

澳大利亚煤层甲烷的微生物来源

J. W. Smith R. J. Pallasser (澳大利亚)

摘 要 澳大利亚 Sydney 和 Bowen 盆地二叠系烟煤中的煤层气具有如下特征:
①甲烷/乙烷 ≥ 1000 ; ②甲烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(PDB,下同)和 δD 值(SMOW,下同)分别为 $-(60\pm 10)\text{‰}$ 和 $-(217\pm 17)\text{‰}$; ③二氧化碳的含量小于5%; ④二氧化碳和甲烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 差值为 $(55\pm 10)\text{‰}$ 。以上特征表明气体的组成主要受微生物的 CO_2 还原作用影响,而不受传统认为的热反应所控制。侵入到深部的外源成因的 CO_2 可通过其同位素组成 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}=-(7\pm 2)\text{‰}$ 加以判识。

关键词 澳大利亚 煤层甲烷 微生物

1 引 言

开采前从煤层中排出的煤层气不仅提供了一种有价值的能源资源、降低了瓦斯爆炸的危险、减少了矿井通风所需空气量,而且也提高了工作面的安全生产。如果开采时没有控制甲烷向大气中排放,将会加剧全球变暖。关于本区煤层气体的排放及相关的气体生成模式尚未有过报道。

为了确定气源和气体生成机理,我们测定了 Sydney 和 Bowen 盆地(图1)二叠系(550 m 深度)烟煤($R_o=0.8\%\sim 1.2\%$)开采过程中所释放出气体的同位素和化学组成。



图1 澳大利亚 Sydney 和 Bowen 盆地的地理位置示意图

2 先期的观测

从采煤工作面直接收集的澳大利亚烟煤煤层气的同位素组成明显不同于先前报道的其它地区的煤层气的资料。表1列出了澳大利亚典型的煤层气的分析结果。

气体的干燥系数由煤孔隙中滞留的重烃气裂解成甲烷来确定。气体中 CO_2 和 CH_4 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与同位素平衡作用有关。根据最近的研究资料和关于微生物对煤层甲烷生成作用的研究,我们认为澳大利亚煤层中气体的生成具有类似的机理。

表1 澳大利亚煤层气分析结果

	CH_4	CO_2	C_2H_6	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2-\text{CH}_4}$
气体百分含量(%)	>95	<5	<0.1	—
$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}, \text{PDB})$	-60 ± 10	$+5\pm 5$	—	55 ± 10

一些澳大利亚煤矿有深部成因 CO_2 的侵入, 有时甲烷完全会被这种 CO_2 取代。在 Sydney 盆地南部, 随着 CO_2 含量的增加, 煤层中 CO_2 的同位素组成的变化与外源 CO_2 的侵入有关。瓦斯突出一般也发生在煤层 CO_2 高浓度区。因而, 人们对用同位素方法判断 CO_2 的成因很感兴趣。

在 CO_2 侵入区, CH_4 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值却基本无变化。这说明无论是 CO_2 还原成 CH_4 还是 CH_4 和 CO_2 的同位素分馏作用均未发生, 加入的 CO_2 只相当于一种惰性的稀释剂。

Colombo 等人的早期研究指出, 实验室里显著的化学和同位素分馏作用可能是由于煤样中气体的解吸作用造成的。据最近的实验, 我们证实, 从煤柱或煤层柱样品中收集甲烷的过程中, ^{13}C 分馏作用并不显著。气体从密封罐中的大块煤样中解吸, 在 50 天后, ^{13}C 仅发生 5% 的分馏, 这时可收集到总吸附气体的 95%。在实践中, 此解吸作用的特征是后来的微量富 ^{13}C 甲烷的释放而不是早先的贫 ^{13}C 甲烷的大量析出。因此, 从工作面钻孔中直接收集气体是最可靠的方法。

3 实验技术

3.1 样品收集

气体和煤样由澳大利亚联邦科学和工业研究机构(CSIRO)采集或由煤矿企业提供, 作为研究与瓦斯突出相关的煤层气组成的一部分, 从 Sydney 和 Bowen 盆地的 13 个煤矿和 17 个开采钻孔(二叠系煤)中共收集到 307 个气样和 45 个相关的煤样, 由于重点放在突出区的气体上, 气样点处的煤样通常没有也无法详查。因此, 尽管区域性资料可以通用, 但仍缺乏气样点煤的精确参数(如镜质体反射率、岩相组成)。

3.2 化学和同位素分析

所有气体的化学组分用 Hewlett Packard 5830A 气相色谱或斯坦福研究所(SRI)8610 天然气分析仪进行测试。在同位素研究方面, 甲烷、乙烷和二氧化碳先通过 -196°C 的低温蒸馏被分离, 然后在 850°C 氧化铜中燃烧, 所产生的 CO_2 和水收集前通过低温蒸馏分离。在酸洗除碳酸盐后, 煤在 $1\,000^\circ\text{C}$ 纯氧中燃烧, 收集产物 CO_2 和水。通过在 800°C 和 ^{238}U 金属作用, 所有收集的水样被还原成氢, 用于随后的 D/H 比分析中。

3.3 质谱仪

备好的 CO_2 和 H_2 样在真空 602D 同位素质谱仪上分析, 用千分偏差值($\delta\%$)来表示样品同位素比值($R_{\text{样品}}$)和标准样品同位素比值($R_{\text{标准}}$)之间的差异。

$$\delta\% = \left(\frac{R_{\text{样品}}}{R_{\text{标准}}} - 1 \right) \times 1000$$

$R_{\text{C}} = ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $R_{\text{H}} = \text{D}/\text{H}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值的测量精度 $< 0.2\%$, D/H 比值的测量精度 $< 1.0\%$, 其中包括样品前处理及质谱仪分析的误差。

3.4 裂解实验

在反应器(10 ml)中放入酸洗的二叠系煤(6 g), 压碎到能通过孔径为 1 mm 的筛, 反应器封闭后, 加热到 250°C , 350°C 或 400°C 三天, 待反应器冷却后, 测量气压和气体体积, 进行气体的化学和同位素分析。

4 结 果

表 2 列出了煤层气及煤样分析的结果, 307 个气样中大多数的重正构烷烃含量可忽略

不计,但有 35 个样品,重正构烷烃含量达到或超过其体积的 0.1%,这 35 个样品中又有 21 个样品的重烃含量高于 0.3%,最高可达 10.1%。煤样裂解生成气体的化学和同位素组成参见表 3。

表 2 煤样和煤层气的化学和同位素组成

	气体百分含量(%)	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰},\text{PDB})$	$\delta\text{D}(\text{‰},\text{SMOW})$
CO ₂ 的组成	0.0~99.7	-15.5~-+16.7	—
样品数	307	305	—
CH ₄ 的组成	0.3~100.0	-18.0~-78.9	-152~-255
样品数	307	307	88
平均值	—	—	-217±17
煤样的组成	—	-21.6~-26.6	-93~-162
样品数	—	45	44
平均值	—	-22.9±1.0	-132±14

5 讨 论

CO₂ 和 CH₄ 明显的同位素分馏 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2-\text{CH}_4}$,是澳大利亚煤层气普遍的一个特征(图 2)。图 2 中的线代表 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2-\text{CH}_4}$ 值为 80‰、60‰、40‰、20‰时对应的同位素分馏分别为 1.080、1.060、1.040 和 1.020。假设由于深源气体的混入,相对轻的 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -(7±2)‰,那么低的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2-\text{CH}_4}$ 值也应对应于 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值减小和 CO₂ 含量的增大。请注意图 2 中低的同位素分馏区中高的 CO₂ 浓度及湿气的聚集。在 Bulli 煤层上的 Bulgo 砂岩中钻至的含气层是高乙烷含量的来源。Rice 等也指出在 Fruitland 组煤层的上或下部砂岩是富¹³C 的较湿气的来源,而 Collinsville 煤矿的 Blake 煤层是此种气体的主要来源。

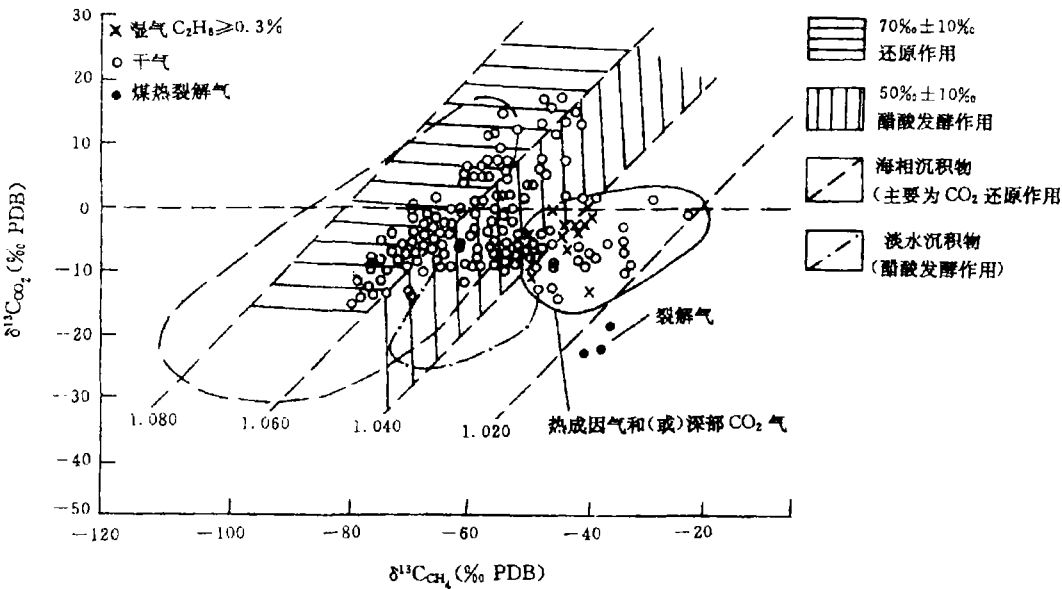
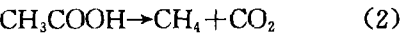
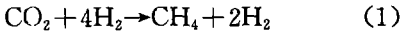


图 2 煤层气和生物气中 CO₂ 和 CH₄ 的碳同位素组成

如表 2 所示,采集和分析用的煤的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-(22.9\pm 1.0)\text{‰}$ 。此结果和已报道的澳大利亚煤的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 $[-(24.4\pm 1.4)\text{‰}]$ 有较好的吻合。我们没有发现煤岩内部和煤与煤之间明显的碳同位素分馏,因此,估计成熟气体之间 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2-\text{CH}_4}$ 和气体与母质煤之间也不含大的同位素分馏。相对稳定的同位素值通过分析煤裂解产物而得到(表 3)。从表 3 可以清楚看出, CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值接近于其原煤的值。此外,当某些 CH_4 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与其原煤的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相差 -15‰ 时,可以解释为 $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$ 键相对于 $^{13}\text{C}-^{12}\text{C}$ 键更容易被破坏。相对于伴生的重烃和原煤,生成的甲烷产物贫 ^{13}C ,因而 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2-\text{CH}_4}$ 值在裂解产物中可能减小,如表 3 和图 2 所示, $\delta^{13}\text{C}$ 值稳定在 $(16\pm 1)\text{‰}$ 。这些裂解产物的另一特征是与甲烷相关的气态重正构烷烃的高浓度。如图 2 所示,煤层偏湿气中,仅有少数甲烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值大于 -50‰ , CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为负值, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2-\text{CH}_4}\leq 1.040$ 。因此通过对比具同样性质的裂解实验产物,我们可以设想煤层气部分来源于热成因过程。在此基础上,大量收集到的气体(如 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2-\text{CH}_4}>1.040$ 的气体)明显具不同成因。图 2 也提供了通过 CO_2 的微生物还原作用(式 1)或醋酸发酵作用(式 2)生成气体的特点。



如图 2 所示,通过分析来自海相沉积物的气体, Jenden 和 Kaplan 把气体的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2-\text{CH}_4}$ 值 $-(70\pm 10)\text{‰}$ 和 $(50\pm 10)\text{‰}$ 分别归结为由 CO_2 还原作用和醋酸作用生成的。通过对比发现,煤层干气和微生物作用产物的碳同位素组成十分相似。

表 2 给出了煤及甲烷样品 D 的含量,计算求得平均 δD 和 $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ 值用来反映地层水的特征。在 CO_2 还原作用中(式 1),甲烷中所有的氢来自地水,则有:

$$\delta\text{D}_{\text{CH}_4}=\delta\text{D}_{\text{水}}-180\text{‰}\tag{3}$$

若甲烷为醋酸发酵作用的产物,只有当甲烷中有一个氢原子来自地层水时,有如下公式:

$$\delta\text{D}_{\text{CH}_4}=0.143\delta\text{D}_{\text{水}}-384\text{‰}\tag{4}$$

对煤储集环境的古纬度研究得出如下公式:

$$\delta\text{D}_{\text{煤}}=\delta\text{D}_{\text{水}}-80\text{‰}\tag{5}$$

因此,把 -132‰ 作为煤的 δD 值代入式 5 中,得到地层水的 δD 值为 -47‰ ,将此值代入式 3、式 4 中,得到 CH_4 的 δD 值分别为 -227‰ 和 -391‰ 。对比计算求出的与实测到的甲烷的 δD 值 $[(217\pm 17)\text{‰}]$ (表 2)充分说明 CO_2 的还原作用是生成煤层甲烷的主要因素。两种微生物作用生成甲烷量的比例可以通过式 6 来确定,其中的 f 是指醋酸异化作用生成甲烷所占的份额。

$$f=(\delta\text{D}_{\text{水}}-\delta\text{D}_{\text{CH}_4}-160)/(0.857\delta\text{D}_{\text{水}}+233)\tag{6}$$

通过代入近似值,求出 f 等于 0.09,因而确认 CO_2 还原作用是甲烷生成的主要途径。

表 3 煤裂解产物的产量及组成

反应温度(3 天)	250℃	350℃	400℃
生成气体(ml/g)	0.5	12.0	30.0
空气和 N ₂ 含量(%)	10.5	5.8	1.6
CH ₄ (%)	1.7	19.5	45.6
C ₂ H ₆ (%)	0.7	5.5	5.1
C ₃ H ₈ (%)	0.3	1.0	1.3
i-C ₄ H ₁₀ (%)	—	0.1	0.3
n-C ₄ H ₁₀ (%)	—	0.1	0.6
n-C ₅ H ₁₂ (%)	—	—	0.3
CO ₂ (%)	97.3	73.8	45.5
δ ¹³ C _{CH₄} (‰,PDB)	-34.4	-38.8	-37.0
δ ¹³ C _{CO₂} (‰,PDB)	-19.3	-21.9	-21.6
δ ¹³ C _{CO₂-CH₄} (‰,PDB)	+15.1	+16.9	+15.4

* δ¹³C_煤 = -23.5‰

Sydney 盆地区雨水的 δD 值为 -39‰ 。故即使有大量的大气水渗入煤层中,水的同位素组成也和我们用于估计生气年代的原始计算值(-47‰)无显著差异。

根据 $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6-\text{CH}_4}$ 值大于理论值的差异,Smith 等提出了澳大利亚煤层甲烷的混合成因。这里甲烷生成的微生物途径为早期的发现提供了极好的解释。

在 Sydney 盆地的部分地区,钻孔气中 CH_4 和 CO_2 的同位素组成和浓度随深度发生有规律且显著的变化,如表 4 示,最高浓度的 CO_2 出现在最浅层。 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -4.8‰ 排除了煤在大气中氧化产生气体的来源,而且 CO_2 从深部经煤层序列的垂直运移看来也很难解释此种分布。比较

表 4 Sydney 盆地南部不同煤层的气体组成变化

煤 层	$\text{CO}_2(\%)$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}(\text{‰}, \text{PDB})$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}(\text{‰}, \text{PDB})$
Bulli	22.7	-4.8	-62.0
Balgownie	13.1	-1.8	-58.8
Wongawilli	4.2	+2.9	-48.9
Tongarra	1.8	+11.1	-45.6

满意的解释是现在的 Bulli 煤层气代表或近似于过去充满在煤层序列中的气体。在 Bulli 煤层以下的更深部, CO_2 还原作用普遍发生,动力作用的结果导致少量富 ^{13}C 的 CO_2 残留下来,而生成了大量 CH_4 ,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值从近 -5‰ 增加到 Tongarra 煤层具有的 CH_4 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。

CO_2 微生物还原作用在煤成熟过程中的精确阶段尚未确认,即使反应发生,煤成熟过程中化学要素是什么?更重要的是,从经济学角度考虑,甲烷生成机制是否影响其储存方式和煤层中气体的释放?

6 结 论

同位素资料说明,在 Sydney 和 Bowen 盆地,通过 CO_2 微生物还原作用生成的甲烷对于确定煤层气组成起主要作用。

煤热分解的产物可能少量存在于煤层气样中,热成因气可通过其化学和同位素组成加以鉴别。

李晶莹. 译自 AAPG Bulletin, 80(6): 801~897. 秦承志校.