

文章编号:0253-9993(2013)02-0288-06

# 淮北煤田芦岭矿区次生生物气地球化学证据及其生成途径

佟 莉<sup>1,2</sup>, 琚宜文<sup>1,2</sup>, 杨 梅<sup>1,2</sup>, 侯泉林<sup>1,2</sup>, 张文静<sup>1,2</sup>, 房立志<sup>1,2</sup>, 颜志丰<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院计算地球动力学重点实验室, 北京 100049; 2. 中国科学院大学 地球科学学院, 北京 100049)

**摘要:**从煤储层甲烷碳氢同位素组成、甲烷与水的氢同位素值的定量关系、煤层气田产出水的来源3个方面探讨了淮北煤田芦岭矿区煤层气的成因,结果表明:煤层气组分中甲烷气占绝对优势(达97%以上),且明显显示出极干气的特征;甲烷碳和氢同位素值范围分别为 $-67.6‰ \sim -64.2‰$ ,  $-206‰ \sim -224‰$ ,属于生物成因气的分布范围;甲烷氢同位素值( $\delta D(CH_4)$ )和水氢同位素值( $\delta D(H_2O)$ )定量关系表明,煤层甲烷气主要是二氧化碳还原作用生成的次生生物成因气;煤层水样品点同位素值均落在大气降水线附近,说明煤层水的主要来源为大气降水,符合生物成因气生成需有雨水补给的条件。综合3个方面定性和定量分析结果,并结合研究区构造-热演化史,认为现今淮北煤田芦岭矿区的煤层气主要为次生生物成因气。

**关键词:**煤层气成因;次生生物气;碳氢同位素;氢氧同位素;淮北煤田

**中图分类号:**P618.11 **文献标志码:**A

## Geochemical evidence of secondary biogenic and generation approach in Luling Coal Mine of Huaibei coalfield

TONG Li<sup>1,2</sup>, JU Yi-wen<sup>1,2</sup>, YANG Mei<sup>1,2</sup>, HOU Quan-lin<sup>1,2</sup>, ZHANG Wen-jing<sup>1,2</sup>, FANG Li-zhi<sup>1,2</sup>, YAN Zhi-feng<sup>1,2</sup>

(1. Key Lab of Computational Geodynamics of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 2. College of Earth Science, University of Chinese Academy Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Discussed the origins of coalbed methane in Luling Coal Mine of Huaibei coalfield from the aspects of carbon and hydrogen isotope of methane, the quantitative relationship between  $\delta D(CH_4)$ ,  $\delta D(H_2O)$  and the source of coalbed produced water. The results reveal that the methane is predominant (up to 97%) and is thought as extremely dry.  $\delta^{13}C(CH_4)$  from  $-67.6‰$  to  $-64.2‰$  and  $\delta D(CH_4)$  from  $-206‰$  to  $-224‰$ , so it is in the range of biogenic gas. Quantitative relationship between  $\delta D(CH_4)$  and  $\delta D(H_2O)$  indicates that the methane mainly generated by carbon dioxide is biogenic methane. Hydrogen and oxygen of water sample falls near the meteoric water line, indicating they are all from precipitation, so it meets the condition of water supply for generation of biogenic methane. Therefore, integrating the above three aspects of qualitative and quantitative analysis and the history of tectono-thermal, that the extant methane is secondary microbial origin in Luling Coal Mine of Huaibei coalfield is concluded.

**Key words:** origins of coalbed methane; secondary biogenic gas; carbon and hydrogen isotope; hydrogen and oxygen isotope; Huaibei coalfield

淮南和淮北(以下简称两淮)煤田位于安徽北部,煤层气资源丰富,是我国主要煤层气开发基地之

一<sup>[1]</sup>。由于淮北煤田经历了不同地质时期的构造-热演化以及煤层气生气作用,因而探明其煤层气成因

收稿日期:2012-01-18 责任编辑:韩晋平

基金项目:国家科技重大专项资助项目(2011ZX05060-005);国家自然科学基金资助项目(41030422,40972131);中国科学院战略性先导科技专项资助项目(XDA0503100)

作者简介:佟莉(1985—),女,河北唐山人,硕士。E-mail:tongli2042009@163.com。通讯作者:琚宜文(1963—),男,安徽桐城人,教授,博士生导师。E-mail:juyw03@163.com

对于准确估算现存淮北煤田煤层气资源量尤为重要。前人曾对煤北煤田的构造-热演化及其煤层气赋存条件进行了不同程度的研究,据宜文等对淮北煤田的构造特征和演化史进行了论述<sup>[2-4]</sup>,谭静强等对淮北煤田中南部的现今地温场和大地热流进行了研究<sup>[5]</sup>。之后,武昱东等对淮北煤田的构造-热事件和古地温进行了恢复,初步分析了其对煤层气生成的制约作用<sup>[6-7]</sup>。那么,目前淮北煤田石炭-二叠系煤层中保存的大量煤层气是何时形成的?又是如何形成的?已经成为煤地质学家十分关注的问题,对此问题的解决,不仅对两淮煤田,乃至对整个华北东部石炭-二叠系煤层气的认识都具有启发意义。

戴金星等尽管曾在淮北芦岭矿区测得一个  $\delta^{13}C_1$  为 -60.4‰ 的样品,但并不认为有次生成因生物气<sup>[8]</sup>。陶明信等<sup>[9-12]</sup>对淮南煤田煤层气的碳同位素进行了初步研究,认为具有次生生物气特征显示,但对淮北煤田尚未开展研究。武昱东等从煤层构造热演化角度,猜测淮北煤田含有次生生物气,但没有给出任何证据<sup>[6]</sup>。

同位素地球化学方法是识别煤层气成因的重要手段,通常将甲烷的  $\delta^{13}C_1 = -55‰$  作为判别热成因气和生物成因气的标准<sup>[12]</sup>,但甲烷  $\delta^{13}C_1$  值受成因类型和后期作用的共同影响<sup>[13]</sup>,仅以甲烷  $\delta^{13}C_1$  作为判别的尺度,在应用中存在一些问题。而甲烷及水中氢同位素作为重要的示踪指标,在国内的文献中鲜有研究。本文选取淮北煤田芦岭矿区石炭-二叠系煤层为研究对象,试图从煤储层甲烷碳氢同位素组成、甲烷与水的  $\delta D$  值的定量关系,以及煤层气田产出水的来源等 3 个方面探讨淮北煤田芦岭矿区煤层甲烷的成因。

### 1 研究区地质概况

淮北煤田地处华北板块东南缘的徐淮拗陷,夹持于近东西向的丰沛隆起和蚌埠隆起之间。以宿北断裂为界,淮北煤田可划分为南北两大部分。芦岭矿区位于宿北断裂以南、宿东向斜西南翼的东南段(图 1)<sup>[3-5,14-15]</sup>。本区属石炭-二叠纪煤系,含煤地层自下而上划分为山西组、下石盒子组和上石盒子组,主要含煤层段为山西组和下石盒子组,含主采煤层 8, 9, 10 号煤。芦岭矿区受岩浆作用的影响较弱,迄今为止,仅在 5 煤层中上部发现有岩浆侵入<sup>[16-17]</sup>。已有资料表明,淮北煤田到早中三叠世晚期继续沉降;晚三叠世开始,由于华北与华南板块发生碰撞,产生了强大的挤压力,加剧东西方向隆起,因此使得淮北煤田开始长期遭受风化剥蚀;早中侏罗世时受到太平

洋板块的影响,芦岭矿区以逆冲推覆构造为主,上盘形成宿东向斜,并使煤层变浅;在侏罗纪晚期至白垩纪,淮北煤田经历了大规模的伸展作用,产生一系列正断层,煤层埋深再次增加;至晚白垩世之后,煤层发生不同程度的沉降;新近纪以来,伸展作用减弱,煤层埋深相对变浅<sup>[2-6]</sup>。

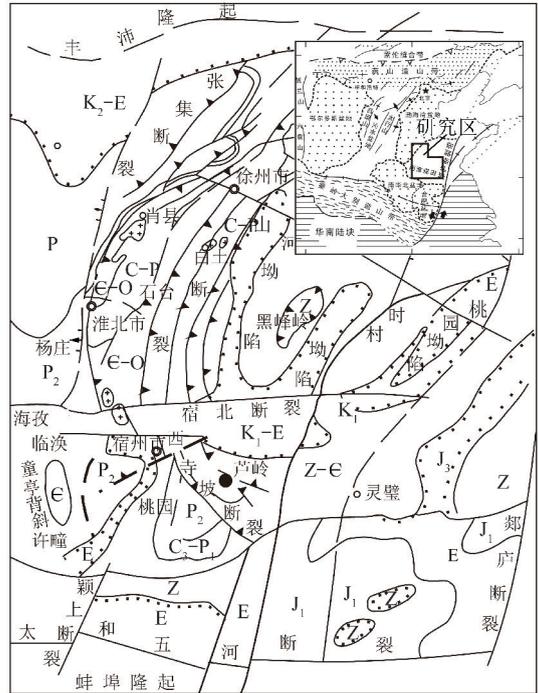


图 1 淮北煤田区域地质简图(据文献[3,15])

Fig. 1 Diagram of regional geological map of Huaibei coalfield

## 2 样品的采集与测试方法

### 2.1 样品采集

因煤层气井排采气的  $\delta^{13}C_1$  值最稳定且代表性最好<sup>[18]</sup>,所以本实验中所用气体样品均为排采气。实验所用气体样品和煤层气产出水样品均取自淮北煤田芦岭矿区三采区,排采气样品共计 6 个,并采集相应排采井的煤层气产出水样品共计 6 个,其中,煤层气样采用排水集气法收集。对采集气样进行了组成成分、甲烷的碳氢同位素测定分析,同时测定了煤层水的氢、氧同位素值。

### 2.2 样品的制备与测试

水样氢氧稳定同位素基于中国科学院地质与地球物理研究所水同位素实验室美国 Picarro 公司生产的 Picarro L1102-i 液态水分析仪测定。水样氢、氧同位素精度分别小于 0.5‰, 0.1‰。

气体样品组分分析在中国石油勘探开发研究院廊坊分院天然气成藏与开发实验室测定,分析测定仪器为 7890A 系列气象色谱仪,载气为 He,检测器为火焰离子化检测仪(FID)和双热导检测器(TCD),检测标准参照 GB/T 13610—2003。

甲烷气体同位素样品的测试分析在中国科学院地质与地球物理研究所稳定同位素地球化学实验室测定,气体样品在导入样品管后,首先将气体中杂质冻入液氮冷井中,将分离出的甲烷导入氧化铜炉中氧化,捕集生成的二氧化碳于试管中供 MAT-252 质谱测其碳同位素比值;将氧化生成的水引入金属铬反应器中,为防止反应不完全,分别用液氮冷井冻住杂质而使水蒸气移动,一般 2~3 次移动,水近 100% 转化为氢气,用活性炭吸附,质谱 MAT-252 测量氢同位素比值。

### 3 结果与分析

煤层气的成因类型和生成途径是煤层气地质研究的重要方面。煤层气据其生成途径可分为生物成因气和热成因气<sup>[19]</sup>。美国学者 Scott 通过研究进一步发现,生物气根据生成阶段可分为原生生物成因气和次生生物成因气<sup>[20]</sup>。生物成因气是产甲烷菌(一般是古细菌)、发酵菌、产乙酸菌的微生物群落在不

含有硝酸盐、三价铁和硫酸盐的厌氧条件下,降解有机物后的最终产物<sup>[21]</sup>。原生生物成因气和次生生物成因气组分相似,其最显著的区别在于生成阶段不同:原生生物成因气形成于成煤作用早期,泥炭向褐煤转变, $R_o < 0.3\%$ <sup>[20]</sup>或 $R_o < 0.5\%$ <sup>[19]</sup>的演化阶段,并且常形成于地表及地下浅层,因而极不容易保存下来<sup>[20]</sup>;次生生物成因气的演化阶段高于原生生物气, $R_o$  处于 0.5%~1.5% 的演化阶段,煤系抬升至地表,有水体携带微生物渗入且温度低于 50℃<sup>[5,11]</sup>。生物成因甲烷气的生成有两种作用方式:① CO<sub>2</sub> 还原作用;② 发酵作用,其生成反应可分别表示为 CO<sub>2</sub>+8H<sup>+</sup>+8e<sup>-</sup>→CH<sub>4</sub>+2H<sub>2</sub>O;CH<sub>3</sub>COOH→CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub><sup>[22]</sup>。热成因气的生成  $R_o$  处于 0.5%~4.0% 的热演化阶段,并且温度通常高于 50℃。

#### 3.1 煤层气组分分析

芦岭矿区煤层气组成变动较小,烃类气体中甲烷气体含量占绝对优势(表 1),体积含量为 97.36%~98.95%,平均含量为 98.47%;其次为乙烷,体积含量为 0.02%~0.04%,平均含量约为 0.023%;所含有的非烃主要为二氧化碳和氮气,体积含量分别为 0.55%~2.36%,0.25%~0.78%,平均值分别为 1.055%,0.438%;干燥系数( $C_1/\sum C_{1+}$ )值均大于 0.99,从化学组成来看是极干燥气体。

表 1 淮北煤田芦岭矿区煤层气与水地球化学组成数据

Table 1 The geochemical composition of coalbed methane and produced water in Luling Coal Mine of Huaibei coalfield

序号	组分/%				干燥系数	同位素 $\delta$ 值/‰				CO <sub>2</sub> 还原所占生 物气百分数/%	$(\delta D(H_2O) - \delta D(CH_4))/\%$
	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		$\delta D(CH_4)$	$\delta^{13}C(CH_4)$	$\delta D(H_2O)$	$\delta^{18}O(H_2O)$		
1	98.95	0.55	0.47	0.02	>0.99	-206	-64.2	-60.89	-8.70	100	145.11
2	98.74	0.70	0.52	0.03	>0.99	-224	-67.6	-59.12	-8.55	97	164.88
3	97.36	2.36	0.25	0.02	>0.99	-216	-65.7	-60.46	-8.83	100	155.54
4	98.46	0.73	0.78	0.02	>0.99	-221	-66.2	-59.59	-8.64	99	161.41
5	98.57	1.11	0.28	0.03	>0.99	-218	-65.9	-60.35	-8.72	100	157.65
6	98.74	0.88	0.33	0.04	>0.99	-223	-66.8	-59.16	-8.43	97	163.84

#### 3.2 煤层气碳氢同位素组成分析

图 2 为建立在大量实验结果的基础上,通过煤层气碳、氢同位素数值判别其成因的一种常用曲线图,生物成因甲烷有着广泛的碳、氢同位素比值的变动范围,其变动区间分别为 -110‰~-40‰,-400‰~-150‰<sup>[22]</sup>。研究区甲烷  $\delta^{13}C$  值为 -67.6‰~-64.2‰,甲烷的  $\delta D$  值为 -206‰~-224‰(表 1),将气体样品甲烷碳、氢同位素值投影在图 2 上,结果表明淮北煤田芦岭矿区现存煤层气为生物成因气,其数值范围与主要含次生生物成因气的澳大利亚的悉尼盆地和鲍恩盆地碳、氢同位素范围大致处于同一水平

区间<sup>[23]</sup>。

## 4 讨 论

#### 4.1 煤层气形成与演化过程

应用同位素地球化学特征分析煤层气成因,应该结合地质条件,才能获得正确的示踪结果<sup>[25]</sup>。结合前人对淮北煤田构造热演化史的研究<sup>[2,5-6,26-27]</sup>,发现芦岭矿区现存煤层气的生成过程与该地区的构造演化史相一致,得出芦岭矿区不同时期煤层气的生成过程如下:

(1)成煤作用早期(泥炭—褐煤),原生生物成因

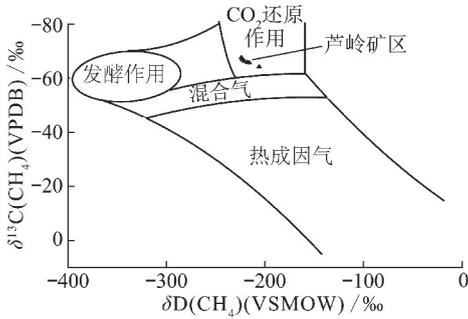


图2 淮北煤田芦岭矿区煤层气甲烷碳、氢同位素成因鉴别(据文献[24]修改)

Fig. 2 Diagram to identify the origins of coalbed methane by the combination of methane  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta\text{D}$  in Luling Coal Mine of Huaibei coalfield

气生成,但由于煤层埋深浅且煤化过程中煤本身结构的特点,甲烷气在此阶段不易大量保存下来<sup>[28]</sup>。

(2)石炭-二叠纪含煤地层形成之后,继续深埋,伴随微生物作用和地温作用,继续生成次生生物成因气,并产生热成因气。

(3)早中三叠世。石炭-二叠纪煤系地层继续稳定沉降,埋藏深度增加,并达最大埋深,同时,煤层温度可达140~180℃,达到热成因甲烷开始大量生成的条件;同时有研究表明在该温度条件下某些嗜热菌也可以通过新陈代谢作用生成生物甲烷,但生气作用程度相对较弱。

(4)晚三叠世-中侏罗世。晚三叠世开始,华北与华南板块发生碰撞,南北向的挤压应力促使EW向隆起加剧,使得原先沉积的地层遭受风化剥蚀。早中侏罗世开始,由于近东西向的逆冲推覆作用,下盘煤层发生沉降,埋深增加;而上盘煤系地层迅速抬升,同时上覆地层受到极大程度剥蚀使得已生成煤层气的保存条件遭到严重破坏,气体大量逸散出去。本实验中碳同位素的测定数值低于判别生物成因气和热成因气的临界值-55‰,因此认为三叠纪以前生成的热成因气在现存煤层气中所占比例较少,现存煤层气主要为次生生物成因气。同时煤系地层温度迅速降低,煤层不能继续发生变质作用,因而不具备热成因气继续生成的条件。

(5)晚侏罗世-白垩纪,伸展构造活跃,局部受到一定的岩浆热作用。煤系地层沿NNE方向发生断裂,而形成纵张正断层,并促使宿北断裂由早期具平移性质的调整断层转化为正断层性质,使地处宿北断裂上盘的芦岭矿区煤层开始沉降,煤层埋深加大。由于正断层的发育造成的盖层条件改变使得煤层气进一步逸散。

(6)晚白垩世后至今,芦岭矿区再次沉降,煤层

温度稳定保持在27~50℃,由于该阶段没有达到前期热演化温度,变质作用不易发生,因此很难生成热成因气。而新近纪以来,伸展作用减弱,煤层埋深相对变浅。综合分析芦岭矿区的热演化程度、地温特征及地质构造条件,淮北煤田芦岭矿区8,9,10号煤层中现存煤层气主要为生物成因气,并在此时期大量生成并得以保存下来。

#### 4.2 生物成因气生成途径

煤层中存在能生成甲烷的微生物群落时,二氧化碳还原作用和发酵作用可同时发生。Whiticar认为虽然甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta\text{D}$ 曲线图(图2)可以用来判别煤层气成因,但是在特定条件下某些因素的作用会模糊界定其来源的明显特征,对与甲烷气共生的煤层气田产出的 $\delta\text{D}(\text{H}_2\text{O})$ 的分析可有助于探究甲烷产生的途径<sup>[22]</sup>。研究表明,通过二氧化碳还原作用和发酵作用生成甲烷中的氢元素不同程度地来源于产甲烷菌所生存的水体中的氢元素,这是由于:①二氧化碳还原作用生成的甲烷分子中氢元素全部来源于水中的氢元素,生成一个甲烷分子需要还原4个水分子;②发酵作用生成甲烷分子中氢元素部分来源于水分子,多数来源于甲烷菌新陈代谢作用的底物中,生成的一个甲烷分子中仅有一个氢元素来源于水分子中<sup>[21,29]</sup>。因此可以通过分析煤层水和甲烷分子中氢同位素数值关系确定生物甲烷的生成途径,从而得知煤层气成因的重要信息。

目前认为二氧化碳还原作用及发酵作用的 $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ 和 $\delta\text{D}(\text{H}_2\text{O})$ 的关系式<sup>[29]</sup>为

$$\delta\text{D}(\text{CH}_4) = \delta\text{D}(\text{H}_2\text{O}) - 160 \pm 10\text{‰}(\text{SMOW}) \quad (1)$$

$$\delta\text{D}(\text{CH}_4) = 0.143\delta\text{D}(\text{H}_2\text{O}) - 384\text{‰}(\text{SMOW}) \quad (2)$$

由表1可知,芦岭矿区煤层产出水 $\delta\text{D}(\text{H}_2\text{O})$ 值为-60.89‰~-59.12‰,均值为-59.93‰, $\delta\text{D}(\text{CH}_4)$ 值为-8.83‰~-8.43‰,均值为-8.645‰,经计算(表1)水和甲烷气中 $\delta\text{D}$ 差值大部分处于150‰~170‰,即甲烷气和水中氢同位素之间的关系满足关系式(1),说明本次试验所采集的煤层气样品是通过微生物还原二氧化碳生成,系生物成因气。这与煤层气甲烷碳、氢同位素成因鉴别图(图2)反映的结论是一致的。Jenden and Kaplan<sup>[30]</sup>于1986年提出:

$$f = \frac{\delta\text{D}(\text{H}_2\text{O}) - \delta\text{D}(\text{CH}_4) - 160\text{‰}}{0.857\delta\text{D}(\text{H}_2\text{O}) + 233\text{‰}} \quad (3)$$

其中, $f$ 为生物成因甲烷气中由发酵作用生成的气体所占比例。由表1可知,二氧化碳还原作用所占比例(1- $f$ )为0.97~1,表明本次采集的芦岭矿区煤层

气绝大部分是通过二氧化碳的还原所生成,和上述对甲烷和水的同位素组成的分析结果一致。

本次实验中用氢氧同位素测定结果(表1)对芦岭矿区产出水水源进行了判别。所有水样均落在大气降水线附近(图3),表明该区煤系地层水直接或者间接接受大气降水补给。芦岭矿区所在淮北煤田含水层包括第四纪第四含水层(四含)、二叠纪煤系砂岩裂隙含水层(煤系含水层)、石炭纪太原组灰岩岩溶含水层(太灰)和奥陶纪灰岩岩溶含水层(奥灰)<sup>[31]</sup>,桂和荣对淮北煤田进行了氢、氧同位素的测定研究,结果表明该地区含水层主要通过大气降水直接或者间接补给<sup>[31]</sup>,与本次研究结果一致。另外,晚三叠世以来的构造运动造成地层抬升和正断层的发育,使得大气降水通过第四系的松散地层与下伏地层剥蚀不整合面以及正断层下渗,进到煤系地层中。由此可知,该地区的水文地质条件符合生物成因气生成需有足够降水补给的条件<sup>[19]</sup>。

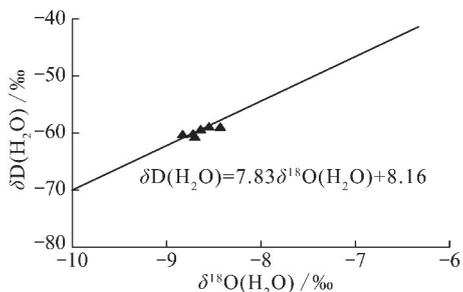


图3 淮北煤田芦岭矿区煤层产出水  $\delta D(H_2O)$ — $\delta^{18}O(H_2O)$  的关系

Fig. 3 Plot of  $\delta D(H_2O) - \delta^{18}O(H_2O)$  for coalbed produced water in Luling Coal Mine of Huaibei coalfield

## 5 结 论

(1)煤层气组分分析结果表明,烃类气体中甲烷占绝对优势,含量为97.36%~98.95%;非烃类气体主要为二氧化碳和氮气,含量为0.55%~2.36%,0.25%~0.78%,干燥系数均大于0.99,从化学组成来看是极干燥气体,与生物成因气的化学组分特征一致。

(2)煤层甲烷的碳和氢同位素分布范围分别为-67.6‰~-64.2‰,-224‰~-206‰,碳同位素值低于生物成因气的判别值-55‰,气体同位素数据在煤层气成因鉴别图投影结果表明煤矿现存煤层气主要为通过二氧化碳还原作用生成的次生物成因气。

(3)煤层气产出水的氢氧同位素值分别为-60.89‰~-59.12‰,-8.83‰~-8.43‰,甲烷气和水 $\delta D$ 值满足关系式 $\delta D(CH_4) = \delta D(H_2O) - 160‰ \pm$

10‰(SMOW),也表明了芦岭矿区煤层气是通过二氧化碳还原作用生成的甲烷气。同时,煤层气田产出水的氢、氧同位素值在 $\delta D(H_2O) - \delta^{18}O(H_2O)$ 关系图的投影均落在大气降水线及附近,表明了煤层水主要来源为大气降水,满足生物成因气生成需要有降水补给的条件。

(4)结合淮北煤田构造-热演化分析,成煤作用早期原生生物成因气由于不易保存大量散失;含煤地层在石炭-二叠纪形成;早中三叠世煤层埋深最大,温度最高,开始大量生成热成因气和小部分次生物成因气;晚三叠世—中侏罗世,煤系地层迅速抬升,并遭受风化剥蚀;中侏罗开始,由于逆冲推覆作用,逆冲推覆断层上盘形成宿东向斜,并使煤层抬升变浅,已生成煤层气的保存条件遭到严重破坏,气体大量逸散出去;晚侏罗世—白垩纪,伸展拉张作用形成正断层,使得煤层气进一步逸散;晚白垩世后至今,煤层再次沉降,温度未达到前期热演化程度,热成因气不会继续生成,而此时温度条件(27~50℃)适合生物成因气的生成,因此认为芦岭矿区煤层气是次生物成因气,在白垩纪后大量生成,并得以保存下来。

## 参考文献:

- [1] 陶明信,高波,李晶莹.煤层气——新兴的能源资源及其灾害与环境问题[J].矿物岩石地球化学通报,1999,18(3):182-188.
- [2] 琚宜文,王桂梁.淮北宿临矿区构造特征及演化[J].辽宁工程技术大学学报(自然科学版),2002,21(3):286-289.  
Ju Yiwen, Wang Guiliang. Tectonic characteristics and evolution of the Sulin mine area in the Huaibei coalfield[J]. Journal of Liaoning Technical University(Natural Science), 2002, 21(3): 286-289.
- [3] 琚宜文,姜波,王桂梁,等.构造煤结构及储层物性[M].徐州:中国矿业大学出版社,2005.
- [4] 王桂梁,琚宜文,郑孟林,等.中国北部能源盆地构造[M].徐州:中国矿业大学出版社,2007.
- [5] 谭静强,琚宜文,张文永,等.淮北煤田中南部大地热流及其煤层气资源效应[J].中国科学:地球科学,2010,40(7):855-865.  
Tan Jingqiang, Ju Yiwen, Zhang Wenyong, et al. Heat flow and its coalbed gas effects in the central-south area of the Huaibei coalfield, eastern China[J]. Scientia Sinica Terrae, 2010, 53: 672-682.
- [6] 武显东,琚宜文,侯泉林,等.淮北煤田宿临矿区构造-热演化对煤层气生成的控制[J].自然科学进展,2009,19(10):1134-1141.
- [7] Wu Yidong, Ju Yiwen, Hou Quanlin, et al. Comparison of coalbed gas generation between Huaibei-Huainan coalfields and Qinshui coal basin based on the tectono-thermal modeling[J]. Science China(B series), 2011, 54(7): 1069-1077.
- [8] 戴金星,戚厚发,宋岩,等.我国煤层气组分、碳同位素类型及其成因和意义[J].中国科学(B辑),1986(12):1317-1326.
- [9] 张小军,陶明信,马锦龙,等.含次生物成因煤层气的碳同位

- 素组成特征——以淮南煤田为例[J]. 石油实验地质, 2009, 31(6):622-626.
- Zhang Xiaojun, Tao Mingxin, Ma Jinlong, et al. Characteristics of carbon isotope composition from secondary biogenic gas in coalbed gases; taking the Huainan coalfield for an example[J]. *Petroleum Geology and Experiment*, 2009, 31(6):622-626.
- [10] 张小军, 陶明信, 解光新, 等. 淮南煤田次生生物成因气的比例及资源意义[J]. 沉积学报, 2007, 25(2):314-318.
- Zhang Xiaojun, Tao Mingxin, Xie Guangxin, et al. Studies on resources significance and mixing proportion of secondary biogenic gas in coalbed gases, Huainan coalfield[J]. *Deposition Technology*, 2007, 25(2):314-318.
- [11] 张小军, 陶明信, 王万春, 等. 淮南潘集、张集煤矿次生生物气地球化学特征[J]. 天然气工业, 2008, 28(7):34-38.
- Zhang Xiaojun, Tao Mingxin, Wang Wanchun, et al. Geochemical behaviors of secondary biogas in Panji and Zhangji coal mines in Huainan coalfield[J]. *Natural Gas Industry*, 2008, 28(7):34-38.
- [12] 张泓, 崔永君, 陶明信, 等. 淮南煤田次生生物成因与热成因混合型煤层气成藏动力学系统演化[J]. 科学通报, 2005, 50(S1):19-25.
- [13] 高小康, 宋岩, 柳少波, 等. 关于煤层气甲烷碳同位素值对比的探讨[J]. 天然气工业, 2010, 30(6):11-14.
- Gao Xiaokang, Song Yan, Liu Shaobo, et al. A discussion on the comparison of carbon isotope values of coalbed methane[J]. *Natural Gas Industry*, 2010, 30(6):11-14.
- [14] 陈富勇, 李翔. 淮北芦岭煤矿构造煤发育特征及成因探讨[J]. 中国煤炭地质, 2009, 21(6):17-20.
- Chen Fuyong, Li Xiang. Discussion on development characteristics and genesis of tectonoclastic coal in Luling Coal Mine, HuaiBei[J]. *Coal Geology of China*, 2009, 21(6):17-20.
- [15] 王桂梁, 曹代勇, 姜波. 华北南部逆冲推覆伸展滑覆和重力滑动构造[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1992.
- [16] 李运山, 魏尔林. 淮北煤田芦岭井田二叠纪含煤岩系原生沉积构造序列与沉积环境[J]. 安徽地质, 2002, 12(1):29-34.
- Li Yunshan, Wei Erlin. Sequence of primary sedimentary structures and sedimentary environment for the Permian coal measures in the Luling Mine of the HuaiBei coalfield[J]. *Geology of Anhui*, 2002, 12(1):29-34.
- [17] 陈富勇. 芦岭矿特厚构造煤储层特征及抽取性评价[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2005:1-99.
- [18] 陶明信, 解光新. “煤层气的形成演化、成因类型及资源贡献”课题研究进展[J]. 天然气工业, 2008, 19(6):894-896.
- Tao Mingxin, Xie Guangxin. Research progress of the subject of “the formation and evolution, genetic types and contribution of coalbed gas”[J]. *Natural Gas Industry*, 2008, 19(6):894-896.
- [19] Rice D D. Composition and origins of coalbed gas[A]. Law B E, Rice D D. *Hydrocarbons from Coal*[C]. Canada: AAPG Special Publication, 1993:159-184.
- [20] Scott A R, Kaiser W R, Ayers W B, et al. Thermogenic and secondary biogenic gases, San Juan Basin[J]. *AAPG Bulletin*, 1994, 78(8):1186-1209.
- [21] Ralf Conrad. Quantification of methanogenic pathways using stable carbon isotopic signatures: a review and a proposal. *organic*[J]. *Geochemistry*, 2005, 36(5):739-752.
- [22] Whiticar M J. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane[J]. *Chemical Geology*, 1999, 161(1-3):291-314.
- [23] Smith J W, Pallasser R J. Microbial origin of Australian coalbed methane[J]. *AAPG Bulletin*, 1996, 80(6):891-897.
- [24] Li D M, Hendry P, Faiz M. A survey of the microbial populations in some Australian coal bed methane reservoirs[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2008, 76(1-2):14-24.
- [25] 程付启. 天然气成藏过程的地球化学示踪研究现状[J]. 油气地质与采收率, 2008, 15(6):14-18.
- Cheng Fuqi. Research situation of geochemical tracing in the formation of natural gas reservoirs[J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2008, 15(6):14-18.
- [26] 姜波, 秦勇, 范炳恒, 等. 淮北地区煤储层物性及煤层气勘探前景[J]. 中国矿业大学学报, 2001, 30(5):433-437.
- Jiang Bo, Qin Yong, Fan Bingheng, et al. Physical property of coal reservoir and exploration prospects for coalbed methane in HuaiBei area[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2001, 30(5):433-437.
- [27] 韦重韬, 姜波, 傅雪海, 等. 宿南向斜煤层气地质演化史数值模拟研究[J]. 石油学报, 2007, 28(1):54-57.
- Wei Chongtao, Jiang Bo, Fu Xuehai, et al. Numerical simulation on geological evolution history of coalbed methane in Sunan Syncline area[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2007, 28(1):54-57.
- [28] Kotarba M J. Composition and origin of coalbed gases in the Upper Silesian and Lublin basins, Poland[J]. *Organic Geochemistry*, 2001, 32(1):163-180.
- [29] Gorody A W. The origin of natural gas in the tertiary coal seams on the eastern margin of the powder river basin[A]. Miller W R. *50th Annual Field Conference Guidebook*[C]. USA: Wyoming Geological Association, 1999:89-101.
- [30] Flores R M, Rice C A, Stricker G D, et al. Methanogenic pathways of coal-bed gas in the Powder River Basin, United States; the geologic factor[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2008, 76(1-2):52-75.
- [31] 桂和荣. 皖北矿区地下水水文地球化学特征及判别模式研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2005:1-185.