

文章编号: 1000-0550(1999)02-0301-05

不同类型烃源岩气态烃的生成特征研究^①

——来自差热—色谱联机热模拟实验方法的证据

史基安 王 琪 赵 欣

(中国科学院兰州地质研究所 兰州 730000)

摘 要 运用差热—色谱联机分析仪对不同煤阶的标准煤样及泥岩和碳酸盐岩烃源岩的热模拟研究表明, 低成熟的煤具有更强的放热反应和较大的失重量, 其放热反应第一峰温度和失重温度相对较低。低煤阶煤在热模拟过程中比高煤阶煤具有更强的生烃能力。烃源岩气态烃的生成量和特征不仅受控于烃源岩中有机质的丰度而且与其岩石类型、干酪根类型、成熟度等存在着密切关系。成熟度较高的烃源岩属耗尽了的气态烃, 其生烃能力相对较弱。含 I、II 型干酪根烃源岩生成的气态烃中重组分含量普遍较高, 含 III 型干酪根烃源岩生成的气态烃中甲、乙烷等轻组分含量普遍较高。碳酸盐岩烃源岩在热模拟的高温阶段往往能生成比较大量的气态烃。

关键词 煤岩 烃源岩 热模拟 气态烃

第一作者简介 史基安 男 1958 年出生 研究员 沉积学

中图分类号 P618.130.1 **文献标识码** A

1 差热—色谱热模拟实验方法

近十几年来, 人们为探讨有机质的热演化过程和生烃机理, 对有机质或含有机质的沉积物进行了大量的生烃, 排烃模拟实验^[1~3]。本文首次采用了差热—色谱联机方法对不同煤阶的煤和不同类型的烃源岩进行了气态烃生成状况的热模拟研究。其具体分析方法是: 将样品粉碎至 200 目, 在差热仪上称出样品的质量, 并以每分钟 20℃ 的升温速度进行差热分析, 在分析过程中, 在 100℃~700℃ 之间不同间隔的温度点, 取出样品生成的气体(取样次数通常为 11 次)分别送入色谱仪进行气态烃色谱分析, 最后将色谱分析仪上得到的不同气态烃生成量除以该样品的质量, 即为该样品在某个温度下产生的这种气态烃的相对生成量。具体实验条件如表 1 所示。

本实验方法具有以下特点: (1) 分析升温速度快, 没有增加压力的影响; (2) 取样连续; (3) 只对生成的气态烃进行分析; (4) 可对烃源岩的生气状况与其差热及失重特征进行直接比较; (5) 人为影响因素较小, 将分析样品装入分析仪后, 其加热、取样和分析过程全都由仪器自动完成。

2 煤的差热—色谱热模拟实验分析

煤作为一种可燃有机质, 其原始沉积有机质呈分散状或集合状(煤线和煤层)存在于地层中, 组成煤的显微组分可分为镜质组、壳质组和惰质组三大类。从泥炭向褐煤到无烟煤的煤化作用过程中, 根据有机质演化(变质)程度可将其分为: 褐煤、长焰煤、气煤、焦煤、瘦煤、贫煤和无烟煤, 它们反映了煤的受热历史并可以作为热演化的标志, 因此对不同煤化程度的标准煤样生烃能力的热模拟研究, 有助于了解不同煤阶的煤热演化特征及其与生烃能力的关系。

2.1 不同煤阶的差热曲线特征

从图 1 中可以看出煤的主要吸热谷和放热峰的温度与其煤化程度关系非常密切, 煤化程度低的 0 阶~II 阶的褐煤、长焰煤和气煤, 其吸热谷温只有 115℃~120℃, 煤化程度较高的 III~IV 阶的肥煤和焦煤, 其吸热谷温增加到 142℃~153℃, 而高变质程度的瘦煤和贫煤, 则吸热谷温已很不明显, 同样煤的差热曲线放热峰温与其煤化程度关系更加密切, 从低煤阶褐煤的 310℃ 变化到高煤阶无烟煤 540℃, 此外煤放热峰的相对高度也随着煤的变质程度加深

① 国家自然科学基金资助项目(49772127)

表1 烃源岩差热—色谱分析实验条件表

Table 1 Experimental conditions for hydrocarbon source rocks by DTA coupled with Chromatography analysis method

TG 量程	100 mg	差热流量	10 cc/min	色谱柱温	150℃	
DAT 量程	50±μV	取样次数	11	进样口温度	200℃	
温度量程	10 mV	样品终温	1 000℃	氢焰温度	250℃	
升温速度	20℃/min	取样器 温度	取样 分析	60℃	色谱纸速	10 mm/min
差热纸速	2.5 mm/min			80℃	色谱 N ₂ 流量	40 mm/min
氢气压力	1.2 Kg/cm ²	空气压力	0.5 Kg/cm ²	色谱 N ₂ 压力	2.2 Kg/cm ²	

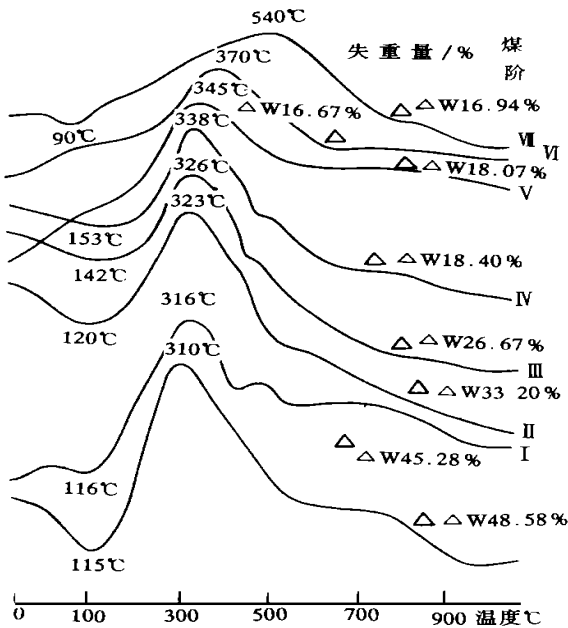


图1 各煤阶煤样差热分析曲线图

Fig. 1 DTA curves for coal samples with different ranks

发生明显变化,低煤阶放热峰高度要明显高于高煤阶放热峰的高度,说明低煤阶样品的放热反应比较强烈。

2.2 煤的相对失重量与其煤化程度的关系

不同煤阶样品的差热分析结果表明,煤化程度低的0阶褐煤相对失重较大,而演化程度较高的无烟煤相对失重量较小,前者是后者的两倍多(图1),总体上表现为随演化程度升高,其相对失重量逐渐减小的趋势。在模拟实验中,加热温度低于400℃时,煤样的甲烷、乙烷等主要轻组份气态烃生成量和 $\angle C_5$ 的气态烃总量,随着煤的镜质体反射率的升高(煤化作用加深)而降低(图2),当取样温度升到450℃以上时,镜质体反射率 R_o 在0.9%~2.0%范围内的煤样其甲烷和乙烷等轻组份气态烃生成量和 $\angle C_5$ 的气态烃总量明显要比其它样品高,而镜质体

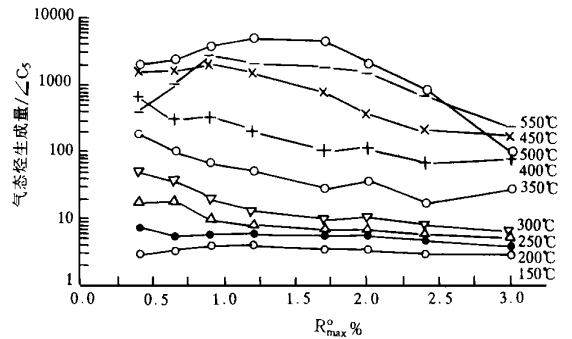


图2 不同温度下气态烃生成量与煤的镜质体反射率关系图

Fig. 2 Relationship between generation amounts of gaseous hydrocarbon at different temperatures and R_o of the coal samples

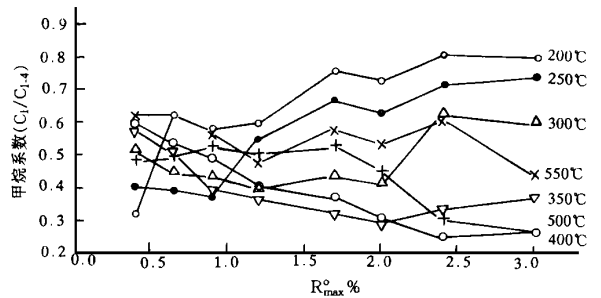


图3 不同温度下煤的镜质体反射率与甲烷系数关系图

Fig. 3 Relationship between R_o of coal samples at different temperatures and methane coefficient

反射率大于2.0%的贫煤和无烟煤在各种温度中其各种气态烃的生成量均相对较小。

2.3 煤化作用程度与煤的气态烃生成特征的关系

温度小于300℃时,甲烷气体生成的百分含量随着煤化作用程度加深而升高,如200℃时,低成熟的褐煤甲烷生成量所占比率30%,而高成熟度的无烟煤甲烷生成量占80%以上,随着温度的升高,这

种差异迅速变小, 当温度达到 300℃以上时, 甲烷生成量所占的百分比反而随着煤化程度加深而降低, 500℃以上时, 该规律变得不明显(图3)。对低成熟的0阶褐煤, 随着温度的升高, 其甲烷系数(C_1/C_{1-4})值逐渐增大^[4], 而成熟度高的无烟煤(VII阶)则与之相反。

总之, 从以上各煤阶标准煤样热模拟分析可以看出, 低煤阶样品在热模拟过程中具有更强的放热反应和更大的失重量, 其第一放热峰温相对较低, 反应较强烈, 随着温度升高($\leq 450^\circ\text{C}$), 气态烃的生成量相对较多, 低煤阶样品的轻质组份气态烃生成量要比高煤阶的高2~8倍, 煤化程度低的煤样比煤化程度高的煤样具有更强的生烃能力。此外, 高煤化程度的煤样在低温实验中, 产生的气态烃中甲烷含量较大, 只有当温度升高到一定程度时, 其中重烃等较重组份才大量生成。

3 泥质岩和碳酸盐岩的热模拟分析

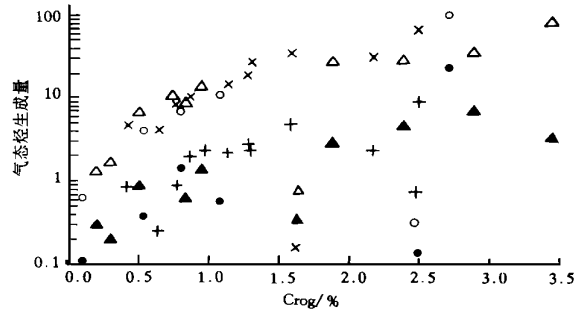
作为成烃母质的干酪根, 系赋存于泥岩和碳酸盐岩中沉积有机质演化而成。从有机质组成的煤的热模拟研究, 了解其生烃能力的大小, 鉴于煤的煤化程度与油气热成熟阶段之间具有相似性和可比性^[5], 因此, 通过对不同煤化程度煤样生烃能力的热模拟研究, 有助于了解不同煤阶和不同成熟度烃源岩的热演化特征及与其生烃能力的关系。

为了了解烃源岩在地质埋藏受热过程中产烃能力的主要影响因素, 笔者选择了下述几种具有代表性的样品进行差热-色谱热模拟分析:

- (1) 松辽盆地白垩系泥岩, 其干酪根属I型。
- (2) 辽河盆地地下第三系沙河街组泥岩, 江汉盆地潜江组泥岩和苏北盆地第三系阜宁组泥岩, 其干酪根属II型。
- (3) 准噶尔盆地侏罗系泥岩, 其干酪根属III型。
- (4) 塔里木盆地奥陶系和石炭系泥岩和灰岩。
- (5) 鄂尔多斯盆地奥陶系灰质白云岩和白云质灰岩。
- (6) 青海湖现代淤泥。

3.1 气态烃生成量与烃源岩中有机碳含量的关系

烃源岩的气态烃生成量与有机碳含量呈很好的正相关关系, 在300℃以下由于烃源岩未能产生大量气态烃, 其生成量与有机碳的关系不能明显反映出来, 随着温度的升高, 样品的气态烃生成量迅速增



1. 准噶尔盆地 甲烷 3. 辽河盆地 甲烷 5. 松辽盆地 甲烷
2. 准噶尔盆地 正丁烷 4. 辽河盆地 正丁烷 6. 松辽盆地 正丁烷

图4 450℃时烃源岩的有机碳含量与气态烃生成量关系图

Fig. 4 Relationship between generation amounts of gaseous hydrocarbon and the content of organic carbon in source rocks at 450℃

加, 其增大幅度明显受烃源岩中有机碳丰度的控制(图4), 但当温度升高到500℃以上时, 有些样品气态烃生成量与有机碳含量的关系较差, 这主要与烃源岩中有机类型有关。

3.2 烃源岩的成熟度对气态烃的生成量的影响

通过对上述几个含油气盆地不同成熟度烃源岩的生烃模拟分析, 不难发现成熟度较高的烃源岩($R_o \geq 1.0\%$), 其气态烃的生成能力均不太高, 气态烃生成量较高的烃源岩其镜质体反射率集中分布在0.5%~1.0%, 其原因可能是成熟度较高的烃源岩在地质埋藏过程中已排出了大量的烃类物质, 目前的高成熟度烃源岩样品基本上属于耗尽了的烃源岩, 因此, 这种样品在热模拟过程中不可能生成大量的气态烃。

3.3 烃源岩的干酪根类型与气态烃生成特征关系

不同沉积盆地, 甚至同一盆地不同层位的烃源岩有机质类型常有较大差异, 松辽盆地白垩系烃源岩的干酪根类型主要为腐泥型(I型)和混合型(IIA型), 辽河盆地地下第三系烃源岩的干酪根主要为混合型(IIA和IIB型), 苏北盆地和江汉盆地的主要烃源岩干酪根也属混合型, 准噶尔盆地侏罗系烃源岩的干酪根属腐植型(III型), 不同类型有机质的气态烃生成状况存在着不同的特点, 含腐植型(III型)干酪根泥岩样品生成的气态烃其甲烷和乙烷所占的比例明显要比其它类型干酪根高, 并且随着温度的升高, 其生成的气态烃中丙烯和丁烷等较重烃组分的含量更低。

从烃源岩生成气态烃的甲烷/(丙烯+正丁烷)

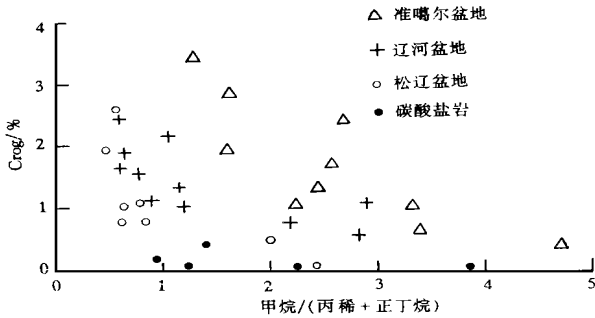


图5 300℃时不同类型烃源岩的有机碳含量与气态烃生成特征关系图

Fig. 5 Relationship between generation features of gaseous hydrocarbon and the content of organic carbon in different source rocks at 300℃

比值看, 含不同有机质类型的烃源岩有很大的差异, 在低温阶段($\leq 300^\circ\text{C}$), 松辽盆地的白垩系烃源岩生成气态烃的甲烷/(丙烯+正丁烷)比值较低, 准噶尔盆地侏罗系烃源岩生成的气态烃该比值较高, 辽河盆地第三系烃源岩生成的气态烃该比值介于上述两类烃源岩之间, 并且在同一盆地含有机质类型相似的烃源岩中有机碳含量的烃源岩在300℃时产生的气态烃其中甲烷/(丙烯+正丁烷)比值较高(图5)。当模拟温度升至400℃时, 烃源岩的干酪根类型与气态烃生成特征的关系不太密切。但在模拟的高温阶段(500℃以上), 上述规律发生了显著变化, 松辽盆地的含I型干酪根的白垩系烃源岩生成的气态烃的甲烷/(丙烯+正丁烷)比值很大, 可达80~100, 含II、II型干酪根的辽河盆地和准噶尔盆地烃源岩在高温阶段生成的气态烃的甲烷/(丙烯+正丁烷)比值变化较大, 均小于80, 准噶尔盆地的样品更小一些。此外, 碳酸盐岩中有机碳含量普遍较低, 这类烃源岩生成的气态烃中甲烷/(丙烯+正丁烷)比值普遍较低。

3.4 热模拟温度与气态烃生成量的关系

含有不同型有机质的烃源岩在热模拟过程中, 其生成气态烃的数量的类型随着受热温度的增高将发生较大的变化。烃源岩的生气高峰呈阶段性, 同一样品, 在 $\leq 300^\circ\text{C}$ 时生气量同随着温度的升高而增大, 在250℃时达到第一生气高峰, 在400℃~500℃时气态烃的生成量又达到第二生气高峰。在整个热模拟中, 甲烷的生成量一直维持在较高的相对值, 在250℃时丁烷、丙烯等碳数较大的重烃增加幅度较

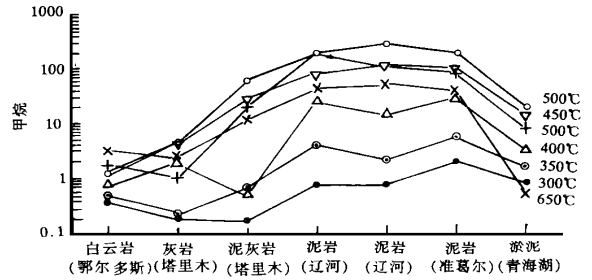


图6 不同类型烃源岩热模拟过程中甲烷生成量变化图

Fig. 6 Variation of methane generation amounts of different source rocks in the course of thermal simulation

大, 形成第一成烃高峰, 随着模拟温度的升高, 重烃的生成量显著增大, 尤其是 C_2 、 C_3 碳数较小的重烃相对增加较多, 丁烷的增加量相对较少, 构成第二生气高峰, $\leq 550^\circ\text{C}$ 时, 从甲烷和总烃的成烃曲线可以看出, 在甲烷的生气量保持在一个较高值的前提下, 其生气高峰的形成与重烃的生成量有关。对其它岩样而言, 同样具有类似规律。 $\geq 600^\circ\text{C}$ 时, 其重烃的生成量减小, 只有白云岩样品的甲烷维持原来的数量, 甚至略有增加。但泥岩在650℃时, 在重烃生成量减少的情况下, 甲烷的生成量又达到一个高峰, 这可能与高温下重烃裂解有关。不同烃源岩甲烷成量详见图6, 需指出的是, 青海湖现代淤泥在热模拟过程中甲烷的生成状况与泥质岩基本类似, 但其生成量相对较小。

5 结论

煤在热模拟过程中的生烃能力与其煤化程度有非常密切的关系。随着煤阶的升高, 第一放热峰温升高, 放热反应由相对剧烈变弱, 其相对失重量具有变小的趋势。低煤阶的褐煤、长焰煤、气煤和肥煤在热模拟过程中, 各受热温度点的气态烃生成量均比高煤阶的贫煤、无烟煤高3~8倍, 具有更强的生烃能力, 并且高煤阶的煤在低温时生成的气态烃中重组份含量较少。

烃源岩的气态烃生成量和特征不仅受控于烃源岩中有机质丰度, 而且与烃源岩的类型, 干酪根类型, 热演化特征存在着密切关系。成熟度较高的烃源岩属耗尽了烃源岩, 其生烃能力相对较弱。在整个热模拟中, 甲烷的生成量一直维持在较高的相对值, 在第一成烃高峰期以丁烷、丙烯为主, 第二成烃

高峰以乙烷等碳数较小的气态烃为主。含I、II型干酪根烃源岩生成的气态烃中重组分含量普遍较高,含III干酪根烃源岩生成的气态烃中甲、乙烷等轻组分含量普遍较高。

碳酸盐岩类烃源岩由于其中有机碳含量普遍较低,在热模拟过程中其生烃能力往往较弱,但由于较高的温度使碳酸盐晶体中的包裹体内的压力增大,导致包体爆裂,使其中所含烃类成为“有效烃”,因此碳酸盐岩烃源岩在热模拟的高温阶段往往能生成比较大量的气态烃。

参 考 文 献

- 1 王新洲. 不成熟生油岩的热压模拟实验 [J]. 沉积学报, 1983, 1 (1): 118 ~ 127
- 2 王涵云, 杨于宇. 原油热解成气模拟实验 [J]. 天然气工业, 1982, 2(2): 67 ~ 75
- 3 杨于宇, 王涵云. 褐煤干酪根煤化作用成气的模拟实验及其地质意义 [J]. 石油勘探与开发, 1983, 6: 55 ~ 61
- 4 陈荣书主编. 天然气地质学 [M]. 中国地质大学出版社, 1988, 117 ~ 160
- 5 赵师庆. 实用煤岩学 [M]. 北京: 地质出版社, 1991, 147 ~ 170

Study on the Generation Features of Gaseous Hydrocarbon in Different Source Rocks

—— Evidences from DTA coupled with chromatography thermal simulation

SHI Ji-an WANG Qi ZHAO Xin

(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences Lanzhou 730000)

Abstract

To understand the thermal evolution process and hydrocarbon-forming mechanism of organic matter, the researchers have done lots of hydrocarbon-generation experiments on the sediment and rock-containing organic matter. In this paper we have adopted the method DTA coupled with chromatography to simulate the generation of gaseous hydrocarbon from the standard coal samples of different ranks and other source rocks. The method is of the following advantages: (1) rapid temperature-rising speed and without influence of pressure; (2) continuous sampling; (3) only gaseous hydrocarbon analysed; (4) directly comparing gas-forming state of source rock with DTA and weight loss features; (5) less human-induced influence on experiment results.

By use of the new analysis method, we have concluded that the low-mature coal has the strongest exothermic reaction and weight loss in relatively lower the first temperature of exothermic reaction and weight loss temperature. And the coal sample with low rank has much stronger hydrocarbon-generating capacity than those with high rank in the course of the thermal simulation. The generation amount and features of the gaseous hydrocarbon are dependent not only on the abundance of organic matter, but also rock types, kerogen types, maturation degree and so on. Source rocks with higher maturation degree belongs to the exhausted rock of the weaker hydrocarbon-generating capacity. Gaseous hydrocarbon produced from the source rock containing I and II-type kerogens is generally of the high content of heavy components, whereas those formed from the source rock bearing III-type kerogen is mainly composed of the light components such as methane and ethane. Carbonate source rocks have weaker hydrocarbon-generating capacity in the process of the thermal simulation due to their low content of organic carbon, but the much higher temperature can increase the internal pressure of the inclusion in carbonate crystals resulting in explosion to release "effective hydrocarbon". Thus carbonate source rock can usually produce large amounts of gaseous hydrocarbon at the higher temperature stage during thermal simulation.

Key words Coal rank source rocks thermal simulation gaseous hydrocarbon