

文章编号: 1001-1986(2012)03-0032-04

等变质煤系烃源岩的生气特征

冯松宝, 李贤庆, 顿亚鹏, 马小敏, 黄孝波, 王 萌

(中国矿业大学煤炭资源与安全开采国家重点实验室, 地球科学与测绘工程学院, 北京 100083)

摘要: 为了更加客观地了解煤系烃源岩的生气性能, 采用半开放体系对塔里木盆地库车坳陷侏罗纪煤、碳质泥岩和煤系泥岩 3 种等变质煤系烃源岩样品进行了生气热模拟实验。实验结果表明: 侏罗纪煤、碳质泥岩和煤系泥岩均具有良好的生气性, 但其生气性存在一定的差异, 煤和碳质泥岩的生气性要好于煤系泥岩; 随着热演化程度的增加, 这 3 种煤系烃源岩生气总产率(C_{1-5})也相应增加, 在高演化阶段时主要产甲烷; 煤系烃源岩热解气组分的碳同位素值和热解温度有关, 随着热解温度升高, 甲烷碳同位素值先降低后增大, 乙烷碳同位素值一直增大, 且在同一温度点有 $\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2$ 的特征。

关键词: 煤系烃源岩; 半开放体系; 生气特征; 库车坳陷

中图分类号: P618.13 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1001-1986.2012.03.008

Characteristics of hydrocarbon generating source rocks in isometamorphic coal measure

FENG Songbao, LI Xianqing, DUN Yapeng, MA Xiaomin, HUANG Xiaobo, WANG Meng

(State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining, College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to study the characteristics of hydrocarbon generating source rocks in different coal measure more objectively, the semi-open system is adopted to carry out the pyrolysis experiment on coal, carbonaceous mudstone and mudstone samples collected from isometamorphic Jurassic coal measure source rocks in Kuqa depression, Tarim basin. The results showed that the gas generating capacity of the isometamorphic coal measure source rocks was good, but there were differences among them. The gas generating capacity of coal and carbonaceous mudstone was better than that of coal measure mudstone. With the increasing of thermal evolution degree, the overall yield (C_{1-5}) of the coal-measure source rocks increased correspondingly. In the high thermal evolution stage, methane was the main product. The value of carbon isotope pyrolytic gas component of coal measure source rocks was related to pyrolysis temperature. When the pyrolysis temperature increased, methane carbon isotope value reduced first and then increased, while ethane carbon isotope value kept rising. At the same temperature, the $\delta^{13}C_1$ value of pyrolytic gas was higher than the $\delta^{13}C_2$ value.

Key words: coal measure source rocks; semi-open system; characteristics of hydrocarbon generation; Kuqa depression

高温热解生烃和催化裂解生烃是目前提出的两种主要的有机质生烃机理。由于催化裂解机制面临着很多无法解释的问题, 如煤型干酪根的生气机理问题^[1], 所以, 高温热解生烃理论被大多数学者所接受。利用高温热解模拟实验了解有机质生烃规律的手段是比较符合自然状态下有机质, 特别是煤系有机质的生烃情况。研究表明, 在不同沉积环境下形

成的一些煤阶相同、显微组分相异的腐殖煤, 显示出不同的生烃性能, 即较强还原型煤或异常腐殖煤比同煤阶的弱还原型煤明显具有高生烃潜力^[2-5]。

地质条件下的烃源岩生气是一个非常复杂和漫长的地质过程, 在实验室内不可能重现地质条件下的这种低温、慢速的生烃过程。以“时-温互补效应”为理论基础的烃源岩热模拟实验^[6-7], 是通过快速升

收稿日期: 2011-06-20

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项(2010YM01); 煤炭资源与安全开采国家重点实验室自主科研课题(SKLCRSM10B04); 国家油气科技重大专项课题(2008ZX05007-03, 2011ZX05007-02); 高等学校博士学科点专项科研基金项目(20110023110017)

作者简介: 冯松宝(1982—), 男, 安徽宣城人, 博士研究生, 从事煤炭及油气资源研究。

温方式来模拟再现烃源岩生气过程的有效方法^[8-9]。由于地质条件下烃源岩的生气过程并非是在一个完全封闭或完全开放的体系中进行的,而是在一个边生边排的半开放体系中进行的,半开放体系能够更好地反映烃源岩的生烃过程。因此,本研究利用半开放体系对塔里木盆地库车坳陷侏罗系煤、碳质泥岩和煤系泥岩 3 种等变质的煤系烃源岩样品进行了生气热模拟实验,旨在更客观地评价不同类型煤系烃源岩在地质条件下的生气性能。

1 样品与实验方法

1.1 样品

研究样品采自塔里木盆地库车坳陷依南 2 井的侏罗系煤系烃源岩,埋深为 4 314.8~4 400.4 m,其

基本地球化学特征如表 1 所示。侏罗系煤、碳质泥岩和煤系泥岩均为腐殖型煤系烃源岩,其有机碳含量 TOC 值分别为 76.53%、9.40%、3.53%,有机质类型为典型的 III 型,其镜质组反射率 R_o 值为 0.87%~0.89%,处于同一变质程度。

1.2 实验方法

本研究采用半开放体系生气热模拟实验装置(图 1)。把实验样品装入加热仓,在其上面装上 Al_2O_3 和石英砂(目的是防止在加热过程中生成的液态烃或沥青质堵塞排孔);样品产生的气体通过塑料导气管排出,导气管与 U 型玻璃管相连,气体排到 U 型玻璃管并通过排水集气法收集;样品在加热仓内用电阻丝加热,升温程序通过温控器自动控制。

表 1 库车坳陷煤系烃源岩样品的基本地球化学分析结果

Table 1 Basic geochemical analysis results of coal measure source rock samples in Kuqa depression

样品号	埋深/m	层位	岩性	镜质体反射率 $R_o/\%$	TOC/%	$T_{max}/^{\circ}C$	吸附烃 $S_1/(mg \cdot g^{-1})$	干酪根热解烃 $S_2/(mg \cdot g^{-1})$	氢指数 $HI/(mg \cdot g^{-1})$
yn2-3	4 314.8	J ₂ k	碳质泥岩	0.87	9.40	445	0.66	16.71	177.77
yn2-4	4 316.8	J ₂ k	腐殖煤	0.88	76.53	448	6.34	112.80	147.39
yn2-6	4 400.4	J ₂ y	煤系泥岩	0.89	3.53	442	0.38	3.74	105.65

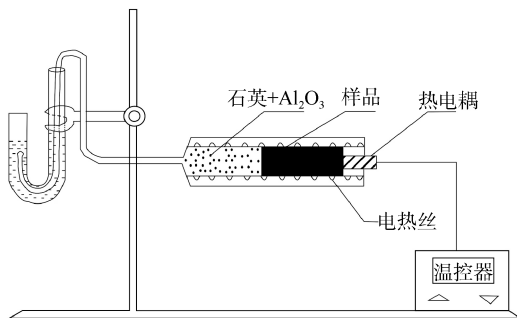


图 1 半开放体系下热模拟实验装置示意图

Fig. 1 The experimental device for thermal simulation under semi-open system

热模拟气体成分采用 Agilent 公司生产的 6890N 型气相色谱仪分析, Poraplot Q 型色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm), 用氦气作为载气。升温程序为: 设定初始温度 70 °C, 恒温 5 min, 然后以 15 °C/h 的速率升至 180 °C, 恒温 15 min。用外标法定量, 分析误差 $\leq \pm 0.5\%$ 。

热模拟气体组分碳同位素分析是在 Isochrom II 型 GC-IRMS 同位素质谱仪上完成, 分析误差 $\leq \pm 0.3\%$ (PDB)。采用 Poraplot Q 型色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm), 用氦气作为载气。升温程序: 初始温度 50 °C, 恒温 3 min, 再以 4 °C/min 的速率升至 150 °C, 恒温 8 min。

2 实验结果与讨论

2.1 煤系烃源岩热解气体组分特征

图 2 展示了库车坳陷侏罗系煤、碳质泥岩和煤系泥岩在不同温度下 CH_4 、 C_{2-5} 以及 C_{1-5} 的瞬时产率和累计产率的变化。通过分析得出如下认识:

a. 等变质程度的 3 种煤系烃源岩样品的甲烷产率均与热解温度有关。总的规律是随着热解温度的升高, 甲烷产率在不断增加。3 种类型的煤系烃源岩均具有较高的产气率, 产气性能良好, 但 3 种源岩的产率也有明显差异。热解温度升高至 650 °C 时, 侏罗系煤、碳质泥岩和煤系泥岩的甲烷产率分别为 53.051 mL/g、40.523 mL/g 和 32.787 mL/g, 煤和碳质泥岩的甲烷产率大于煤系泥岩, 反映出煤和碳质泥岩的生气性要好于等变质的煤系泥岩。这种差异可能主要与该区煤系烃源岩生烃母质有关^[10], 因为等变质的相同类型的煤型烃源岩, 由于显微组分组成的差异, 可以导致其生烃性能的明显不同^[3-5]。本次研究中, 3 种煤系烃源岩样品的生气母质虽然都是 III 型有机质, 但是煤和碳质泥岩样品中, 镜质组以基质镜质体为主, 富含壳质组, 而煤系泥岩样品中壳质组较少, 含有相对较多的惰性组分。

b. 从开始生气到 630 °C 左右, 煤和碳质泥岩

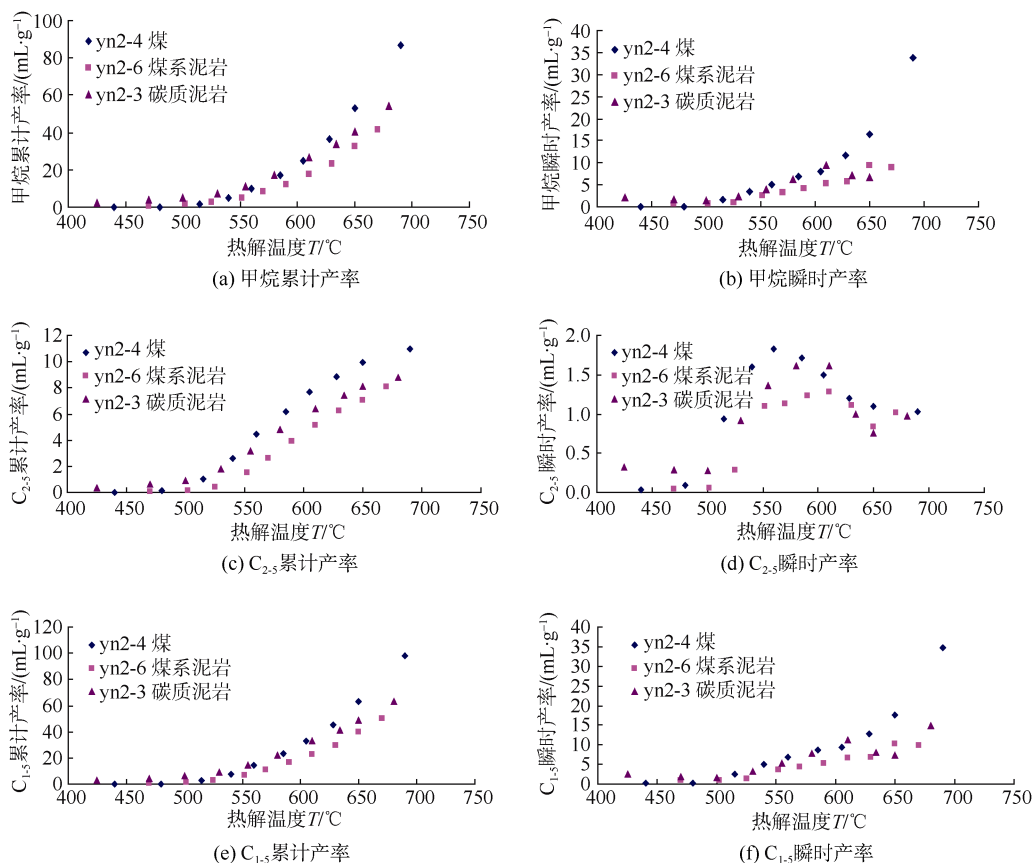


图 2 库车坳陷等变质煤系烃源岩热解生成 CH₄、C₂₋₅ 和 C₁₋₅ 的瞬时及累计产率

Fig. 2 Instantaneous yield and cumulative yield of CH₄, C₂₋₅ and C₁₋₅ from different isometamorphic coal measure source rock samples in Kuqa depression

的甲烷累计生气量和瞬时生气相差很小, 在 630 °C 以后, 煤的瞬时生气量开始超过碳质泥岩, 这可能与煤吸附作用有关, 温度升高, 煤的吸附作用减弱, 产生的气体大量排出。值得注意的是, 在加热过程中, 不同类型烃源岩大量生气的起始温度不同: 最先开始大量生气的是碳质泥岩, 温度在 425 °C; 煤开始大量生气的温度在 440 °C; 煤系泥岩大量生气的温度是 470 °C。

c. 等变质程度的煤系烃源岩都能产生一定量的 C₂—C₅ 气态烃。不同源岩大量产生 C₂—C₅ 气态烃的温度点不一样, 碳质泥岩在 425 °C 时就开始大量产生 C₂—C₅ 气态烃, 煤和煤系泥岩在 470 °C 时才开始大量产生 C₂—C₅ 气态烃。不同源岩的 C₂—C₅ 瞬时产率达到最大值时的温度也不一样, 侏罗纪煤在 560 °C 时, C₂—C₅ 气态烃产率达到最大值, 而煤系泥岩和碳质泥岩的 C₂—C₅ 气态烃产率均在 610 °C 时达到最大值。另外, 3 种源岩都有一个共同现象: C₂—C₅ 气态烃的瞬时产率在开始产气时逐渐变大, 后来逐渐变小。造成这种现象的原因可能是, 开始阶段形成的 C₂—C₅ 气态烃部分产生于干酪根中少量长链结构的化合物, 随着温度的升高, 长链化合

物减少, C₂—C₅ 气态烃的生成量也随着减少。

d. 等变质煤系源岩热解气的 C₁₋₅ 累积产率随温度升高, 产率增加。煤和碳质泥岩的热解 C₁₋₅ 累积产率在整个热模拟过程中始终大于煤系泥岩。煤和碳质泥岩的热解 C₁₋₅ 累积产率在 610 °C 之前产率差别很小, 610 °C 之后, 煤的热解产率大于碳质泥岩。煤系泥岩和碳质泥岩热解 C₁₋₅ 瞬时产率在达到一定值后递减, 之后又增加, 煤的热解 C₁₋₅ 瞬时产率一直是增加的趋势。

e. 从图 3 中可以看出, 煤、碳质泥岩和煤系泥岩的热解气体干燥系数都在 90% 左右, 比现今气藏中天然气的干燥系数小^[11]。其原因主要有 3 方面: 第一, 本次试验重烃气没有裂解成甲烷; 第二, 天然气生成后没有发生运移; 第三, 未发生不同源不同期气体混合的现象。图中还可以看出, 干燥系数有先变小后变大的趋势, 煤的干燥系数变化最明显。

2.2 煤系烃源岩热解气体组分碳同位素特征

图 4 分别为侏罗系煤、煤系泥岩和碳质泥岩在各温度点热解气中甲烷和乙烷的碳同位素测定结果。由图可得出如下认识:

a. 等变质程度的煤系源岩热解生成气体的碳

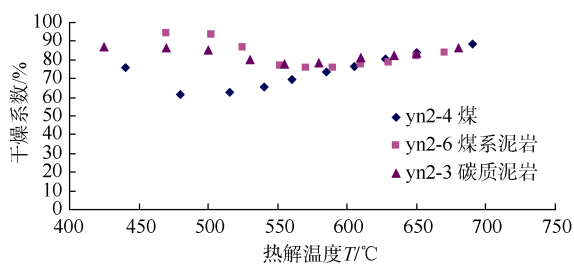
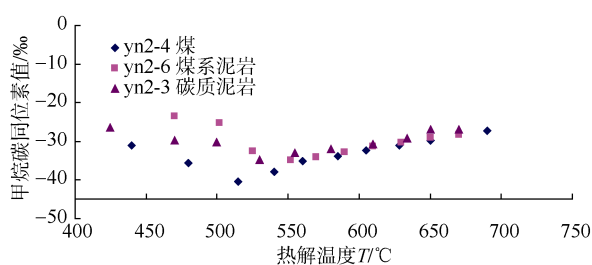
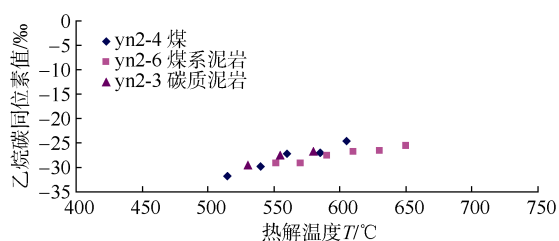


图3 等变质煤系源岩干燥系数变化趋势

Fig. 3 The variation tendency of dry coefficient from isometamorphic coal measure source rocks



(a) 等变质煤系烃源岩热解气甲烷碳同位素变化



(b) 等变质煤系烃源岩热解气乙烷碳同位素变化

图4 库车坳陷等变质煤系烃源岩热解生成 CH_4 和 C_2H_6 的碳同位素变化情况Fig. 4 Carbon isotope changes of CH_4 and C_2H_6 from isometamorphic coal measure source rock samples in Kuqa depression

同位素值均与热解温度有关。随着热解温度的升高,甲烷碳同位素值先逐渐降低,后来随着热解温度的升高,甲烷碳同位素值逐渐变大。究其原因主要是和源岩成熟度有关:在热解演化形成天然气过程中,因 $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$ 的键能比 $^{13}\text{C}-^{12}\text{C}$ 键能小而先断裂,这样残余干酪根中就富集 ^{13}C ,所产生的甲烷中就富集 ^{12}C ,从而使早期产生的天然气碳同位素值偏低。随着热演化程度的增加和 $^{13}\text{C}-^{12}\text{C}$ 断裂的增多,导致甲烷碳同位素值逐渐变大。

b. 等变质程度的煤系源岩热解所生成的气体在同一温度点,均显示出 $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2$ 的特征,而且 $\delta^{13}\text{C}_2$ 值随着热解温度的升高一直保持增大的趋势。高碳数分子富集 ^{13}C ,低碳数分子富集 ^{12}C ,所以有甲烷碳同位素值小于乙烷碳同位素值的情况。

c. 等变质程度的煤系源岩热解生成气体碳同位素变化的转折点略有不同,侏罗纪煤、煤系泥岩和碳质泥岩的转折点温度分别为515℃、552℃和530℃。等变质煤系源岩在转折点温度之后,热解

气的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 与热解温度之间有很好的相关性。转折温度之前,3个源岩样品的甲烷碳同位素值差别较大;转折温度之后,3个样品的甲烷碳同位素值差别很小。

3 结论

a. 库车坳陷侏罗纪煤、碳质泥岩和煤系泥岩均具有良好的生气性,随着热解温度(热演化程度)的升高,它们的总产气率不断增加,且在高演化阶段时主要产甲烷。相同热演化程度下,侏罗纪煤的生气性最好,其次是侏罗纪碳质泥岩,再次是侏罗纪煤系泥岩。

b. 库车坳陷侏罗纪煤、碳质泥岩和煤系泥岩热解生成气体组分的碳同位素值与热解温度有关:随着热解温度(热演化程度)升高,甲烷碳同位素值先降低后增大,乙烷碳同位素值一直增大,且在同一温度点有 $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2$ 的特征。

致谢 本研究工作得到中国科学院广州地球化学研究所肖贤明研究员、刘德汉研究员、申家贵高级工程师,中国石油勘探开发研究院米敬奎教授,中国石油塔里木油田分公司肖中尧高级工程师等的大力支持和帮助,在此表示衷心的感谢!

参考文献

- [1] 傅家谟,秦匡宗. 干酪根地球化学[M]. 广州:广东科技出版社,1995.
- [2] 赵师庆,王飞宇,刘德汉,等. 不同煤相中煤和镜质组特征的初步研究[J]. 中国科学院地球化学研究所有机地化开放实验室研究年报. 北京:科学出版社,1987:23-44.
- [3] 赵师庆. 实用煤岩学[J]. 北京:地质出版社,1991.
- [4] 赵师庆,李贤庆. 等变质煤及镜质组有机地球化学研究—Rock-Eval热解分析[J]. 石油实验地质,1994,16(3):199-208.
- [5] 李贤庆,马安来,吴观茂,等. 两种不同还原型腐殖煤的成烃潜力[J]. 中国煤炭地质,1998,10(2):9-13.
- [6] LOPATIAN N V. Temperature and geologic time as factors in coalification [J]. IZV Akad Nauk SSSR Ser Geol Izvestiya, 1971 (3): 95-106.
- [7] WAPLES D W. Time and temperature in petroleum exploration [J]. A A P G Bulletin, 1980, 64: 916-926.
- [8] 米敬奎,戴金星,张水昌,等. 煤在2种不同体系的生气能力研究[J]. 天然气地球科学,2007,18(2):245-248.
- [9] 王治朝,米敬奎,李贤庆,等. 生烃模拟实验方法现状与存在问题[J]. 天然气地球科学,2009,20(4):592-597.
- [10] 李贤庆,肖贤明,米敬奎,等. 塔里木盆地库车坳陷中生界烃源岩生烃动力学参数研究[J]. 煤田地质与勘探,2005,33(4):35-39.
- [11] 李贤庆,肖中尧,胡国艺,等. 库车坳陷天然气地球化学特征和成因[J]. 新疆石油地质,2005,26(5):489-492.