

# 煤层气地球化学研究现状与发展趋势\*

陶明信

中国科学院地质与地球物理研究所, 气体地球化学重点实验室, 兰州 730000

**摘要** 概述了煤层气作为新资源的研究及开发状况, 全面评述了煤层气地球化学研究的现状: 其组分以  $\text{CH}_4$  为主,  $\delta^{13}\text{C}_1$  值约为  $-80\text{‰}$  ~  $-10\text{‰}$ , 有限的  $\delta\text{D}_1$  值数据为  $-333\text{‰}$  ~  $-117\text{‰}$ ,  $\text{CO}_2$  的  $\delta^{13}\text{C}$  值为  $-29.4\text{‰}$  ~  $-18.6\text{‰}$ , 其他组分的同位素则极少研究; 煤层气目前仅主要识别出热成因气和次生生物气两种类型, 还有其他划分标准; 与常规天然气相比, 煤层气  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  的  $\delta^{13}\text{C}$  值的分布范围很宽, 尤其存在特高值, 目前煤层气地球化学存在并需解决的主要问题为: 甲烷碳、氢同位素组成变化的机理、影响因素及其应用;  $\delta^{13}\text{C}_1$  值与  $R_o$  值的关系; 煤层气成因类型的系统划分方案和指标以及煤层气地球化学在煤层气选区评价中的应用等。

**关键词** 煤层气 地球化学 同位素组成 成因类型 新资源

煤层气 (coalbed gas) 又称煤层甲烷 (coalbed methane), 指自生自储于煤层中的气体, 属非常规天然气<sup>[1]</sup>。煤矿中则将煤层中的各类气体通称为瓦斯 (gas), 瓦斯对煤矿生产有极大的危害, 煤层气排入大气则成为“温室气体”, 使全球大气升温与生态环境恶化, 从而危害人类社会的可持续发展<sup>[1]</sup>。

20世纪70年代发生能源危机, 煤层气才被视为潜在的资源看待。美国能源部 (DOE) 设立了“非常规天然气回收项目” (unconventional gas recovery program), 其中包括对煤层甲烷资源与可采性的研究<sup>[2]</sup>。1979-1982年, 地质学家对美国13个盆地的煤层气进行了研究, 接着在黑勇士、圣胡安等盆地开展煤层气勘探和开发试验, 在较短时间内取得重大突破, 形成了一个新兴的能源产业——煤层气工业, 成为国际上第一个建成煤层气产业的国家。

美国煤层气勘探开发的成功范例, 证明煤层气是一种可进行大规模地面开采的新的洁净能源和优

质化工原料。据估算, 全世界煤层气的总资源量约为  $3990 \sim 9490 \text{Tcf}^{[1]}$  (万亿立方英尺), 其中主要分布的国家或地区为: 前苏联,  $1500 \sim 2800 \text{Tcf}$ ; 中国,  $700 \sim 2800 \text{Tcf}$ ; 加拿大,  $500 \sim 2600 \text{Tcf}$ ; 美国,  $400 \text{Tcf}$ ; 澳大利亚,  $350 \text{Tcf}$ ; 欧洲,  $250 \text{Tcf}^{[1]}$ 。表明煤层气的资源潜力巨大。

由于煤层气的研究与开发具有多方面的重大意义, 引起了世界能源界的高度重视, 很多国家相继开展煤层气研究与开发试验, 煤层气从而成为一个新兴的、全球性的热点研究领域。

中国从20世纪80年代末以来开展煤层气勘探开发试验, 在山西沁水盆地南部和河东柳林等地区获得了具有一定日产量的工业煤层气流。从总体上看, 虽然取得了显著的进展, 但离规模性的商业开发还有相当距离。究其主要原因, 一是中国煤层气基础地质研究较为薄弱, 许多基础性问题尚未搞清; 二是中国煤田地质构造复杂多样, 与美国有很大差异, 难以简单地利用外国的某些经验和开采技术。

2004-08-21 收稿, 2004-12-17 收修改稿

\* 国家自然科学基金 (批准号: 40372065) 和国家重点基础研究发展规划 (批准号: 2002CB211701) 资助项目

E-mail: Lmtao@ns.lzb.ac.cn

D: Tef-28, 31685.dnt

## 1 国内、外煤层气地质研究概况

1984年由Rightmire等主编的煤层气研究专著《Coalbed Methane Resources of the United States》，重点对美国13个盆地或地区的煤和煤层甲烷资源进行了分析研究与评价<sup>[1]</sup>。1993年由Law等出版的专著《Hydrocarbons from Coal》，对全球煤层气研究与开发技术领域的新成果进行了系统总结<sup>[2]</sup>。这两本专著是国际上煤层气方面具代表性的研究文献。其后，又陆续出版了一些专著，发表了一大批论文。

经过十多年的努力，中国的煤层气应用基础研究也取得了显著的进展。其中早期以编译介绍美国等国外的成果为主，近若干年来，煤层气方面的专著论文日益增多<sup>[4-8]</sup>。据张新民等早期预测，中国大陆埋深2000m以浅的煤层气资源量为 $(30-35) \times 10^{12} \text{ m}^3$ <sup>[1]</sup>，其新近预测的资源量为 $31.46 \times 10^{12} \text{ m}^3$ <sup>[8]</sup>。

## 2 煤层气地球化学的组成特征与研究进展

煤层气地球化学研究应是整个煤层气研究和气体地球化学中的一个新的重要分支领域，这不仅是因为煤层气是其研究与开发利用的直接对象，而且其地球化学组成特征还包含了丰富的有关煤层气成因、形成条件、保存程度和后期运移散失及开发利用价值等信息，在丰富气体地球化学研究方面具有重要的科学意义和应用价值。

### 2.1 煤层气组分构成的基本特征

煤层气一般均主要由 $\text{CH}_4$ 构成，次要组分一般为重烃( $\text{C}_2$ )， $\text{N}_2$ ， $\text{CO}_2$ 。作者对煤层气的研究表明，其微量组分还有Ar， $\text{H}_2$ ，He， $\text{H}_2\text{S}$ ， $\text{SO}_2$ 及CO等。由于热演化和散失程度等多方面的差异，不同地区乃至同一地区不同样品的各种组分构成与含量一般均有一定的差异。此外，个别地区或样品以 $\text{CO}_2$ 或 $\text{N}_2$ 为主。

### 2.2 煤层气同位素的基本组成与分布范围研究

自煤层气被作为新的资源进行研究以来，截至到1993年，煤层气同位素地球化学方面较重要的文献仅有十余篇。Rice等曾对此进行了汇总分析。

其中以甲烷的碳同位素研究为主， $\delta^{13}\text{C}_1$ 值的分布范围为 $-80\text{‰}$ — $-16.8\text{‰}$  (PDB, 下同)；部分文献涉及乙烷和二氧化碳的碳同位素及甲烷的氢同位素组成， $\delta^{13}\text{C}_2$ 值为 $-32.9\text{‰}$ — $-22.8\text{‰}$ ， $\text{CO}_2$ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-26\text{‰}$ — $+18.6\text{‰}$ ， $\delta\text{D}_1$ 值为 $-333\text{‰}$ — $-117\text{‰}$  (SMOW, 下同)<sup>[9]</sup>。经文献检索，此后这一方面的专题性文献更少，所报道的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 和 $\delta\text{D}_1$ 值也基本在前述范围内。代表性的文献如Smith等对澳大利亚sydney和Bowen盆地二叠系煤层气的研究，其中307个气样的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 $-78.9\text{‰}$ — $-18.0\text{‰}$ ， $\text{CO}_2$ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-15.5\text{‰}$ — $+16.7\text{‰}$ ；88个气样的 $\delta\text{D}_1$ 值为 $-255\text{‰}$ — $-152\text{‰}$ ，平均值为 $-217\text{‰}$ ；44个煤样的 $\delta\text{D}$ 值为 $-93\text{‰}$ — $-162\text{‰}$ ，平均值为 $-132\text{‰}$ <sup>[10]</sup>。波兰煤层气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 $-67.3\text{‰}$ — $-52.5\text{‰}$ ， $\delta\text{D}_1$ 值为 $-201\text{‰}$ <sup>[11]</sup>。黑海西部Zonguldak盆地石炭系13个煤层气样的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 $-51.1\text{‰}$ — $-48.3\text{‰}$ ， $\delta\text{D}_1$ 值为 $-190\text{‰}$ — $-178\text{‰}$ ，部分样品的 $\delta^{13}\text{C}_2$ 值为 $-37.9\text{‰}$ — $-25.3\text{‰}$ ， $\delta^{13}\text{C}_3$ 值为 $-26.0\text{‰}$ — $-19.2\text{‰}$ ， $\text{CO}_2$ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-29.4\text{‰}$ — $-13.2\text{‰}$ <sup>[12]</sup>。

中国早期代表性的文献如戴金星等研究报道的42个煤层气样的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 $-66.9\text{‰}$ — $-24.9\text{‰}$ <sup>[13]</sup>；唐修义等研究报道的开滦、淮南等地煤层气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 $-73.1\text{‰}$ — $-30.1\text{‰}$ <sup>[14]</sup>；张建博等报道的沁水南部煤层气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值最高为 $-20.8\text{‰}$ ，最低值低于 $-55\text{‰}$ <sup>[15]</sup>；本文作者等对甘肃靖远、辽宁阜新和安徽新集等煤田的一大批煤层气样品进行了测试研究， $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 $-61.3\text{‰}$ — $-10.1\text{‰}$ 。以上资料所反映的中国煤层气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值的分布范围约为 $-73\text{‰}$ — $-10\text{‰}$ 。

国内除个别文献对煤岩热模拟甲烷的氢同位素进行过研究<sup>[16]</sup>外，有关天然煤层气氢同位素的研究极少见有报道，基本还处于空白状态。

陶明信等曾对甘肃窑街煤层中高浓度 $\text{CO}_2$ 气的稳定同位素及稀有气体同位素地球化学组成特征进行过较系统的研究，其 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值为 $10^{-8}$ 量级，表明为壳源型气体<sup>[17,18]</sup>。

综合以上资料，煤层气的组分构成基本以 $\text{CH}_4$ 为主， $\delta^{13}\text{C}_1$ 值的分布范围约为 $-80\text{‰}$ — $-10\text{‰}$ ，有限的 $\delta\text{D}_1$ 值数据为 $-333\text{‰}$ — $-117\text{‰}$ ， $\text{CO}_2$ 的

$\delta^{13}\text{C}$  值为  $-29.4\% \sim -18.6\%$ ，重烃的碳同位素数据则更少，尚不能反映其基本分布范围。而煤层气中的氧、氮、硫等同位素的研究未见报道。总体来看，煤层气的同位素地球化学研究水平还很低，基本上还处在资料积累或初期研究阶段。

### 3 煤层气的成因类型的研究进展与现状

煤层气的成因类型与划分是煤层气地球化学研究中的一重要内容和目标，但多基本上沿用常规天然气的有关概念或方案。如 Rightmire 等人简单提及生物和热解成因两类煤层气，认为前者的  $\delta^{13}\text{C}_1$  值一般为  $-75\% \sim -55\%$ ，而推测后者的  $\delta^{13}\text{C}_1$  值为  $-40\% \sim -25\%$ 。Rice 根据煤层气的同位素组成和煤岩的  $R_o$  值，也将煤层气分为生物(细菌)气和热解气两种类型。生物成因煤层气又进一步分为两种：由  $\text{CO}_2$  还原而生成的细菌气(相对更富  $^{12}\text{C}$ ，且与  $\text{CO}_2$  的碳同位素组成密切相关)；另一种为由甲基类发酵而生成的生物(细菌)气，认为其碳同位素组成可能较重， $\delta^{13}\text{C}_1$  值的分布范围为  $-70\% \sim -40\%$ 。热解煤层气的  $\delta^{13}\text{C}_1$  值大于  $-55\%$ ， $\delta\text{D}_1$  值大于  $-250\% \text{‰}$ 。

Scott 等在对美国圣胡安盆地煤层气的研究中，发现其中存在次生生物成因气，认为是在成煤后的煤化过程中产生的湿气、正烷烃及其他有机物经细菌作用而形成的一种生物气。其地球化学组成与原生生物气相似，但主要差别在于煤岩的热演化超过原生生物气的形成阶段( $R_o$  值低于  $0.30\%$ )，且煤层一般被抬升到浅部<sup>[10]</sup>。Smith 等研究认为，澳大利亚 Sydney 和 Bowen 盆地二叠系煤层甲烷主要由  $\text{CO}_2$  在微生物作用下还原而生成。其基本特征为  $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6 > 1000$ ， $\delta^{13}\text{C}_1$  值为  $-(60 \pm 10)\% \text{‰}$ ， $\delta\text{D}_1$  值为  $-(217 \pm 17)\% \text{‰}$ ， $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2-\text{CH}_4}$  值为  $(60 \pm 10)\% \text{‰}$ ， $\text{CO}_2$  含量小于  $5\% \text{‰}$ 。其后，Ahmed 和 Smith 又从有机地球化学方面研究了该区煤岩中有机物质的生物降解作用，进一步论证了该区煤层甲烷为(次生)生物成因，并给出了其形成条件的地球化学途径<sup>[11]</sup>。Kotarba 研究认为，波兰 Upper Silesian 和

Lublin 盆地的煤层气形成于烟煤阶段，甲烷可能形成于  $\text{CO}_2$  的微生物分解过程，即可能也属次生生物气<sup>[11]</sup>；其最新的模拟实验研究表明，在  $R_o$  值达到  $1.7\%$  时，煤所能产生的  $90\%$  以上的  $\text{CO}_2$  已生成。并据此估算，当煤层隆起或遭侵蚀时， $\text{CO}_2$  为微生物成因甲烷的产生提供了有利的条件，其结果是由  $\text{CO}_2$  所转变形成的微生物成因甲烷量超过同煤层所产生的热成因甲烷数量的  $2 \sim 5$  倍<sup>[11]</sup>。陶明信等近年在中国安徽新集等地也发现了次生生物成因煤层气并进行了研究<sup>[12]</sup>。

此外，Scott 等还描述了煤层气生成的阶段<sup>[11]</sup>。煤层气的生成与常规天然气有明显差别而更为复杂。

戴金星等<sup>[13]</sup>按重烃含量，划分出原生(型)煤层气( $\text{C}_{2+}$  含量为  $5\% \sim 20\%$ )和变干(轻)煤层气(贫重烃且以乙烷为主)两类；按  $\delta^{13}\text{C}_1$  值，则原型煤层气的  $\delta^{13}\text{C}_1$  值与成熟度呈正相关关系，区间值为  $-24.9\% \sim -34.6\%$  (煤岩  $R_o$  值为  $0.76\% \sim 3.11\%$ )，变轻煤层气的  $\delta^{13}\text{C}_1$  区间值为  $-66.9\% \sim -33.7\%$ 。

尽管学术界一般认为  $\delta^{13}\text{C}_1$  值及  $\text{C}_1/\text{C}_2$  比值是划分烃类气体成因类型的主要地球化学指标，但就煤层气的具体资料看，这两项指标变化很大而实际应用起来较为困难，特别是对于埋藏浅的煤层气。Kotarba 曾指出，由于煤层气的形成机理复杂，现有的天然气分类方案不能直接用于解释煤层气的成因，而碳同位素的分馏作用又使其数据的解释具有某些不确定性<sup>[11]</sup>；戴金星等提出，煤矿煤层气与原生煤成气(属常规天然气)的有关规律( $\delta^{13}\text{C}_1 - R_o$  关系)大部分不符合，即浅层煤层甲烷的碳同位素变轻，而中深井煤层气的则基本一致<sup>[13]</sup>；Rice 指出，虽然低煤阶煤中甲烷的碳同位素偏轻，高煤阶煤中甲烷的碳同位素偏重，但同一煤阶煤层甲烷的  $\delta^{13}\text{C}$  值的变化范围却很宽<sup>[9]</sup>；唐修义等经研究， $\delta^{13}\text{C}_1$  与  $R_o$  之间未见必然的联系<sup>[14]</sup>。

以上表明，煤层气甲烷的碳同位素组成比常规天然气要复杂得多，相关的深层次问题或规律性特征尚未搞清。关于煤层气的成因类型与划分，目前

1) Yao M X, et al., The secondary biogenic methane found in the Xinji coalfield, Anhui Province, China. AAAPG-2004, 6th International Conference, Abstracts, 228-229.

尚缺乏系统的划分标准和统一的认识。

#### 4 煤层气与常规天然气甲烷同位素组成的差异及其特殊性

据统计,中国常规天然气的  $\delta^{13}\text{C}_1$  值为  $-66.0\text{‰}$ — $-25\text{‰}$ <sup>[22,23]</sup>。煤层气的  $\delta^{13}\text{C}_1$  值的分布范围为  $-80\text{‰}$ — $-10\text{‰}$ , 相比之下,则宽得多,特别是异常高的数据。如报道的德国煤层气的  $\delta^{13}\text{C}_1$  最高值达  $-12.9\text{‰}$ 和  $-16.8\text{‰}$ , 前苏联煤层气的最高值达  $-10\text{‰}$ <sup>[9,13]</sup>; 笔者所获得的最高值为  $-10\text{‰}$ 。尽管  $\delta^{13}\text{C}$  值高于  $-20\text{‰}$  的煤层甲烷不具有普遍性,但是客观存在的。对此,尚未引起普遍注意,也缺乏对其成因方面的深入研究。传统理论认为,生物成因甲烷的  $\delta^{13}\text{C}$  值相对偏低,而非生物成因甲烷的  $\delta^{13}\text{C}$  值相对偏高,故这是煤层气乃至碳同位素地球化学研究领域的—个值得深入研究并具有重要科学意义的问题。

如前所述,国际上报道的煤层气的  $\delta\text{D}_1$  值为  $-333\text{‰}$ — $-117\text{‰}$ , 绝大部分在  $-300\text{‰}$ — $-200\text{‰}$  范围内,而且研究尚不深入。例如Kotarba获得波兰Nowa Ruda煤矿10个煤层气样品的  $\delta\text{D}_1$  值为  $-256\text{‰}$ — $-211\text{‰}$ , 但文内对此基本上未予以讨论<sup>[21]</sup>; Rice在对文献资料进行汇总的基础上,对煤层甲烷的氢同位素组成与成因类型也仅作了简单地讨论<sup>[9]</sup>。我国常规天然气  $\delta\text{D}_1$  值的分布范围为  $-312.8\text{‰}$ — $-83.9\text{‰}$ <sup>[25]</sup>; 从现有资料概略相比,两者  $\delta\text{D}_1$  值的分布范围差别不是很大,煤层气的  $\delta\text{D}_1$  值略偏低。但后者的数据非常有限,其具体分布与变化特征尚不清楚,还有待于资料的积累和进一步的研究,特别是国内煤层气氢同位素研究亟待开展。

如前所述,煤层气中  $\text{CO}_2$  的  $\delta^{13}\text{C}$  值的分布范围为  $-26\text{‰}$ — $+18.6\text{‰}$ , 而通常所认为的包括常规天然气在内的生物成因  $\text{CO}_2$  的  $\delta^{13}\text{C}$  值低于  $-10\text{‰}$ <sup>[26,28]</sup>。显然,前者的分布范围不仅比后者宽得多,而且其最高值也高的多。

#### 5 煤层气地球化学研究中存在的主要问题与发展趋势讨论

煤层气地球化学作为一个新的研究领域,尚有

许多深层次的科学问题需要研究解决。就其目前的研究现状分析,笔者认为其中存在的或首先需要研究解决的主要问题及其发展趋势可概括为如下几个方面:

(1) 煤层气甲烷碳同位素组成与变化的规律,特别是其各种控制或影响因素及其与地质背景关系的研究。这是应用  $\delta^{13}\text{C}_1$  值作为煤层气形成演化和成因类型划分的主要指标,必须首先解决的学科基础问题之一。

(2) 加强煤层甲烷的氢同位素与重烃及二氧化碳的碳同位素研究,既是丰富煤层气地球化学基础研究,更是多种地球化学指标揭示煤层气形成演化过程与机理、建立划分煤层气成因类型的综合指标的需要。

(3) 煤层气主要以吸附态赋存于煤层中,这是其相对于常规天然气的特殊性。煤层甲烷的碳同位素组成与变化远比常规天然气复杂,解吸分馏作用可能是其重要原因之一。但在具体研究和应用中,常常忽视了此效应,因此,需要进一步深入研究。

(4) 煤层甲烷碳、氢同位素组成与煤岩热演化(Ro值)之间的关系研究,这是研究烃类气体的热演化程度与成因类型,进行气源对比的基本方法。众所周知,在常规天然气方面两者呈正相关关系。对于煤层气而言,  $\delta^{13}\text{C}_1$ —Ro值的相关性较低乃至不明显而变化复杂,难以应用。本文认为,这也可能只是一种表象,因为其影响因素较多而不仅限于热演化程度,诸如解吸分馏效应等等。因此,需要考虑并在消除各种其他叠加效应的基础上,进行“去伪存真”研究,以揭示其本质的关系。

(5) 由于煤岩的各种有机显微组分的生烃特征有明显差别<sup>[4,16]</sup>,从母质继承效应角度分析,肯定对煤层气的同位素组成产生直接影响,加上煤岩热演化生烃过程中不同组分间的分馏变化和煤岩中的无机组分对生烃的催化作用等,均可对煤层气的同位素组成产生影响。但目前对这方面,特别是其各种因素对同位素组成与变化的影响基本不了解,需开展研究。

(6) 如前所述,煤层气中存在  $\delta^{13}\text{C}$  值非常高的  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$ , 但其形成机理尚不清楚,是很有意义而值得深入研究的科学问题。

(7) 目前尚缺乏系统的划分煤层气成因类型的标准和统一的认识。对此, 首先需搞清煤层气形成演化的整个动态过程及其地球化学组成与变化的特征。在此基础上建立煤层气的成因类型划分方案, 遴选并建立其判别指标体系。显然, 这需要进行综合研究。

(8) 煤层气选区评价最基本的要素是煤层的含气量、资源量和煤岩的孔渗等地质构造条件。运用煤层气地球化学理论与方法, 通过研究诸如煤岩的演化阶段、生气条件和生气量, 煤层气组分及其同位素组成变化与气体的形成阶段、溢散或保存程度的数量关系以及在空间上的变化等特征, 为煤层气的选区评价与勘探开发提供科学依据。这应是煤层气地球化学基础理论研究向生产领域的延伸, 在目前是一个综合性和探索性很强的问题, 但可能是未来的一个重要发展方向或趋势。

**致谢** 高波、史宝光等在资料整理方面给予了帮助, 特致谢意。

### 参 考 文 献

- 1 Rightmire C T, Eddy G E, Kurr N. Coalbed Methane Resources of the United States. AAPG Studies in Geology Series # 17. Tulsa, Oklahoma, USA, AAPG, 1984, 1-378
- 2 Law B E, Rice D D. Hydrocarbons From Coal. AAPG Studies in Geology Series # 38. Tulsa, Oklahoma, USA, AAPG, 1993, 1-394
- 3 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. 岩石地球化学通报, 1999, 18(3): 182-188
- 4 张新民, 张遂安, 钟玲文, 等. 中国的煤层甲烷. 西安: 陕西科学技术出版社, 1991, 1-149
- 5 戴金星, F庭斌, 宋岩, 等. 中国大中型天然气田形成条件与分布规律. 北京: 地质出版社, 1997, 165-183
- 6 刘焕杰, 蔡勇, 桑树勋, 等. 山西南部煤层气地质. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1998, 1-151
- 7 张建博, 王红岩. 山西沁水盆地煤层气有利区预测. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1999, 1-101
- 8 张新民. 中国煤层气地质与资源评价. 北京: 科学出版社, 2002, 1-292
- 9 Rice D D. Composition and origins of coalbed gas. In: Law B E, Rice D D, eds. Hydrocarbons from Coal, AAPG Studies in Geology Series # 38. Tulsa, Oklahoma, USA, AAPG, 1993, 159-183
- 10 Smith J W, et al. Microbial origin of Australian coalbed methane. AAPG Bulletin, 1996, 80 (6): 891-897
- 11 Kotarba M J. Composition and origin of coalbed gases in the Upper Silesian and Lublin basins, Poland. Organic Geochemistry, 2001, 32: 163-180
- 12 Hakan H, Namik M, Cramer B, et al. Isotopic and molecular composition of coal-bed gas in the Amasra region (Zonguldak basin -western Black Sea). Organic Geochemistry, 2002, 33: 1429-1439
- 13 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. 中国科学, B辑, 1986, 12: 1317-1326
- 14 唐修义, 杨宜春, 刘冬梅, 等. 关于煤成气组分和甲烷碳同位素的几个问题. 见: 生物、气体地球化学开放研究实验室研究年报. 兰州: 甘肃科学技术出版社, 1988, 240-252
- 15 张建博, 陶明信. 煤层甲烷碳同位素在煤层气勘探中的地质意义—以沁水盆地为例. 沉积学报, 2000, 18(4): 611-614
- 16 李明潮, 张五济. 中国主要煤田的浅层煤成气. 北京: 科学出版社, 1990, 145-149
- 17 陶明信, 徐永昌, 陈发源, 等. 窑街煤田 CO<sub>2</sub> 气中氦同位素特征及其意义. 科学通报, 1991, 36 (12): 921-923
- 18 陶明信, 徐永昌, 陈发源, 等. 窑街煤田 CO<sub>2</sub> 浓度与 δ<sup>13</sup>C 值空间变化的构造地球化学特征. 科学通报, 1995, 40 (3): 260-263
- 19 Scott A R, Kaiser W R, Ayers W B, et al. Thermogenic and secondary biogenic gases, San Juan Basin. AAPG Bulletin, 1994, 78 (8): 1186-1209
- 20 Ahmed M, Smith J W. Biogenic methane generation in the degradation of eastern Australian Permian coals. Organic Geochemistry, 2001, 32: 809-816
- 21 Kotarba M J, Lewan M D. Characterizing thermogenic coalbed gas from Polish coals of different ranks by hydrous pyrolysis. Organic Geochemistry, 2004, 35: 615-616
- 22 徐永昌. 天然气成因理论及应用. 北京: 科学出版社, 1994, 49-357
- 23 赵靖舟. 前陆盆地天然气成藏理论及应用. 北京: 石油工业出版社, 2003, 21-27
- 24 Kotarba M J. Isotopic geochemistry and habitat of the natural gases from the upper carboniferous Zacler coal bearing Formation in the Nowa Ruda coal district (lower silesia, Poland). Org Geochem, 1990, 16 (1-3): 549-560
- 25 戴金星. 我国有机烷烃气的氢同位素的若干特征. 石油勘探与开发, 1990, (5): 27-32
- 26 戴金星, 宋岩, 戴春森, 等. 中国东部无机成因气及其气藏形成条件. 北京: 科学出版社, 1995, 12-20, 211
- 27 Xu Y C, Shen P, Tao M X, et al. Geochemistry on mantle derived volatiles in natural gases from eastern China oil/gas provinces (II) helium, argon and hydrocarbons in mantle volatiles. Science In China, Series D, 1997, 40 (3): 315-321
- 28 Tao M X, Xu Y C, Shen P, et al. Tectonic and geochemical characteristics and reserved conditions of a mantle source gas accumulation zone in eastern China. Science in China, Series D, 1997, 40 (1): 73-80