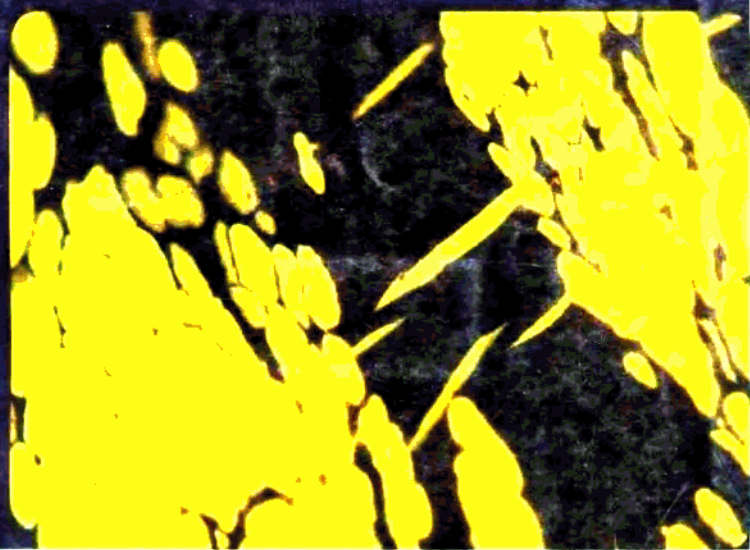


煤成油

地球化学新进展

黄弟藩 华河新 王铁冠 秦匡宗 黄晓明等 著译



石油工业出版社

登录号	085181
分类号	P618.136.1
种次号	015

中科院气体地球化学开放实验室 共同资助项目
吐哈石油会战指挥部

煤成油地球化学新进展

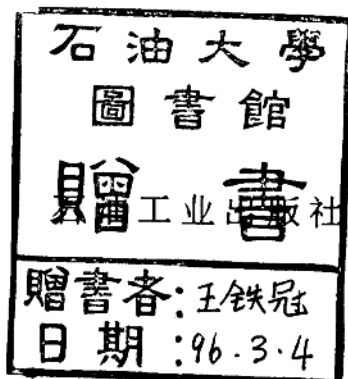
(煤成油研究项目, 成果之一)

黄第藩 华阿新 王铁冠 秦匡宗 黄晓明等著译

S214/01



200547168



(京)新登字 082 号

内 容 提 要

本书汇编了 80 年代以来中、外有关煤成油研究的一些值得注意的最新成果,反映了在这一领域中最新动态、新发现和发展趋势。本书从有机地球化学的角度,探讨了成油煤的有机岩石学、有机地球化学和结构化学特征,煤和煤岩组分的生油潜力,煤成油的特点,生物标记和生源,煤及其显微组分的成烃热模拟实验结果,煤系有机质的成烃演化特征,煤成油的排驱和运移,以及有关的方法学问题等。

本书可供科研、教学和生产部门的石油地质、煤田地质和石油地球化学科技人员、有关大专院校师生参考。

煤成油地球化学新进展

黄第藩 华阿新 王铁冠 秦匡宗 黄晓明等著译

石油工业出版社出版

(北京安定门外安华里二区一号楼)

北京石油勘探开发科学研究院排版

北京市朝阳区北苑印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092 毫米 16 开本 30 印张 1 插页 751 千字 印 1—1,300

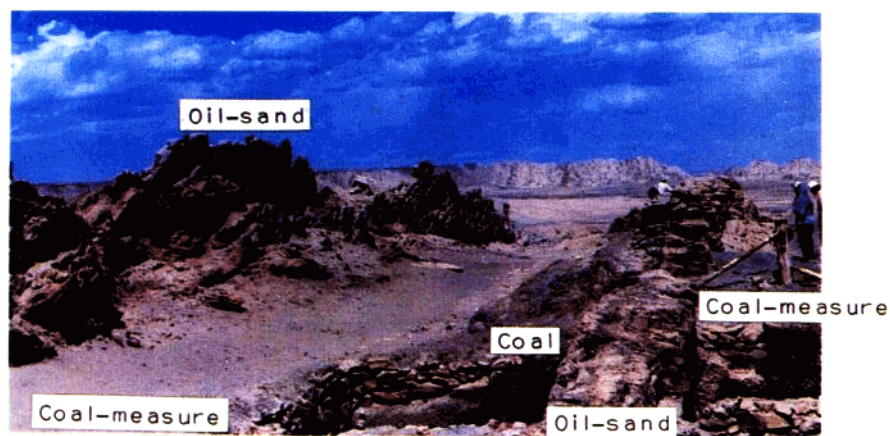
1992 年 9 月北京第 1 版 1992 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5021-0840-8 / TE · 785

定价: 16.00 元

吐鲁番盆地七克台油田油砂与煤系间互露头

The Interstratification of Oilsand and Coal-measure
of Qiketai Oilfield in Turpan Basin



参与这项工作的人员有：

石油勘探开发科学研究院：黄第藩、华阿新、黄晓明、李晋超、张大江、陈建平、张水昌、苏艾国、廖志勤、王锐良、王志珍、关德师、姜春庆、赵文智和张亮成。

江汉石油学院：王铁冠、钟宁宁、朱 丹、包建平、陈茂松和朱扬明。

石油大学：秦匡宗、陈德玉和李振广。

大庆石油学院：卢双舫。

这项工作还得到国家自然科学基金委员会马福臣、中科院兰州气体开放实验室徐永昌、吐鲁番石油会战指挥部王昌桂和张立群、石油工业出版社安作相和牛瑄等的大力支持，在此一并致以谢忱。

目 录

煤成油地球化学研究的最新进展	(1)
两种褐煤潜在烃源岩的早期生烃研究	(26)
用固体 ^{13}C 核磁共振波谱测算煤与干酪根油气潜力的一种新方法	(38)
中国吐鲁番盆地侏罗系煤系中烃类的生成	(52)
从澳大利亚产油气盆地探讨煤系地层成油问题	(73)
煤成油潜力的地球化学探讨	(87)
生油的煤	(99)
美国新墨西哥和科罗拉多圣胡安盆地生油的煤	(117)
用有机地球化学和有机岩石学方法确定煤的生油潜力	(127)
某些匈牙利低阶煤的生烃潜力	(137)
来自腐殖煤的潜在石油组成与其煤岩学性质的关系	(152)
维多利亚褐煤各种宏观煤岩类型中烃类的生成和释放	(163)
挪威近海 Hattenbanken 地区 Hitra 组含煤地层中烃的生成和运移的一些特点	(171)
澳大利亚盆地石油的陆生植物源岩及其意义	(184)
澳大利亚吉普斯兰盆地: 针叶雨林及其相关有机质的成油意义	(211)
煤、石油及天然气形成过程中植物类脂的成岩作用	
— I. 吉普斯兰盆地的煤化作用及油气形成	(232)
含煤沉积中有机质成岩演化的一种模式	(243)
煤化学中的热解—质谱法: 澳大利亚褐煤特征和镜质组煤化作用研究	(255)
泥炭和煤中类脂组和镜质组的荧光显微镜煤阶研究	
及其与 Rock—Eval 热解分析结果的比较	(265)
东澳大利亚侏罗系窝龙煤系沉积物热解产物随热成熟作用的变化	(296)
用 Rock—Eval 热解方法研究评价澳大利亚煤及其干酪根和腐殖酸馏分	(312)
印度尼西亚马哈坎三角洲腐殖煤的自然与人工熟化系列之比较	(326)
马哈坎三角洲煤的自然和人工熟化系列抽提物之间的比较	(348)
腐殖煤的干热解生烃潜力	(364)
木栓质体和木栓质成分早期生成大量液态烃的地质和实验证据	(381)
用加水热解法评价树脂体生油	(402)
树脂体——波弗特—马更些盆地上白垩统/第三系的一种潜在油源	(417)
印度尼西亚加里曼丹马哈坎三角洲煤、页岩和石油中生物标记物的研究	(429)
木质素的热解产物: 它们的结构以及它们作为生物标记物的意义	(448)
德国某些煤中萜类烃的结构与成因	(459)

Contents

Advances in Geochemistry of oil derived from coals	(1)
Early hydrocarbon generation aspects of two kinds of lignites as potential source rocks	(26)
A new methods to estimate the oil and gas potentials of coals and kerogens by solid state ^{13}C NMR spectroscopy	(38)
Hydrocarbon genesis of Jurassic coal measures in the Turpan Basin, China	(52)
Discussion on oil from coal measure based on Australia hydrocarbon - bearing basins	(73)
Oil potential of coals; a geochemical approach	(87)
Oil - generating coals	(99)
Oil - generating coals of the San Juan Basin, New Mexico and Colorado, U. S. A.	(117)
Determining the petroleum - generating potential of coal using organic geochemistry and organic petrology	(127)
Hydrocarbon generation potential of some Hungarian low - rank coals	(137)
Composition of potential oil from humic coals in relation to their prtrographic nature	(152)
The generation and release of hydrocarbons from victorian brown coal lithotypes	(163)
Aspects of generation and migration of hydrocarbons from coal - bearing strata of the Hitra formation, Haltenbanken area, offshore Norway	(171)
Land - plant source rocks for oil and their significance in Australian basins	(184)
Significance of coniferous rain forests and related organic matter in generating commercial quantities of oils, Gippsland Basin, Australia	(211)
The diagenesis of plant lipids during the formation of coal, petroleum and natural gas - I .	
Coalification and the formation of oil and gas in the Gippsland Basin	(232)
A model of the diagenetic evolution of coaly sedimentary organic matter	(243)
Pyrolysis - Mass Spectrometry in coal chemistry; a study of the coalification of vitrites and the typification of Australia brown coals	(255)
Fluorescence microscopical rank studies on liptinites and vitrinites in peat and coals, and comparison with results of the Rock - Eval pyrolysis	(265)
Variation in pyrolysate composition of sediments from the Jurassic Walloon coal Measures, eastern Australia as a function of thermal maturation	(296)
An evaluation of Rock - Eval pyrolysis for the study of Australian coals including their kerogen and humic acid fractions	(312)
Comparison between natural and artificial maturation series of humic coals from the Mahakam delta, Indonesia	(326)
Comparison between extracts from natural and artificial maturation series of Mahakam delta coals	(348)
Hydrocarbon - generating potential of humic coals from dry pyrolysis	(364)

Geological and laboratory evidence for early generation of large amounts of liquid hydrocarbons from suberinite and subereous components	(381)
Evaluation of petroleum generation from resinites by hydrous pyrolysis	(402)
Resinite - a potential petroleum source in the upper Cretaceous/Tertiary of the Beaufort - Mackenzie Basin	(417)
A biological marker study of coals, shales and oils from Mahakam Delta, Kalimantan, Indonesia	(429)
Lignin pyrolysis products; their structures and their significance as biomarkers	(448)
Structure and origin of terpenoid hydrocarbons in some German coals	(459)

煤成油地球化学研究的最新进展

黄第藩 卢双舫

煤成油("Oil from coal"或"Oil derived from coal")系指煤和煤系地层中集中和分散的陆源有机质,在煤化作用的同时所生成的液态烃类(石油)。它们在特定的地质条件下,经地质色层作用,可以部分从煤系烃源岩中排驱出来并聚集成藏,甚至形成大油田。众所周知,煤系地层能产生甲烷,并造成大规模的天然气工业聚集。但由于陆相油源岩一般为湖相沉积,而煤系产生于沼泽相中,两者有机质的赋存形式也不同,加以油田和煤田的分布又大多不在一起,因此,传统的观点认为成煤环境不利于成油。

从60年代后期以来,在澳大利亚的吉普斯兰盆地、印度尼西亚的库特盆地(马哈坎三角洲)、加拿大的斯科舍盆地和马更些盆地及北海默里盆地(英国)等一些地区都发现了一批与中、新生界煤系地层有关的重要油气田,从而引起了人们对煤成油研究的极大兴趣。与此同时,人们最先注意到在各种可燃矿产形成中植物类脂的意义(Brooks 和 Smith, 1967, 1969)。至80年代,人们通过有机岩石学与有机地球化学相结合的方法和实验模拟,从多方面对煤成油问题作了相当广泛而深入的探索,进展显著。其主要研究内容包括:(1)各种煤及各种显微组分的成烃潜力(B. Durand 等, 1983; S. Thompson 等, 1985; P. Bertrand 等, 1986; 傅家谟等, 1987; P. K. Mukhopadhyay, 1986; 金奎励, 1989);(2)在煤化作用中煤系地层的成烃演化特征和煤成油的物理化学特点(Brooks 等, 1969; L. R. Snowdon, 1980; B. M. Thomas, 1982; J. Boudou 等, 1984; D. Rigby 等, 1986; 刘德汉等, 1986; 许化政, 1987; 吴士清等, 1988);(3)煤系地层的生物标记化合物的特征、生源分析和油源对比(C. Saiz-Jimenez 等, 1986; C. F. Hoffmann 等, 1984; 黄第藩等, 1990; 王铁冠, 1990; 史继扬, 1990; T. Schuize, 1990);(4)煤和各种显微组分的加水或无水热解生烃模拟及其与自然演化的比较(T. V. Verheyen 等, 1984; M. Monthieux 等, 1985, 1986; M. D. Lewan 等, 1987; 徐永昌等, 1987; Lu Shan-Tan 等, 1980);(5)煤和煤系地层中烃类的排驱和运移及其影响因素(A. Y. Huc 等, 1986; D. Rigby 等, 1986; S. Hvorslev, 1987; M. Monthieux 等, 1987; R. Littke 等, 1990)。在地区上,地球化学家和有机岩石学家对吉普斯兰盆地和马哈坎三角洲的煤成油作了相当深入的剖析。这在煤成油的研究上起了有力的推动作用。可以说,80年代煤成油的研究进入了一个崭新的发展阶段。随着人们在认识上的提高,继陆相生油之后又开拓了“煤成油”和在煤系地层中找油的新领域。目前,人们已经普遍认识到煤系地层可以形成工业性的油气藏,甚至造成大规模的油气聚集。1990年4月,美国化学学会地球化学分会在波士顿首次召开了“煤和陆源有机质成油”(简称“煤成油”)专题学术讨论会,就反映了当前人们对“煤成油”问题的普遍关注和进展[有关论文选集已经发表在《有机地球化学》杂志,第17卷,第6期(1991)上,请参阅。]

我国在煤系地层中找油,也经历了一个漫长的过程,在以往30余年的勘探中,在50—60年代只发现过一些有关的小油田。如鄂尔多斯盆地西缘的鸳鸯湖油田(石炭—二叠系),四川盆地西部的中坝凝析油气田(上三叠统)、柴达木盆地冷湖油田(侏罗系),天山南、北山

前拗陷的齐古油田和依希克里克油田(侏罗系)及吐鲁番盆地的七克台和胜金口油田(侏罗系)等。与这些煤系地层有关的勘探,长期没有获得显著效益。可喜的是,自1989年以来在吐-哈盆地鄯善弧形构造带上,在煤系地层中找油有了重大的突破,发现了一批与侏罗系煤系地层有关的油气田,展现了一个大油气区的良好前景。同时,在我国南海也发现了(1983)可能与始新统煤系地层有关的大凝析气田(崖城气田),至少其凝析油是源于煤系地层的。鉴于以上勘探历程,我国学者在陆相生油的研究中就一直关注着煤系地层中生油和找油的问题。特别自80年代以来,煤成油的研究更引起了中国煤岩学家和石油地球化学家的极大兴趣,研究上也有了重要进展(刘德汉等,1986;傅家谟等,1987,1990;吴士清等,1988;黄第藩等,1989;王铁冠等,1990;秦匡宗等,1990;惠荣耀等,1990)。更值得提到的是,早在1983年,石油勘探开发科学研究院张亮成以内部资料的形式发表了《从澳大利亚产油气盆地探讨煤系地层成油问题》一文,并指出四川盆地的上三叠统含煤地层和鄂尔多斯盆地石炭-二叠系煤系均可生成油气并可找到石油。考虑到该文有参考价值,经与作者商量,兹选入本书,重新正式发表。

中国是一个煤炭资源极为丰富的国家,其储量和产量均居世界前列。但是,人们也注意到中国和世界其它许多地区一样,富煤的时代(C-P、J、J₃-K、T)并不富油(K和E₂₋₃),并且主要产煤区的分布(山西、河北、河南、山东、东北、内蒙、新疆等)与主要产油区的分布(大庆、辽河和渤海湾盆地等)也不一致。B. Durand 和 M. Paratte(1983)认为,“煤层与油藏的关联所见甚少并不是地球化学上的原因,而必定是地质因素造成的”。我们认为,这既有地质上的原因,也有地球化学上的因素。除沉积环境的不同外,煤作为一种固体可燃矿产,并不存在运移聚集上的问题,也不需要严格的保存条件,煤矿的开采深度一般不大于800米。而油作为一种液体矿产则不然,要求比较严格的聚集、保存条件,所以石油储量集中分布在1500—3500米的深度上。煤和煤系地层无疑普遍具有生成液态烃的能力,但它们又大多不具备形成工业油藏特别是重要油田的能力和地质条件。这就是在一般情况下煤与油并不共存的基本原因。那么哪种类型的煤和煤系地层、在怎样的地质条件下才能形成油田呢?其中所涉及的一系列地球化学问题,就是我们所面临的基本课题。

下面我们将现代煤成油研究的主要进展和收获,从几个方面分别评述如下:

一、关于煤的生油和排油能力

一些富氢煤或腐泥煤,如藻煤、泥炭藓煤、孢子煤和树脂煤,其元素分析,Rock-Eval分析等指标与I、II型干酪根相近,其生油能力无疑是相当高的。但由于这类富氢煤在地质分布上的局限性,它们并不是石油地球化学家讨论煤成油的主要对象,而人们更为关注的是普遍分布的腐殖煤的生烃能力问题。

关于一般腐殖煤的生油和排油能力,概括起来曾有过以下四种观点:

1. 煤系有机质只能生气,不能生成有工业价值数量的石油。

这是早期(1980年以前)不少石油地球化学工作者所持有的观点(Tissot 和 Welte, 1978)。因为研究表明,在众多的地化指标上,煤一般与产气的III型干酪根一致。如在显微组分组成上,煤一般以镜质组占优势,在H/C与O/C原子比关系图上,多落入III型干酪根分布区(图1)。Rock-Eval分析表明,其干酪根氢指数一般较低(<250mgHC/gC)。抽提物/有

机碳比值偏低。其化学结构特征是以芳环结构为主,所带支链短而少,从而决定了煤系有机质以产气为主。再从地质上讲,虽然世界范围内煤炭储量很大,但实际勘探发现的由煤生成的有经济价值的油藏却很少,中国也是如此。而在那些煤层与油藏共存的盆地中,油也往往被认为来自与煤间互的生油岩(B. Durand 和 M. Paratte, 1983)。

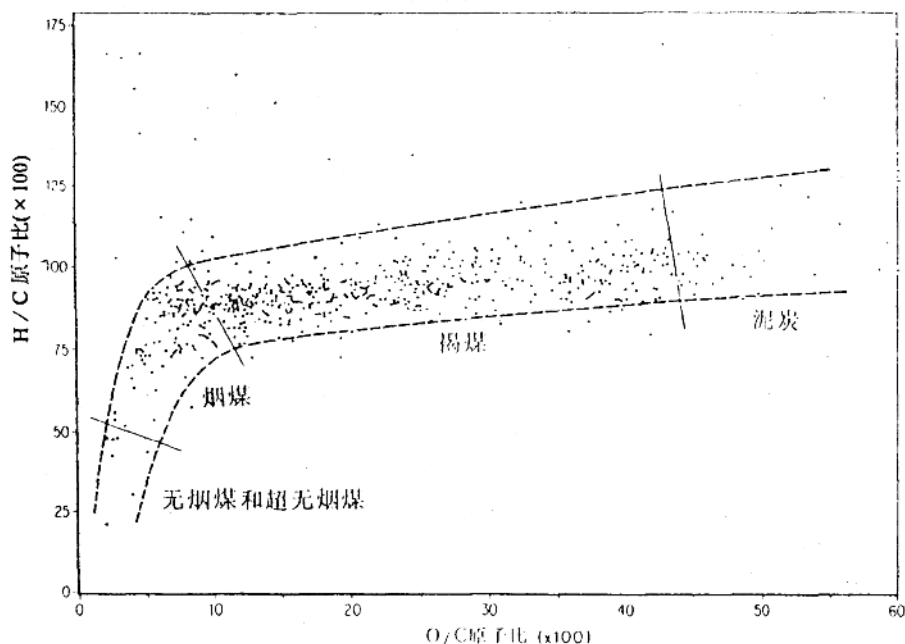


图1 煤样点在 Van krevelen 图上的分布
(据 B. Durand 和 M. Paratte, 1983)

2. 煤能生成可观数量的液态烃类,但难以排出。

随着研究的深入,越来越多的学者开始认识到,煤系有机质不仅能生气,而且也能生油,甚至生成量还相当可观。P. Bertrand 等(1986)认为,虽然煤的氢指数和 C_{10} 可热解产物的收率低于 I、II 型干酪根,但如果考虑到有机质的高含量,则腐殖煤可有与 I、II 型干酪根相比拟的、甚至更高的生油能力。如印度尼西亚第三系煤,生油能力达 175kg/t 全岩,而对于含 I、II 型干酪根的优质生油岩只分别为 80 和 75kg/t 全岩。S. Thompson 等(1988)认为,只要煤中壳质组含量达到 2% 就足以生成石油。因为即便是不计煤中的其它有机组分,仅 2% 的壳质组换算为全岩的有机碳也可达 1%,而壳质组碳的含量达 1% 的泥质岩无论按什么标准,都可归入生油岩之列。而对自然界大多数腐殖煤而言,壳质组含量是不难达到 2% 的界限的。甚至像吉普斯兰盆地和坦桑尼亚 Ruhuhu 盆地的某些煤层,类脂组的平均含量可高达 20% (T. Kreuser 等, 1988)。

大量的实验室热模拟实验的结果也表明,煤样在受热过程中,大多有相当可观的生油能力。如 B. Durand 等(1983)对各种成因的煤的 Rock-Eval 热解表明,它们能生成高达 30% 的

烃类产物,并且大多以 C_{15} 液态组分为主。P. Bertrand 等(1986)对 14 个壳质组含量为 3~23% 的煤样在 550℃ 下热解得到的 C_{15} 热解产物大于 64% (以极性化合物为主)。澳大利亚苏拉特—博恩盆地侏罗系每吨煤热解产油可达 320 公斤(傅家谟等,1990)。

我国学者所进行的加热实验也得到了类似的结果。吴士清等(1988)对浙北煤山龙潭煤系煤的干馏,得焦油产率达 9.3~21.4%。徐永昌等(1987)对新疆乌 8 井煤样加热实验所得产油率可达 44kg/t 煤。而按黄第藩等(1984)所给的标准, I₁ 型干酪根的生油势也就不过 5.2—13.0kg/t 岩石。

根据文献报导的大多数分离镜质体的 Py-GC 分析均能产生相当数量的油状产物, B. Durand 等(1983)认为,虽然其具体数量变化较大,但几乎所有的煤均具有生油潜力。甚至徐永昌等(1987)对惰性组加热也曾得到产油量为 2.94kg/t 残物。

至于一些特殊类型的富氢煤,其产液能力就更为惊人了。如傅家谟等(1987)用苏桥残殖煤进行热解时,可溶有机质最多可达总碳的 80% (300℃),而对抚顺树脂体所作的实验,在 $R_o = 0.98\%$ 时,可抽提物更高达 900kg/tC。S. C. Teerman 等(1987)对新西兰和苏门答腊树脂在加水条件下进行热解,在 360℃ × 3 天的时、温时,得到的漂浮的油状产物分别可达 916 和 433kg/tC,高于绿河 I 型干酪根。

基于上述证据,目前多数石油地球化学家已经接受了煤能生油的观点。但对煤的排油能力,不少人持怀疑或否定态度。如 T. Kreuser 等(1988)对坦桑尼亚 Ruhuhu 盆地的平均类脂组含量达 20%,生油势 $S_1 + S_2$ 平均为 122mg/g,氢指数多在 200mgHC/gC 以上的煤层进行研究后认为:最初生成的油不能从煤结构中运移出来,仅当早期生成的油进一步裂解为气体时,产生的压力才足以使气体的运移发生,故煤只能是倾气性的源岩。

概括起来,认为煤不利于排油的理由主要有三点:

第一,煤系有机质的吸附性远高于泥、页岩,因此,只有当其吸附能力被饱和或克服时,烃类才可能运移出来(刘德汉等,1986)。T. G. Powell 等(1984)据其在澳大利亚的研究认为,煤中富氢组分的含量必须达到 20~30% (对多数腐殖煤,难以达到这一界限),才可能有实际排烃能力。他们在研究世界一些地区陆相地层的生排油能力后认为,实际观察到的可抽提物的排驱门限值约为 20—30mg/gC,而实测的世界一些地区石炭系和二叠系煤的抽提物量常小于 10mg/gC,很少超过 20mg/gC。

第二,煤系有机质的微孔隙性不利于排油。van krevelen 等(1961)认为,即使煤有高的生烃能力,但由于其比表面积大(10—300m²/g),孔隙直径小(<5 Å),故煤本身具有分子筛的性质,从而使其成为石油有效排出的障碍而仅能释放出气体部分。对煤中更小的孔隙, van krevelen 甚至认为象 N₂ 或 CH₄ 这样的小分子也难以穿过。

第三,煤的高塑性导致的自行封闭性也使油难以从煤中排出(B. Durand 等,1983)。

M. Monthioux 等(1987)对印尼马哈坎三角洲自然演化的煤样系列的研究表明,经标准方法抽提之后,仍有大量游离(即已生成)的烃类分子被封闭在煤样中,也表明了煤不利于排油的性质。

3. 煤不但能生油,也能排油。

但是,也有很多学者的研究结果表明,煤层是可以排油的。如 J. Allan 等(1981)对来自同一煤样的不同显微组分(孢子体和镜质体)(样品的 R_o 在 0.47~1.12% 之间)抽提芳烃的分析显示,其总体分布(量和组成)与显微组分无关。这表明,煤层内可动组分的均一化作用(即

层内运移作用)可能是一个活跃的过程。并认为,既然它们可以在煤层内的孔隙中“运移”,为何它不能向邻近的输导层运移呢? S. Hvoslef 等(1988)在荧光显微镜下,观察到大量镜质体的轻度荧光化,表明它们已被荧光性的可动相浸染。他们还观察到充填煤样微裂缝的渗出沥青体从煤向邻近的砂岩方向延伸,这就直观地证明了类石油物质排到邻近砂岩中的作用的确已经发生过。而且他们所分析的煤和邻近砂岩抽提物的相对族组成和甾烷(m/z 217)分布的相似性进一步支持石油排出已经发生的观点,并且是以体积流的形式进行的。实际上,渗出沥青体及其有关的运移现象在煤层及其邻近地层中是普遍存在的(尚慧芸等,1986, H. W. Hagemann 等,1990)。吴士清等(1988)在浙江龙潭煤系中见含油砂岩达18层之多,更是有利的证据之一。黄第藩等曾指出(1990),煤层中可溶重质组成的含量高,说明其不易排出,但源于煤系地层的石油而聚集成藏者,其油质普遍较轻。这说明在有利的构造条件下,煤成油的轻质部分是易于运移的。

针对 Van Krevelen 等(1961)早年提出的煤的微孔性和可塑性不利于液态油排出的观点,持相反观点的那些学者认为(Hvoslef 等,1988; Thomas 等,1976; J. Allan 等,1981; B. Durand 等,1983): (1) 由于 Van Krevelen 测量孔隙大小是基于镜煤,它可能与富含壳质体的煤的孔隙大小有所不同; (2) 煤网络中包括大量不同大小的孔隙和微裂隙,它们多数为沥青或可动相充填,故不能为通常的孔隙测定方法检测到。金奎勋等(1989)^①的研究也表明,抽提之后的煤样的孔隙是抽提之前的2~5倍。如果这样,大量的这类孔隙将会互相连通,成为进行初次运移所必需的通道; (3) 微裂隙的频繁出现将有利于石油分子的排出(J. Allan 等,1981; B. Durand 等,1983); (4) 由于煤具有很不均匀的结构和产油能力差别很大的显微组分,因此,当油从倾油性的显微组分(如壳质体)优先生成时,这种从固相到液相的转化将在镜质体网络中产生较大的孔隙(如对应成油范围,煤的比表面积可从 $80\text{m}^2/\text{g}$ 下降到 $30\text{m}^2/\text{g}$),从而有利于油的运移。

4. 煤层不仅能排油,而且比泥、页岩更易排出液态石油。

一些学者从对地质实例的剖析中以及对实验所得产液量与地质样品抽提量的比较中得出结论,煤系地层甚至能比泥质生油岩更早、更易排出液态石油。

如 A. Y. Huc 等(1986)对三个系列的陆源有机质剖面的比较研究表明,虽然所考察的煤样的生烃潜力(I_H)稍高于页岩,但页岩 I_H 的下降对应着沥青含量(mg/gTOC)的增加,而煤却没有这种变化(图2)。作者认为,这正是由于排烃的差别所起的,即煤比页岩更容易排出烃类。他们指出,这与目前被多数学者所接受的油以游离油相运移的理论是一致的,因为煤中有机质的丰度高,生成产物的数量大,因此含油饱和度,进而油的相对渗透率更容易达到多相渗流理论(达西定律)所要求的排油门限。该文中所作的粗略的计算表明,对所研究的印尼马哈坎三角洲的 Kerbau 样品,若假定在3300~4100米的范围内,页岩孔隙度为7~10%(由测井资料计算),煤的孔隙度近似(实际上低些),页岩密度为2.4,煤为1.4,则煤的含沥青饱和度为40~45%,而页岩中仅为5~6%。而 England 等(1987)认为,要使油发生初次运移,孔隙的50%左右需被石油润湿。S. Hvoslef 等(1988)在研究中观察到,在埋深为2500米左右的煤和邻近砂岩中正烷烃分布具有相似性,并且在 C_{25} 均具明显的奇偶优势,这表明,具未成熟

^① 金奎勋等,1989,气源岩有机成分及干酪根组分的研究,“七五”国家重点攻关项目成果报告,中国矿业大学北京研究生部。

指纹特征的油的早期运移已经发生。同时,他们还注意到,总抽提物随深度无特定的增加或减少的趋势,可能表明,即便在成熟作用的早期阶段,煤的孔隙已或多或少为油所饱和,而后生成的油就只能运移出去了。煤样中 25~85mg/gTOC 的抽提物量,就意味着总孔隙实际上已为沥青所充填;假定煤的密度为 1.2g/cm³,沥青的密度也近似,则有 3~9%的煤体积(几乎是绝大部分总孔隙)已被沥青充填。这样,煤孔隙含水量减少,而且可能是憎水和沥青润湿的,则毛细压力将降到很小,这无疑有助于煤中油的初次运移。

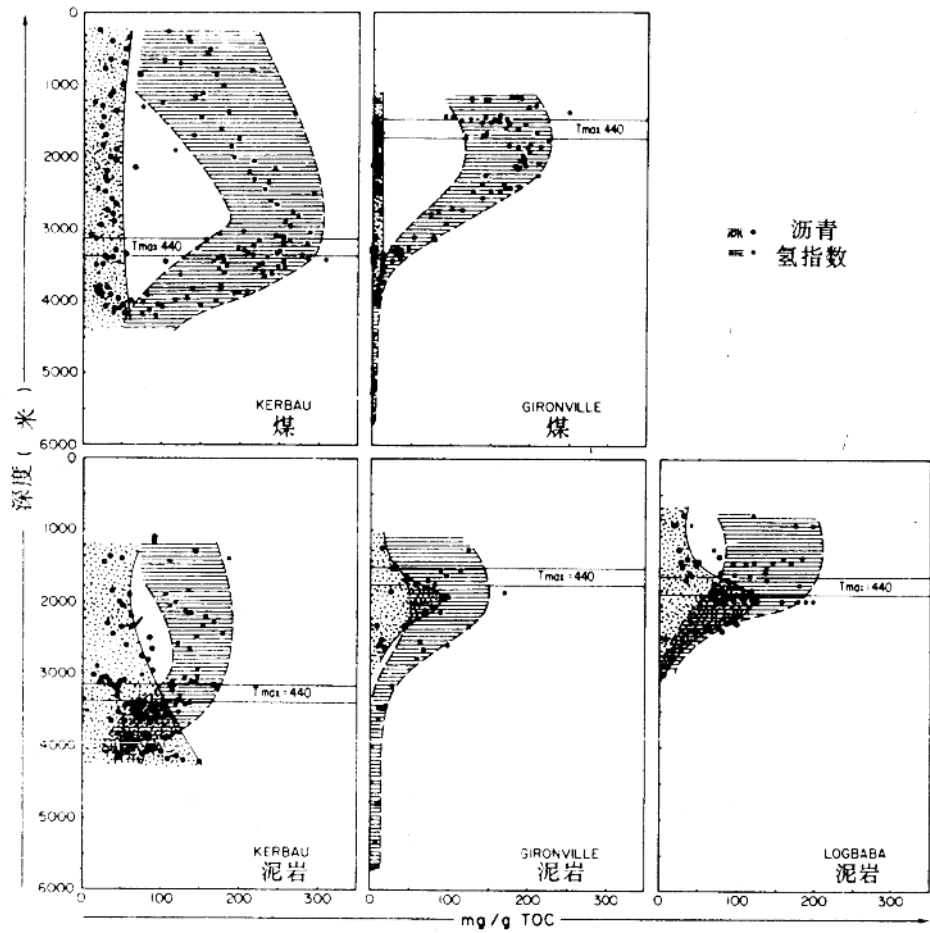


图 2 煤和泥岩干酪根的氢指数和沥青含量与深度的关系图
(据 A. Y. Huc 等,1986)

B. Durand 等(1983)的研究表明,虽然不同成因的煤经受热解时,可裂解产生高达 30% 的烃类(多为 C₁ 液态组分),但自然演化的煤样,不论其成熟度如何,都只含少量的油,这被解释为在埋藏过程中,烃类很容易从煤中排出。他们还认为,之所以煤有机质与油藏的关系

并不密切,可能是由于地质原因,而不是地球化学原因所造成的。如一般说来,煤矿埋藏较浅,而较深、较老的沉积盆地往往又经过褶皱、断裂作用,加上煤对油的保存能力弱,遂导致了油的大量散失。

另外,煤层生成的烃量(包括气、液)大,使排驱的动力也大,煤中微裂缝的存在应该与此不无关系,这也将有助于油的排出。看来,煤层中所生成的液态烃类,特别是轻质烃类可以运移出来并在有利的地质条件下聚集成藏,是一种客观的地质地球化学现象。

综上所述,可以认为,到目前为止,对煤的生油能力基本上已得出了肯定的结论。需要进一步探讨的是煤的排油能力及影响煤的生油和排油能力的因素、运移机理等。

二、树脂体和木栓质体的生油能力和未成熟石油问题

树脂体和木栓质体都是较为常见的壳质组显微组分,有时可富集为树脂煤或树皮残渣煤。据研究,在澳大利亚吉普斯兰盆地及加拿大斯科舍和波弗特-马更些盆地都已经发现了以树脂体为主要油源的油田,并以产出环烷基石油为特色(Shanmugum, 1985; Snowdon 和 Powell, 1986)。尽管如此,关于树脂体的成烃意义问题,迄今仍在热烈的争论之中,而关于木栓质体的成烃问题,也只是到最近才有人作了深入的研究。

关于树脂体的成油问题,有些学者认为它几乎没有生成液态烃的能力(Rigby, 1986),而另一些学者又认为它具有较高的液态烃的生成能力(shanmugum, 1985; 傅家谟等, 1987; Lewan 等, 1987; Teerman 等, 1987; 王铁冠等, 1990)。同时,有些学者认为树脂体的成烃转化作用发生在煤化作用低级阶段,可形成未成熟—低成熟石油(powell, 1978; 黄第藩等, 1987, 1989),而另一些学者又认为其成烃作用不可能发生在异常低的成熟度水平上(Lewan, 1987)。总之,认识颇有分歧。

不少学者主要基于可抽提物的数量认为,树脂体不仅有高的生油潜力,而且能够在 $R_o < 0.5\%$ 的早期生成未熟油。如傅家谟等(1987)的研究结果显示, $R_o = 0.45\%$ 的树脂体,可抽提物即可高达 20~40%。周中毅等(1986)在 500 大气压, 150~500℃ 的条件下对岩石、树脂煤进行了人工热模拟实验,发现岩样的荧光消失发生 350℃ 以后,而树脂煤的荧光消失则发生在 250℃。这表明,树脂体的热变史与其它显微组分不一样,在不太高的热力条件下,就发生了强烈的变化,从而支持了树脂体能早期生油的观点。王铁冠等(1990)的资料表明,未成熟源岩中总烃含量与树脂体呈正相关,而与腐泥组+壳质组的相关性不太好;总生油势($S_1 + S_2$)则与后者有关,而与树脂体的相关性不太好。这也说明,树脂体的成烃意义主要表现在未熟阶段生成液态烃类,进入成熟阶段以后,对成油的贡献为其它富氢组分所掩盖。Mukhopadhyay 等(1986)也认为,当 $R_m > 0.8\%$ 时,树脂体大概就没有什么生烃能力了。肖贤明(1991)把树脂体分为琥珀树脂体、分泌树脂体(即萜烯树脂体)和充填树脂体三种类型,并指出:“分泌树脂体具有早期生油的特点,其液态窗范围介于镜质组 $R_r = 0.35 \sim 0.75\%$ 之间,琥珀树脂体成熟较晚,其液态窗介于 $R_r = 0.5 \sim 1.0\%$ 之间,充填树脂体的成烃特点则取决于所充填的类脂物的性质。”

但是, Lewan 等(1987)和 Teerman 等(1987)的研究成果并不支持树脂体能早期生油的观点。它们对 Utah 盆地和新西兰以及苏门答腊煤样中的树脂体进行的加水热解实验表明,树脂体开始生成液态产物时对应的 R_o 分别为 0.96%、0.72% 和 0.86%。他们的这一结论还

得到了下述分析资料的佐证:(1) 在液态烃产出之前,树脂体在红外、溶解性、H/C 原子比,荧光光谱的红绿商等指标上不随模拟温度而变化;(2) Utah 树脂体可能具有较高的活化能(它们所得几个实验点与一高活化能 $E_a = 52.16 \text{ KCal/mol}$, $A = 6.51 \times 10^{16} \text{ hr}^{-1}$ 的分布曲线非常接近)。

有必要指出的是,在上两例研究中,所言液态烃系指在加水热解之后,漂浮在水面上的油状产物,而其它研究一般系指热解之后的可抽提物。Teerman 等认为(1987),其它学者之所以得出树脂体能早期生油的结论,是因为他们将未熟树脂体的高溶解性(Teerman 等人所研究的树脂体,虽然在加热到 $R_o \geq 0.72\%$ 之后,才开始有油状产物漂浮出来,但未加热的原样在 $R_o < 0.35\%$ 时,可抽提物已达 40% 以上)误解为液态油生成的证据。虽然未熟树脂体有很高的可抽提率,但这些可溶物主要由不饱和的和含氧的组分(而不是烃类)组成,它们是很不稳定的。

基于树脂体加水热解实验的产物主要为丰富的环状萜类及低碳数($< C_{20}$)氢化芳烃和芳烃衍生物,或以芳香烃为主,而与商业石油相距甚远,Lewan 等(1987)和 Teerrnan 等(1987)认为,虽然树脂体可为油藏的形成作出少量贡献,但因分布局限,使其不能成为盆地规模上的有利油源。Philp 等(1983)也认为,尽管吉普斯兰盆地含树脂体煤接近储层,但它对陆源油的贡献可忽略不计。

可见,要正确评价树脂体的成油意义,还有必要作进一步的工作,首先应统一对树脂体所成液态油的理解。我们认为,树脂体的成烃转化产物的确是以环烷烃和芳香烃为主,以其作为油源而单独成藏的并不多见,我国迄今尚未发现。但是树脂体参与陆相石油生成却是一种相当普遍的现象。所以在陆相石油中常常可以发现源于树脂的各种生物标记化合物。同时又因为树脂体主要是由低分子量挥发性的和高分子量低挥发性的萜类化合物所组成,因此它既可参与未成熟—低成熟石油的形成($R_o < 0.6\%$),又可参与正常干酪根降解成油作用,而成为成熟石油的组分之一。

关于木栓质体的成油问题,最近 G. K. Khorasani 和 J. K. Michelson(1991)通过热压模拟作了出色的研究。木栓质体的前身物是树皮。树皮中除糖类、木质素和水溶性浸出物外,还含有相当数量的(百分之几到十几)非极性溶剂浸出物。它们主要由高级脂肪酸、高级脂肪醇、树脂酸、脂肪、植物蜡、烃类、萜烯类和甾族化合物等所组成。这些物质,还有色素,在树皮沉积埋藏并转变为木栓质体的过程中,自然会成为早期生成高蜡液态烃的重要来源。Khorasani 和 Michelson 研究指出,在自然演化过程中,在 $R_o = 0.6\%$ 之前,木栓质体经受早期的热降解可生成大量烃类。据熟化实验,他们又进一步指出,木栓质体含有相当数量的在低热力下可释放出来的脂族和芳香族组成。因此,木栓质体生成 C_{15} 烃类的潜力一半,在达到传统的“油窗”之前就早已消耗了。Teichmuller 等(1983)也曾指出:“与孢子体和角质体不同,木栓质体和大多数树脂体在低煤阶($R_m = 0.35 \sim 0.45\%$)时,其荧光特性就发生了很大变化”。由此可见,木栓质体在沉积物中的富集将构成高蜡未熟石油的重要母质来源。

三、影响煤系有机质生油能力的主要因素

目前有机岩石学家和石油地球化学家普遍认为,煤属生气的还是生油的及其生成液态烃能力的大小,与煤岩类型及其显微组分组成密切相关。总的来说,如图 3 所示,富氢的煤

(亮煤和暗煤),即富含富氢显微组分无定形体、藻质体和其它壳质体的煤,均具有生成液态烃的能力;而贫氢的煤(镜煤和丝炭)即富含贫氢显微组分镜质体和惰质体的煤,其性质与Ⅲ型干酪根相似,是以成气为主的。

在很大程度上,煤的液态烃生成潜力取决于富氢组分壳质组(类脂组)含量的多少。因此,Thompson等(1985)十分强调异地生成的煤(drift coal)在成油上的重要意义。他们指出,“沉积在特殊环境中的煤层可以是优质的油源岩。要使煤富氢贫氧,必须有一个壳质组富集的过程。”他们通过对印度尼西亚一些煤、油共存的第三系盆地的研究发现,三角洲相顶部原地生成的煤利于生气,而前沿异地生成的累积煤利于生油。Tissot和Welte也曾指出(1984),“煤的生油气潜力,与趋向于生气而不是生油的Ⅲ型干酪根是非常相似的,但是它可生成具有商业价值的原油,这取决于煤中壳质组分的含量”。我国学者黄第藩等曾经指出:“生油岩成烃能力的大小,正是取决于这些类脂组(壳质组)在干酪根中所占比例的大小”。(1984);“煤和煤系地层以成气为主的腐殖型干酪根,正是由于存在着一定数量的类脂组分,从而具备了一定的液态烃生成能力;煤质越好,即所含类脂组分越多,则成烃潜力越大”(1990)。傅家谟等在《煤成烃地球化学》一书中也曾指出(1990),“煤岩显微组分或煤成烃母质在相同成熟度时的H/C原子比是决定煤成气和煤成油潜力的基本因素,即壳质组的成油成气潜力最大,镜质组次之,而惰质组最差”。张爱云等(1990)^①的研究还进一步表明,各种壳质体(树脂体、角质体、孢子体和藻质体)具有不同的生烃潜力、不同的生油门限,不同的产物组成和不同的油窗峰态(kurtosis of oil window)和峰值。

还有一些学者对煤中富集的显微组分或全煤的热模拟实验研究表明,煤中主要显微分组的生油(烃)能力按如下顺序排列:类脂体(壳质体)>镜质体>惰质体(沈平等,1987;刘德汉等,1986;傅家谟等,1990)。这与对生油岩业已进行的广泛研究所得结论是一致的。可见,煤中的壳质组含量越高,则其产烃率,包括产液率越高。澳大利亚侏罗—第三系的煤系有相当的生油潜力(如吉普斯兰盆地),而侏罗系以前的煤系产油潜力很低,就被归因于前者富含

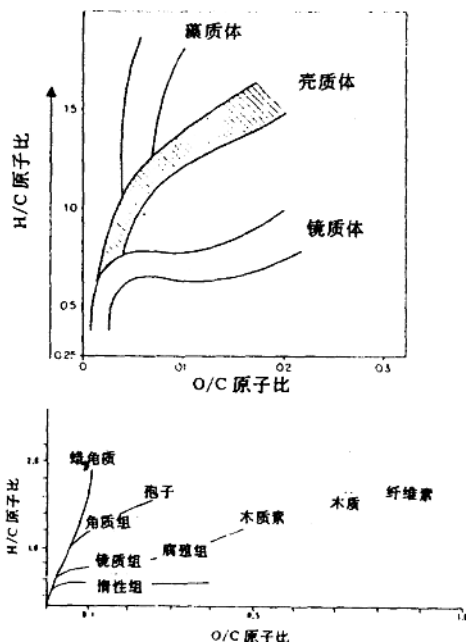


图3 几种植物和显微组分在H/C—O/C关系图上的位置及演化
(Tissot和Welte, 1978)

^① A. Y. Zhang et al. (1990) The potentiality of hydrocarbon generating from exinoid group in Coal, Abstract of 199th ACS National meeting.