

# 显微组分的DTA及其与 油气生成的关系

中国科学院地球化学研究所 肖贤明

中国矿业大学北京研究生部 金奎励

有机差热分析技术,到本世纪60年代开始用于干酪根的系统研究,为干酪根降解成油理论提供了许多有价值的依据。从实验方法上看,差热分析结果在很大程度上取决于实验条件〔1〕,尤其是介质环境。目前绝大多数研究都是在惰性气体条件下对煤或干酪根进行热重分析,在氧化条件下的差热分析目前主要应用于粘土或其它无机矿物的鉴定,对有机组分工作不多。为此,笔者选择在氧化条件下进行显微组分差热分析,试图探讨所获结构信息与油气生成间的关系。

## 1 实验方法

发育良好的裂缝及割理系统,且沿煤层倾向向下,煤层内含有大量甲烷。预计在600~1 000m深度布井,开发井的钻进、完井和激发耗资不超过15万美元,8口井总投资约120万美元,每日可采气28 000m<sup>3</sup>,每口井大约有2 800万m<sup>3</sup>的可采气储量,井的生产寿命大致是20年,同一些常规天然气勘探项目相比,成本低的多。

### 煤层甲烷的利用

煤层甲烷有很大的潜在用途,一般天然气的发热量为1 068B TU(英热量单位)/ft<sup>3</sup>,煤层甲烷的发热量为973~1059BTU/ft<sup>3</sup>。美国对有开发前景的地区,用地面打钻抽放或与井下抽放相结合的方式开采,有的立即与煤气公司的管道相接,直接供电厂发

物质在加热或冷却过程中发生化合、分解、脱水、升华、挥发和固体相转变,都会引起热焓的变化,差热分析正是以此为基础测定物质在加热过程中所体现的热效应,记录下的曲线即差热曲线(简称DTA)。本实验采用日本真空理公司制造的TGD-3000RH差热热重分析仪,仪器精度高,性能稳定,可同时获得在加热过程中的DTA曲线及其对应的热失重曲线。本次研究选择的实验条件如下:

样品:破碎到80目以下,称取5mg,进

样前在80°C烘箱内恒温4h

介质:空气介质

电、联合企业中水的加热和建筑物中取暖、居民取暖和炊事。煤层甲烷是很好的化工原料,可用来制氨、尿素、肥料、炸药、甲醇等。30多年来,欧洲一些国家把煤层抽放的瓦斯广泛地用于煤矿的锅炉房、冶金、炼焦制造玻璃和制砖等,也用于选煤的烘干和生产合成材料等。将甲烷转变成压缩天然气、液化天然气、内燃机/甲烷混合气也可大大增加交通运输液体燃料储备。

总之,在世界天然油气资源日趋枯竭的今天,认识到煤层甲烷是未来的潜在能源,是有重大的现实意义和战略意义的。开发煤层气既能缓解能源紧缺,又能解除矿井危害,也有综合经济效益,所以是一个亟待深入研究和开发利用的新领域。

升温速率:  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

升温范围:  $0\sim 600^{\circ}\text{C}$

## 2 实验样品

要了解煤或干酪根的有机差热特征就要研究其组成的各显微组分,故本次研究选取的14个样品包括两类:一是不同类型的显微组分及其在不同温度下的热模拟产物,另一是不同类型的干酪根。显微组分的热模拟实验在高压釜中进行,每个样品控制6个温度点,分别为250(1)①、290(2)、320(3)、360(4)、400(5)、 $450^{\circ}\text{C}$ (6),对应的实测镜质体反射率( $R_r\%$ )为:0.55、0.72、0.95、1.14、1.43和1.98。热模拟产物经氯仿抽提、除去加热过程中形成的可溶有机质。热模拟系列样品编号的原则是,第一位数代表被加热的样品号,第二位数代表加热序号。如6—3号样表示6号样加热到 $320^{\circ}\text{C}$ 的固体产物。分析样品的地质特征详见表1。

表1 分析样品地质特征

样号	产地	地层	样品类型	镜质组 $R_r$ (%)	有机岩石学特征
4	伊克昭盟	下第三系	藻煤	(褐煤)	结构藻类体占85%
6	浑源	石炭系	藻煤	0.52	层状藻类体占90%
7	乐平	二叠系	树皮残殖煤	0.57	木栓质体占90%
8	渡口	泥盆系	角质残殖煤	(长焰煤)	角质体占90%
9	抚顺	下第三系	腐泥煤	0.54	沥青质体占75%
10	百色	上第三系	腐殖煤	0.40	镜质体85%
15	抚顺	下第三系	树脂体	0.54	树脂体100%
19	霍县	二叠系	丝质体	0.73	丝质体95%
RD-2-1	群甸	下第三系	干酪根	0.38	藻类无定形体95%
D-2	大庆	白垩系	干酪根	0.40	菌解无定形体A占90%, I型
M-1	茂名	上第三系	干酪根	0.38	菌解无定形体B占100%, I型
K-4	辽河	下第三系	干酪根	/	菌解无定形体B占93%, I型
EL-1	依兰	下第三系	干酪根	0.40	菌解无定形体C90%, II <sub>A</sub> 型
K-1	辽河	下第三系	干酪根	0.53	菌解无定形体D占80%, II <sub>B</sub> 型
D-8	大庆	白垩系	干酪根	0.59	I型
D-6	大庆	白垩系	干酪根	1.23	大量降解无定形体
EL-2	依兰	下第三系	干酪根	0.42	I型
EL-3	依兰	下第三系	干酪根	0.40	含大量腐殖无定形体, III型
NS-1	南宁	上第三系	干酪根	0.40	含大量腐殖无定形体, III型

注:前面8个样品做了热模拟实验

①括号中数字为加热序号,其余同此。

## 3 实验结果

### 3.1 DTA图谱及定量解析

有机质在空气中加热到燃点时,发生燃烧并放出大量热能,燃烧热往往掩盖了裂解及聚合反应的热效应,因此一般在差热分析中只能看到放热峰〔2〕。从图1~8中可知,不同显微组分差热曲线体现了极大差别,典型者显示出三个放热峰,三峰位置在 $320^{\circ}\text{C}$ 、 $430^{\circ}\text{C}$ 及 $480^{\circ}\text{C}$ 附近,后两放热峰往往有重叠现象,对应这三个放热峰的热失重曲线体现了不同斜率,构成反S形。显微组分更为常见的DTA曲线是双峰,有时仅有一个放热峰。总的来讲,影响DTA的最主要因素是显微组分的类型及其成熟度,在未成熟~低成熟阶段,DTA形态取决于显微组分的类型〔3〕。

镜质组的DTA曲线呈不对称的单峰(图1)。丝质体的DTA曲线最简单,很强

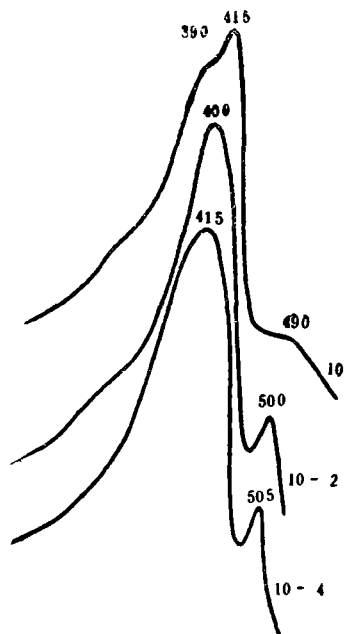


图1 镜质组的DTA谱图

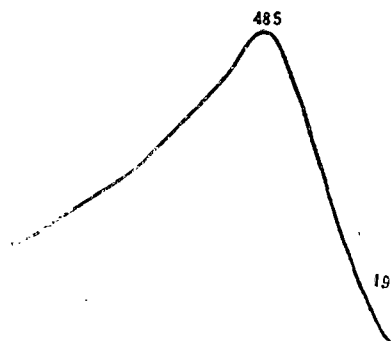


图2 丝质体的DTA谱图

的单放热峰出现在485°C左右(图2)。

沥青质体及木栓质体的DTA曲线基本上呈双峰,两峰的位置固定在320°C与430°C左右,且后峰高于前峰(图3、4)。

层状藻质体的DTA曲线显示完好三峰(图5),结构藻质体的DTA曲线特别复杂,呈现多峰,并在400°C左右出现强烈的吸热谷(图6),类似的差热曲线还有树脂体与角质体,反映出这些组分中存在大量低分子有机化合物,在加热过程中存在聚合作用<sup>[2]</sup>。

随炭化程度的增加,显微组分差热曲线显示了共同演化规律:第一峰逐渐减弱,迭加在第二峰之上的第三放热峰逐渐增加,两

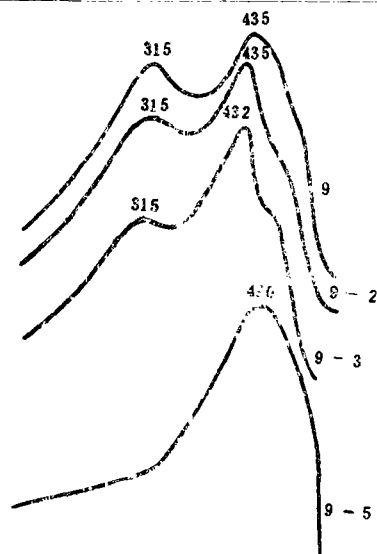


图3 沥青质体的DTA谱图

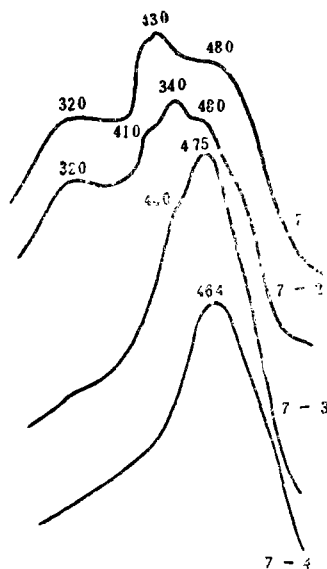


图4 木栓质体的DTA谱图

者逐步合并为一个放热峰,到镜质组  $R_r = 1.43\%$ , 形成类似丝炭的DTA曲线。

无定形体的差热曲线与壳质组类似,呈典型双峰,但两放热峰均偏较低温外,前峰一般在300°C左右,后峰一般不到400°C,第三放热峰十分微弱(图7、8)。

有机质不稳定化合物先于稳定化合物氧化,表现在DTA曲线上有对应的放热峰,反

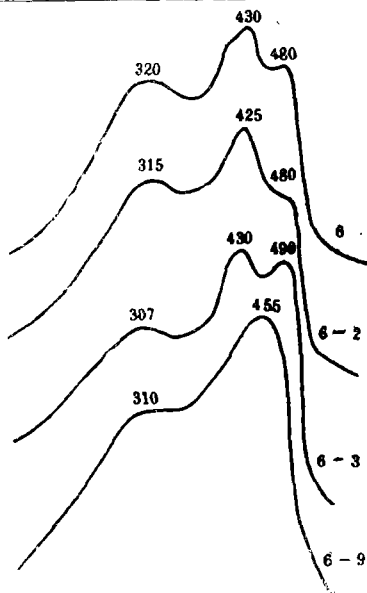


图5 层状藻类体的DTA谱图

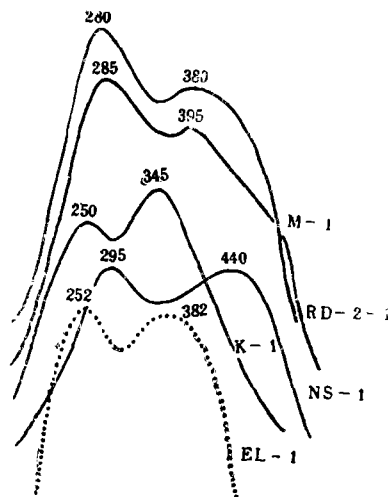


图7 不同类型干酪根体DTA谱图

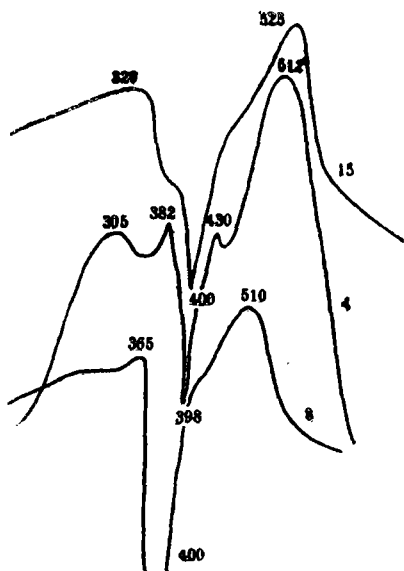


图6 树脂体、结构藻类体及角质体的DTA谱图

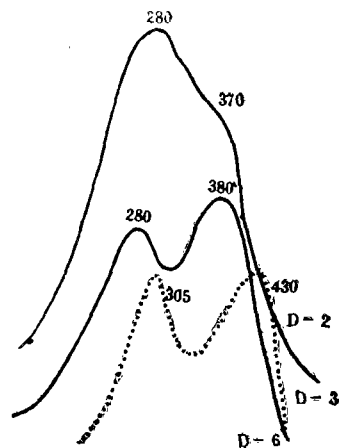


图8 随成熟度增加,无定形体DTA谱图的变化

映在失重曲线上有特征的失重斜率。对DTA曲线的两个主要放热峰目前无统一解释,一般认为,第一个放热峰属于脂肪烃的氧化,第二个放热峰属于芳香环的氧化〔1~4〕。据燃烧理论,有机质在燃烧时,总是先裂解出可燃的气、液态烃后再燃烧〔5〕。结合本研究成果,笔者认为,如上三个放热峰代

表了显微组分不同结构的氧化:第一放热峰出现在 $280\sim 320^{\circ}\text{C}$ 左右,代表了最不稳定的长链脂肪烃结构的氧化;第二放热峰出现在 $360\sim 430^{\circ}\text{C}$ ,是与低环芳烃(主要是苯)有关基团的氧化;第三放热峰出现在 $480^{\circ}\text{C}$ 以后,代表了芳香稠环的氧化,这类化合物可能存在于显微组分中,或者是在氧化过程中形成,一般两者兼有,在低成熟生油组分中,仅作为迭加峰出现。

为探讨显微组分DTA特征及其在成熟过程中的演变,我们选择了三类参数作定量

讨论:

a.  $P_1/P$ 、 $P_2/P$ 、 $P_3/P$ : 分别代表三个放热峰所对应的热失重( $P_1$ 、 $P_2$ 、 $P_3$ )与总热失重( $P$ )的比值, 近似反映有机质中这三类化合物的相对含量。

b.  $I_1/I$ : 代表第一放热峰峰高( $I_1$ )与主要放热峰(第二或第三峰)峰高( $I$ )之比。

c.  $\Delta T = T - T_1$ : 主要放热峰对应的

温度( $T$ )与第一放热峰温度( $T_1$ )之差, 它既是有机质变质程度指标, 又是有机质类型的标尺。

据表2计算结果, 结合谱图特征, 可看到随成熟度增加, 不同显微组分DTA特征体现了共同演化规律:  $P_1/P$ ,  $I_1/I$ 不断减少, 木栓质体减少最快, 第一峰在 $P$ , 不到1.2%就消失。结合成烃规

表2 DTA分析结果解释

样号	第一放热峰		第二放热峰		第三放热峰		$I_1/I$	$\Delta T$ °C
	温度, °C	失重, %, $P_1/P$	温度, °C	失重, %, $P_1/P$	温度, °C	失重, %, $P_1/P$		
9	315	20.86	435	67.09	480	12.05	0.80	120
9-2	315	14.81	435	70.65	485	14.54	0.69	120
9-3	315	11.40	435	74.56	482	14.04	0.57	120
9-4	315	54.0			482	94.6	0.55	167
9-5					490	100	0.31	
10					400			
10-2					410			
10-4					415			
6	320	20.36	430	64.83	480	14.81	0.78	110
6-2	315	18.18	425	63.64	480	18.18	0.78	110
6-3	310	14.71	430	59.76	490	23.53	0.59	120
6-4	310	6.52			455	93.48	0.55	145
7	320	17.54	430	59.66	480	22.80	0.71	110
7-2	320	12.28	440	57.69	480	29.83	0.67	120
7-3	330	6.6	440	38.67	435	54.23	0.30	110
7-4					464	100	0.25	
4	310	18.18	430	56.5	485	25.32	0.79	120
4-1	310	15.68	430	55.32	485	29.0	0.51	120
8	310	15.62	400(吸热峰)	50.0	510	34.33	0.46	90
8-1	313	15.38	438	61.52	460	23.10	0.69	125
8-3	320	14.0	435	45.4	475	40.6	0.43	115
19					485	100	0.20	
15	320	17.54	400(吸热峰)	56.15	525	26.31	0.49	80
RD-2-1	285	58.14	395	31.20	480	10.16	1.19	100
D-2	270	67.70	370	32.30			1.23	110
M-1	280	40.54	390	59.46			1.22	110
K-1	295	45.29	382	54.71			1.08	87
EL-1	252	31.58	362	68.42			1.02	110
K-1	250	31.9	345	68.1			0.85	95
D-3	280	30.10	380	69.9			0.84	100
D-6	305	33.30	480	66.70			0.98	125
EL-2	270	39.2	380	60.8			0.81	110
EL-3	285	34.89	430	65.11			1.13	145
NS-1	295	33.0	440	67.0			1.0	145

律<sup>①</sup>,笔者发现该峰的消失与可溶有机质大量热解为气态烃相吻合。 $I_1/I$ 与 $R_1$ 体现了良好相关性(图9)。应注意的是,当 $P_1/P$ 为零时,在320°C处仍有背景放热, $I_1/I$ 仍不为零。

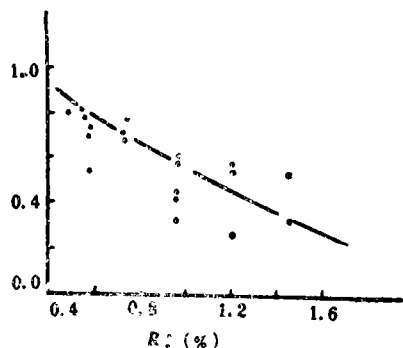


图9  $I_1/I$ 与镜质组 $R_1$ 的关系

在低成熟阶段,第二峰的减弱与第三峰的增强都异常缓慢(图5),当达到生油峰期时(镜质组 $R_1$ 在0.95%左右)发生突变, $P_2/P$ 几乎垂直下降为零,而 $P_3/P$ 很快上升到100%,表现在DTA谱图上,两峰逐渐合并,形成类似丝炭的DTA曲线。从油气生成来看,第二峰大幅度衰减与石油大量生成相吻合,其消失与石油生成死亡线相吻合。

伴随上述三峰的演变, $\Delta T$ 逐渐增大,而且主要放热峰逐渐向较高温移动。

显微组分DTA特征的上述演变规律可从机理上得到解释。如前所述,第一放热峰代表了最不稳定脂肪烃的氧化。从富氢组分结构来看,属于这类化合物是可溶有机质中的较氢馏分及易裂解的脂肪烃类,随成熟度增加而衰减与这类有机质不断脱落有关,其消失与这类化合物完全裂解相吻合。第二个放热峰是主要放热峰,它标志着整个壳质组分子结构的氧化,似乎与能生成石油的分子结构氧化有关。生油组分大量排出油气后,本身聚合成以稠环芳烃为中心的分子结构,

这就解释了不管何种类型的显微组分在过成熟阶段都仅出现第三放热峰的原因。在低成熟壳质组分子结构中,很少有多环芳烃,它普遍出现在DTA谱图中,应归因于受热过程中伴随氧化逐渐形成的稠环芳烃。

镜质组与壳质组DTA特征差别极大,这是由于两者具有完全不同的分子结构模型。在镜质组分子结构中,以芳香环为主体,带有各种侧链和官能团。它不具备成油分子结构,在热演化过程中短链烷烃脱落,可形成气态烃,表现在DTA谱图上第一放热峰无明显显示,第二峰与第三峰重叠,放热峰出现在400°C左右,随成熟度增加,该放热峰向较高温移动,且峰形变得对称(图1)。

不同类型无定形体的DTA图谱很不相同,也表现在两放热峰大小及 $\Delta T$ 上。D—2、M—1、RD—2—1是三类生油潜力很高的无定形体(表1),其 $I_1/I > 1.0$ ,且 $\Delta T < 110^\circ\text{C}$ ;而以腐殖无定形体为主的样(EL—3, NS—1) $I_1/I < 1$ , $\Delta T > 130^\circ\text{C}$ 。结合谱图,可认为随有机质类型的变差,第二峰逐渐向第三峰移动。D—6是降解无定形体,与同类低成熟无定形体相比,两放热峰温度较高,且 $\Delta T$ 高达125°C(表2),从油气生成规律看,该干酪根还将有形成气态烃的潜力。

### 3.2 显微组分DTA特征与油气生成的关系

有机差热分析结果由于反映了显微组分化学结构信息,它与油气生成具有良好的相关性。第一放热峰的存在反映了有机质具有易氧化的脂肪烃类,其消失与凝析油的形成相吻合;第二峰的存在反映显微组分中存在生油分子结构,其大幅度衰减与石油大量生成相吻合,其消失与显微组分生油死限相一致。将这些变化反映在定量参数上,随油气生成, $\Delta T$ 不断增大, $I_1/I$ 、 $P_1/P$ 逐渐变小。有机差热分析的最大优点是反映了有机

①肖贤明,中国陆相源岩有机岩石学特征及成烃规律,中国矿业大学北京研究生部博士论文,1989。

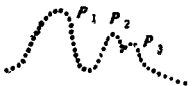
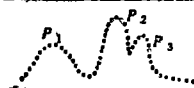


谱图形态	定量参数		解 释	生成油气潜力
	$\Delta T (^{\circ}C)$	$I_1/I$		
	<110	>1	未成熟的 I 型 无定形体为主的干酪根	大量油、少量气
	<110	1.0~0.5	低成熟 I 型、 未低成熟 II 型干酪根	大量油、少量气
	>125	1~0.4	I 型、II 型高成熟阶 段、III 型干酪根	大量气、少量油
	>160	<0.4	一切过成熟干酪根	少量气

图10 煤或干酪根DTA谱图特征与油气生成的动态关系

质进一步降解为油气的潜力，而与其原始母质类型无关。综合本研究成果，笔者提出了有机质类型、成熟度、DTA特征的动态模型(图10)，它提供了烃源岩油气评价的思路，其作用在于对任何一种干酪根或煤，总可找到与其对应的DTA曲线，有助于深入推断成烃规律。如果已知其原始母质类型，则可推断其在地质历史时期油气生成情况。

本文得到了中国矿业大学北京研究生部地质研究室毛鹤龄高工、北京石油规划院测试中心有机差热室张亚丽工程师的大力帮助，在此向他们表示衷心感谢。

## 参考文献

- [1] B. 杜朗主编：干酪根——沉积岩中不溶有机质，地矿部石油地质中心实验室译，《石油实验地质》，1985。
- [2] 中国科学院地球化学研究所：《有机地球化学》，科学出版社，1982。
- [3] Van Krevelen, D.W.: Coal—typology—chemistry—physics—constitution, 1981, P278~282。
- [4] 林茂福等：有机差热分析及其在石油地质方面的应用，《地球化学》，1976，3。
- [5] Smoot, L.D. et al.: 粉煤燃烧与气化(中译)，清华大学出版社，1983。

## 电动工作台的新改进

东煤公司204队研制的MK—2型电动工作台，加装了一套接触器卡死、粘连自动断电装置，大大增加了它的安全性能。该装置由机械限位开关、交流接触器和电警笛组成，具有升降限位停车，紧急强行自动停车

和鸣笛报警3种功能，可起双保险作用，第一级保险是能自动切断升降接触器的控制回路，使工作台在预定位置断电停止运行；第二级保险是一旦出现接触器发生卡死或粘连故障时，响笛能迅即鸣叫报警，以避免恶性事故发生。

(林 麟)