

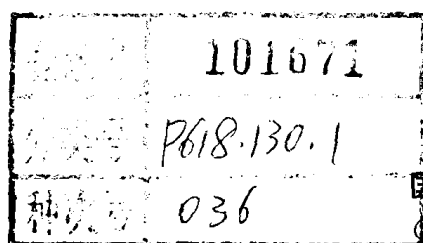


黄第藩 李国杰 王铁冠 赵树毅 等著

煤成油的形成和成烃机理



PETROLEUM INDUSTRY PRESS

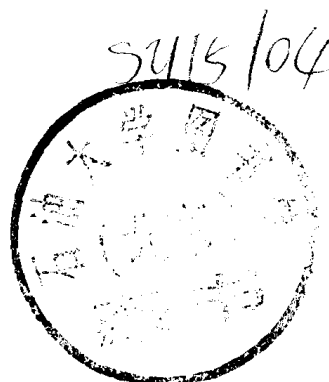


国家自然科学基金委员会项目
(48970124 号, 1990—1992)

煤成油的形成和成烃机理

(煤成油研究项目成果之二)

黄第藩 秦匡宗 王铁冠 赵锡嘏 许云秋等著



石油工业出版社

(京)新登字 082 号

内 容 提 要

本书采用各种先进的有机地球化学和有机岩石学的分析测试手段,采用模拟实验与煤—油共生点的地质地球化学研究相结合的方法,对煤成油的形成及其机理作了深入的研究,为近几年在我国大力加强以煤成油气田的勘探和开发提供了科学依据。全书共十二章。其中,第一章至第四章是有关煤成烃的四种不同类型和方法的模拟实验结果,从多方面指示了煤及其三种有机质和几种显微组分的成烃演化规律和动力学性质及成烃机理;第五章是核磁共振波谱技术在煤成烃研究中的应用,并从结构化学的角度提出了一种定量评价烃源岩生烃潜力的新方法;第六章至第八章是有关煤系生物标记化合物和芳烃的地球化学、煤成油的运移和煤成油气的地球化学,并提出了“油型煤成气”这一新的成因类型和新的油气运移模式。第九章是对我国第一个大型煤成气田(吐鲁番油气田)的地质地球化学和有机岩石学剖析;第十章至第十二章是对铜川、北票和州景煤矿这三个煤—油共生点的研究结果。

总之,本书是有关煤成油的以地球化学研究为重点的综合性最新著述,可供科研、教学和生产部门的石油地质、煤田地质和有机地球化学人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

煤成油的形成和成烃机理/黄第藩等著

北京:石油工业出版社,1995.1

ISBN 7-5021--1423-8

I. 煤…

II. 黄…

III. ①煤田-煤成田-矿床成因论②煤田-烃-形成-概论

IV. P618.110.1

石油工业出版社出版

(100011 北京安定门外安华里 2 区 1 号楼)

密云育红激光照排厂排版

石油工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

880×1230 毫米 16 开 27.25 印张 8 插页 793 千字 印 1—1200

1995 年 6 月北京第 1 版 1995 年 6 月北京第 1 次印刷

定价:(平)38.00 元

(精)45.00 元

序 言

1989年在吐哈盆地侏罗系地层中发现了煤成油型大气田。这是我国石油工业的一项新的重大突破。特别是对我国这样一个煤炭资源丰富的大国来讲,这无疑是为油气工业开辟了一个新的前景,新的天地。因而,当前对煤成油形成机理及形成过程的研究便成了应当予以格外重视的当务之急。

黄第藩等同志的这本专著的问世,是及时的,合乎时代需要的;对促进我国完整的成油成气理论的建立,对促进煤成油勘探开发和石油工业的更快发展,必定是大有贡献的。

作者对褐煤中的干酪根、腐植酸、可溶抽提物等三种有机质,以及全煤在成油作用中的贡献,煤成油生成和运移的模拟,煤在水介质下的热模拟,煤岩显微组分的成烃动力学等方面的模拟试验和研究都取得了许多重要的新见。

作者指出煤成油成气是上述三种有机质在地质演化过程中相互作用重新组合的一个复杂过程,是在新的条件下达到新的平衡的结果;低成熟油和未成熟石油源于可溶有机质,而干酪根只是成熟及高成熟石油的主要贡献者。作者深入剖析了我国第一个大型煤成油油气田,总结了其煤成油的地化特征和形成过程,确立了“油型煤成气”这一新的成因类型以及煤成油形成和运移阶段发展的特点,同时并对铜川煤矿、北票煤矿及百色州景盆地的油煤共生进了研究,为煤成油提供了事实论据。

总之,这是一本高水平的、具有创新见鲜的煤成油专著。将是广大油气地质工作者及有关勘探教学人员所期待和欢迎的。

葉連俊
1994年11月

前 言

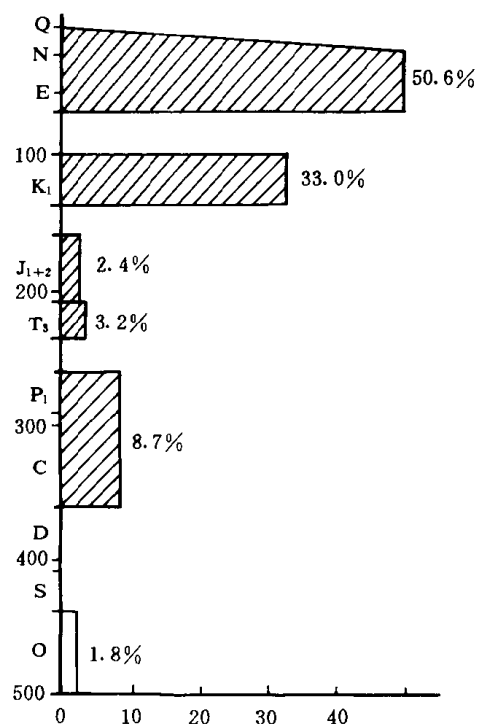
煤成油的研究是当代石油地球化学领域中的前沿课题之一,也是陆相生油研究的一个重要分支。研究和勘探实践证明:煤系地层不仅是世界上天然烃类气体(包括煤成气和煤层气)的主要来源,大气田多与煤系地层有关,而且也能形成相当数量的石油聚集和大油田。目前在我国源于煤系地层(J_{1+2} 和 P_1-C_3)的石油储量约占总油气储量的3%,并有继续增长的趋势。我国在煤系地层中找油,经历了30余年的历程,长期没有重大发现,直到1989年才在吐鲁番盆地侏罗纪煤系地层中实现了突破,发现了大油气田。紧接着在准噶尔盆地东部、塔里木盆地北部、酒泉东部盆地和三塘湖盆地相继有重要发现,从而展现了煤系地层找油的良好前景。在国外,早有吉普斯兰(澳大利亚)和马哈坎(印尼)等与煤系地层有关的大油气田的发现。

因此,从80年代以来,煤成油的地球化学研究引起了国内、外学者的极大兴趣,常常成为一些重要的国际地球化学会议的论题。B. P. Tissot 和 D. H. Welte 在他们的专著《石油的形成与分布》(1984)一书中,以专门的章节讨论了“煤及其与油气的关系”。1990年美国化学学会有机地球化学分会在波士顿首次召开了“煤和陆源有机质成油”专题学术讨论会,其文选已在1991年的《有机地球化学》杂志(Vol. 17, No. 7)上发表。1990年傅家谟、刘德汉和盛国英等发表了《煤成烃地球化学》一书(科学出版社)。尽管该书是以讨论煤成气为主,但也在部分章节中论述了煤成油的特征、类型和成因。1993年AAPG地质研究38号,由B. E. Law和D. D. Rice编辑发表了《煤成烃》专辑。尽管这是一本以煤层气的地质地球化学及其工程技术为主要内容的著作,但也有几个章节论述了煤成油的组成、运移及煤的成油潜力。除这些专著外,还有不少有关煤成油的论文在国内、外刊物上发表,我们已经择其要者,汇编在本项目出版的第一本著作——《煤成油地球化学新进展》之中。可见,目前煤成油的研究是一个相当活跃的新领域,面临着一些急待予以科学回答的问题(参见《煤成油地球化学新进展》)。

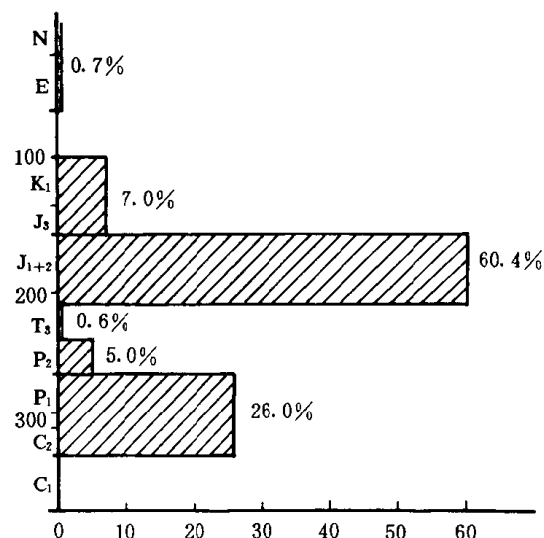
煤和油气都是可燃有机矿产,但是它们的成矿环境条件有着根本的差别。前者与沼泽相中有机质的高度集中堆积有关,而后者主要与湖相和海相的泥质和碳酸盐沉积中分散有机质的富集有关,从而造成了一般产煤区并不富油,而富油的地质时代煤层不发育的状况。中国是一个煤炭资源极其丰富的国家,总储量在9000亿吨以上。如图0-1所示,中国煤炭资源的时代主要集中在中、下侏罗统和上石炭统一下二叠统,占总储量的86.4%。而油气资源,按对应烃源岩层系的时代分布,主要集中在下白垩统和第三系(主要为下第三系),占总储量的83.6%。无疑,这些可燃有机矿产的富集,都是地质历史上气候条件适宜,生物大量繁盛的时代,只是由于大地构造活动和沉积条件的不同,从而导致了沉积地层中有机物质赋存状态及其成矿条件的差异,以及煤和油气资源的时代分异。

但是,我们注意到煤和油气并不是两种在成矿条件上截然对立和没有关联的矿产,毕竟它们都是有机成因的,富油的时代有煤,而富煤的时代也有油气。这一方面是由于这两种沉积相条件并存和交替,另一方面也是由于煤化作用和沥青化作用中,必然会有油气生成的缘故,即煤化作用包含着有机质的成烃转化作用在内。后者正是我们所面临的课题,即研究煤成油的地球化学、机理及其成藏条件。世界上,在常规矿物燃料能源的构成中,煤与油气资源的比例约为10:1(图0-1),而在中国该比例约50:1。这也许意味着中国还有更丰富的煤成油气资源有待勘探和开发。

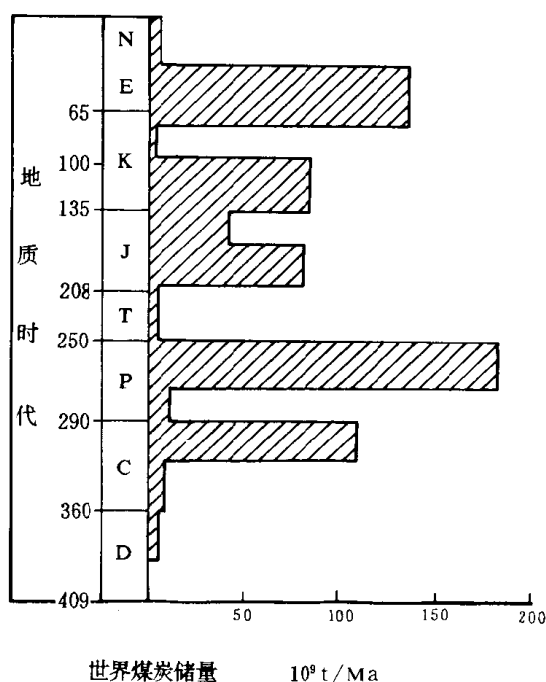
综上所述,鉴于我国可能存在着丰富的煤成油资源,而实际上对其勘探和开发还只是刚刚开始。因此有必要加强煤成油形成环境和成烃机理的研究,遂由中国石油天然气总公司石油勘探开发科学研究院黄第藩教授牵头申请了这项国家自然科学基金课题(48970124, 1990—1992),并组织石油勘探开发科学研究院张大江高级工程师和程克明教授、江汉石油学院王铁冠教授、王培荣教授等、石油大学秦匡宗教授等、大庆石油学院赵锡嘏副教授、王子文教授等和中国矿业大学许云秋教授等共同参与研究,试图进一步查明煤成油田形成的地质地球化学条件和成烃机理,为煤成油资源的勘探提供科学依据。我



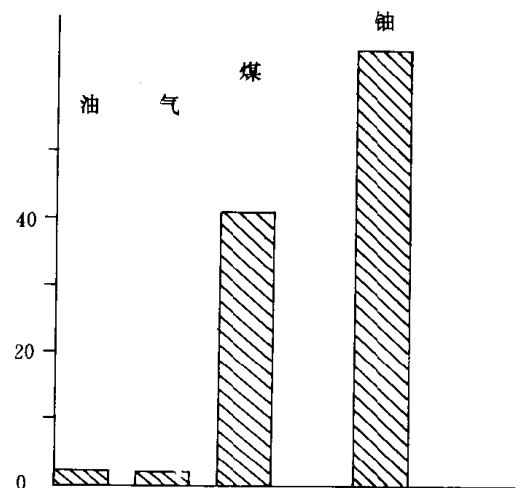
(a) 中国油气储量按对应烃源层系的时代分布



(b) 中国煤炭储量的时代分布



(c) 全世界煤炭的年代分布(据 Thomas 修改, 1982)



(d) 常规燃料资源的百分比(世界能源大会, 1978)

图 0-1 中国和世界可燃有机矿产的时代分布

们的设想是, 通过对吐鲁番大型煤成油气田和一些煤—油共生点的深入剖析, 查明自然界煤成油形成的环境(沉积相), 查明煤化作用中成烃特别是成油作用发生的地球化学条件和特点及其运移、聚积成藏的制约因素; 同时用几种不同类型的模拟实验与有机结构化学的研究(核磁共振技术)相结合, 揭示其成油机理。历经 3 年, 我们采用各种先进的测试手段以及有机地球化学、有机岩石学与模拟实验相结合的方法, 对煤成油的形成及其机理作了深入的研究, 取得了重要进展。

我们将这次研究所取得的结果, 分成十二章汇总在这本书中, 奉献于有志于煤成油研究和开发的

读者。该书第一章至第四章是有关煤成烃的四种不同类型和方法的模拟实验结果,从多方面揭示了煤和各种显微组分的成烃演化规律及其动力学性质。特别是煤中干酪根、腐殖酸和抽提物这三种有机质在热演化过程中的相互转化作用以及它们对成油的贡献大小的定量研究,突破了干酪根成油理论原有的某些观念,提出了“油气的生成是这三种有机质不断在新的条件下重新组合,建立新的动态平衡的结果”这一新的理论观念,指出未成熟和低成熟石油源于可溶有机质,而干酪根只是成熟和高成熟石油的主要贡献者。再者,对热压水介质在生烃和排烃中的重要作用的论证,以及对不同显微组成成烃动力学特征和差异的揭示,也都加深了我们对成烃机理的认识。第五章是核磁共振波谱技术在煤成烃研究中的应用,它从有机物质内部结构化学的角度进一步深刻地揭示了成烃机理,并提出了用油潜力碳(C_o)、气潜力碳(C_g)和芳碳(C_a)的百分比作为定量评价源岩生烃潜力的新方法。第六章至第八章是有关煤系生物标记化合物和芳烃地球化学、煤成油的运移和煤成油气的地球化学研究结果。在这里,我们发现了颇为独特的生物标记化合物组合(简称生标组合)和芳烃分布型式,总结了煤成油气的地球化学特征,提出了“油型煤成气”这一新的成因类型,以及具有阶段发展特征的煤成油气运移的新模式。第九章深入剖析了我国第一个大型煤成油气田——吐鲁番油气田。这是一个可贵的实例。通过其地质、地球化学和有机岩石学研究,总结了侏罗纪煤系与煤化作用相伴随的成烃演化作用的特点和成藏条件。我国侏罗系不仅煤储量最大(占总储量的60%),而且找油前景最好,因此这种剖析对指导其油气勘探无疑是具有重要意义的。第十章至第十二章是对陕西省铜川煤矿、辽宁省北票煤矿和广西壮族自治区百色盆地州景煤矿这三个煤—油共生点的研究。其中有关成煤环境、煤岩组成、成烃演化、生源构成和生标组合分析及运移现象的显微直观结果等,都为我们提供了一些颇有价值的有关煤成油的材料。总之,通过这项研究我们积累了有关煤成油的丰富资料,提出了一些新颖的理论观点,发现了某些成烃演化规律和成藏的必要条件以及评价其生烃潜力的新方法,从而使我们对煤成油的认识提高到了一个新的水平。研究证明,与一般烃源岩比较,煤作为一种特殊的烃源岩,其成烃演化、油气排驱、运移聚集和成藏的过程,乃至油气的物理化学性质,都有许多独特之处。

本书由黄第藩统一审核、修改、主编和定稿,参与工作和写作的主要人员有38人(含教授8人),其中:

第一章:张大江、姚焕新、王培荣、黄第藩、陈奇、金迪威

第二章:卢双舫、赵锡嘏、黄第藩、王子文、姜春庆、赵长毅、刘晓燕

第三章:秦匡宗、石卫、郭绍浑

第四章:卢双舫、黄第藩、王子文、赵锡嘏、刘晓艳

第五章:秦匡宗

第六章:廖志勤、张水昌、王铁冠、陈建平、姜春庆、卢双舫

第七章:黄第藩、苏艾国、郭黔杰、程克明、卢双舫

第八章:苏艾国、黄第藩

第九章:黄第藩;地质部分:赵文智;地化部分:程克明、何忠华、张朝富、陈建平、刘小微、姜春庆;有机岩石学部分:钟宁宁、王铁冠、熊波、黄光辉

第十章:许云秋、陈建平、华阿新、陈玉华、郭黔杰、张友生、权彪、李素琴

第十一章:王铁冠、黄光辉、熊波、钟宁宁

第十二章:王铁冠、熊波、钟宁宁、黄光辉

全书由中国地质大学龙祥符教授和石油勘探开发科学研究院地质所熊传武硕士进行了审读和技术加工,得到了国家自然科学基金委马福臣和石油勘探开发科学研究院地质所李晋超等的大力支持,特致谢忱。

黄第藩

1994年6月30日

Oil from Coal : Formation and Mechanism

Contents

Introduction

Preface

Chapter 1 Effect and contribution of kerogen, humic acids and extracts on and to crude oil formation in a brown coal.

1. 1 Geological background and basic properties of samples
1. 2 Sample preparation and experimental methods
1. 3 Interconversions of various organic matters during thermosimulation
1. 4 Molecular organic geochemical studies of products
1. 5 Contribution of three kinds of organic matters in the brown coal during thermosimulation

References

Chapter 2 Approach to simulation experiments on the generation and migration of oil from coal

2. 1 Samples and experiments
2. 2 Characteristics of gaseous products and their evolution
2. 3 Characteristics of liquid products and their evolution
2. 4 Evolutional characteristics of solid residues
2. 5 Organic petrological characteristics of the simulated sample
2. 6 Characteristics and significance of steroid and terpenoid biomarkers in the thermosimulation products

References

Chapter 3 Approach to thermopressurized simulation of coal with water medium

3. 1 Summary
3. 2 Thermoevolutional characteristics of gaseous products
3. 3 Thermoevolutional characteristics of liquid products
3. 4 Thermoevolutional characteristics of solid products
3. 5 Hydrocarbon-generating mechanism of coal during thermopressurized simulation with water medium.

References

Chapter 4 Hydrocarbon-generating dynamics of maceral in coal

4. 1 Experiments and samples
4. 2 Chemical dynamical model
4. 3 Results and discussion

References

Chapter 5 Application of NMR wave spectrum technique in coal-generated hydrocarbon study

- 5.1 NMR wave spectrum technique of coal
- 5.2 NMR wave spectrum characteristics of coal maceral
- 5.3 NMR wave spectrum characteristics of coalification process
- 5.4 Coal-generated hydrocarbon mechanism study by means of NMR technique

References

Chapter 6 Biomarkers and aromatic hydrocarbons in coal measures

- 6.1 Biomarkers in coal measures
- 6.2 Biomarkers in thermosimulation products of coal
- 6.3 Composition and distribution of aromatic hydrocarbons in coal measures
- 6.4 Aromatic terpenoid hydrocarbons in brown coal
- 6.5 Characteristics and significance of aromatic products from thermosimulation of oil from coal

References

Chapter 7 Migration of coal-generated crude oil

- 7.1 Geochemical phenomenon analysis of crude oil migration
- 7.2 Microphenomenal observation and analysis of primary migration of hydrocarbons in coal seam
- 7.3 Migration effect in thermosimulation experiment
- 7.4 Primary migration mechanism of coal-generated hydrocarbons

References

Chapter 8 Physical and chemical properties of oil and gas from coal and their geochemical characteristics in the Turpan-Hami basin.

- 8.1 Basic physical properties of crude oil
- 8.2 Composition characteristics of crude oil
- 8.3 Isotopic composition of crude oil
- 8.4 Crude oil maturity
- 8.5 Geochemical types of crude oil
- 8.6 Density and hydrocarbon composition of natural gas
- 8.7 Isotopic composition of natural gas
- 8.8 Comprehensive classification of natural gas types

References

Chapter 9 Geological, geochemical and organic petrological studies of oil and gas from coal in the Turpan-Hami basin

Part one Geological study

- 9.1 Regional geological setting and basic geological situation
- 9.2 Trap types and oil-generating geological conditions
- 9.3 Jurassic strata, sedimentary characteristics and source rock-reservoir-cap rock assemblage
- 9.4 Oil-gas pool formation history and oil-gas distribution

Part two Bio-geochemical study

- 9.5 Organic matter abundance in coal measures
- 9.6 Hydrocarbon-generating source material types in source rock

- 9.7 Time-space distribution of source rock in coal measures
- 9.8 Thermoevolutional characteristics of organic matters in coal measures
- 9.9 Basic characteristics of biomarker composition in oils and rocks and oil-source rock correlation

Part three organic petrological study

- 9.10 Characteristics of maceral
- 9.11 Maceral composition in the Jurassic coal measures
- 9.12 Early evolutional alteration of subinite and multi-stage formation of oil from coal
- 9.13 Optical parameters for maceral thermoevolution
- 9.14 Relationship between maceral thermoevolutional history and basin geothermohistory
- 9.15 Oil-generating evolutionary model of coal in the Badaowan Formation
- 9.16 Early generation conditions of immature—low mature oil from coal in the Badaowan Formation

References

Chapter 10 Condition analysis of coal-generating oil formation in the Tongchuan coal mine

- 10.1 Coal-bearing strata and oil-containing situation
- 10.2 Palaeogeography and lithological facies of coal-bearing sequence
- 10.3 Coal quality and organic petrological characteristics
- 10.4 Coalification stage determination and organic matter evolution characteristics
- 10.5 Organic petrological markers and primary migration of oil from coal
- 10.6 Organic matter abundance and types of source rocks in coal measures
- 10.7 Hydrocarbon-generating evolution of organic matters in coal

References

Chapter 11 Jurassic coal-generating crude oil study in Beipiao basin

- 11.1 Geological setting and sample collection
- 11.2 Maceral analysis of source rock
- 11.3 Conventional geochemical parameters
- 11.4 Hydrocarbon composition analysis of crude oil
- 11.5 Oil-source rock correlation
- 11.6 Source input and its hydrocarbon-generating significance

References

Chapter 12 Coal petrological and organic geochemical characteristics and hydrocarbon-generating significance of brown coal in the Zhoujing coal mine, Bose basin

- 12.1 Geological setting and samples
- 12.2 Coal maceral analysis
- 12.3 Bitumen composition analysis
- 12.4 Aliphatic fraction composition analysis
- 12.5 Biomarker assemblage and significance

Reference

Plates Explanation

目 录

第一章 褐煤中干酪根、腐殖酸、抽提物对成油的作用和贡献	(1)
第一节 样品的地质背景和基本性质.....	(1)
第二节 样品制备及实验方法.....	(2)
第三节 热模拟实验中各种有机质的相互转化.....	(5)
第四节 产物的分子有机地球化学研究.....	(8)
第五节 热模拟实验中褐煤的三种有机质对煤成油的贡献	(19)
参考文献	(31)
第二章 煤成油生成和运移的热模拟实验研究	(33)
第一节 样品和实验	(33)
第二节 气态产物特征及其演化	(35)
第三节 液态产物的特征及其演化	(40)
第四节 固体残样的演化特征	(42)
第五节 模拟样品的有机岩石学特征	(44)
第六节 热模拟产物的甾、萜标记物特征及其意义	(46)
参考文献	(53)
第三章 煤在水介质下热压模拟的实验研究	(55)
第一节 概述	(55)
第二节 气态产物的热演化特征	(60)
第三节 液态产物的热演化特征	(63)
第四节 固体产物的热演化特征	(71)
第五节 煤在水介质下热压模拟的成烃机理	(76)
参考文献	(80)
第四章 煤岩显微组分的成烃动力学研究	(83)
第一节 实验和样品	(83)
第二节 化学动力学模型	(84)
第三节 结果与讨论	(85)
参考文献	(90)
第五章 核磁共振波谱技术在煤成烃研究中的应用	(92)
第一节 煤的核磁共振波谱技术	(92)
第二节 煤的显微组分的核磁共振波谱特征.....	(113)
第三节 煤化过程的核磁共振波谱特征.....	(123)
第四节 用核磁共振技术研究煤成烃机理.....	(132)
参考文献.....	(137)
第六章 煤系中的生物标记物和芳香烃类	(142)
第一节 煤系地层中的生物标记物.....	(142)
第二节 煤热模拟产物中的生物标记物.....	(159)
第三节 煤系地层中芳烃化合物的组成和分布特征.....	(177)
第四节 褐煤中的芳构化萜烃类.....	(200)
第五节 煤成油热压模拟实验芳烃产物特征其意义.....	(204)
参考文献.....	(211)
第七章 煤成油的运移	(214)

第一节	石油运移的地球化学现象分析·····	(214)
第二节	对煤层中烃类初次运移微观现象的观察和分析·····	(220)
第三节	热模拟实验中的运移效应·····	(222)
第四节	煤成烃的初次运移机理·····	(226)
参考文献	·····	(232)
第八章	吐-哈盆地煤成油气的物理、化学性质及其地球化学特征 ·····	(234)
第一节	原油的基本物理性质·····	(236)
第二节	原油组成特征·····	(238)
第三节	原油的同位素组成·····	(241)
第四节	原油成熟度·····	(241)
第五节	原油的地球化学类型·····	(243)
第六节	天然气密度和烃类组成·····	(244)
第七节	天然气同位素组成·····	(246)
第八节	天然气类型综合划分·····	(249)
参考文献	·····	(251)
第九章	吐-哈盆地煤成油气地质学、地球化学和有机岩石学研究 ·····	(253)
地质部分	·····	(253)
第一节	区域地质背景与基本地质概况·····	(253)
第二节	圈闭类型与成油地质条件·····	(253)
第三节	侏罗系地层、沉积特征和生储盖配置·····	(256)
第四节	油气成藏过程与油气分布规律·····	(257)
有机地球化学部分	·····	(265)
第五节	煤系地层的有机质丰度·····	(265)
第六节	源岩的成烃母质类型·····	(271)
第七节	烃源岩的时空分布·····	(275)
第八节	煤系地层有机质的热演化特征·····	(279)
第九节	油、岩中生物标记化合物组成的基本特征和油源对比·····	(283)
有机岩石学部分	·····	(291)
第十节	有机显微组分特征·····	(291)
第十一节	侏罗系煤系的显微组分组成·····	(294)
第十二节	木栓质体在演化早期的变化和煤成油的多阶段性·····	(296)
第十三节	显微组分热演化的光学参数·····	(298)
第十四节	显微组分热演化史和盆地地热史关系·····	(301)
第十五节	八道湾组煤的生油演化模式·····	(304)
第十六节	八道湾组煤早期生成未成熟-低成熟石油的条件 ·····	(307)
参考文献	·····	(309)
第十章	铜川煤矿煤成油形成条件剖析 ·····	(313)
第一节	含煤地层及含油情况·····	(314)
第二节	含煤岩系古地理和岩相·····	(318)
第三节	煤质及有机岩石学特征·····	(322)
第四节	煤化阶段确定和有机质演化特征·····	(329)
第五节	煤成油的有机岩石学标志和初次运移·····	(331)
第六节	煤系烃源岩的有机质丰度和类型·····	(334)
第七节	煤中有机质的成烃演化作用·····	(347)

参考文献	(369)
第十一章 北票盆地侏罗系煤成油研究	(371)
第一节 地质背景与样品采集	(371)
第二节 烃源岩显微组分割析	(372)
第三节 常规地球化学指标	(374)
第四节 原油烃类组成剖析	(375)
第五节 油源对比	(384)
第六节 生源构成及其成烃意义	(387)
参考文献	(389)
第十二章 百色州景矿褐煤的煤岩学和有机地球化学特征及其成烃意义	(391)
第一节 地质背景与研究样品	(391)
第二节 煤岩显微组分割析	(393)
第三节 可溶组分族组成分析	(401)
第四节 饱和烃馏分组成剖析	(403)
第五节 生物标志物组合的地质意义	(413)
参考文献	(415)
图版说明	(420)

第一章 褐煤中干酪根、腐殖酸、抽提物 对成油的作用和贡献

近 20 多年来,人们不仅在煤和煤系地层中找出了大量的天然气资源,而且还发现了不少油田,从而开拓了一个新的找油领域。1989 年,在我国第一个大型煤成油气盆地——吐鲁番-哈密盆地(简称吐-哈盆地)的勘探取得了重大突破,在侏罗纪煤系地层中发现了煤成油型大油气田。这样,就在实践上证明了煤和煤系地层确实可以生成并形成具有工业价值的石油;同时,也在理论上提出了一些新问题,即煤作为一种与其它源岩不同的特殊生油岩是如何生成石油的?其成油机理有何特点?对这些问题的研究和解决,不仅具有重要的理论意义,而且对于我国这样的煤炭资源大国,开拓与煤系地层有关的油气资源更具有重要的现实意义。

煤作为一种特殊的烃源岩,国内外一些学者从不同角度已作过不少研究和评述,但涉及煤成油机理的研究还不多,认识的深度有限。煤中有机质的丰度高,其性质在很多方面不同于一般泥岩中的有机质;在低阶煤中还含有丰富的可溶抽提物和腐殖酸。因此,煤成油机理研究的一个重要方面,就是了解煤、特别是褐煤中有机质转化成烃的过程和作用。为此,我们用加水热模拟实验的方法,对煤中三种有机质——干酪根、腐殖酸和可溶抽提物以及全煤分别进行了实验,较全面地分析了它们在不同温阶(不同演化程度)时的产物。通过三种有机质产物之间的比较以及它们与全煤的产物之间的比较,来综合分析认识这三种有机质在煤热演化中的行为及其对煤成油的作用和贡献。由于本研究工作是在两个方面、两个层次(宏观和微观)上进行的,这两方面的结果互相验证、互相补充,从而加深了研究程度,提高了结果的置信度。

实验选用的褐煤产自内蒙伊敏煤田(王铁冠教授提供), $R_o=0.32\%$,腐殖酸含量 49%,是典型的腐殖煤。它在我国北方有一定的代表性。实验过程得到了江汉石油学院测试研究中心色谱-质谱组和沥青组全体同志的支持和帮助。样品的工业分析、X-衍射分析和腐殖酸含量测定由中科院山西煤化所协助完成。热模拟实验装置在设计、制造、安装过程中得到了地矿部李生杰高级工程师和第四石油机械厂刘振中主任的大力支持和热心帮助。在分子地球化学分子谱拟合中,华阿新、黄晓明工程师帮助编制了计算机程序。在此一并致谢。

第一节 样品的地质背景和基本性质

伊敏煤盆地位于内蒙海拉尔市西南部 80km 处,为新华夏系海拉尔沉降区的 25 个含煤盆地之一,在 1987 年已建成一座中型露天煤矿。伊敏煤盆地主要含煤岩系为上侏罗统扎赉诺尔组,古植物群落以高等植物的松柏类和银杏类为主,其煤层属典型的高等植物成因的腐殖煤。它在我国东北和内蒙地区蕴藏量极为丰富的侏罗系腐殖煤中具代表性。

伊敏向斜内全为褐煤,北侧五牧场矿区(背斜)则有从褐煤到瘦煤的连续煤化序列。本实验用样品取自位于伊敏湖底煤田钻孔中大磨拐图河组Ⅲ煤层的褐煤。

原褐煤样品: R_o 为 0.32%,腐殖酸含量 49.0%,其中黄腐酸占 1.96%。

本样品的工业分析和元素分析结果见表 1-1;显微组分的分析结果见表 1-2。

表 1-1 伊敏褐煤样品的工业分析和元素分析

参 数	工 业 分 析, %				元 素 分 析, %					H/C	O/C
	W_{ad}	A	V	FC	C	H	O	N	S_t	原子比	原子比
干 基	11.64	13.50	40.30	46.20	60.51	3.85	21.04	0.83	0.27	0.76	0.26
可燃基	/	/	46.59	/	69.95	4.45	24.32	0.96	0.30	0.76	0.26

注: W_{ad} :水分(空气干燥基);A:灰分;V:挥发分;FC:固定碳; S_t :全硫

表 1-2 伊敏褐煤样品的煤岩组分的定量统计

R _o	层位	有机组分, %															无机矿物, %				
		总	镜质组					惰质组				壳质组				矿物 沥青质	总	粘 土 矿物	黄 铁 矿	方 解 石	石 英
			总	结构 镜质体	均质 镜质体	基质 镜质体	团块 镜质体	总	半 丝 质体	丝 质体	菌 核	总	孢 粉 体	树 脂 体	壳 屑 体						
0.32	J ₃ -K	78.9	59.3	9.2	7.1	35.4	7.7	23.1	11.4	10.5	1.2	17.0	1.9	6.5	8.6	0.6	21.1	20.2	0.5	0.2	0.2

由表列数据可知,该褐煤属年老褐煤。H/C 原子比为 0.76,属Ⅲ型有机质。有机组分以镜质组为主,约占 59.3%,惰质组占 23.1%,而壳质组含量较高,占 17.0%;其显微煤岩类型属微暗亮煤。其镜质组中又以基质镜质体为主,约占 60%;结构镜质体约占 16%,但仅少部分结构保存较好。惰性组分中半丝质体和丝质体各占 49.3%和 45.3%。

样品的煤岩组分的重要特征是具良好生烃能力的壳质组含量高达 17.0%,其中壳屑体和树脂体分别占 49.1%和 36.9%。本样品有机组分壳质组+基质镜质体+团块镜质体共计约占 60%,故具比较丰富的生烃先质。

样品中无机矿物含量为 21.1%,X-衍射检测表明主要为高岭石和 α -SiO₂。

褐煤样经溶剂抽提的总产率为 1.27%,其中氯仿沥青“A”为 1.11%,总烃/沥青“A”仅为 0.067,饱/芳比为 0.77。

正构烷烃是饱和烃馏分中最主要的组成,其分布以 C₂₃为主峰,检出的碳数范围是 C₁₂—C₃₅,OEP 为 2.48,C₂₁⁻/C₂₂⁺为 0.31,Pr/Ph 为 1.14,Pr/nC₁₇和 Ph/nC₁₈分别为 0.45 和 0.73。这些参数值反映了这块褐煤样品的沉积环境属弱氧化—弱还原性质,以及热演化上的未成熟性质。同时,在饱和烃馏分中还检出有藿烷、藿烯、甾烷、甾烯,以及三环萜、 $\Delta^{5,15}$ 丙木泪柏烯、脱氢松香烷等二萜类化合物。

在芳烃馏分 RIC 图上的主峰是苯并荧蒽。检出的芳香甾萜类化合物有 A 环单芳甲基甾烷,D 环单芳藿烷,苯并藿烷和惹烯等,显示出样品的低成熟面貌。此外,还检出有蔡、菲、蒾等。以上共计 17 个系列的芳香族化合物。

在酸性组分的甲酯化馏分中检测到的主要成分是以 C₂₄为主峰、分布范围为 C₈—C₃₂的正构链烷酸。还有异构链烷酸、类异戊二烯链烷酸、链烯酸、二元酸、酮酸、二萜酸和藿烷酸(C₃₂—C₃₆,主要构型是 17 β (H),21 β (H))等。

在中性非烃的硅烷化馏分中,检测到以 C₂₄为主峰、分布范围 C₈—C₃₂的正构链烷醇和以 C₂₉为主峰、由 C₁₁至 C₃₃的正构甲基酮,还有甾醇和含 N、P 的含氧化合物等。

C₂₄为主峰的正构酸、醇分布与 C₂₃为主峰的正构烷烃分布对应很好,显然前者是后者的前驱化合物。这反映了可溶有机质的原生性质。

第二节 样品制备及实验方法

一、样品的制备

每一次热模拟实验都是在相同条件下,对褐煤(1号样)及由其分离出来的干酪根(2号样)、腐殖酸(3号样)和抽提物(4号样)这四种样品同时进行的。样品制备流程见图 1-1。

整个实验所用煤样风干后粉碎至小于 100 目,混合均匀,四分,装瓶备用。

褐煤样用索氏抽提器,在氮气保护下进行抽提(CHCl₃/CH₃OH,2:1 V/V,48 h;C₆H₆/C₂H₅OH,3:1 V/V,24 h)即得总抽提物样。抽提时所用溶剂都事先经重蒸和色谱检验合格。

腐殖酸按国家颁布的标准方法进行分离,即将抽提后残渣用 1%NaOH 溶液在氮气流保护下回流 3 h,滤渣再重复此过程两次,滤液合并。滤渣(碱不溶物)在充分干燥后研细,即得备用的仍含有无机矿物的“干酪根”样品。我们认为,用它进行模拟显然比用纯干酪根再加入无机矿物进行模拟更接近实际情况。在后文中为了简便把它写作干酪根。

上述合并得到的碱溶液先用 HCl 酸化至 pH=2,使腐殖酸沉淀。除去清液,用蒸馏水将沉淀洗至近中性(pH≥6),沉淀充分干燥后研细即得备用的腐殖酸样。显然在这种腐殖酸样中损失了部分在清液中的黄腐酸,损失占腐殖酸总量的 1.96%。

做热模拟实验时怎样使抽提物和腐殖酸所处介质条件仍与在原褐煤中所处的条件近似是至关重要的。在本实验中采用了如下的办法制备附加的“催化剂”。

将褐煤样置于管式炉的石英玻管中,在 N_2 气流保护下加热至 450~480℃,恒温 72 h,然后用与抽提褐煤样相同的条件进行抽提。此步骤再重复二次后,抽提物的产率降至 13ppm。经 Py/GC/MS(550℃热裂解)和 1%NaOH 溶液回流均未检测到有关化合物和腐殖酸的存在。最后又对其进行加水热模拟实验,在不同加热温度(270、350、400℃)时,只分别得 2.6、2.3、6.4ml/g 气态产物和 0.18‰、0.10‰、0.50‰抽提物,从而证实把这种“催化剂”加入到抽提物和腐殖酸中作加水热模拟实验研究时,其对煤成油的贡献很小。这种“催化剂”产出的可抽提物小于实验样品抽提物产出热解油量的 3‰,仅占腐殖酸产出热解油量的 1%左右,可忽略不计。而气态产物则可采用扣本底的方法消除。由于原褐煤中主要无机矿物高岭土和 α -石英在加热温度<500℃时尚未发生显著的物理化学变化,因此将“催化剂”混入抽提物(5:1 W/W)和腐殖酸(1:1 W/W),将可使它们在热模拟实验时所处介质条件与在原褐煤中较为相似,从而能较好地模拟它们在地质条件下的热演化和成烃规律。

二、实验方法和产物分离流程

样品装在玻管中加入占总样品重 50%的蒸馏水,置于高压釜中,密封后用 N_2 置换出釜内空气。按 5℃/h 的速率程序升温到终温(270℃、350℃、400℃),每次总加热时间为 80 h。冷却后,用排水集气法收集气态产物。

热模拟后各样品均采用前述样品制备流程定量地分离成可抽提物、腐殖酸和干酪根。可抽提物又进一步定量地分离得氯仿不溶物、沥青质、有机酸、中性非烃、芳烃和饱和烃组分,分离流程详见图 1-2。

原煤每步分离的回收率见表 1-3。每步回收率及总回收率均在 90%以上。

中性非烃用 BSTFA(在 1%的 TMCS 存在的条件下)使其中的醇硅烷化。有机酸组分用重氮甲烷甲酯化。衍生化的条件分别进行过试验,并用 GC 和 IR 检测衍生化的效果。

分离所得饱和烃、芳烃及衍生后中性非烃和酸性组分分别作 GC/MS 定性分析,表明分离和衍生化效果良好。

仪器和分析条件如下:

热模拟实验装置由刘振中设计,第四石油机械厂制造。

GC 用岛津 GC-14A 配 C-R4A 色谱数据处理装置。GC/MS 在 Finnigan-MAT 公司 TSQ-45 型 GC/MS/MS/DS 联用仪上进行,并配有 INCOS 数据处理系统。

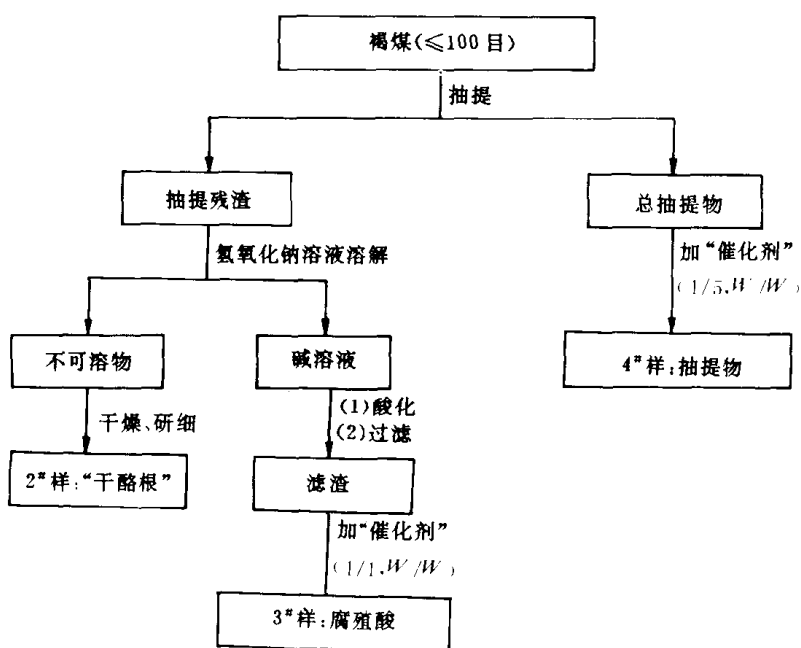


图 1-1 样品的制备流程

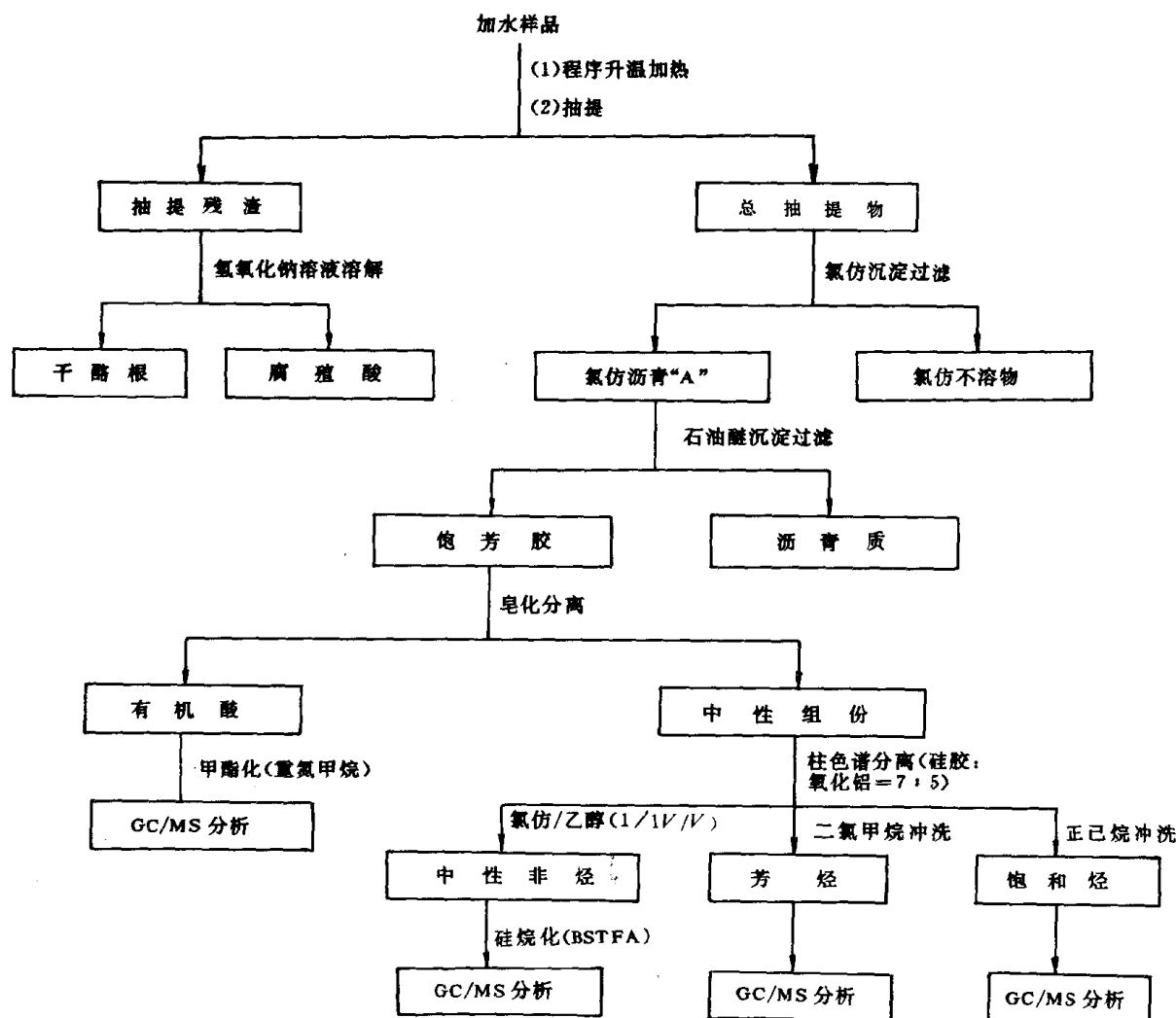


图 1-2 热模拟产物的分离、分析流程图

GC 和 GC/MS 所用色谱条件相同。SE-54(30m×0.25mm),载气 He。作饱和烃时,炉温 100℃恒温 1min 后,以 4℃/min 速率升至 220℃,再以 2℃/min 升到 300℃恒温。作芳烃和衍生化后非烃时,升温速率改为 3℃/min。作 GC/MS 的质谱条件为 EI,70eV,扫描范围 45~550m/e,扫描时间 2 s/次。

表 1-3 伊敏褐煤抽提物主族组成定量分析数据

组 份 样 品	取样量 mg	组份“X”		组份“Y”		组份“Z”		回收率 %	每步分离的组份 “X”、“Y”、“Z”名称
		重 量 mg	含 量 %	重 量 mg	含 量 %	重 量 mg	含 量 %		
总抽提物	340.8	320.4	95.1	16.6	4.9			98.9	X:氯仿沥青“A”; “Y”:氯仿不溶物
氯仿沥青“A”	320.4	134.2	43.8	172.3	56.2			95.7	X:饱和烃; “Y”:氯仿不溶物
饱和烃	134.2	64.9	51.8	60.4	48.2			93.4	X:中性组份; “Y”:酸性组份
中性组份	64.9	41.6	67.5	11.3	18.3	8.7	14.1	94.9	X:中性非烃; “Y”:芳烃;“Z”饱和烃
总回收率								91.2	