

# 煤岩显微组份和全煤热解色谱分析

丁安娜 张中宁 惠荣耀

(中国科学院兰州地质研究所 兰州 730000)

**提 要** 随着石油勘探的深入和发展,煤和含煤沉积的生油问题,已经越来越引起人们的重视。为此,笔者选择了准噶尔盆地侏罗系富氢组份含量高的煤样和富镜质组的煤岩样品,采用快速热解法,对其显微组份和全煤的热解生烃潜势进行了研究。结果表明:(1)R<sub>o</sub>值为0.37~0.39%的未成熟煤岩样品中,壳质组和镜质组在350~450℃温度区间有最大热解峰面积S<sub>2</sub>。(2)富氢组份含量高的样品中,热解产物以正构烷烃+正构烯烃为主,其次为芳烃化合物。(3)镜质组或富镜质组的煤岩样品中,A1600/Mg值较高时,热解产物在C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub>范围内,某些芳烃化合物成为主峰。(4)惰性组生烃能力最差,在较高温度下,形成含量很低的正构烷烃和烯烃,或在气态烃范畴产生少量烃类,或基本不产生热解产物。(5)随着加热时间的延长或原煤样品演化程度的升高,烯烃含量减少或消失,可能是干酪根转化过程中的残余氢为烯烃的氢化作用提供了氢源,使烯烃转化为烷烃的缘故。

**关键词** 煤岩 显微组份 热解色谱 生烃潜势

**第一作者简介** 丁安娜 48岁 副研究员 地球化学

据国内外资料报道,煤或含煤沉积均可以生成石油或天然气,并可以形成大面积连片开采的规模。如印度尼西亚的玛哈卡姆三角洲的高蜡原油,由富含类脂组的煤生成;加拿大马肯齐油田的凝析油和轻质油主要起源于树脂体和壳质体;而澳大利亚吉普斯兰盆地煤成油和库珀盆地煤成气的形成,则是壳质组、富氢镜质组和惰性组起了重要作用。因此,煤成烃的研究不仅可以丰富和发展我国陆相成油理论,而且在陆相石油勘探和煤成气勘探中均具有重要的现实意义。由于成煤植物种类、化学结构及其演化程度的不同,造成煤岩显微组份在组成上的差异,使煤岩有不同的生烃能力和生烃高峰期。本文则着重研究热解产物中液态烃的分布特征及准噶尔盆地南缘侏罗系煤岩的生油能力和生油高峰期。

## 1 采样和实验

样品分别采自准噶尔盆地南缘北山、四棵树、水西沟、碱沟、雀儿沟和三工河煤矿,产层侏罗系,埋深50~600m,做显微组份分离的样品用挖槽法收集,单个样重10kg。全煤热谱分析样品用拣块法收集,单个样重500~1000g,三大显微组份组采用重力浮选法分离,纯度镜质组为96%以上,壳质组为64~86%,惰性组为80%以上。

体积流热解色谱在美国杜帮公司产的1090型热分析系统上进行,称取<100目的样品±5mg,升温程序为:90℃ $\xrightarrow{0.83^\circ\text{C}/\text{sec.}}$ 200℃ $\xrightarrow{0.83^\circ\text{C}/\text{sec.}}$ 350℃ $\xrightarrow{0.83^\circ\text{C}/\text{sec.}}$ 450℃,至600℃,各温阶恒温50分钟,然后将热解产物直接引入氢焰离子检测器分析。该检测器对无机组份无反应,

可以直接检测有机组份。每个温阶都对应有—个热解峰,—般认为,热解过程中 300℃ 以前之产物为烃源岩中的蒸发烃,即经运移后残留的吸附烃,它可以代表煤岩中可溶有机质的含量( $S_1$  峰),在低演化阶段,这部分有机质可以直接转化为油或气。而 300℃ 以后的产物为干酪根和可溶有机质中较重的胶质,沥青质等重质组份经过热裂解而产生的烃类( $S_2$  峰),它能在达到—定的演化程度以后,转化成油或气。 $S_1+S_2$  峰的总面积为热解色谱指数,代表产烃总潜率。

1090 热解气相色谱,是在该系统上附加—个液氮冷阱装置和气相色谱仪,热解产物经色谱柱分离后再鉴定,从而得到有机质在 300~600℃ 时热解产物组成的总貌和单个化合物的相对含量。

## 2 煤岩显微组份的热解色谱

### 2.1 体积流热解色谱

选用北山和四棵树煤矿未成熟样品作该项实验,原煤镜质体反射率为 0.37~0.39%。实验结果汇总于表 1,可以看出:

表 1 煤岩体积流热解色谱分析参数

Table 1 The analysis parameter of bulk-flow pyrolysis chromatography from coal macerals

采样地点	显微组份组	层位	总有机碳 (%)	$S_1$ (mg/g)	$S_2$ (mg/g)	产烃潜率 $S_1+S_2$ (mg/g)	有效有机碳 (%)	R <sub>o</sub> 值 (%)
北山煤矿	壳质组	J <sub>1b</sub>	75.90	94.52	850.55	945.07	68.44	0.39
	镜质组		73.10	31.31	219.27	250.58	20.80	
	惰性组		76.10	7.68	9.66	17.34	1.44	
四棵树煤矿	壳质组	J <sub>2x</sub>	72.40	57.35	753.18	810.53	67.27	0.37
	镜质组		69.10	56.35	455.55	511.65	42.47	
	惰性组		64.20	34.72	97.20	131.93	10.95	

(1)  $S_1$  热解峰面积普遍很小,反映煤岩有机显微组份中可溶有机质含量很低,壳质组中可溶有机质含量大于镜质组,惰性组最低。

(2)  $S_2$  热解峰面积普遍大于  $S_1$  峰,尤其在壳质组中更为明显,说明干酪根和重质组分热裂解产生的烃类是热解产物的主要组份。

(3) 壳质组和镜质组热解色谱资料表明, $S_2$  峰普遍具有较大的峰面积,相应的温度区间为 350~450℃。

(4) 下侏罗统八道湾组富含壳质组的煤和中侏罗统西山窑组富含基质镜质体的腐殖煤均具有良好的生油能力。

(5) 煤岩三大显微组份组的生烃能力,普遍是壳质组 > 镜质组 > 惰性组。如北山煤矿样品,生烃潜势  $S_1+S_2$  之比约是 55 : 14 : 1; 四棵树煤岩样品约为 6 : 4 : 1。

### 2.2 热解气相色谱

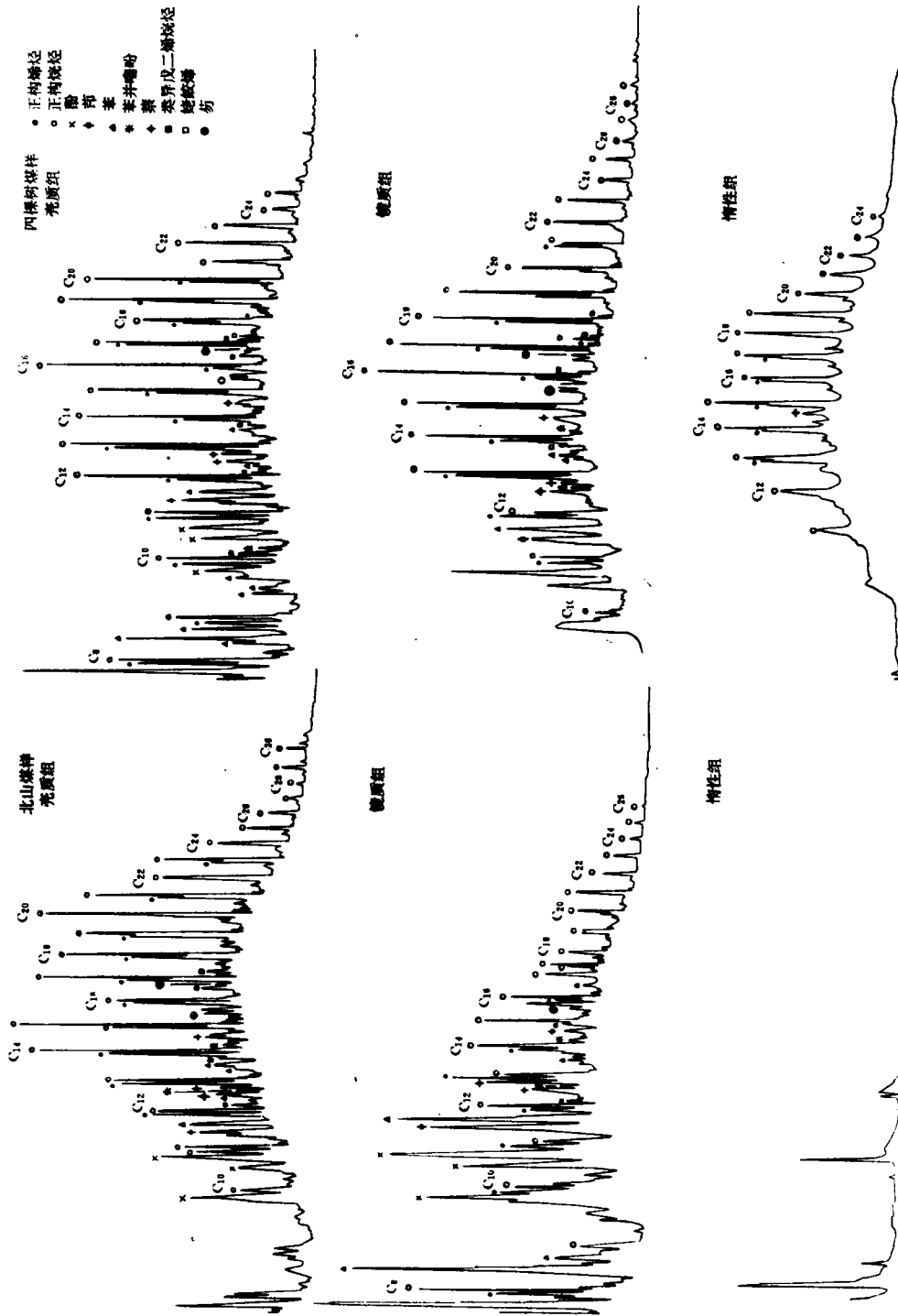


图 1 煤岩显微组份热解气相色谱图  
 Fig. 1 The pyrolysis gas—chromatography of coal macerals

图1为北山和四棵树煤矿煤样三大显微组份组热解气相色谱图,经过质谱鉴定,能确定的化合物主要有:正构烷烃、正构烯烃、类异戊二烯烃、烷基苯和烷基萘,此外还有含量较低的酚、茛、苯并噻吩和茛等。由于不同显微组份内部的化学结构有所差异,因此其热解气相色谱呈现不同的面貌特征,主要表现在正构烷烃+正构烯烃和芳烃的相对含量上。下面参照IR-440红外光谱分析结果,对热解产物进行表述。

盆地南缘北山和四棵树煤岩样品演化程度较低,为典型腐殖煤,除惰性组红外光谱特征吸收峰不明显外,壳质组和镜质组的特征吸收峰主要分布在 $3400\text{cm}^{-1}$ 、 $2920\text{cm}^{-1}$ 、 $2860\text{cm}^{-1}$ 、 $1700\text{cm}^{-1}$ 、 $1600\text{cm}^{-1}$ 、 $1460\text{cm}^{-1}$ 、 $1380\text{cm}^{-1}$ 、 $1100\sim 1300\text{cm}^{-1}$ 、 $870\text{cm}^{-1}$ 、 $820\text{cm}^{-1}$ 和 $750\text{cm}^{-1}$ 频带(图2)。 $2920\text{cm}^{-1}$ 、 $2860\text{cm}^{-1}$ 、 $1460\text{cm}^{-1}$ 、 $1380\text{cm}^{-1}$ 频带的吸收强度多与烷烃的某些基团有关,而 $1700\text{cm}^{-1}$ 、 $1600\text{cm}^{-1}$ 、 $1100\sim 1300\text{cm}^{-1}$ 、 $870\text{cm}^{-1}$ 、 $820\text{cm}^{-1}$ 和 $750\text{cm}^{-1}$ 特征吸收带多与芳烃结构和含氧基团有关,以 $A_{2920}/\text{mg}$ 和 $A_{1600}/\text{mg}$ 分别表示烷烃和芳烃化合物在 $1\text{mg}$ 样品中的丰度,籍此讨论三大显微组份组的热解生烃特征和生烃能力。

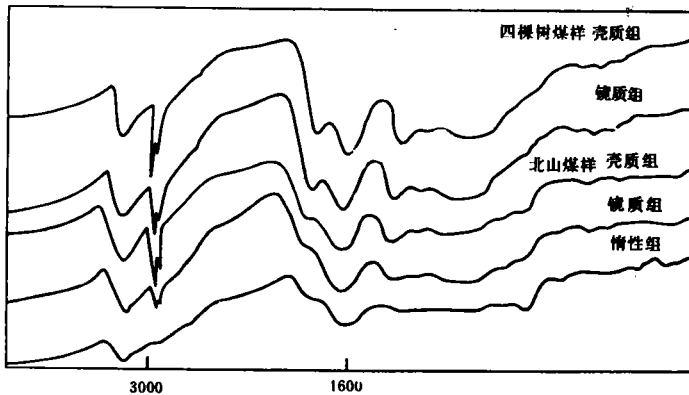


图2 煤岩样品显微组分红外光谱图

Fig. 2 The infrared spectra of coal macerals

**2.2.1 壳质组** 该组份主要由植物的叶、叶柄、枝、芽等表皮的角质蜡和角质层,孢子和花粉、木栓质细胞壁及植物的其它分泌物等组成,在成煤作用的生物化学阶段是相对稳定的组分,但在成煤作用的热演化阶段很不稳定,容易分解转化为其它产物。在壳质组中, $A_{2920}/\text{mg} > A_{1600}/\text{mg}$ ,且 $A_{2920}/\text{mg}$ 值大于镜质组,说明壳质组中类脂组份含量比镜质组高。从热解色谱图中(图1)也可以看出,壳质组热解产物以正构烷烃和正构烯烃为主,北山煤样 $A_{2920}/\text{mg}$ 值为0.92,四棵树煤样为0.39,前者脂族烃丰度比后者高一倍以上,与热解色谱显示的结果一致,即正构烷烃+正构烯烃的相对含量,前者也比后者高一倍以上。此外北山煤样壳质组中正构烷烃碳数分布范围也宽,为 $\text{C}_{10}\text{—}\text{C}_{30}$ 。

**2.2.2 镜质组** 主要来自植物的树干、树皮、梗茎、根等组织,在泥炭化和煤化作用阶段经凝胶化作用而形成。红外光谱显示,该组份普遍具有丰度相对较高的 $A_{1600}/\text{mg}$ 值,表明芳香侧链的丰度较高。北山煤样 $A_{1600}/\text{mg}$ 为0.49,热解产物中芳香烃类化合物的相对含量在 $\text{C}_8\text{—}\text{C}_{15}$ 范围内则明显升高,烷基苯和酚有时成为主峰(图1)。

**2.2.3 惰质组** 主要由高等植物根、茎、叶中的木质纤维组织经过丝碳化作用转变而来。

其干酪根主要由高度缩合的稠环芳烃组成。在热解过程中,仅在较高温度下有少量的烷基侧链脱落,形成含量很低的正构烷烃和正构烯烃,或在气态烃范畴产生少量烃类,或基本不产生热解产物。

### 3 全煤的热解气相色谱

研究发现,煤岩显微组份组成不同(表 2),红外光谱特征和热解产物组成特征都是不同的。

表 2 煤岩有机显微组份百分比含量

Table 2 The percentage content of coal macerals

采样地点	煤层	层位	壳质组(%)	镜质组(%)	惰性组(%)	$R_o$ (%)
水西沟	A <sub>2</sub>	J <sub>1b</sub>	24.8	79.6	1.6	0.54
碱沟	B <sub>14</sub>	J <sub>2x</sub>	4.8	94.2	1.0	0.60
雀儿沟	8号区	J <sub>2x</sub>	1.0	41.5	57.5	0.80
三工河	A <sub>1</sub> 底	J <sub>1b</sub>	—	99.2	0.8	0.79

#### 3.1 水西沟煤样

以富氢显微组份含量高为特征,壳质组含量可高达 24.8%,基质镜质体为镜质组中主要组份,含量普遍大于 50%。热解产物中正构烷烃和正构烯烃的相对含量占绝对优势,且碳数分布范围较宽,为 C<sub>1</sub>—C<sub>29</sub>(图 3)。

#### 3.2 碱沟和三工河煤样

这两个煤样以富镜质组为特征,含量分别为 94.2%和 99.2%。碱沟煤样热解产物中芳烃含量明显增加,酚、苯及茚成为热解气相色谱图中的主峰(图 3),反映镜质组中芳香侧链对生烃的贡献较大。三工河煤样在热解产物的种类、数量及正构烷烃碳数分布范围上都不同于碱沟煤样,这种差别可能是由于成熟度不同造成的。三工河煤具有较高的演化程度, $R_o$ 值为 0.79%,镜质组干酪根中的脂链及芳香侧链已部分裂解,A2920 和 A1600 丰度下降,热解产物含量较低。

#### 3.3 雀儿沟煤样

该煤样热解产物以正构烷烃为主,含量较低,芳烃化合物除萘外其它未检出。有机显微组份镜检以惰性组为主,含量达 57.5%,热解产物中正构烯烃消失,与煤样具有较高成熟度有关( $R_o=0.80\%$ )。

## 4 结 语

壳质组,镜质组和全煤高温快速热解产物以正构烷烃含量为主,并有相当数量的烯烃,而烯烃组份在自然生油背景中是不常出现的。随着加热时间的延长或原煤样品演化程度的



图3 全煤热解气相色谱图  
 Fig. 3 The pyrolysis gas—Chromatography of whole coal samples

升高,烯烃含量减少或消失,可能是干酪根转化过程中的残余氢参加反应,使烯烃转化为烷烃。

准噶尔盆地南缘腐殖煤中可溶有机质含量普遍较低,重质组份和干酪根热裂解产生的烃类是热解产物的主要组份,热解烃主要形成于 350~450℃ 温度区间,它可能相当于生油高峰期。

煤岩显微组份组成特征不同,热解产物中烃类化合物的组份和相对含量亦不相同。富氢组份(壳质组、基质镜质体、腐泥组)含量高者,正构烷烃和正构烯烃含量也高。若镜质组含量高,热解产物中芳烃含量明显增加,酚、苯和茚化合物有时会变成主峰。显微组份的热解色谱指数是壳质组>镜质组>惰性组。

致谢:煤岩显微组份分离由煤科院李珊、钱道平等同志完成,热解色谱分析由中国科学院兰州地质研究所钱吉盛副研究员完成,在此一并致谢。

收修改稿日期:1994-01-15

### 参 考 文 献

- [1] 傅家谟等,1992,煤成烃地球化学,北京:科学出版社。
- [2] 惠荣耀等,1990,准噶尔盆地南缘煤型油地球化学特征,沉积学报,8(1):29~36。
- [3] Boreham, C. T. and T. G. Powell, 1991, Variation in pyrolysate composition of sediments from the Jurassic Walloon Coal Measures, eastern Australia as a function of thermal maturation, *Org. Geochem.* 17(6):723~733.
- [4] Freund, H. and S. R. Kelemen, 1989, Low-temperature pyrolysis of Green River kerogen, *A. A. P. G. Bull.* 73(8):1011~1017.
- [5] Hunt, J. M., 1991, Generation of gas and oil from coal and other terrestrial organic matter. *Org. Geochem.* 17(6):673~680.
- [6] Katz, B. T. et al., 1991, Hydrocarbon products of coals as revealed by pyrolysis—gas chromatography, *Org. Geochem.* 17(6):711~722.

## Pyrolysis Chromatography Analyses on Coal Macerals and Whole Coals

Ding Anna, Zhang Zhongning, Hui Rongyao

(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences)

### Abstract

The question on oil generation in the coal and coal-bearing deposit has attracted ever more geologist's attention already, with the strengthening of oil exploration.

Jurassic strata are widespread in the Junggar Basin, being characterized by a large sedimentary area and a high percentage of coal. Until now, Known oil and gas fields formed from coal measures include the Qigu field and some high-yielding wells. In the southern margin of the basin, the total thickness of the lower and middle Jurassic series is about 2500m, of which the largest thickness of coal seams is 160~238m, and that of individual coal layer reaches 40~70.47m. Most of coal layer numbers are more than 50. To this end, the authors collected Jurassic coal samples there, microscopic analysis indicates that they contain higher hydrogen-rich macerals and vitrinite. By using the flash pyrolysis method, the hydrocarbon potential of coal macerals and whole coals is studied. These results show: (1) the 350—450 °C phrolysates have the largest peak area ( $S_2$ ) which matches for oil-generating peak stage. (2) in samples of high hydrogen macerals, pyrolysis products have n-alkane and n-alkene as the predominant constituents, with aromatics next in abundance. (3) in vitrinite or vitrinite-rich coal samples, some of aromatics becomes major peak ranging from  $C_8$  to  $C_{15}$  for pyrolysis products. (4) the hydrocarbon-generating possibility for the initinite is the lowest, at the higher temperature state, a low content of n-alkane and n-alkene or a trace amount of hydrocarbon was formed in the gas-state range, or pyrolysis products were not generated. (5) with the increasing of the heating time or sample evolutionary level, the alkene content decreases or losts. Remnant hydrogen occurred in kerogen transforming process can serve as the hydrogen source for hydrogenation of the alkene, leading to the transformation of alkene to alkane.