

文章编号: 1000-0550(2004)04-0724-05

塔里木盆地侏罗系煤岩热模拟生物标志化合物特征研究¹

刘全有¹ 刘文汇² 孟仟祥¹ 宋岩³ 秦胜飞³

1(中国科学院兰州地质研究所气体地球化学开放实验室 兰州 730000)2(中国石油化工股份公司勘探开发研究院 北京 100083)

3(中国石油天然气集团公司石油勘探开发科学研究院 北京 100083)

摘要 通过对塔里木盆地侏罗系煤岩热模拟实验研究,其结果表明:生物标志化合物的组成不仅受其母质的控制,而且还受热成熟度和生油岩的岩性影响。这与生油岩中生物标志化合物先质在不同演化阶段释放出不同碳数生物标志化合物的强度有关。同时,在烃源岩热演化过程中时,不能仅依靠 OEP 值作为热成熟度的判识指标;正构烷烃峰型在整个热演化过程中呈现出双峰型,前驼峰的主峰碳主要集中在 $nC_{16} - nC_{18}$,而后驼峰则随着模拟温度的升高逐渐增大;煤岩的 $\Sigma C_{21-} / \Sigma C_{22+}$ 值与热模拟温度之间呈现出规律性变化;原始煤岩的 Pr/Ph 值随热模拟温度由 250℃~550℃ 升高,总体呈逐渐降低的趋势。

关键词 塔里木盆地 煤岩 正构烷烃 类异戊二烯烷烃

第一作者简介 刘全有 男 1975 年出生 博士 地球化学

中图分类号 P593 **文献标识码** A

1 前言

在不同的沉积环境中,由于沉积期间水介质条件及有机质输入的不同,可能具有明显不同的生物标志化合物组合特征。在一定条件下,大量单一的或有限属种的生物聚集能够产生丰富的一种或少数几种具诊断性的生物标志物^[1]。如果在石油和沥青中存在相当浓度的某些生物标志物,就可推测其母岩有机质沉积时的环境条件,即在特定的沉积环境,沉积岩(物)中的有机质及原油的化学组分具有一定的组合特征。而在热模拟实验中,不同的模拟温度点会具有的生物标志化合物组合^[2]。生物标志化合物的不同组合受母质类型控制外,还与热成熟度和生油岩岩性有关^[2]。在不同的热演化阶段,生油岩会释放出不同强度的生物标志化合物。因此,可以根据生物标志化合物的组合特征进行油源对比和沉积环境的探讨。

2 实验

针对煤系成烃特征的研究,选择了塔里木盆地满加尔凹陷侏罗系演化程度较低($R_o = 0.4\%$)的煤岩。以 50℃ 为一温阶,从 250℃~550℃ 七个温阶进行了原始的成烃模拟实验^[3]。原始样品地球化学特征如表 1。将煤样磨制成大于 80 目的样品,根据不同温阶进样量各不相同。

通过对其残渣索氏抽提,抽提得到的可溶有机质部分再经硅胶二氧化铝(S 1)柱色层分离为饱和烃、芳烃和非烃三个族组分;然后对分离得到的饱和烃分别做了气相色谱和色谱-质谱联用仪的仪器分析。

3 仪器及分析条件

气相色谱仪:美国 PE 公司 SIGMA 2000 型,弹性石英毛细柱:SE54,50 m × 0.2 mm,气化室温度:

表 1 塔里木盆地模拟样品基础特征表

Table 1 The basic characteristics of the simulated sample in Tarim basin

井号	深度/m	层位	岩性	$R_o/\%$	$\delta^{13}C(PDB)/\text{‰}$	TOC/%	$T_{max}/\text{℃}$
华英参 1 井	3075~3077	J	煤	0.4	-24.2	67.41	436

¹ 国家自然科学基金(批准号:49973010)与中国科学院资源环境领域知识创新工程重点方向项目(KZCXZ-111)资助
收稿日期:2003-11-01;收修改稿日期:2004-02-24

300℃, 程序升温: 80℃ 5℃/min 290℃, 恒温半小时。

色谱—质谱联用分析仪: 美国 HP 公司 5989 四极矩质谱仪, 质谱离子源: EI 源, 离子源温度: 250℃, 离子源电离能: 70eV。气相色谱: 美国 HP 公司 5890 型, 弹性石英毛细柱: 美国 HP 公司, SE54, 50m × 0.2 mm, 气化室温度: 300℃, 程序升温: 60℃ 4℃/min 290℃, 恒温半小时。

4 实验结果及讨论

(1) 正构烷烃

正构烷烃系列是研究样品的饱和烃馏份中相对丰度最高的生物标志物, 能直观地提供有关有机质生源构成、成熟度及沉积环境等方面的信息, 正构烷烃的指纹分布特征不仅指示生源构成, 而且可以反映有机质成熟度^[4, 5]。通常情况下, 成熟度加大, 主峰碳前移。正构烷烃系列化合物的分布特征, 如峰型(单、双驼峰)、 $\Sigma C_{21}^- / \Sigma C_{22}^+$ 值、碳数分布、主峰碳及 OEP 和 CPI 值等参数较客观地反映了研究样品中有机质形成的古环境特征、生源类型及有机质的演化程度, 从而为研究样品有机质的母质输入类型、成烃、成气古环境特征、煤岩及烃源岩的生烃潜力以及进行油源对比和有机质演化机理的研究提供有意义的信息。

原始煤岩的正构烷烃分布见图 1, 从图中看出, 侏罗系煤岩的正构烷烃以 nC_{19} 以前低碳数正构烷烃相对丰度很高, 而 nC_{20} 以后高碳数正构烷烃相对丰度较低为特征 ($\Sigma C_{21}^- / \Sigma C_{22}^+$ 为 5.74)。碳数分布为 nC_{14}

~ nC_{33} , 主峰碳靠前为 nC_{16} 。整个峰形呈双驼峰型, 前驼峰主峰为 nC_{16} , 后驼峰主峰为 nC_{25} 。为了观察其在不同温度热模拟时的变化规律, 因而分别取前驼峰的 $nC_{15} \sim nC_{19}$ 计算 OEP iv, 取后驼峰的 $nC_{23} \sim nC_{27}$ 计算 OEP ㉔。原始煤岩的 OEP iv 和 OEP ㉔分别为 0.66 和 1.00, 显然未显示低成熟有机质的特征¹。Powell 等^[6] 和 Vandenbroucke 等^[7] 指出, 在某些情况下, 有机质类型可能比热成熟对链烷烃的分布和 OEP 指数有更强的影响。

正构烷烃的碳数分布在 450℃ 以前上述几类样品的分布相似, 为 $nC_{14} \sim nC_{31}$ (C_{33}); 500℃ 以后, nC_{14} 以前低碳数正构烷烃可被明显检测出。这几种样品的正构烷烃峰形均以双驼峰型出现。前驼峰区的主峰碳均集中在 $nC_{16} \sim nC_{18}$, 在不同温度的热模拟过程变化不大。后驼峰区的主峰碳, 随热模拟温度的由低温到高温逐渐增大, 发生了规律性的变化, 350℃ 以前后驼峰区的主峰碳为 nC_{23} (nC_{25}), 从 400℃ 开始该驼峰区主峰碳明显后移变为 nC_{29} (nC_{31}), 到 550℃ 该驼峰区主峰碳又突然前移为 nC_{23} (nC_{25})。这种高碳数主峰碳后移的现象表明, 在煤岩的热模拟过程中 350℃ 以前排出烃与 400℃ 后排烃高峰期排出烃有区别, 前者是煤岩裂隙和晶格间吸附烃以及结构边缘烃, 它们在较低热作用时便可发生排烃作用, 400℃ 以后排出烃, 除上述吸附烃外, 较大量的内部结构烃发生断裂排烃^④, 使煤岩的产烃达到高峰。550℃ 后驼峰区主峰碳突然前移,

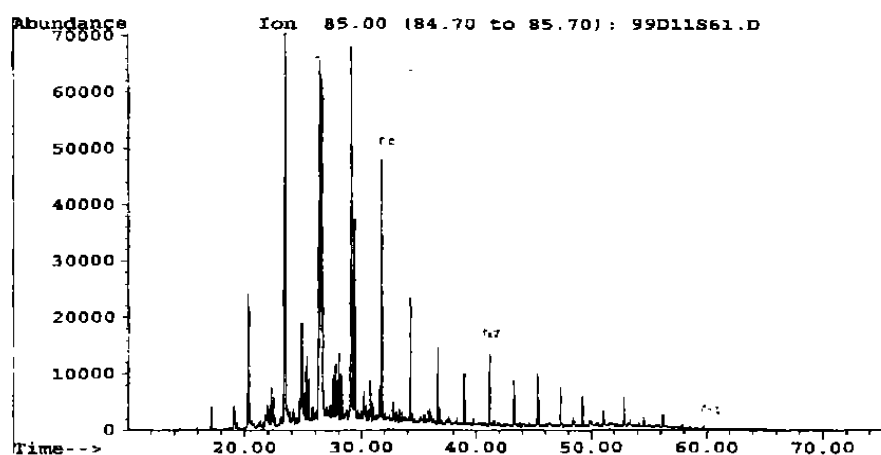


图 1 原始煤岩的正构烷烃分布图¹。

Fig. 1 The distribution of *n*-alkane for the low rank coal

¹ 刘文汇, 刘全有, 等. 塔里木盆地煤岩成烃特征研究报告. 1999.

^④ 孟仟祥, 邵宏舜, 杨家静, 等. 吐哈盆地煤成烃演化规律研究. 1995.

表2 煤岩饱和烃与类异戊二烯烷烃参数一览表

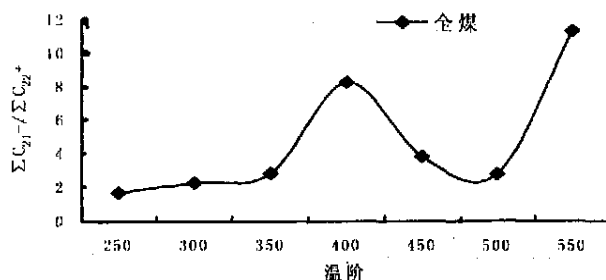
Table 2 The parameters of saturated hydrocarbon and isoprenoid alkenes for coal rocks

样品	模拟温度 / °C	正构烷烃			类异戊二烯烷烃			
		碳数分布	峰型	主峰	$\Sigma C_{21}^- / \Sigma C_{22}^+$	Pr/ nC ₁₇	Ph/ nC ₁₈	Pr/ Ph
全煤	0	C ₁₄ ~ C ₃₃	双	nC ₁₆ , nC ₂₅	5.74	1.57	0.46	3.76
	250	C ₁₄ ~ C ₃₅	双	nC ₁₆ , nC ₂₃	1.64	1.84	0.54	8.14
	300	C ₁₄ ~ C ₃₃	双	nC ₁₆ , nC ₂₅	2.22	2.48	0.42	4.43
	350	C ₁₄ ~ C ₃₃	双	nC ₁₇ , nC ₂₅	2.80	1.13	0.37	6.00
	400	C ₁₄ ~ C ₃₃	双	nC ₁₈ , nC ₂₉	8.25	1.90	0.38	3.79
	450	C ₁₄ ~ C ₃₃	双	nC ₁₇ , nC ₂₉	3.82	0.36	0.54	1.27
	500	C ₁₂ ~ C ₃₃	双	nC ₁₈ , nC ₂₉	2.79	0.45	0.53	0.48
	550	C ₁₂ ~ C ₃₁	双	nC ₁₇ , nC ₂₃	11.36	0.26	0.60	2.22

是高温下有机质发生强烈地脱甲基、链及环的断裂效应所致。

图2和表2给出的热模拟温度(T °C)与 $\Sigma C_{21}^- / \Sigma C_{22}^+$ 关系图及数据, $\Sigma C_{21}^- / \Sigma C_{22}^+$ 值是低碳数正构烷烃相对丰度总和与高碳数正构烷烃相对丰度总和之比,随着热模拟温度的逐渐升高,该参数也发生着规律性的变化。原始煤岩的热模拟从250 °C开始, $\Sigma C_{21}^- / \Sigma C_{22}^+$ 值为1.64呈低碳数正构烷烃略大于高碳数正构烷烃的特征。随热模拟温度的逐渐升高, $\Sigma C_{21}^- / \Sigma C_{22}^+$ 值也逐渐增大,温度在350 °C后该值的递升速率猛然加快,到400 °C时达到该值的第一次最大值为8.25,即低碳数正构烷烃相对丰度大大高于高碳数正构烷烃。显然400 °C以前随着热模拟温度的升高,煤岩排出烃的脱甲基及链断裂效应在同步增大;350 °C至400 °C, $\Sigma C_{21}^- / \Sigma C_{22}^+$ 增大速率的猛然升高,是煤岩进入排烃高峰期大量有机烃的排出^[3],使单位时间高碳数烃断裂速率增大的反映。450 °C至500 °C, $\Sigma C_{21}^- / \Sigma C_{22}^+$ 的突变变小(为3.82和2.79),表明该温度段高碳数正构烷烃的相对丰度比400 °C时反而要高得多。这种异常说明,这个温度段的热能除了使煤岩吸附烃和边缘烃排出,并发生裂解外(有较大大量气态烃产生),煤岩内部结构的断裂生烃(主要为高碳数烃)开始,且需要大量的热能,这部分高碳数烃的产出使正构烷烃系列高碳数正构烷烃的相对丰度迅速增高,因而 $\Sigma C_{21}^- / \Sigma C_{22}^+$ 发生了突变。550 °C热模拟 $\Sigma C_{21}^- / \Sigma C_{22}^+$ 又发生突变,升高为11.36,是所有产出烃在这样高的温度下均要发生强烈的脱甲基、链断裂和开环作用的结果^[3]。因此,该温度下低碳数正构烷烃的相对丰度会猛烈升高,同时伴随着大量气态烃的产生。

(2) 类异戊二烯烷烃

图2 不同温阶煤岩的 $\Sigma C_{21}^- / \Sigma C_{22}^+$ 变化图Fig. 2 The distribution of $\Sigma C_{21}^- / \Sigma C_{22}^+$ of the coal with different ranks

类异戊二烯烷烃系列广泛分布在煤岩、沉积岩和原油的有机质中,由于其相对含量较高又较稳定,在长期的地质历史中被较好地保存了下来。许多降解较严重的煤岩、沉积岩和原油中,正构烷烃可能缺失,而类异戊二烯烷烃能被理想地检测出。这类化合物的重要来源是植醇,植醇常以类酯形式做为叶绿素- α 的侧链存在于生物体内。古细菌和类胡萝卜烷也可能是类异戊二烯烷烃的前身物^[8]。植醇在热演化过程中易脱羟基转变为植烯,当沉积环境属于较强还原环境时,这些植醇被还原为植烷。若在成岩早期有机质中的植醇遇到弱氧化—弱还原环境,则易被氧化为植酸,植酸在演化过程易脱羧基而转化为比植烷少一个碳的姥鲛烷,同时在热演化过程中随演化程度的增加,植烷也有向姥鲛烷演变的趋势(脱甲基效应)。因此,姥/植比(Pr/Ph)在一定程度上反映了古沉积环境的氧化还原状态和有机质的演化程度。本次热模拟实验原煤的Pr/Ph值为3.76,有明显的姥鲛烷优势。我国以陆源物质为主要输入母质类型的侏罗系煤岩一般均有较高的姥鲛烷优势,随着煤岩演化程度的增

大, Pr/Ph 会逐渐减小^[9]。图 3 和表 2 给出了热模拟原始煤岩的温度与 Pr/Ph 值关系图及有关数据。类异戊二烯烷烃检测 iC_{16} 、降姥鲛烷、姥鲛烷和植烷等四种化合物。从图中看出原始煤岩的 Pr/Ph 值随热模拟温度由 250℃~550℃升高, 总体呈逐渐降低的趋势。表明煤岩在热模拟过程中排出烃(包含吸附烃和结构烃)中的植烷(Ph)浓度在逐渐增高, 而且这种增高的速率要大于因热作用可能发生的其脱甲基转变为姥鲛烷的速率。350℃Pr/Ph 发生的上升变化, 可能是这种煤岩吸附烃已基本排出而结构烃才开始要发生断裂, 因而主要表现为植烷的脱甲基效应占优势的结果。随着温度的继续升高, 由于结构烃较大量释放使排出烃中植烷(Ph)浓度增加, 因而 Pr/Ph 值又呈逐渐降低趋势。500℃以后, 由于强烈的热降解因素, 植烷脱甲基转变为姥鲛烷的速率猛增, 因而 550℃的 Pr/Ph 值表现为迅速上升趋势。这种变化趋势与正构烷烃得出的 350℃至 400℃为产烃高峰及 500℃以后结构烃开始断裂的结论相吻合。

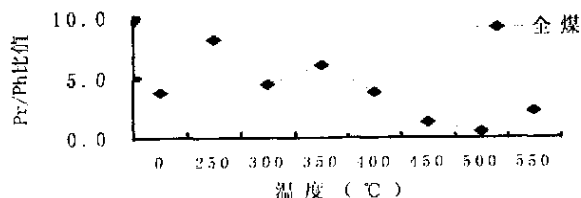


图 3 煤随模拟温阶 Pr/Ph 变化图

Fig. 3 The distribution of Pr/Ph for the coal with different ranks

5 结论

此次热模拟实验研究表明, 生物标志化合物的组成不仅受其母质的控制, 而且还受热成熟度和生油岩的岩性影响。这与生油岩中生物标志化合物先质在不同演化阶段释放出不同碳数生物标志化合物的强度有关。因此, 在应用生物标志化合物组成解决一些石油地球化学问题时, 应注意生油岩的岩性及其热成熟度。同时, 在本次热模拟实验中, 生物标志化合物还具有以下几点特征:

在热演化过程中时, 不能仅依靠 OEP 值作为热成熟度的判识指标;

在整个热模拟实验过程中, 正构烷烃峰型均呈现出双峰型, 前驼峰的主峰碳主要集中在 $nC_{16} \sim nC_{18}$, 而后驼峰则随着模拟温度的升高逐渐增大;

煤岩的 $\Sigma C_{21}^- / \Sigma C_{22}^+$ 值与热模拟温度之间呈现出规律性变化;

原始煤岩的 Pr/Ph 值随热模拟温度由 250℃~550℃升高, 总体呈逐渐降低的趋势。

参考文献 (References)

- Peters K E, Moldovan J M. The biomarker guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and sediments, Prentice Hall, Inc, 1993. 111~ 210
- 段毅, 周世新. 塔里木盆地石炭系烃源岩热模拟实验研究. 石油与天然气地质, 22(1): 13~ 16 [Duan Yi, Zhou Shixin. The study of thermally simulated experiment with source rock in Carboniferous from Tarim Basin, China. Petroleum and Natural Gas Geology, 22(1): 13~ 16]
- 刘全有, 刘文汇, 秦胜飞, 等. 煤岩及煤岩加不同介质的热模拟地球化学实验—气态和液态产物的产率以及演化特征. 沉积学报, 2001, 19(3): 465~ 468 [Liu Quanyou, Liu Wenhui, Qin Shengfei, et al. Geochemical study of thermal simulation of coal and coal adding different mediums: Rate of gaseous and organic liquid products and the evolution characteristics. Acta Sedimentologica Sinica, 2001, 19(3): 465~ 468]
- 傅家谟, 刘德汉, 盛国英. 煤成烃地球化学. 北京: 科学出版社, 1992. 46~ 47 [Fu Jiamou, Liu Dehan, and Sheng Guoying. Geochemistry of Coal-generated Hydrocarbon. Beijing: Science Press, 1992. 46~ 47]
- 黄第藩, 秦匡宗, 王铁冠, 等. 煤成油的形成和成烃机理. 北京: 石油工业出版社, 1995 [Huang Difan, Qin Kuangzong, and Wang Tieguan, et al. Oil from Coal: Formation and Mechanism. Beijing: Petroleum Industry Press, 1995]
- Powell, T G, et al. Limitations of use organic petrographic techniques for identification of petroleum source rocks. AAPG Bulletin, 1982, 66: 430~ 435
- Elliott M A, 徐晓等译. 煤利用化学. 北京: 化学工业出版社, 1981 [Elliott M A, translated by Xu Xiao, et al. Coal Applied Chemistry. Beijing: Chemical Industry Press, 1981]
- Volkman J K. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. Organic Geochemistry, 1986, 9: 84~ 99
- 王有孝, 沈平, 程学惠, 等. 煤成烃演化特征——烷烃和芳烃. 中国科学院兰州地质研究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, 1987. 79~ 89 [Wang Youxiao, Shen Ping, Chen Xuehui, et al. The evolution of coal forming hydrocarbon alkane and aromatic hydrocarbon. In: State key laboratory of gas geochemistry, Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Annual Report. Lanzhou: Gansu Science and Technique Press, 1987. 79~ 89]

Biomarker Characteristics in Thermally Simulated Experiment with Jurassic Coal Rock from Tarim Basin, China

LIU Quan-you¹ Liu Wen-hui² MENG Qian-xiang² SONG Yan³ QIN Sheng-fei³

1(Key Laboratory of Gas geochemistry, Lanzhou Institute of Geology, CAS, Lanzhou 730000)

2(Institute of Exploration and Development, SINOPEC, Beijing 100083)

3(Petroleum Exploration and Development Science Institute, CNPC, Beijing 100083)

Abstract A low-mature coal (VRr= 0.6%, from Manjia'er Depression, Tarim Basin, China in Jurassic system) was subjected to the closed system pyrolysis, in sealed gold tubes, under isothermal temperature conditions, ranging from 250 to 550 °C at temperature intervals of 50 °C (72 hours). The result shows that the biomarker compositions of the coal rock are dominated not only by mother matters, but also by coal mature and its lithology. This phenomenon is influenced by the intensity of the different amount carbon biomarker, which was charged from mother matters of biomarker in generating hydrocarbon rocks at different evolution stages. At the same time, OEP cannot be regarded as a useful guideline of maturity in the thermal evolution of generating hydrocarbon rocks. The peak type of *n*-alkenes presents two peaks in the whole evolution, in which the front peak is mainly mustered from *n*C₁₆ to *n*C₁₈, but the back peak is increasing while the simulated temperature rises. $\Sigma C_{27} / \Sigma C_{22}^+$ of coal rock shows regular changes with the temperature. The Pr/Ph ratio of coal rock falls when the temperature rises from 250 °C to 550 °C.

Key words Tarim Basin, coal rock, *n*-alkenes, isoprenoid alkenes