

生物气 CO₂ 还原途径中碳同位素分馏作用研究及应用

李 谨^{1,2}, 胡国艺^{1,2}, 张 英^{1,2}, 杨贵芳³, 崔会英^{1,2}, 曹宏明³, 胡须龙³

1. 中国石油勘探开发研究院 廊坊分院, 河北 廊坊 065007
2. 中国石油天然气成藏与开发重点实验室, 河北 廊坊 065007
3. 长江大学 地球化学系, 湖北 荆州 434023

Li Jin^{1,2}, Hu Guoyi^{1,2}, Zhang Ying^{1,2}, Yang Guifang³, Cui Huiying^{1,2}, Cao Hongming³,
Hu Xulong³

1. Langfang Branch, Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Langfang 065007, China
2. Key Laboratory of Natural Gas Formation and Development, PetroChina, Langfang 065007, China
3. Geochemistry Department of Yangtze University, Jingzhou 434023, China

Li Jin, Hu Guoyi, Zhang Ying, et al. Study and application of carbon isotope fractionation during the reduction process from CO₂ to CH₄. *Earth Science Frontiers*, 2008, 15(5): 357-363

Abstract: The CO₂ reduced to CH₄ pathway is important to biogas generation in the geological history. The Quaternary biogenic gas fields in Qaidam Basin of China belongs to the CO₂/H₂ reduction biogenic gas. According to the theory of H₂/CO₂ reduction, we have carried out the biosimulation experiments with different occurrences and different initial carbon isotope values of carbon sources. The experimental results indicated that there is a positive correlation between the $\delta^{13}\text{C}_{\text{methane}}$ values and the $\delta^{13}\text{C}$ values of the substrate in products, and that, in response to the existence of excessive substrate, the occurrence of substrate has its effect on the $\delta^{13}\text{C}_{\text{methane}}$ values. The $\delta^{13}\text{C}_{\text{methane}}$ values from free CO₂ reduced to CH₄ is relatively lower than that coming from HCO₃⁻ and CO₃²⁻ ions. By applying to the Quaternary biogenic gas filed in the east of Qaidam Basin, the source and occurrences of the main substrate CO₂ are discussed, and these have import reference value for evaluating the biogas resources and searching for favorable exploration ares.

Key words: biogenic gas; CO₂/H₂ reduction; carbon isotope fractionation; Qaidam Basin; biogas resources

摘 要:地质历史中,CO₂/H₂还原产甲烷作用对生物气的形成具有十分重要的意义。中国柴达木盆地第四系生物气主要为CO₂/H₂还原型生物气。笔者以CO₂/H₂还原生气理论为指导,进行不同初始碳同位素值和不同赋存状态碳源的生物模拟实验,研究CO₂/H₂还原产气过程中发生的碳同位素分馏作用。实验结果表明,产物中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值与底物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值呈很好的正相关关系;在反应母质过量的情况下,碳源的赋存状态可以影响产物甲烷的碳同位素组成。以游离形式CO₂还原产生的甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 值,相对于以HCO₃⁻、CO₃²⁻离子形式产生的甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 值轻。通过柴达木盆地东部第四系生物气田实例分析,探讨了该区生物气的主要底物CO₂的来源及赋存状态,对评价盆地生物气资源和有利勘探区预测有重要的参考价值。

收稿日期:2008-01-30;修回日期:2008-05-22

基金项目:国家重点基础研究发展计划“973”项目(2007CB209503);中国石油基金项目(07-01C-01-07)

作者简介:李 谨(1982—),男,硕士研究生,助理工程师,地球化学专业,主要从事天然气地球化学研究。E-mail: jimeslijin@163.com

关键词:生物气;CO₂/H₂还原;碳同位素分馏;柴达木盆地;生物气资源

中图分类号:P593;P597 文献标识码:A 文章编号:1005-2321(2008)05-0357-07

生物气在世界各地都有发现,其资源占全球天然气资源的20%,经济意义相当明显^[1-5]。随着大部分常规油气资源的减少,生物气资源的勘探开发成为一个潜在的领域^[6]。自然界生物气的形成途径主要有两种,即CO₂/H₂还原和乙酸发酵。我国柴达木盆地第四系生物气主要为CO₂/H₂还原型生物气^[7],在地质历史中,CO₂/H₂还原产甲烷作用对生物气的形成具有十分重要的意义。

国内外对生物气中碳同位素的研究较早,获得的认识也很丰富。例如:Whiticar等曾对生物气生成过程中的碳、氢同位素进行了研究,提出用甲烷碳和氢同位素比值的关系曲线来判识热成因甲烷和细菌成因甲烷^[3];Balabane等通过生物模拟实验研究发现,生物甲烷的碳同位素比值很轻,一般小于-55‰,而热成因甲烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值则分布在-50‰~-30‰,由此可将二者区分开来^[8];钱贻伯等研究了高盐沉积物生物气形成过程中甲烷碳同位素的变化规律,随着产甲烷菌产气时间的增长和温度的升高,生成的CH₄逐渐富集¹²C,明显不同于有机质热降解成气的特征^[9];Whiticar等研究了生物甲烷在生成和氧化消耗过程中碳、氢同位素的变化规律^[10]。Amnat C等为了更好地了解稻田中甲烷同位素生物地球化学特征,利用从加利福尼亚州稻田土壤和水稻植物中富集出的产甲烷菌研究了CO₂/H₂还原生成甲烷过程中的碳、氢同位素的分馏作用。在开放体系中,碳同位素分馏因子随培养时间增长而增大,在封闭体系中,氢同位素随培养时间增长而逐渐变重^[11]。然而,目前国内外还未发现有关CO₂/H₂还原产气过程中母质碳同位素、碳源的赋存状态对产物甲烷碳同位素分馏影响的研究。

笔者以CO₂/H₂还原生气理论为指导,针对不同初始碳同位素值和不同赋存状态的碳源,设计生物模拟实验,研究CO₂/H₂还原产气过程中母质碳同位素、碳源的赋存状态对产物甲烷碳同位素分馏的影响。通过对柴达木盆地东部第四系生物气田的实例分析,探讨了该区生物气的主要底物CO₂的来源及赋存状态,对评价盆地生物气资源和有利勘探区预测有重要的参考价值。

1 样品与实验

为了研究在CO₂/H₂还原产气过程中,母质碳同位素、碳源的赋存状态对产物甲烷碳同位素分馏的影响,笔者分别选用三个不同初始碳同位素、不同赋存状态的样品作为碳源进行生物模拟实验,详见表1。

(1)菌种的选择:模拟产甲烷的途径主要为CO₂/H₂还原形式,而CO₂/H₂还原生成甲烷的菌多为产甲烷菌属,要获得这一特定的细菌,首先需要对菌种进行驯化、筛选、富集。具体步骤为:以柴达木盆地生物气源岩中富集出的菌种作为初始菌种,采取选择性富集的方法,在富集培养基中加入抗生素(青霉素)^[12-15] 2~3 g/L,抑制纤维素水解菌和发酵菌的生长繁殖,从而富集产甲烷菌属细菌。

表1 模拟实验样品信息

样品	样品类型	初始 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ / ‰	备注
碳源 I	固态	-15.8	分析纯 CaCO ₃ 粉末,代表地质体中的碳酸盐岩溶解产生的 HCO ₃ ⁻ / CO ₃ ²⁻ 离子
碳源 II	气态	-15.8	分析纯 CaCO ₃ +HCl 产气,初始碳同位素较轻,代表地质体中有机质细菌降解或成岩过程中产生的 CO ₂
碳源 III	气态	-34.3	商业钢瓶气,碳同位素较轻,代表地质体中有机质细菌降解产生的 CO ₂

(2)实验条件:产甲烷菌在35~45℃条件下产气率最高。本次实验设置37℃和45℃两个温度点,选用DHP-9162型电热恒温培养箱,恒温培养60d;培养液盐度相当于溶液中NaCl质量分数为1%;实验采用标定体积120mL的血清瓶,在实验培养过程中,血清瓶倒置放于培养箱中,避免产生的气体从瓶口泄漏。厌氧操作借用Gamma型厌氧手套箱,在充N₂环境中(标准大气压)进行。

每组样品设置两个平行样。气态模拟样品中加入约15mL体积的CO₂,而固态模拟样品中则加入5g分析纯CaCO₃粉末。为了提高模拟实验反应的速度,样品在接种后都注射了40mL的纯H₂。为了保证实验结果的准确性,培养液中不添加营养物质。

(3) 样品产物检测: 在生物模拟实验达到设定的时间(60 d)后, 检测模拟产物组分以及碳同位素。采用 HP6890 气相色谱仪进行气体产物组分分析。载气: He: 8.3 mL/min; 分流比: 2.5:1; 色谱柱: 30 m × 0.53 mm × 40 μm PLOT Q, 30 m × 0.53 mm × 25 μm PLOT 5A MS; 进样器温度: 150 °C; 检测器: TCD 热导检测器; 柱温: 30 °C。产物碳同位素的检测采用 HP5890II 气相色谱仪, HP-PLOT Q 柱, 30 m × 0.32 mm × 20 μm; 进样器温度: 150 °C, 初始温度 30 °C, 恒温 5 min, 以 8 °C/min 升至 80 °C, 以 5 °C/min 升至 170 °C, 以 6 °C/min 升至 270 °C。同位素质谱仪: Delta S GC/C/IRMS, 氧化炉温度 950 °C。

2 结果与讨论

碳源 I 为分析纯碳酸钙粉末, 初始 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值为 -15.8% , 代表地质体中碳酸盐岩溶解所提供的 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 离子, 模拟以 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 离子为底物的 CO_2 还原产甲烷过程; 碳源 II 与碳源 I 都取自分析纯碳酸钙, 不同的是碳源 II 为分析纯碳酸钙加盐酸后释放出的 CO_2 气体, 模拟游离的 CO_2 被产甲烷菌代谢产生甲烷的反应; 碳源 III 的初始 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值为 -34.3% , 代表地质体中典型的有机质来源, 并以游离形式存在的 CO_2 。在培养结束后, 对产物组分、碳同位素进行检测, 分析结果见表 2。

表 2 模拟样品产物检测结果

Table 2 Detection of simulation examples

样品	初始 $\delta^{13}\text{C}$ 值/ $\%$	模拟温度/ $^{\circ}\text{C}$	产物组分相对含量/ $\%$		产物 $\delta^{13}\text{C}$ 值/ $\%$	
			CH_4	CO_2	CH_4	CO_2
碳源 I (固态)	-15.8	37	ND	ND	ND	ND
			ND	ND	ND	ND
		45	痕量	0.38	-31.6	-7.9
碳源 II (气态)	-15.8	37	痕量	0.13	-29.3	ND
			13.51	55.43	-40.6	-11.9
		45	ND	76.37	ND	-15.9
		ND	64.98	ND	-15.3	
碳源 III (气态)	-34.3	37	ND	54.57	ND	NA
			12.63	34.20	-57.5	-25.1
		45	12.45	32.97	-56.6	-26.9
		ND	52.65	ND	-33.5	
			ND	44.33	ND	NA

注: ND 表示未检出, NA 表示未检测。

2.1 模拟实验中发生碳同位素分馏作用

从表 2 可以看出, 碳源 I (碳酸钙粉末) 在 37 °C 条件下, 未能检测到任何气态产物; 在 45 °C 条件下,

产生了微量的 CH_4 和 CO_2 。产物中 CH_4 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相对其他模拟样品来讲最重, 重达 -29.3% ~ -31.6% , 产物中 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -7.9% , 碳同位素发生分馏, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值相对母质碳同位素变轻, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值则变重。 $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{母质-CH}_4}$ 为 13.5% ~ 15.8% , $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{-母质}}$ 为 7.9% (图 1)。

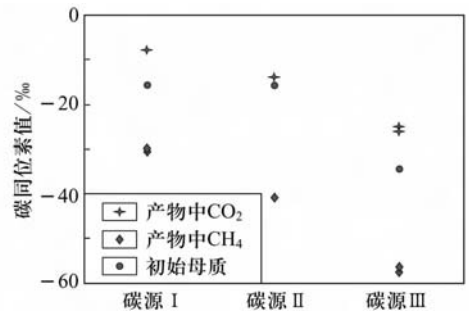


图 1 不同样品模拟产物中碳同位素分馏图

Fig. 1 The carbon isotopic fractionation of different samples

碳源 II 以游离形式的 CO_2 参加反应, 在 37 °C 条件下, 产物甲烷 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值较前者以碳酸钙粉末形式反应产生的甲烷轻, 为 -40.6% , 对应产物中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 为 -11.9% 。碳同位素发生分馏, $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{母质-CH}_4}$ 为 24.8% , $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{-母质}}$ 为 3.9% (图 1)。其平行样没有甲烷产生, 检测组分 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值为 -15.9% , 基本等于初始碳同位素值 -15.8% , 底物 CO_2 未发生碳同位素分馏, 说明产甲烷作用没有发生; 45 °C 条件下, 组分分析没有检测到甲烷的产生, 产物中 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值为 -15.3% , 与初始碳同位素值 -15.8% 近似, 同样表明产甲烷作用没有发生。

碳源 III 以游离形式 CO_2 参加反应, 在 37 °C 条件下, 产物检测发现生成甲烷的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值在 -57.5% ~ -56.6% , 对应产物中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 在 -26.9% ~ -25.1% , 碳同位素发生分馏, $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{母质-CH}_4}$ 为 22.3% ~ 23.2% , $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{-母质}}$ 为 7.4% ~ 9.2% (图 1); 45 °C 条件下, 组分分析没有检测到甲烷的产生, 产物中 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值为 -33.5% , 相对于初始碳同位素值 -34.3% 来讲, 产物中 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值基本没有变化, 产甲烷作用没有发生。

2.2 产物中甲烷碳同位素与母质碳同位素关系

模拟实验表明, 生物模拟产物中甲烷碳同位素值与母质本身的碳同位素值表现出很好的继承关系(图 2)。例如: 以气态 CO_2 参加反应的碳源 III, 底物碳同位素为 -34.3% , 相对最轻。37 °C 条件下产物

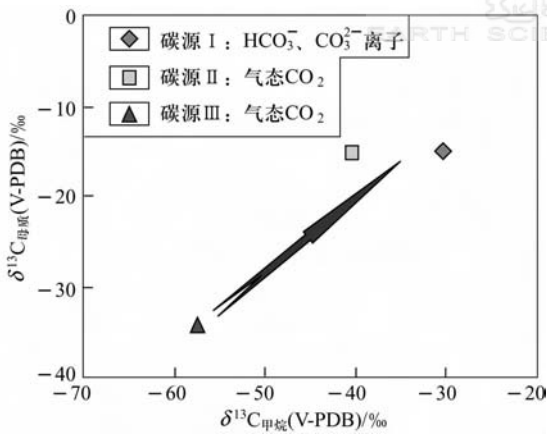


图2 模拟实验底物碳同位素与生成甲烷的碳同位素值关系图

Fig. 2 The carbon isotope relationship between produced methane and parent material

中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值在 -57.5% ~ -56.6% , 也是最轻的; 以游离形式 CO_2 参加反应的碳源 II, 初始 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 为 -15.8% , 重于碳源 III 的 -34.3% 。在 $37\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下产物 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值为 -40.6% , 同样比碳源 III 产物的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值重。

从以上现象可以看出, 生物气在生成过程中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 值的变化范围很宽, 在 -55% ~ -30% 。尽管生物气在生成、聚集的过程中, 存在很多影响甲烷的碳同位素值变化的因素, 但产物的甲烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与底物中 $\delta^{13}\text{C}$ 值之间存在正相关关系。生气母质不同, 母质碳同位素存在差异, 生成甲烷的碳同位素也不尽相同。两者之间的这种继承关系表明今后在判识和鉴别不同地区的生物气时, 需要结合研究区地质情况, 考虑到该区产气母质的同位素, 建立适合该区生物气鉴定的指标。

2.3 碳源的赋存状态会影响产物甲烷的碳同位素组成

值得注意的是, 在 CO_2 还原生成甲烷的过程中, 产甲烷菌直接代谢碳源的赋存状态也会影响产物甲烷的碳同位素组成。以上三组模拟实验中, 以游离形式 CO_2 参加反应的碳源 II 和碳源 III 在 $37\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 产物中 CH_4 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相对母质碳同位素分别变轻 24.8% 、 22.3% ~ 23.2% ; 碳源 I 以 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 离子形式参加反应, $45\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下产物中 CH_4 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相对母质碳同位素变轻 13.5% ~ 15.8% , 同位素分馏作用明显小于前两者(表 2、图 1)。

分析认为, CO_2/H_2 还原生成甲烷的过程中, 在反应母质过量的情况下, 母质碳的赋存状态可以影

响产物甲烷的碳同位素组成。以 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 离子形式参加反应生成甲烷过程中所发生的碳同位素分馏作用相对小于游离的 CO_2 。这一认识可以用来研究 CO_2/H_2 还原型生物气的碳源类型, 探讨不同赋存形式的碳源对生物气的贡献。

3 实例分析

3.1 柴达木盆地东部第四系天然气成因类型及产气途径

甲烷碳同位素组成 ($\delta^{13}\text{C}_1$) 和重烃气组分含量 (C_{2+3}) 是目前国内外学者普遍采用的鉴别生物气的主要地球化学指标。众多的科学家针对天然气的成因分类提出了分类指标或分类图版, 生物气的甲烷碳同位素值指标范围一般定在 -70% ~ -55% [16-19], C_1/C_{2+} 比值大多大于 100 [20]。

柴达木盆地是世界著名第四系大型气田所在地之一。天然气中甲烷含量超过 98% , C_2 以上的重烃含量不足 0.4% , 不含 C_4 以上的重烃, C_1/C_{2+} 比值在 $307\sim 1\ 415$, 含一定量的 N_2 、 CO_2 等非烃组分, 几乎不含或很少含 H_2S 。天然气中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 分布于 -61.8% ~ -69.9% 范围内。根据以上判识指标, 该区天然气属于典型的生物气。

在 Whiticar [10] 提出的甲烷的碳、氢同位素值鉴别不同类型生物气的图版上(图 3), 柴达木盆地东部第四系生物气 $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ 大多处于 -220.0% ~ -240.0% 的范围, 落入 CO_2/H_2 还原型生物气区, 只有两口井天然气的 $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ 值在 -277% ~ -270% , 落入细菌乙酸发酵与 CO_2/H_2 还原型生物气的过渡区范围内。

“七五”和“八五”期间, 对柴达木盆地东部地区第四系地质沉积物的细菌调查结果表明, 该区第四系生物气源岩中与生物化学产气作用相关的菌种(纤维分解菌、发酵菌和产甲烷菌等)广泛分布在浅表至 $1\ 705\text{ m}$ 深度范围内 [21]。而且, 柴达木盆地东部第四系生物气源岩中产甲烷菌主要为杆菌, 其生长基质为 H_2/CO_2 , 印证了该区生物气主要为 CO_2/H_2 还原成因的观点。

帅燕华等 [22] (2006) 系统分析了涩北一号气田新

① 中石油勘探开发研究院实验研究中心, 中石油勘探开发研究院廊坊分院天然气地质所. 生物气形成机理、气源灶与成藏分析——以柴达木盆地三湖地区为例. 研究成果报告, 2006.

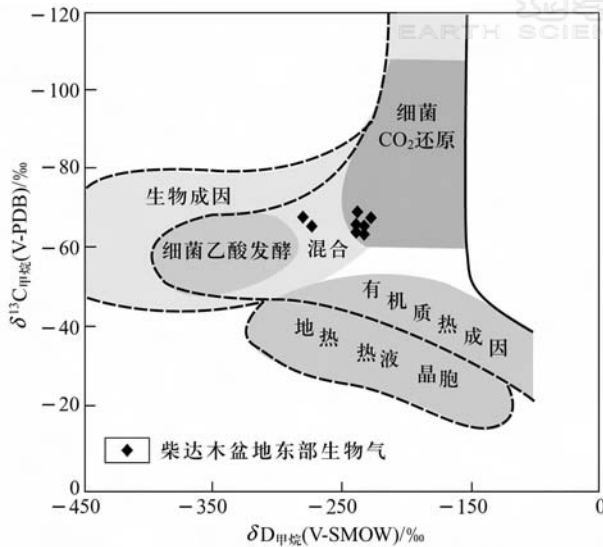


图3 柴达木盆地东部生物气在生物气鉴别图版上的分布

Fig. 3 The isotope distribution of the biogenic gas in Qaidam Basin

涩 3-4 井 50~1 700 m 井段的泥浆-岩屑混合罐装样中脱吸附气体的甲烷碳、氢同位素, 认为新涩 3-4 井甲烷碳、氢同位素从上到下段式分布。160 m 以浅所检测的样品表现为 CO_2/H_2 还原成因类型; 160~340 m, 属于乙酸发酵成因; 400~1 650 m 所检测的样品表现为 CO_2/H_2 还原成因类型。

综上所述, 柴达木盆地东部 400 m 以浅的地层中的生物气可能以乙酸发酵成因为主, 但仍然存在一些 CO_2/H_2 还原型生物气, 而 400~1 700 m 层段生物气基本上都为 CO_2/H_2 还原成因。

3.2 柴达木盆地第四系生物气主要底物 CO_2 来源及赋存状态探讨

对柴达木盆地东部第四系天然气成因类型及产气途径研究表明, 该区第四系天然气属于典型的生物气, 并且以 CO_2/H_2 还原型生物气为主, 可见在地质历史中, CO_2/H_2 还原产甲烷作用较乙酸发酵产甲烷过程更为重要。因此, 通过本次模拟实验获得的认识探讨该区生物气的主要底物 CO_2 来源及赋存状态。

柴达木盆地第四系生物气源岩中可供产甲烷菌二氧化碳还原产生甲烷的底物 CO_2 主要有两种来源, 第一种为有机质来源的 CO_2 。柴达木盆地第四系气源岩为湖相沉积, H/C 原子比大多分布在 0.49~1.09, O/C 原子比集中在 0.16~0.35, 有机质类型以 III 型为主, 有机质主要为陆源生物为主的腐植

型和含腐泥腐植型, 含有少量的腐泥型和混合型^[22], 生物气气源岩 R_o 值在 0.2%~0.7%^①, 处于未成熟—低成熟阶段。这些有机质除了在浅埋藏过程中, 受细菌降解作用能够产生 CO_2 外, 在盆地的沉降和连续沉积的过程中, 随着温度和压力逐渐增大, 年轻的干酪根在熟化过程中也能够生成 CO_2 。第二种为地层水中由碳酸盐岩溶解所提供的 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 离子。柴达木盆地东部第四系泥岩中碳酸盐岩含量平均都在 10% 以上, 部分地区碳酸盐岩含量甚至可以达到 20% 以上, 结合区域地层水呈弱酸性的特点 (pH 为 6), 地层水与沉积物中碳酸盐岩之间存在着一个弱的平衡, 此过程中可以提供可被产甲烷菌利用的 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 离子^[23]。

柴达木盆地东部第四系泥岩中所含的碳酸盐岩的碳同位素分布在 $-8.7\text{‰} \sim 5.9\text{‰}$ ^②。在模拟实验中, 以 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 离子参加反应生成甲烷过程中产物甲烷与母质之间发生的碳同位素分馏相对较小, 在 $-15.8\text{‰} \sim -13.5\text{‰}$ 。而且, 产物甲烷碳同位素与母质碳同位素之间存在继承性, 因此以 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 离子反应生成的生物甲烷的碳同位素仍将很重。事实上, 柴达木盆地东部第四系生物气的甲烷碳同位素值分布在 $-69.9\text{‰} \sim -61.8\text{‰}$ 范围内, 平均 -65.8‰ , 碳同位素值很轻, 可见地层水中碳酸根离子作为该区生物气主要底物来源的可能性不大。

有机来源的 CO_2 更可能成为该区生物气的主要底物。一方面, 该区气源岩中干酪根的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布于 $-27.35\text{‰} \sim -19.52\text{‰}$ ^[22], 有机质在降解产生 CO_2 的过程中会发生碳同位素分馏, 产物 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值将相对母质 (干酪根) 变轻。而且, 在 CO_2/H_2 还原生成甲烷的过程, 将再次发生碳同位素分馏, 生成甲烷的碳同位素相比 CO_2 更轻。结合模拟实验认识, 游离 CO_2 形式参加反应生成甲烷过程中发生的碳同位素分馏相对于碳酸根离子的大, 在 $-24.8\text{‰} \sim -22.3\text{‰}$, 由此产生的甲烷的碳同位素与该区生物气更为接近。

综合分析认为本区产甲烷菌 CO_2/H_2 还原作用

① 中石油勘探开发研究院廊坊分院, 中国石油青海油田分公司. 柴达木盆地天然气资源评价. 研究成果报告, 2001.

② 青海石油局石油勘探开发研究院, 北京大学地质系石油天然气中心, 中石油勘探开发研究院. 柴达木盆地东部地区第四系生物成因天然气及其烃源岩的地球化学和生气评价. 研究成果报告, 1993.

的底物主要为有机质降解产生的、以游离形式存在的 CO_2 , 而本区地层水中由碳酸盐岩溶解所提供的 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 离子, 虽然在一定程度上也可能为本区生物气的贡献者, 但其贡献小。

4 结论

(1) 产物中甲烷碳同位素与母质碳同位素呈正相关关系。因此, 今后在判识和鉴别不同地区的生物气时, 需结合研究区地质情况, 有差别地建立适合该区生物气判识的指标。

(2) 在反应母质过量的情况下, 母质碳源的赋存状态会影响产物中甲烷的碳同位素组成, 以 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 离子形式参加反应生成甲烷过程中所发生的碳同位素分馏作用相对小于游离的 CO_2 , 有助于探讨不同赋存形式的碳源对 CO_2 还原型生物气的贡献。

(3) 对柴达木盆地生物气主要底物 CO_2 来源及赋存状态的研究结果表明, 本区生物气主要底物为有机来源的游离 CO_2 , 碳酸根离子对该区生物气资源贡献小。

References:

[1] Rice D D, Claypool G E. Generation, accumulation, and resource potential of biogenic gas[J]. AAPG Bulletin, 1981, 65: 5-25.

[2] Schoell M. Genetic-characterization of natural gases[J]. AAPG Bulletin, 1983, 67: 2225-2238.

[3] Whiticar M J, Faber E, Schoell M. Biogenic methane formation in marine and fresh-water environments- CO_2 reduction vs acetate fermentation isotope evidence[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1986, 50: 693-709.

[4] Okyar M, Ediger V. Seismic evidence of shallow gas in the sediment on the shelf off Trabzon, southeastern Black Sea [J]. Continental Shelf Research, 1999, 19(5): 575-587.

[5] Rice D D. Controls, habitat and resource potential of ancient bacterial gas[M]// Vially R. Bacterial gas. Paris: Technip, 1992: 91-118.

[6] Qi H F, Dai J X. A brief talk of the microbiogenic gas in China[J]. Natural Gas Industry, 1982, 2(2): 35-41(in Chinese).

[7] Zhang X B, Xu Z Y, Duan Y, et al. Metabolic pathway of the Quaternary biogenetic gases and their migration and accumulation in the Qaidam basin[J]. Geological Review, 2003, 49(2): 168-174(in Chinese).

[8] Balabane M, Galimov E, Hermann M, et al. Hydrogen and carbon isotope fractionation during experimental production of bacterial methane[J]. Organic Geochemistry, 1987, 11(22): 115-119.

[9] Qian Y B, Lian L W, Chen W Z, et al. The alteration of methane carbon isotope in biogas generation process[J]. Acta Petrolei Sinica, 1998, 19(1): 29-33(in Chinese).

[10] Whiticar M J. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane[J]. Chemical Geology, 1999, 161: 291-314.

[11] Amnat C, Kuk-Jeong C, David L, et al. A comparison of isotope fractionation of carbon and hydrogen from paddy field rice roots and soil bacterial enrichments during CO_2/H_2 methanogenesis[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66(6): 983-995.

[12] Zhao Y Z, Zhang H, David R, et al. Isolation and characterization of an ast-growing, thermophilic methanobacterium species[J]. Applied and Environment Microbiology, 1986, 52(5): 1227-1229.

[13] Brauer S, Yavitt J, Zinder S, et al. Methanogenesis in mclean bog, an acidic peat bog in upstate New York: stimulation by H_2/CO_2 in the presence of Rifampicin, or by low concentrations of acetate[J]. Geomicrobiology Journal, 2004, 21(7): 433-443.

[14] Ollivier B M, Mah R A, Garcia J L, et al. Isolation and characterization of methanogenium aggregans sp. Nol[J]. International Journal of Systematic Bacteriology, 1985, 32(2): 127-130.

[15] Harris J E, Pinn P A. Isolation and characterization of a novel thermophilic, freshwater methanogen[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1984, 48(6): 1123-1128.

[16] Hunt J M. Petroleum geochemistry and geology[M]. New York: Freeman, 1979: 261-273.

[17] Zhang Y G, Chen H J. Concepts on the generation and accumulation of biogenic gas[J]. Oil and Gas Geology, 1983, 4(2): 160-170(in Chinese).

[18] Dai J X. Discussion on mixed gas pools of different origin and their controlling factors[J]. Petroleum Geology & Experiment, 1986, 8(4): 335-343(in Chinese).

[19] Xu Y C, Shen P, Liu W H, et al. A new genetic type natural gas: bio-thermocatalytic transitional zone gases[J]. Science in China: Series B, 1990(9): 975-980(in Chinese).

[20] Milkov A V. Molecular and stable isotope compositions of natural gas hydrates; a revised global dataset and basic interpretations in the context of geological settings[J]. Organic Geochemistry, 2005, 36: 681-702.

[21] Deng Y, Zhang H, Qian Y B, et al. The composition and distribution of some kinds of anaerobic microorganisms in the Quaternary deposits of east in Qaidam basin[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1996, 14(Suppl): 220-226(in Chinese).

[22] Zhou Z H, Zhou R N, Guan Z Q. Geochemical properties of

- source materials and biogas prospects of the Quaternary gas in east of Qaidam basin[J]. Petroleum Exploration and Development, 1994, 21(2): 30-36(in Chinese).
- [23] Zhang S C, Zhao W Z, Li X Q, et al. Advances in biogenic gas studies and play strategies[J]. Petroleum Exploration & Development, 2005, 32(4): 90-96(in Chinese).
- [6] 戚厚发,戴金星. 浅谈我国生物成因的天然气[J]. 天然气工业, 1982, 2(2): 35-41.
- [7] 张晓宝,徐自远,段毅,等. 柴达木盆地三湖地区第四系生物气的形成途径与运聚方式[J]. 地质论评, 2003, 49(2): 168-174.
- [9] 钱贻伯,连莉文,陈文正,等. 生物气形成过程中 CH_4 碳同位素变化规律的研究[J]. 石油学报, 1998, 19(1): 29-33.
- [17] 张义纲,陈焕疆. 论生物气的生成和聚集[J]. 石油与天然气地质, 1983, 4(2): 160-170.
- [18] 戴金星. 试论不同成因混合气藏及其控制因素[J]. 石油实验地质, 1986, 8(4): 335-343.
- [19] 徐永昌,沈平,刘文汇,等. 一种新的天然气成因类型——生物-热催化过渡带气[J]. 中国科学: B辑, 1990(9): 975-980.
- [21] 邓宇,张辉,钱贻伯,等. 柴达木盆地东部第四系某钻孔沉积物中厌氧细菌的组成与分布[J]. 沉积学报, 1996, 14(增刊): 220-226.
- [22] 周翥虹,周瑞年,管志强. 柴达木盆地东部第四系气源岩地化特征与生物气前景[J]. 石油勘探与开发, 1994, 21(2): 30-36.
- [23] 张水昌,赵文智,李先奇,等. 生物气研究新进展与勘探策略[J]. 石油勘探与开发, 2005, 32(4): 90-96.

参考文献:

《地学前缘》对作者撰写稿件的几点要求

一、对文字部分的要求

- (1)文中使用顺序编码制(不是著者年制),要按文献先后出现的顺序引入文中,标在右上角。
 - (2)摘要不得空泛,要写出文中的主要内容。
 - (3)中文参考文献要译成英文,中英文参考文献要分列。
 - (4)交稿时文章通栏排,经编辑加工后才变为双栏排,以免打字员误排段落。
- 以上要求可参考我刊 2007 年出版的《地学前缘》。

二、对图件的要求

作者可提供直接排版的成图(见下面 6 条要求),也可请编辑部绘图员清绘。

- (1)图中字体字号:汉字用华文中宋或宋体(一般为 7.8 磅或 6 号),西文及数字用 Times New Roman 体(7.8 磅或 6 号);图中字体江河湖海左斜,山脉右斜;变量符号用斜体,单位用正体。
- (2)图件大小:双栏排图不宽于 8 cm;通栏排图不宽于 16.5 cm,整版图请控制在 16.5 cm×22.5 cm 内;务必先定图件大小,然后再敲字。
- (3)分辨率:线条图和灰度图分辨率存为 400 dpi,彩图分辨率最低为 300 dpi。
- (4)彩图:彩图颜色格式选择 CMYK 四色图颜色(彩图千万不要选择 RGB 三色图颜色格式)。
- (5)软件要求:图件建议使用 CorelDRAW(存为 *.cdr 格式)或 Illustrator(存为 *.eps 格式)软件制图,但不允许把 *.jpg 和 *.tif 格式的图件直接插入上述两个软件中。如用其他软件绘图,请转成 *.tif 文件格式。
- (6)图件需提交打印件两份,每图必须提供单独的图文件,但纸样必须和电子文档是同样内容的图件,图中使用线段比例尺,图中内容要与图注和正文叙述相符。

区域构造热事件对高煤阶煤层气富集的控制

王红岩^{1,2}, 万天丰³, 李景明², 赵群²

1. 北京大学 工学院, 北京 100871
2. 中国石油勘探开发研究院 廊坊分院, 河北 廊坊 065007
3. 中国地质大学(北京) 地球科学与资源学院, 北京 100083

Wang Hongyan^{1,2}, Wan Tianfeng³, Li Jingming², Zhao Qun²

1. College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China
2. Langfang Branch, Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Langfang 065007, China
3. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China

Wang Hongyan, Wan Tianfeng, Li Jingming, et al. The control of tectonic thermal events on the concentration of high coal-rank coalbed methane. *Earth Science Frontiers*, 2008, 15(5):364-369

Abstract: China high coal-rank coalbed methane basins have undergone multiphase of tectonic activity, which makes the high coal-rank coalbed methane reservoirs of peculiar complexity. By the research on the high coal-rank coalbed methane reservoir of the Qinshui basin including the study of the coalbed thermal evolution level, the temperature and pressure of inclusion in calcite or quartz reef in coal-bearing strata, the palaeogeothermal analysis of the fission track of apatite and zircon, the anogenic isotopic age, and the geothermal flux caused by magmatic activity, we have proved the existence of the tectonic thermal event. It is found from the experimental analysis of coal thermal decomposition that the high temperature and high pressure of the reservoir environment caused by the tectonic thermal event accelerates the hydrocarbon production in the coalbed, and raises the coal adsorptive capability, which make the gas content in the Qinshui basin 5-13 m³/t higher than that in the Black Warrior basin. Moreover, the change in temperature caused by the igneous intrusion is one of the reasons for the undersaturation of the gas content in the Qinshui basin, and the high temperature and high pressure of the reservoir environment improve the coal permeability.

Key words: the tectonic thermal event; high coal-rank; coalbed methane; permeability; gas content.

摘要:中国高煤阶含煤盆地经历了多期构造活动影响,使高煤阶煤层气藏具有其独特的复杂性。通过对沁水盆地高煤阶煤层气藏的实例进行剖析,从煤层的热演化程度,煤系地层的方解石脉、石英脉体中的包裹体温度和压力,磷灰石、锆石的裂变径迹古地温分析,中生代火成岩的同位素年龄,岩浆活动产生的大地热流值方面证明了构造热事件的存在。结合煤岩的热解实验分析发现,构造热事件过程中产生的高温、高压的环境促使煤层的生烃,提高了煤层的吸附能力,使沁水盆地煤层的含气量比美国同期形成的黑勇士盆地煤层含气量高5~13 m³/t,岩浆侵入产生的温度变化是沁水盆地煤层气含气量欠饱和的原因之一,高温高压的地层环境改善了煤层的物性。

关键词:构造热事件;高煤阶;煤层气;渗透率;含气量

中图分类号:P618.11 **文献标识码:**A **文章编号:**1005-2321(2008)05-0364-06

收稿日期:2008-03-01;修回日期:2008-03-14

基金项目:国家重点基础研究发展计划“973”项目“中国煤层气成藏机制及经济开采基础研究”(2002CB211705)

作者简介:王红岩(1971—),男,高级工程师,博士后,主要从事非常规油气地质理论研究。E-mail:wanghongyan69@petrochina.com.cn