

# 煤中有机质二次生烃迟滞性及其反应动力学机制

秦勇 张有生 朱炎铭 范炳恒 姜波 李田忠

(中国矿业大学资源与环境学院, 徐州 221008)

**摘要:** 采用自然成熟度系列与其预热残渣系列样品相结合方式, 通过热解模拟方法, 对煤中有机质二次生烃迟滞性显现特征和化学反应动力学机制进行了探讨. 结果表明: 二次生烃起始成熟度增高, 二次生烃峰位成熟度呈规律性后移, 二次生烃作用“死线”位于  $R_o = 4.0\%$  左右; 二次生烃峰位成熟度与起始成熟度之差随起始成熟度的增高呈抛物线式演化, 二次生烃的绝对迟滞性和相对迟滞性均呈阶段性演化, 由此可对二次生烃迟滞深度进行预测; 二次生烃半峰宽随起始成熟度呈阶段性演化, 暗示二次生烃起始成熟度位于生油高峰附近的烃源岩, 其生烃量可能相对较大. 同时, 原始样品平均活化能的演化经历了4个阶段, 它们与热解生烃量及二次生烃迟滞性的阶段性演化特征高度吻合, 揭示出二次生烃作用严格受控于反应动力学的地球化学机制.

**关键词:** 煤; 有机质; 二次生烃; 迟滞性; 反应动力学.

中图分类号: P618.11 文献标识码: A

文章编号: 1000-2383(2000)03-0278-05

**作者简介:** 秦勇, 男, 教授, 博士生导师, 1957年生, 1992年毕业于中国矿业大学, 获工学博士学位, 主要从事化石能源地质研究.

我国地质历史复杂, 古生界煤及烃源岩在多期构造作用控制的背景之下往往经历了多期热演化阶段, 二次生烃作用普遍发生. 查明沉积有机质二次生烃的显现特征, 探讨其作用机理, 乃是评价古生界烃源岩成烃潜力、预测有利油气(包括煤层气)区带的重要基础. 作者前期及前人的研究成果初步表明, 生烃演化的迟滞性是二次生烃的一个重要显现特征, 也是评价古生界烃源岩成烃潜力的关键<sup>[1~7]</sup>. 为此, 本文通过系列煤样的热解模拟实验, 对煤中有机质二次生烃迟滞性显现特征进行了较为全面的研究, 并进一步对其反应动力学的地球化学机制进行了探讨.

## 1 模拟样品及实验条件

自然成熟度系列样品采自煤矿井下新工作面(表1). 为了尽可能降低某些非演化性地质因素对模拟结果可能造成的影响, 在样品选择中考虑了如

下两条原则: (1) 手选较为纯净的亮煤条带, 以降低煤岩类型或显微组分非均质性的干扰. 所选亮煤样品的镜质组含量均在90%以上, 灰分产率小于5%. (2) 主要选用华北晚古生代巨型聚煤盆地中带(N<sub>E</sub>35°30′~38°30′之间)下二叠统山西组煤样, 以降低煤层沉积背景和形成环境的影响. 在华北中带地区, 山西组古地理景观主要为滨海平原, 煤层主要聚集于森林沼泽环境.

将每件原始样品经研磨后缩分为21份. (1) 3份样品分别参照相应石油行业标准测定  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $T_{max}$  和有机碳, 并计算有关热解参数. 1份样品按国家标准(GB212-91)进行工业分析, 测取  $M_{ad}$  和  $A_d$ ; 1份样品留备有机元素(C, H, O)分析. (2) 1份样品一分为二, 一部分留备进行原始样品的有机岩石学测试, 另一部分进行室温~600℃升温区间的热解气相色谱分析. 7份样品在热解炉中分别程序升温至350℃, 380℃, 400℃, 420℃, 450℃, 500℃和600℃, 稳定预热15 min后冷却取出备测  $R_o$ . 通过这一预热流程, 进一步构成了模拟热成熟度(预热残渣)系列样品. (3) 7份样品采用程序升温方式分别进行常温至350℃, 350~380℃, 380~400℃, 400

表1 二次生烃热解模拟实验系列样品基本特征

Table 1 Essential characteristics of the coal sample series for the pyrolyzed modeling experiment of hydrocarbon regeneration

序号	产地	层位	煤岩类型	$R_{o,i}/\%$	$t_{max}/\text{℃}$	显微组成/%				工业分析/%	
						镜质组	壳质组	惰质组	矿物	$M_{ad}$	$A_d$
1	云南寻甸	N	木质煤	0.35	377	98	—	1	1	9.26	0.78
2	内蒙准格尔	P <sub>1s</sub>	亮煤	0.53	427	97	—	1	2	4.66	1.05
3	江苏徐州	P <sub>1s</sub>	亮煤	0.72	440	96	—	1	3	2.08	2.22
4	山东枣庄	P <sub>1s</sub>	亮煤	0.91	452	95	0	5	—	1.36	2.17
5	山西霍州	P <sub>1s</sub>	亮煤	1.03	451	98	—	2	3	1.84	2.73
6	河北峰峰	P <sub>1s</sub>	亮煤	1.14	460	94	0	2	2	1.19	3.22
7	山西高阳	P <sub>1s</sub>	亮煤	1.21	462	92	0	6	2	1.00	4.95
8	河北峰峰	P <sub>1s</sub>	亮煤	1.35	473	97	0	1	2	1.68	2.84
9	山西霍州	P <sub>1s</sub>	亮煤	1.46	482	92	0	2	6	0.99	4.84
10	河北峰峰	P <sub>1s</sub>	亮煤	1.78	503	95	—	1	4	2.05	3.24

注:“—”表示微量.



图1 腐殖型系列样品热解二次生烃峰位成熟度演化趋势

Fig.1 Evolvement of the peak maturation of the pyrolyzed hydrocarbon-regeneration of coal sample series with natural maturation

~420 ℃, 420~450 ℃, 450~500 ℃和 500~600 ℃区间热解产物的气相色谱分析。(4)最后1份样品以5 ℃/min 升温速率连续升温,测得200~600 ℃范围内间隔5 ℃的瞬时生烃量,进而采用最小二乘法,求得每件原始样品200~600 ℃范围内每20 ℃区间反应活化能平均值<sup>[8]</sup>.

热解及热解模拟在法国 ROCK-EVAL II + PLUS型仪器上进行.遵循上述流程,10件原始样品被分出子样210个.同时,由于采用自然成熟度系列样品与预热残渣样品相结合的方式对二次生烃模拟,故模拟的起始条件更接近于自然条件,这与前人单纯的预热残渣方式有所不同.

## 2 二次生烃迟滞性显现特征

二次生烃并不是沿着一次生烃的轨迹连续演



图2 腐殖型系列样品热解二次生烃峰位成熟度与起始成熟度差值演化

Fig.2 Evolvement of the difference between the peak and starting maturation of the pyrolyzed hydrocarbon-regeneration from coal sample series with natural maturation

化,存在迟缓现象,这一总体特征已被前人工作所发现<sup>[4]</sup>.本文作者在进一步揭示出某些具体表征的基础上,较为全面地揭示和描述了沉积有机质二次生烃迟滞性的显现特征.

(1)起始成熟度增高,二次生烃峰位成熟度呈规律性后移(图1).由此进一步外推,当起始成熟度( $R_{o,i}$ )在3.5%左右时,二次生烃峰值所对应的成熟度与起始成熟度基本“相等”,这意味着二次生烃作用消失在起始成熟度( $R_{o,i}$ )为3.5%~4.0%之间.换言之,二次生烃作用的生气死线与一次生烃作用基本相同,均在4.0%左右.

(2)二次生烃峰位成熟度与起始成熟度之差( $\Delta R_1$ )随起始成熟度的增高呈抛物线式演化(图2).当二次生烃的起始成熟度小于一次生烃峰位成熟度

图 3 系列样品热解二次生烃迟滞性定量评价参数演化

Fig. 3 Evolvement of the parameters for the quantitative evaluation of the hydrocarbon regenerated lagging of coal sample series

a. 绝对迟滞性,用二次生烃量所对应的成熟度与起始成熟度之差表示;b. 相对迟滞性,用二次生烃率所对应的成熟度与起始成熟度之差表示

高而变大;在起始成熟度 0.5%~1.0% 之间,迟滞性逐渐变小;在起始成熟度大于 1.0% 的阶段,迟滞性重新增大;在起始成熟度超过 1.5% 以后复又变小.综合运用这两个参数的演化趋势,结合烃源岩二次生烃的初始成熟度和成熟度梯度,可对二次生烃迟滞深度进行预测.

(4)二次生烃半峰宽随起始成熟度呈阶段性演化,表现特征与上述绝对迟滞性和相对迟滞性参数一致,但演化趋势相反,它们呈互为镜像关系.因此,如果起始成熟度位于生油门限(0.5%)附近,烃源岩二次生烃高峰成熟度范围最窄;而起始成熟度位于生油高峰(1.0%)附近,则二次生烃高峰成熟度范围最宽.这一特征暗示,二次生烃起始成熟度位于生油高峰附近的烃源岩,其生烃量可能相对较大.

### 3 二次生烃迟滞性动力学机制探讨

研究结果显示,原始样品平均活化能的演化经历了 4 个阶段,它们与热解生烃量及二次生烃迟滞性的阶段性演化特征高度吻合,揭示出二次生烃作用严格受控于反应动力学的地球化学机制(图 3,4).

第 I 阶段,起始成熟度小于 0.5%,平均活化能  $E$  逐渐增高,原始样品生烃量  $Q$  逐渐减小,反映出某些“原生”较低活化能化合物生成烃类而逐渐损失,且热降解作用尚未开始的历程.

第 II 阶段,起始成熟度介于 0.5%~0.9% 之间,平均活化能随成熟度增高而显著降低,对应于原始样品二次生烃量明显增大的阶段,显然是沉积有机质在一次成熟期间古地热流作用下被“预热”的结

图 4 系列原始样品平均反应活化能及其与热解生烃量之间关系

Fig. 4 Average reactivated energy and its correlation to pyrolyzed hydrocarbon-generated amount of the coal sample series with natural maturation

( $R_o = 1.0\%$  附近)时,起始成熟度增高, $\Delta R_1$  随之增大,暗示着二次生烃迟滞性在一次生烃峰位成熟度( $R_{o,p}$ )附近最强,迟滞程度最高者可达  $\Delta R_1 = 0.55\%$  左右.在二次生烃起始成熟度大于一次生烃峰位成熟度的条件下, $\Delta R_1$  的变化规律与此相反.这一规律为估算二次生烃高峰发生的时空位置提供了某些依据.由此抛物线外推, $\Delta R_1$  在起始成熟度为 3.5%~4.0% 之间趋近于零,表明二次生烃“死线”出现,二次生烃作用在此附近消失.

(3)随着起始成熟度的增高,二次生烃的绝对迟滞性和相对迟滞性均呈阶段性演化(图 3).在起始成熟度小于 0.5% 的阶段,迟滞性随起始成熟度增

果。“预热”作用可能形成大量热降解生烃的中间产物,中间产物的活化能低于其“母质”的活化能,在二次成熟热力作用下进一步大量降解生成烃类,并在阶段末期达到生烃高峰。

第Ⅲ阶段,起始成熟度位于0.9%~1.3%之间,平均活化能降低速率明显减缓,原始样品二次生烃总量和生油量急剧下降,但二次生气量仅略有降低,导致二次生烃油气比显著增高。这一特征表明,在“母质”降解作用有所加强的同时,一次生烃期间生成并残留在“母质”中的液态烃在二次生烃期间大量裂解为气态烃。

第Ⅳ阶段,起始成熟度为1.3%~2.0%,平均活化能在初期快速增大然后渐趋稳定或略有降低,原始样品二次生烃总量在初期保持稳定,但二次生油量明显,二次生气量显著增高,然后二次生烃量随起始成熟度增大急剧下降,在阶段的后期气态烃生成占据了主导地位。可以推论:热降解中间产物在阶段初期仍有较多残留并在较高的二次生烃热动力学条件下大量转化为烃类,中间产物的释放导致“母质”平均活化能急剧增高;至阶段中后期,在残留液态烃转化为重烃气和重烃气裂解甲烷的同时,“母质”可能也进入了热解聚中间产物的准备阶段。

原始样品平均活化能演化揭示的是自然成熟系列二次生烃的反应动力学特征,而分析每件原始样品热解生烃过程中化学反应活化能的分布,不仅可从人工成熟演化系列角度验证自然成熟系列的生烃动力学过程,而且可为二次生烃反应动力学特征的探讨提供更多信息。测试解析结果表明,每件原始样品热解活化能分布均显示出降低→增高→再度降低

→再度增高的4个演化阶段,其中第三阶段对应于各样品的二次生烃高峰,每一阶段所反映的化学反应动力学机制与上述自然成熟系列一致,不再赘述。进一步分析单件原始样品热解活化能的分布可知,尽管每件样品热解二次生烃过程中活化能均呈四阶段演化,但不同起始成熟度样品同一演化阶段活化能的分布特征有所差异。

此外,活化能分布高峰由第二和第三分布阶段构成,起始成熟度增高,峰值不断向较高成熟度方向迁移。这种迁移规律,从热动力学方面验证了前述二次生烃的种种迟滞性显现特征。

#### 参考文献:

- [1] 秦勇,宋党育,王超. 山西南部晚古生代煤的煤化作用及其控气特征[J]. 煤炭学报,1997,22(3):230~235.
- [2] 秦勇,宋党育. 山西南部煤化作用及其古地热系统[M]. 北京:地质出版社,1998.
- [3] 李田忠. 渤海湾盆地济阳坳陷上古生界烃源岩二次生烃作用研究[D]. 徐州:中国矿业大学,1998.
- [4] 冉起贵. 华北地区上古生界煤岩成烃及二次成烃研究[J]. 天然气地球科学,1995,6(3):13~17.
- [5] 刘洛夫,王伟华,李术元. 干酪根二次生烃热模拟研究[J]. 沉积学报,1995,13(增刊):147~150.
- [6] 邹艳荣. 华北晚古生代煤二次生烃研究[D]. 北京:中国地质大学,1998.
- [7] 钟宁宁,穆惠珍. 论华北地区石炭—二叠纪煤系的二次生烃条件[A]. 见:戴金星,傅诚德,关德范主编. 天然气地质研究进展[C]. 北京:石油工业出版社,1997.
- [8] 邬立言,顾信章,盛志伟,等. 生油岩快速定量评价[M]. 北京:科学出版社,1986.

## LAGGING AND REACTION KINETIC MECHANISM OF HYDROCARBON REGENERATION FROM ORGANIC MATTERS IN COALS

Qin Yong Zhang Yousheng Zhu Yanming Fan Bingheng Jiang Bo Li Tianzhong

(College of Mineral Resources and Environmental Science, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China)

**Abstract:** In this study, the coal sample series are analyzed with both natural and artificial maturity series. Then the pyrolytic simulation method is employed to address the lagging and reaction kinetic mechanism of the hydrocarbon regeneration from the organic matters in coals. This analysis indicates that the initial maturity of the hydrocarbon regeneration increased and the peak maturity of the hydrocarbon regeneration shifted

backward in a regular pattern with the “deadline” of this generation standing at about 4.0% ( $R_o$ ). The difference between the peak and initial maturities of the hydrocarbon regeneration grows in a parabola pattern with the increasing initial maturity. In addition, the absolute and the relative laggings of the hydrocarbon regeneration evolve stage by stage. Therefore, the lagging range of the hydrocarbon regeneration might be forecasted. The stage-like variation of the half-peak width curve of the hydrocarbon regeneration with the initial maturity inferred the location of the initial maturity of the hydrocarbon regeneration in the hydrocarbon source rocks, near the hydrocarbon generation peak, which may yield a relatively great amount of hydrocarbon. At the same time, the mean activation energy of the coal samples with original maturity has evolved through four stages, highly matching the pyrolytic hydrocarbon generation and the stage evolution features of the lagging of the hydrocarbon regeneration. This perfect matching indicates the strict constraint of the geochemical mechanism of the reaction kinetics on the hydrocarbon regeneration.

**Key words:** coal; organic matter; hydrocarbon regeneration; lagging; reaction kinetics.

\* \* \* \* \*

(上接 241 页)

## NAPPE STRUCTURE IN MOUNT SEERTENG, INNER MONGOLIA

Chen Zhiyong<sup>1</sup> Wen Changshun<sup>2</sup> Zhang Weijie<sup>2</sup>

(1. Inner Mongolia Geological Investigation Institute, Hohhot 010010, China; 2. Faculty of Geosciences and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The thrust nappe structural features in the Mount Seerteng are presented in this paper on the basis of the information on the regional geological investigation (1:50 000), the field work in target areas and the geophysical references on the depth of the earth. Moreover, the detailed analysis of the dynamic mechanism of the nappe structure in this region indicates that the Mount Seerteng is a massive nappe body, and that the major dynamic force for the presence of the large-scale thrust nappe in this region is the action of the local stress field — the elevation of the mantle current system circulating in the opposite directions.

**Key words:** thrust nappe; genetic mechanism; Inner Mongolia.