

# 煤岩及其显微组分热模拟成气特征

刘全有<sup>1</sup>, 刘文汇<sup>1</sup>, 秦胜飞<sup>2</sup>, 王万春<sup>1</sup>, 高 波<sup>1</sup>

(1. 中科院 兰州地质所 气体地球化学国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国石油 勘探开发科学研究院, 北京 100083)

**摘要:** 通过煤岩及其各显微组分等 6 个系列以 50℃为一温阶, 从 250~ 550℃进行热模拟实验, 对其气体产物进行了系统分析。结果表明: 随着温度的升高, 煤岩及其各显微组分产气率均呈增长趋势; 不同的模拟物质, 在同一温度下产气率各不相同; 同一模拟物质, 在不同温度下产气率亦不同; 其中镜质组和壳质组具有较强的产气潜力, 丝质组和半丝质组产气量甚低, 而全煤表现为各显微组分成烃的综合效应。气体产物中 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 主要在低温阶占比例较大。

**关键词:** 产气率; 显微组分; 热模拟实验; 煤岩

**中图分类号:** TE122. 1

**文献标识码:** A

模拟实验研究已成为有机地球化学研究的一个重要组成部分, 煤岩热模拟是含煤沉积盆地成烃演化和资源预测的主要手段和依据。有机质的热解实验广泛用来模拟不同条件下的烃类生成过程、评价不同类型有机质的产烃潜力和研究矿物基质对有机质演化成烃过程的影响等。到目前为止, 国内外温压成烃热模拟实验方面的工作积累甚丰, 主要以干酪根晚期成烃理论作为模拟实验的理论基础, 模拟沉积有机质受温度作用的演化趋势, 包括不同地质条件参数的模拟——加压、加水、加矿物及催化剂<sup>[1-7]</sup>。对煤岩成烃的模拟, 以往只侧重低煤化作用全煤的产气率、产烃率和产物的地球化学特征模拟研究, 而且模拟方式多种多样; 同时, 已通过 Rock-Eval 等手段来研究成烃的热力学特征。由于形成煤的地质条件的千差万别, 煤中组分相对含量变化很大, 全煤的成烃模拟仅有理论意义; 而且组成煤岩的各显微组分对其产气的影响以及它们各自的产气特征还没有过系统的研究和对比, 仅是对单个不同有机质的不同显微组分有过研究<sup>[8,9]</sup>, 对应用于具体沉积盆地煤成烃的演化特征尚有一定距离。

因此, 模拟组成煤岩的单独显微组分的成烃特征对煤型气的研究有着重要意义。

## 1 模拟装置及方法

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, 用重液分离法进行了显微组分分离, 分离出壳质组、丝质组、半丝质组和镜质组等显微组分。其中壳质组的分离纯度大于 86%, 丝质组纯度大于 92%, 半丝质组纯度大于 92%, 镜质组纯度大于 95%。它们的有机碳含量(TOC)分别为 74.51%、68.32%、70.38%和 66.12%。对此进行了原始的成烃模拟实验<sup>[10]</sup>, 原始样品的地球化学特征见表 1, 样品的收集和计量如图 1 所示。将样品分为 6 个系列: 全煤样以及各显微组分; 并将煤样磨制成大于 80 目的样品。根据不同温阶进样量各不相同, 低温时进样量较大, 全煤最大为 10g; 高温时较少, 显微组分在大于 500℃时进样量为 2g。

表 1 塔里木盆地模拟样品基础特征表

Table 1 Basic characteristics of the simulated samples in the Tarim Basin

井号	深度/m	层位	岩性	$R_o/\%$	$\delta^{13}C/\%$	TOC/%	$T_{max}/^\circ C$
华英参 1 井	3 075~ 3 077	J	煤	0.4	- 24.2	67.41	436

收稿日期: 2001- 01- 02; 修订日期: 2002- 03- 05.

基金项目: 国家自然科学基金项目(49973010)和中科院资源环境领域知识创新工程重点方向项目(KZCXZ- 111).

作者简介: 刘全有(1975-), 男, 山西朔州人, 博士生, 专业方向为石油天然气地球化学.

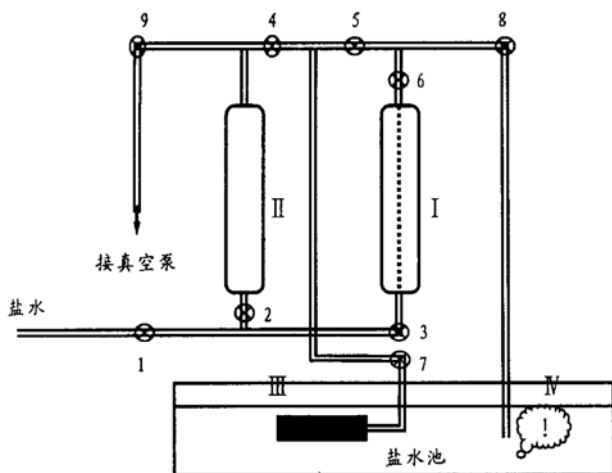


图1 模拟气体采集计量示意图

1—9. 阀门; iv. 标有刻度的容器; ㉑ 容器;

㉒ 反应釜; ㉓ 气样收集器

Fig. 1 Schematic diagram showing the collection and measurement of the simulated gases

## 2 产气特征

在热模拟实验中,无论是煤岩还是显微组分,它们有一个共同的特征,即随着温度的升高,其产气率在升高,但气体组分各不相同。热模拟实验中不同系列的产气率见表2,各系列模拟气体的化学组成见表3。

### 2.1 镜质组

在镜质组的演化过程中,250~300℃烃类气体较少,气体成分主要为CO<sub>2</sub>、CO和N<sub>2</sub><sup>[11]</sup>(图2),表现为脱羧基,脱氧基和含氮基团;300℃以后,CH<sub>4</sub>气体含量迅速上升;450℃以后,CH<sub>4</sub>含量超过CO<sub>2</sub>的丰度。这是因为在高温阶段时,容易进行热解反应,发生断链、侧链脱落、桥键断裂以及官能团分子间的重新组合等过程,从而生成小分子的CH<sub>4</sub>及其同系物。湿气含量在350℃时达到最大值,C<sub>1</sub>/(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)在0.75左右。气体由于一湿一较干的单峰变化,550℃时仍为湿气,反映了镜质组范围较宽的成烃、特别是形成重烃的特征(图3)。

### 2.2 丝质组和半丝质组

丝质组和半丝质组热解气的特征与镜质组略有相似,但其重烃含量较低,特别是C<sub>3</sub>烃类。N<sub>2</sub>主要出现在低温阶段,丝质组为250℃,半丝质组为300℃。与丝质组相比,半丝质组中的烃类丰度较高,但产气率要低于丝质组。由于高温阶CO和重烃变化较小,因此CO<sub>2</sub>与CH<sub>4</sub>分布的消长关系较为明显。在整个模拟过程中,虽然丝质组和半丝质组的有机碳含量(TOC)分别为68.32%和70.38%,高于镜质组(TOC为66.515%),但产气率要低于

镜质组。

### 2.3 壳质组

在整个演化过程中,壳质组产气率明显偏高,350℃以前略低于镜质组,400℃以后壳质组的产气率远高于其他显微组分(图4)。非烃类组分氮主要出现在低温阶段的300℃,表现出低温氨基酸等含氮化合物的早期分解和含羧酸化合物的脱羧基作用。CO<sub>2</sub>和CO在350℃后明显降低,重烃开始出现并快速增加。在400℃以后CH<sub>4</sub>丰度大于CO<sub>2</sub>。壳质组具有明显的C<sub>1</sub>/(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)双峰分布,C<sub>1</sub>/(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)最小值出现在300℃,接近0.5,而第二大峰分布于450~550℃。重烃丰度高且持续时间长,550℃时重烃丰度降低,但整体上仍为湿气。在低温时主要为裂隙和晶格间吸附烃以及结构边缘烃的排出,而高温下有机质内部结构烃发生断裂重排和强烈的脱甲。链及环的断裂反应,通常称之为二次裂解反应。

### 2.4 全煤

全煤的热解产物基本反映了在单一热力作用下腐殖型有机质的成气特征。在整个热解实验中,从低温到高温煤成气中的CO<sub>2</sub>均大于甲烷。这与前人模拟的结果,即到高温阶段时甲烷大于CO<sub>2</sub>有一些不一致。这可能与煤岩的组成不同有关。350℃和400℃温阶CO<sub>2</sub>所占比例最大;随着温度升高,烃类气体明显增加,烯烃在300℃达最大值,随后减小(图5),这说明脱羧、脱甲基等含氧基团的化学反应上升为主要作用,其他环化作用脱氢、芳构化及沥青化作用有所增强,断支链甲烷等作用都占有一定的地位。450℃到550℃时CO<sub>2</sub>比例最小,气体中烃类气体迅速增加;重烃中丙烷最高,烯烃降至最低,CO<sub>2</sub>含量由高到低,脱羧、脱水、沥青化作用断支链脱甲基、环化脱氢及芳构化脱氢等化学反应都很强烈,生成大量饱和烷烃,同时,由于沥青化作用进一步加强所生成的沥青物质中的低分子量烷烃直接脱出,大分子烷烃裂解为小分子烃类<sup>[12,13]</sup>。在400℃

表2 不同系列产气率

Table 2 Gas production rate of different series

温度/ ℃	全煤/ (mg/g)	镜质组/ (mg/g)	丝质组/ (mg/g)	半丝质组/ (mg/g)	壳质组/ (mg/g)
250	5.56	4.16	2.14	2.47	0.97
300	4.93	31.91	9.12	11.98	5.82
350	13.16	41.85	21.31	22.95	24.72
400	42.87	41.94	44.61	27.64	61.01
450	50.05	112.16	57.55	68.93	138.02
500	107.61	175.17	66.31	60.03	187.89
550	146.88	204.17	115.93	84.14	244.88

表 3 各系列热模拟气体化学组成  
Table 3 Chemical composition of the thermo-simulated gases in different series

系列	温阶/℃	气 体 化 学 组 成 / %											
		N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	iC <sub>4</sub>	nC <sub>4</sub>	iC <sub>5</sub>	nC <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> <sup>-</sup>
全煤	250	19.55	75.35	4.93	0.18								
	300	22.20	63.46	12.63	1.51	0.15							0.05
	350		85.28	8.36	5.77	0.56							0.04
	400		80.63	0.27	16.58	2.37	0.02	0.02	0.01	0.03	0.01	0.04	0.01
	450		51.56	2.67	42.67	3.08	0.02						
	500		60.32	0.38	37.00	2.25	0.05	0.00	0.00				
	550			52.00	1.28	44.98	1.74						
镜质组	250	6.94	83.47	9.12	0.48								
	300	28.23	57.27	8.37	5.81	0.15							0.17
	350	2.49	83.90	5.84	5.77	0.70	0.49		0.32	0.00	0.19	0.11	0.20
	400		46.93	7.98	37.70	7.07	0.18	0.02	0.03				0.09
	450	0.91	43.62	3.14	44.30	7.95	0.01	0.02	0.02				0.04
	500		41.77	4.01	44.32	7.63	1.41	0.23	0.38	0.04	0.13	0.06	0.01
	550		13.85	3.94	72.57	9.07	0.41	0.08	0.05				0.01
丝质组	250	33.79	48.93	16.76	0.52								
	300		88.73	10.51	0.58	0.09							0.09
	350		87.77	8.54	3.26	0.38							0.05
	400		76.65	6.05	15.29	2.01							
	450	0.38	70.22	0.85	25.01	3.47	0.01		0.04				0.02
	500	4.57	16.09	5.75	68.15	5.37	0.06						0.02
	550		58.27	3.15	37.30	1.28							
半丝质组	250		89.53	10.12	0.35								
	300	36.02	54.56	8.74	0.48	0.13							0.07
	350		86.73	6.69	6.47	0.04							0.07
	400		62.18	7.45	27.86	2.43	0.06		0.03				
	450		46.83	6.43	44.35	2.39							0.00
	500		45.54	7.60	44.56	2.31							
	550	1.27	18.08	8.20	69.29	3.09	0.07						
稳定组(2)	250		80.48	18.15	1.23								0.14
	300	36.58	52.26	9.30	0.96	0.43							0.47
	350	9.75	72.64	1.91	14.00	1.34							0.37
	400	0.62	30.07	6.90	46.13	14.69	0.58		0.17		0.14	0.22	0.49
	450		15.82	2.95	46.25	16.11	11.26	0.05	5.47	1.15	0.09	0.32	0.52
	500		7.23	4.66	50.19	23.44	9.25	0.42	3.04	0.79	0.08	0.48	0.37
	550		6.61	3.67	69.55	17.54	2.49	0.01	0.04				0.08
稳定组(1)	300	1.76	88.93	7.40	1.57	0.13							0.20
	400		49.68	10.36	30.60	7.46	0.61		0.32		0.42		0.56
	500		10.95	4.71	55.36	18.45	6.66	0.12	2.97	0.02	0.40	0.15	0.19

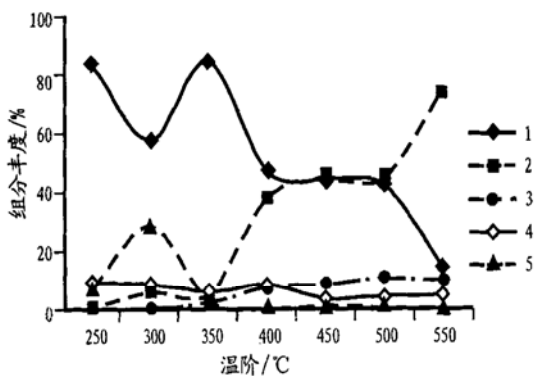


图 2 镜质组热解气体化学组成分布图  
1. CO<sub>2</sub>; 2. C<sub>1</sub>; 3. C<sub>2</sub><sup>+</sup>; 4. CO; 5. N<sub>2</sub>  
Fig. 2 Chemical composition distribution of gases during the pyrolysis of vitrinite

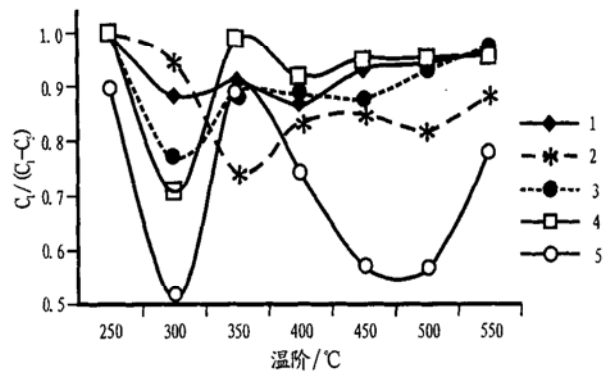


图 3 不同系列模拟气体 C<sub>1</sub>/(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) 值随演化程度变化图  
1. 全煤; 2. 镜质组; 3. 丝质组; 4. 半丝质组; 5. 稳定组(2)  
Fig. 3 Changing of C<sub>1</sub>/(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) value with evolutionary degree for simulated gases of different series

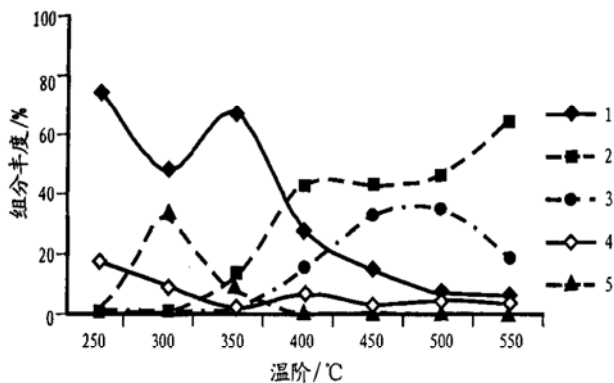


图4 壳质组热解上的气体化学组成分布图

1. CO<sub>2</sub>; 2. C<sub>1</sub>; 3. C<sub>2</sub><sup>+</sup>; 4. CO; 5. N<sub>2</sub>

Fig. 4 Chemical composition distribution of gases during the pyrolysis of exinite

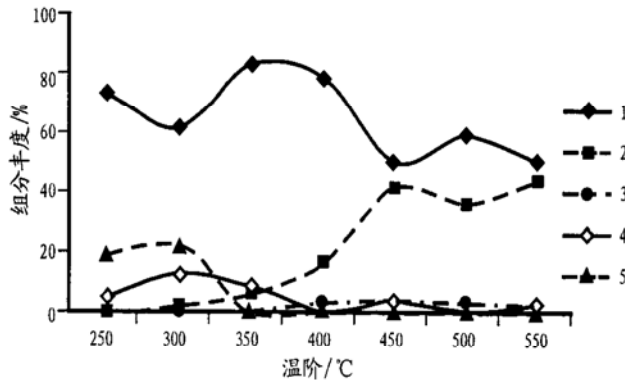


图5 全煤样热解气体化学组成分布图

1. CO<sub>2</sub>; 2. C<sub>1</sub>; 3. C<sub>2</sub><sup>+</sup>; 4. CO; 5. N<sub>2</sub>

Fig. 5 Chemical composition distribution of gases during the pyrolysis of bulk coal samples

以气体中主要以 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 为主,而且 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的丰度在高温阶具有消长关系。CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 主要在低温阶占比例较大<sup>[14-16]</sup>,反映了低温阶段氨基酸等含氮化合物的早期分解和含羧酸化合物的脱羧基作用。与饱和烃相比,烯烃丰度在温度 ≥450 °C 时,随模拟温度的增加而呈减少趋势,表明烯烃在生成的同时转化为烷烃<sup>[16]</sup>。Seewald 等(1998)和 Eli Tannenbaum 等(1985)<sup>[16,17]</sup> 的实验结果认为,在加水或无水条件下直接形成保存的烯烃较少,因为它是原油形成过程中的动态中介物。

总之,就煤系成气而言,壳质组和镜质组是烃类气体的主要贡献者,特别是对重烃气体,而丝质组和半丝质组只能成气且产率也很低,表现出各显微组分成烃的综合效应。因此,在评价煤岩成气过程中,必须以煤岩中的镜质组丰度为基础,壳质组对成气也有一定的潜力;但对煤系成油方面,必须以煤系中的壳质组为基础。煤系中的总有机碳并非评价其成烃的有效指标。非烃类组分氮主要出现在低温阶段,表现出低温氨基酸等含氮化合物的早期分解和含羧酸化合物的脱羧基作用。

参考文献:

[1] Vassayevich N B, et al. The role of clays in oil formation [J]. *Internet Geology Rev*, 1976, 118(2): 125- 134.  
 [2] Alomon W R, Johns W D. Petroleum forming reactions : the mechanism and rate of clay catalyzed fatty acid decarboxiolation [J]. *Advance of Organic Geochemistry*, 1975: 157- 170.  
 [3] Behar F, Vandenbroucke M, Tang Y, et al. Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficient for oil and gas generation [J]. *Org Geochemistry*, 1997, 126(5/6): 321- 339.  
 [4] Orem W H, Neazil S G, Lerch H E, et al. Experimental early-stage coalification of a peat sample and a peatified wood sample

from Indonesia [J]. *Org Geochemistry*, 1996, 124(2): 111- 125.

[5] 石卫,郭绍辉,秦匡宗. 烃源岩在水介质下热压模拟的研究 [A]. 第五届全国有机地球化学会议论文集[C]. 南京: 江苏科学出版社, 1994. 238.  
 [6] 姜峰,杜建国,王万春,等. 高温超高压模拟实验研究:(iv) 温压条件对有机质成熟作用的影响[J]. *沉积学报*, 1998, 16(3): 153- 155.  
 [7] 孟祥吉,李术元,郭绍辉. 水介质热压模拟法研究干酪根的催化生烃特征[A]. 第五届全国有机地球化学会议论文集[C]. 南京: 江苏科学出版社, 1994. 169.  
 [8] 张枝焕. 粘土矿物对干酪根热解生烃过程的影响[J]. *石油勘探与开发*, 1994, 21(5): 29- 37.  
 [9] Khorasani G K, Michelsen J K. Geological and laboratory evidence for early generation of large amount of liquid hydrocarbons from suberinite and subereous components [J]. *Org Geochemistry*, 1991, 17(6): 849- 863.  
 [10] 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[J]. *沉积学报*, 2001, 19(3): 465- 468.  
 [11] 杨天宇,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, 10(6): 30- 36.  
 [12] 李杰生. 褐煤煤化作用的加压加热模拟实验及其意义[J]. *石油实验地质*, 1988, 10(1): 72- 78.  
 [13] 李丽. 褐煤煤化作用的模拟实验[J]. *石油与天然气地质*, 1985, 6(2): 121- 126.  
 [14] 秦建中,贾蓉芬,郭爱明,等. 华北地区煤系烃源层油气生成、运移、评价[M]. 北京: 科学出版社, 2000. 38- 95.  
 [15] 傅家谟,刘德汉,盛国英. 煤成烃地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1992. 46- 47.  
 [16] Seewald J S, Benitez-Nelson B C, Whelan J K. Laboratory and theoretical constraints on the generation and composition of natural gas [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(9): 1599- 1617.  
 [17] Tannenbaum E, Kaplan I R. Low-mature hydrocarbons generated during hydrous and dry pyrolysis of kerogen [J]. *Nature*, 1985: 708- 709.

## GAS-GENERATING CHARACTERISTICS OF COAL ROCK AND ITS MARCERAL IN THERMAL SIMULATION

LIU Quan-you<sup>1</sup>, LIU Wen-hui<sup>1</sup>, QIN Sheng-fei<sup>2</sup>, WANG Wan-chun<sup>1</sup>, GAO Bo<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Gas Geochemistry, Lanzhou Institute of Geology,  
Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu 730000, China;

2. Research Institute of Petroleum Exploration and Development Sciences, CNPC, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The coal rock and its marceral six series of samples were conducted a thermal simulation experiment. The temperature was programmed from 250 to 550 °C with a temperature step of 50 °C. The gas products were analyzed systematically. The results show that the gas production rate is increasing with temperature for the coal rock and its marceral, is varied at the same temperature for different simulated material, and is different under various temperature for the same simulated material. It is also revealed that the vitrinite and exinite have stronger gas potential, the gas production of the fusinite and semifusinite is very low, and the bulk coal samples display the synthetic hydrocarbon-generating effects of each marceral. CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> make up larger percentage in the gas products mainly within low temperature bands.

**Key words:** gas production rate; marceral; thermal simulation experiment; coal rock

---

(continued from page 140)

**Abstract:** Based on the analysis of burial history, tectonic evolutionary history and stress-field evolutionary history, the contamination factors of mudstone and the normal stress of sections for different strike segments and different periods in the Xiakou faulted zone were calculated. Combined with the mechanical properties of faults and the relationship between fault moving periods and hydrocarbon migration periods, the fault sealing history of the Xiakou faulted zone was studied, and the pool-forming mechanism of the Xiakou faulted zone was remolded.

**Key words:** fault sealing history; pool-forming mechanism; the Xiakou faulted zone; the Huimin Depression

---

(continued from page 146)

the distribution rules of hydrocarbon were analyzed systematically. This has an important significance for reference in the petroleum exploration of this area. It was pointed out that the distribution of hydrocarbon in the northern margin of the Qaidam Basin mainly follows four rules. The distribution of effective source rocks is the precondition to the discovery of hydrocarbon, the thermal evolutionary degree of source rocks determines the resource types of oil and gas fields, the paleotraps formed by the Early Himalayan movement at the end of the Eocene match well with hydrocarbon-generating history, and the shallow strike faults formed since the third episode of the Himalayan movement have greater katogene to primary oil pools.

**Key words:** hydrocarbon source rock; tectonic movement; distribution rule of hydrocarbon; the northern margin of the Qaidam Basin