

我国主要含煤油气盆地煤系源岩 PY - GC 热解产物组成及意义^{*}

孙永革 盛国英 傅家谟

(中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640)

提 要 本文运用热解气相色谱(PY - GC)技术探讨了我国一些含煤油气盆地中煤系源岩热解产物的组成特征及意义。研究表明,不同盆地煤系源岩热解产物的差异主要表现在 C_{1+} 正构烷烃 + 正构烯烃含量和芳环化合物的组成上,利用热解产物 $C_1 - C_5$ 、 $C_6 - C_{14}$ 正构烷烃 + 正构烯烃和 C_{15} 正构烷烃 + 正构烯烃三个端元组分的相对含量可有效地判识煤系地层源岩有机质的产烃类型,研究表明 PY - GC 技术是一种值得推广的煤成烃评价方法。

关键词 煤系源岩 PY - GC 母质类型 煤成烃

第一作者简介 孙永革 男 25 岁 硕士 有机地球化学

0 引 言

干酪根热降解成烃理论已被人们广泛地承认和接受,因此研究干酪根的结构以了解其成烃性能变得愈来愈重要,元素分析和生油岩评价(Rock - Eval)技术常常被认为是评价干酪根成烃特征简洁快速的有效分析方法,但由于煤和干酪根大分子结构的复杂性,上述方法只能为探索这些大分子化合物的生油气规律和特性提供一些宏观参数,如 Rock - Eval 技术只能反映生油岩(包括煤)中游离烃(S_1)和热解烃(S_2)的总量,而对这两种烃中任何单体烃的组成特征信息显得无能为力。在实际生产中,对于不同有机质类型的生油岩不仅要知道某一源岩的生烃潜量,而且更关心的是其在不同演化阶段的产烃特征及其组成如何?这对于定性评价烃源岩及其成烃机理更显得至关重要。70 年代发展起来的热解色谱(PY - GC)和热解色谱 - 质谱(PY - GC - MS)技术比较好的解决了这个问题。目前 PY - GC 技术在地质上已广泛应用于干酪根、煤等大分子结构的确定、有机质类型的划分、成熟度和沉积古环境的评价、分子热降解动力学的计算以及热演化过程中干酪根成烃产物的预测(Larter and Douglas, 1982; Senftle et al., 1986; Horsfield, 1984, 1989; Larter and Horsfield, 1990)等。本文将主要运用 PY - GC 技术来探讨我国一些含煤油气盆地中煤及含煤岩系的产烃特征。

1 样品与实验

样品分别取自华北石炭 - 二叠纪煤系地层、东部第三纪裂谷盆地(下辽河盆地、吉林伊兰

* 本文系“八五”国家重点科技攻关项目 85 - 102 - 15 - 04 - 03 研究成果之一。

—伊通地堑)、南海第三纪莺—琼盆地和西北准噶尔、吐哈盆地侏罗纪煤系源岩。实验仪器为大庆油田研究生产 PYQ - 88 - 2 型热解仪,连接日本岛津公司生产 GC - 9A - MPTF 气相色谱仪和岛津 CR3A 微处理机。为了便于比较,所选样品有机质成熟度较一致,镜质组反射率 R_o 一般在 0.4~0.7% 之间(表 1)。

表 1 样品分布表

Table 1 The distribution of samples

| 时代 | 编号 | 产地 | 井号 | 深度 (m) | 备注 | R_o % | |
|--------|--------|-------------------------------------|-----------|---------|--------|---------|-------|
| 石炭二叠 | NO. 1 | 鄂尔多斯 | 鄂 416 | 1711.8 | | 0.737 | |
| | NO. 2 | 华北苏桥地区 | 葛 2 | 3274 | | 0.761 | |
| | NO. 3 | 华北苏桥地区 | 葛 5 | 2936 | | 0.689 | |
| | NO. 4 | 华北苏桥地区 | 苏 18 | 3016 | | 0.633 | |
| 侏罗纪 | NO. 5 | 吐哈盆地 | 莺 1 | 2742.43 | | 0.614 | |
| | NO. 6 | 吐哈盆地 | 红南 1 | 3142.5 | | 0.601 | |
| | NO. 7 | 吐哈盆地 | 草南 1 | 2816.72 | | 0.690 | |
| | NO. 8 | 吐哈盆地 | 勒 1 | 2695.14 | 高碳泥岩 | 0.576 | |
| | NO. 9 | 新疆三塘湖盆地石头梅煤矿 | | | | 0.355 | |
| | NO. 10 | 新疆三塘湖盆地淖毛湖乡煤矿 | | | | 0.324 | |
| | NO. 11 | 新疆煤窑沟莱茵煤矿 | | | | 0.60 | |
| | NO. 12 | 新疆白杨河四工河煤矿 45 - 16 井 111.83~122.30m | | | | | |
| | NO. 13 | 新疆白杨河四工河煤矿 53 - 15 井 216.80~216.95m | | | | 0.56 | |
| | NO. 14 | 新疆伊北煤田 73 - 3 井 523.32~525.87m | | | | 0.47 | |
| | NO. 15 | 新疆伊北煤田 73 - 3 井 606.51~610.21m | | | | 0.47 | |
| | 早第三纪 | NO. 16 | 下辽河盆地东部凹陷 | 欧 24 | 2353 | | 0.416 |
| | | NO. 17 | 下辽河盆地东部凹陷 | 欧 24 | 2325 | | 0.436 |
| | | NO. 18 | 下辽河盆地东部凹陷 | 大 17 | 2598.7 | | 0.693 |
| | | NO. 19 | 下辽河盆地东部凹陷 | 荣 22 | 1743 | 高碳泥岩 | 0.41 |
| NO. 20 | | 下辽河盆地东部凹陷 | 龙 14 | 1622 | 高碳泥岩 | 0.44 | |
| NO. 21 | | 吉林伊通地堑 | 伊 8 | 2204.6 | 高碳泥岩 | 0.449 | |
| NO. 22 | | 吉林伊通地堑 | 伊 8 | 2061.5 | | | |
| NO. 23 | | 南海莺—琼盆地 | 崖 1312 | 3989.8 | | | |
| NO. 24 | | 南海莺—琼盆地 | 崖 1312 | 4011.2 | | | |

2 结果与讨论

2.1 热解产物组成上的差异

尽管样品之间的元素组成和成熟度均比较接近,但其热解产物的组成则表现出较大的差异。概括起来,所有样品中热解产物的组成可分为以下几类,1)正构烷烃和正构烯烃;2)姥鲛烷、姥鲛烯(包括姥鲛 - 1 - 烯和姥鲛 - 2 - 烯)、植烷等类异戊二烯系列;3)芳烃化合物;4)酚类化合物;5)树脂型化合物(陆源倍半萜、二萜类)。样品之间在 C_{5}^{+} 部分差别表现得尤为明显,可能是由于煤岩之间显微组分的组成复杂性引起。我们根据这些样品的 PY - GC 结果把它们划分成三个类型。

第 I 组样品主要为取自东部第三纪裂谷盆地的煤系源岩,以富含高碳数正构烷烃和正构烯烃以及类异戊二烯为特征,链烃碳数分布从 $C_1 - C_{31}$,其中 C_{16}^{+} 链烃具有很高的含量,归一化计算得 C_5^{+} 正构烷烃 + 正构烯烃可占总裂解产物的 30~50%,芳环化合物和酚类化合物含量

较少(图 1),这样的热解产物特征反映了煤系源岩有机大分子中主要以醚键、酯键、碳-碳双键连接的脂肪链分布为主,大分子中苯环的含量较少,具有较低的芳香度。姥鲛烷和姥鲛烯在裂解产物中往往具有很高的含量,实际上在这些样品氯仿沥青“A”中,饱和烃的 GC/MS 分析 RIC 图上姥鲛烷常常是主峰化合物,两者是相吻合的。在第三纪煤系源岩的裂解产物中,在 nC_{19} — nC_{21} 之间,常常可明显地检测出一些陆源二萜类,主要为具松香烷、海松烷、贝壳杉烷骨架等裸子型树脂化合物,这与一些样品中富含树脂体等显微组分有关。

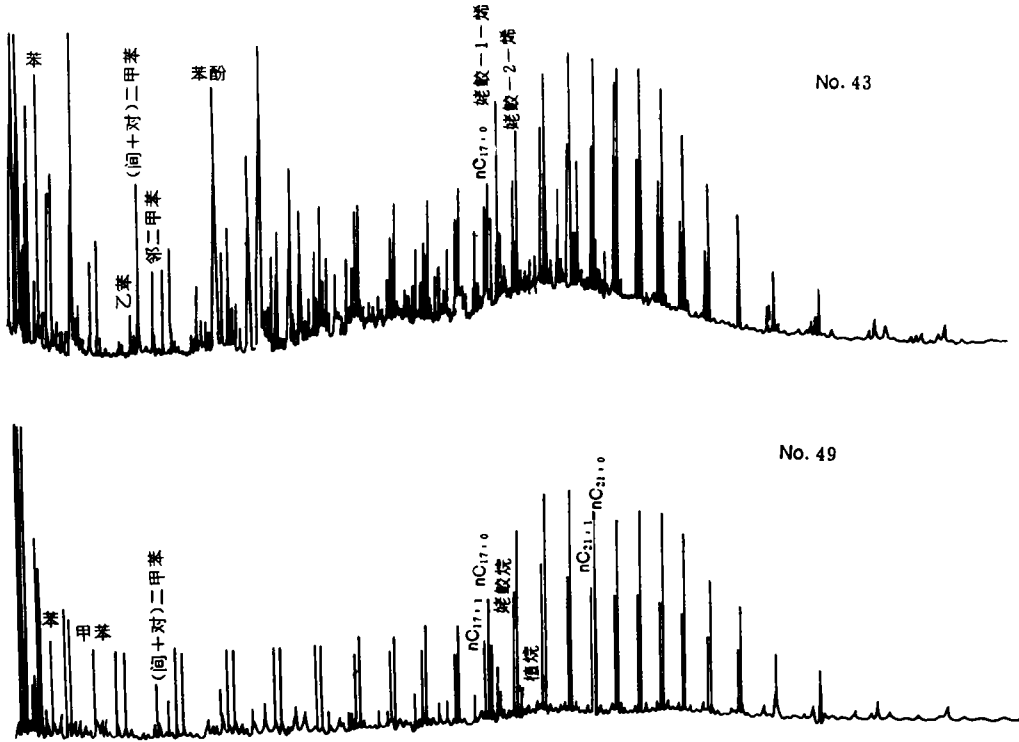


图 1 第 I 组煤系源岩热解色谱特征

Fig. 1 PY-GC characteristics of Group I coal-bearing source rocks

第 I 组样品主要为取自西北侏罗纪的煤系源岩,这类样品 C_5^+ 正构烷烃和正构烯烃仅占裂解产物的 5~10%,链长分布主要为 C_1 — C_5 裂解产物,一个显著的特点是特别富含芳环化合物(图 2),说明这些大分子具有较高的芳香度,高含量的酚类化合物(主要是苯酚、甲苯酚及乙苯酚)揭示了干酪根中苯环与氧相键合的特征。与这类煤岩的有机显微组分相对应,上述裂解产物的组成特征可能体现了镜质组的裂解特性(S. R. Larter, 1984),因为侏罗纪煤岩中常常富含镜质组(往往达 80%以上)。

第 II 组样品是取自华北石炭—二叠纪和部分西北侏罗纪的煤系源岩,这类样品的裂解色谱特征与第 I 组样品较为相似(图 3),具有较高含量的芳环类化合物和苯酚类化合物,不同的是这类样品其裂解产物中 C_5^+ 正构烷烃+正构烯烃在总裂解产物中所占相对比例要比第 I 组高得多,一般可达 20~25%,正构烷烃高碳数分布可达 nC_{29} ,造成上述差异的原因可能是由于

这类样品相对较第Ⅰ类煤岩更富含富氢组分,如华北石炭二叠纪煤岩为富氢残植煤,部分新疆侏罗纪煤岩可能富含富氢镜质体。

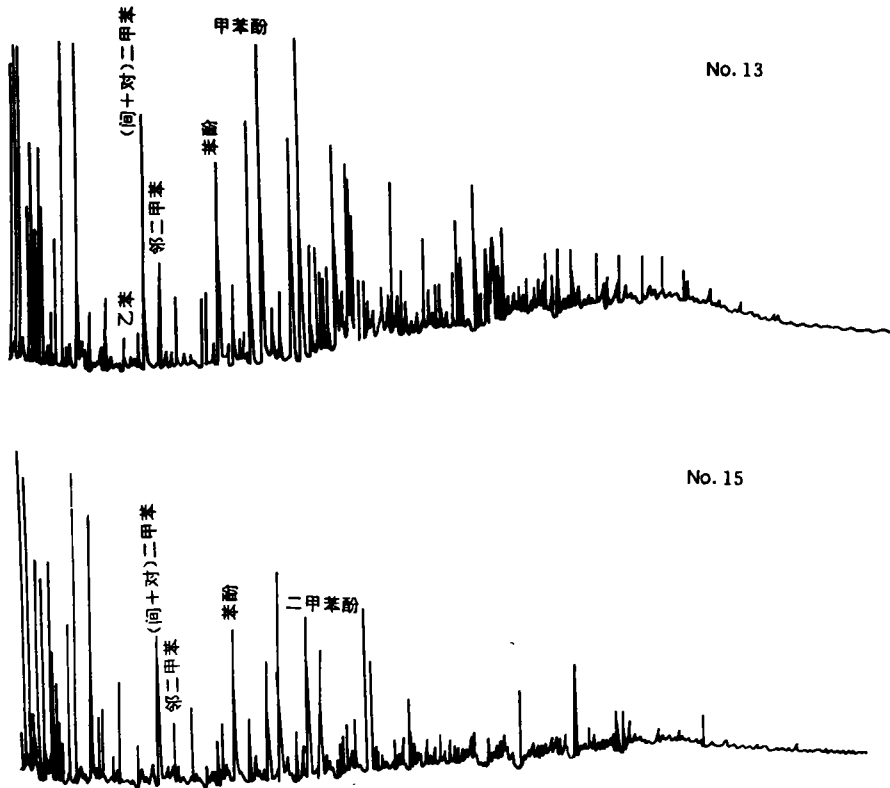


图 2 第Ⅰ组煤系源岩热解色谱特征

Fig. 2 PY-GC characteristics of Group I coal-bearing source rocks

上述结果表明,代表三大聚煤期的三个区域煤系源岩的裂解产物存在着一定的差异。图 4 是根据热解产物中辛烷、苯酚、(间+对)二甲苯三种组分归一化后作的三角端元图, S. R. Larter 等(1984)曾依据这种三角图来近似划分烃源岩的母质类型,即靠近正辛烷端为Ⅰ型有机质,酚端为Ⅳ型有机质,二甲苯端为Ⅱ-Ⅲ型有机质,把本研究样品投点到此图上(图 4),可以清楚地看到东部第三纪煤系源岩母质类型最好,华北石炭-二叠纪煤岩和部分侏罗纪煤系源岩次之,而最差的则是属于一些侏罗纪的煤岩样。

2.2 从 PY-GC 产物的组成判识煤系源岩的产烃特征

由于 PY-GC 技术的有机质热解是在炉内瞬间完成的,也就尽量少地避免了二次反应的发生,其裂解产物基本代表了各种键合于干酪根大分子上的原始组分,所以用干酪根裂解数据来评价干酪根、煤成烃的特性具有较高的可信度。Horsfield(1989)曾用裂解产物中 C_1-C_5 间所有组分、 C_6-C_{14} 正构烷烃+正构烯烃、 C_{15}^+ 正构烷烃+正构烯烃三种组分归一化后的三角端元图来推测干酪根和煤成烃的特征。图 5 是据此原则所作的裂解样品的投影图,由图可以发现所有的样品已清楚地分成三个点群(称之为Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ区),位于第一区的煤系源岩主要形成石

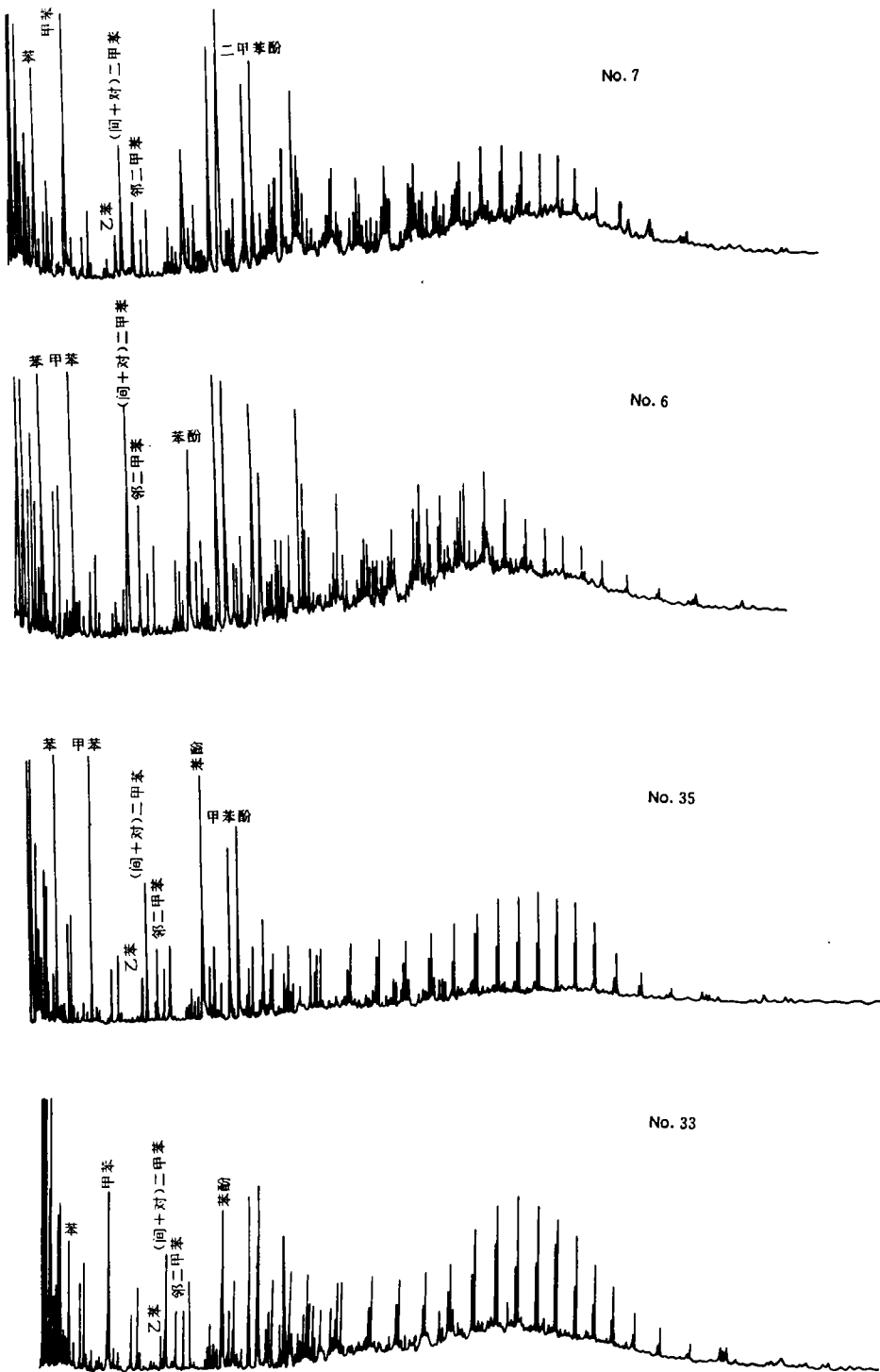


图3 第III组煤系源岩热解色谱特征

Fig. 3 PY - GC characteristics of Group III coal - bearing source rocks

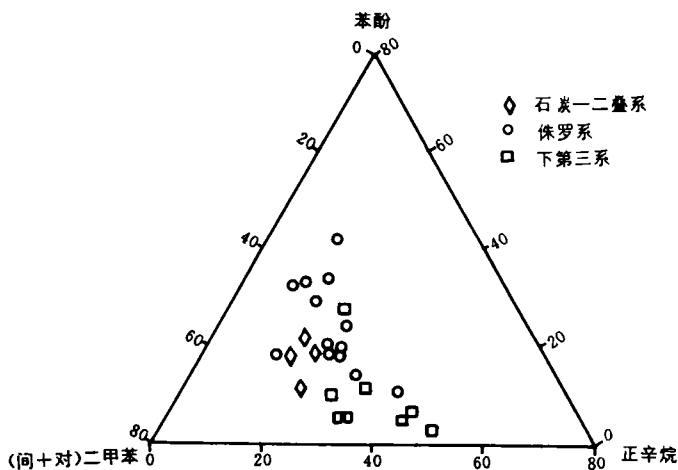


图 4 煤岩热解产物辛烷、苯酚、(间+对)二甲苯三组分端元图
 Fig. 4 Ternary diagram showing the relative abundances of phenol, (m+p) xylene and n-octane in pyrolysates

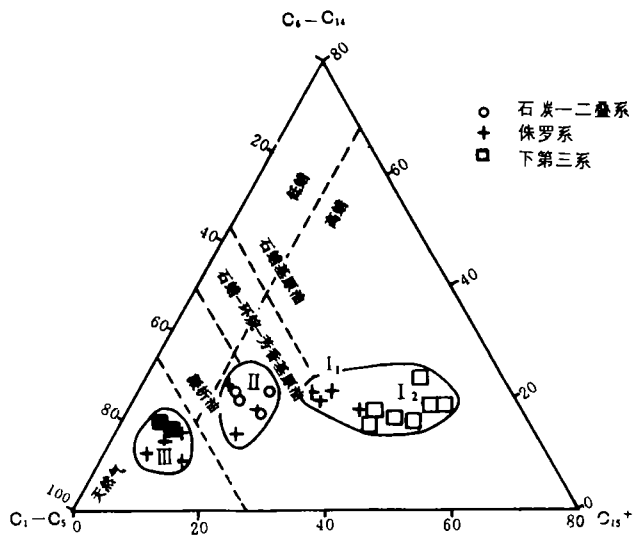


图 5 煤岩热解产物组成特征
 Fig. 5 Pyrolysate compositions of coal-bearing source rocks

蜡型的原油,又可根据含蜡量的高低再分为两个小区, I₁ 区含蜡量比较高,样品来自辽河盆地和吉林依兰-伊通地堑下第三系煤系源岩,实际勘探结果表明,象辽河油田、吉林油田所产

原油一般含蜡量普遍较高,常常达 10~30%之间,最高可达 40~60%,证实 PY-GC 结果与实际情况的一致性。I₂ 区的原油含蜡量比 I₁ 区要低,样品主要来自新疆侏罗纪的部分煤系源岩,包括准噶尔盆地南缘、吐哈盆地等地区的一些侏罗系煤系源岩。三角图中第 I 区的煤系源岩主要表现为形成凝析油和轻质油为特征,样品集中了华北盆地苏桥地区石炭—二叠纪煤系源岩,还包括部分取自吐哈盆地的煤岩样,已有足够勘探实践表明,华北苏桥地区盛产轻质油和凝析油,且其来源于石炭—二叠纪煤系源岩(刘德汉等,1985)。三角图中 II 区的煤系源岩主要表现为以形成天然气为主,包括的样品取自南中国南海莺—琼盆地早第三纪煤系源岩和吐哈盆地侏罗纪煤系源岩,崖 13-1-1 大型气田的发现足以说明上述 PY-GC 结果的可靠性。

从 PY-GC 结果看,吐哈盆地侏罗纪煤系源岩的产烃特征比较复杂,热解产物组成表明吐哈盆地侏罗系这一套煤系源岩其成烃产物将主要形成低—中等含蜡量的原油及天然气(可能天然气是更主要的成烃产物)。目前对天然气的勘探可能没有引起足够的重视,为此建议,在加强煤成油勘探的同时,要大力加强该盆地天然气的勘探。

结 论

不同聚煤期煤系源岩热解色谱分析表明,其热解产物组成有三种类型,第 I 组,富含高碳数正构烷烃、正构烯烃及类异戊二烯,少含芳烃和酚类化合物,大部分第三纪煤系源岩属此类;第 II 组,特别富含芳环化合物,表现在高含量的苯酚、甲苯酚及二甲苯酚,高含量镜质组的侏罗纪煤岩即属这种类型;第 III 组,兼具第 I 组和第 II 组主产物组成的特点,即既有丰富的正构烷烃系列分布,又有高含量的芳环和苯酚类化合物,具这类产物组成特征的主要是华北苏桥地区石炭—二叠纪煤和新疆部分侏罗纪煤样。利用热解产物中辛烷、苯酚和(间+对)二甲苯三组分端元图能较好地反映出上述特征。

PY-GC 热解产物烃组成 C₁-C₅、C₆-C₁₄、C₁₅ 相对含量三角图可明显区分源岩所产烃类的特性,热解结果显示东部第三纪煤系源岩产高蜡型原油为主,华北石炭—二叠纪煤系源岩以产轻质油和凝析油为主,这些结论与实际勘探完全相符。三角图中富含 C₁-C₅ 组分的样品主要来自南海莺—琼盆地下第三系源岩和吐哈盆地侏罗纪煤系源岩,从南海崖 13-1-1 特大型气田的发现来看,有理由推断吐哈盆地侏罗纪煤系源岩可能是以产天然气为主的烃源岩。

煤系源岩 PY-GC 热解研究结果充分表明,利用热解产物的组成特性来判识煤系地层烃源岩有机质的产烃类型是值得推广的有效评价方法。

收稿日期:1994年10月15日

参 考 文 献

- [1]刘德汉、傅家谟、史习慧、秦建中,1985,苏桥地区残植煤的发现——兼论煤成气、煤成油的判识和我国煤成油的前景,地球化学,(4):314—322。
- [2]Horsfield B., 1984, Pyrolysis studies and petroleum exploration. In: Advances in Petroleum Geochemistry (Eds. By Brooks J. and Welte D.), 1:247—292, Academic Press, London.
- [3]Horsfield B., 1989, Practical criteria for classifying kerogen: some observations from pyrolysis—gas chromatography. Geochim. Cosmochim. Acta., 53:891—901.
- [4]Larter S. R. and Douglas A. G., 1982, Pyrolysis methods in organic geochemistry — an overview. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 4:1—19.
- [5]Larter S. R., 1984, Application of analytical pyrolysis techniques to kerogen characterization and fossil fuel exploration/

exploitation. In: Analytical Pyrolysis - Methods and Applications (Edited by Voorhees K). 212 - 272, Butterworth, London.

[6] Larter S. R. and Horsfield B., 1990, Determination of structural components of kerogens using analytical pyrolysis methods. In: Organic Geochemistry (Edited by Engel M. H. and Macko S. A.), Plenum Press, New York.

[7] Senftle J. T., Larter S. R., Brownly B. W. and Brown J. H., 1986, Quantitative chemical characterization of vitrinite concentrates on pyrolysis - gas chromatography rank variation of pyrolysis products. Org. Geochem., 9(345-350).

Pyrolysate Compositions of Source Beds from Major Chinese Coal - bearing Petroliferous Basins and Their Geochemical Significance

Sun Yongge Sheng Guoying Fu Jiamo

(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

Abstract

In this paper, source rocks from major Chinese coal - bearing petroliferous basins were studied by Pyrolysis - Gas Chromatography (PY - GC) technique, and compositional characters of pyrolysates and their significance were discussed in detail. Differences in pyrolysate compositions of different coal - bearing source rocks are principally reflected upon the abstract amounts of C_3^+ n - alkanes and n - alkenes, as well as upon the constitution of aromatic compounds. We selected $C_1 - C_5$, $C_6 - C_{14}$ and C_{15}^+ n - alkanes and n - alkenes as three terminal represents of pyrolysate composition, and their relative amounts could be effectivelly employed to distinct types and features of hydrocarbon generation in coal - bearing source rocks. All the results show that PY - GC technique is an effective approach for coal - generated hydrocarbon evaluation, and this technique is worthy of widespread application.