

煤储层物性对甲烷碳同位素分馏的影响

段利江¹⁾, 唐书恒¹⁾, 刘洪林²⁾, 朱宝存¹⁾

1) 中国地质大学(北京)能源学院, 北京, 100083;

2) 中国石油勘探开发研究院廊坊分院, 河北廊坊, 065007

内容提要: 煤层气作为一种吸附气, 在储层中解吸-扩散运移时甲烷碳同位素发生分馏。笔者通过采集山西晋城和新疆昌吉不同演化程度的煤样进行解吸试验, 系统记录整个解吸过程中甲烷碳同位素组成的变化情况, 研究了储层物性对甲烷碳同位素分馏的影响。结果表明: 对于基质致密的煤样, 解吸气体的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 随时间增加逐渐变重, 其变化的速率具有先快后慢的阶段性的特点。对于基质疏松的煤样, 解吸气体的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 随时间增加先轻后重, 这是由于取芯操作及煤样解吸过程中的基质收缩变形破坏了煤体原生结构, 从而对正常的同位素分馏效应产生了影响。随着成熟度的增高, 煤中微孔丰度增加, 气体解吸-扩散过程中受的限制增强, 同位素分馏效果更显著。压裂裂缝的存在影响了煤层甲烷碳同位素的分馏效果, 使得试采过程中井口气样 $\delta^{13}\text{C}_1$ 的变化规律不明显。

关键词: 煤储层; 物性; 煤层气; 碳同位素; 分馏

与常规天然气相比, 煤层甲烷碳同位素组成复杂, 解吸分馏作用可能是其重要原因之一(陶明信, 2005)。罐装煤样解吸实验是研究同位素分馏的一个重要手段, 但这方面的研究尚很薄弱。实验表明, 同一煤样解吸出的煤层气, 其 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值随解吸时间延长而逐渐增重(张建博等, 2000; 刘洪林等, 2004; Dariusz et al., 2006)。但刘冬梅等(1997)通过测试也曾发现过相反的情况, 即第二次解吸气的同位素值轻于第一次的值。Dariusz 等(2006)对 Sullivan 和 Gibson 的煤进行解吸后发现, 甲烷碳同位素值三个月后增重约 2‰。刘洪林等(2004)的研究表明, 沁水煤层气田煤样解吸 50 d 后同位素值却增重约 9‰。鉴于上述实验所选样品来自不同的地区, 笔者认为煤芯作为气体解吸渗流的通道, 其本身的物性变化特点值得重点探讨。为此, 笔者通过对不同煤阶样品进行解吸实验, 对比分析了煤储层物性对甲烷碳同位素分馏的影响。

1 研究区概况

实验样品采自沁水盆地南部晋城地区和准噶尔南缘昌吉地区。晋城地区煤层气勘探的目的层是二

叠系山西组 3# 煤和石炭系太原组 15# 煤, 埋深在 400~1150 m 之间。煤的热演化程度普遍较高 ($1.95\% < R_o < 5.25\%$), 主要为无烟煤 III 号 (Tang Shuheng et al., 2004)。原煤含气量自盆地四周向内部增大, 3 号煤含气量最高达到 $28 \text{ m}^3/\text{t}$, 15 号煤最高达到 $35 \text{ m}^3/\text{t}$ 。该区割理发育, 有利于煤层气的解吸产出。

昌吉地区是新的煤层气勘探目标区, 目的层是侏罗系西山窑组, 埋深 890~1008 m。煤的演化程度较低, 主要为气煤和肥煤 ($0.65\% < R_o < 0.97\%$), 共发育 4 套含煤地层, 煤层平均厚度为 10 m, 含气量为 $2\sim6 \text{ m}^3/\text{t}$, 孔渗性较好。

2 实验方法

选取晋城地区 3 个煤样和昌吉地区 2 个煤样进行实验分析(表 1)。在煤层气井钻探过程中, 利用绳索取芯工具迅速提取煤芯并立即装入解吸罐, 每块岩芯直径约 7.6 cm, 长约 30 cm。先在现场后在实验室对罐内煤层(吸附)气进行解吸实验, 用水浴加热法保持罐内温度与储层温度相近。在选定的时间点(通常是 1 d), 用排水集气法采集解吸出的气

注: 本文为国家“973”计划课题(编号 2002CB211702、2009CB219604)、国家“863”专题课题(编号 2006AA06Z235)、国家自然科学基金项目(编号 40772096)和教育部新世纪优秀人才支持计划资助的部分成果。

收稿日期: 2008-05-07; 改回日期: 2008-07-28; 责任编辑: 周健。

作者简介: 段利江, 男, 1982 年生。现为中国地质大学(北京)能源学院博士研究生, 主要从事煤层气地质与开发研究。通讯地址: 100083, 北京市学院路 29 号; 电话: 010-82320601; Email: duanlijiang2005@163.com。

样,取样的时间间隔从最初的数分钟到后来的数小时,以保证有足够体积的气样做实验分析。随着解吸过程的进行,解吸气量呈指数减少,当日解吸气量低于 50 cm³时由于样量较小就不再取气样进行组分和同位素分析,解吸实验进行到一周内煤样解吸气量平均每天小于 10 cm³时为止(Dariusz et al., 2006;段利江等,2007)。在解吸的初期,解吸气量与时间的平方根成直线关系,反向延长该直线,在解吸气量坐标轴上截距的绝对值即为损失气量(钱凯等,1997)。气样的甲烷碳同位素值用 Finnigan 252 同位素质谱仪测定,分析精度为±0.2‰(PDB)。

表 1 实验样品基础数据表

Table 1 Basic data of coal samples for analysis					
样品编号	地区	时代	深度(m)	R _o (%)	气样数
Jsh11-15-3	晋城	石炭纪	703	3.36	6
Jsh 8-3-5	晋城	二叠纪	830	3.16	5
Jsh8-15-2	晋城	石炭纪	925	3.13	5
Chj1-6-1	昌吉	侏罗纪	1033	0.79	6
Chj1-15-1	昌吉	侏罗纪	1066	0.88	6

3 实验结果

3.1 气体解吸特征

通过晋城地区煤样和昌吉地区煤样的气体解吸曲线可以看出,它们都可以大致分为两段(图 1、2)。前一段是气体大量解吸的反映,曲线斜率较高。后一段表明气体解吸量减小,曲线斜率较小。由于昌吉地区煤样孔隙度较大,渗流通道好,气体易于解吸;同时由于基质疏松,气体解吸会造成部分煤体破碎析出更多的吸附气,使得前一阶段气体解吸效率较大,解吸曲线斜率相对晋城地区较高。昌吉地区煤样含气量较低,解吸效率高,所以解吸过程持续时间较短。

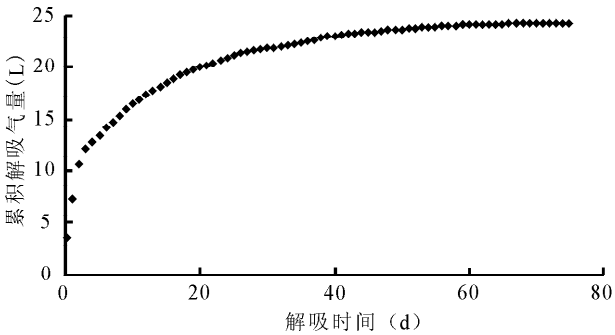


图 1 晋城 Jsh11-15-3 煤样气体累积解吸曲线
Fig.1 Cumulative desorption curve of gas from coal sample Jsh11-15-3 of Jincheng area

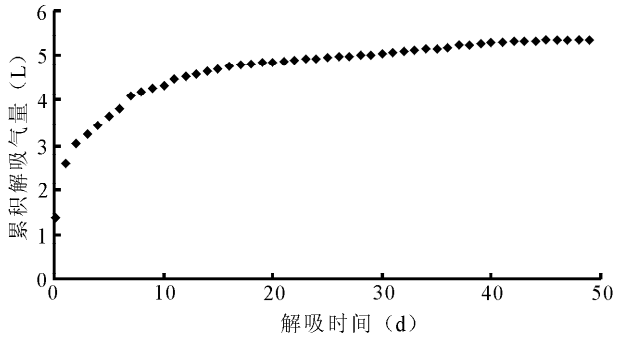


图 2 昌吉 Chj1-6-1 煤样气体累积解吸曲线
Fig.2 Cumulative desorption curve of gas from coal sample Chj1-6-1 of Changji area

3.2 同位素分馏特征

晋城地区煤样解吸气体甲烷碳同位素测定值随时间增加呈变重趋势,增幅为 9.9‰~13.3‰(表 2),且 δ¹³C₁ 值与解吸时间呈对数关系(图 3),曲线形态和该煤样气体累积解吸曲线(图 1)很相似。昌

表 2 煤样解吸过程中同位素分馏数据表

Table 2 Carbon isotopic data collected for desorbed coal gas fractions				
样号	解吸时间 (d)	解吸气量 比值(%)	δ ¹³ C ₁ (‰)	CH ₄ (%)
Jsh11-15-3	0.167	14.40	-39.5	95.96
	1	29.45	-36.6	97.48
	6	57.89	-33.8	97.70
	12	71.02	-32.3	98.05
	18	79.81	-31.8	97.21
Jsh8-3-5	39	93.75	-29.0	98.37
Jsh8-15-2	0.167	19.68	-38.3	96.45
	1	40.95	-34.7	97.59
	8	75.71	-29.3	97.41
	11	78.04	-27.2	98.01
Chj1-6-1	28	94.12	-25.0	97.41
	0.167	20.18	-35.3	95.90
	1	50.77	-33.5	97.42
	4	68.87	-29.8	97.64
	7	72.67	-28.4	97.46
Chj1-15-1	25	93.35	-25.4	96.64
	0.167	20.05	-58.5	69.38
	1	47.75	-62.9	80.05
	4	63.19	-63.2	85.79
	7	75.50	-59.9	81.97
	10	79.64	-60.4	83.69
	13	84.23	-59.2	84.11
	0.167	17.06	-43.6	80.30
	1	41.96	-45.4	87.05
	4	71.92	-42.4	91.14
	7	82.21	-40.9	90.09
	10	86.44	-41.0	85.28
	13	89.01	-40.0	86.93

吉地区煤样解吸气体的同位素测定结果却与此不完全相符,4 h 时测定的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值大于 24 h 的测定值,24 h 后 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值总体呈增重趋势(表 2,图 4)。

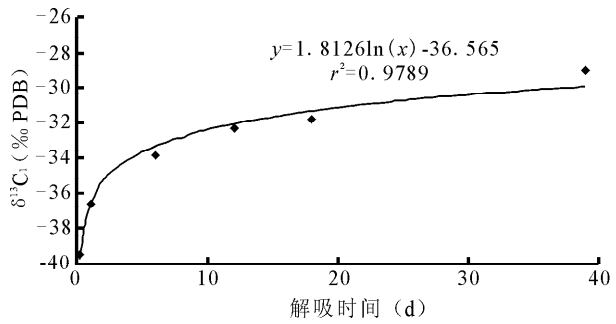


图 3 晋城 Jsh11-15-3 煤样甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化曲线
Fig. 3 Relationships between carbon isotopic changes of methane and the duration of desorption from coal sample Jsh11-15-3 of Jincheng area

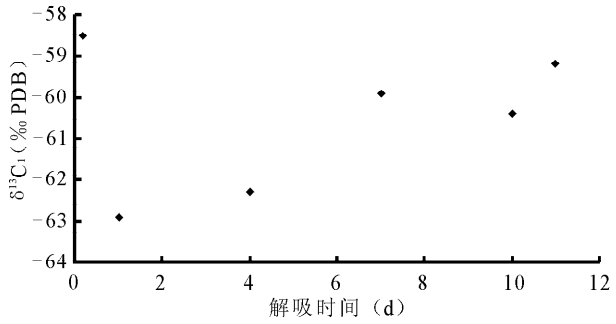


图 4 昌吉 Chj1-6-1 煤样甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化曲线
Fig. 4 Relationships between carbon isotopic changes of methane and the duration of desorption from coal sample Chj1-6-1 of Changji area

4 讨论

4.1 煤层甲烷碳同位素分馏机理

煤层气主要由吸附气组成,在原始状态下处于吸附-解吸的动态平衡。煤样放入解吸罐后,吸附气体所受围压降低,开始从吸附点解吸并通过煤中微孔隙扩散-运移出来。在此过程中,由于 $^{12}\text{CH}_4$ 和 $^{13}\text{CH}_4$ 质量和极性有差异,扩散时所受地层色层效应的影响也不相同,导致 $^{12}\text{CH}_4$ 的扩散速度比 $^{13}\text{CH}_4$ 的大(Dariusz et al., 2006),使得 $^{12}\text{CH}_4$ 优先变成游离气。连续的取气样操作,进一步促进了气体的解吸。所以随着解吸时间的延长,煤芯吸附气中 $^{13}\text{CH}_4$ 百分含量相对增加,即所取气样的同位素值逐渐变重。由于前期煤样中的解吸气量很大,同位素分馏显著,后期解吸气量变小, $\delta^{13}\text{C}_1$ 值增加缓慢,

即同位素分馏呈现阶段性。

4.2 同位素分馏效果与煤体结构变化的关系

昌吉地区煤样解吸气体的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值随时间增加先轻后重,是因为该区煤的演化程度较低,煤质相对疏松,在取芯时煤体原生结构受到一定程度的破坏,并且由于解吸初期气体解吸量很大,煤基质快速收缩变形,造成部分煤体破碎,使得微孔中富 $^{13}\text{C}_1$ 的部分吸附气也被解吸出来,所以 4 h 测定的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 偏重。随着解吸时间的延长,解吸气量呈指数减少,煤基质收缩变形程度减弱,同位素分馏趋于稳定,所以 24h 后测定的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 总体呈增重趋势。

晋城地区煤的热演化程度普遍较高,煤质致密,不易破碎,所取煤芯对储层具有很好的代表性。对该区煤样的实验研究表明,解吸过程中 $\delta^{13}\text{C}_1$ 的变化和取样点对应的累积解吸气量与总解吸量的比值呈很好的相关性(图 5)。而对于昌吉地区样品来说,为了减少煤体结构变化所造成的影响,在研究解吸过程中 $\delta^{13}\text{C}_1$ 的变化规律时,应把由实验误差造成的异常数据点(即第 1 个点)去掉。经过上述处理改进之后, $\delta^{13}\text{C}_1$ 的变化符合煤层甲烷碳同位素分馏规律, $\delta^{13}\text{C}_1$ 值与相应取样点的累积解吸气量与总解吸量的比值也具有较高的相关性(图 6)。然后根据该相关关系可以反推出 4 h 时的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 。

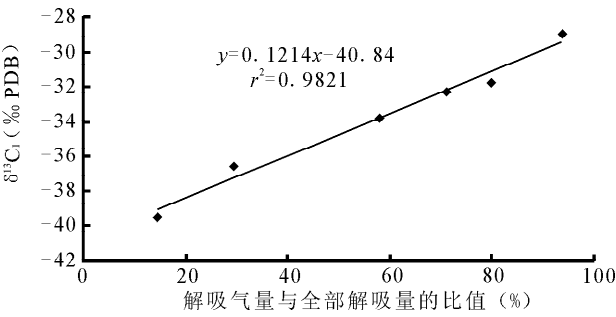


图 5 Jsh11-15-3 煤样甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 值与解吸气量比值关系曲线
Fig. 5 Relationships between carbon isotopic changes of methane and the percentage of methane desorbed from coal sample Jsh11-15-3

4.3 同位素分馏效果与煤孔隙结构的关系

对于不同煤阶的煤样,气体在其中扩散运移时甲烷碳同位素的分馏效果不同,对此前已有表述(Dariusz et al., 2006; 刘洪林等, 2004)。但这些研究只分析了一段时间内的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值变化,代表性不强,为此,笔者系统分析了整个解吸过程中的甲烷碳

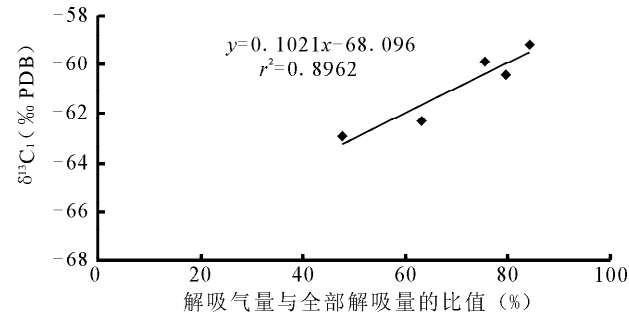


图 6 Chj1-6-1 煤样甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 值
与解吸气量比值关系曲线

Fig. 6 Relationships between carbon isotopic changes
of methane and the percentage of methane desorbed
from coal sample Chj1-6-1

同位素分馏情况。图 5 和图 6 中解吸气量比值为零的点代表气体开始解吸的时间点,碳同位素开始分馏,比值为 100% 的点代表解吸过程结束的时间点,分馏效应停止。从图中可以看出晋城地区煤样解吸过程中 $\delta^{13}\text{C}_1$ 的变化量 $\Delta\delta^{13}\text{C}_1$ (12.1‰~17.9‰) 比昌吉地区煤样 $\delta^{13}\text{C}_1$ 的变化量 $\Delta\delta^{13}\text{C}_1$ (10.2‰~10.7‰) 要大,即解吸扩散的分馏效应更强。

这是因为在不同孔隙结构的煤中,气体扩散-运移时所受的影响程度也不相同,在大孔中气体的流动只受到轻微的限制,在微孔中受的限制更强 (Harpalani et al., 1997; Cui et al., 2004)。随着成熟度的增高,煤中微孔丰度增加 (Bustin, 2000; Rodrigues et al., 2002),这就导致在煤层气扩散过程中更强的“分子筛”效应和更显著的同位素分馏效果。

4.4 研究意义

(1) 煤层气井甲烷碳同位素变化特征:煤层气压裂井在试采过程中,井口气样 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值变化不大 (胡国艺等, 2001; 刘洪林等, 2004; 王彦龙等, 2005)。笔者分析认为,在进行压裂时破坏了煤储层原生结构,这对煤层甲烷碳同位素的分馏产生了一定的影响,造成 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值在一定范围内波动。裂缝的有效长度越大,对储层原生结构的改变越大,对气体解吸过程中同位素分馏的影响就越大。因此,较短时间内的生产井井口气样的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 变化由于受到压裂的影响而不能真实反映煤层甲烷碳同位素的分馏特征。所以,在研究煤层甲烷碳同位素分馏规律时,应尽量采用罐装煤样解吸时的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 测定值,而不是井口气样的测定值。

(2) 代表性气样的选取:在对基质疏松的样品

进行解吸实验时,可能会出现明显异常的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值。而对于基质致密的煤样,测定数据的准确性较高。由图 3 可知,随着解吸时间的增加, $\delta^{13}\text{C}_1$ 值是逐渐变重的,即在某一个时间点所取气样的同位素值不一定能代表全部解吸气体的同位素值。Dariusz 等 (2006) 的研究表明,罐装煤样气体解吸半量时间点所取气样的同位素值能代表全部解吸气体的同位素的平均值,所以在应用甲烷碳同位素值进行气体成因判识时,应获得这个最具有代表性的值。通过甲烷 $\delta^{13}\text{C}_1$ 与解吸气量比值关系曲线 (图 5),可以确定出解吸半量时间点对应的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值。对于基质疏松的煤样,应使用剔除异常数据后的实验值 (图 6)。

(3) 同位素组成影响因素:与常规天然气相比,煤层甲烷碳同位素组成普遍偏轻。关于偏轻机理的解释众说纷纭,主要的有 4 种:解吸-扩散 (秦勇等, 1998, 2000)、 CH_4 与 CO_2 交换作用 (戚厚发, 1985)、次生物成因 (Smith et al., 1996; 李晶莹等, 1998) 和水的溶解作用 (秦胜飞等, 2005a, 2005b)。但事实上存在甲烷碳同位素值偏重的数据,如前苏联煤层气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值最高可达 -10‰ (Rice, 1993),国内获得的最高值也达 -10‰ (陶明信, 2005)。煤层气属于自生自储型气藏,但煤层生气量远大于实际吸附量,即生成气体大都运移散失,此过程与煤样解吸过程相似,即都导致残留气体具有较重的同位素值。

5 结论

(1) 晋城地区煤样解吸气体甲烷碳同位素值随时间增加呈变重趋势。这是因为在降压解吸过程中, $^{12}\text{CH}_4$ 的扩散速度比 $^{13}\text{CH}_4$ 的大,使得 $^{12}\text{CH}_4$ 优先变成游离气。随着解吸时间的延长,煤芯吸附气中 $^{13}\text{CH}_4$ 百分含量相对增加,即所取气样的同位素值逐渐变重。

(2) 昌吉地区煤样解吸气体的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值随时间增加先轻后重。这是由于取芯操作及基质收缩变形破坏了煤体原生结构,从而对正常的同位素分馏效应产生了不利影响。在研究 $\delta^{13}\text{C}_1$ 的变化规律时应先把误差点去掉再进行分析。

(3) 晋城地区煤样气体解吸过程中 $\delta^{13}\text{C}_1$ 的变化量比昌吉地区煤样 $\delta^{13}\text{C}_1$ 的变化量要大。这是因为随演化程度的增高,煤中微孔丰度增大,分子流动时所受的限制更强,同位素分馏效果更明显。

(4) 煤层气压裂井在试采过程中,井口气样 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值变化不大。可能是因为压裂裂缝的存在破坏了煤储层原生结构,从而对煤层甲烷碳同位素的

分馏产生了一定的影响。

(5)罐装煤样解吸实验中,基质致密的煤样,其测定数据的代表性较好,解吸半量时间点所取气样能代表全部解吸气进行同位素分析。而对于基质疏松的煤样,应将误差值大的异常数据剔除,然后再进行分析。

参 考 文 献

段利江,唐书恒,刘洪林,等. 2007. 晋城地区煤层甲烷碳同位素特征及成因探讨. 煤炭学报,32(11):1142~1146.

胡国艺,刘顺生,李景明,等. 2001. 沁水盆地晋城地区煤层气成因. 石油与天然气地质, 22(4):319~321.

李晶莹,陶明信. 1998. 国际煤层气组成和成因研究. 地球科学进展,13(5): 467~473.

刘冬梅,张玉贵,唐修义. 1997. 煤层气中甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏轻的机理探讨. 焦作工学院学报, 16(2):89~94.

刘洪林,王红岩,赵国良,等. 2004. 稳定碳同位素 $\delta^{13}\text{C}_1$ 在煤层气田勘探中的应用. 西安科技大学学报,24(4):442~447.

钱凯,赵庆波,汪泽成,等. 1997. 煤层甲烷气勘探开发理论与实验测试技术. 北京:石油工业出版社.

戚厚发. 1985. 煤系天然气与煤层瓦斯甲烷碳同位素的差异及影响因素的初步探讨. 石油实验地质,7(2): 81~84.

秦胜飞,宋岩,唐修义,等. 2005a. 水动力对煤层气甲烷碳同位素的影响. 天然气工业, 25(11):30~32.

秦胜飞,宋岩,唐修义,等. 2005b. 流动的地下水对煤层含气性的破坏机理. 科学通报,50(增刊):99~104.

秦勇,唐修义,叶建平. 1998. 华北上古生界煤层甲烷稳定碳同位素组成与煤层气解吸-扩散效应. 高校地质学报,4(2):127~132.

秦勇,唐修义,叶建平,等. 2000. 中国煤层甲烷稳定碳同位素分布

与成因探讨. 中国矿业大学学报,29(2): 113~119.

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):618~622.

王彦龙,解光新,张培元. 2005. 沁水盆地煤层气同位素特征及成因类型初探. 煤田地质与勘探,33(1):32~34.

张建博,陶明信. 2000. 煤层甲烷碳同位素在煤层气勘探中的地质意义——以沁水盆地为例. 沉积学报,18(4):611~614.

Bustin R M. 2000. Variation in pore size distribution with coal rank and composition; potential for substantial resources of free gas in matrix porosity in low rank. AAPG Bulletin, 84: 1409~1425.

Cui X, Bustin R M, Dipple G. 2004. Selective transport of CO_2 , CH_4 , and N_2 in coals: insights from modeling of experimental gas adsorption data. Fuel, 83: 293~303.

Dariusz S, Arndt S, Maria M. 2006. Carbon isotopic fractionation of CH_4 and CO_2 during canister desorption of coal. Organic Geochemistry, 37: 152~164.

Harpalani S, Chen G. 1997. Influence of gas production induced volumetric strain on permeability of coal. Geotechnology of Geological Engineering, 15: 303~325.

Rice D D. 1993. Composition and origins of Coalbed gas. In: Law B E, Rice D D. eds. Hydrocarbons from Coal, AAPG.

Rodrigues C F, Lemos M J. 2002. The measurement of coal porosity with different gases. International Journal of Coal Geology, 48: 245~251.

Smith J W, Pallascr L R. 1996. Microbial origin of Australian coalbed methane. AAPG Bulletin, 80(6):891~897.

Tang Shuheng, Sun Shenglin, Hao Duohu, et al. 2004. Coalbed methane-bearing characteristics and reservoir physical properties of principal target areas in north China. Acta Geologica Sinica, 78(3):724~728.

The Impact of Coal Reservoir Physical Properties on Carbon Isotope Fractionation of Coalbed Methane

DUAN Lijiang¹⁾, TANG Shuheng¹⁾, LIU Honglin²⁾, ZHU Baocun¹⁾

1) School of Energy Resources, China University of Geosciences, Beijing, 100083;
2) Langfang Branch, Research Institute of Petroleum Exploration and Development, CNPC, Langfang, Hebei, 065007

Abstract

Carbon isotope fractionation of coalbed methane (CBM) as a kind of adsorbed gas occurs during diffusion transport of coalbed methane (CBM) in coal reservoir. In order to investigate the effect of reservoir physical properties on the isotope fractionation, a canister desorption experiment of coal was carried out with the samples of different maturity, collected from Jincheng of Shanxi and Changji of Xinjiang, and the $\delta^{13}\text{C}_1$ values of all the desorbed gas were recorded carefully. The results show that for the consolidated coal sample, the measured $\delta^{13}\text{C}_1$ values of desorbed gas increase with time, and change rate is characterized with fast in the beginning and slow at the late stage. For the unconsolidated coal sample, the measured $\delta^{13}\text{C}_1$ values of desorbed gas decrease firstly and then increase, and this is because the drilling operation and matrix shrinkage which damaged the original structure of coal during desorption influenced the normal isotope fractionation. Micropore abundance increases with increasing coal maturity, which imposes much restriction on the gas flow and results in distinct isotopic fractionation. Meanwhile, due to the effect of fracturing on the isotope fractionation, the $\delta^{13}\text{C}_1$ values of methane collected in well head change irregularly in trial exploitation.

Key words: coal reservoir; physical property; coalbed methane; carbon isotope; fractionation