

JIEJINGMEI

最新**洁净煤**生产加工技术 标准与质量监督检验实用手册

zuixin jiejingmei shengchan
jiagongjishu biao zhun yu zhiliangjiandu
jianyan shiyongshouce

● 刘鹏飞



安徽文化音像出版社

第二章 煤层气的成因及地球化学特征

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和变质作用阶段以及后期煤层抬升阶段,在微生物或热力作用下,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类型气体混合的产物,其成分和同位素组成既不同于常规油气,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 煤的成烃机理

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:①蛋白质;②糖类(碳水化合物);③脂类化合物;④木质素;⑤核酸、色素及少量其它有机化合物。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 10-2-1。

表 10-2-1 各种有机质的化学组成 (wt%)

有机质	C	O	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	25~28	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 10-2-1 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。图中四种干酪根类型是通过元素分析予以确认的,并与三个显微煤岩组分组相对应: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。

一般说来, I 型和 II 型干酪根主要来源于水生低等浮游生物的残

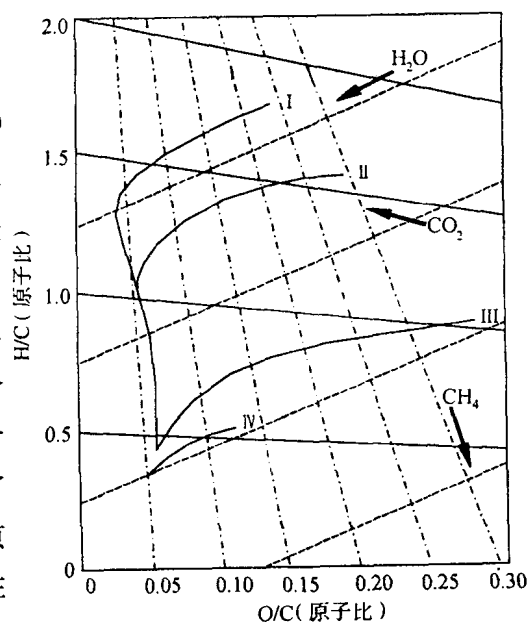


图 10-2-1 干酪根类型及演化路径
Van Krevelen

体,富含烷族结构,是成油的有机质。而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

(一)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。

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。目前取得主要进展如下: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;②Van 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。

(二)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 10-2-2 的方案进行划分。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分析中流动相的概念(指分子结构中具有高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,在煤化作用过程中其成分都在发生变化。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

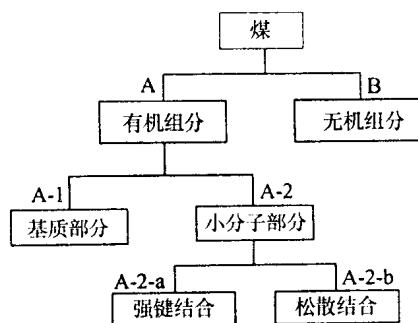
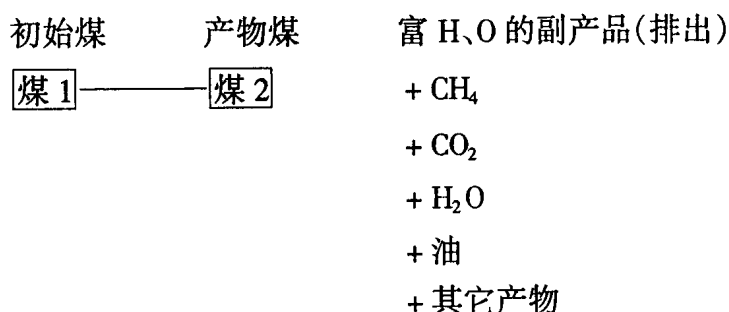


图 10-2-2 煤组成的双组分模式图

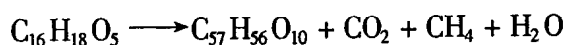
组分描述:煤——主要由有机组分构成的沉积岩;B——主要为粘土矿物、石英、方解石、黄铁矿及其它物质,包括粘土矿物的结合水($-\text{OH}$)及层间水;A-1——由桥键相连的单个或多个带有含 H 或 O 官能团的芳香环结构;A-2-a——中到高分子的油和沥青,包括芳香的、脂肪的和杂原子;A-2-b——主要为 CH_4 、 CO_2 、 H_2O 及 N_2 、 C_2H_6 等小分子,其富集程度取决于煤级、环境条件和煤化作用历史

产物。由图 10-2-3 可知,所有类型的煤,在演化过程中均表现为 C 含量增加,而 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 重量百分比变化幅度不同,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。

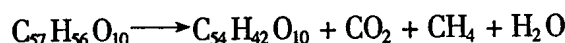
C 含量增加的过程,也就是富 H、O 物质的形成与排出过程。这个过程包含了键的断裂与重组,键断裂后形成的自由基团,最终形成自由分子。煤化作用过程可用下式表示:



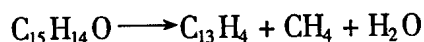
从泥炭经褐煤、烟煤到无烟煤,其分子组成的变化如下:



泥炭 褐煤



褐煤 烟煤



烟煤 无烟煤

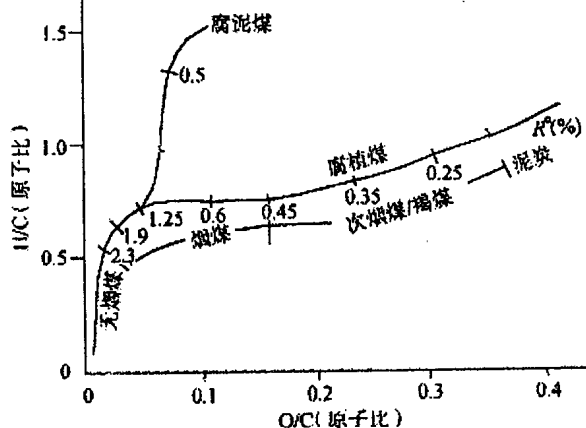
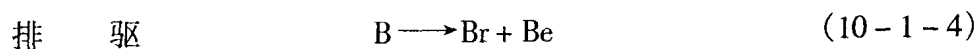
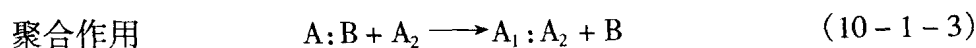
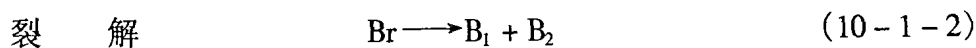
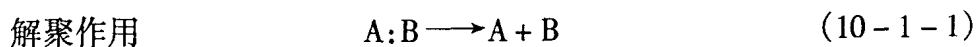


图 10-2-3 两种不同类型煤演化过程中成分的变化

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 H_2O ,中煤级以 CO_2 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一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(10-1-4)式可反映出随煤级增加元素成分的变化,由(10-1-1)、(10-1-2)、(10-1-3)式形成的 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,据 Larsen 等的研究表明:在低一中煤级阶段,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 H/C 及 O/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(10-1-1)至(10-1-3)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

一、煤层气的成因类型

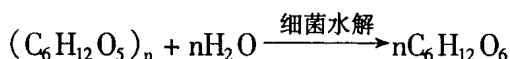
煤层气有两种基本成因类型:生物成因和热成因。生物成因气是由各类微生物的一系列复杂作用过程导致有机质发生降解而形成的;而热成因气是指随着煤化作用的进行,伴随温度升高、煤分子结构与成分的变化而形成的烃类气体。生物成因气可形成于煤化作用早期阶段(泥炭—褐煤)以及煤层形成以后的构造抬升阶段,因此又可分为早期(原生)生物成因气与晚期(次生)生物成因气。

(一)早期生物成因气

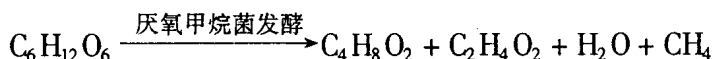
早期生物成因气形成于泥炭—褐煤阶段($R^o < 0.5\%$),由于埋藏浅($< 400\text{m}$)、温度低,热力作用尚不足以使有机质结构变化产生气体。在此阶段,有机质成分与结构的变化主要通过各类微生物参与下的生物化学反应实现。以 CH_4 为主要成分的生物成因气,主要是在泥炭沼泽环境中通过微生物对有机质的分解作用而形成。依其所利用的 C 源,生物气的形成途径可分为两种:① CO_2 还原生成 CH_4 ;② 醋酸、甲醇和甲胺等发酵转化成 CH_4 。

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。

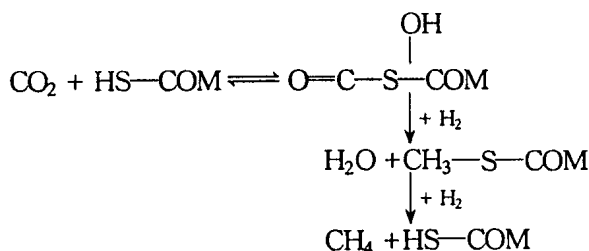
泥炭沼泽表层为氧化条件,当被上覆更多的植物碎屑沉积物不断埋深后,就转为还原环境。虽然生物气主要形成于还原层,但表层有机质的分解产物可为厌氧环境下的分解提供物质基础,例如:需氧性细菌通过纤维素酶和催化作用可把纤维素水解为单糖类:



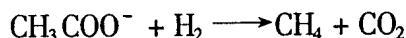
当转变为还原环境时,单糖在还原菌参与下发酵可生成脂肪酸(丁酸和乙酸):



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, 可概括为:



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植酸的同时, 都不断通过脱羧作用, 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, 缩合成更大的腐植酸, 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两个条件: 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: 在厌氧环境、低 SO_4^{2-} 、低温(通常在 50°C 以下)、高 pH 值、丰富的有机质、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。

(二)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°C)代谢湿气、正烷烃和其它有机化合物,生成 CH_4 和 CO_2 。在含煤盆地中,次生生物作用过程活跃并影响气体成分的深度间隔称作蚀变带,一般位于盆地边缘或中浅部;不发生蚀变的气体一般出现在盆地深部,称原始气带。

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,以后在其它盆地也证实该类气体的存在,而且可出现在亚烟煤、低挥发分烟煤和较高煤级的煤层中。次生生物成因气在煤层中是普遍存在的,对煤层气的成分及同位素组成有较大影响,可能是导致许多地区煤层气变轻、变干的原因。

(三)热成因气

从烃源岩的角度,可将煤级演化阶段分为低成熟阶段(泥炭—褐煤 $R^{\circ} < 0.5\%$)、成熟阶段(长焰煤—瘦煤, $0.5\% < R^{\circ} < 1.9\%$)和高成熟阶段(贫煤—无烟煤, $R^{\circ} > 1.9\%$)。在低成熟阶段主要形成生物气,而真正的热成因气形成于长焰煤—无烟煤阶段。

(1)成熟阶段($0.5\% < R^{\circ} < 1.9\%$)

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裂解及其产生的大分子烃类(油、湿气)的裂解与聚合,据反应进行程度可分早、中、晚三期。

早期($0.6\% < R^{\circ} < 0.8\%$):以含氧官能团的断裂为主,产生 CO_2 , 芳核结构上烷烃支链部分断裂形成少量 CH_4 和 C_2H_6 以上的重烃。 H/C 变化不大, O/C 由 1.23 急降至 0.12。

中期($0.8\% < R^{\circ} < 1.3\%$):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 H/C 从 1.76 降至 0.89, O/C 从 0.12 降至 0.05, CH_4 生成量高于 CO_2 , 其中 $R^\circ = 0.8\% \sim 1.0\%$ 为热成因 CH_4 大量形成的阶段。

晚期($1.3\% < R^\circ, < 1.9\%$): 沥青质、液态残余烃等较大分子烃类裂解、芳核支链的进一步断裂形成含 CH_4 较多的气体。 H/C 由 0.79 降至 0.48, O/C 由 0.05 到 0.04 保持平稳。

(2) 高成熟阶段($R^\circ > 1.9\%$)

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, 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 CH_4 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。

据上所述, 在整个煤的热演化过程中, 各阶段都能形成 CH_4 。虽然在长焰煤—肥煤阶段可以产生一定量液态烃, 但后来随演化程度的增高, 又裂解为以 CH_4 为主的气态烃。因此, CH_4 是煤化过程中最主要的烃类产物。

二、煤层气的储存与运移

尽管煤基质中微孔隙发育, 具有较强的储气能力, 但由上述各种途径形成的气体仅有一部分保留在煤层中, 而相当一部分运移出去, 研究煤层气的储存与运移对预测煤层气含量及了解其成分变化等, 都具有重要意义。

煤化作用过程中 CH_4 及其它烃类气体的形成量可利用物质(化学)平衡法进行理论计算或热模拟试验获得。图 10-2-4 就是利用煤的主要组成元素(C、H、O)的变化计算出的腐植煤与腐泥煤热演化过程中各种气体的产率。表 10-2-2

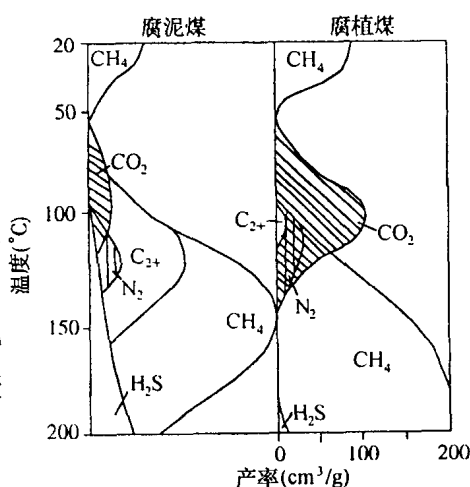


图 10-2-4 根据煤元素组成的变化计算出的各种气体产量

为利用我国不同地区褐煤进行的热模拟实验结果。可见,煤化作用过程中热成因气体的产量很大,到无烟煤阶段可高达 $300\text{cm}^3/\text{g}$ 左右。现场实测的煤层含气量,往往比理论计算或热模拟试验的结果低 $50 \sim 100\text{cm}^3/\text{g}$ 。

表 10-2-2 我国部分煤的热模拟试验煤气发生率数据表 (cm^3/g)

测试单位	项目	褐煤	长焰煤	气煤	肥煤	焦煤	瘦煤	贫煤	无烟煤
煤炭科学研究总院地质勘探分院(1985 年)	视煤气发生率		3 ~ 25	10 ~ 25	27 ~ 102	55 ~ 170	108 ~ 246	134 ~ 333	268 ~ 393
	煤气发生率	38 ~ 68	41 ~ 93	48 ~ 122	65 ~ 170	93 ~ 238	146 ~ 314	172 ~ 401	306 ~ 461
石油开发研究院(1985 年)	视煤气发生率		4 ~ 31	7 ~ 58	26 ~ 108	48 ~ 176	86 ~ 230	114 ~ 321	168 ~ 390
	煤气发生率	38 ~ 68	42 ~ 99	45 ~ 126	64 ~ 176	86 ~ 244	124 ~ 296	152 ~ 389	206 ~ 485
地质矿产部石油地质研究院(1986 年) (舒兰褐煤)	视煤气发生率								
	煤气发生率	0.55	1.06	4.25	24.32	55.9	94.77	127.72	221.13
徐永昌等(1985 年) (新疆乌苏褐煤)	视煤气发生率		2.49	22.92	53.04	113.57		183.34	325.23
	煤气发生率	1.61	4.01	24.53	54.65	115.18		184.95	326.84
	煤气发生率								

例如美国黑勇士盆地低、中挥发分烟煤 ($R^0 = 0.2\% \sim 1.8\%$) 最大含气量仅为 $31\text{cm}^3/\text{g}$, 圣胡安盆地 760m 深处煤层气含量仅为 $15\text{cm}^3/\text{g}$, 而根据热解试验得出的 CH_4 产气量应达 $80\text{cm}^3/\text{g}$ 。尽管在煤化作用过程中产生的气体量随煤级增高而迅速增加, 但煤的储气能力却随煤级增加而快速下降(如图 10-2-5)。除煤级外, 煤中 CH_4 的储存量也与温度和压力有关, 储气量随压力增加而增加, 随温度升高而减少。

对富含稳定组分或富氢镜质组的煤而言, 其储气能力受大分子挥发分, 如油的影响较大, 煤结构孔隙可容纳小分子物质, 如 CH_4 、 CO_2 和 H_2O 等, 但在高挥发分烟煤阶段, 煤中微孔隙可能被液态烃类堵塞, 降低煤的储气能力。

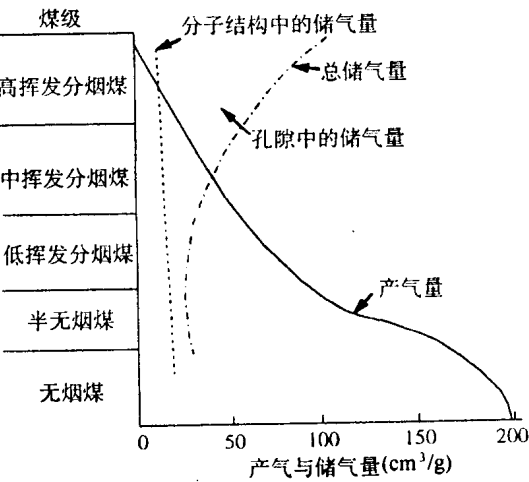


图 10-2-5 随煤级增高煤的产气与储气量变化

在一定的储层压力下,天然气储存于煤的微孔隙中,当由于自然因素或人为因素导致储层压力降低时,气体就会解吸、扩散和运移。自然因素一般是煤层的抬升和剥蚀,人为因素包括采煤和煤层气的开采等。

第三节 煤层气的地球化学特征

煤层气是一种重要的非常规能源,也是一种温室气体,对煤层气组分及同位素特征的研究,在煤层气资源评价及勘探开发和生态环境研究中都具有重要意义。

一、煤层气的成分及同位素特征

如前所述,煤化作用过程中生成的气体包括 CH_4 、 CO_2 、湿气(C_2H_6 、 C_3H_8 等)、 N_2 、 H_2 、 H_2S 等,都是煤层气的组分。根据美国 1400 口煤层气生产井气体成分的统计结果,煤层气的平均成分为: CH_4 93%; CO_2 3%;湿气 3%; N_2 1%;干燥系数 0.77~1.0。

迄今为止,煤层气的成分和同位素数据主要通过三个渠道获得:①生产矿井;②煤样品解吸试验;③煤层气生产。世界各国煤层气的湿度、 CO_2 含量及同位素组成的变化范围如表 10-2-3 所示,其中美国的数据主要来自于地面开采的煤层气,而其它国家的资料主要来自于生产矿井或少数深部钻孔。

表 10-2-3 煤层气的地球化学特征

地区	时代	煤级, R^o (%)	埋深 (m)	样品类型	湿度 $\text{C}_2 +$ (%)	CO_2 (%)	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$			$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	资料来源
							C_1	C_2	CO_2		
阿可玛盆地 (美国)	宾夕法 尼亚纪	0.8~ 1.7		水平抽放 孔岩心	0.1~4.3	0.1~ 1.6	-56~ -38				Lannac- chioneet al., 1989
黑勇士盆地 (美国)	宾夕法 尼亚纪	0.8~ 1.4	341~ 775	生产气	0~4	0.1~ 0.2	-51.0 ~ -41.9				Rice, 1993

地区	时代	煤级, R° (%)	埋深 (m)	样品类型	湿度 C ₂ + (%)	CO ₂ (%)	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$			$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	资料来源
							C ₁	C ₂	CO ₂		
Deep 盆地 (加拿大)	白垩纪	1.4	3122 ~ 3125	解吸气	7.1 ~ 9.1		-40.9 ~ -37.3	-26.6 ~ -25.2			R. E. Wgman, 1992
中国东部	石炭— 早第三纪	0.5 ~ 3.8	133 ~ 450	煤矿、钻孔 及热解气	0 ~ 34	0.1 ~ 5.1	-78 ~ -13				Dai et al., 1992
下煤盆地 (波兰)	石炭纪	中高 煤级	403 ~ 837	解吸气	0 ~ 48.5	0.1 ~ 99.7	-66.1 ~ -24.6	-27.8 ~ -22.8	-26.0 ~ +16.8	-256 ~ -117	Kotarba, 1988, 1990
波恩盆地 (澳大利亚)	二叠纪	0.7 ~ 1.9	< 31	解吸气	< 10	< 99	-80 ~ -24		-24.9 ~ +16.7	-279 ~ -171	Smith et al., 1985
皮申斯盆地 (美国)	白垩纪	0.5 ~ 1.9	248 ~ 2294	生产与 解吸气	0.1 ~ 17.8	0 ~ 25.4	-60.3 ~ -29.1	-32.9 ~ -30.5	-7.1 ~ -7.0		Johnaonet al., 1990
粉河盆地 (美国)	第三纪	0.3 ~ 0.4	124 ~ 558	生产气	0 ~ 0.1	1.4 ~ 3.2	-56.6 ~ -53.8			-333 ~ -370	Rice etal., 1990, 1991
圣胡安盆地 (美国)	白垩纪	0.5 ~ 1.5	341 ~ 213	生产气	0 ~ 13.5	0 ~ 13.5	-46.6 ~ -38.5	-31.1 ~ -26.2	+6.8 ~ +18.6	-231 ~ -194	Rice et al., 1989; Law, 1992
前联邦德国	石炭纪	0.9 ~ 3.5	9 ~ 3937	解吸气	0 ~ 70.5		-70.4 ~ -16.8				Colombo, 1970

可见,煤层气的成分及同位素组成变化很大。CH₄ 一般是主要成分,其次为其它烃类气体和 CO₂。烃类气体的成分可用气体湿度(C₂ +, %),即 C₂H₆ 和更重的烃类气体的含量表示,其变化范围可从 0 至 70.5%。最湿的气体数据来自于前联邦德国被解吸和压碎的煤样,从破碎煤样中解吸出的残余湿气无疑导致气体湿度的异常。CO₂ 是煤层气的另一常见组分,其变化范围可从 1% ~ 99%,CO₂ 含量最高的气体为波兰生产矿井游离气。煤层气的碳同位素成分变化也很大,国外 CH₄ $\delta^{13}\text{C}$ 变化范围为 -80‰ -

16.8‰, CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 变化范围为 $-26.6\text{‰} \sim 18.6\text{‰}$ 。 $\delta^{34}\text{S}$ 变化范围为 $-333\text{‰} \sim -117\text{‰}$ 。此外,解吸气的 $\text{CH}_4\delta^{13}\text{C}$ 明显高于生产气或矿井游离气。

我国煤层气 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化范围是 $-780\text{‰} \sim -13\text{‰}$, 与世界其它国家相比相对偏轻, 这可能与我国煤层后期构造活动剧烈, 引起煤层气的解吸—扩散—运移有关。我国不同地区、不同时代和不同煤级中 $\delta^{13}\text{C}$ 的分布特征差异也较大。如图 10-2-6 所示, 从区域上看, 华北煤层气 $\delta^{13}\text{C}$ 为 $-780\text{‰} \sim -28\text{‰}$, 华南煤层气 $\delta^{13}\text{C}$ 为 $-68\text{‰} \sim -25\text{‰}$, 东北煤层气 $\delta^{13}\text{C}$ 为 $-680\text{‰} \sim -49\text{‰}$ 。上述特征总体上体现了不同地质时代、不同构造背景下煤中有机质生烃演化的特点。

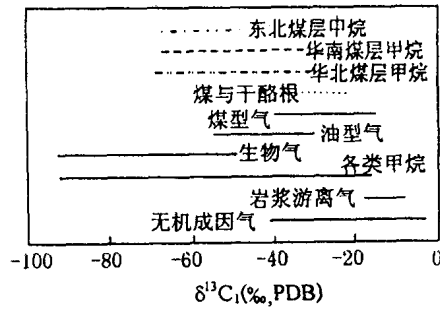


图 10-2-6 我国煤层甲烷碳同位素的地域分布

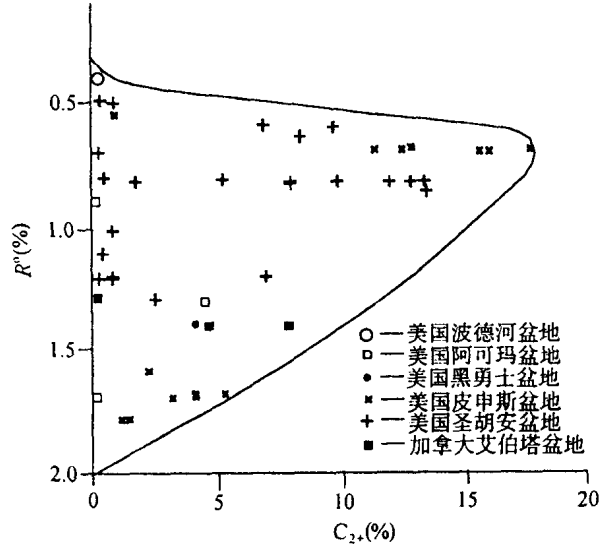


图 10-2-7 加拿大和美国煤层气中湿气比例随镜质组反射率的演化规律

煤层气的湿度及 $\delta^{13}\text{C}_1$ 随着煤级或埋藏深度等的变化呈现出一定规律性。煤层气的湿度(C_{2+})与煤级的关系如图 10-2-7 和图 1-2-8 所示。首先,可见其共同点是在低煤级和高煤级气体较干,而在中煤级气体较湿。不过美国 and 加拿大气体湿度最大的位置在 $R^0 = 0.6\% \sim 0.8\%$, 而中国则在

$R^o = 1.25\% \sim 1.35\%$ 范围内;其次,从美国的情况看,晚古生代煤(阿可玛盆地、黑勇士盆地)在所有煤级均富含 CH_4 ,而白垩纪煤(皮申斯、圣胡安盆地)在中煤级气体变湿;最后,从中国各时代煤层气的成分来看,浅部生产矿井的煤层气全为干气,而中深部矿井煤层气及热解试验气在中煤级变湿。

图 10-2-9 表示煤层气 $\delta^{13}C_1$ 与煤层现今埋藏深度的关系,可见,随着煤层埋深的增加,煤层气 $\delta^{13}C_1$ 逐渐增加。

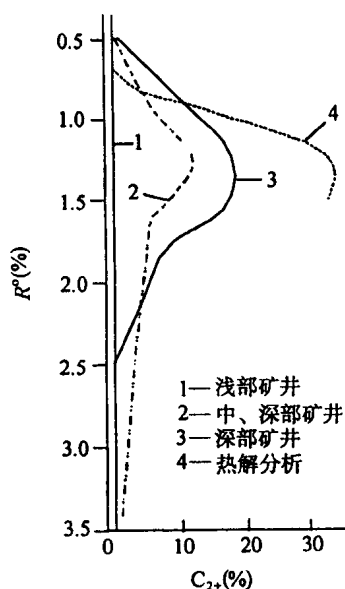


图 10-2-8 中国东部煤层气中湿气比例随镜质组反射率的演化

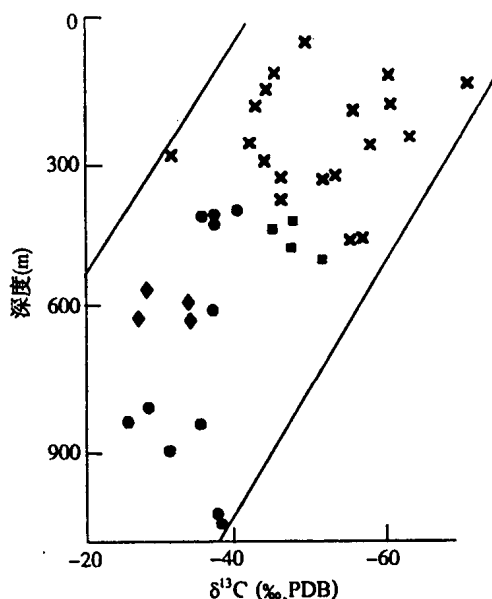


图 10-2-9 前联邦德国上石炭统煤层气中 CH_4 碳同位素 $\delta^{13}C_1$ 随深度的变化规律图中不同符号代表不同样点

二、煤层气地球化学特征的影响因素

(一)原生因素

(1)煤级

生物成因气与热成因气的地球化学特征有较大差异。首先,生物成因气主要由 CH_4 组成,而热成因气普遍含重烃(C_2+ 可达百分之几或更高);其次,

生物成因气碳同位素较轻,而热成因气的碳同位素较重,且随煤级增高有愈加变重趋势。不同成因类型煤层气的碳同位素特征如图 10-2-10,所示。

碳同位素随煤级的变化,可用同位素动力学效应解释。由于同位素质量不同, ^{13}C 的化学活性比 ^{12}C 低, $-\text{C}-\text{C}-$ 键的稳定性也有差别,其顺序如下: $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}- > ^{13}\text{C}-^{12}\text{C}- > ^{12}\text{C}-^{12}\text{C}-$ 。因此在相同温度条件下,煤分子结构中 $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}-$ 断裂的速度较 $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}-$ 和 $^{13}\text{C}-^{12}\text{C}-$ 快,这就使得低温条件下形成的烃类气体相对富集 ^{12}C ,而在较高温度下形成的烃类气体 ^{13}C 值较高。

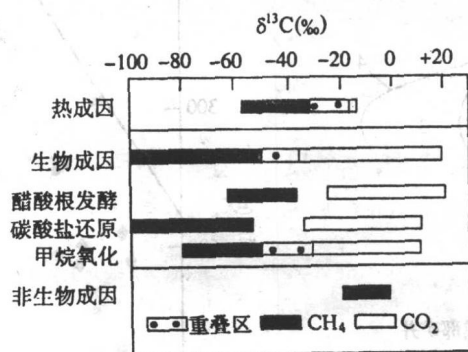


图 10-2-10 煤层中 CH_4 和 CO_2 的碳同位素特征

(2) 煤的组成

煤的组成不仅对煤层气的湿度有较大的影响,而且也会影响煤层气的同位素特征。富氧干酪根(多数为镜质组)生成的气体在热成熟度相同条件下, $\delta^{13}\text{C}$ 值比富氢干酪根(壳质组和富氢镜质组)高,并且 CH_4 和 C_2H_6 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布范围较窄。这些差异是由于富氢干酪根生成的脂肪型结构经热解产生的 CH_4 同位素值较低,而富氧干酪根生成的芳香型结构经热解产生的 CH_4 同位素值较重。

(二) 次生因素

(1) 次生生物成因气的形成

在较浅的埋藏深度,微生物活动可以三种方式影响煤层气的成分,使煤层气变干变轻。其一,大量晚期生物成因的 CH_4 能够与前期形成的热成因气体混合或充填脱气煤层;其二,需氧细菌活动可导致 CH_4 的氧化和消