

中国煤层气同位素地球化学初步研究

陶明信

北京师范大学资源学院/油气资源研究中心, 北京, 100875

煤层气在煤矿中俗称瓦斯而长期仅被视为灾害性气体, 早期的研究主要是围绕瓦斯防治问题。直到上世纪后期, 煤层气才被作为资源进行研究与开发试验, 煤层气逐渐成为同位素地球化学研究的重要领域, 也是气体地球化学的重要分支领域。1993 年前, 国际上此领域较重要文献仅十余篇, 且以甲烷碳同位素为主, 部分涉及乙烷和 CO_2 的碳同位素及甲烷氢同位素。Law and Rice (1993) 对此曾进行汇总研究。到本世纪初, 研究内容变化不大, 煤层气地球化学还处在资料积累或初期研究阶段 (陶明信, 2005)。近十年来, 国际上的文献日渐增多, 但主要是对某一地区的研究而缺乏系统的煤层气同位素地球化学研究。

自八十年代后期, 笔者对窑街煤田高浓度 CO_2 气开展了同位素地球化学研究。其后在各类项目资助下, 相继对以煤层气地球化学组成与成因类型为核心的科学问题进行了系统研究 (陶明信等, 2014)。近十年来, 还先后开展了煤层气烃类的碳、氢同位素与 CO_2 及 N_2 的同位素专题研究。在此过程中, 对中国大陆众多煤田/矿的煤层气样品进行了系统测试, 获得了大量配套的原始地球化学基础数据。样品测试主要在中国科学院气体地球化学 (国家) 重点实验室完成。在此基础上, 对中国煤层气同位素地球化学从整体或体系上进行初步研究。

1 煤层气的组分构成与所涉及同位素

煤层气一般由以甲烷为主的多种气态分子所组成, 可分为烃类 (主要是甲烷)、非烃类 (以 N_2 与 CO_2 为主) 及稀有气体类 (He 、 Ar 等)。以上组分主要涉及碳、氢、氮和氧的稳定同位素及氦与氩等稀有气体同位素。

2 烃类组分的同位素组成与变化特征

煤层气地球化学中, 研究最多的是甲烷的碳同位素。到目前, 我们测试获得的中国各类煤层气样品的甲烷 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值 (PDB, 下同) 的主体范围约为 $-70\text{‰} \sim -30\text{‰}$, 但少数样品值异常, 甚至高达高值 -10‰ 以上。前人认为 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值多变而复杂, 应用困难。针对上述问题进行过专题性研究^①, 结果表明: 排采气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值最稳定, 代表性最好; 煤芯一次解吸气的也相对稳定, 代表性较好; 矿井煤样解吸气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值变化很大, 极不稳定, 不宜简单作为示踪指标。异常高值多属矿井煤样的残留解吸气。

煤层甲烷氢同位素的研究水平更低。早前报道的 δDCH_4 值 (SMOW, 下同) 为 $-247\text{‰} \sim -145\text{‰}$ (陶明信等, 2014), 现有测得的 δDCH_4 值中, 个别值低至 -280‰ 以下。对部分样品的研究显示, 矿井煤样解吸气的 δDCH_4 值亦变化很大, 似更为复杂。热成因煤层气的 δDCH_4 值一般高于微生物煤层气, 此前提出二者界限值为 -250‰ 。依据新获得数据并进一步分析, 热成因甲烷的 δDCH_4 值可能多在 -230‰ 以内, 微生物气的 δDCH_4 值还需要进一步研究。

除去各种次生变化的效应, 热成因煤层气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值以及 δDCH_4 值具有随热演化进程而变高的趋势, 特别是某些地区的纯热成因煤层气, 其 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值与 δDCH_4 值之间具有良好的正相关关系。

煤层乙烷的 $\delta^{13}\text{C}_2$ 值的分布范围也很宽, 变化复杂。截至目前, 所测样品 $\delta^{13}\text{C}_2$ 值的高值区在 -10‰ 以上。其中新集煤层气的 $\delta^{13}\text{C}_2$ 值为 $-15.9\text{‰} \sim -26.7\text{‰}$, 后期微生物对乙烷的分解作用造成残留乙烷更富 ^{13}C 。煤层乙烷的氢同位素研究在国内外都极少见。本文获得的乙烷 δD 值的主体范围约为 $-260\text{‰} \sim -100\text{‰}$, 个别样品值更高。初步研究显示,

注: 本文为国家自然科学基金项目 (编号 41472102、40872096、40372065) 资助的成果。

收稿日期: 2015-08-28; 改回日期: 2015-09-28; 责任编辑: 周健。

作者简介: 陶明信, 男, 1953 年生。博士, 教授, 地球化学与构造地质学专业。Email: mxtao@bnu.edu.cn。

乙烷的氢同位素组成普遍重于甲烷, 且可能存在微生物成因的煤层乙烷。相关问题需进一步研究。

丙烷的同位素特别是氢同位素资料未见有报道。所测样品的 $\delta^{13}\text{C}_3$ 值主体约在 $-27\text{‰} \sim -20\text{‰}$ 之间, 少数样品值超出此范围。如新集的 $\delta^{13}\text{C}_3$ 值为 $-10.8\text{‰} \sim -25.3\text{‰}$, 显示出微生物的同位素分馏变化。少数地区丙烷的 δD 值约为 $-105\text{‰} \sim -70\text{‰}$ 。

少数样品的丁烷 $\delta^{13}\text{C}_4$ 值的主体约为 $-(25 \pm 5)\text{‰}$, 此外还测得个别解吸气样的 $\delta^{13}\text{C}_5$ 值。由于丙烷以上重烃的含量很低, 测试难度较大, 还需要更多的数据积累与深入研究。

3 CO_2 及 N_2 的同位素组成与变化特征

CO_2 不仅是煤层气的常量组分, 而且是次生物气的直接母源物质, 故具有特殊研究价值。所测大量样品的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值主体约在 $-30\text{‰} \sim -15\text{‰}$ 之间, 但存在异常值, 与传统认识相悖。例如新集煤层气 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值为 $-6.0\text{‰} \sim -39.0\text{‰}$, 部分显著变重, 其机理是产甲烷菌的还原作用。

煤层气 CO_2 的氧同位素研究基本为空白状态。窑街煤层中高浓度 CO_2 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值 (PDB) 约为 $-6\text{‰} \sim -17\text{‰}$ 。普通煤层气的氧同位素还有待研究。

煤层气中 N_2 的同位素也极少研究。所获新集煤层气的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{N}_2}$ 值为 $-1\text{‰} \sim +1\text{‰}$, 反映了渗入大气的特征; 新近获得的数据显示, 煤层气的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{N}_2}$ 值一般低于大气值, 最低值约为 -6‰ 。有关煤层气中 N_2 的同位素组成及其地球化学示踪意义需进一步系统研究。

4 稀有气体氦及氩的同位素组成

氦及氩的同位素是灵敏的地球化学示踪剂而具有特殊研究意义。甘肃宝积山煤层气的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值为 $(3.12 \sim 4.42) \times 10^{-8}$, R/Ra 为 $0.02 \sim 0.03$; 窑街煤层高浓度 CO_2 气的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值为 $(2.2 \sim 3.92) \times 10^{-8}$, R/Ra 为 $0.016 \sim 0.028$, 均为典型的壳源气特征 (陶明信等, 2005)。新集煤层气的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值为 $(1.13 \sim 3.20) \times 10^{-7}$, R/Ra 为 $0.08 \sim 0.23$, 显示煤层气中混入了大气。氩同位素 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值具有年代积累效应。曾对窑街高浓度 CO_2 气测试研究, 其 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$

值在 $300 \sim 350$, 不仅证明其属壳源气体, 而且形成时代很晚。

5 煤层气同位素的分馏变化及其机理

煤层气具有特殊性。样品类型不同, 则其同位素组成可有很大差别。因此, 不了解样品产出条件, 只看文献数据的简单解释是不科学的, 易产生偏差。所显示出的复杂同位素分馏作用的主要机理: 一是同位素的解吸分馏作用与样品类型差异; 二是微生物等导致煤层气及其母质的次生变化; 三是不同成因煤层气的混合作用及其地球化学效应。

煤层气同位素地球化学研究有待深入研究, 对于丰富同位素地球化学与气体地球化学具有重要基础科学意义, 且可能对于示踪煤岩物质的微生物改造等后期变化具有潜在的科学价值。

注 释 / Notes

- ① 陶明信, 等. 2004. 煤层气甲烷碳同位素的组成与变化特征、控制因素及动力分馏效应. 北京, 973 煤层气项目论文汇编.

参 考 文 献 / References

- 陶明信. 2005. 煤层气地球化学研究现状与发展趋势. 自然科学进展, 15 (6): 648~652.
- 陶明信, 王万春, 段毅, 等. 2014. 煤层气的成因和类型及其资源贡献. 北京: 科学出版社, 1~158.
- 陶明信, 徐永昌, 史宝光, 等. 2005. 中国不同类型断裂带的地幔脱气与深部地质构造特征. 中国科学(D辑), 35(5): 441~451.
- Law B E, Rice D D. 1993. Hydrocarbons from Coal. AAPG Studies in Geology, 38: 1~394.
- Tao Mingxin, Shi Baoguang, Li Jinying, et al. 2007. Secondary biological coalbed gas in the Xinji area, Anhui province, China: Evidence from the geochemical features and secondary changes. International Journal of Coal Geology, 71: 358~370.
- Tao Mingxin, Ma Yuzhen, Li Zhongping, et al. 2015. The isotopic tracer and resource value of microbial gas production in coalbeds—a case study of coalbed gas in Enhong, China. Energy & Fuels, 29: 2134~2142.