

文章编号:1000-0550(2004)增刊-0056-05

煤系源岩倾油倾气性研究

程克明¹ 熊 英¹ 刘新月²

1(中国石油勘探开发研究院 北京 100083)

2(河南油田石油勘探开发研究院 河南南阳 473000)

摘 要 利用固体¹³C 核磁共振波谱检测源岩干酪根中油、气潜力碳的相对含量,并利用该参数直接判别各类源岩在“液态窗”阶段的倾油、倾气性。有些煤系源岩虽然其地球化学特征属腐植型母质,但由于其干酪根的脂碳中油潜力碳>气潜力碳,故仍以生油为主。该方法从生烃机理出发进一步揭示了新疆焉耆盆地中、下侏罗统煤系源岩以生油为主的根本原因。

关键词 固体¹³C 核磁共振波谱 油潜力碳 气潜力碳 焉耆盆地

第一作者简介 程克明 男 1935 年出生 教授级高级工程师 石油地质与油气地球化学

中图分类号 P593 **文献标识码** A

煤系源岩在热演化生烃过程中,在液态窗阶段($R_o = 0.5\% \sim 1.3\%$),是生油为主?还是生气为主?它既涉及母源先质,又与源岩的沉积环境密切相关,同时还与油气生成、运移和聚集过程中生、储、盖组合配置及油气保存条件等诸多因素相联系。传统的认识比较强调原始生烃母质的作用,认为煤系生烃母质一般以高等植物为主,母质类型为腐植型,应以生气为主。实际上,许多煤系生烃盆地并不完全遵循这一规律。如著名的吉普斯兰盆地主要源岩为白垩系—第三系拉特罗比群煤系的煤和碳质泥岩,该盆地以产原油为主,石油可采储量为 590 Mt,同时兼产天然气,天然气可采储量为 220 Gm^{3(1,2)}。中国西部吐哈盆地,烃源岩主要为侏罗煤系,石油地质储量 2.4 亿吨,天然气储量 265.4 亿 m³⁽³⁾,焉耆盆地主要源岩也是侏罗煤系,已探明石油地质储量 0.41 亿吨,天然气储量 29.9 亿 m³⁽³⁾,实际上这些煤系沉积盆地均以产原油为主。世界上还有新西兰的塔拉纳基盆地(源岩为白垩系—第三系煤系)和印度尼西亚的马哈坎三角洲(第三系)等煤系沉积以产油为主的特点还比较普遍。关于煤系源岩的倾油倾气性研究,钟宁宁⁽⁴⁾从煤系源岩显微组分组成分布的特点出发,提出镜质组—壳质组—腐泥组类型倾油,镜质组—惰质组类型倾气和过渡型为油气并存等观点。

本文从油气的生成与干酪根脂碳中不同结构碳的组成分布密切相关的认识出发,利用固体¹³C 核磁共振波谱技术,对我国各类源岩干酪根(包括湖相泥岩,煤系泥岩、碳质泥岩、灰岩、煤等)的芳碳、脂碳、油潜力碳和气潜力碳进行了测试计算和对比(表 1、图 1),进一步揭

示焉耆盆地侏罗纪煤系源岩和有关湖相源岩的倾油性

和倾气性。所谓油潜力碳即源岩干酪根脂碳中的亚甲基碳、次甲基碳和季碳之和;气潜力碳即脂碳中的脂甲基碳、芳甲基碳和氧接脂碳之和⁽⁵⁾

1 实验部分

1.1 实验方法

实验是在 Varian-Infinity Plus-400 核磁共振波谱仪上完成的。由于自然界中¹²C 核的自旋量子数为零,观察不到核磁的信号,而¹³C 核的丰度很低(1.11%),约为 1 H 核丰度的六千分之一,所以¹³C 核与另一¹³C 核相邻的几率很小;本文采用固体碳谱,而固体中分子处于相对固定位置,其中存在很强的相互作用,如偶极偶极相互作用、量子耦合相互作用、化学位移相互作用等,这些相互作用通常都是各向异性的,会引起谱线增宽,所以要想得到高分辨率图谱,在实验过程中必须采用一些特殊技术进行处理,如交叉极化(Cross Polarization),魔角旋转(Magic Angle Spinning)和旋转边带全抑制(Total Side band Suppression)等。

由于干酪根中不同碳骨架的化学位移范围重叠,为了计算不同碳官能团的相对含量,采用了偶极相移技术(DD)。实验时,1 H 和¹³C 核的射频场强均为 64 kHz,转子工作转速为 4 000 转/s,交叉极化接触时间为 1.5 ms,重复延迟 2 s,数据采集 1 K 点,补零至 8 K,累加次数为 2 000 次,偶极相移时间 τ 取 40 μ s。

表 1 由¹³C-NMR 波谱分析计算得到的各类源岩干酪根的化学结构参数

Table 1 Chemical structural parameters of different source kerogen from ¹³C-NMR spectra analysis

盆地	井号	井深/m	层位	岩性	类型	芳构碳(C _a)	脂构碳(C _l)	油潜力碳(C _o)	气潜力碳(C _g)	
焉耆盆地	博南 1	3 500	J _{1b}	煤	I	0.689 0	0.311 0	0.219 0	0.092 0	
	城 1	2 392	J _{1s}		I	0.633 6	0.366 4	0.184 9	0.181 6	
	马 1	1 047	J _{1b}		I	0.691 9	0.308 1	0.173 6	0.134 5	
	平均				I	0.672 0	0.328 0	0.193 0	0.135 0	
	博南 1	2 053	J _{2x}	泥岩	I	0.720 8	0.279 2	0.223 7	0.055 5	
	博南 1	2 818	J _{1s}		I	0.624 4	0.375 6	0.180 9	0.194 7	
	城 1	2 078	J _{1s}		I	0.690 0	0.310 0	0.152 7	0.157 3	
	城 1	2 689	J _{1s}		I	0.663 3	0.336 7	0.199 2	0.137 5	
	平均				I	0.675 0	0.325 0	0.189 0	0.136 0	
	城 1	3 185	J _{1b}		碳质	I	0.682 5	0.317 5	0.190 1	0.127 4
	马 1	824	J _{1b}		质	I	0.645 2	0.354 8	0.192 8	0.162 0
	马 1	1 714	J _{1b}	泥岩	I	0.735 9	0.264 1	0.151 3	0.112 8	
	平均			岩	I	0.688 0	0.312 0	0.178 0	0.134 0	
	吐哈盆地	柯克亚煤矿		J _{2x}	煤	I	0.624 3	0.375 7	0.216 5	0.159 2
三道岭 4 煤矿		J _{1b}	煤	I	0.683 3	0.316 7	0.182 1	0.134 6		
库车	阳霞大道煤矿		J _{1b}	煤	I	0.657 4	0.342 6	0.172 6	0.170 0	
山西	河曲磁窑沟		C	灰岩	I	0.680 0	0.320 0	0.150 0	0.170 0	
东濮	卫 20		Es ₃	泥灰岩	I	0.290 0	0.710 0	0.370 0	0.340 0	
松辽*	杜 17	1 435	K _{1q1}	泥岩 ⁽⁵⁾	I	0.200 0	0.800 0	0.620 0	0.180 0	
	杜 13	1 414	K _{1q2+3}	泥岩	I	0.660 0	0.340 0	0.100 0	0.240 0	
辽河*	沈 97	2 020	Es ₄	泥岩	I	0.400 0	0.600 0	0.440 0	0.160 0	
美国*	uinta		E	页岩	I	0.200 0	0.800 0	0.680 0	0.120 0	
抚顺*			E	长焰煤	I	0.690 0	0.310 0	0.140 0	0.170 0	
山东*	兖州		C-P	气煤	I	0.730 0	0.270 0	0.110 0	0.160 0	
	黄县		E	褐煤	I	0.590 0	0.410 0	0.190 0	0.220 0	

* 据黄第藩,秦匡宗等.煤成油地球化学新进展,1992

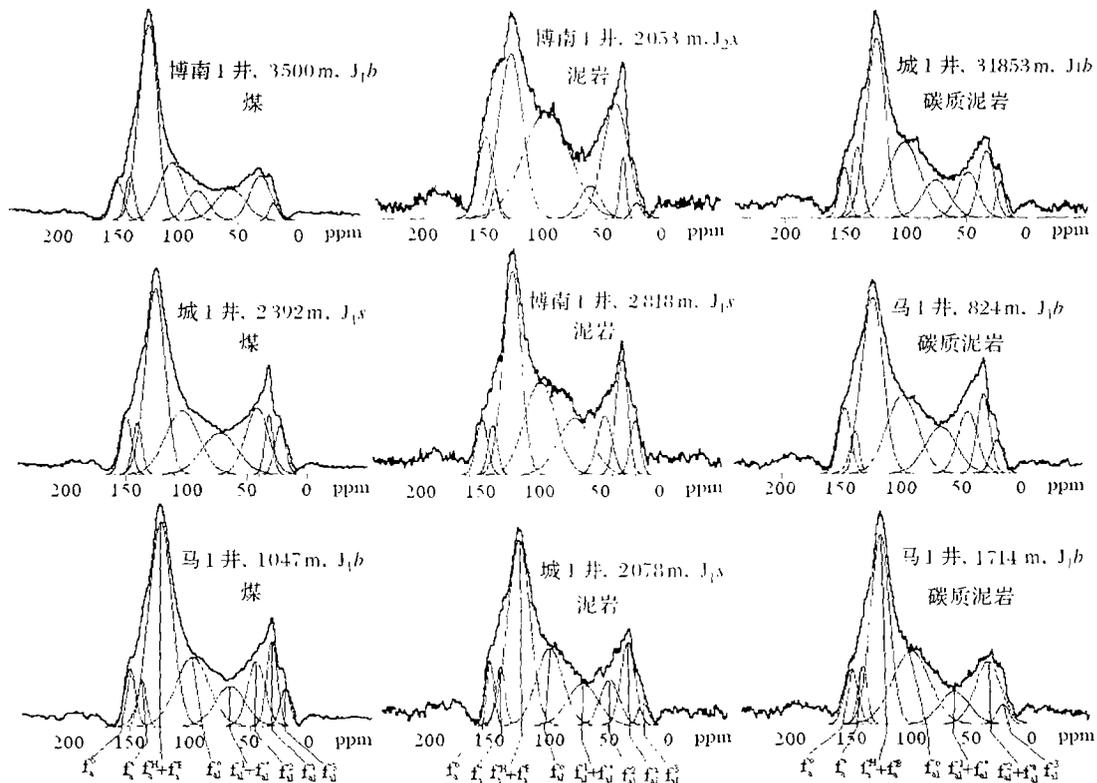


图 1 焉耆盆地中、下侏罗统煤系源岩固体¹³C-NMR 波谱

1.2 干酪根中不同碳官能团¹³C—NMR 谱图的化学位移归属

本文是根据 Axelson^[6]、叶朝辉、李新安(1985)^[7]等有关煤的固体高分辨¹³C—NMR 谱上不同碳官能团的化学位移归属而确定的(表 2)。

表 2 干酪根中不同碳官能团¹³C—NMR 谱图上的化学位移归属表

Table 2 Assignment of carbon functionalities in ¹³C-NMR spectra of kerogen

主要官能团	化学位移×10 ⁻⁶	化学结构	代表符号
脂甲基	16	<chem>CC(C)C</chem>	f ₀
芳甲基	0~25	<chem>Cc1ccccc1</chem>	f ₀
亚甲基	29	<chem>CC(C)CC(C)C</chem>	f ₁
次甲基	25~50	<chem>CC(C)C</chem>	f ₁
季 碳	39	<chem>CC(C)(C)C</chem>	f ₁
氧接脂碳	50~90	<chem>CC(C)CO</chem>	f ₂
带质子芳碳	100~135	<chem>Cc1ccccc1</chem>	f ₂
环间桥接芳碳 (桥头芳碳)	135~150	<chem>Cc1ccc2ccccc2c1</chem>	f ₂
烷基取代碳	150~165	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	f ₂
氧接芳碳	150~165	<chem>OC(=O)c1ccccc1</chem>	f ₂
羧基、羰基碳	>165	<chem>CC(=O)O</chem>	COOR C=O

2 结果与讨论

2.1 不同类型源岩芳碳、脂碳、油潜力碳和气潜力碳分布范围

(1) 以低等生物(菌、藻类)为主要生烃母质的腐泥型(I型)干酪根一般芳碳<25%,脂碳>75%,脂碳中的油潜力碳>>气潜力碳。如松辽盆地白垩统青一段(K_{1q1})源岩和美国绿河页岩,前者芳碳为 0.2,脂碳

为 0.8,油潜力碳为 0.62,气潜力碳为 0.18;后者芳碳为 0.2,脂碳为 0.8,油潜力碳为 0.68,气潜力碳为 0.12。上述两个样品油潜力碳>>气潜力碳,故其以生油为主(表 1 和图 2b)。

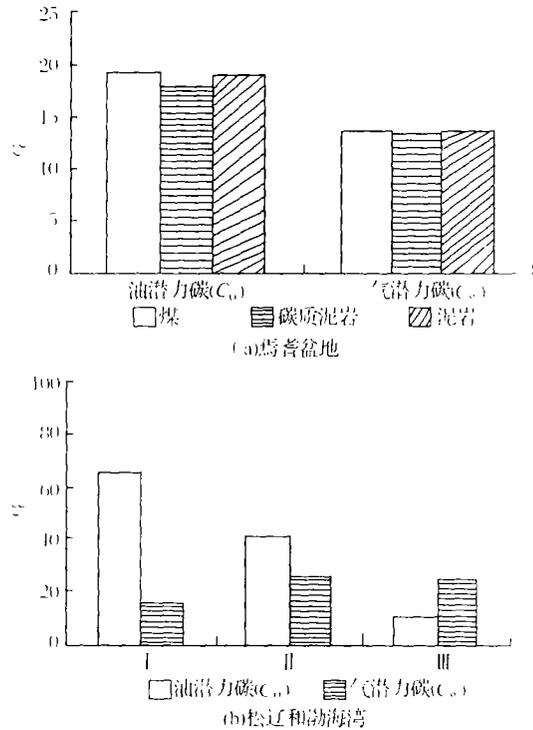


图 2 不同源岩类型油、气潜力碳的分布

Fig. 2 Distribution of C₀ and C_g in different source rocks

(2) 以陆源高等植物为主要生烃母质的腐植型(Ⅲ型)干酪根中芳碳>60%,脂碳<40%,脂碳中的油、气潜力碳比例分为两种情况:如松辽盆地白垩统青 2+3 段(K_{1q2+3})的腐植型干酪根脂碳中油潜力碳仅 0.100 0,而气潜力碳为 0.240 0,气潜力碳>油潜力碳,显然这类母质应以生气为主;另一种像焉耆盆地侏罗煤系干酪根,总的特点仍然是芳碳>>脂碳,但脂碳中的油潜力碳>气潜力碳。如焉耆盆地中、下侏罗统 4 个泥岩干酪根平均芳碳为 0.682 0,脂碳为 0.318 0,脂碳中油潜力碳为 0.189 0,气潜力碳为 0.129 0,油潜力碳>气潜力碳,该盆地中、下侏罗统的碳质泥岩和煤干酪根中各类结构碳的组成分布特点与泥岩相似(表 1)。这种源岩可能既生成一定数量的油,又生成一定数量的气,且生成油的数量大于气的生成数量,故该区的主要源岩虽为煤系,但在“液态窗”演化阶段仍以生油为主。

(3) 渤海湾盆地第三系的过渡型生烃母质(Ⅱ型)如辽河断陷和东濮坳陷沙三段源岩(表 1 和图 2b),它们的芳碳为 29%~40%,脂碳为 60%~71%,

表3 焉耆盆地中、下侏罗统煤系源岩的有关地球化学参数

Table 3 Some geochemistry parameters of Middle-Lower Jurassic coal-measure source rocks in Yanqi basin

盆地	井号	井深/m	层位	岩性	类型	H/C	O/C	HI/(mg/g·TOC)	OI/(mg/g·TOC)	$\delta^{13}\text{C}/\%$	$R_o/\%$
焉耆盆地	博南1	3500	J _{1b}	煤	■	0.66	0.04	156	5	-26.2	1.00
	城1	2392	J _{1s}		■	0.74	0.11	171	7	-23.3	0.78
	马1	1047	J _{1b}		■	0.75	0.10	87	1	-24.2	0.76
	博南1	2053	J _{2z}	泥岩	■	0.81	0.13	145	14	-23.8	0.45
	博南1	2818	J _{1s}		■	0.57	0.10	24	80	-23.7	0.85
	城1	2078	J _{1s}		■	0.78	0.15	66	81	-23.0	0.68
	城1	2689	J _{1s}		■	0.69	0.11	58	58	-23.5	0.83
	城1	3185	J _{1b}		■	0.68	0.05	170	3	-24.7	0.91
	马1	824	J _{1b}		■	0.81	0.12	266	6	-24.8	0.70
	马1	1714	J _{1b}		■	0.62	0.07	30	60	-25.6	0.90

油潜力碳为37%~44%,气潜力碳为16%~34%,基本反映过渡型母质既生成部分原油,又生成部分天然气且以生油为主的特点。

(4) 腐植煤中芳碳一般60%~70%,脂碳30%~40%,而脂碳中的油潜力碳和气潜力碳的分布表现为两种情况:一种是油潜力碳>气潜力碳,如焉耆盆地和吐哈盆地中、下侏罗统的褐煤,此类煤一般以生油为主;另一种是油潜力碳<气潜力碳,如山东兖州和山东黄县褐煤(此类煤的气潜力碳>油潜力碳),故其以生气为主(表1和图2a)。

2.2 部分煤系源岩产油为主的根本原因

由表3可知,根据干酪根的H/C(原子比)和O/C(原子比)及稳定碳同位素($\delta^{13}\text{C}$)资料,结合其热演化程度,这些源岩的成烃母质应属于腐植型干酪根,为什么这种类型母质在油气生成的“液态窗”阶段却以生油为主? 本文将从以下两个方面进行讨论:

2.2.1 干酪根脂碳中油、气潜力碳的大小才是源岩倾油性和倾气性的最本质的因素

源岩干酪根中的H/C(原子比)和O/C(原子比)是表征干酪根中总的氢原子个数、氧原子个数与总的碳原子个数之比值,人们利用其间的关系来划分母质类型(范·克雷维伦图),这只能反映干酪根中总碳(包括芳族碳与脂族碳)与总氢(包括芳族氢和脂族氢)及总碳和总氧的原子比值,而不能将其中芳族碳、芳族氢与脂族碳、脂族氢分别进行测算。最新油气生成理论研究认为,干酪根中脂族碳是生烃主要贡献碳,而芳族碳贡献甚微。因此,源岩干酪根中脂族碳和脂族氢的变化关系才能进一步揭示其倾油倾气性。固体 ^{13}C 核磁共振波谱分析正是弥补了干酪根C、H、O元素分析之不足,它能够反映源岩干酪根中芳碳、脂碳的相对含量,尤其可贵的是,它能将生烃主要贡献的脂碳分为油潜力碳和气潜力碳,从而为进一步揭示源岩的倾油倾气性从化学本质上提供科学依据。

由表1可知,焉耆盆地中侏罗统八道湾组(J_{1b})和三江河组(J_{1s})三个煤平均油潜力碳相对含量为0.1930,气潜力碳相对含量为0.1350;中、下侏罗统4个泥岩油潜力碳为0.1890,气潜力碳为0.1360;下侏罗统八道湾组3个碳质泥岩油潜力碳为0.1780,气潜力碳为0.1340。从本区煤、泥岩和碳质泥岩等三种可能源岩的核磁共振波谱分析结果均表现为油潜力碳>气潜力碳,笔者认为,这就是焉耆盆地中、下侏罗统腐植型(Ⅲ型)煤系源岩在“液态窗”阶段以生油为主的根本原因。

2.2.2 水进条件下沉积形成的煤系是煤成烃最有利相带^[8]

研究表明^①,焉耆盆地中侏罗统八道湾组煤系正是水进相条件下形成的煤系,中侏罗统西山窑组煤系则是水退相和水进相互相叠置。煤的显微组分定量分析结果表明,水进相煤由于其形成于还原环境,煤中类脂组分保存较好且含量较高,如煤中稳定组分及腐泥组;水进相煤凝胶化作用较强,煤中镜质组含量较高,一般在70%~80%以上,且其基质镜质体尤为发育(吐哈盆地中、下侏罗统煤中主要生烃贡献组分为基质镜质体^[9])。

综合上述分析,笔者认为,水进相的成煤环境不仅是煤系成烃最有利的沉积相带,也是煤系源岩倾油性的重要原因之一。

3 结论

(1) 干酪根中油、气潜力碳组成的不同是导致源岩倾油、倾气性的本质因素。以高等植物为主要母源输入的煤系源岩(Ⅲ型干酪根),其干酪根中虽然芳碳>>脂碳(芳碳60%~80%;脂碳20%~40%),但脂族碳中的油潜力碳>气潜力碳,故以生油为主。同时也表明

① 程克明、焉耆盆地博湖坳陷侏罗纪煤系成烃研究·内部资料,2001

干酪根中的脂碳是生烃的主要贡献碳。

(2) 焉耆盆地中、下侏罗统部分煤系源岩干酪根的脂碳中油潜力碳 $>$ 气潜力碳,其主控因素是形成煤系源岩水进相的沉积环境。水进相的成煤环境有利于高等植物中类脂物质的富集和保存,有利于凝胶化作用的彻底进行和煤中基质镜质体的发育,水进体系域的泥炭沼泽环境有利于高等植物的改造和菌、藻的发育,综合作用的结果导致水进相的成煤环境是煤成烃的最有利沉积环境,从而也导致虽然其生烃母质为腐植型,由于其生烃的脂碳中,油潜力碳 $>$ 气潜力碳,故其在液态窗阶段仍以生油为主。

参考文献(References)

- Saxby J D, Shiboka M. Coal and coal macerals as source rocks for oil and gas. *Applied Geochemistry*, 1986, 1(1): 25~36
- Thomas B M. Land-plant source rocks for oil and their significance in Australian basins. *APEA*, 1982, 22(1): 164~178
- 王昌桂,陈发景,程克明,等. 中国油气新区勘探,第四卷,中国西北地区侏罗系油气分布. 北京:石油工业出版社,2001. 129~157
- 钟宁宁. 煤系气/油比分配控制因素及其与大中型气田的关系[博士论文]. 北京:中国矿业大学,2001
- 黄第藩,华阿新,秦匡宗,等. 煤成油地球化学新进展[M]. 北京:石油工业出版社,1992. 38~50
- Axelsson D E. Solid state nuclear magnetic resonance of fossil fuels. Multiscience, Canada Press, 1985
- 叶朝辉,李新安. 煤的固体高分辨 ^{13}C NMR谱. *科学通报*, 1985, 30: 1545~1547
- Petersen H I, Andsbjerg J, Bojesen-Koefoed J A. *et al* Coal-Generated oil: Source rock Evaluation and Petroleum Geochemistry of the LULITA oil field, DANISH north sea. *Journal of Petroleum Geology*, 2000, 23(1): 55~90
- 程克明,赵长毅,苏爱国,等. 吐哈盆地煤成油的地质地球化学条件勘探家,1997,2(2):5~10

Study on Oil-prone and Gas-prone Property of Coal-measure Source Rocks

CHENG Ke-ming¹ XIONG Ying¹ LIU Xin-yue²

¹(Research Institute of Petroleum Exploration & Development of China, CNPC, Beijing 100083)

²(Henan Petroleum Company of Sinopec, Nanyang Henan 473000)

Abstract Relative content of oil-prone carbon (C_o) and gas-prone carbon (C_g) in kerogen are detected using solid-state ^{13}C nuclear magnetic resonance spectra analysis. C_o and C_g can be used to directly distinguish whether source rocks tend to generate oil or gas during "liquid hydrocarbon window". Although the kerogen of coal-measure source rock is characteristic of predominant humic type, C_o is more than C_g among aliphatic carbon of the kerogen, so the source rocks still tend to generate oil. According to relative content of C_o and C_g from solid state ^{13}C nuclear magnetic resonance spectra analysis, the paper answers why Middle-Lower Jurassic coal-measure source rock of Xinjiang Yanqi basin tend to generate oil based on the mechanisms of hydrocarbon generation.

Key words solid-state, ^{13}C , nuclear magnetic resonance spectra, oil-prone carbon, gas-prone carbon, Yanqi basin