

实验技术方法

# 牌号煤的演化特征与油气形成的关系

阳 垂 洲

(地质矿产部华北石油地质局)

牌号煤的顺序反映了煤的演化系列。地质体中有机质的演化受其温度和时间的制约，即相同类型的有机质在相同的温度和时间的作用下，其演化程度大体相同，生成的指纹化合物的相对含量和红外光谱特征、特定波数的折算光密度值也基本相同。这就是应用红外光谱研究有机质演化程度的主要依据。本文主要讨论牌号煤的抽提物（氯仿沥青A）及族组份红外特征与演化程度的关系，据此对石油形成的有利时机也进行了探讨。

## 一、氯仿沥青及族组份特征

把牌号煤样<sup>1)</sup>（褐煤1、褐煤2、长烟煤、气煤、肥煤、瘦贫煤和无烟煤）在索氏抽提器上用氯仿进行热抽提，抽提后，对抽提物作层析分离，恒重计量。

由表1、图1可以看出，单位有机碳生成的沥青、总烃、饱和烃，以肥煤阶段为最高、无烟煤阶段为最低。各组份总的趋势，褐煤至肥煤为逐步增加，肥煤至无烟煤为依次下降。这就揭示了肥煤阶段可能是形成石油的有利时机，肥煤阶段以后的焦煤、瘦贫煤阶段可能是形成煤层气的有利阶段。

1)煤样由江苏煤田学习班提供和标定牌号。

根据干酪根热降解成油理论，肥煤阶段以前，不溶有机质——干酪根在古地温的作用下，以热降解反应为主，其反应速度与干酪根的浓度有关。按质量作用定律：

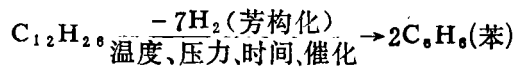
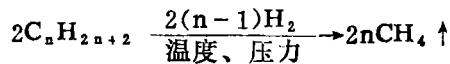
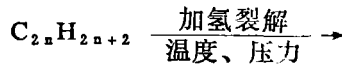
$$-\frac{dC_A}{dt} = KC_A$$

式中：C<sub>A</sub>为可降解干酪根的浓度

t 为反应经历的时间

K 为反应速度常数

这个反应，意味着煤牌号的演变随受热温度、受热时间的增加即热降解的加剧和转化的增强。据有关文献报导，肥煤的受热温度为120—170°C时，介于“生油带”和“凝析油带”之间；肥煤阶段以后，干酪根的热降解反应则降为次要地位，烃类两极化反应起了主导作用，已成的烃类一方面加氢裂解甲烷化，另一方面缩合聚合碳焦炭化。



两极化反应的结果，导致已成的烃一

部分转化成甲烷，一部分转化为重烃，以致重新缩聚成不溶物——干酪根。如果地质上具备良好的盖层和圈闭条件，在焦煤、瘦贫煤地段或附近可能找到煤层气。

牌号煤族组份特征表 表1

煤牌号	地区	温度 (°C)	有机碳 (%)	沥青A (%)	非烃+沥青质	沥青A/C (%)	总烃/C (%)	饱和烃/C (%)
					C (%)			
褐煤1	舒兰	60	76	0.918	1.12	1.21	0.09	0.05
褐煤2	山东五图	85	82	2.474	2.73	3.02	0.29	0.14
长焰煤		115	84	3.174	3.11	3.78	0.67	0.18
气煤	大盖山	135	86	2.513	2.49	2.92	0.43	0.09
肥煤	韩桥	150	90	3.913	3.43	4.35	0.92	0.29
瘦贫煤	无锡励山	192	91	0.075	0.04	0.08	0.04	0.03
无烟煤	宁夏			0.014	0.017	0.02	0.003	0.003

备注 煤的碳含量和温度资料引自G·J·德迈逊的文章(1973)  
无烟煤的碳含量用92%，温度视为200°C以上。

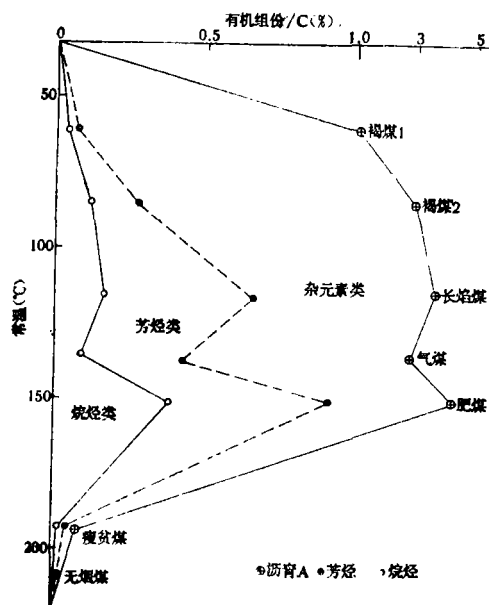


图1 主要牌号煤有机组份与受热温度关系图

## 二、芳烃红外光谱特征

煤样抽提物层析分离的苯馏份(芳烃)涂于溴化钾晶片上，在PE—720型红外分

光光度计上进行分析。

芳烃红外光谱图上出现众多的吸收峰，大致可归纳为三组(图2)：

1，具有烷烃、环烷烃性质的甲基(CH<sub>3</sub>)、次甲基(CH<sub>2</sub>)吸收峰

1380、1460cm<sup>-1</sup>和2850、2960cm<sup>-1</sup>分别为甲基、次甲基的弯曲振动吸收峰和伸缩振动吸收峰。煤芳烃、原油芳烃和分散沥青芳烃都具有1380、1460cm<sup>-1</sup>和2850、2960cm<sup>-1</sup>的中强吸收。这些吸收峰主要是由芳核侧链上的和非烃化合物中的甲基、次甲基所引起，其吸收的强弱难以反映有机质的性质，因此无明显的地质意义。

2，芳烃结构的吸收峰

730—900cm<sup>-1</sup>为芳烃或缩合芳烃次亚甲基(CH)的面外振动吸收峰；740—760cm<sup>-1</sup>为芳烃、缩合芳烃具有4—5个相邻初级氢原子的吸收峰，如萘、苯酚等就具有这类氢原子；810—800cm<sup>-1</sup>为芳烃或缩合芳烃具有2—3个相邻初级氢原子的

吸收峰, 如对二甲苯、间二甲苯等具有这类原子;  $860-880\text{cm}^{-1}$  是芳烃或缩合芳烃具有1—2个相邻初级氢原子的吸收峰, 如对称三甲苯、萘酚等, 萘酚也同时含有4个相邻的初级氢原子。

芳烃和缩合芳烃相邻初级氢原子的演变, 实质上反应了取代基的演化情况。在漫长的地质演变过程中, 由于温度和压力的影响, 取代基多的芳烃稳定性较差, 有着向取代基较少的芳烃演变的趋势。从演化程度较浅的褐煤到演化程度较深的瘦贫煤, 其 $860$ 、 $810$ 、 $740\text{cm}^{-1}$ 的折算光密度由小到大的变化反映了这种趋势。(表2)

$1600\text{cm}^{-1}$ 为芳核中 $-C=C-$ 基团的伸缩振动吸收峰。煤母质来源主要是高等植物, 富含芳烃和缩合芳烃结构,  $1600\text{cm}^{-1}$ 的吸收均比较明显。表2中的 $1600\text{cm}^{-1}$ 折算光密度值比较清楚地反映了煤的演化系列, 即煤化程度由浅至深 $1600\text{cm}^{-1}$ 的吸收规律有序地由低到高。实质上, 煤化过程就是有机质的芳构化程度增强的过程。

$3050\text{cm}^{-1}$ 系芳烃中次亚甲基(CH)的伸缩振动吸收峰。图2中, 除褐煤没有此峰吸收外, 其他煤样均有此峰, 而且随煤化程度的加深其折算光度密不断增加, 反映了煤系列的演化趋势。

3, 氧、氮、硫杂原子化合物的吸收特征  $1000-1300\text{cm}^{-1}$ 为各种杂原子化合物的吸收峰, 其中包括C—C、C—O基团的伸展振动吸收和C—N、S—O、C—H、O—H基团的变形振动参与偶合振动的吸收。这些振动吸收出现众多的叠加吸收峰, 难以准确辨别各基团的特征吸收, 也难以阐明它们的确切的地质意义。图2中, 褐煤几乎没有这些吸收峰, 长烟煤以后这类化合物的吸收开始产生, 同时随着煤化程度的加深而逐渐增强, 至瘦贫煤不但吸收明显而且波峰林立。

$1700-1740\text{cm}^{-1}$ 为醛(RCHO)、酮( $R_2CO$ )、酸(RCOOH)、酯(RCOOR)等类化合物中羰基的伸展振动吸收峰。其折算光密度随牌号煤的演变而降低, 能半定量的反映煤的演化程度。

$1930\text{cm}^{-1}$ 为酸酐[(RCO) $_2$ O]类化合物中羰基的伸展振动吸收峰。褐煤此峰不明显, 长烟煤开始出现此峰, 变化趋势随着煤牌号的演变而增强。

本文采用波数光密度比值( $1700\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 和 $1380\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ )讨论牌号煤的演变轨迹曲线(图3), 这条曲线与H/C、O/C原子比曲线和氢指数、氧指数曲线具有可比性, 而且各牌号煤在曲线上的位置与牌号次序相吻合。

牌号煤芳烃红外折算光密度比值表

表 2

煤牌号	740/1460	810/1460	860/1460	1600/1460	1700/1460	1930/1460	3050/1460	1700/1600	1380/1600
褐煤 1	0.27	0.33	0.23	0.13	0.27			2.00	4.00
褐煤 2	0.17	0.28	0.11	0.22	0.33			1.50	3.00
长焰煤	0.50	0.50	0.29	0.36	0.21	0.07	0.43	0.60	1.80
气煤	0.56	0.53	0.31	0.41	0.19	0.06	0.49	0.46	1.64
肥煤	0.68	0.64	0.41	0.45	0.14	0.09	0.73	0.27	1.55
瘦贫煤	1.00	0.93	0.43	0.61	0.14	0.18	0.93	0.23	1.06

• 两个肥煤样品三次测定的平均值。

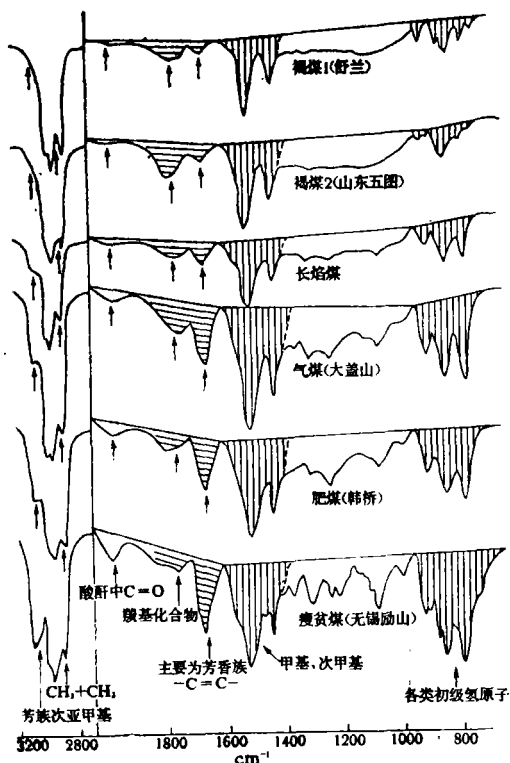


图2 主要牌号煤芳烃红外光谱图

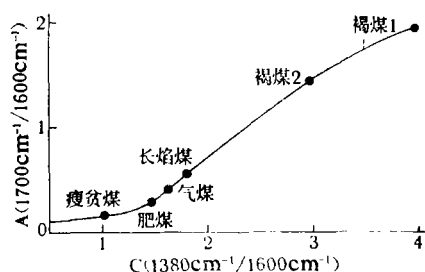


图3 牌号煤A—C演化曲线图

### 三、煤沥青质的红外光谱特征

煤沥青质的红外光谱主要有1380、1460、2860、2950 $\text{cm}^{-1}$ 的甲基、次甲基吸收峰, 1600 $\text{cm}^{-1}$ 的芳烃共轭双键体系的伸缩振动吸收峰, 1720 $\text{cm}^{-1}$ 的羰基峰, 1680 $\text{cm}^{-1}$ 的醌式结构的吸收峰(图4)。2860、2950 $\text{cm}^{-1}$ 的吸收随煤化程度的增强而明显地减弱, 1600 $\text{cm}^{-1}$ 则随煤化程度增强而增强, 其折算光密度大致反映了这种变化(表3)。褐煤的羰基峰比较突出, 长焰煤、气煤、肥煤没有这个峰, 到瘦贫煤阶段出现了高温产物——醌式结构的吸收峰, 与演化增强的观点相吻合。

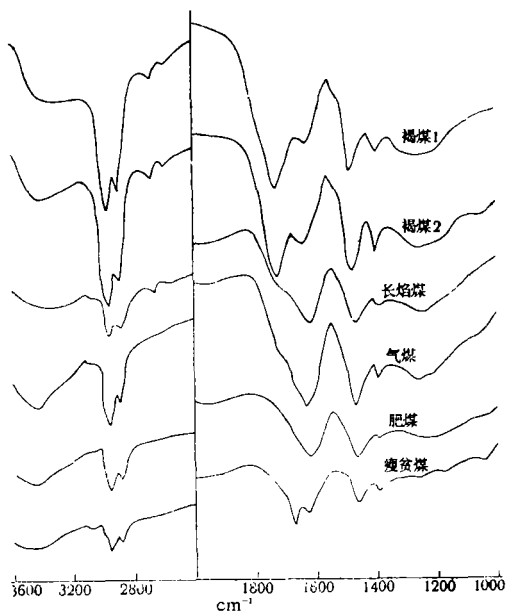


图4 主要牌号煤沥青质红外光谱图

煤沥青质红外光谱比值表

表3

煤牌号	褐煤1	褐煤2	长焰煤	气煤	肥煤	瘦贫煤
1600/1460	0.69	0.72	1.11	1.06	1.00	1.17

### 四、牌号煤的红外光谱

将牌号煤与溴化钾按3%的比例混合,

研磨至120目左右, 压片, 进行分析。其红外谱图呈现众多的吸收峰(图5)。1600 $\text{cm}^{-1}$ 为芳烃结构中共轭双链 $-\text{C}=\text{C}-$ 的

伸缩振动吸收特征,  $1460\text{cm}^{-1}$  主要为甲基、次甲基的变形振动吸收特征,  $1030-1040\text{cm}^{-1}$  为  $\text{RSO}_3\text{H}$  和缩合芳烃结构的伸缩振动吸收特征。 $1460/1600$  表示煤中烷烃结构与芳烃结构的相对含量, 以牌号煤受热温度 ( $t^\circ\text{C}$ ) 为纵座标、 $1460/1600$  为横座标作图 (图6), 揭示了肥煤阶段烷烃与芳烃相对比例最高, 与煤样抽提物氯仿沥青及族组份特征的变化规律相一致。 $1460/1030$  表示煤中烷烃与缩合芳烃的含量关系, 褐煤阶段由于经受的温度较低, 干酪根的热降解尚未明显, 比值较低 (0.27), 随着古地温的升高, 干酪根的热降解加剧, 煤化加深, 结构变化, 比值升高, 到肥煤阶段出现最高值 (0.58), 以后又降低, 至瘦贫煤为 0.17。(图7)

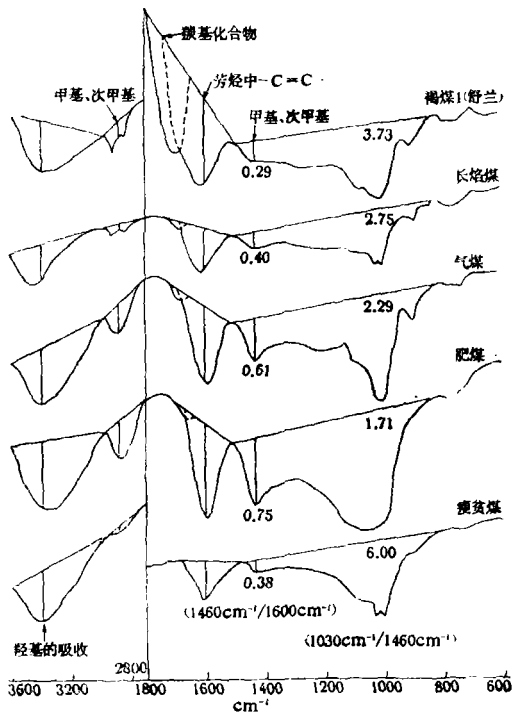


图5 牌号煤溴化钾压片红外光谱图

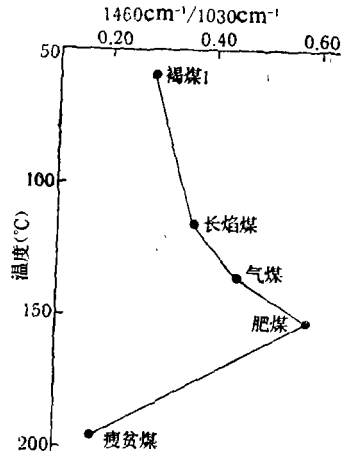


图6 1460/1600与温度关系图

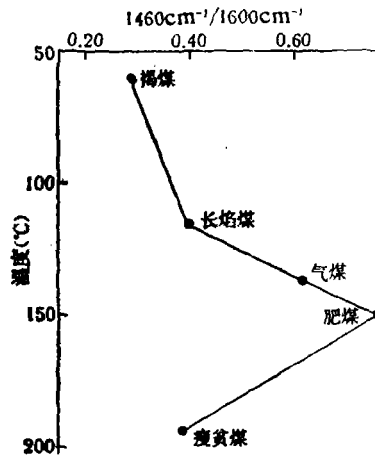


图7 1460/1030与温度关系图

### 五、结 语

煤化作用过程实际上就是煤系母岩在高温、高压的作用下其成分和结构发生变化的过程。在这过程中, 肥煤阶段以前以裂解为主, 肥煤阶段以后以缩聚为主。据煤样抽提物和红外分析资料, 肥煤阶段以前抽提物的烃类含量、烷烃结构与芳烃结构、缩合芳烃结构之比逐步升高, 至肥煤阶段为最高, 肥煤阶段以后又急剧下降。

(下转第307页)

3, 硫化氢的保存的温度下限, 相当于镜煤反射率 $R_o(\%) = 5.0$ 。俄克拉荷马州沃希特县巴登一井, 深9690米、气层温度高达 $252^{\circ}\text{C}$ , 天然气中仍有硫化氢存在〔3〕; 四川震旦系Zb镜煤反射率( $R_o\%$ )为3.5, 天然气中仍含硫化氢。显然与甲烷气保存指标一致, 因此在一定程度上可用硫化氢作为天然气是否存、亡的标志。

4, 天然气中的硫化氢是生产硫磺的原料, 目前世界上硫磺的生产大多采用含硫的天然气。天然气含硫化氢工业品位一般为5% (体积百分数), 约75克/立方米。四川中坝气田Tr<sup>3</sup>气层、卧龙河气田Tc<sup>5</sup>气层具有工业价值的含硫气田; 四川其他地区一些气田, 其天然气中的硫化氢虽未达到工业品位, 但硫化氢含量仍很高(表1), 不利于天然气的开发和利用, 特别是一些分散的含硫气井, 不宜单独建立脱硫工厂, 从而使这些气井难以投入工业性开采。因此, 在气田的开发中, 了解硫化氢的形成和分布特征很有必要, 对指导采气、供气, 将有一定意义。

(收稿日期 1983年1月17日)

### 参 考 文 献

- [1] Orr, W.L., 1975, Proc. 7th. Int Mtg. Org. Geochem.  
 [2] Douglas, W.W., 1980, Time and Temperature in Petroleum Formation, AAPG., Vol.64, No.6.  
 [3] 唐泽光, 蒸发湖坪碳酸盐岩的油气储集性, 石油与天然气地质, 第1卷, 第1期, 1980年。

(上接第312页)

这一规律性, 一方面表明肥煤阶段的有机质达到充分成熟阶段, 是石油形成的有利时机; 另一方面说明肥煤阶段以后, 由于温度、压力的增加, 已生成的石油进一步裂

解而甲烷化, 可能在焦煤、瘦贫煤阶段找到煤气。

(收稿日期 1981年6月24日)

### 参 考 文 献

- [1] F·M·斯温(美), 陆相有机地球化学, 钱吉盛、胡伯良译, 科学出版社。  
 [2] 付家谟、史继扬, 石油演化理论实践(1)——石油演化的机理与石油演化的阶段, 地球化学, 1975年第2期。  
 [3] 戴金星, 我国煤系地层含气性的初步研究, 石油学报, 第1卷第4期, 1980年。  
 [4] 阳垂洲等, 利用红外谱线特征鉴别污染油的初步探讨, 石油实验地质, 第3卷第3期, 1981年。  
 [5] 林等忠, 原油的红外谱线特征及其地质解释, 石油与天然气地质, 第1卷第3期, 1980年。