

浙北煤山龙潭煤系煤成油剖析

吴士清 张恕芳 乐淑贞

(浙江石油地质研究所)

浙江长兴一带上二叠统龙潭煤系砂岩中有原油流出, 本文根据地化资料, 论证了这些原油是龙潭煤系树皮煤和暗色泥岩生成的煤成油。

浙北晚二叠世龙潭期含煤岩系, 分布于湖州西北侧的黄芝山、南皋桥及长兴煤山一带, 为一套三角洲相含煤沉积, 一般厚130—240 m, 煤13井可达468 m。东部湖州一带, 由于火成岩体影响, 以贫煤、无烟煤为主, R^o 可达4.60%。西部煤山、牛头山一带, 以气煤、气肥煤为主, R^o 为0.67—1.30%。

本区龙潭煤系有多层砂岩含油, 并有数十年流油史。为了探讨该煤系的生油能力, 笔者在煤山地区采集了4个煤样, 27个泥岩样, 13个含油砂岩样和3个原油样, 进行了族组分、红外分析, 对部分样品还进行了色谱、同位素、色谱-质谱分析。

一、煤系残余有机质特征

残余有机质包括煤及暗色泥岩中的分散有机质。据浙江省煤田地质勘探公司研究, 煤属于树皮残渣煤, 有机质总量达65—95%。显微组分以树皮体为主(占44.98—66.47%), 镜质组与半镜质组次之(占14.04—27.05%), 丝质组及半丝质组又次之(占6.20—15.62%)。镜质组和半镜质组常以基质体出现在树皮体周围。孢子、角质体等的含量一般小于1%。无机物总量为5.7—34.9%, 以粘土为主, 次为硫化物、氧化物、碳酸盐。

煤的工业分析与元素分析数据见表1。本区煤的挥发分高, 粘结性较好, 发热量较高, 低温干馏焦油产率达9.3—21.4%。所有这些特征, 与本区煤稳定组分含量高、煤化程度适中(气煤、气肥煤阶)、氢含量较高有关。

表1 煤样工业分析及元素分析数据(据浙江煤田地质勘探公司)

样 品	V^r (%)	Q_{DT}^g (cal/g)	C^r (%)	H^r (%)	O^r (%)	N^r (%)	S^r (%)
原 煤	17—56	4500—7500	73.00—85.00	5.00—7.00	5.00—14.00	1.10—1.50	1.50—3.00
精 煤	45—55	7611	83.00—84.74	6.61—7.10	7.13	1.41—1.50	1.23—1.66
树皮体	52—64	8371—8376	85.00—85.91	7.00—7.51	3.26—5.68	1.23—1.48	1.39—2.60

1 cal=4.1868 J

本文1987年9月22日收到, 1988年3月2日改回。

煤系的暗色泥岩可以概括为两种类型。第一类泥岩,有机碳含量一般为0.25—0.96%,类脂组占2—15%,镜质组占1—10%,惰性组可高达89.0%, H/C 为0.52—0.70,干酪根明显属于Ⅲ型。第二类泥岩,有机碳含量一般为1.1—3.0%,氯仿抽提物可达2040 ppm, H/C 约为1.1,类脂组可达40%,干酪根属于Ⅱ型。第二类泥岩较少。

二、煤系生油显示

1. 煤山向斜龙潭煤系含油砂岩最多可达18层,大多呈透镜状夹于暗色泥岩之中。砂岩渗透率一般小于1 mD。好一些的含油砂岩,颗粒较粗,多分布在中段可采煤层之下,其中中₂砂岩一般厚度为3—5 m。东风界、千井湾等煤矿巷道内有原油渗出,可持续数年。原油分析数据见表2。

表2 原油分析数据(据浙江石油地质勘探处)

取样地点	D_{4}^{20}	粘度 (厘泊)	凝点 (°C)	闪点 (°C)	硫 (%)	蜡 (%)	族 组 分 (%)				初馏点 (°C)	205—300 °C 馏出量 (%)
							饱和烃	芳烃	非烃	沥青质		
东风界	0.8765	19.80	-2	55	1.92	3.03	52.22	14.94	30.11	2.73	145	55.00
千井湾	0.9018	27.80	1	98	1.07	1.93	58.92	15.86	24.94	0.28	215	21.97
煤山一号井	0.8670	9.00	11	40	0.19	10.78	58.68	15.60	24.65	1.07	106	46.00
加善五井	0.8816	17.80	7	77	0.00	3.82	60.61	12.99	26.40	0.00	162	31.30
长兴访贤	0.8983	32.60	8	92	1.31	2.43	59.09	20.45	20.08	0.38	220	20.00
长兴访贤	0.8746	17.60	7	62	2.08	3.29	—	—	—	—	185	29.82

1泊=0.1Pa.s

2. 煤层有液态烃渗出,在煤的扫描电镜照片上亦可见到油膜。

3. 煤及暗色泥岩含有大量可溶烃,荧光薄片全面发光。树皮体由于含大量重质沥青,荧光为深黄色略带红色,同时可见一些轻组分所发浅黄色荧光。暗色泥岩基质发棕褐色荧光,微裂缝裂中呈黄色荧光。第二类泥岩的微裂缝较发育,缝壁弯曲并有不规则分支现象。

三、煤系烃类特征

1. 氯仿抽提物

煤含有大量可溶有机质,氯仿抽提物可达7%。第一类暗色泥岩为0.023—0.034%,第二类暗色泥岩为0.180—0.204%。

煤的氯仿抽提物/有机碳值为8%,第二类暗色泥岩为6—7.7%。

煤的氯仿抽提物族组分: 沥青质38—51%, 非烃34—44%, 饱和烃3—9%, 芳烃11—15%。

暗色泥岩氯仿抽提物族组分: 沥青质34—49%, 非烃22—36%, 饱和烃4—16%, 芳烃8—20%。

2. Rock-Eval 试验数据

如表3所示,煤有较高的 S_1 峰(可溶烃)和 S_2 峰(热解烃),以及较高的生油潜力(S_1+S_2)和氢指数(I_H)。这与煤中含有大量树皮体密切相关,同时也反映煤化程度正相当生油阶段。煤的 S_3 峰较低,氧指数(I_O)也低, S_2/S_3 平均为62.84。

表3所列泥岩数据为平均值。两类泥岩的数据差异较大,反映它们的有机质性质、含量和生油能力都不相同。

表3 Rock-Eval 数据(平均值)

样	品	Tmax	S ₁	S ₂	S ₃	I _H	I _O	C _{有效}
类	型	数量	(℃)	(mg/g)	(mg/g)	(mg/g)	(mg/g)	(%)
煤	4	444	12.78	216.51	4.08	319.25	6.25	19.03
一类泥岩	25	451	0.09	0.31	0.25	35.54	31.66	0.03
二类泥岩	2	432	0.43	3.51	0.45	164.50	21.00	0.33

3. 饱和烃气相色谱

暗色泥岩、原油、含油砂岩的饱和烃中,正构烷烃占绝对优势;煤含丰富的环烷烃和异戊二烯类烷烃;煤和中₂原油的植烷、姥鲛烷及降姥鲛烷突出,Pr/Ph、Pr/n-C₁₇、Ph/n-C₁₈均大于1(表4);暗色泥岩及中₃含油砂岩,环烷烃及异戊二烯类烷烃含量较低,Pr/n-C₁₇、Ph/n-C₁₈一般小于1。一般认为叶绿素是异戊二烯类烃的前身物,煤系含异戊二烯类烃较高,是很自然的;而Pr/Ph则可能反映沉积、成岩期间的环境。

煤、暗色泥岩和原油,其正构烷烃峰形各异。煤的主峰碳为C₁₉,单峰型,C₂₁₊₂₂/C₂₈₊₂₉为1.85,具低碳数优势。第一类泥岩在C₁₉和C₂₅—C₂₇处有两个明显的驼峰,C₂₅—C₂₇驼峰较高,且C₂₁₊₂₂/C₂₈₊₂₉为0.34,具高碳数优势,这表明干酪根以Ⅲ型为主。而C₁₉低驼峰的存在,说明有低等海生生物加入。第二类泥岩主峰碳虽为C₂₅,但C₁₉—C₂₇呈一较宽的平台,C₂₁₊₂₂/C₂₈₊₂₉为1.30,低碳数略占优势,母质优于第一类泥岩,属海陆两源的Ⅱ型干酪根。原油主峰碳多在C₁₉,个别在C₁₇,单峰型;少数含油砂岩在C₂₅处有一小突起。中₂原油的峰型特征、较高的环烷烃及类异戊二烯烷烃含量以及表5数据,均与煤相近,推测中₂原油主要来自煤层。

表4 饱和烃气相色谱数据

样	品	OEP	主	峰	Pr/Ph	Pr/n-C ₁₇	Ph/n-C ₁₈	C ₂₁₊₂₂ /C ₂₈₊₂₉
煤		1.16	C ₁₉		1.16	1.78	1.29	1.85
一类泥岩		1.23	C ₂₅ ,C ₂₇		0.71	0.83	0.53	0.34
二类泥岩		1.08	C ₂₅		1.58	1.76	0.55	1.30
中 ₂ 原油		1.13	C ₁₉		1.23	2.72	1.97	1.12
中 ₃ 含油砂岩		1.01	C ₁₉		1.12	0.75	0.50	2.28

4. 原油和抽提物红外吸收光谱

(1) 煤和暗色泥岩氯仿抽提物 表征芳环面外C—H键弯曲振动的750—860cm⁻¹吸收峰和表征芳核C=C伸展振动的1600cm⁻¹吸收峰较为突出,其强度仅次于2900、2850、1380、1460cm⁻¹吸收峰。但煤在1700—1740cm⁻¹区间没有出现表征C=O伸缩振动的吸收峰,而第一类暗色泥岩吸收明显,第二类暗色泥岩亦有弱吸收,

(2) 原油和含油砂岩氯仿抽提物 与芳烃有关的吸收峰大大减弱, 而与取代脂基有关的吸收峰及 C—H 伸缩振动吸收峰大大加强, 并出现 720cm^{-1} 吸收峰。中₂原油没有出现 C=O 伸缩振动吸收峰, 与煤的图谱相似, 而中₃含油砂岩在 1700cm^{-1} 处有弱吸收, 似乎说明它与暗色泥岩有一定亲缘关系。

5. 生物标记化合物

煤层未检出伽马蜡烷, 暗色泥岩及原油中的伽马蜡烷也很少。五环三萜烷以 $17\alpha21\beta\text{-C}_{30}$ 藿烷最多, $17\alpha21\beta\text{-C}_{29}$ 降藿烷居次, 此外还有 $17\alpha21\beta\text{-C}_{31}$ 及 C_{32} 升藿烷的两种异构体 (22R 和 22S)。基本上没有 $17\beta21\beta$ 藿烷。 $\alpha\beta\text{-C}_{32}$ 升藿烷的 22S/22R 约为 1.6。上述特征表明龙潭煤系具有较高成熟度。

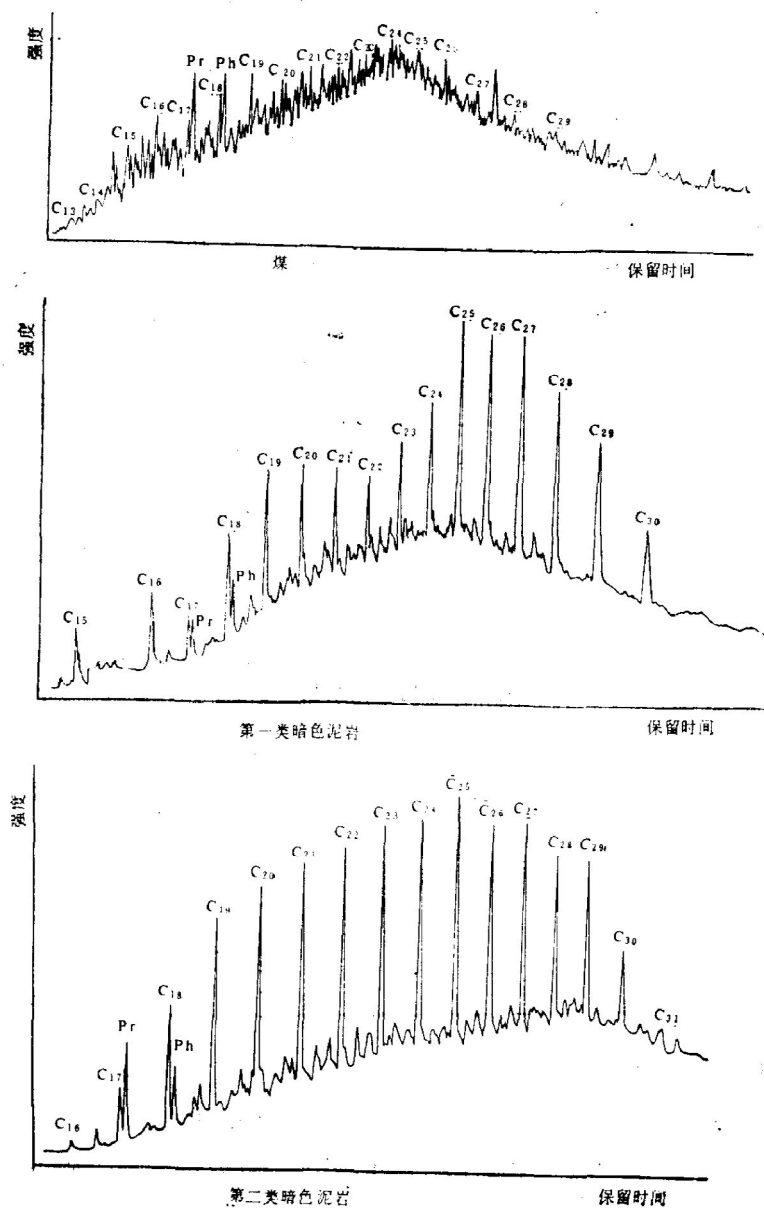


图1 煤和暗色泥岩饱和烃气相色谱图

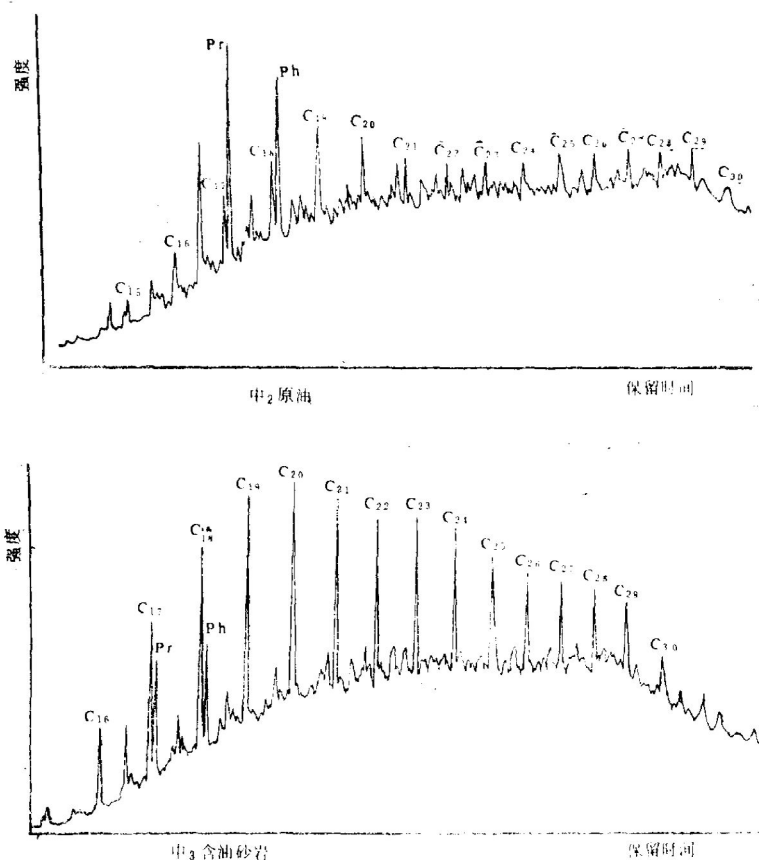


图2 原油和含油砂岩饱和烃气相色谱图

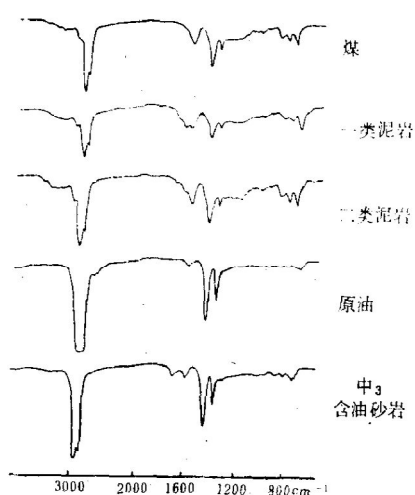


图3 原油和抽提物红外吸收光谱图

以 $m/e 191$ 为基峰的还有三环双萜烷。以中₂原油为代表(图5), 主要是一些带烷基侧链的三环双萜烷, 碳数 $C_{20}-C_{26}$, 通式 C_nH_{2n-4} 。原油中还检出四环双萜烷 ($C_{24}H_{42}$)。由于龙潭期主要造煤植物是鳞木、芦木和蕨类, 松柏科植物很少, 故没有具松香烷骨架的二萜类化合物。三环双萜类在暗色泥岩和煤所含萜烷中分别占7%和8%, 而原油和含油砂岩中的含量则明显增高, 例如中₃含油砂岩为14.5%, 东风界265m的中₂原油达45%, 煤13井600m处的含油砂岩超过五环三萜烷。除母质因素外, 造成此种差异的原因可能主要是三环双萜烷要比五环三萜烷易于运移。

以 $m/e 217$ 为基峰的甾类化合物质量色谱图有两种类型。煤和中₂原油为一类, C_{29} 正常甾烷和 C_{29} 重排甾烷构成明显优势。中₂原油 C_{29} 正常甾烷占甾烷总量的35.60%, 煤占54.00%。重排甾烷含量, 中₂原油为36.83%, 煤可达42.20%。未检出 C_{30} 甾烷, C_{27} 正常甾烷含量低。含5%的妊甾烷和高妊烷, 暗

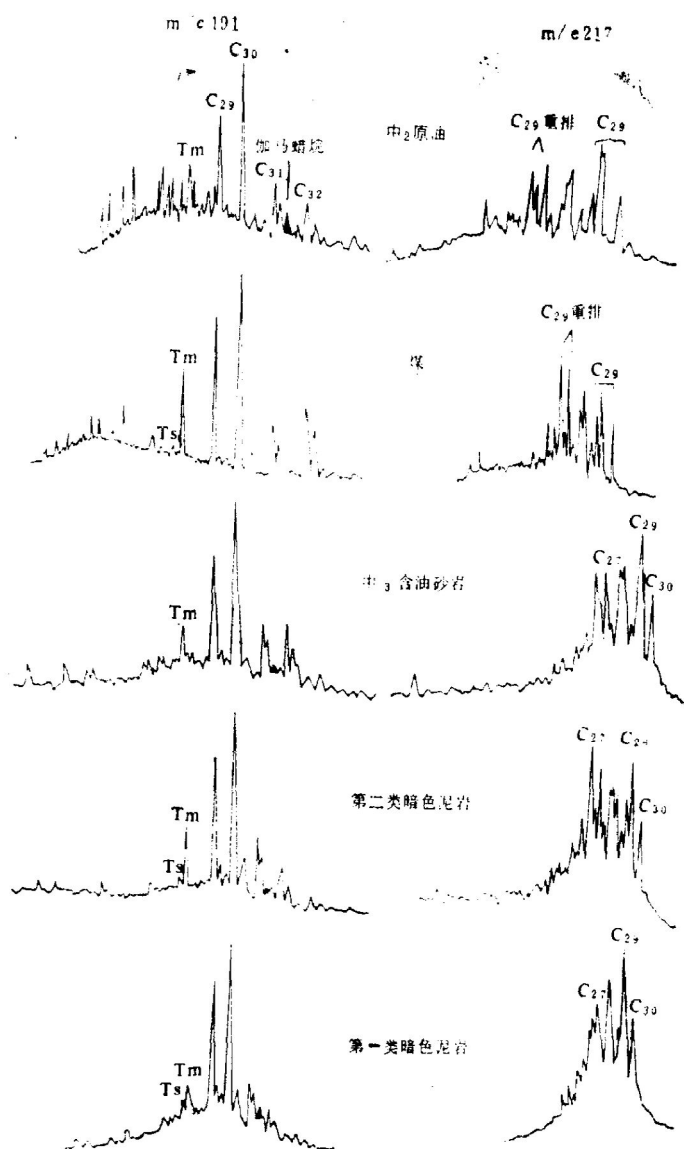


图4 甾烷萜烷质量色谱图

色泥岩和东风界 265 m 水平巷道的中₃含油砂岩为另一类,重排甾烷含量明显下降(表 5),均含 C₃₀ 甾烷(4-甲基-24-乙基胆甾烷),含量分别为 6%和 11%。C₂₇ 正常甾烷含量较高,中₃含油砂岩还有少量甾烷,暗色泥岩则不含。

推测酸性环境可能促进甾烷的重排,从而使得煤的重排甾烷含量大大高于暗色泥岩。后者未检出 C₂₉ 重排甾烷,C₂₇ 正常甾烷的含量却较高,又有 C₃₀ 甾烷,表明其母质来源和沉积成岩环境与煤有所不同。暗色泥岩沉积时水体较深,盐度也较高,沉积阶段和早期成岩阶段的环境应稍偏碱性,母质除高等植物碎屑外,可能还有一定数量的海相有机碎屑。J.M.Moldowan等(1985)认为,C₃₀ 甾烷是海相标志^[2]。

通常储层是从较近的母岩中接受烃类。离煤层近就具有与煤层烃类相近的特点,如中₂原油;离暗色泥岩近就具有暗色泥岩烃类的特点,如中₃含油砂岩,

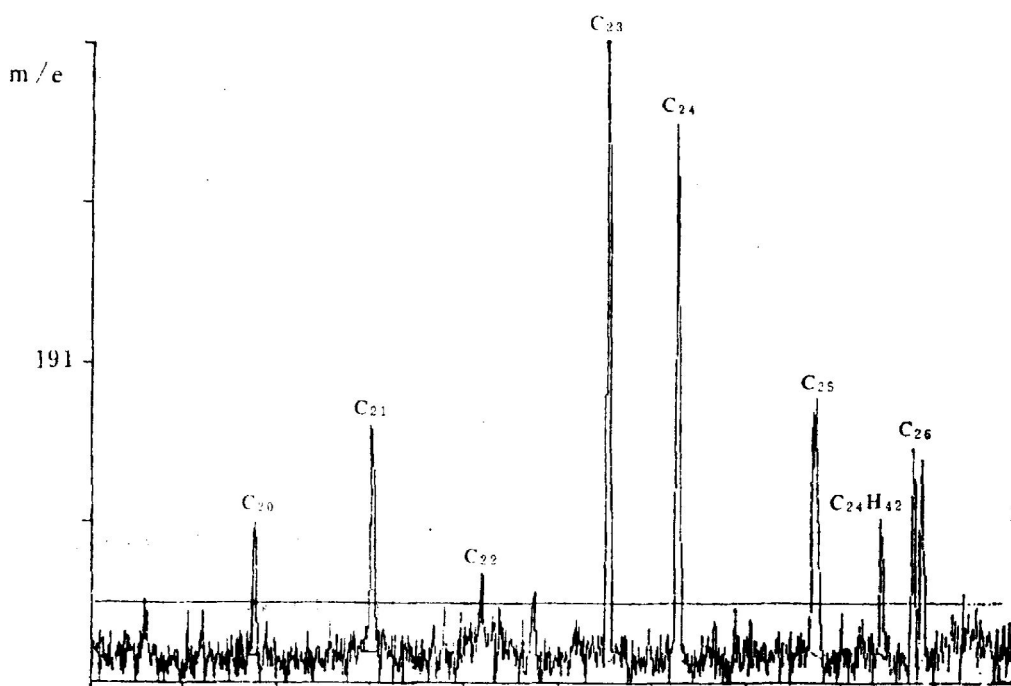
图5 中₂原油三环双萜烷质量色谱图

表5 甾萜烷参数(%)

样 品	五环三萜烷		甾 烷			
	$\alpha\beta C_{30}$ 甾/总	Tm/总	C ₂₇ /总	C ₂₉ /总	C ₃₀ /总	重排/总
中 ₂ 原油	21.88	7.81	10.52	35.60	0.00	36.23
煤	27.13	12.84	7.51	54.00	0.00	42.20
中 ₃ 含油砂岩	27.11	6.30	33.50	22.00	8.37	14.00
二类泥岩	27.00	9.20	17.70	21.91	6.21	17.90
一类泥岩	27.30	4.62	21.34	25.90	11.10	15.50

6. 稳定碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值

龙潭煤系的 $\delta^{13}\text{C}$ 数据见表6。除第一类泥岩外,饱和烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值小于芳烃,芳烃小于非烃,非烃小于沥青质,原油和含油砂岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,小于泥岩,更小于煤。

表6 $\delta^{13}\text{C}$ 数据(‰)

样 品	饱 和 烃	芳 烃	非 烃	沥 青 质
煤	-27.67	-26.02	-25.91	-24.91
二类泥岩	-28.23	-26.58	-26.26	-25.65
一类泥岩	-28.38	-28.91	-27.97	-24.64
中 ₃ 含油砂岩	-28.35	-27.75	-27.38	-25.91
中 ₂ 原油	-28.45	-26.70	-27.14	-26.60

四、结 论

1. 浙北龙潭煤系中的原油为龙潭煤系的煤和暗色泥岩生成的煤成油。
2. 煤和主要由煤生成的原油(如中₂原油)含有丰富的类异戊二烯烷烃,其 Pr/Ph 、 $\text{Pr}/\text{n-C}_{17}$ 、 $\text{Ph}/\text{n-C}_{18}$ 均大于1;正构烷烃主峰在 C_{19} ,具低碳数优势;含有大量环烷烃; C_{29} 正常甾烷优势明显,并富含 C_{29} 重排甾烷。

参 考 文 献

- [1] Snowdon, L.R. et al., 1982, AAPG Bull., Vol. 66, No. 6.
[2] Moldowan, J.M. et al., 1985, AAPG Bull., Vol. 69, No. 8.

COAL-FORMED OIL IN LONGTAN COAL MEASURES, MEISHAN, NORTH ZHEJIANG

Wu Shiqing Zhang Shufang Yue Shuzhen

(Zhejiang Institute of Petroleum Geology)

Abstract

Longtan coal measures of the Late Permian in Meishan, north Zhejiang Province, is a suite of delta sediments with a thickness of 130-240m. Oil can be found in sandstones there. The coal is bark liptobiolite. Its suberinite content is 44.98-65.47%, and the tar productivity of dry distillation 9.3-21.4%. The coal-formed oil is rich in isoprenoid, cycloalkane, C_{29} sterane and C_{29} rearranged sterane. All the Pr/Ph , $\text{Pr}/\text{n-C}_{17}$ and $\text{Ph}/\text{n-C}_{18}$ are greater than 1. The main peak of n-alkane is at C_{19} .