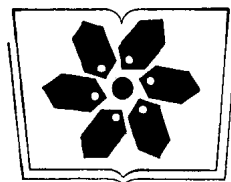


煤 成 烴 地 球 化 学

傅家谟 刘德汉 盛国英 主编

科学出版社



中国科学院科学出版基金资助项目

煤成烃地球化学

主编: 傅家谟 刘德汉 盛国英

作者: 傅家谟 刘德汉 盛国英

卢家烂 陈德玉 戴樟漠

张鸿斌 张惠之 耿安松

科学出版社

1990

内 容 简 介

该书是以近年来中国科学院贵阳地球化学研究所有机地球化学开放研究实验室煤成烃研究成果为基础,并参考国内外最新资料撰写的一本专著,比较系统地阐述了煤成气、煤成油成因与评价的大量理论和实际问题。全书共十一章,主要包括煤及煤岩学基础,煤成烃的人工模拟实验技术,煤成烃模拟实验产物的组成和数量,煤成烃碳、氢同位素和稀有气体同位素组成特征,煤及特种煤可溶有机组成和生物标志物特征,煤的核磁共振、顺磁共振、红外光谱、X 射线衍射谱学性质,煤成烃成因,煤成气和煤成油的综合判识,煤成烃评价等。

该书可供有机地球化学、石油、煤炭、天然气地质专业技术人员及高等院校师生参考。

煤 成 烃 地 球 化 学

主编:傅家谟 刘德汉 盛国英

责任编辑 韩安平

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100707

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1990年12月第 一 版 开本:787×1092 1/16

1990年12月第一次印刷 印张:23 3/4 插页:5

印数:0001—1 000 字数:551 000

ISBN 7-03-002279-3/P·459

定 价: 26.00 元

前 言

煤及含煤地层中的有机质在成岩作用或煤化作用过程中可以生成一定数量的烃类物质,包括气态烃和液态烃,即煤成气和煤成油。

本世纪 50 年代末在荷兰发现了与含煤沉积有机质有关的格罗宁根特大型气田后,在亚洲、大洋洲和美洲的一系列含煤盆地中相继发现了许多大型气田。据估计,世界上大气田和天然气储量的 70—80% 来自含煤沉积,说明世界探明天然气储量的主要部分是煤成气。煤成油勘探开发的典型实例是澳大利亚吉普斯兰盆地和印度尼西亚马哈卡姆三角洲等地的一些油田。研究结果证明,这些油田的原油主要来源于腐殖型有机质,并显示有典型煤成油的组成特点。

我国煤炭资源丰富,探明储量占世界第三位。我国又是世界上最主要的生产陆相石油的国家。因此煤成气和煤成油的勘探与开发在我国具有良好的前景。为此,国家在“六五”期间组织了“煤成气开发”的攻关课题研究。石油工业部、地质矿产部、中国科学院和煤炭工业部的许多研究单位参加了这一联合攻关任务,并取得了丰硕的研究成果。

为了推动煤成烃地球化学在我国的深入发展,继而指导和促进我国煤成气和煤成油资源的勘探与开发,我们决定撰写本书。编写的基础主要是我们参加“六五”攻关课题研究的成果和中国科学院有机地球化学开放研究实验室三年来有关煤的研究课题成果,同时参阅了国内外同行的最新研究结果。我们试图从地球化学角度出发,较全面系统地探讨有关煤成气与煤成油成因与评价的各个方面的问题,诸如煤成烃母质的组成与结构、煤成烃的组成以及煤成烃的成因、判识与评价等。

全书包括绪论和十一章。各章执笔者如下:绪论,傅家谟;第一章,刘德汉;第二章,卢家烂;第三章,张惠之、刘德汉;第四章,张鸿斌;第五章,戴檀谟;第六章,盛国英;第七章,盛国英;第八章,陈德玉;第九章,傅家谟;第十章第一、二节,耿安松;第三、四节,傅家谟;第十一章,刘德汉。全书由傅家谟、刘德汉和盛国英审阅,并由吴泽霖统改编审完成。

我所煤成气研究工作是在叶连俊教授和涂光炽教授指导下进行的,并得到有机地球化学和沉积地球化学研究室的同志和有机地球化学开放研究实验室客座同志的支持与帮助。本书编写过程中还得到了绘图组和本所很多同志的帮助,在此一并致谢。

目 录

前言	i
绪论	1
一、煤成烃的含义与概念	1
二、煤成烃地球化学的研究内容	2
三、国外煤成气勘探与煤成气地球化学研究概况	3
四、国外煤成油地球化学研究概况	5
五、煤成烃地球化学在我国的发展	6
第一章 煤和煤岩组成概述	8
第一节 成煤物质和成煤作用	8
一、成煤物质	8
二、成煤环境	9
三、成煤作用的生物化学作用阶段	10
四、成煤作用的热演化阶段	12
第二节 煤岩组成和分类	14
一、煤岩的宏观组成	14
二、煤的显微组成划分方案	15
三、煤岩组分和亚组分	17
第三节 煤的成因类型	27
一、腐殖煤	28
二、残殖煤	29
三、腐泥煤	31
第四节 煤化作用中煤及煤岩组成、性质的变化规律	32
一、煤化作用中镜质组的变化	32
二、煤化作用中稳定组的变化	33
三、煤化作用中丝质组的变化	35
第二章 煤成烃的模拟实验	37
第一节 研究概况	37
第二节 煤成烃的热力学	38
第三节 煤成烃热模拟实验方法	40
一、煤成烃模拟实验主要方法	40
二、模拟实验常用设备	41
三、实验条件选择	43
第四节 煤成烃几种模拟实验体系和结果的讨论	46
一、煤成烃模拟实验的可行性	46
二、实验结果应用实例	48

第三章 煤成气的产率和组成特征	52
第一节 煤成气的产率	52
一、煤成气产率的表示法	52
二、不同煤岩组分的产气率	55
三、产气率与煤化作用阶段	60
第二节 煤成气的组分特征	65
一、煤成气组分测试项目和指标	65
二、母质类型与热成因气的气体组成	66
三、热解成因气体组成与煤化作用阶段	76
第三节 实验条件对热模拟结果的影响	81
一、实验体系的影响	81
二、压力的影响	82
三、温度的影响	83
四、时间的影响	83
五、矿物的催化作用	84
第四节 煤成气组成判识	86
一、气源岩判识	86
二、成熟度判识	87
三、热解气与天然气的差异	87
第四章 煤成烃的同位素组成特征	89
第一节 概述	89
第二节 天然稳定同位素的分馏机理	90
一、同位素的基本概念	90
二、同位素丰度及其变化	90
三、同位素分馏机理	92
第三节 煤成烃的同位素测定	94
一、有机碳、氢同位素分析样制备方法	94
二、同位素分析样制备装置	95
三、煤中有机硫同位素分析	98
四、质谱同位素分析	101
第四节 煤成烃的稳定同位素组成	103
一、天然气全烃及甲烷的碳、氢同位素组成	103
二、煤和沥青中的碳、氢同位素组成	108
三、凝析油的碳、氢同位素组成	109
第五节 煤成烃的同位素鉴别模式	111
一、煤成烃的碳、氢同位素鉴别模式	111
二、煤成烃的碳、氢同位素组成特征	112
三、凝析油的碳、氢同位素组成	113
四、煤成烃的碳、氢同位素鉴别指标	113
第五章 含煤盆地中稀有气体同位素组成特征	114
第一节 概述	114

第二节 稀有气体的物理化学性质及测试方法	114
一、常数、计算及换算因子	114
二、捕获、吸附、溶解及解离	115
三、测试方法	116
第三节 稀有气体的地质地球化学特性及判识指标	118
一、丰度	118
二、稀有气体的组成及同位素比值特征	120
三、火成岩、喷发岩、地幔中的氦、氩及同位素比值	121
第四节 含煤盆地中稀有气体同位素组成特征及判别应用	122
一、水和沉积岩中氦、氩同位素组成	122
二、含煤(油、气)盆地中氦、氩同位素组成	126
三、盆地中氦、氩的聚集、扩散、积累效应特征	127
四、我国几个含煤(油、气)盆地中稀有气体同位素的组成特征及判别模式	129
第六章 煤中可溶有机质与生物标志物	138
第一节 概述	138
一、煤中可溶有机质	138
二、研究目的与现状	138
第二节 煤中可溶有机质分离分析方法	139
一、煤中可溶有机质分离分析流程	139
二、抽提物的分离技术	143
第三节 煤中可溶有机质丰度及族组成	146
一、煤中可溶有机质的丰度	146
二、煤中可溶有机质的组成	148
第四节 煤的生物标志物组成	149
一、生物标志物的确认技术与定量方法	149
二、烷烃与烯烃	153
三、芳烃	157
四、脂肪酸、醇和酮类	162
五、有机色素类	164
六、杂环化合物	165
七、煤中生物标志物分布特征	166
第七章 特种煤的生物标志物	169
第一节 概述	169
第二节 抚顺煤树脂体	170
一、烷烃和芳烃组成的一般特征	171
二、二萜类	172
三、二萜类的类型与碳数分布	175
第三节 云南泥炭藓煤	176
一、云南泥炭藓煤生物标志物分布特征	176
二、云南泥炭藓煤结构体、木质煤、碎屑煤和丝质煤的生物标志物组成对比	181
第四节 河北苏桥残殖煤	182

一、烷烃	184
二、芳烃	187
第五节 浙江长广和江西乐平树皮煤	190
第六节 贵州水城烛藻煤	191
一、烷烃	192
二、芳烃	193
三、未知化合物	193
第七节 几种富氢特种煤的生物标志物特征	195
第八章 煤的谱学性质与结构特征	197
第一节 概述	197
一、煤的谱学研究内容	197
二、煤的谱学研究概况	197
第二节 煤的核磁共振 (NMR) 谱	199
一、核磁共振原理和方法	199
二、固态核磁共振谱在煤成熟度中的应用	202
三、煤的固态 ^{13}C -NMR 化学结构研究	211
四、液体 ^1H -、 ^{13}C -NMR 谱的应用	217
第三节 煤的电子顺磁共振	219
一、电子顺磁共振原理及参数	219
二、煤的电子顺磁共振研究与应用	222
三、沥青的电子顺磁共振研究与应用	224
第四节 煤的红外光谱	226
一、红外光谱原理与特征	226
二、红外光谱在煤母质类型判识中的应用	228
三、应用红外光谱法研究煤成熟度	231
第五节 煤的 X 射线光电子能谱	240
第六节 煤的结构特征和结构模型	243
一、概述	243
二、煤的基本结构单元	243
三、煤中间相产物的结构形态	247
四、煤的分子结构模型	247
第九章 煤成烃成因	253
第一节 概述	253
一、煤成烃成因研究	253
二、腐殖煤成烃母质的复杂性与多样性	254
三、腐殖煤的母质与生烃能力	256
第二节 煤及煤岩组分的演化与生烃性能	258
一、煤的热演化与生烃性能	258
二、煤岩显微组分的演化与生烃能力	260
三、镜质组亚显微组分的演化与生烃能力	262
第三节 煤成气类型与成因	266

一、煤成气组成性质与类型划分	266
二、煤成气母质类型	269
三、煤成气母质热演化与二次成气	271
第四节 煤成油类型与成因	274
一、煤成油性质与类型	274
二、煤成油生油层及其形成条件	277
三、煤成油母质热演化与未成熟油	281
第五节 煤成烃成因模式	283
第十章 煤成烃综合判识	287
第一节 概述	287
第二节 煤成气综合判识	290
一、煤成气判识指标	290
二、国外煤成气综合判识模式	291
三、我国煤成气判识与综合判识模式	297
四、煤成气综合判识的必要性	304
第三节 煤成油特征与判识	304
一、煤成油的成因特点与煤成油判识	304
二、煤成油的地球化学特征与煤成油判识	304
三、煤成油的生物标志物组成特征与煤成油判识	314
第四节 影响煤成烃判识指标应用的因素	322
第十一章 煤成烃评价	326
第一节 煤成烃源岩评价的特点和方法	326
一、煤成烃源岩评价的特点	326
二、煤成烃源岩评价的方法	327
第二节 煤成烃产出和聚集条件	331
一、煤化作用与煤成烃	331
二、煤成烃的运、聚特点	334
三、煤成烃封盖条件	335
第三节 煤成烃储集的主要类型	336
一、煤层瓦斯和煤层油	336
二、煤成烃构造圈闭和非构造圈闭实例	337
第四节 煤成烃资源量计算法	342
一、生-聚资源量计算法	342
二、储-聚资源量计算法	347
第五节 我国煤成烃的勘探前景	348
一、煤成烃的产出规模和条件分析	348
二、含煤盆地煤成烃勘探前景分析	352
三、煤成油前景分析	354
参考文献	356
图版说明	372

绪 论

一、煤成烃的含义与概念

(一) 煤 成 烃

煤成烃是指含煤地层有机质(包括煤层有机质与含煤地层沉积岩分散有机质)在成煤作用过程或热成熟过程中形成的碳氢化合物。这种碳氢化合物或烃类物质可以是气态的,也可以是液态的,故煤成烃又可分为两大类,即煤成气态烃或煤成气,以及煤成液态烃或煤成油。

目前全世界已探明煤的地质储量为 $(1.6—2.0) \times 10^{14} \text{t}$ (Матвеев, 1979)。若以成煤作用处于中等阶段的肥煤每吨能生气 $199—230 \text{ m}^3$ 折算,全世界的煤成气为 $(3.184—4.600) \times 10^{15} \text{ m}^3$ (戴金星, 1982)。我国的煤成气,有不同的估算数字,如 $(1.19—1.38) \times 10^{14} \text{ m}^3$ (戴金星、戚厚发, 1981) 和 $1.8 \times 10^{14} \text{ m}^3$ (关士聪等, 1981)。如果考虑到深层未探明的煤与含煤地层中大量分散有机物生成的煤成气,则世界的及我国的煤成气量均可能远大于上述数字。

煤不仅可以生成大量天然气,同样也可以形成数量可观的石油。翁文波(1982)从油气成因理论角度探讨了这一问题。

在国外,海相生油、生气的观点一直占优势。近来,煤成气的观点在实践中提了出来,使人得到一种印象,认为以含煤地层为代表的陆相或滨海相沉积可以生成大量以甲烷为主体的煤成干气。形象一点说:海相大量生油,陆相大量生气。但是这一海相大量生油的观点仍然不符合我国非海相沉积中大量形成石油的客观实际。问题的本质是对陆源生物和海源生物演化为石油和天然气机制存在不同看法。陆源生物和海源生物都是生物,它们的有机成分必然有共同之点,那就是都以原生质或生物质为主体。原生质可以氨基酸为代表,在脱羧过程中可以形成烃类,其中包括天然气和石油。另一方面,许多陆源生物必须具备由多糖组成的木质来支撑躯干,由蜡质来防止水分过量蒸发,有的还利用嗅敏成分在空中传播信息或自卫。所以,以多糖为主体,并含蜡质和少量嗅敏成分等物质是陆源生物质所特有的。蜡质是烃的一种稳定衍生物,我国石油含蜡较多的特点正说明和陆源生物有关。萜烯(C_5H_8)也是陆源植物特征成分,已在我国石油中找到。粗略的以自由能 ΔF_1 作比较,可反映优势次序是:木质成煤,原生质成烃,木质成烃。

实验证明,不同的煤经热解可产生一定数量的液态烃。我国 111 个不同样品统计资料表明,每吨煤可生成石油的量平均为 170.91 kg , 最高为 358.12 kg 。澳大利亚亚苏拉特-博恩盆地侏罗纪煤每吨产石油 320 kg 。产油率还与煤变质程度有关。据 21 个煤样热解资料,镜质组反射率 R^0 为 $0.4—0.8\%$, 即褐煤—肥煤阶段,平均生油量 $\geq 150 \text{ kg/t}$ 煤;焦煤—瘦煤阶段($R^0 1—1.6\%$),该数字降为 100 kg ; 贫煤阶段($R^0 1.6—2\%$)为 70 kg ; 无烟煤

阶段最低,平均为 19.6 kg (刘玉英,1986)。目前世界探明煤的地质储量为 $(1.6-2.0) \times 10^{13}$ t,若按煤处于中等阶段的肥煤每吨生油 150kg 折算,全世界煤成油达 $2.4-3.0 \times 10^{12}$ t,当然经运移聚集的仅是其中很小的一部分。

(二) 煤成气态烃——煤成气

与含煤地层有机质(煤层有机质和含煤地层中的分散有机质)煤化作用有关的天然气,目前文献中有多种名称,如煤系气,煤成气和煤型气等。

“煤系气”最初是被用于描述在含煤地层中产出的天然气,后来逐渐赋予成因含义,指由含煤地层中有机质在热力作用下形成的热降解气。无论这些气体是聚集在含煤地层内或在与含煤地层密切相关的储集层中,都称之为“煤系气”。

“煤成气”这一术语最先用于煤干馏产生的气体,是与工业上煤的气化联系在一起的。在含煤地层中广泛发现天然气后,进而将这一术语用于指腐殖型有机物在成煤作用过程中形成的全部天然气。也有人建议用“煤型气”这一术语,以便与有机质在成油作用过程中形成的天然气——油型气相对应。

含煤地层中有大量集中的和分散的腐殖型有机物。腐殖型有机物高度集中并经成煤作用就形成了煤层、煤透镜体和煤线。在含煤地层的碳质页岩中,则有大量分散状产出的腐殖型有机物。这些富集的和分散的腐殖有机质在成煤过程中形成的天然气即煤成气(或“煤系气”、“煤型气”)。煤成气、煤系气和煤型气这三个术语的含义基本上相同,由于目前国内“煤成气”一词应用较普遍,故本书统一采用这一术语。

(三) 煤成液态烃——煤成油

腐殖煤和含煤沉积有机质在成煤过程或成岩过程中生成的液态有机物质就是煤成液态烃或煤成油。在讨论陆相石油,特别是某些高蜡原油成因时,许多作者都强调了陆生植物输入的重要性(Thomas,1981;翁文波,1982;黄第藩等,1984a)。这些陆相石油的成油母质可能混入了大量水生生物的残余有机质,也可能基本上是由陆生植物有机质组成。Powell(1984)在“陆相有机质生烃概念的发展”一文中虽未采用煤成油这一术语,但所探讨的陆相石油的生油母质主要是由腐殖煤的富氢显微煤岩组分构成的,在 Van Krevelen 图上的分布位置类似于 II 型或 III 型干酪根,故来源于这类母质的石油实际上就是煤成油。在澳大利亚、印度尼西亚和加拿大等国家已发现许多这类煤成油的工业性油藏。

二、煤成烃地球化学的研究内容

煤成烃地球化学主要包括三个方面的研究内容,即成烃母质(腐殖煤和腐殖型分散有机质)的组成与结构,煤成烃的组成与性质,以及煤成烃的成烃机理、判识与评价。

(一) 煤成烃母质的组成与结构研究

作为成烃母质,需要研究腐殖煤和腐殖型分散有机质的类型、组成与结构,及其与成

油、成气的关系。煤岩学是最主要的研究方法之一。采用显微镜,包括荧光显微镜技术,可以划分出不同的煤岩显微组分、显微组分和亚显微组分。壳质组和基质镜质体等富含氢,因而有利于成油和成气;镜质组的氢含量高于变质程度相同的丝质组,因而其生气性能优于丝质组。具荧光性的原生组分和次生组分都比较富含烃,因此前者是好的生烃母质而后者是成烃作用的衍生残余物和标志。应用有机地球化学方法也可以很好地研究煤的母质类型与性质。例如,用有机元素分析,生油岩评价仪分析,或可溶组分分析,均可了解煤的生烃性能和分类。最新研究结果(Bertrand 等,1986)发现,有机地球化学分析结果与有机岩相法鉴定结果有时吻合性不好,表明现有显微镜技术在研究煤的组成、结构上还很不完善,需要用其他方法,如新的煤岩学技术或有机地球化学方法加以深入地研究。采用红外光谱、核磁共振、顺磁共振等波谱技术和其他物理方法也可以深入研究煤的结构与组成,从而了解其生烃性能。

(二) 煤成烃的组成研究

应用色谱、色谱-质谱技术可以深入研究煤成烃的有机、无机组成,如煤成气的烃类组成和无机组成,以及煤成油烷烃馏分和芳烃馏分的生物标志物组成。对于煤成油的非烃和沥青组分,则可以采用降解技术,如裂解色谱、裂解色谱-质谱,或其他波谱学的物理化学方法研究其组成结构特征。应用质谱方法可以研究煤成烃的同位素组成和稀有气体组成。应用原子吸收光谱、中子活化等方法则可研究煤成油的微量元素组成。

(三) 煤成烃的成因、判识与评价

煤成烃地球化学的一个重要内容是研究煤成烃的形成机制、判识与资源评价。由于煤不同于生油岩,其有机质主要由陆生植物残余物而非水生生物和菌藻类的残余物组成,又由于腐殖型有机质的复杂性,其成油成气机制与生油岩生油生气过程有很大的差别。因此,煤成烃机制不能套用生油岩成烃的一般模式。煤成烃地球化学的一个重要任务就是采用热模拟等方法和解剖含煤盆地等方法探讨煤成气成油的机制与特征。由于煤成烃模式不同于一般的生油岩成烃模式,因而煤成烃的资源量计算方法和勘探评价方法也具有一定的特殊性。煤成烃勘探中需要解决的另一个重要问题乃是如何鉴别煤成油和区别煤成气与其他成因类型的天然气,如油型气等。为此,需要采用各种地球化学方法(包括同位素地球化学、有机地球化学和无机地球化学方法)进行研究,以便提出有效的鉴别指标和综合判识模式。

三、国外煤成气勘探与煤成气地球化学研究概况

(一) 天然气的来源和类型

天然气按其成分可分为烃气和非烃气。典型储层气含70—100%甲烷,1—10%乙烷,少量 C_3H_8 — C_5H_{12} 烷烃,微量 C_6H_{14} — C_9H_{20} 烷烃。非烃气体有 CO_2 、 N_2 、 H_2S 、 H_2 、 He ,

Ar 等。二氧化碳、氮和硫化氢含量可从很低至 100 %。某些储层气中氮与氢含量高达 8 % 与 15 %。根据硫化氢含量低或高可将天然气划分为低硫的与高硫的(Hunt,1979)。

烃气和非烃气有多种来源。它们可以由有机质在生物化学作用和热解过程中形成,也可以是岩石或地壳内部物质的化学反应、放射性蜕变与去气作用的产物,还可能由大气渗入的结果。天然气主要组分—— CH_4 , CO_2 , N_2 和 H_2O 的主要来源是沉积岩有机质的热解作用。大量 CO_2 也可以是由碳酸岩在高温高压下转化而成的。煤层与沉积分散的煤物质在成熟过程中生成了 CH_4 , CO_2 和 NH_3 。 NH_3 有时会氧化生成 N_2 。深部高温储层中的石油将反应转化为天然气,如 CH_4 和 H_2S 。氮和某些氮则是由火成岩和变质岩释放的。少量氮气可能是被捕获的空气氮(Hunt,1979)。

天然气按其来源可以划分为有机成因的和无机成因的两大类。有机成因的天然气又可按其来源和形成机制而划分为在生物化学作用阶段生成的生物气、原油经热裂解作用形成的油型气和主要由煤及含煤沉积有机质经煤化阶段变化而生成的煤成气等天然气亚类。据 Vassoevich 等(1967)估计,全世界储层中的天然气数量十分可观,经折合大约相当于石油的二至三倍。

(二) 国外煤成气的勘探

据统计,世界石油和天然气储量属于同一数量级,即大约接近 1:1。这一统计对天然气的估计还可能偏低。从陆上和海上储量比值来看,陆上对海上石油储量比大约是 0.42:1,而陆上对海上天然气储量比值却是 2.61:1,即陆上天然气远比海上多(翁文波,1982)。从 1979 年天然气储量和产量的统计资料看,天然气占能源构成总量的百分数高达 20 以上(表 1)。有人估计,天然气将与煤炭和石油一起构成目前世界能源供应的三大支柱(秦同洛,1983)。

表 1 世界油气比例及能源构成中天然气比重统计(转引自胡朝元,1983)

地 区	1979 年天然气 储量($\times 10^{12}\text{m}^3$)	1979 年天然气 产量($\times 10^8\text{m}^3$)	油 气 比 例		天然气占能源 的百分数
			储 量	产 量	
美 国	5.4	5659	1/1	1.25/1	35.1
苏 联	25.488	4065.9	2/1	0.59/1	23.9
全 世 界	72.8	16186	0.82/1	0.497/1	20.0

研究煤成气的重要性在于它与煤成气田的勘探开发密切相关。本世纪 50 年代末,在荷兰发现了与含煤地层成因有关的格罗宁根特大型气田后,在亚洲、大洋洲和美洲的一些含煤盆地中相继发现了许多类似的大型气田。世界上的大气田和天然气储量的 70—80 % 来自含煤地层,说明世界探明天然气储量的主要组成部分是煤成气。至本世纪 70 年代末,西西伯利亚盆地北部和中欧盆地西部(北海南部及其沿岸荷兰、德国一带)发现的煤成气储量共达 $2.2 \times 10^{13}\text{m}^3$, 占当时世界探明天然气储量的 1/3 弱。世界最大的气田乌连戈伊气田(苏联西西伯利亚盆地,储量为 $5.94 \times 10^{12}\text{m}^3$) 和特大气田格罗宁根气田(储量 $2.2 \times 10^{12}\text{m}^3$) 分别来源于白垩系和石炭系含煤盆地的煤成气。就地层系统而言,世界天然气可采储量和探明储量的第一位是白垩系(占 47.9 %),其次是二叠系(占 23.8 %)。

Meyerhoff(1979)认为,这两个层系的天然气储量之所以名列前茅,是因为它们代表了世界主要成煤期,发育许多大型含煤盆地,因而具有丰富的气源岩。

由于煤成气(藏)在世界探明气总储量上和大气田比例中都占有非常重要的地位,因而它的研究与勘探受到了世界各国的广泛重视。

(三) 国外煤成气的研究

煤成气研究工作做得最早最多的国家应属联邦德国。关于煤作为天然气源岩的重要性,是由大量地质、地球化学和煤岩学研究工作加以证实的。最早从事这一地球化学工作的是 Karweil (1956,1969) 和 Patijn(1964)。关于西北欧主要气田气源岩——石炭系煤成气地球化学问题还有许多学者进行了研究 (Stahl, 1968; Bartenstein 与 Teichmüller, 1974; Lutz 等, 1975)。这些研究确定了煤可产出天然气,并能释放和聚集成大型工业气藏的重要观点。

很多学者对煤成熟过程中形成天然气的机理研究做出了贡献。例如早期 Jüntgen 与 Karweil(1966)、Jüntgen 与 Klein(1975) 的论文探讨了不同煤岩组分成成熟成气的过程。

在煤成气判识方面,应用得最多的重要指标是同位素,在这方面做出重要贡献的也是联邦德国学者。Stahl(1974,1977)根据甲烷碳同位素建立了判别煤成气和油型气的 $^{13}\text{C}_1-R^\circ$ 回归方程。

在煤成气地球化学研究方面做出重要贡献的还有其他国家的,如苏联学者,在热模拟实验研究含煤地层有机质演化产气率与产物特征方面,做了一些工作,又如澳大利亚学者 (Saxby, 1984) 在延长模拟实验的作用时间(达 6 年)等方面做了不少研究工作。

四、国外煤成油地球化学研究概况

国外煤成油的研究较晚。早期 Brooks 和 Smith(1967, 1969) 的地球化学论著论证了澳大利亚吉普斯兰盆地陆生植物的生油能力。以后,在世界一些地方相继发现并经研究证实了一些由陆生植物有机质或含煤地层有机质演化而成的煤成油田。这方面的典型例子有澳大利亚吉普斯兰盆地来源于富氢壳质组的原油,与树脂体输入有关的加拿大马更些三角洲油田的凝析油,尼日利亚的尼日尔三角洲油田以及印度尼西亚的马哈卡姆三角洲油田等。Snowdon 和 Powell(1982); Ekweezer 等(1979); Durand 和 Paratte(1983); Hoffmann 等(1984)的研究认为,这些油田的原油主要来源于腐殖型有机质,显示典型煤成油的特征,如极高的姥鲨烷/植烷值和有时高的含蜡量等。

近年来国外在煤成油母质输入标志物研究方面做了大量研究,主要是陆源植物输入萜类化合物的研究,如与树脂体有关的二萜类烃(Simoneit 等, 1987), 以及三萜类烃和某些倍半萜类化合物(Alexander 等, 1983)。

Ekweezer 等(1979)研究了尼日利亚的尼日尔三角洲原油,发现这些原油特别富含陆源三萜烷,尤其是奥利烷。具有类似特点的还有印度尼西亚的马哈卡姆三角洲原油,它们也富含陆源三萜烷,如奥利烷和降 A 羽扇烷等(Hoffmann 等, 1984)。

澳大利亚原油富含某些陆源输入特征的二萜类化合物,包括三环二萜类化合物(Philp

等, 1981)与四环二萜类化合物, 如 $8\beta(\text{H})$ -劳丹烷以及扁枝烷和贝壳杉烷等四环二萜烷。这些四环二萜烷被认为是来源于松柏植物的树脂(Noble 等, 1985, 1986)。

Grantham 等(1983)在中国南海及远东其他地区原油中也发现了陆源植物输入的丰富 $18\alpha(\text{H})$ -奥利烷等陆源萜类化合物。

五、煤成烃地球化学在我国的发展

(一) 煤成气地球化学

我国煤成气研究起步较晚, 70 年代末石油工业部石油勘探开发科学研究院等率先开展煤成气专题研究, 并提出含煤地层是我国天然气勘探的新领域(戴金星, 1980)。以后, 关士聪等(1981)也提出, 煤成气将是我国最具潜力的能源之一。与此同时, 出现了一些介绍国外煤成气研究成果的综述论文和译文集。70 年代至 80 年代初, 已有人开始研究四川天然气田和文留煤成气藏等的同位素和稀有气体组成特征以及天然气的成因判识(徐永昌等, 1979; 沈平等, 1984; 朱家蔚等, 1984)。

1983 年, 国家正式将“煤成气的开发研究”列入“六五”科技攻关重点项目, 从而开创了我国煤成气勘探开发和对我国主要含煤盆地及煤成气资源进行地质、地球化学系统研究的新的时期。石油工业部、地质矿产部、煤炭工业部和中国科学院的地学和工程方面的广大人员承担了攻关任务。与国际上同类工作相比, 我国这一“六五”攻关项目的组织层次和规模是极其罕见的, 并在短短时期内在煤成气勘探开发和理论研究两方面都取得了重要进展。在煤成气地球化学方面, 石油工业部石油勘探开发科学研究院, 中国科学院兰州地质研究所、地球化学研究所, 地质矿产部石油地质中心实验室, 长庆油田研究院和煤炭科学研究院抚顺研究所等单位做了大量实验研究工作。

在煤成气地球化学特征和判别指标研究方面, 除发展了国外已有的如碳、氢同位素和汞的丰度等主要指标外, 还提出了凝析油的同位素、甲烷系同位素、苯指数等 11 项指标, 从不同的地球化学体系论述了油型气、煤成气的鉴别。

采用热模拟实验和矿井煤层甲烷气实测等方法, 系统地研究了含煤地层有机质的成气特征和产气率参数。在模拟实验方面, 采用不同褐煤样、不同显微煤岩组分样品以及特种煤样系统研究了煤成气的产气率和产物的特征, 取得许多新的、重要的认识。例如发现煤成气产率和重烃含量既与气源岩类型又与成熟度有关, 即母质类型愈佳而成熟度适中, 则产率愈高, 重烃愈多(傅家谟, 1987)。又如苏桥天然气藏天然气与凝析油的地球化学特征不同于文留气藏, 这主要是由于前者母质较为富含氢而成熟度又较低(刘德汉等, 1986a)。

综合利用多项地球化学分析资料, 热模拟实验结果, 并结合我国含煤盆地含煤地层有机质热演化规律, 总结提出了含煤地层有机质成气特征与成气模式, 为我国含煤地层天然气的资源评价和勘探方向的选择提供了理论依据。

我国煤成气研究, 尤其煤成气地球化学研究在“六五”期间虽然取得了很大进展, 但从我国天然气资源勘探开发的现状与要求来看, 显然还是很不够的。今后不仅需进一步完善煤成气综合判识指标与模式, 煤成气生成、运移与聚集的模拟实验, 以及煤成气成因理

论与评价方法等,更需将煤成气地球化学研究获得的新理论、新方法和新指标等与其他地质工作相结合,应用于我国具体含煤盆地的综合评价和地区选择,以促进我国煤成气勘探更快发展,并检验已有的理论、方法与指标。

(二) 煤成油地球化学

我国是世界主要产油国家之一,也是世界上生产陆相石油最重要的国家。50年代末发现了大庆油田,陆相石油的勘探与开发取得了巨大的进展。与此同时,石油工业部、地质矿产部与中国科学院的石油地质、地球化学工作者在陆相成油理论研究方面也取得了长足的进展,发表了一系列重要著作,例如,早期有兰州地质研究所有关西北陆相生油和青海湖综合考察的成果(中国科学院兰州地质研究所等,1979;中国科学院兰州地质研究所,1981),以及近年来石油工业部石油勘探开发科学研究院等有关陆相生油理论的总结性著作(黄第藩等,1984a;范璞等,1980a,b;罗斌杰等,1982;汪本善等,1980;史继扬等,1982;中国科学院地球化学研究所有机地球化学与沉积学研究室,1982;傅家谟、盛国英,1986)。

我国在煤成气研究,特别是在“六五”科技攻关重点项目“煤成气的开发研究”以及碳酸岩生油研究(傅家谟等,1989)中,已开展了轻质油包括煤成气伴生凝析油的地球化学研究(刘德汉,傅家谟,1986),例如煤成轻质油与油型轻质油的对比研究(贾蓉芬等,1986)。刘玉英(1986)还探讨了我国煤层的含油性。

在我国陆相石油地球化学,特别是原油生物标志物组成研究方面,发现某些原油含有丰富的陆源三萜烷化合物,如奥利烷、芒柄花根烷、羽扇烷等,表明陆源高等植物的母质输入占有重要比例,或认为有可能为 III 型干酪根成油(尚慧芸、姜乃煌,1983;王忠然等,1983;卢松年等,1987;傅家谟、盛国英,1986)。

近年来,地球化学研究所在开展煤成气地球化学研究的同时,重现了我国煤成油母质——某些富氢特种煤,如云南泥炭藓褐煤(傅家谟等,1987b;陆杰等,1987,1988)和富氢煤岩显微组分(傅家谟等,1987a)的热模拟成油以及可溶有机质烷烃馏分与芳烃馏分的生物标志物组成特征等的研究。

根据国外最新研究结果和我国石油地质、地球化学资料推测,高等植物残余物或含煤沉积有机质可能在我国某些陆相石油,特别是高蜡原油的形成中起了重要的作用;而煤成油的研究在我国至今仍然十分薄弱。因此,急需加强煤成油地球化学研究,以丰富和发展我国陆相生油理论及指导煤成油的勘探与开发。

第一章 煤和煤岩组成概述

煤是地壳中存在的可燃有机岩，由非常复杂的有机和无机物质的混合物组成。据 1980 年国际标准能源会议资料，世界探明储量总计达 13 200 亿吨。据 1983 年统计资料，我国煤炭储量有 7700 多亿吨，远比石油、天然气储量多，是主要的化石燃料资源和冶金焦化工业中的重要原料。

地壳中煤主要产于泥盆纪陆生植物大量出现以后生成的石炭—二叠系、侏罗系、第三系中。其中，上石炭统一二叠系煤约占总储量的 37%；第三系煤约占 54%；侏罗系煤约占 4%。

第一节 成煤物质和成煤作用

一、成煤物质

据辽宁新乐古文化遗址的同位素年龄，我国 6000 多年前已出现抚顺煤精制的工艺品，春秋战国时期的采煤业已有相当规模。但是，煤的植物成因则是 1831 年在薄片中认出了煤中含有大量古代植物来源的孢子才得到公认的。然而，对植物组分如何进一步转变成地壳中各种物理化学性质很不相同的煤层至今仍然存在不同观点和学派。例如，有著名的木质素成煤说、纤维素成煤说以及认为死亡植物的各种有机组分与聚煤盆地中生存的部分动物、微生物对煤的形成也有一定贡献等观点。

地史中生物是由低级到高级，由简单到复杂演化的。据 Barghoorn 和 Schopt(1966)的资料，在南非前寒武纪黑色燧石中发现的原始有机质其 Rb-Sr 年龄为 3100 Ma。但是在志留纪（440 Ma）以前，地壳上的生物主要为菌藻类、三叶虫、笔石等水生生物，除了形成部分高碳质页岩、“石煤”以外，没有形成大量有机质富集的煤层。真正有工业价值的煤层主要出现在大量陆生植物繁盛以后。泥盆纪时期陆生裸蕨植物开始繁茂，到石炭—二叠纪时鳞木、封印木、芦木等大量繁殖，成为主要造煤植物；三叠—侏罗纪时以苏铁、银杏、松柏等被子植物为主；白垩—第三纪时被子植物成为主要造煤植物。不同植物以及植物的不同组织的有机组成和生物化学性质很不相同。表 1.1 列举了不同植物与植物中若干组织的有机组分的一般含量。

表 1.1 中各种有机组分的组成、性质以及成煤作用分述如下：

碳水化合物 为具有 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 分子式的长链结构的大分子化合物，如纤维素、半纤维素等，是构成植物细胞壁的重要组分。它们在活体植物中比较稳定。当植物死亡以后，在氧化条件下易受细菌微生物分解而成 CO_2 和 H_2O ，但在酸性还原条件下受厌氧细菌作用使纤维素、果胶等产生发酵作用而生成甲烷、二氧化碳、氢、丁酸、醋酸等中间产物，部分参与成煤作用。