

文章编号: 1000-0747(2019)03-0443-07 DOI: 10.11698/PED.2019.03.03

中国煤成大气田天然气汞的分布及成因

李剑^{1,2}, 韩中喜^{1,2}, 严启团^{1,2}, 王淑英^{1,2}, 葛守国^{1,2}

(1. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083; 2. 中国石油天然气集团公司天然气成藏与开发重点实验室, 河北廊坊 065007)

基金项目: 国家科技重大专项“大型气田成藏机制、富集规律与勘探新领域”(2016ZX05007-003); 中国石油天然气股份有限公司重大专项“有机质全过程生气定量表征及天然气精细鉴别”(2016B-0601)

摘要: 对中国 8 大含气盆地中的 500 多口气井开展天然气汞含量检测, 对产自不同地区的 2 个煤样开展煤生烃热释汞模拟实验, 并对产自鄂尔多斯盆地的 11 块岩心煤样进行汞含量检测。研究表明, 中国煤型气中汞的分布具有煤型气汞含量总体远高于油型气、不同煤型气汞含量的分布很不均匀、煤型气汞含量总体随产层深度的增加而变大这 3 个特征。中国煤型气中的汞主要来自于气源岩, 其主要证据除了煤型气汞含量远高于油型气、高含二氧化碳天然气的汞含量随二氧化碳含量的增加而下降和煤系具备形成高含汞天然气的物质基础外, 煤生烃热释汞模拟实验揭示煤在热演化过程中可以形成较高的天然气汞含量, 煤型气汞含量受气源岩温度和储集层硫化环境的控制。结合岩石圈物质循环过程和油气形成过程, 中国煤型气中汞的形成过程可以划分为搬运和沉积、浅部埋藏、深部埋藏、保存和破坏等 4 个阶段。图 5 表 5 参 35

关键词: 中国; 煤型气; 汞; 气源岩; 油型气; 天然气成因

中图分类号: TE121 文献标识码: A

Distribution and genesis of mercury in natural gas of large coal derived gas fields in China

LI Jian^{1,2}, HAN Zhongxi^{1,2}, YAN Qituan^{1,2}, WANG Shuying^{1,2}, GE Shouguo^{1,2}

(1. Research Institute of Petroleum Exploration & Development, PetroChina, Beijing 100083, China; 2. Key Laboratory of Gas Reservoir Formation and Development, CNPC, Langfang 065007, China)

Abstract: The mercury content in natural gas samples from more than 500 gas wells in eight large gas bearing basins of China was tested, mercury release experiments on two coal samples from different areas were conducted, and the mercury content of 11 coal samples from different gas wells of Ordos Basin was tested. The mercury distribution of the coal derived gas has three features: The first is that mercury content of coal derived gas is generally much higher than that of oil derived gas, the second is that the coal derived gases from different fields vary widely in mercury content, the third is that the mercury content in coal derived gas increases with the increase of production layer depth. Mercury in coal derived natural gas mainly originates from the source rock. Besides three evidences, namely, coal derived gas mercury content is much higher than that of oil derived gas, mercury content of gas with high carbon dioxide content decreases with the increase of carbon dioxide content, and the coal bearing strata have the material base to generate natural gas with high mercury content, the pyrolysis experiment of two coal samples show that coal can produce natural gas with high mercury content during the process of thermal evolution. The mercury content of coal derived natural gas is controlled mainly by the temperature of source rock and the sulfur environment of reservoir. According to lithospheric material cycling process and oil-gas formation process, the formation of mercury in coal derived gas can be divided into four stages, transportation and deposition, shallow burial, deep burial, and preservation and destruction.

Key words: China; coal derived gas; mercury; gas source rock; oil derived gas; gas genesis

引用: 李剑, 韩中喜, 严启团, 等. 中国煤成大气田天然气汞的分布及成因[J]. 石油勘探与开发, 2019, 46(3): 443-449.
LI Jian, HAN Zhongxi, YAN Qituan, et al. Distribution and genesis of mercury in natural gas of large coal derived gas fields in China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2019, 46(3): 443-449.

1 研究背景

汞是天然气中一种常见的有害重金属元素, 不仅具有毒性而且具有腐蚀性, 它的存在给气田生产带来

潜在的安全隐患^[1-2]。在各种天然气成因类型中, 煤型气往往具有较高的天然气汞含量, 煤型气汞含量通常高出油型气汞含量一个数量级^[3], 世界上著名的高含汞气田均为煤型气田^[4-18] (见表 1), 如: 荷兰格罗宁根

表1 世界著名高含汞气田天然气汞含量统计表

国家	气田/位置	天然气汞含量/($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
德国	德国北部地区	1 500~4 350
荷兰	格罗宁根气田	180
印度尼西亚	阿隆凝析气田	180~300
克罗地亚	波德拉维纳地区	200~2 500
泰国	泰国湾地区	100~400
埃及	卡斯尔凝析气田	75~175

气田产层为二叠系赤底统砂岩,气源岩为上石炭统煤层,年产气 $400\times 10^8\text{ m}^3$,天然气汞含量平均为 $180\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[4],年回收液态汞 $6\ 500\text{ kg}$ ^[5];印度尼西亚阿隆凝析气田产层为中新统中、下部的碳酸盐岩,天然气主要来自于 Baong 页岩,有机质以易于生气的腐殖型干酪根为主^[6],天然气汞含量为 $180\sim 300\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[7-8];克罗地亚波德拉维纳地区天然气汞含量为 $200\sim 2\ 500\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$,气源岩主要形成于两个时期,较老的形成于中新世早期,包含粉砂岩和泥岩,干酪根类型为III型;较新的由形成于中新世中期的 Badenian 沉积物和形成于中新世晚期的 Pannonian 含化石的钙质泥灰岩组成,分析表明其显微组成主要为镜质组和木质碎屑^[9-10];泰国湾地区天然气汞含量为 $100\sim 400\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[11-12],地层岩性主要为砂岩和泥岩,煤层厚度为 $1.5\sim 3.3\text{ m}$ ^[13];埃及卡斯尔凝析气田天然气汞含量为 $75\sim 175\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[14],产层为下侏罗统 Ras Qattara 组和中侏罗统 Khatatba 组,均为碎屑岩储集层,气源岩为侏罗系 Ras Qattara 和 Khatatba 组,主要由夹有煤线的页岩和砂岩组成,有机质类型为III型和II—III型^[15-16]。

近年来,随着中国天然气需求的不断增加,天然气勘探和开发取得了长足地发展。在各类天然气中,煤型气占据了绝对主导地位,汞的危害也日益显现。2006年中国海南福山油田一家天然气液化厂因主冷箱至气液分离器的铝合金直管段漏气而不得不停产更换,在更换过程中发现有液态汞存在^[2]。中国石化雅克拉集气处理站主冷箱也先后于2008年8月和2009年1月发生数次刺漏,累计造成天然气处理装置停产50d,西气东输压缩机停输2个月^[19]。因此认清中国煤成大气田中汞的分布规律及成因不仅具有重要的地球化学意义,在安全与环保要求日益严格的今天更具现实意义。

在天然气中汞的成因问题上,很多学者做过大量探索,但由于缺乏综合性研究,观点尚存在分歧。Bailey等^[20]认为美国加利福尼亚州 San Joaquin Valley 原油中的汞为热液成因,其根据是在 San Joaquin Valley 地区热液汞矿与含汞原油存在着某种亲密联系。涂修元^[21]认为天然气中的汞含量与油气成熟度有密切关系。Zettlitzer等^[17]认为德国北部地区 Rotliegand 砂岩储集

层中天然气中的汞来源于其下方的火山岩。Frankiewicz等^[22]认为泰国湾地区天然气中的汞与靠近产层的煤和炭质页岩有关。陈践发等^[23]认为辽河拗陷天然气中的汞来自于地球深部,与气源岩类型关系不大。戴金星等^[24]对国内外12个盆地的煤型气和油型气的汞含量进行了统计,煤型气汞含量为 $0.01\sim 3\ 000.00\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$,算术平均值为 $79.605\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$;油型气汞含量为 $0.004\sim 142.000\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$,算术平均值为 $6.875\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$,煤型气汞含量的算术平均值是油型气的11.6倍,因此天然气汞含量与天然气成因类型有关。垢艳侠等^[25]认为天然气中的汞主要来自于幔源岩浆的脱气作用。刘全有^[26]对塔里木盆地各构造单元的汞含量进行了检测和分析,认为塔里木盆地天然气中汞含量主要与天然气成因类型、沉积环境、构造活动和火山活动有关。

2 中国煤型气田中汞的分布特征

为厘清中国煤型气田中汞的分布特征及成因,对中国陆上8大含气盆地500多口天然气井的汞含量进行测定,结果显示,汞含量最高值为 $2\ 240\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$,最低小于 $0.01\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$,松辽盆地和塔里木盆地天然气汞含量相对较高,渤海湾盆地、鄂尔多斯盆地和准噶尔盆地次之,四川盆地、柴达木盆地和吐哈盆地则相对较低(见表2)。表明中国天然气中汞的分布很不均匀,不同盆地之间甚至同一盆地不同气田之间的天然气汞含量存在很大差异。

表2 中国8大含气盆地天然气汞含量测定结果统计表

盆地	天然气汞含量/($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	
	最低值	最高值
松辽	<0.01	2 240.00
塔里木	<0.01	1 500.00
渤海湾	0.20	230.00
鄂尔多斯	0.05	210.00
准噶尔	1.70	110.00
四川	<0.01	42.00
柴达木	<0.01	1.42
吐哈	0.05	0.28

为便于表述,本文结合韩中喜等^[27-28]关于天然气汞含量作为煤型气与油型气判识指标的探讨,根据天然气汞含量将气田划分为H型(天然气汞含量大于 $30\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$)、M型(天然气汞含量为 $10\sim 30\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$)和L型(天然气汞含量小于 $10\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$)。中国8大含气盆地部分气田汞含量分类及相关参数统计显示(见表3),中国煤型气田汞的分布具有3个特征:①煤型气田汞

表3 中国8大含气盆地天然气汞含量类型及相关参数统计表

盆地	气田	产层深度/m	层位	岩性	气田类型	$\delta^{13}C_2/\%$	天然气类型	
松辽	徐深	3 268~3 705	K _{1yc} 、K _{1d}	砂岩、火山岩	H	-34.0~-31.1	煤型气	
	长深	3 498~3 809	K _{1yc} 、K _{1d}	砂岩、火山岩	H	-28.8~-26.3	煤型气	
	德惠	2 316~2 328	K _{1sh}	火山岩	H	-34.8~-26.3	煤型气	
	双坨子	1 950~2 073	K _{1q}	砂岩	M	-29.1~-24.3	煤型气	
	小合隆	613~1 978	K _{1q}	砂岩	L	-28.9~-24.8	煤型气	
	喇嘛甸	600~660	K _{2n}	砂岩	L	-39.8~-36.6	油型气	
	红岗	540~1 229	K _{2n} 、K _{2m}	砂岩	L	-37.4~-33.3	低熟油型气	
	万金塔	1 815~1 313	K _{1q}	砂岩	L		二氧化碳气	
塔里木	克拉2	3 499~4 021	K、E	砂岩	H	-19.4~-17.8	煤型气	
	迪那2	4 597~5 686	E	砂岩	H	-23.3~-20.9	煤型气	
	牙哈	4 947~5 790	E	砂岩	H	-23.9~-22.6	煤型气	
	柯克亚	2 983~3 949	E	砂岩	M	-26.6~-25.7	煤型气	
	英买力	4 452~5 389	K、E	砂岩	M	-20.7~-24.0	煤型气	
	阿克	3 250~3 345	K	砂岩	L	-21.9~-20.2	煤型气	
	和田河	1 931~2 272	O、C	砂岩、碳酸盐岩	L	-34.6~-30.9	油型气	
	塔中	3 489~4 973	O、C	砂岩、碳酸盐岩	L	-37.8~-35.1	油型气	
	吉南4	4 379~4 773	T	砂岩	L	-34.2	油型气	
	南堡	4 673~4 689	Es	玄武岩	H	-24.4	煤型气	
渤海湾	板桥	4 917~4 967	O _{2f} 、O _{2s}	碳酸盐岩	H	-26.8~-26.6	煤型气	
	苏桥	4 468~4 856	O _{2f} 、O _{2s}	碳酸盐岩	H	-25.9	煤型气	
	王官屯	4 515~4 580	O	碳酸盐岩	L	-25.4	煤型气	
	顾辛庄	3 167~3 307	O _{2sm}	碳酸盐岩	L		过渡气	
	柳泉	1 500~1 849	Es	砂岩	L	-36.4~-30.0	油型气	
	欢喜岭	2 351~3 042	Es	砂岩	M	-28.1	过渡气	
	荣兴屯	1 715~1 983	Es、Ed	砂岩	L	-27.7~-24.7	煤型气	
	高升	1 400~1 497	Es	砂岩	L	-34.8~-32.3	油型气	
	鄂尔多斯	苏里格	3 288~3 623	O _{1m} -P _{2x}	砂岩、碳酸盐岩	H	-24.4~-23.2	煤型气
		榆林	2 677~3 255	O _{1m} -P _{2x}	砂岩、碳酸盐岩	M	-26.3~-23.4	煤型气
神木		2 383~2 845	P _{1t} -P _{2x}	砂岩	L	-27.2~-22.9	煤型气	
子洲		1 926~2 713	P _{1s}	砂岩、碳酸盐岩	L	-25.7~-22.7	煤型气	
东胜		2 150~2 520	P _{2x}	砂岩	L	-25.6~-24.5	煤型气	
大牛地		2 350~2 750	P _{1s} -P _{2x}	砂岩	L	-25.3~-23.8	煤型气	
靖边		3 150~3 765	O _{1m}	碳酸盐岩	L	-31.9~-29.3	油型气	
准噶尔		莫索湾	4 146~4 250	J _{1s}	砂岩	H	-28.0~-25.5	煤型气
	呼图壁	3 536~3 614	E _{1z}	砂岩	L	-23.0~-21.6	煤型气	
	玛河	2 410~2 480	E _{1z}	砂岩	L	-25.0~-24.4	煤型气	
四川	邛西	3 682~3 708	T _{3x}	砂岩	H	-22.6	煤型气	
	老关庙	3 672~3 738	T _{3x}	砂岩	M	-23.7~-22.8	煤型气	
	柘坝场	3 478~4 050	J _{1z} 、T _{3x}	砂岩	M	-23.1~-22.3	煤型气	
	八角场	2 544~3 352	T _{3x}	砂岩	M	-27.8~-26.1	煤型气	
	合川	2 079~2 191	T _{3x}	砂岩	L	-27.2~-26.2	煤型气	
	龙岗	5 955~6 735	P _{2ch} 、T _{1f}	碳酸盐岩	L	-27.0~-25.3	煤型气	
	威远	1 911~3 000	-C、Z	碳酸盐岩	L	-36.2~-35.7	油型气	
	卧龙河	1 288~4 744	P _{2ch} -T _{1j}	碳酸盐岩	L	-35.7~-28.0	油型气	
	五百梯	4 232~5 045	P _{2ch} 、C _{2hl}	碳酸盐岩	L	-33.6~-31.0	油型气	
吐哈	温西	2 336~2 358	J _{2x} 、J _{2q}	砂岩	L	-26.3	煤型气	
	米登	3 062~3 108	J _{2x}	砂岩	L	-26.9	煤型气	
	红台	2 013~2 067	J _{2q} 、J _{2s}	砂岩	L	-25.9	煤型气	
柴达木	马北	1 342~1 459	E _{3l}	砂岩	L	-26.4~-26.2	煤型气	
	平台	1 158~1 161	E ₁₊₂	砂岩	L	-25.1~-21.4	煤型气	
	涩北	709~1 372	Q	砂岩	L	-44.6~-31.5	生物气	

含量总体远高于油型气田，所有 H 型气田均为煤型气田，如松辽盆地的徐深、长深和德惠等气田，塔里木盆地的克拉 2、迪那 2 和牙哈等气田，渤海湾盆地的南堡、苏桥和板桥等气田，鄂尔多斯盆地的苏里格气田，

准噶尔盆地的莫索湾气田，以及四川盆地的邛西气田；
②不同煤型气田间汞含量的分布很不均匀，尽管煤型气田汞含量总体高于油型气田，但有相当部分煤型气田汞含量很低，属于 M 或 L 型气田，如松辽盆地的双

坨子气田为 M 型气田、小合隆气田为 L 型气田, 塔里木盆地的柯克亚和英买力气田为 M 型气田、阿克气田为 L 型气田, 渤海湾盆地的王官屯和荣兴屯气田为 L 型气田, 鄂尔多斯盆地的榆林气田为 M 型气田, 神木、子洲、东胜和大牛地气田为 L 型气田, 准噶尔盆地的呼图壁和玛河气田为 L 型, 四川盆地的老关庙、柘坝场和八角场气田为 M 型气田, 合川和龙岗气田为 L 型气田, 吐哈盆地的温西、米登和红台气田为 L 型气田, 柴达木盆地的马北和平台气田为 L 型气田; ③总体上煤型气田汞含量随产层深度的增加而变大, 所有 H 型气田的产层深度均大于 2 316 m, 所有 M 型气田的产层深度均大于 1 950 m, 值得注意的是个别储集层类型为碳酸盐岩的煤型气田尽管产层深度较大, 但汞含量很低, 如渤海湾盆地王官屯构造上的王古 1 井, 尽管产层深度为 4 515~4 580 m, 但天然气汞含量小于 $0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

3 中国煤型气田中汞的成因

3.1 煤型气田中汞的来源

笔者在 2012 年曾对天然气中汞的成因做过探讨, 认为天然气中的汞主要来自于气源岩, 随着气源岩埋藏深度的不断增大, 地层温度不断升高, 在热力的作用下, 气源岩中的汞与烃类一起运移并成藏^[29]。其主要证据有 3 点: ①煤型气汞含量远高于油型气, 统计结果显示, 煤型气汞含量算术平均值约为 $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 油型气汞含量算术平均值只有 $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 左右, 煤型气汞含量高出油型气 1 个数量级, 说明天然气汞含量与天然气类型有关; ②松辽盆地高含二氧化碳天然气汞含量随二氧化碳含量的增加而下降, 说明天然气中汞的形成与烃类气体的来源有关; ③煤系具备形成高含汞天然气的物质基础, 若以煤岩的产气率和汞含量来计算, 可形成的天然气汞含量为 $6.55 \sim 14\ 077.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 世界上天然气最高汞含量也未超过这一范围。

为进一步验证煤在加热过程中可以生成含汞的天然气, 本文开展了煤生烃热释汞模拟实验(见图 1), 实验用煤样为产自山西临汾二叠系和云南昭通新近系的褐煤。实验时, 首先向不锈钢生烃釜中加入一定量的褐煤, 然后将生烃釜放入程序控温加热炉中加热, 加热所释放的气体通过螺旋管冷却后收集在气体采样袋, 加热温度从 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始, 一直持续到 $900 \text{ }^\circ\text{C}$, 期间每升高 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 收集 1 次气体样品, 每个温度点收集 1 h。模拟结果显示, 云南昭通的褐煤所生成的天然气汞含量最高达 $118 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 山西临汾的褐煤所生成的天然

气汞含量最高达 $754 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 表明不同地区的煤虽然生成的天然气汞含量不同, 但煤在加热生烃过程中均可形成一定含汞量的天然气(见表 4)。

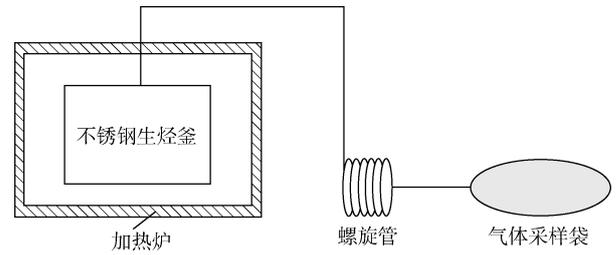


图 1 煤生烃热释汞模拟实验装置

表 4 褐煤生烃热释汞模拟实验结果统计表

温度/ $^\circ\text{C}$	天然气汞含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	
	云南昭通	山西临汾
250	3.050	7.860
300	118.000	754.000
350	82.700	546.000
400	33.300	238.000
450	9.670	10.500
500	0.761	4.360
550	0.031	1.130
600	0.025	0.876
650	0.022	0.562
700	0.018	0.483
750	0.016	0.354
800	0.008	0.322
850	0.006	0.250
900	0.005	0.184

3.2 煤型气汞含量的控制因素

3.2.1 气源岩温度

尽管煤型气总体汞含量较高, 但不同煤型气田之间的汞含量差异还是很大。煤型气汞含量受产层深度的控制, 当产层深度小于 $1\ 700 \text{ m}$ 时, 煤型气汞含量一般小于 $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 随着产层深度的增加, 天然气汞含量呈幂函数关系变大(见图 2)。

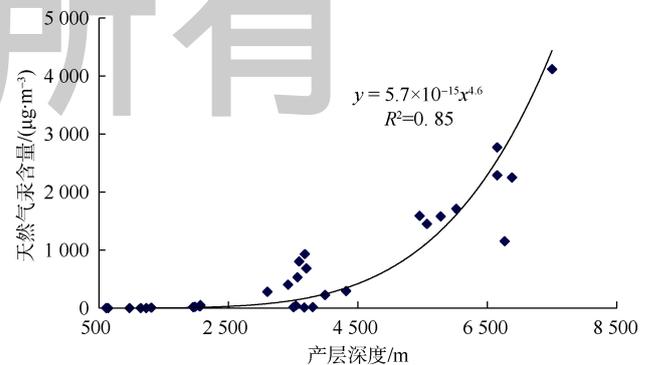


图 2 煤型气汞含量与产层深度关系图

笔者认为中国煤型气汞含量与产层深度所呈现的相关性本质上是与气源岩的热释汞过程有关, 本文开

展了煤在不同温度下的热释汞实验(见图3)。首先将煤粉碎,筛出孔径为0.88~1.70 mm(10~18目)的颗粒,装入直径6 mm、长18 cm的石英管中,两端用石英棉封堵,制得煤粉管。对煤粉管加热,每个温度点恒温20 min,煤粉所释放的汞蒸气在氮气吹扫下通过装有金丝的石英管。捕集汞的石英管会被加热到800 °C,汞蒸气从金丝表面解析下来并在清洁空气的吹扫下进入测汞仪测定。检测结果显示,煤粉在不同温度下均有汞析出,温度越高,汞的析出量越多,主要释汞阶段集中在250~450 °C(见图4)。

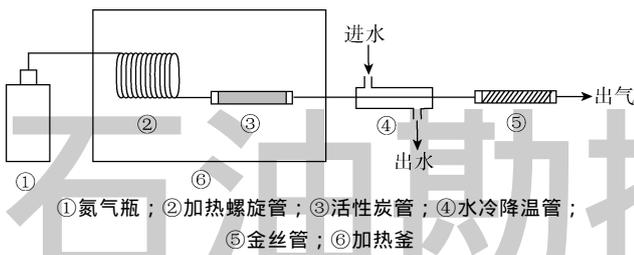


图3 煤粉热释汞实验装置示意图

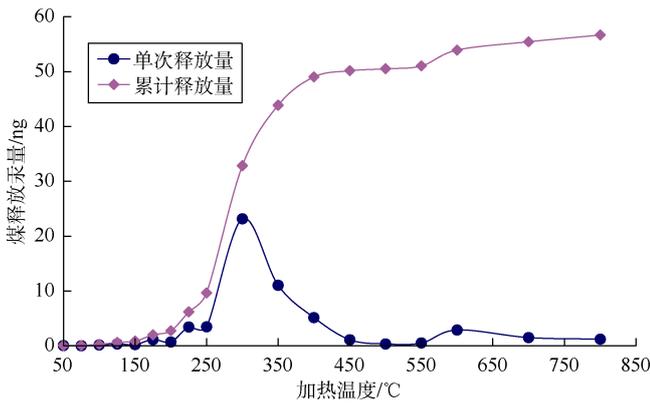


图4 煤粉热释汞曲线图

3.2.2 储集层硫化环境

汞是亲硫元素,自然界中的朱砂矿就是汞与硫反应形成。在碳酸盐岩储集层中,石膏等硫酸盐矿物在还原菌和热化学还原作用(TSR)下,氧化性的硫变成还原性的硫,如硫化氢、单质硫以及噻吩、硫醇、硫醚等含硫化合物。当气体中的汞遇到还原性的硫时很容易被捕获形成硫化汞,硫化环境越强天然气汞含量越低。四川盆地含硫化氢的天然气汞含量均未超过5 μg/m³(见图5)。渤海湾盆地王官屯构造王古1井尽管产层深度为4 515~4 580 m,但由于硫化氢含量高达8.6%,因此天然气汞含量小于0.01 μg/m³。

因此,煤型气汞含量的高低主要受气源岩所经历的地层温度和储集层硫化环境的控制。气源岩所经历的古地温越高,所释放的汞越多,所形成的天然气汞

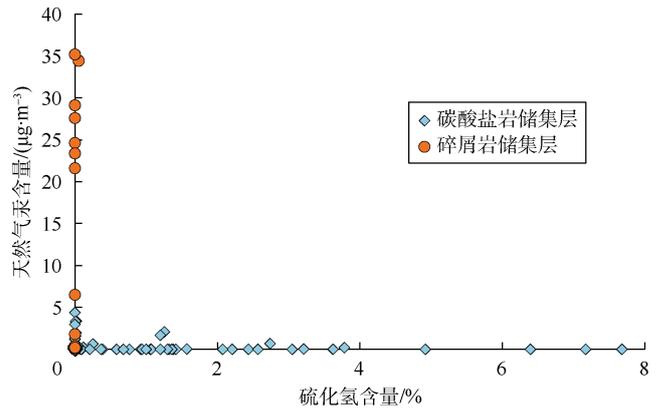


图5 四川盆地天然气汞含量与硫化氢含量关系图

含量也就越高,反之越低。储集层硫化环境越弱,天然气中的汞越容易被保存下来,所形成的天然气汞含量也就越高,否则天然气中的汞就会与储集层中的硫化物形成硫化汞而损失掉,造成天然气低含汞或不含汞。

3.3 煤型气田中汞的形成阶段

结合岩石圈物质循环过程和油气形成过程,将天然气中汞的形成过程划分为搬运和沉积、浅部埋藏、深部埋藏、保存和破坏这4个阶段。

3.3.1 搬运和沉积阶段

在岩石风化过程中或岩浆喷发过程中,单质汞或汞离子通过大气、河流和生物搬运至湖泊、海洋与沼泽,并与有机质一起沉积下来。

该阶段沉积有机质富集的汞量除了与岩石的类型、风化速度、构造活动强弱等因素有关,还与沉积物中有机质的数量和类型有关。在沉积有机质中,腐殖质对汞具有很强的吸聚能力,其结构中含有大量的羟基(-OH)、羧基(-COOH)、羰基(-CO)、氨基(-NH₂)和巯基(-SH)等活性基团,能与汞进行交换吸附和配位螯合^[30]。此外,腐殖质一般呈球粒状,比表面积较大(337~340 m²/g),故其表面吸附力较强,因此,在土壤和沉积物中腐殖质含量的多少决定其含汞量的高低。腐殖质含量较多的森林土壤含汞量为100~290 μg/kg,而一般土壤含汞量为10~15 μg/kg^[31]。在沉积物中,腐泥质对汞的富集能力则没有腐殖质强,煤的平均汞含量不低于1 000 μg/kg,是汞的克拉克值80 μg/kg的12.5倍以上,而油型气的生气母质含汞量为150~400 μg/kg,比煤低得多^[32]。

3.3.2 浅部埋藏阶段

随着埋藏深度的增加,沉积有机质逐渐演化成具备生气能力的气源岩。有机质在埋藏初期由于埋藏深度较浅,地层温度较低,有机质依然对汞有较强的吸附能力。地壳深部上升的含汞气体和含汞热液成为气

源岩中汞的进一步来源。这些深部上升的含汞气体和含汞热液一方面可以来自于非气源岩在地层温度的作用下的受热分解,也可以来自于侵入岩浆的脱气和脱液。涂修元^[21]发现泌阳凹陷核三段生油岩汞含量/有机碳随深度增加而变大。

3.3.3 深部埋藏阶段

随着埋藏深度进一步增加,当地层温度达到一定程度后,气源岩中的汞就会随生成的烃类气体一起运移并成藏。韩中喜等^[33]曾对煤粉热吸汞及释汞现象进行过实验分析,当温度低于 100 °C 时煤粉具有吸汞能力,当温度高于 120 °C 时煤粉不仅不能吸汞反而会释汞,煤粉吸汞和释汞的平衡点大体在 110 °C 左右。为进一步验证这一现象,本文采集鄂尔多斯盆地单井岩心煤样 11 块,采用热分解齐化原子吸收光谱测定固体及液体中的汞测试方法^[34]对煤中的汞进行测定,测定结果如表 5 所示。由于鄂尔多斯盆地地下白垩系存在一定程度的剥蚀,按照平均剥蚀厚度为 500 m,参照现今地温梯度来计算最大古地温,即 $T=0.029 3h+10.8$ ^[35],结果显示在最大古地温小于 106 °C 时,煤中汞含量随埋藏深度逐渐增加,当最大古地温达到 106 °C 时,煤中汞含量出现下降的趋势。

表 5 鄂尔多斯盆地 11 块煤样汞含量及最大古地温

井号	现今埋藏 深度/m	汞含量/ (ng · g ⁻¹)	最大埋藏 深度/m	最大 古地温/°C
双 8 井	2 251	161	2 751	91
神 9 井	2 286	340	2 786	92
榆 6 井	2 367	363	2 867	95
榆 40 井	2 551	130	3 051	100
榆 40 井	2 570	118	3 070	101
榆 69 井	2 622	520	3 122	102
神 12 井	2 636	484	3 136	103
榆 82 井	2 736	517	3 236	106
榆 24 井	2 745	204	3 245	106
陕 245 井	3 177	134	3 677	119
陕 234 井	3 176	141	3 676	119

3.3.4 保存和破坏阶段

当储集层温度较低时,储集层矿物和有机质就可能将天然气中的汞吸附下来,造成天然气汞含量下降,甚至不含汞。而当储集层中存在硫磺或硫化物时又会进一步加剧天然气中汞的损耗。当气藏抬升、泄漏或者地下深处的气源岩所释放的含汞烃类气体沿断层直接上升至浅部地层时,在低温硫化环境下就会形成汞矿床,世界上很多汞矿床的形成可能与此有关。

4 结论

中国煤型气中汞的分布具有 3 个特征,即煤型气

汞含量总体要远高于油型气、不同煤型气汞含量差异很大、煤型气汞含量总体随产层深度的增加而变大。

中国煤型气中的汞主要来自于气源岩,煤生烃热释汞模拟实验揭示出煤在热演化过程中可以形成较高的天然气汞含量。煤型气汞含量受气源岩温度和储集层硫化环境的控制。气源岩所经历的古地温越高,天然气汞含量也就越高;储集层硫化环境越弱,天然气汞含量越高。

结合岩石圈物质循环过程和油气形成过程,中国煤型气中汞的形成可以划分为搬运和沉积、浅部埋藏、深部埋藏、保存和破坏这 4 个阶段。

参考文献:

- [1] WILHELM S M, BLOOM N. Mercury in petroleum[J]. Fuel Processing Technology, 2000, 63(1): 1-27.
- [2] 夏静森,王遇东,王立超.海南福山油田天然气脱汞技术[J].天然气工业,2007,27(7): 127-128.
XIA Jingsen, WANG Yudong, WANG Lichao. Natural gas hydrogryum (Hg) rejecting technique in Fushan Oilfield of Hainan Province[J]. Natural Gas Industry, 2007, 27(7): 127-128.
- [3] 戴金星.煤成气的成分及其成因[J].天津地质学会志,1984,2(1): 11-18.
DAI Jinxing. Composition and its genesis of coal-typed gas[J]. Tian Jin Di Zhi Xue Hui Zhi, 1984, 2(1): 11-18.
- [4] BINGHAM M K. Field detection and implications of mercury in natural gas[R]. SPE 19357, 1990.
- [5] BALEN R T. Modeling the hydrocarbon generation and migration in the west Netherlands Basin, the Netherlands[J]. Netherlands Journal of Geosciences, 2000, 79(1): 32.
- [6] NELSON H F, ABDULLAH M, JORDAN C F, et al. Carbonate petrology of Arun limestone, Arun Field, Sumatra, Indonesia[J]. AAPG Bulletin, 1992, 76(S1): 31-39.
- [7] MUCHLIS M. Analytical methods for determining small quantities of mercury in natural gas[R]. Jakarta: 10th Annual Convention Proceedings, 1981.
- [8] SITUMORANG M S, MUCHLIS M. Mercury problems in the Arun LNG Plant[R]. Los Angeles: 8th International Conference on LNG, 1986.
- [9] NICHOLAS P. Applications of tectonic geomorphology for deciphering active deformation in the Pannonian Basin, Hungary[J]. Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary, 2005, 204: 45-51.
- [10] BRUNO S, JOSIPA V, SZTANO O, et al. Tertiary subsurface facies, source rocks and hydrocarbon reservoirs in the SW part of the Pannonian Basin (Northern Croatia and South-Western Hungary)[J]. Geologia Croatica, 2003, 56(1): 101-122.
- [11] NUTAVOOT P. Thailand's initiatives on mercury[R]. SPE 38087, 1997.
- [12] WILHELM S M, ALAN M A. Removal and treatment of mercury contamination at gas processing facilities[R]. SPE 29721, 1995.
- [13] 姜伟.美国 Unocal 公司在泰国湾的钻井技术[J].石油钻采工艺,1995,17(6): 43-49.
JIANG Wei. Drilling technology applied by American Unocal Company in Siam Bay[J]. Oil Drilling & Production Technology, 1995, 17(6): 43-49.

- [14] MAHMOUD A E. Egyptian gas plant employs absorbents for Hg removal[J]. *Oil & Gas Journal*, 2006, 104(50): 52-57.
- [15] MOHAMED R S, MOHAMMED H H, WAN H A. Geochemical characteristics and hydrocarbon generation modeling of the Jurassic source rocks in the Shoushan Basin, north Western Desert, Egypt[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2011, 28(9): 1611-1624.
- [16] SHALABY M R, HAKIMI M H, ABDULLAH W H. Geochemical characterization of solid bitumen (migrabitumen) in the Jurassic sandstone reservoir of the Tut Field, Shushan Basin, northern Western Desert of Egypt[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012(100): 26-39.
- [17] ZETTLITZER M, SCHOLER H F, EIDEN R, et al. Determination of elemental, inorganic and organic mercury in north German gas condensates and formation brines[R]. SPE 37260, 1997.
- [18] ZDRAVKO S, MASHYANOV N R. Mercury measurements in ambient air near natural gas processing facilities[J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 2000, 366(5): 429-432.
- [19] 李明, 付秀勇, 叶帆. 雅克拉集气处理站脱汞工艺流程改造[J]. *石油与天然气化工*, 2010, 39(2): 112-114.
LI Ming, FU Xiuyong, YE Fan. Improving technique process of mercury removed in Yakela gas condensate treating station[J]. *Chemical Engineering of Oil and Gas*, 2010, 39(2): 112-114.
- [20] BAILEY E H, SNAVELY P D, WHITE D E. Chemical analysis of brines and crude oil, Cymric field, Kern County, California[R]. Virginia: United States Geological Survey, 1961: 306-309.
- [21] 涂修元. 天然气和表土中汞蒸气含量及分布特征[J]. *地球化学*, 1992, 9(3): 294-351.
TU Xiuyuan. The concentration of mercury vapor in natural gas and regolith and its distribution characteristics[J]. *Geochemistry*, 1992, 9(3): 294-351.
- [22] FRANKIEWICZ T C, CURIALE J A, TUSSANEYAKUL S. The geochemistry and environmental control of mercury and arsenic in gas, condensate, and water produced in the Gulf of Thailand[J]. *AAPG Bulletin*, 1998, 82(2): 3.
- [23] 陈践发, 妥进才, 李春园, 等. 辽河拗陷天然气中汞的成因及地球化学意义[J]. *石油勘探与开发*, 2000, 27(1): 23-24.
CHEN Jianfa, TUO Jincai, LI Chunyuan, et al. Origin and geochemical significance of Hg in natural gas from Liaohe Basin[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2000, 27(1): 23-24.
- [24] 戴金星, 戚厚发, 王少昌, 等. 我国煤系的油气地球化学特征、煤成气藏形成条件及资源评价[M]. 北京: 石油工业出版社, 2001.
DAI Jinxing, QI Houfa, WANG Shaochang, et al. Geochemical features of hydrocarbon from coal-measure, formation and resource evaluation of coal- formed gas reservoir in China[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2001.
- [25] 垢艳侠, 侯栋才, 王旭东. 天然气中汞的来源及富集条件[J]. *新疆石油地质*, 2009, 30(5): 582-584.
GOU Yanxia, HOU Dongcai, WANG Xudong. Source and enrichment condition of mercury in natural gas[J]. *Xinjiang Petroleum Geology*, 2009, 30(5): 582-584.
- [26] 刘全有. 塔里木盆地天然气中汞含量与分布特征[J]. *中国科学: 地球科学*, 2013, 43(5): 789-797.
LIU Quanyou. Mercury concentration in natural gas and its distribution in the Tarim Basin[J]. *SCIENCE CHINA Earth Sciences*, 2013, 56(8): 1371-1379.
- [27] 韩中喜, 李剑, 严启团, 等. 天然气汞含量作为煤型气和油型气判别指标的探讨[J]. *天然气地球科学*, 2013, 24(1): 129-133.
HAN Zhongxi, LI Jian, YAN Qituan, et al. Discussion of natural gas mercury content as an identification index of coal type gas and oil type gas[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2013, 24(1): 129-133.
- [28] 李剑, 李志生, 王晓波, 等. 多元天然气成因判别新指标及图版[J]. *石油勘探与开发*, 2017, 44(4): 503-512.
LI Jian, LI Zhisheng, WANG Xiaobo, et al. New indexes and charts for genesis identification of multiple natural gases[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2017, 44(4): 503-512.
- [29] 李剑, 韩中喜, 严启团, 等. 中国气田天然气中汞的成因模式[J]. *天然气地球科学*, 2012, 23(3): 413-419.
LI Jian, HAN Zhongxi, YAN Qituan, et al. Genesis of mercury in natural gas of Chinese gas fields[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2012, 23(3): 413-419.
- [30] 彭国栋. 腐殖酸对土壤汞形态分配及生物有效性的调控作用及机理研究[D]. 重庆: 西南大学, 2012.
PENG Guodong. Regulating effects of humic acids on the speciation and bioavailability of mercury in soil and its mechanisms[D]. Chongqing: Southwest University, 2012.
- [31] 杨育斌, 涂修远. 汞蒸气直接找油应用前景的初步探讨[C]//地质部石油普查勘探局. *石油地质文集: 油气*. 北京: 地质出版社, 1982: 322-323.
YANG Yubin, TU Xiuyuan. Discussion about direct application of mercury vapor in oil finding[C]//Bureau of Petroleum Survey and Exploration, Ministry of Geology. *Petroleum Geology Collection: Oil and Gas*. Beijing: Geology Press, 1982: 322-323.
- [32] 戴金星, 戚厚发, 郝石生. 天然气地质学概论[M]. 北京: 石油工业出版社, 1989: 68-70.
DAI Jinxing, QI Houfa, HAO Shisheng. *Natural gas geology introduction*[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1989: 68-70.
- [33] 韩中喜, 严启团, 王淑英, 等. 辽河拗陷天然气汞含量特征简析[J]. *矿物学报*, 2010, 30(4): 508-511.
HAN Zhongxi, YAN Qituan, WANG Shuying, et al. Analysis of natural gas mercury concentration characteristics from Liaohe Depression[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2010, 30(4): 508-511.
- [34] 美国国家环境保护局. 热分解齐化原子吸收光谱测定固体及液体中的汞: EPA 7473—2017[S]. 华盛顿: 美国国家环境保护局, 2017.
United States Environmental Protection Agency. Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry: EPA 7473—2017[S]. Washington: United States Environmental Protection Agency, 2017.
- [35] 任战利, 张盛, 高胜利, 等. 鄂尔多斯盆地构造热演化史及其成藏成矿意义[J]. *中国科学: 地球科学*, 2007, 37(S1): 23-32.
REN Zhanli, ZHANG Sheng, GAO Shengli, et al. The Ordos basin structure thermal evolution history and its petroleum accumulation significance[J]. *SCIENCE CHINA Earth Sciences*, 2007, 50(S1): 27-38.

第一作者简介: 李剑(1966-), 男, 河北怀安人, 博士, 中国石油勘探开发研究院教授级高级工程师, 主要从事油气地球化学研究。地址: 河北省廊坊市广阳区, 中国石油勘探开发研究院天然气地质研究所, 邮政编码: 065007。E-mail: lijian69@petrochina.com.cn

联系作者简介: 韩中喜(1979-), 男, 山东济宁人, 博士, 中国石油勘探开发研究院高级工程师, 主要从事天然气中汞的检测、防治和地球化学研究。地址: 河北省廊坊市广阳区, 中国石油勘探开发研究院天然气地质研究所, 邮政编码: 065007。E-mail: hanzhongxi69@petrochina.com.cn

收稿日期: 2018-12-06 修回日期: 2019-02-28

(编辑 王晖)