

准东中下侏罗统煤地球化学特征与低熟气形成

钱宇^{1,2}, 王作栋¹, 雷艳^{2,3}, 王晓锋¹, 梁明亮^{1,2}, 张婷^{1,2}, 徐永昌¹

(1. 甘肃省油气资源研究重点实验室/中国科学院油气资源研究重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要:准东地区低熟气资源丰富,其形成机制及母质来源一直是研究的重点和难点。对准东中下侏罗统八道湾组和西山窑组 6 块低演化煤样(长焰煤—气煤)进行了全面的地球化学分析,包括岩石热解、TOC 和 R_o 测定、可溶有机质族组成分离及饱和烃和芳烃 GC—MS 分析等。烃源岩评价结果表明,研究样品属于较差生油岩,但具有较大的生气潜力。 R_o 值为 0.47%~0.73%,平均值为 0.63%,显示样品处于低演化阶段;有机质类型以 III 型为主,原始有机质主要来自高等植物。在样品饱和烃和芳烃馏分中,检测到相对丰度较高的萘烯、呋达烯、脱氢松香烷、西蒙内利烯、降海松烷等来自树脂体的化合物,此类化合物具有较低的生烃活化能,是煤在低演化阶段形成天然气的重要物质基础;同时,较丰富的苯并藿烷、异构(2-)和反异构(3-)甲基烷烃及姥鲛烷和植烷的检出表明有机质经历过轻微—中等程度的生物降解作用。此外,样品中还检出丰度较高的重排甾烷,这是烃源岩在低演化阶段经受黏土矿物催化的重要依据。综合前人研究表明,微生物的改造作用和黏土矿物的催化均可降低有机质的生烃活化能,有利于烃源岩在低演化阶段形成低熟天然气。

关键词:准东地区;煤;中下侏罗统;树脂体;重排甾烷;生物降解作用;异构和反异构

中图分类号:TE122.1⁺13

文献标志码:A

文章编号:1672-1926(2015)06-1137-10

引用格式:Qian Yu, Wang Zuodong, Lei Yan, *et al.* Geochemical characteristics of the coal from Lower-Middle Jurassic in eastern Junggar Basin and the generation of low-maturity gas[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2015, 26(6): 1137-1146. [钱宇, 王作栋, 雷艳, 等. 准东中下侏罗统煤地球化学特征与低熟气形成[J]. *天然气地球科学*, 2015, 26(6): 1137-1146.]

0 引言

低熟气作为一种重要的非常规天然气,受到国内外研究者的广泛关注^[1-14]。徐永昌等^[1-2]、Galimov^[3]、王昌桂等^[4]对低演化烃源岩阶段形成天然气进行了大量研究。目前,国内已经发现了以吐哈盆地为代表的低熟气区^[2,4-8],同时在准噶尔盆地东部、辽河断陷、苏北和三塘湖等地区也发现了规模性低熟气藏^[2,9-10];研究表明,俄罗斯西西伯利亚乌连戈伊大气田的天然气也是低熟煤型气,属于低熟气

的范畴^[3]。王万春等^[9]指出在浅层、低演化阶段(1 000~2 500m, R_o 值为 0.4%~0.6%)形成工业价值的天然气为生物—热催化过渡带气。Galimov^[3]提出西西伯利亚乌连戈伊等巨型气田不是生物气而是早期热成因气,并强调是腐殖型有机质在热演化程度不高的情况下,由芳环化合物的缩合作用形成,其 R_o 值为 0.4%~0.7%。刘文汇等^[11]在前人研究基础上提出低熟气的概念,并厘定 R_o 取值,下限为 0.3%~0.4%,上限为 0.8%~0.9%; Xu 等^[2]根据目前全球范围内的低熟气区和我国主

收稿日期:2014-07-31;修回日期:2014-10-10.

基金项目:中国科学院西部行动计划(编号:KZCX2-XB3-12);国家自然科学基金(编号:41072106;41402129);甘肃省重点实验室专项(编号:1309RTSA041)联合资助.

作者简介:钱宇(1988-),男,四川乐山人,博士研究生,主要从事油气地球化学研究. E-mail:qianyu1001@sina.com.

通讯作者:王作栋(1966-),男,甘肃靖远人,高级工程师,主要从事油气地球化学研究. E-mail:wangzuo_dong@163.com.

要煤型气田的实际地质情况,将低熟气的 R_o 上限值暂定为 0.8%,下限值定为 0.3%~0.4%。沈平等^[6]、王晓锋等^[12]对低熟气地球化学特征和判识做了详细描述,Xu等^[2]和 Galimov^[3]指出低熟气或早期热成因气与腐殖型有机质密切相关,然而没有提及哪些物质可能在低演化阶段生成天然气以及何种因素可以促使有机质早期生烃,该问题长久以来是低熟气研究的重点和难点。侯读杰等^[13]和王铁冠等^[14]总结了与低熟油气有关的几种特殊组成有树脂体、木栓质体、藻类、经细菌改造的陆源有机质、高等植物生物类脂物和富硫大分子,这些物质通常具有较低的生烃活化能,因此可能成为低熟气的先质。

本文实验的样品为准噶尔盆地东部地区侏罗系煤,热演化程度处于低熟气 R_o 值范围内,从演化条件来说,准噶尔盆地侏罗系煤系烃源岩有形成煤型低熟天然气的潜力。本文对准噶尔盆地东部中下侏罗统烃源岩地球化学特征、低演化阶段生烃的主控因素和低熟气形成的物质基础进行研究。

1 样品与实验

1.1 采样背景

准噶尔盆地东部地区有 4 套烃源岩,其中,二叠系烃源岩生烃潜力大,是最好也是最主要的烃源岩;三叠系烃源岩次之;侏罗系和石炭系烃源岩有机质类型以 III 型为主,生烃潜力低于二叠系和三叠系。其中侏罗系是一套辫状河相—三角洲相—湖沼相含

煤沉积建造,广泛分布于准噶尔盆地,中下侏罗统几乎覆盖整个盆地,沉积地层厚度为 200~3 800m,为一套以灰绿色、灰黑色为主的碎屑岩。样品采自准噶尔盆地东部中下侏罗统含煤地层井下岩心和露头。准噶尔盆地侏罗系包含下侏罗统八道湾组(J_1b)、三工河组(J_1s),中侏罗统西山窑组(J_2x)、头屯河组(J_2t),上侏罗统齐古组(J_3q)。其中八道湾组和西山窑组发育暗色泥岩、炭质泥岩和煤,最大厚度可达 300m 以上;三工河组主要发育暗色泥岩,厚度在 10~30m 之间。八道湾组煤几乎遍布全盆地,煤层厚度在 5~60m 之间,其中东部阜康、五彩湾地区煤厚为 10~20m。样品信息详见表 1。

1.2 实验流程和仪器条件

研究样品粉碎至大于 100 目,用氯仿索氏抽提 72h,氯仿抽提物再经正己烷沉淀沥青质后将可溶有机质经硅胶:氧化铝(3:1)柱色层分离,分别以正己烷、二氯甲烷和甲醇为溶剂洗提出饱和烃、芳烃和非烃。将饱和烃和芳烃馏分进行 GC-MS 分析。

分析仪器及条件:气相色谱—质谱联用仪为美国安捷伦科技有限公司的 6890N-GC/5973N-MS;色谱进样口温度为 280℃;载气为高纯氮(99.999%);载气流量 1.2mL/min;弹性石英毛细管柱为美国 HP-5(30m×0.25mm×0.25μm);升温程序:以 4℃/min 速率由 80℃ 程序升温至 290℃,恒温 30min;质谱离子源为 EI 源;离子源温度 230℃;四极杆温度 150℃;离子源电离能 70eV;质谱与色谱接

表 1 准东地区中下侏罗系烃源岩有机质丰度与评价

Table 1 Abundance and evaluation of organic matter of the Middle-Low Jurassic source rocks in eastern Junggar Basin

样品	岩性	层位	R_o /%	TOC /%	T_{max} /℃	氯仿沥 青“A”/%	(S_1+S_2) /(mg _{HC} /g _{岩石})	I_H /(mg _{HC} /g _{TOC})	I_o /(mg _{CO_2} /g _{TOC})	总烃 /%	生油潜力 评价
阜 2 井	煤	J_2x	0.64	61.14	433	1.87	157.7	250	37	0.58	差/倾气
彩 24 井(1 846~1 851m)	煤	J_2x	0.47	73.97	428	2.72	190.7	239	78	1.10	差/倾气
彩 16 井(2 740~2 908m)	煤	J_1b	0.68	53.33	441	4.12	233.1	368	46	0.49	中一差/倾气
彩 49 井(3 500~3 512m)	煤	J_1b	0.73	52.38	441	1.61	171.4	304	39	0.53	差/倾气
张家庄煤矿	煤	J_1b	0.61	76.05	440	1.08	134.4	173	13	0.53	差/倾气
大黄山煤矿	煤	J_1b	0.63	72.31	444	2.08	210.9	277	14	0.80	中一差/倾气

口为 280℃;谱库为美国 NIST02L。

2 结果与讨论

2.1 烃源岩基本地球化学特征

2.1.1 有机质丰度

有机质丰度是烃源岩中有机质的富集程度,可用于衡量和评价岩石的生烃潜力。对准东地区野外

露头 and 钻井岩心样品进行分析,结果见表 1。综合生油潜力评价为差烃源岩,但生气潜力巨大。

王昌桂等^[4]对吐哈盆地中下侏罗统褐煤到气煤的样品进行了分析,在有机岩石学和有机地球化学研究的基础上,根据煤的生烃潜量(S_1+S_2)与氢指数(I_H)的相关性,并结合煤对烃类具有较强的吸附性及排出率差等特点,将吐哈盆地中下侏罗统煤划分

为 4 种类型,即:非生油岩 $S_1 + S_2 < 70\text{mg/g}$, $I_H < 100\text{mg/g}$;差烃源岩 $S_1 + S_2 = 70 \sim 200\text{mg/g}$, $I_H = 100 \sim 300\text{mg/g}$;中等烃源岩 $S_1 + S_2 = 200 \sim 330\text{mg/g}$, $I_H = 300 \sim 500\text{mg/g}$;好烃源岩 $S_1 + S_2 > 330\text{mg/g}$, $I_H > 500\text{mg/g}$ [14]。根据上述标准,准东地区中下侏罗统烃源岩煤属于差—中等生油岩(图 1)。

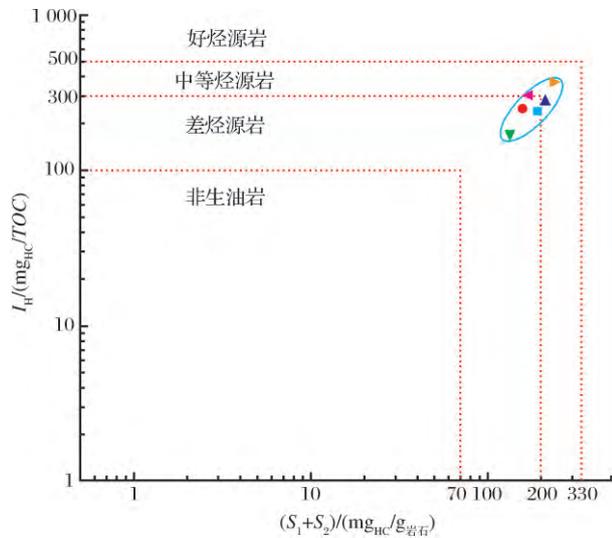


图 1 烃源岩热解生油潜量和氢指数关系

Fig. 1 Distribution of Rock-Eval pyrolysis potential and hydrogen index of source rocks

2.1.2 有机质类型

规则甾烷的分布可以提供烃源岩母质信息,通常情况下,以水生藻类和微生物来源为主的有机质规则甾烷中 C_{27} 相对丰度最高,而高等植物来源为主的有机质 $C_{29} \alpha\alpha\alpha 20R$ 甾烷含量远大于 C_{27} 和 C_{28} 规则甾烷含量[15]。研究样品烃源岩饱和烃 $C_{27} \alpha\alpha\alpha 20R$ 、 $C_{28} \alpha\alpha\alpha 20R$ 、 $C_{29} \alpha\alpha\alpha 20R$ 甾烷百分含量分布图(图 2)可以看出所有样品均落在高等植物区域, $C_{29} \alpha\alpha\alpha 20R$ 含量为 68.6%~81.9%, $C_{27} \alpha\alpha\alpha 20R$ 含量为 4.2%~12.3%, m/z 217 质量色谱图(图 3)中呈现反“L”型,说明煤有机质来源以陆源高等植物为主,兼有少量水生藻类或微生物的贡献。在氢指数和氧指数关系图(图 4)中,样品主要落在 II—III 型的区域之间,显示有机质类型为 II₂—III 型。根据陈建平等[16]关于含煤地层煤有机质类型评价标准(表 2),生烃潜势和氢指数的关系也能得出相似结论,即以 III 型有机质为主,兼有少量 II 型。

2.1.3 有机质热演化程度

准东地区侏罗系低熟烃源岩的热演化程度可以用镜质体反射率和可溶有机质族组成及生物标志化合物分布特征来表征。研究样品的实测镜质体反射

率均小于 0.8%,分布在 0.47%~0.73%之间,主要分布在 0.5%~0.6%之间。Xu 等[2]认为低熟气是以腐殖型为主, R_o 值在 0.3%~0.8%之间时所生成的非常规天然气,依此研究样品可能成为低熟气的源岩。

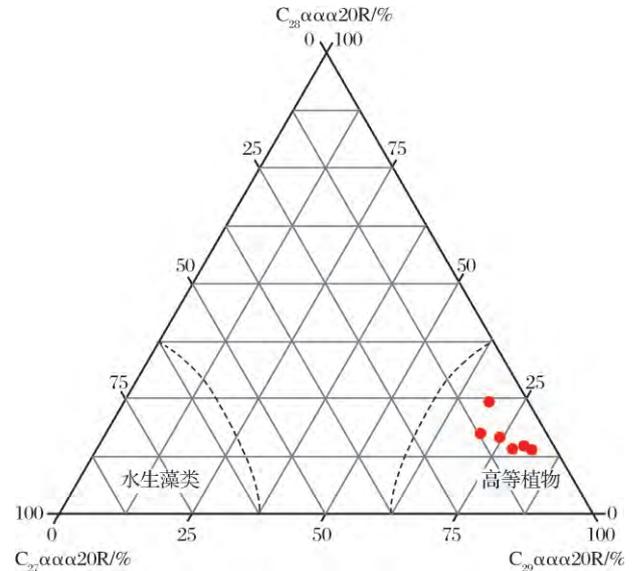


图 2 烃源岩规则甾烷分布

Fig. 2 Distribution for regular steranes of source rocks

研究样品的可溶有机质族组成大多以非烃含量和沥青质含量高为特征(图 5)。高丰度非烃的检出反映烃源岩有机质中含杂原子(N、O、S)的极性化合物丰富,未经历过较强烈的脱胺基、脱羧基及脱羟基等过程,其有机质的演化程度处于未成熟—低成熟阶段[6-7]。

从样品饱和烃 TIC 图(图 6)可以看出,高碳数部分奇碳优势明显, OEP_{25-29} 值为 1.24~2.41,平均值为 1.55,表明处于低演化阶段。此外,烃源岩样品中均检测出生物构型的 $17\beta(H)-22, 29, 30$ -三降藿烷[$17\beta(H)$], $17\alpha(H)-22, 29, 30$ -三降藿烷(Tm)丰度远大于 $17\beta(H)$,并且只检测出痕量的 $18\alpha(H)-22, 29, 30$ -三降藿烷(Ts), Ts/Tm 值均分布在 0.01~0.02 之间,说明样品中的生物构型[$17\beta(H)$]因演化程度较低而未转换成过渡型($\beta\alpha$)及地质构型($\alpha\beta$),整体呈现未成熟—低成熟有机质的特征[17]。另外,在 m/z 191 质量色谱图(图 3)中还检测出高丰度的 $C_{29}\beta\beta - C_{31}\beta\beta$ 和 $C_{29}\beta\alpha - C_{31}\beta\alpha$ 构型藿烷,由于生物构型 $\beta\beta$ 随着成熟度的演化向 $\beta\alpha$ 和 $\alpha\beta$ 转化,且 $\alpha\beta$ 构型最稳定,因此出现 $\beta\beta$ 和 $\beta\alpha$ 构型藿烷说明样品处于低成熟阶段[17]。 $C_{29} \alpha\alpha\alpha 20S/20(S+R)$ 甾烷参数是良好的有机质热演化程度指标。研究样品

的 $C_{29}\alpha\alpha\alpha 20S/20(S+R)$ 甾烷参数值为 0.16 ~ 0.27 (表 3), 整体呈现出未成熟—低成熟有机质的特征。
 $C_{29}\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 值为 0.21 ~ 0.49, 平均值为

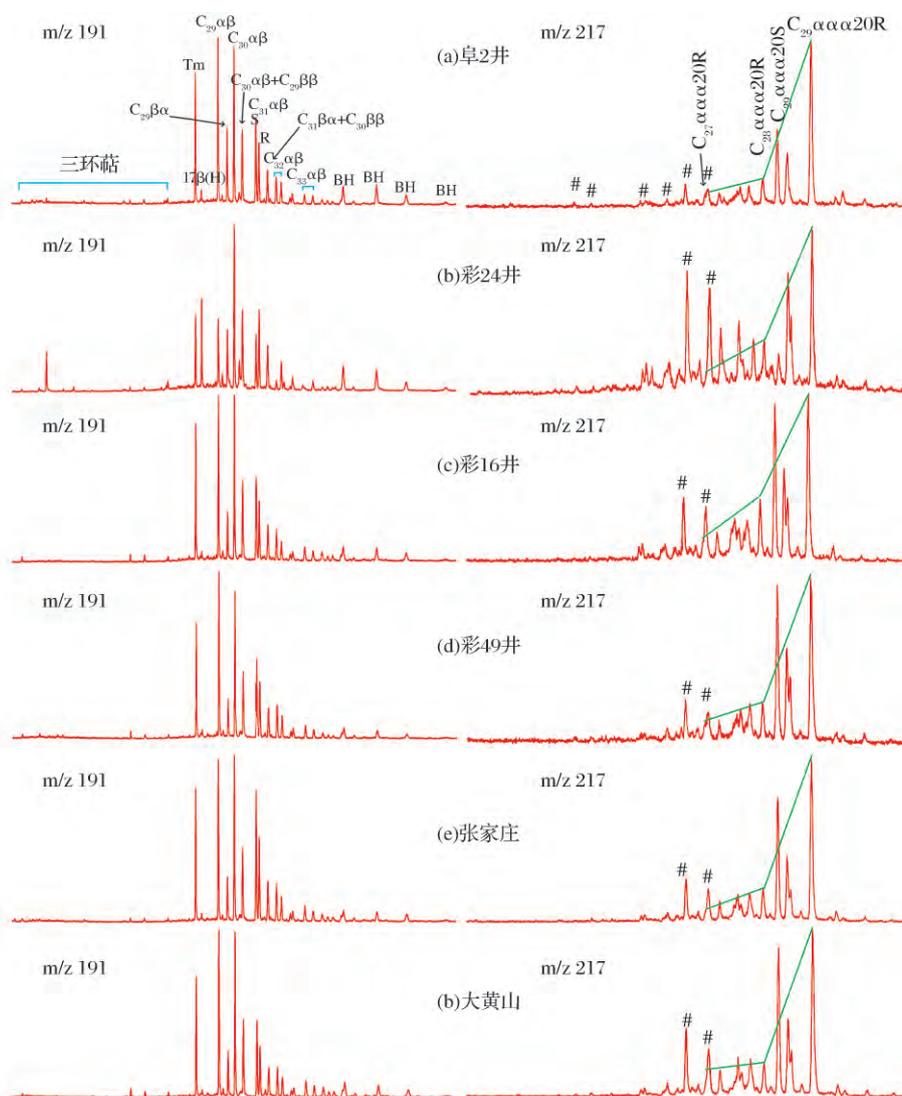


图 3 准东地区中下侏罗统烃源岩藿烷和甾烷质量色谱图

Fig. 3 Hopanes and steranes mass chromatograms of the Middle-Low Jurassic source rocks in eastern Junggar Basin

17 β (H) 为 17 β (H)-22, 29, 30-三降藿烷; “#”为重排甾烷; G 为伽马蜡烷

2.1.4 低熟烃源岩生气的物质基础

王铁冠等^[14]总结了与低熟油气有关的几种特殊组成有树脂体、木栓质体、藻类、经细菌改造的陆源有机质、高等植物生物类脂物和富硫大分子化合物等。据此,研究样品中具有以下特征组份有利于低演化阶段生气。

(1)样品中检测出丰富的高等植物来源的树脂类化合物(表 4),此类化合物在向环烷烃的转化中化学反应所需的活化能和热力学条件较干酪根热降解生烃的条件低很多^[14]。烃源岩饱和烃 TIC 图(图 6)中均检测出相对丰度较高的咔达烯(CD),部

分相对丰度甚至超过了正构烷烃, CD/Pr 值在 0.09~0.94 之间,均值为 0.26。咔达烯主要来自于高等植物树脂^[18]。部分样品中还检测出脱氢松香烷、降海松烷、降松香三烯、降松香四烯、西蒙内利烯等化合物,根据文献鉴定结果(表 4),这些化合物都是松香酸在成岩作用中形成的产物,松香酸源自于高等植物,特别是针叶树的树脂^[18-20]。芳烃馏分中除大黄山煤样惹烯相对丰度较低外,其他样品均以惹烯(Re)丰度最高, Re/P(惹烯/菲)值为 1.73~61,惹烯是针叶树树脂的主要成分,对高等植物具有很高的专属性^[18-20]。所有样品芳烃馏分中还检出四

氢化萘(4H-N)、甲基萘(MN)二甲基萘(DMN)、三甲基萘(TMN),萘系列化合物主要来源于陆源植物,其中针叶树脂成分中的二环倍半萜最可能是烷基萘的先质^[21-22]。

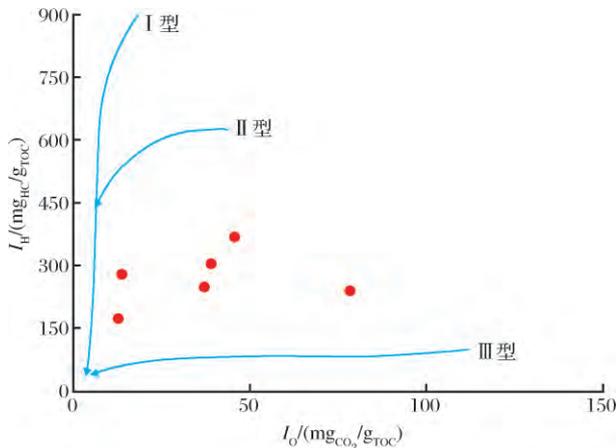


图4 准东地区中下侏罗统煤氧指数和氢指数关系

Fig. 4 Distribution of oxygen index and hydrogen index of the Middle-Low Jurassic source rocks, East Junggar Basin

(2)中、下侏罗统含煤地层有机质属于Ⅲ型,是很好的气源岩。所研究煤的氢指数(I_H)在173~368mg/g之间,说明煤生气潜力巨大。

2.2 低演化烃源岩的生烃条件

2.2.1 微生物降解作用

研究的准东地区中下侏罗统煤均遭受不同程度的微生物降解,部分样品降解程度较大,主要体现在以下4个方面:

(1)正构烷烃主峰前移。样品以Ⅲ型有机质为主,单峰主峰以 C_{19} 、 C_{23} 和 C_{25} 为主。然而以高等植物来源的有机质主峰应为 C_{29} 或 C_{31} 。本文实验样品处于低演化阶段(R_o 值为0.29%~0.73%),明显的主峰前移表明存在微生物的改造。以彩49井为例,彩49井岩样TIC图(图6)中主峰为 C_{19} ,但从抗降解能力较强的甾烷分布来看,规则甾烷中 $C_{29}\alpha\alpha\alpha 20R$ 值远大于 $C_{27}\alpha\alpha\alpha 20R$,表明彩49井源岩有机质主要来自于高等植物,说明主峰前移现象明显,最可能的原因就是微生物的降解作用^[23]。

表2 含煤地层烃源岩生油潜力及有机质类型评价标准^[16]

Table 2 Evaluation criteria for hydrocarbon-generating potential and organic matters types of source rocks of coal-bearing strata^[16]

类别	非生油岩	差生油岩	中生油岩	好生油岩	很好	
岩性	有机质类型	Ⅲ	Ⅱ	Ⅰ		
煤系泥岩	$I_H/(mg/g)$	<65	60~180	180~400	400~700	>700
	$(S_1+S_2)/(mg/g)$	<0.5	0.5~2.0	2.0~6.0	6.0~20	>20
炭质泥岩	$I_H/(mg/g)$	<65	65~200	200~400	400~700	>700
	$(S_1+S_2)/(mg/g)$	<10	10~35	35~70	70~120	>120
煤	$I_H/(mg/g)$	<150	150~275	275~400		>400
	$(S_1+S_2)/(mg/g)$	<100	100~200	200~300		>300

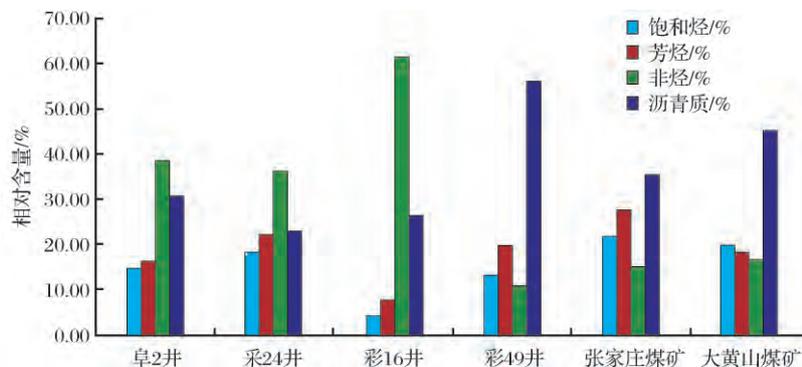


图5 烃源岩族组成柱状图

Fig. 5 Composition of bitumen of source rocks

(2) 苯并藿烷(BH)是微生物的特征产物。Hussler等^[24]指出苯并藿烷来源于生物体细菌藿烷类化合物,是一种原核生物细胞膜中的 C_{35} -四羟基

生物藿烷醇。样品TIC图(图6)和 m/z 191质量色谱图(图3)中均检测出以 m/z 191为基峰,分子量为432、446、460、474的 C_{32} — C_{35} 苯并藿烷,研究样

品中 $\Sigma\text{BH}/\text{C}_{30}\alpha\beta$ 藿烷比值在0.11~0.36之间,均值高达0.23,表明烃源岩成烃环境中微生物比较发育,可能对该地区低熟天然气有重大贡献。

(3)异构(2-甲基)和反异构(3-甲基)单甲基烷烃被检出。TIC图(图6)中检测到正构烷烃之间用

“*”号标记的一系列化合物,利用保留时间,化合物断键规则以及离子碎片重组确认该化合物为2-单甲基烷烃和3-单甲基烷烃。单甲基烷烃的前驱物为原核细菌,如蓝细菌^[25-26]。高丰度的单甲基烷烃存在于煤中说明高等植物埋藏时期细菌较发育。

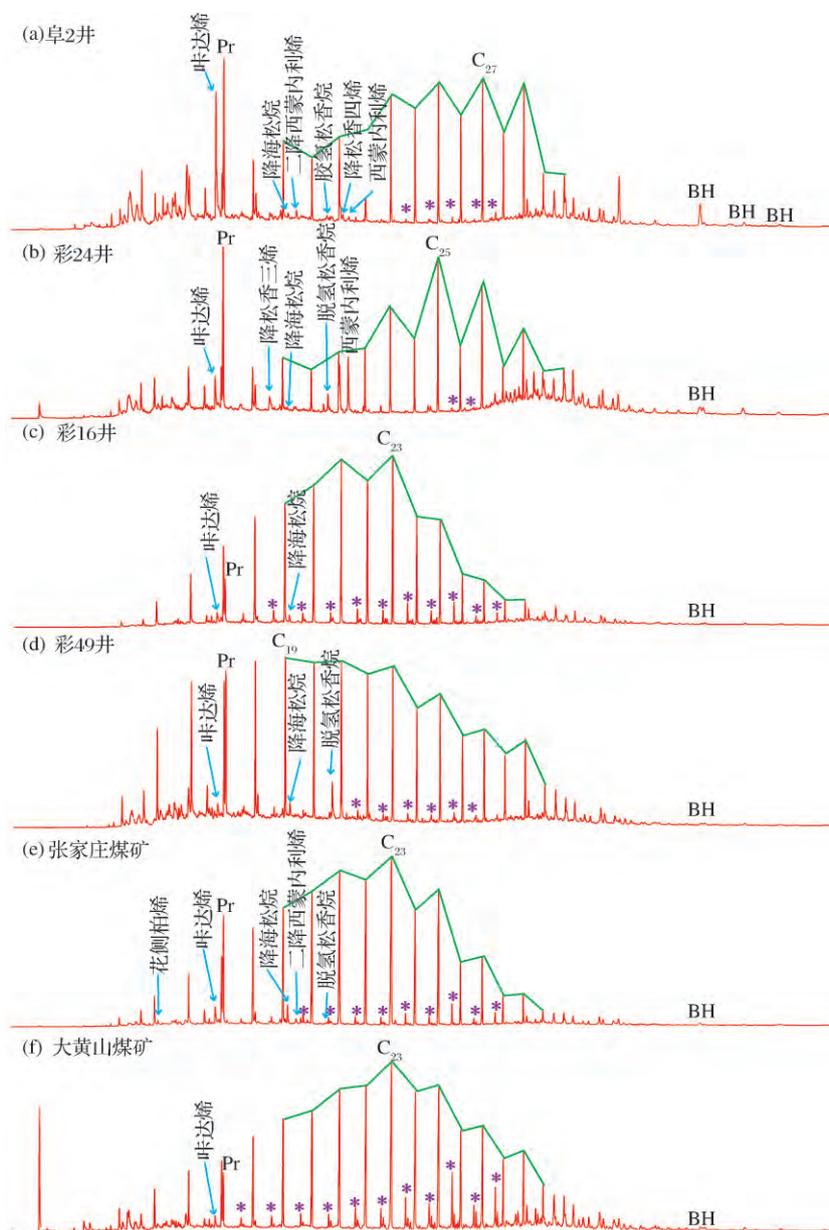


图6 烃源岩总离子流(TIC)图

Fig. 6 Total ion chromatogram of source rocks

Pr为姥鲛烷;Ph为植烷;BH为苯并藿烷;“*”标记为异构和反异构甲基烷烃

(4)低演化有机质受微生物作用时,对不同生物标志化合物的降解敏感性存在“类阶梯式”序列:正构烷烃>无环类异戊二烯烷烃>藿烷>甾烷>芳香烃^[23]。在TIC图(图6)中检出了相对丰度较高的脱氢松香烷和降海松烷,同时在 m/z 191质量色谱

图(图3)中还检出了高丰度的 C_{29}H (C_{29} 藿烷), $\text{C}_{29}\text{H}/\text{C}_{30}\text{H}$ 平均值为0.93;有明显的“UCM”,这些现象说明研究样品均经历了一定程度的生物降解作用。抗生物降解能力较强的化合物被保存,按Wenger等^[23]对生物标志化合物降解的等级分类研

究样品属于轻微—中等降解。研究样品中类异戊二烯烷烃丰度较高,部分 Pr 丰度高于 nC_{17} , 2 种原因可能解释这种现象:①说明沉积古环境为氧化环境;②无环类异戊二烯烷烃抗降解能力大于正构烷烃的抗降解能力。此外,阜 2 井和彩 24 井岩样由于微生物的降解,低碳数正构烷烃部分消失或者丰度特别低,也说明遭受了较强的微生物改造作用。前文已述异构化参数能反映成熟度。如 $C_{31}\alpha\beta/20S/20(S+R)$ 、 $C_{29}\alpha\alpha/20S/20(S+R)$ 、 $C_{29}\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 等在低熟阶段比值小于 0.4,到 0.6 时达到平衡。然而,在研究样品中,除彩 24 井中 $C_{31}\alpha\beta/22S/22(S+R)$ 值为 0.40, $R_o=0.47\%$, $17\beta(H)$ 和 $\beta\beta$ 构型丰度很高,表现出低成熟特征外,其余样品的 $C_{31}\alpha\beta$ 异构化值在 0.56~0.61 之间,显示已经达到生油窗,通过 $C_{31}\alpha\beta/22S/22(S+R)$ 值与 $C_{29}\alpha\alpha/20S/20(S+R)$ 值和 $C_{29}\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 值对比可知,样品 $C_{31}\alpha\beta$ 异构化程度远高于 C_{29} 甾烷,这是因为甾烷抗降解能力比藿烷强^[23],导致 C_{29} 甾烷异构化程度(0.16~0.49)普遍比 $C_{31}\alpha\beta$ 异构化程度(0.40~0.61)低。

2.2.2 黏土催化作用

m/z 217 质量色谱图(图 3)中,相对于规则甾烷,检测出丰度较高的 C_{27} — C_{29} 重排甾烷,重排甾烷与规则甾烷的区别在于 C-10、C-13 上的甲基重排到了 C-5、C-14,实验中成熟度最低的彩 24 井烃源岩中重排甾烷相对丰度最高。Rubinstein 等^[27]和 Sie-skind 等^[28]通过几项模拟实验证明:在黏土矿物(蒙脱石,150℃条件下)中,过渡性晶位的存在对于甾醇和重排甾烷及其对应饱和化合物(重排甾烷)的转化起着催化作用。本实验所研究的煤中黏土矿物主要以蒙脱石、高岭石、伊/蒙混层、伊利石为主,其催化机制主要取决于表面的 Brønsted 酸(简称“B”酸)和 Lewis 酸(简称“L”酸),从而形成 2 种催化机制,即正碳离子机制和自由基机制,其中 B 酸中主要发生裂解反应、聚合反应、加氢反应,L 酸主要与有机质脱羧基反应有关^[29-33]。因此, m/z 217 质量色谱图中检测到重排甾烷可能是甾醇(易被氧化)和重排甾烷在黏土矿物的催化作用下脱羧基和加氢的产物。从热力学角度来看,黏土矿物的催化机制实质上是

表 3 准东地区中下侏罗统烃源岩饱和烃和芳烃馏分数据

Table 3 Data of saturated hydrocarbon and aromatic hydrocarbon of Jurassic samples, East Junggar Basin

样号	层位	岩性	Pr /Ph	CD /Pr	OEP ²⁵⁻²⁹	17β(H)/Tm	Ts/Tm	C ₂₉ H/C ₃₀ H	G/C ₃₀ H	ΣBH/C ₃₀ H	C ₃₁ 22S/(22S+22R)	C ₂₇ ααα /%	C ₂₈ ααα /%	C ₂₉ ααα /%	C ₂₉ 20S/(20S+20R)	C ₂₉ ββ/(αα+ββ)	Re /P	TMP /P	MPI1
阜 2 井	J _{2x}	煤	7.33	0.68	1.45	0.09	0.01	1.06	0.02	0.3	0.59	4.2	13.9	81.9	0.31	0.21	5.56	0.22	0.50
彩 24 井	J _{2x}	煤	7.23	0.19	2.41	1.21	0.01	0.41	0.01	0.29	0.40	12.3	17.3	70.4	0.16	0.49	1.73	0.02	0.51
彩 16 井	J _{1b}	煤	7.50	0.20	1.31	0.05	0.02	1.00	0.01	0.18	0.58	7.0	24.4	68.6	0.47	0.32	11.4	0.90	0.49
彩 49 井	J _{1b}	煤	6.46	0.09	1.24	0.06	0.01	1.12	0.02	0.12	0.59	8.9	16.4	74.7	0.46	0.33	1.85	0.21	0.72
张家庄煤矿	J _{1b}	煤	10.00	0.15	1.62	0.04	0.01	0.97	0.01	0.17	0.61	5.3	14.7	80.0	0.43	0.24	61	55	0.42
大黄山煤矿	J _{1b}	煤	9.50	0.24	1.25	0.05	0.01	1.02	0.03	0.19	0.56	7.8	14.3	77.9	0.46	0.27	0.22	0.30	0.61

注:CD 为咪达烯;Pr 为姥鲛烷;Ph 为植烷;Ts 为 18 (H)-22,29,30-三降藿烷;Tm 为 17 (H)-22,29,30-三降藿烷;17β(H)为 17β(H)-22,29,30-三降藿烷;C₂₉H 和 C₃₀H 为 C₂₉ 和 C₃₀ 藿烷;G 为伽马蜡烷;BH 为苯并藿烷;Re 为萘烯;P 为菲;MPI1 为甲基菲指数;TMP 为三甲菲菲

降低了有机质的生烃活化能,是准东中下侏罗统煤早期生烃重要条件之一。

2.2.3 芳烃的脱甲基效应

芳烃中甲基菲指数 MPI 1 可以用于识别有机质演化程度,研究样品 MPI 1 指数为 0.42~0.72,显示出未熟—低熟的特征。菲系列中除张家庄煤样(P<MP<DMP<TMP)外,其余均呈现 P>MP>DMP>TMP 的分布特征。TMP/P 值表征菲系列在演化过程中去甲基化作用的强度,比值越小,有机质经受微生物降解作用越强^[6]。研究样品除张家庄煤(TMP/P=55)和彩 16 井煤(TMP/P=0.9)外,其他样品 TMP/P 值为 0.02~0.30,表明经历过较强的去甲基作用,进一步说明烃源岩经历过较强的

降解作用。此外,样品中还检测出丰度较高的荧蒽、芘、苯并蒽、苯并荧蒽、苯并芘及芴等稠环芳烃,而这些芳烃的甲基化衍生物相对丰度普遍偏低,这种现象亦表明稠环芳烃经历过一定的去甲基化作用,为天然气形成提供了物质基础,有利于该地区低熟气的形成。

3 结论

对准东地区中下侏罗统煤地球化学的研究得到以下认识:

(1)有机质以高等植物输入为主,水生藻类或微生物有一定的贡献。 I_H 值为 173~368mg/g,以生气为主。烃源岩处于低成熟阶段。 R_o 值为

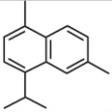
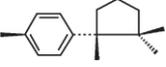
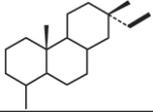
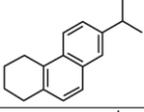
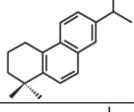
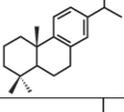
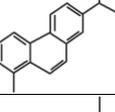
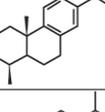
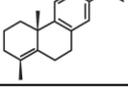
0.47%~0.73%、甾烷异构化参数 $C_{29}\alpha\alpha 20S/20(S+R)$ 值、 $C_{29}\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 值分别为 0.16~0.47 和 0.21~0.49, T_s/T_m 值在 0.01~0.02 之间。17 β (H) 以及较高丰度的 $C_{29}\beta\beta-C_{31}\beta\beta$ 藿烷和 $C_{29}\beta\alpha-C_{31}\beta\alpha$ 藿烷的检出均说明煤处于低演化阶段(长焰煤—气煤)。

(2) 岩样饱和烃馏分和芳烃馏分中检出萘烯、呔

达烯、脱氢松香烷、西蒙内利烯、降海松烷、萘系列化合物等树脂类来源的化合物。同时,检测到苯并藿烷、异构和反异构甲基烷烃以表明遭受过轻微—中等的生物降解作用, $C_{31}\alpha\beta 20S/(20S+20R)$ 值与 $C_{29}\alpha\alpha 20S/20(S+R)$ 值和 $C_{29}\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 值存在较大差异也显示出相似的结论。

表 4 准东地区烃源岩中来自树脂和高等植物的化合物

Table 4 The typical detected compounds from resin and higher plants of source rocks in eastern Junggar Basin

化合物	分子式	分子量	分子结构	质谱基峰	来源	检出样品	据文献[18]
呔达烯	$C_{15}H_{18}$	198		183	煤	全部	Bendoraitis, 1974
花侧柏烯	$C_{15}H_{22}$	202		132	化石树脂	张家庄煤	Grantham 等, 1980
降海松烷	$C_{19}H_{34}$	262		163	树脂、褐煤	除大黄山煤	Chaffee, 1983
二降西蒙内利烯	$C_{17}H_{20}$	224		209	褐煤、高等植物	张家庄煤 阜 2 井	Simoneit(私人通信)
西蒙内利烯	$C_{19}H_{24}$	252		237	褐煤、高等植物	阜 2 井 彩 24 井	Simoneit(私人通信)
脱氢松香烷	$C_{20}H_{30}$	270		255	高等植物、煤	阜 2 井、彩 24、49 井 张家庄煤	Enzell 等, 1967
萘烯(Re)	$C_{18}H_{18}$	234		219	树脂、芳香剂	全部	Simoneit, 1977
19-降松香-8,11,13-三烯	$C_{19}H_{28}$	256		159	树脂	彩 24 井	Simoneit, 1977
19-降松香-4,8,11,13-四烯	$C_{19}H_{26}$	254		239	高等植物、树脂、煤	阜 2 井	Conner(私人通信)

(3) 树脂类来源的化合物具有较低的生烃活化能,同时微生物降解也能降低烃源岩生烃活化能,这为准东地区低演化阶段生气提供重要依据。此外,在所有样品中均检出 C_{29} 重排甾烷,该化合物是煤经受过黏土矿物催化作用的重要证据,黏土矿物的催化作用同样也能降低烃源岩生烃活化能,促使低演化阶段的烃源岩早期生烃。

(4) 芳烃馏分中菲系列化合物 TMP/P 值为 0.02~0.30,说明煤经历过一定程度的生物降解作

用。同时,稠环芳烃表现出的脱甲基效应也为低演化阶段烃源岩早期生气提供了重要的物质基础。

致谢:在论文撰写过程中受到了王有孝老师的亲切指导,在此表示真诚的感谢。

参考文献(References):

- [1] Xu Yongchang, Shen Ping, Liu Wenhui, *et al.* Biology-thermal catalytic transitional gas: A new genetic type of natural gas[J]. Sci-

- ence in China; Series B, 1990, 20(9): 975-980. [徐永昌, 沈平, 刘文汇, 等. 一种新的天然气成因类型——生物—热催化过渡带气[J]. 中国科学: B 辑, 1990, 20(9): 975-980.]
- [2] Xu Y C, Wang Z Y, Wang X F, *et al.* Low-mature gases and typical low-mature gas fields in China[J]. Science in China Series D, 2008, 51(2): 312-320.
- [3] Galimov E M. Sources and mechanisms of formation of gaseous hydrocarbons in sedimentary rocks[J]. Chemical Geology, 1988, 71(1): 77-95.
- [4] Wang Changgui, Chen Keming, Xu Yongchang, *et al.* Geochemistry of Coal-generated Hydrocarbons in Jurassic System, Turpan-Hami Basin[M]. Beijing: Science Press, 1998: 72-78. [王昌桂, 程克明, 徐永昌, 等. 吐哈盆地侏罗系煤成烃地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 72-78.]
- [5] Shen Ping, Wang Xiaofeng, Wang Zhiyong, *et al.* Light hydrocarbon geochemical characteristics of gas and identify of low-mature gas in Turpan-Hami Basin[J]. Chinese Science Bulletin, 2010, 55(23): 2307-2311. [沈平, 王晓锋, 王志勇, 等. 吐哈盆地天然气轻烃地球化学特征与低熟气判识[J]. 科学通报, 2010, 55(23): 2307-2311.]
- [6] Wang Zuodong, Tao Mingxin, Meng Qianxiang, *et al.* Research progress of source rocks and formation of low evolution oil and gas in Turpan-Hami Basin[J]. Natural Gas Geoscience, 2009, 19(6): 754-760. [王作栋, 陶明信, 孟祥祥, 等. 吐哈盆地烃源岩研究进展与低演化油气的形成[J]. 天然气地球科学, 2009, 19(6): 754-760.]
- [7] Wang Zuodong, Meng Qianxiang, Fang Huan, *et al.* The combination characteristics of the biomarkers of microbial[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2011, 28(6): 1244-1249. [王作栋, 孟祥祥, 房媛, 等. 低演化烃源岩有机质微生物降解的生标组合特征[J]. 沉积学报, 2011, 28(6): 1244-1249.]
- [8] Zhang Changchun, Tao Wei, Zhang Xin, *et al.* Low mature gas generation and kinetics in Quidong Depression, Turpan-Hami Basin[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2008, 26(5): 857-863. [张长春, 陶伟, 张馨, 等. 吐哈盆地丘东次凹低熟气的生成与动力学研究[J]. 沉积学报, 2008, 26(5): 857-863.]
- [9] Wang Wanchun, Liu Wenhui, Xu Yongchang, *et al.* Geochemical characteristics of nature gases from the Liaohe basin[C]. Research report of Laboratory of Bio-gas Geochemistry. Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences. Lanzhou: Gansu Science and Technology Press, 1988: 30-47. [王万春, 刘文汇, 徐永昌, 等. 辽河盆地天然气地球化学特征[C]. 中国科学院兰州地质研究所生物气体地球化学开放研究实验室研究年报. 兰州: 甘肃科学技术出版社, 1988: 30-47.]
- [10] Lu Shuangfang, Wang Qiong, Li Jijun, *et al.* Evaluation method of low-mature gaseous and its application in north Songliao Basin[J]. Natural Gas Geoscience, 2008, 19(1): 8-12. [卢双舫, 王琼, 李吉君, 等. 低熟气评价方法及其在松辽盆地北部的应用[J]. 天然气地球科学, 2008, 19(1): 8-12.]
- [11] Liu Wenhui, Xu Yongchang. A two-stage model of carbon isotopic fractionation in coal-gas[J]. Geochemistry, 1999, 28(4): 359-366. [刘文汇, 徐永昌. 煤型气碳同位素演化二阶段分馏模式及机理[J]. 地球化学, 1999, 28(4): 359-366.]
- [12] Wang Xiaofeng, Xu Yongchang, Shen Ping, *et al.* Geochemical characteristics and identification indexes of low-mature gases[J]. Natural Gas Geoscience, 2010, 21(1): 1-6. [王晓锋, 徐永昌, 沈平, 等. 低熟气地球化学特征与判识指标[J]. 天然气地球科学, 2010, 21(1): 1-6.]
- [13] Hou Dujie, Wang Tieguan. Immature-low mature oil in continental deposit in China: A review[J]. Petroleum Exploration and Development, 1993, 20(6): 38-45. [侯读杰, 王铁冠. 中国陆相沉积中的低熟油气资源[J]. 石油勘探与开发, 1993, 20(6): 38-45.]
- [14] Wang Tieguan, Zhong Ningning, Hou Dujie, *et al.* Genetic Mechanism and Occurrence of Immature Hydrocarbon[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1995. [王铁冠, 钟宁宁, 侯读杰, 等. 低熟油气的形成和分布[M]. 北京: 石油工业出版社, 1995.]
- [15] Huang W Y, Meinschein W G. Sterols as ecological indicators[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1979, 43(5): 739-745.
- [16] Chen Jianping, Zhao Changyi, He Zhonghua. Criteria for evaluating the hydrocarbon generating potential of organic matter in coal measures[J]. Petroleum Exploration and Development, 1997, 24(1): 1-5. [陈建平, 赵长毅, 何忠华. 煤系有机质生烃潜力评价标准探讨[J]. 石油勘探与开发, 1997, 24(1): 1-5.]
- [17] Seifert W K, Moldowan J M. Paleoreconstruction by biological markers[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1981, 45(6): 783-794.
- [18] Philp R P. Fossil Fuel Biomarkers—Application and Spectra[M]. Fu Jiamo, Sheng Guoying. Translated. Beijing: Science Press, 1987: 100-114. [菲尔普 R P. 化石燃料生物标志物——应用与谱图[M]. 傅家谟, 盛国英译. 北京: 科学出版社, 1987: 100-114.]
- [19] Simoneit B R T, Grimalt J O, Wang T G, *et al.* Cyclic terpenoids of contemporary resinous plant detritus and of fossil woods, ambers and coals[J]. Organic Geochemistry, 1986, 10(4): 877-889.
- [20] Simoneit B R T. Diterpenoid compounds and other lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1977, 41(4): 463-476.
- [21] Liu Hongjun, Qin Liming, Zhang Zhihuan. Geochemical significance and distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons from the Jurassic source rocks in the Heshituoluogai Basin, northwest Junggar[J]. Natural Gas Geoscience, 2012, 23(6): 1104-1115. [刘洪军, 秦黎明, 张枝焕. 准噶尔盆地西北部和什托落盖盆地侏罗系烃源岩芳烃分布特征及地球化学意义[J]. 天然气地球科学, 2012, 23(6): 1104-1115.]
- [22] Radke M, Rullk tter J, Vriend S P. Distribution of naphthalenes in crude oils from the Java Sea: Source and maturation effects[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58(17): 3675-3689.
- [23] Wenger L M, Isaksen G H. Control of hydrocarbon seepage intensity on level of biodegradation in sea bottom sediments[J]. Organic Geochemistry, 2002, 33(12): 1277-1292.

- [24] Hussler G, Albrecht P, Ourisson G, *et al.* Benzohopanes, a novel family of hexacyclic geomarkers in sediments and petroleum[J]. *Tetrahedron Letters*, 1984, 25(11): 1179-1182.
- [25] Kenig F, Sinnighe Damsté J S, Kock-van Dalen A C, *et al.* Occurrence and origin of mono-, di-, and trimethylalkanes in modern and Holocene cyanobacterial mats from Abu Dhabi, United Arab Emirates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(14): 2999-3015.
- [26] Shiea J, Brassell S C, Ward D M. Mid-chain branched mono- and dimethyl alkanes in hot spring cyanobacterial mats: A direct biogenic source for branched alkanes in ancient sediments [J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 15(3): 223-231.
- [27] Rubinstein I, Sieskind O, Albrecht P. Rearranged sterenes in a shale: occurrence and simulated formation[J]. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 1975, (19): 1833-1836.
- [28] Sieskind O, Joly G, Albrecht P. Simulation of the geochemical transformations of sterols: Superacid effect of clay minerals[J]. *Geochimica et cosmochimica Acta*, 1979, 43(10): 1675-1679.
- [29] Tao Wei, Zou Yanrong, Liu Jinzhong, *et al.* Influence of pressure on hydrocarbon generation under catalytic clays[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2008, 19(4): 548-552. [陶伟, 邹艳荣, 刘金钟, 等. 压力对黏土矿物催化生烃的影响[J]. *天然气地球科学*, 2008, 19(4): 548-552.]
- [30] Li Shuyuan, Liu Luofu. Advance in the study of the mechanism of hydrocarbon generation from source rocks by catalysis[J]. *Natural Gas Geoscience*, 1996, 7(5): 1-6. [李术元, 刘洛夫. 烃源岩催化生烃机制的研究进展[J]. *天然气地球科学*, 1996, 7(5): 1-6.]
- [31] Brooks, B T. Active surface catalysts in the formation of petroleum[J]. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 1948, 32(12): 2269-2286.
- [32] Brooks, B T. Evidence of catalytic action in petroleum formation[J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1952, 44(11): 2570-2577.
- [33] Reddy C R, Bhat Y S, Nagendrappa G, *et al.* Br nsted and Lewis acidity of modified montmorillonite clay catalysts determined by FT-IR spectroscopy[J]. *Catalysis Today*, 2009, 141(1): 157-160.

Geochemical Characteristics of the Coal from Lower-Middle Jurassic in Eastern Junggar Basin and the Generation of Low-maturity Gas

QIAN Yu^{1,2}, WANG Zuo-dong¹, LEI Yan^{2,3}, WANG Xiao-feng¹,
LIANG Ming-liang^{1,2}, ZHANG Ting^{1,2}, XU Yong-chang¹

(1. Key Laboratory of Petroleum Resources, Gansu Province / Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The resource of low maturity gas in eastern Junggar Basin is abundant, and its formation mechanism and source material are the main difficulties and emphases in researches. With Rock-Eval, TOC, R_0 and GC-MS, saturated and aromatic hydrocarbons are analyzed. The geochemical characteristics of the low-maturity coal in the Middle Jurassic Xishanyao Formation and Lower Jurassic Badaowan Formation in eastern Junggar Basin were systematically studied. The vitrinite reflectance values range from 0.47% to 0.73%, with an average of 0.63%, suggesting the source rocks have entered low-mature stage. Furthermore, the coals are type III organic matter that mainly comes from vascular plants. The results of source rocks evaluation indicate that samples have a great gas-prone. As an important material basis for gas formation, a series of compounds coming from resinates have been detected in saturated and aromatic hydrocarbons. Moreover, saturated hydrocarbons contain abundant benzohopanes, iso-(2-methyl) and anteiso-(3-methyl) alkanes, pristine and phytane, and high abundance is evidence for slight-moderate biodegradation. Besides, the high abundance of diasteranes could also confirm that clay materials have catalyzed the source rocks at low-maturity. Previous research showed that the biodegradation and the catalysis can decrease the activation energy of hydrocarbon, which is beneficial to gas generation at low mature stage.

Key words: Eastern Junggar Basin; Coal; Lower-Middle Jurassic; Resinite; Diasteranes; Biodegradation; Iso- and anteiso-alkanes