

# 泥炭的热模拟研究<sup>\*</sup>

## ——过渡带气形成机理探讨

应光国 张柏生 吉利民

(中国科学院兰州地质研究所, 兰州 730000)

**提 要** 本文对现代泥炭进行了低温长时间模拟实验研究, 并探讨了过渡带气的形成机理。甘南泥炭气、液态烃产率高。液态烃由热解油和残余氯仿沥青“A”两部分组成, 热解油中以  $C_5-C_{14}$  较轻馏分为主, 残余氯仿沥青“A”则以非烃、沥青质为主。随热演化程度增高, 烃类增加, 非烃和沥青质急剧减少。模拟气体组成以非烃气体( $CO_2$  等)为主, 随温度升高, 气态烃产率升高, 烃类气体中以甲烷为主。200℃~400℃温度下产生的甲烷碳同位素  $\delta^{13}C$  为 -53.82~-33.66‰。研究表明低热演化阶段伴随腐殖物质的降解和干酪根的分子重排作用能产生甲烷同位素较轻的生物-热催化过渡带气。

**关键词** 泥炭 热模拟 生物-热催化过渡带气

**第一作者简介** 应光国 男 30岁 副研究员 有机地球化学

徐永昌等(1990)提出了在生物化学作用基本结束, 热催化作用尚未达到液态烃大量形成的过渡带, 同样是天然气形成的一个阶段, 并将这一层段形成的气体命名为生物-热催化过渡带气。但是生物-热催化过渡带气的形成机理至今仍不清楚。

目前热模拟实验研究多采用高温短时间, 这不适合过渡带气的实验研究。因此, 本文采用低温较长时间下对现代泥炭进行热模拟实验, 分析热模拟产生的气、液态烃组成及气体的同位素特征, 为过渡带气的形成提供实验依据。

## 1 实验方法

模拟所用样品采自甘南沼泽近地表泥炭。其中有机质丰度高, 有机碳(TOC)为 12.90%, 氯仿沥青“A”含量达 0.6220%(表 1)。

实验前预先将样品粉碎至 120 目以下, 在低温条件下(50℃左右)烘干。然后称取一定量的样品(十至几百克), 装入温压釜内密封, 用真空泵抽空数小时。实验温度为 150、200、250、300、350、400℃, 加热时间为 168 和 48 小时。

## 2 结果与讨论

泥炭热模拟实验中, 气态烃和液态烃的产率在不同演化阶段的变化规律见图 1。气态烃产

\* 本文系“八五”国家重点科技攻关项目 85-102-15-01-04 研究成果之一。

率随热演化程度的增高而成指数增加,至 400℃模拟温度时最高产率为 289.7m<sup>3</sup>/t 有机质,而液态烃产率先增加而后下降,在 250℃模拟温度( $R_0$  0.78%)时液态烃产率已达到 304.5kg/t 有机质,到 300℃温度( $R_0$  1.35%)时达到最高,为 311.5kg/t 有机质。由此可看出,甘南泥炭因其有机质较丰富,生烃潜力较高。

表 1 热模拟泥炭的地球化学参数

Table 1 Geochemical parameters of thermally simulated peat

样品	类型	TOC (%)	实验温度 (°C)	“A” (%)	氯仿“A”族组成 (%)			
					饱和烃	芳烃	非烃	沥青质
甘南 泥炭	II	12.90	原样	0.6220	1.17	1.76	18.82	78.24
			150	1.4579	1.37	4.80	37.67	56.16
			200	1.9314	2.58	3.69	32.47	61.26
			250	2.9466	4.87	4.05	20.27	70.81
			300	0.8868	20.00	7.67	26.28	46.05
			350	0.0386	8.78	21.46	28.29	41.47
			400	0.0153	13.04	18.48	45.65	22.83

液态烃由热解油和残余氯仿沥青“A”两部分组成,热解油中以 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>的较轻馏分为主,残余氯仿沥青“A”则以非烃、沥青质为主,烃类物质一般小于 50%(表 1)。随着热演化程度增

高,饱和烃、芳烃含量增加,非烃、沥青质减少。

氯仿沥青“A”中烃类化合物从 300℃开始急剧

升高。在热模拟过程中,氯仿沥青“A”先于热解

油枯竭。热解油及残余氯仿沥青“A”均存在明

显的产烃高峰期,对于一般煤岩来说,残余氯仿

“A”的生成高峰期一般在模拟残样  $R_0$  1.0%之

前,而热解油的高峰期一般在  $R_0$  1.3%之后(程

克明等,1993)。甘南泥炭热模拟实验结果也是

如此,氯仿沥青“A”产率最高值处于 250℃模拟

温度( $R_0$  0.78%),而热解油产率最高值位于

300℃模拟温度( $R_0$  1.35%)。这一现象进一步

揭示了热模拟过程中首先热降解的烃类被岩石

矿物表面吸附,其达到一定浓度之后,一般是达

到最高产率浓度之后,才开始大量析出热解油。

根据热解油产率高峰一般在  $R_0$  1.3%之后出现

这一事实可以进一步推测,这一时期已经进入

有机质的高成熟阶段。

热模拟实验结果表明,甘南泥炭产气量很高。泥炭热模拟气体组成以非烃气体为主,有 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 等;低温(<300℃)阶段有少量烃类气体,主要为甲烷气体(表 2)。随着模拟温度升高,气态烃产率急剧增高。气态烃包括 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 烃类气体,仍以甲烷为主。

不同热演化阶段产生不同的气体同位素组成。200~400℃温度下产出的甲烷碳同位素  $\delta^{13}$

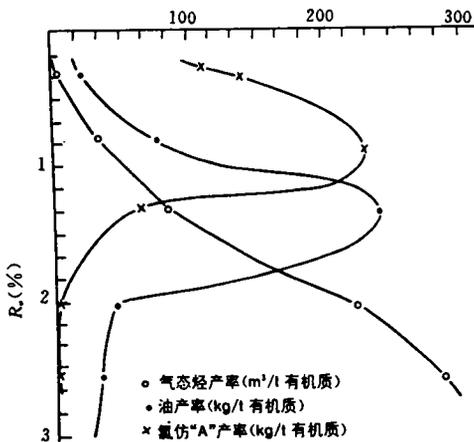


图 1 甘南泥炭气态烃和液态烃产率

Fig. 1 Yields of gaseous and liquid hydrocarbons from simulated peat in Gannan

$C_1$  为  $-53.82 \sim -33.66\%$  (表 3)。200℃ 时甲烷碳同位素值  $\delta^{13}C_1$  为  $-53.82\%$ , 位于生物-热催化过渡带气甲烷碳同位素范围内 ( $-55 \sim -48\%$ )。另外, 我们还分析 300~400℃ 温度下乙烷、丙烷的碳同位素组成, 分别为  $\delta^{13}C_2 = 23.22 \sim -29.82\%$  和  $\delta^{13}C_3 = 31.53 \sim -29.49\%$ 。在 300~400℃ 之间的甲烷氢同位素值较轻  $\delta D_{CH_4} = 287 \sim -271\%$ 。 $CO_2$  碳同位素值为  $-13.21 \sim -23.78\%$ , 从低温到高温, 有减少趋势, 它们主要还是有机成因的。

表 2 泥炭热模拟实验的气体组成

Table 2 Gas Compositions for thermally simulated peat

实验温度 (°C)	恒温时间 (h)	气 体 组 分 (%)														
		$C_1$	$C_2$	$C_3$	$iC_4$	$nC_4$	$iC_5$	$nC_5$	$iC_6$	$nC_6$	丙烯	丁烯	$CO_2$	$N_2$	$H_2$	
150	168													98.67	0.17	1.16
200	168	0.32												97.08	0.38	2.22
250	48	4.89	1.68	1.27	0.23	0.27	0.11	0.05			0.10	0.09	81.96	4.89	4.48	
300	48	11.55	4.37	2.88	0.58	0.85	0.36	0.22	0.01	0.05	0.17		68.10	0.10	10.76	
350	48	24.36	7.56	4.69	0.77	1.48	0.63	0.72					51.64	0.49	7.66	
400	48	29.76	8.49	5.00	0.67	1.17	0.11	0.26					45.10	0.06	9.39	

表 3 泥炭热模拟气体的碳氢同位素组成

Table 3 Carbon and hydrogen isotope compositions of gases from simulated peat

实验温度 (°C)	残 样 $R_o\%$	烃气 $\delta^{13}C$ (%)			$\delta D$ ‰	$\delta^{13}C$ (‰)
		$C_1$	$C_2$	$C_3$	$CH_4$	$CO_2$
150	0.30					-13.21
200	0.32	-53.82				-17.29
250	0.78	-44.75				-23.78
300	1.35	-39.43	-32.22	-31.58	-271	
350	2.05	-33.89	-31.61	-30.81	-287	-23.31
400	2.56	-33.66	-29.82	-29.49	-274	

不管实验温度如何, 达到一定的成熟度(H/C)能生成同样量的甲烷, 但甲烷的碳同位素组成是不同的, 低温生成同位素轻的甲烷, 高温生成同位素重的甲烷(Rohrback 等, 1984), 这是因为在低温下优先使连接同位素的碳键断开。因此温度明显影响同位素分馏效应, 只有低温长时间的热模拟实验才能得到较好的同位素值。这些都说明低热演化阶段产生同位素很轻( $< -48\%$ )的甲烷, 同时也说明生物-热催化过渡带气是客观存在的。

天然气生成的主要过程自上而下分为: 生物化学生气带、热解生气带(即过渡带)、热催化生油气带和高温氢化作用生气带。过渡带的特点是作用于有机质的温度越来越高, 可达 70~90℃, 同时出现对有机质的微催化作用。甲烷生成量减少, 二氧化碳含量占优势, 同时出现甲烷同系物。这时原始有机物(特别是腐殖物质)转化为干酪根, 这过程中必然造成有机物质的缩聚, 使一些官能团和侧链脱落, 从而形成气体。

Peters 等(1981)用斯塔腾岛泥炭和莫蒙纳湖藻丛模拟有机物质的成熟过程, 结果表明两者有着不同的干酪根形成过程, 腐殖型干酪根主要是由富氮腐殖酸脱羧、脱水作用形成, 而腐泥型干酪根则主要由类脂物质结合而成的。模拟实验表明, 不同的沉积物的烃类生成模式差别很大。泥炭生成的甲烷量比藻类物质的多, 而且泥炭产生甲烷的表面活化能比藻丛低 10%

(Rohrback 等,1984)。Galimov(1988)通过油田地质和实验研究后认为腐殖型有机质在低成熟度下可以产生足以形成大气田的甲烷量。腐殖物质以芳环结构为特征,芳香环上含有无数的含氧基团及酯桥键。在碳化过程中,一方面失去这些基团,另一方面芳香环发生缩聚。他认为有机质早期生成甲烷的机理可能与芳香族化合物的缩聚作用有关。

根据热模拟实验及前人的工作,我们认为低热演化阶段伴随腐殖物质的降解和干酪根分子重排作用能产生甲烷同位素较轻的生物-热催化过渡带气。

收稿日期:1994年10月15日

### 参 考 文 献

- (1)徐永昌等,1990,一种新的天然气类型——生物热催化过渡带气,中国科学(B辑),(9):975—980。
- (2)程克明、关德师,1993,烃源岩生烃过程的热压模拟实验,中国科学院兰州地质所气体地球化学国家重点实验室年报,兰州:甘肃科学技术出版社,145—163。
- (3)Rohrback, B. G. et al., 1984, Geochemistry of artificially heated humic and sapropelic sediments— I. oil and gas generation. AAPG Bull., 68:961—970.
- (4)Peters, K. E. et al., 1981, Geochemistry of artificially heated humic and sapropelic sediments— I. Protokerogen. AAPG Bull., 65:688—705.
- (5)Galimov, E. M., 1988, Sources and mechanisms of formation of gaseous hydrocarbons in sedimentary rock. Chem. Ged., 71(1/3):77—95.

## Study on Thermal Simulated Peat

— A Discussion on the Genetic Mechanism of Transitional Zone Gas

*Ying Guangguo Zhang Baisheng Ji Liming*

(Lanzhou Institute of Geology, Academia Sinica, Lanzhou 730000)

### Abstract

This paper made a thermally simulating experiment on modern peat under low temperatures and longer time, and discussed the genetic mechanism of transitional zone gas. Gannan peat has relatively higher yields of gaseous and liquid hydrocarbons under simulation. Liquid hydrocarbons are made up of thermolytic oil and residual chloroform "A". The former is dominated by  $C_6-C_{14}$  light hydrocarbons, and the latter is dominated by NSO compounds and asphaltenes. With increasing thermal evolution, the relative content of saturated and aromatic hydrocarbons increases whereas that of NSO compounds and asphaltenes decreases rapidly. Gas compositions for simulated peat are dominated by non-hydrocarbon gases, such as  $CO_2$  and  $N_2$ . With increasing simulation temperatures, gaseous hydrocarbon yields increase rapidly. Gaseous hydrocarbons include  $C_1-C_5$  hydrocarbon gases, mainly methane. Carbon isotope values of methane produced at temperature of  $200\sim 400^\circ C$  are  $-53.82\sim -33.62\%$ . The research indicates that at low thermal evolution stage associated with humic acid decomposition and kerogen rearrangement, bio-thermal catalytic transitional zone gas with lighter carbon isotope value of methane can be generated.