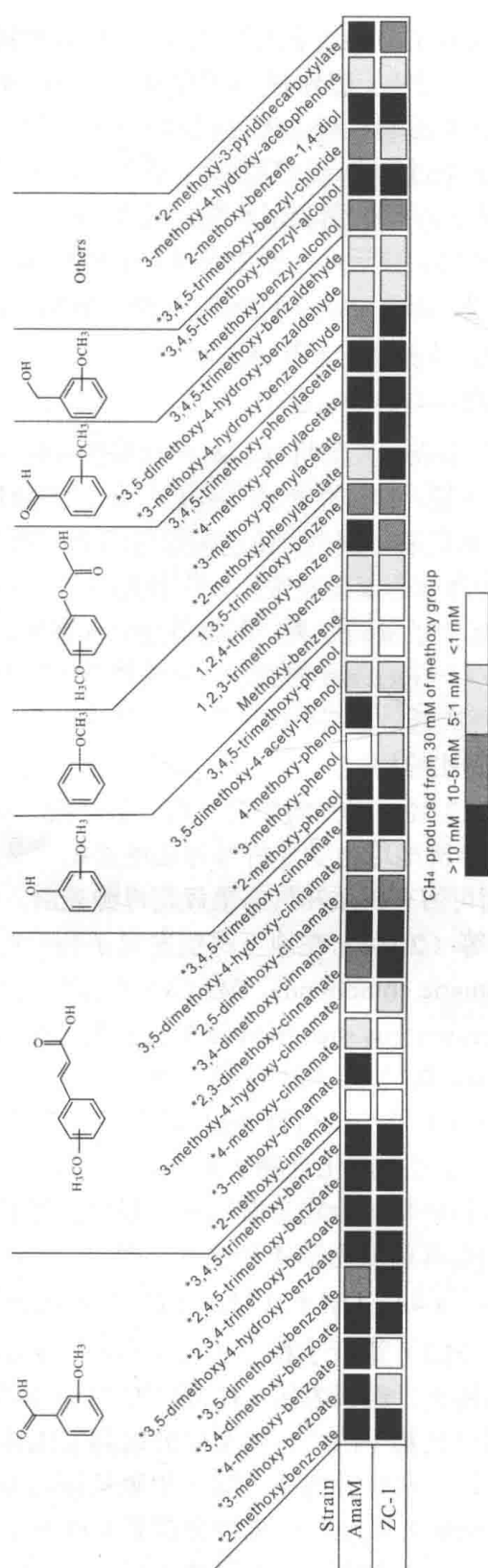


图 1-3 甲氧基营养甲烷生成过程中 AmaM 和 ZC-1 利用的 40 种类型的甲氧基芳香族化合物(MACs)(引自 Daisuki et al., 2016)

另外,不同的沉积环境会影响 CH_4 的形成途径,Whiticar 等(1986)的研究表明,淡水环境中生物成因 CH_4 是以甲基类发酵途径为主, $\delta^{13}\text{C}_1$ 值比海相环境中以 CO_2 还原成因的生物生成甲烷 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值更重,淡水环境中 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值平均为-59‰,而海相环境中 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值平均为-68‰。除了 CH_4 的碳同位素之外,生物 CH_4 的氢同位素组成与形成环境也密切相关,徐永昌(1994)认为, δD 值一般小于-160‰,最轻可小于-310‰;总体分布在-400‰~-150‰。Woltemate 等(1984)的研究显示,生物成因 CH_4 的氢同位素组成既受环境介质中氢同位素的影响,也与 CH_4 生成途径有关, CO_2 还原成因 CH_4 比乙酸发酵成因 CH_4 更富氘同位素,Whiticar 和 Daniel 等的研究结果证实了 Woltemate 的结论,Whiticar(1996)认为,淡水环境相较于海相和咸水环境形成的甲烷更富 ^{13}C ,贫氘;同时,Daniel 等(1980)认为, CO_2 还原成因 CH_4 中的氢原子全部来源于共生的水介质,Whiticar(1999)的研究表明,甲基类发酵成因的生物 CH_4 中有 1/4 的氢来源于水介质,3/4 的氢源自于甲基;由于甲基氢相对于水介质中的氢具有较轻的同位素组成,使得 CO_2 还原成因 CH_4 的 δD 值更重。然而也有报道认为,贫硫酸盐的淡水环境中形成的 CH_4 的氢同位素主要受控于孔隙水的 δD 值,与 CH_4 形成路径无关。

值得注意的是,次生生物成因煤层气 CH_4 碳同位素值($\delta^{13}\text{C}_1$)有表现出比公认的生物气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 下限值-55‰更轻的取向,其中,新西兰亨特利、奥哈伊和格雷茅斯煤层,以及中国的新集、李雅庄、恩洪地区煤层, $\delta^{13}\text{C}_1$ 值明显小于-55‰;澳大利亚的悉尼盆地和鲍恩盆地二叠纪煤层中的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值(-60±10‰)也有体现,秦勇(2005)认为这两个盆地煤层气组成在很大程度上受微生物降解作用的控制。另外,热解成因煤层气的混入可能会使个别盆地的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值较高。同时,国内外的研究表明,生物成因 CH_4 的碳同位素很轻,远低于热成因 CH_4 的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值,但对于煤层生物成因气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值偏低的机理,目前仍没有统一的理论解释。一般解释是,源岩母质的碳同位素组成和同位素动力分馏效应控制影响了生物气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值。有机物中 ^{12}C — ^{12}C 键和 ^{13}C — ^{12}C 键断裂所需的活化能相对于 ^{13}C — ^{13}C 键较低, ^{12}C 的化学活性较大,由此可见,不论是乙酸发酵,还是 CO_2 还原,生物成因 CH_4 均会趋于富集轻碳同位素;加之煤层气运移过程中的同位素分馏作用等多种次生因素的影响,生物成因煤层气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 也会变轻。

影响次生生物成因煤层气的因素本质上是制约微生物活动的因素,特别是甲烷菌的繁殖必须在严格的厌氧还原环境下进行,同时有机质的类型和丰度、硫酸盐和硝酸盐的含量、适宜的温度、水介质中的 pH 和孔隙空间是影响甲烷菌生存活动的必要条件(徐永昌,1994)。一般认为,甲烷菌在温度为 0~80℃、缺氧、缺 SO_4^{2-} 和低矿化度的近中性的水介质环境中能够不断地繁衍富集,前人也对其中的各个因素做了很多研究工作。

对于环境的氧化还原程度,Cappenberg(1974)认为, CH_4 菌只能生存于氧