我国煤层甲烷异常重碳同位素组成的发现及成因研究

应育浦 吴 俊 李任伟 李永刚 林大兴

（中国科学院地质研究所，北京 100029）

关键词 煤层甲烷、稳定碳同位素、分馏

天然气的稳定碳同位素 $\delta^{13}C_{1-n}$ 对于研究气体类型、演化规律、气/气和气源对比有着极为重要的意义[1,2]. 人们业已发现煤层气与油田气在碳同位素组成上存在着较大差异，这表现在煤层气很"干"以及 $\delta^{13}C_1$ 偏负(−40——80‰)两大特征上. 近两年我们在重庆南桐煤田龙潭煤系的煤层气体中测得异常重的 $\delta^{13}C_1$ 值，其原因和意义为天然气地质学界所关注.

一、样品和实验

重庆南桐煤田的煤层属晚二叠世龙潭煤系，它由 2—6 层煤组成. 特征. 煤种有肥煤焦煤瘦和媒煤.

南桐煤田所属各矿均为高沼矿井. 4 号煤层为强瓦斯突出层，6 号为局部或一般性突出煤层. 作者在该煤田内采得三种类型的气体样品，即煤系底部茅口灰岩裂隙气样，煤层抽放气样和煤的脱气样(一次和二次脱气样). 三种气样经气相色谱分离并制备得到各类气体同位素样品，最后在 MAT-250 质谱仪上测得 $\delta^{13}C_{1-n}$ 值 (PDB，‰). 数据精度在 ±0.1‰ 范围内.

二、煤层甲烷碳同位素异常重值的发现

煤层甲烷 $\delta^{13}C_1$ 值普遍偏负(−40——80‰)的事实早已为国内外学者所共认[3,4]，如 Teichmüller 对德国煤田和我国学者对国内诸煤田煤层甲烷的测定结果均是如此(表 1). 然而，南桐煤田的煤层甲烷(一次脱气)的 $\delta^{13}C_1$ 具异常重值(表 2). 4 和 5 号煤层的 $\delta^{13}C_1$ 值均大于−35‰，6 个样品中有 4 个 $\delta^{13}C_1$ 值在 −20——34‰ 之间，1 个样品为 −13.3‰，还有一个为+14.2‰. 各气体成分的碳同位素分布并不符合 $C_1 < C_2 < C_3 < C_4$ 的规则. 这一现象是天然气同位素研究史上罕见的.

三、煤层甲烷异常重 $\delta^{13}C_1$ 的成因分析

作者在研究中注意到南桐煤田是一个典型的煤、油、气共生的多煤层矿区，煤层具有强烈的煤与瓦斯突出性和爆炸性. 煤层本身的含油气性很高. 作者用法国 ROCK-EVAL III 型生油岩评价仪测定了煤样的含烃性，如砚石台矿 4 号煤层 (R_0 = 1.10%) 的含油量可达 20—30 mgHC/g，6 号煤层为 10—20mgHC/g. 整个煤田煤层气体压力较大，一般为 40 kg/cm² 左右；煤层气体中重烃含量高，如 4 号煤层中 C_2^+ 可达 22.91% (体积%)，6 号煤层为 15.62%.

本文 1990 年 2 月 19 日收到.

该煤田煤系的上复和下伏地层中均含有烃类物质，例如煤系上覆长兴灰岩中石油味很浓；在砚石台矿中有小规模工业性油流；该煤系下伏地层茅口灰岩中还有产自煤系的煤成气(同位素值列在表2)。因此作者认为，引起 $\delta^{13}C_1$ 值异常重的原因可能是甲烷在煤层中曾经过强烈运移并造成碳同位素分馏的结果，其成因分析如下：

表 1　国内外部分煤田煤层甲烷 $\delta^{13}C_1$ 值

采样地点		地质时代	距地表深度 m	煤层	R_0 (%)	$\delta^{13}C_1$ (‰, PDB)	气体状态	资料来源
	贵州水城大河边	P_{2l}	200	11	0.70	−46.40	一次脱气	本文
	黑龙江鸡西荣华	J		7		−57.20	同上	[4]
	辽宁抚顺老虎台	E	750	6	0.72	−55.90	同上	[4]
	安徽淮南潘二矿	P_{2s}	500	13	0.83	−66.80	同上	本文
	安徽淮南谢二矿	P_{2s}	500	11	0.82	−58.61	同上	本文
	河北唐山赵各庄矿	C_{3t}	900	12	0.87	−52.41	同上	[5]
	浙江长广一矿	P_{2l}	249	C 2	0.74	−58.09	同上	[5]
	安徽淮北袁庄	P_{2s}	205	3	0.81	−73.65	同上	[5]
	美国粉末河盆地	E		MRBG2		−58.64	井口气	[3]
	同上	E		MRBG4		−60.07	井口气	[3]
德国	古特波恩	C	<745			−48.50	解吸带气	[3]
德国	卡尔·阿历山大	C	<735			−54.80	同上	[3]
德国	胡郭	C	<850			−52.30	同上	[3]

表 2　南桐煤田煤层气体碳同位素数据

样号	采样地点	R_0(%)	一次脱气 $\delta^{13}C_{1-n}$,‰					抽放气 $\delta^{13}C_1$,‰	南桐二井茅口灰岩裂隙气
			C_1	C_2	C_3	C_4	CO_2		
G-1	鱼田堡 4 煤上分层	1.68	−13.3	−22.9	−18.5		−15.1	−38.5	$\delta^{13}C_1$ = −43.6‰
G-2	鱼田堡 4 煤下分层	1.68	−32.3	−22.1			−41.9	−39.9	
G-3	鱼田堡 6 煤上分层	1.64	14.2	−18.0			−13.7		
G-4	鱼田堡 6 煤下分层	1.64	−29.4	−18.2			2.2		
G-5	砚石台 5 煤层	1.03	−24.8	−21.7	−19.2	−14.6	3.6		
G-6	砚石台 6 煤层	1.04	−34.2	−24.7	−21.3	−21.9	−17.0		

注：$\delta^{13}C_1$ 均为 PDB 标准.

1. 高含油性及驱替效应　由于该煤田的煤具有较大的产烃性和含油性，而油又具有很大的粘滞性，它与煤中有机质存在着较强的“亲和性”故它是驱替甲碳气体并使之运移的一种动力．甲烷气体分子在通过多孔性煤介质时会产生碳同位素的解吸扩散分馏效应 (图 1a)．

2. 高重烃性及驱替效应　南桐煤层具有高重烃性的特点．然而，气体成分中的重烃成分具有类同于液态烃的功能[6]，它有很强的被吸附性 (物理吸附)．在吸附和解吸的动态过程中，重烃气体分子将在煤的孔隙中形成较大的孔隙压力，并驱替和推动着甲烷气体分子运移，最终导致碳同位素的扩散分馏或驱替分馏(图 1b)．

3. 地质构造的控制因素　在我们所测得的 $\delta^{13}C_1$ 值中有 4 个异常重值，它们来自南桐煤田鱼田堡矿．该矿处于南桐煤田内地质构造最复杂的部位，井田内存在较多的皱曲和断层，频繁的地质构造活动和岩体的破坏给煤层甲烷的运聚提供了外部条件．间隙性的运移，其结果必然造成甲烷碳同位素的分馏(图 1 c、d)．它表现在运移出来的甲烷具有偏负的 $\delta^{13}C_1$ 值，而存留于煤层中的 $\delta^{13}C_1$ 较前者偏正．从表 2 可证明上述看法是正确的：鱼田堡 4 号煤层抽放

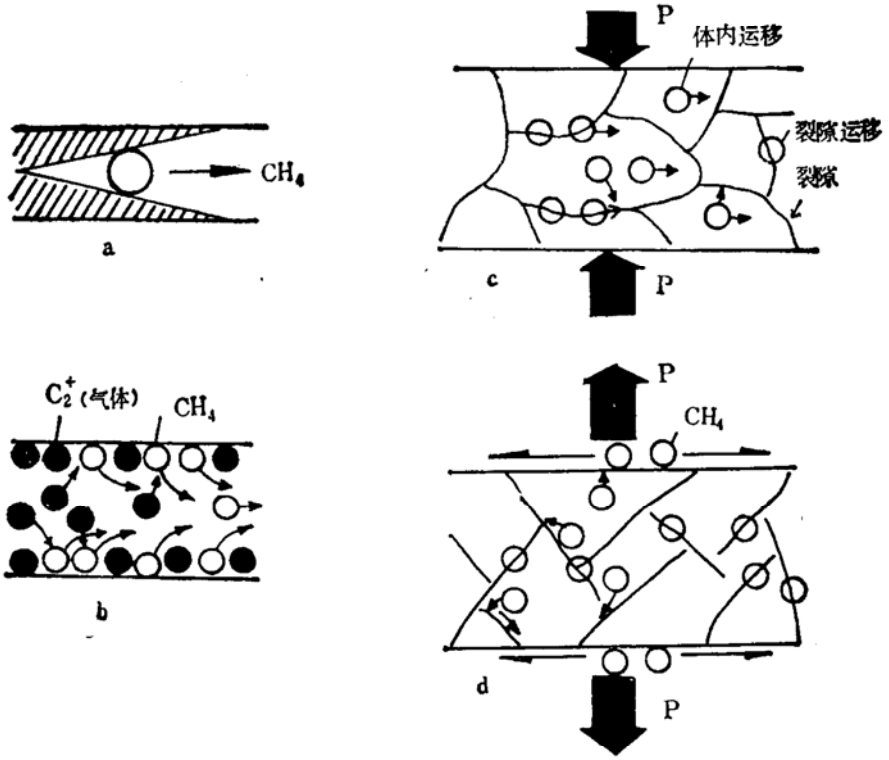


图 1　煤层甲烷的运移分馏方式

a. 液态烃与驱替效应；　b. 重烃与驱替效应；　c. 在以压为主的地质作用下煤层气体的运移；
d. 在以拉张为主的地质作用下煤层气体的运移

气(多是煤层中的游离气)的 $\delta^{13}C_1$ 为 −38.5‰，而该层一次脱气的 $\delta^{13}C_1$ 为 −13.3——32.3‰，两者相差 6.2—25.2‰. 另一个例子是南桐二井茅口灰岩中裂隙气的 $\delta^{13}C_1$ 为 −43.6‰，而煤层抽放气的 $\delta^{13}C_1$ 则为 −38.5 至 −39.9‰. 由此可见，地质构造破坏强烈的区域，其煤层甲烷的碳同位素分馏也强烈.

4. 煤化作用因素　一般认为同位素的组成还与有机质的热演化程度和类型有关. 南桐煤田4,6两煤层具有较高的生烃能力. 在煤化作用中，气态烃的 $^{12}C—^{12}C$、$^{12}C—^{13}C$、$^{13}C—^{13}C$ 键的断开有一定的次序，所以形成的气态烃具有不同的组合. 通常低变质程度煤中的 $\delta^{13}C_1$ 值偏低，反之偏重. 如砚石 4 号煤层 ($R_0 = 1.08\%$) 一次脱气的 $\delta^{13}C_1$ 为−34.2‰，而鱼田堡 4 号煤 ($R_0 = 1.68\%$) 的则为 −13.3——32.3‰.

从以上研究使我们认识到：(1)在一定范围内，煤层甲烷 $\delta^{13}C_1$ 偏高，则煤层的含烃性可能越好，这对认识煤成烃的理论是有帮助的；(2) $\delta^{13}C_1$ 异常可以说明煤层气体的运动性较强，并在一定的条件下易于发生煤与瓦斯突出；(3)煤层气体易于运移的信息又说明了煤层相对易于瓦斯抽放.

参　考　文　献

[1] Stahl. W. J., *Chemical Geology*, **20**(1977), 2:121—149.
[2] Rigby, D. and Smith, J. W., *APEA Journal*, **21**(1981), 1:222—229.
[3] 史训知，天然气工业，**5**(1985)，2: 1—9.
[4] 戴金星，中国科学，B 辑，1986，12: 1317—1326.
[5] 唐修义等，中国科学院兰州地质所生物气体地球化学开放实验室研究年报，甘肃科学技术出版社，1987，240—252.
[6] 于良臣等，煤炭学报，1981，4: 1—8.