

文章编号: 1001-6112(2009)06-0633-04

# 不同类型有机质生物产甲烷模拟实验研究

张英<sup>1,2,3</sup>, 王晓波<sup>2,3</sup>, 李谨<sup>2,3</sup>, 李剑<sup>2,3</sup>

(1. 北京大学石油与天然气研究中心, 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. 中国石油天然气成藏与开发重点实验室, 河北廊坊 065007)

**摘要:**为研究不同类型有机质的生物产甲烷能力和特征, 选择了代表藻类、水生草本植物、陆生草本植物和泥炭的6个样品进行生物模拟实验研究。实验气体产物的分析结果揭示: 不同类型有机质生物产甲烷潜力差异大, 藻类和泥炭的产气能力相差可达百倍, 藻类等优质有机质对生物气生成和成藏的贡献值得关注; 不同类型的有机质生物转化率相差巨大, 进行生物气源岩评价时应予以考虑; 生物甲烷的碳同位素值受生成过程中碳同位素分馏效应和母质碳同位素的双重控制, 分布范围较宽, 生物二氧化碳的碳同位素明显偏重。建议鉴别气藏中天然气的成因时, 应结合甲烷碳同位素、二氧化碳碳同位素和天然气组分等数据进行多参数综合判识。

**关键词:**藻类; 草本植物; 泥炭; 生物气; 模拟实验

中图分类号: TE122.11

文献标识码: A

## RESEARCH ON BIOGENIC GAS GENERATION SIMULATION EXPERIMENTS ON DIFFERENT TYPES OF ORGANIC MATTER

Zhang Ying<sup>1,2,3</sup>, Wang Xiaobo<sup>2,3</sup>, Li Jin<sup>2,3</sup>, Li Jian<sup>2,3</sup>

(1. *Institute of Oil & Gas, Peking University, Beijing 100871, China*; 2. *Langfang Branch, PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Langfang, Hebei 065007, China*;  
3. *Key Laboratory of Gas Reservoir and Development, PetroChina, Langfang, Hebei 065007, China*)

**Abstract:** In order to study the biogenic methane generating abilities and characteristics of different type of organic matter, six samples of four types of organic matter are selected to take biogenic gas generation simulation experiments. The analyzing result of gas products shows that the differences of biogenic methane product potential among different organic matters are great. Gas generating potential difference between algae and peat is a hundred times. The distribution of high qualifies organic matter such as algae in the biogenic gas source rock and its contribution in gas reservoir formation should be paid more attentions. The biogenic transformation rates of different organic matters are distinguished greatly, so it is worth paying some attentions when evaluating biogenic gas source rock. In addition, the carbon isotope ratio of biogenic methane is doubly controlled by the isotopic fraction effect and the carbon isotope ratio of mother material, and the distribution range is large. The isotope value of biogenic carbon dioxide is obviously heavy. It is suggested many parameters such as methane carbon isotope, carbon isotope of carbon dioxide and gas composition should be comprehend together when identifying the origin of gas reservoir.

**Key words:** algae; herbaceous plant; peat; biogenic gas; simulation experiment

生物气是有机质在以甲烷生成菌为主的微生物作用下形成的以甲烷为主要成分的天然气。研究认为<sup>[1,2]</sup>, 生物气约占全球天然气总资源量的15%~20%, 是一种重要的洁净能源。由于生物气主要来源于地质沉积物中有机质的厌氧降解, 正确评价有机质的生物产甲烷潜力对于确定生物气资

源量具有非常重要的意义。采用生物模拟实验评价生物甲烷产率是一种重要的研究方法<sup>[3~8]</sup>, 生物模拟实验获得的主要成果与认识, 对于我国生物气田的发现和确认以及生物气资源的认识做出了突出贡献, 但还存在一些不足。如采用低有机质丰度的岩石样品进行生物模拟, 生物甲烷产量低, 易污

收稿日期: 2009-01-20; 修订日期: 2009-10-22。

作者简介: 张英(1971—), 女, 博士, 在站博士后, 主要从事天然气地球化学研究。E-mail: zhangying69@petrochina.com.cn。

基金项目: 中国石油基金项目(2008 A-0608)。

染,有时空白组的生物气产率甚至超过实验组,造成较大误差<sup>[4]</sup>。而采用经过较长时间地质沉积的岩石样品进行实验,有机质已发生转变,不能代表原始有机质的生物产甲烷潜力。本文尝试采用模拟实验的方法研究不同种类的有机质生物产甲烷潜力和产物性质,为探讨地质条件下生物气的生成机理、地化特征和进行生物气资源评价提供依据。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 有机质样品

选择了包括藻类、水生草本植物、陆生草本植物和泥炭的 6 个样品作为生物模拟实验的底物。小球藻样品和螺旋藻样品购自江苏省农科院;水藻样品取自柴达木盆地尕斯库勒湖,它们代表了地质沉积物中广泛存在的藻类有机质;水生草本植物样品取自青海湖边的倒淌河;陆生草本植物样品取自柴达木盆地的尕斯库勒湖边;泥炭样品取自甘肃省南部的玛曲县曼尔玛乡附近的现代沼泽。样品的基础地化参数见表 1。

### 1.2 菌种

选用混合菌种。初始菌种来自农业部沼气科学研究所,由取自柴达木盆地的淤泥加入了南海淤泥、酒厂淤泥等混合组成,并适当辅加少量对应的有机质进行驯化。

### 1.3 培养基

培养基组成见参考文献[9]。

### 1.4 生物模拟实验条件

在恒温 35 °C 条件下进行菌种的驯化、培养。发酵实验在标定体积为 160 mL 和 140 mL 血清瓶中进行。每一实验瓶中加入适量有机质样品和驯化菌种后密封,在 35 °C 培养箱中倒置培养 183 d。

### 1.5 样品产物检测

生物模拟实验达到设定时间后,进行发酵气体产物的组分和碳同位素测定。

气体产物组成分析采用 Agilent 6890N 三阀四柱天然气分析仪。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, 50 m×0.53 mm×25 μm PLOT Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;检测器:TCD 和 FID 双检测器;柱温:30 °C 恒温 5 min,以 8 °C/min 升温至 180 °C。

气体产物碳同位素分析采用气相色谱—燃烧接口—同位素质谱联用仪(Delta S GC/C/IRMS)。气相色谱仪为 HP5890II,色谱柱为 HP—PLOT Q, 30 m×0.32 mm×20 μm,进样口温度:150 °C,分流比:1:5,柱温初始温度 30 °C,恒温 5 min,以 8 °C/min 升至 80 °C,再以 5 °C/min 升至 260 °C。燃烧接口氧化炉温度 950 °C,还原炉温度 650 °C。碳同位素分析精度为 0.3‰左右。

藻类样品的菌种驯化和接种在农业部成都沼气所完成。其余全部实验和检测工作在中国石油勘探开发研究院廊坊分院天然气成藏与开发重点实验室完成。

## 2 结果与讨论

表 2 列出了本次生物模拟实验的产气量和生物 CH<sub>4</sub> 以及生物 CO<sub>2</sub> 的碳同位素数据。生物模拟实验获得的气体产物主要成分为 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub>,均未检测到乙烷等重烃以及烯烃成分。依据各种有机质产出的 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 气体量数据,可以折算出经过发酵试验后各种有机质的转化程度——有机质转化率,即有机质中多少碳转化为气态,以 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 气体的形式存在。

### 2.1 有机质生物气产率

在本次进行的生物模拟实验中,藻类有机碳生物甲烷产率达到 706.7~948.2 mL/g,其中属于绿藻的小球藻产甲烷量最大,在生成甲烷的同时,还产生了大量的二氧化碳,其产率达到 217.5~339.8 mL/g。水生草本植物的生物产甲烷量略低于藻类,有机碳产甲烷也达到了 463.2 mL/g,二氧化碳产率为 237.2 mL/g。陆生草本植物的生物产甲烷量更低,有机碳产甲烷为 266.9 mL/g,二氧化碳产率为 132.0 mL/g。生物产甲烷量最低的为泥炭样品,

表 1 实验用样品基础地化参数

Table 1 The basic geochemical parameters of organic matter samples

样品	产地	样品描述	TOC, %	δ <sup>13</sup> C, ‰	沥青“A”, %	T <sub>max</sub> /°C	S <sub>1</sub> /(mg·g <sup>-1</sup> )	S <sub>2</sub> /(mg·g <sup>-1</sup> )
小球藻	江苏南京	粉末	44.03	-30.0	14.45	357	158.29	126.75
螺旋藻	江苏南京	粉末	48.17	-26.0	7.27	359	101.81	106.89
水藻	尕斯库勒湖	阴干,磨碎	30.21	-17.0	5.98	352	61.32	42.36
水生草本植物	青海湖附近	阴干,磨碎	30.15					
陆生草本植物	尕斯库勒湖	阴干,磨碎	31.52	-11.0	7.07	400	83.97	50.00
泥炭	甘肃玛曲	阴干,磨碎	36.21		0.742 6			

表 2 不同有机质的生物模拟实验结果数据

Table 2 The biogenic simulation experiments result of different types of organic matter

样品	产 CH <sub>4</sub> 量/ (mL · g <sup>-1</sup> ) <sup>1)</sup>	产 CO <sub>2</sub> 量/ (mL · g <sup>-1</sup> ) <sup>1)</sup>	产 CH <sub>4</sub> 量/ (mL · g <sup>-1</sup> ) <sup>2)</sup>	产 CO <sub>2</sub> 量/ (mL · g <sup>-1</sup> ) <sup>2)</sup>	有机质 转化率, %	δ <sup>13</sup> C <sub>CH<sub>4</sub></sub> , ‰	δ <sup>13</sup> C <sub>CO<sub>2</sub></sub> , ‰
小球藻	382.1	136.9	948.2	339.8	69	-59.5	-2.0
螺旋藻	354.6	104.8	736.1	217.5	51	-51.8	-0.4
水藻	213.5	78.0	706.7	258.2	52	-36.0	-1.1
水生草本植物	139.7	71.5	463.2	237.2	38	-40.7	-4.4
陆生草本植物	84.1	41.6	266.9	132.0	21	-32.9	5.3
泥炭	2.6	10.9	7.1	30.1	2	-	-

1) 为每克样品产量。

2) 为每克有机碳的产量。

每克有机碳仅采甲烷 7.1 mL, 二氧化碳产率也仅为 30.1 mL/g。仅考查生物甲烷产率, 藻类等类型较好的有机质约为类型较差的水生草本植物的 1.5~2 倍, 约为类型更差的陆生草本植物的 2.7~3.6 倍, 约为类型最差的泥炭的 100~134 倍。

藻类广泛地分布于地质沉积体中, 是生物气源岩中有机质的重要组成部分。由于其中含有大量的蛋白质、脂类和容易降解的糖类碳水化合物, 生物可降解性强, 生物甲烷产率高。在进行生物气生成量计算和资源评价时, 应关注藻类等优质原始有机质在生物气源岩中的分布及对生物气成藏的贡献。

## 2.2 有机质生物转化率

有机质的生物转化率是表征其可降解性的重要指标。实验表明, 不同类型的有机质在一定时间内的生物转化率相差巨大。藻类的有机碳生物转化率可以达到 51.0%~69.0%, 即样品中只有 31.0%~48.9% 的有机碳仍以液态或固态的形式留存下来。而生物降解程度最低的泥炭有机质转化率仅为 2%, 即样品中的有机碳生物转化极为困难, 绝大部分还以固态和少量液态的形式存在。

进行生物气资源量计算时, 常以源岩中有机碳含量作为基础参数, 即以残余有机碳含量作为源岩有机质丰度的指标。如果以残余有机碳计算, 本次模拟实验中小球藻的生物气产率达 3 057 mL/g, 水藻的生物气产率也可达到 1 462.6 mL/g, 而泥炭的生物气产率仅 7.2 mL/g, 产气率的差异更显著巨大。

在进行生物气资源评价时, 有时选取有机碳恢复系数以正确认识生物气源岩的有机质丰度。结合本次实验的结果, 有机质组成以藻类为主的生物气源岩有机碳恢复系数为 2.1~3.2, 以水生草本植物为主的生物气源岩为 1.6, 以陆生草本植物为主的生物气源岩为 1.3, 而类似泥炭的沼泽相沉积则为 1, 即不需要进行有机碳恢复。对于含有上述

各种成分的源岩, 也可以依照生物气源岩中有机质的组成比例进行计算求取。

## 2.3 甲烷和二氧化碳碳同位素特征

本次生物模拟实验中甲烷碳同位素值分布在 -59.5‰~-32.9‰ 之间, 二氧化碳碳同位素值分布在 4.4‰~5.3‰ 之间(表 2)。生物气以甲烷碳同位素值偏轻为主要特征, 鉴别天然气的生物成因时, 一般以甲烷碳同位素轻于 -55‰ 为标准。但本次生物模拟实验的结果, 除小球藻产出的甲烷达到生物甲烷的标准外, 其余均重于 -55‰, 不是典型的生物气特征。而产出的二氧化碳碳同位素值也明显偏重, 达到了无机二氧化碳的范畴<sup>[10]</sup>。这表明, 生物气的有机碳分布范围较宽, 可能并不受 -55‰ 的指标约束。段传丽等<sup>[11]</sup> 在实验室内进行原油厌氧降解试验, 产生的生物甲烷碳同位素在 -43.4‰ 左右, 二氧化碳碳同位素主要为 -11.8‰ 左右, 与本研究模拟实验产出的生物气地球化学特征相似, 也间接表明本文实验结果是可靠的。

有机质在热演化过程中存在碳同位素分馏效应已获得共识<sup>[12,13]</sup>, 而有机质生成甲烷过程中的碳同位素分馏效应则研究较少。在本次模拟实验中, 获得的甲烷碳同位素值普遍轻于母质的碳同位素值, 差值在 -19‰~-29.5‰ 之间, 表明在生物甲烷生成过程中碳同位素分馏效应显著。将有机质的碳同位素值与其产出的甲烷的碳同位素值作图可以发现(图 1), 生物甲烷的碳同位素与其母质的碳同位素值有明显的正相关关系。李谨等<sup>[14]</sup> 曾针对生物气 CO<sub>2</sub> 还原途径中生物甲烷碳同位素与其母质 CO<sub>2</sub> 的碳同位素开展研究, 也获得了同样的认识。

上述实验结果表明, 受生物甲烷生成过程中的碳同位素分馏效应和母质碳同位素的双重控制, 生物甲烷的碳同位素分布范围较宽, 单纯以 -55‰ 的指标作为生物气和热成因气的划分界限并不合适。判识气藏中的天然气是否生物成因时, 应首先研究

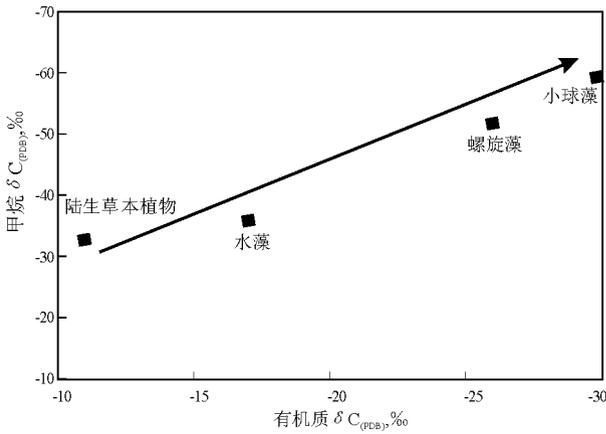


图 1 有机质碳同位素与生物甲烷碳同位素关系

Fig. 1 The relationship between organic carbon isotope and biogenic methane carbon isotope

该区是否存在形成生物气的地质条件。在条件具备时,可以结合甲烷碳同位素、二氧化碳碳同位素、天然气组分数据等参数进行综合判识。

### 3 结论

1)有机质生物模拟实验主要产物为甲烷,也产出部分二氧化碳。藻类生物产甲烷能力最强,其次分别为水生草本植物和陆生草本植物,泥炭生物产甲烷能力最弱。应关注藻类等优质有机质对生物气生成和成藏的贡献。

2)不同的有机质在一定时间内的生物转化率相差巨大,其中藻类最高,水生草本植物和陆生草本植物次之,泥炭最低。在进行生物气资源评价时可依据源岩的有机质类型选择参数或依照生物气源岩中有机质的组成比例进行计算求取。

3)生物甲烷碳同位素普遍轻于母质的碳同位素值,生成过程中碳同位素分馏效应显著,并与其母质的碳同位素值具明显的正相关。受生成过程

中的碳同位素分馏效应和母质碳同位素的双重控制,生物甲烷的碳同位素值分布范围较宽。在鉴别气藏中的天然气是否生物成因时应进行综合判识。

致谢:中国科学院兰州地质所惠荣耀研究员提供了泥炭样品,农业部沼气研究所邓宇教授提供了生物模拟方法支持,在此表示衷心的感谢!

### 参考文献:

- 1 Rice D D, Claypool G E. Generation, accumulation, and resource potential of biogenic gas [J]. AAPG Bulletin, 1981, 65: 5~25
- 2 张英,李剑,胡朝元. 中国生物气—低熟气藏形成条件与潜力分析[J]. 石油勘探与开发, 2005, 32(4): 39~41
- 3 陈安定,刘桂霞,连莉文等. 生物甲烷形成试验及生物气聚集的有利地质条件探讨[J]. 石油学报, 1991, 12(3): 7~16
- 4 李明宅,张洪年,刘华等. 生物气模拟试验的进展[J]. 石油与天然气地质, 1996, 17(2): 117~122
- 5 陆伟文,海秀珍. 生物气模拟生成实验及地层中生物气生成量之估算[J]. 石油实验地质, 1991, 13(1): 65~76
- 6 邓宇,钱贻伯,林世平等. 藻类的产甲烷及产烃潜力实验[J]. 中国沼气, 2000, 18(4): 24~26
- 7 钱贻伯,连莉文,尹小波等. 地质沉积物中残留有机质生化产甲烷作用的可行性研究[J]. 中国沼气, 1996, 14(3): 13~16
- 8 戚厚发,关德师,钱贻伯等. 中国生物气成藏条件[M]. 北京:石油工业出版社, 1997. 48~61
- 9 赵一章,邓宇,尹小波等. 产甲烷细菌及研究方法[M]. 成都:成都科技大学出版社, 1997. 243~244
- 10 戴金星. 天然气碳氢同位素特征和各类天然气鉴别[J]. 天然气地球科学, 1993, (2): 1~40
- 11 段传丽,陈踐发,郭建军等. 实验室条件下厌氧降解原油及次生气体地球化学特征[J]. 石油实验地质, 2008, 30(3): 297~301
- 12 廖玉宏,耿安松,刘德汉等. 煤生烃过程中成熟度引起的碳同位素分馏效应[J]. 石油实验地质, 2007, 29(6): 583~588
- 13 熊永强,张海祖,耿安松. 热演化过程中干酪根碳同位素组成的变化[J]. 石油实验地质, 2004, 26(5): 484~487
- 14 李谨,胡国艺,张英等. 生物气 CO<sub>2</sub> 还原途径中碳同位素分馏作用研究及应用[J]. 地学前缘, 2008, 15(5): 357~362

(编辑 黄娟)