

用显微荧光和显微傅立叶红外光谱 研究显微组分的热演化规律

姚素平¹ 张景荣¹ 金奎励²

¹ (南京大学地球科学系, 南京 210008)

² (中国矿业大学北京研究生部, 北京 100083)

提 要 镜质体反射率是确定油源岩成熟度最广泛使用的参数, 显微荧光强度及其变化也已成为检测烃源岩有机质生烃尤其是生油的标志之一, 而红外光谱在研究生油母质干酪根的结构、类型和生烃潜力等方面均取得了大量的研究成果, 特别是傅立叶红外显微镜的问世, 给单显微组分提供了一种有效的研究手段。本文应用上述方法对一套人工熟化样品进行了检测和分析, 探讨了显微组分的光性演变特征和化学成分的变化规律, 并建立了显微组分的生油模式。

关键词 显微荧光 显微傅立叶红外光谱 显微组分 生油模式

第一作者简介 姚素平 男 31岁 博士后 有机岩石学和地球化学

引 言

研究烃源岩的有机质数量、类型和成熟度, 常用的方法是元素分析、Rock-Eval和显微镜光学参数, 但元素分析和Rock-Eval只研究源岩有机质的整体性质, 对单个显微组分的分析显得无能为力; 而显微镜光学参数在单个显微组分的研究方面具有相当的优势, 目前两者联系仍很少, 本文选择显微镜和红外光谱技术相结合的新设备: 傅立叶红外—显微镜, 并和显微荧光术相对比, 作为研究单个显微组分化学结构和生烃潜力的重要手段。

目前在确定油气成熟度方面最广泛使用的参数是镜质体反射率, 反射荧光显微镜检测不仅是确定源岩成熟度的一种辅助手段^[1, 2, 4], 而且还用于确定生油显微组分的类型、数量和生油潜力^[1, 3, 5, 6]。

红外光谱主要用于化合物的结构分析和鉴定, 国内外许多有机地球化学家利用红外光谱定性和定量地研究了生油母质干酪根的结构、类型以及在地质演变过程中的变化, 成功地进行了生油母岩的类型划分、生烃潜力的评价和成熟度的确定。Espitatie等(1973)和Robin(1975, 1976)对各种红外吸收谱带的归属作了研究; Painter等利用曲线拟合及最优化处理定量地研究了脂肪氢以及羟基中的氢^[7]; Ganz等和Jacky kister等利用红外光谱中有关谱带的相对比值研究了干酪根类型、热成熟度以及生烃潜力^[8, 9]; 董庆年利用傅立叶变换红外光谱研究了煤的组成和结构^[10]; Rui Lin等用红外光谱探讨了一些显微组分的化学结构^[11]。

本文研究了一套热模拟样品,其目的是确定在成熟过程中,镜质体反射率和显微组分荧光光谱参数、显微傅立叶红外光谱参数之间的关系,以此来建立显微组分的成烃模式。

1 实验方法

我们用于研究的样品取自于北方侏罗系的煤,并用现代栓皮栎的木栓层经降解后代替木栓质体的模拟,原样品的镜质体反射率在 0.45%—0.50% 之间,相当于未熟到低成熟阶段。

实验采用小玻管热模拟法,首先将样品粉碎到直径在 1 mm 以下的颗粒,分别装入小玻璃管或坩埚中,放入真空反应炉中,抽真空,真空度为 10^{-3} 托,在加热过程中用氮气作吹洗剂;设置 7 个温度点:分别为 200°C, 230°C, 260°C, 290°C, 320°C, 360°C, 400°C, 栓皮栎的树皮则从 150°C 的温度开始,每个温度点恒温 3 小时,在各温度点同时设置一褐煤样品以观察成熟度的变化。

热模拟后的样品用环氧树脂作包埋剂制作光片,因为环氧树脂既可作包埋剂的作用,也可起萃取溶剂的作用;在光片中,其胶结物环氧树脂荧光颜色的变化可反映样品中可溶有机质的数量^[12],然后进行光学测定和显微傅立叶红外光谱测定。

镜质体反射率的测定是在油浸和 546 nm 波长光的条件下,于 MPV-3 下测量的,在蓝光激发下,从光片上观察显微组分的荧光特征,并根据 K. Ottenjann 等所述的方法进行了荧光测定^[2],但鉴于紫外光作激发源时荧光太弱,测量时影响因素太多,因而改用蓝光作激发源(465 nm),用 510 nm 的阻断滤片,测定内容包括各种类脂组分和基质镜体的最大荧光波长(λ_{max}),光谱商 Q (650 nm/546 nm),荧光光谱及发射波长为 546 nm 条件下的各种显微组分的荧光强度变化特征。

显微傅立叶红外光谱测试条件,首先在光学显微镜下选定显微组分,光学显微镜的目镜为 10 倍,物镜为 15 倍;然后进行红外光谱测定,扫描时间 15 min,采集样品信号次数 1500 次,当样品信号较弱时,扫描时间增加至 30 min;并采用相同尺寸的光阑,来扫描样品和背景,便可得到高信噪比的红外光谱,由于抛光后的样品的光滑表面所产生的镜反射可能会导致光谱中的某些谱带失真,因此,所有光谱均经 Kramers-kroing 方程加以校正,使谱图恢复正常。

$$K = (-2R \sin \varphi) / (1 - 2R \cos \varphi + R)$$

(K: 吸收系数; R 反射光谱; φ : 反射造成的相位移)

2 实验结果

2.1 显微组分热演化过程中的光学性质变化特征

表 1 是褐煤镜质体反射率 $V_R\%$ 的测量结果和显微组分的荧光光谱及参数测量结果。通过总结显微镜研究结果,我们发现不同模拟温度下或随煤阶的增高,显微组分的荧光性质有一些显著的变化(表 2)。从表中可以看出:现代木栓组织和树脂体的荧光性质在 $V_R = 0.5\%$ 之前就已发生很大变化,大约在 $V_R = 0.8\% - 1.0\%$ 左右,角质体、孢子体、沥青

表 1 褐煤镜质体反射率 $VR_o\%$ 的测量结果和一部分具荧光的显微组分的光谱荧光测量结果 (λ_{max}, Q)Table 1 Measuring data of brown coal vitrinite reflectance ($VR_o\%$) and macerals microfluorescence spectra and parameters (λ_{max}, Q)

显微组分	模拟温度 (°C)	VR_o (%)							
		未加热	200	230	260	290	320	360	
		0.44	0.51	0.65	0.72	0.87	1.04	1.22	1.40
藻类体	λ_{max}	555	555	560	555	565	595	635	褐色极弱的暗光
	Q	0.441	0.439	0.576	0.554	0.681	0.922	1.248	
	荧光变化	正	正	正	正	负	负	负	
	荧光谱峰	单峰	单峰	单峰	单峰	出现肩峰	多峰	多峰	
角质体	λ_{max}	580	570	570	570	590	625	690	无荧光
	Q	0.960	0.835	0.764	0.785	0.767	0.908	1.659	
	荧光变化	正	正	正	负	负	负	—	
	荧光谱峰	单峰	单峰	单峰	三峰	肩峰	多峰	多峰	
孢子体	λ_{max}	555	555	560	565	580	600	705	无荧光
	Q	0.417	0.537	0.429	0.575	0.831	0.714	0.947	
	荧光变化	正	正	正	正	负	负	—	
	荧光谱峰	单峰	单峰	单峰	双峰	多肩峰	多肩峰	多峰	
树脂体	λ_{max}	555	565	575	585	595	705	—	无荧光
	Q	0.399	0.695	0.815	0.907	1.031	1.634	—	
	荧光变化	正负	负	正	负	负	—	—	
	荧光谱峰	单或多峰	肩峰	多峰	多峰	多峰	多峰	—	
基质镜质体	λ_{max}	565	575	595	590	610	635	640	无荧光
	Q	0.727	1.032	0.972	1.021	1.145	1.195	1.212	
	荧光变化	负正	负正	正	正	负	负	—	
	荧光谱峰	有肩峰	双峰	多峰	单峰	双峰	双峰	双峰	
沥青质体 A	λ_{max}	585	590	590	590	595	610	645	无荧光
	Q	0.944	0.973	1.001	0.921	1.001	1.061	1.137	
	荧光变化	正	正	正	正负	负	负	负	
	荧光谱峰	单峰	单峰	单峰	出现单峰	多峰	多峰	多峰	
沥青质体 B	λ_{max}	560	580	580	580	605	615	640	无荧光
	Q	0.917	0.998	1.004	0.942	1.061	1.169	1.337	
	荧光变化	正	正负	正	正	负	负	不变化	
	荧光谱峰	单或多峰	单峰	单峰	单峰	多峰	多峰	多峰	
(木栓组织) 栓皮层的树皮	λ_{max}	555	555	555	570	640	—	—	无荧光
	Q	0.461	0.484	0.480	0.748	1.243	—	—	
	荧光变化	正负	负	负	负	不变化	—	—	
	荧光谱峰	单峰	单峰	单峰	多峰	多峰	—	—	

注: 木栓层从 150°C 开始加热, 未加热一栏即为木栓层的 150°C 的模拟温度。

质体 A 和藻类体的荧光性质发生比较强烈的变化,即 λ_{\max} 、Q 值明显增大,荧光光谱的峰位显得较乱,荧光强度减弱很多,这种现象可能和显微组分中新形成的沥青有关。

表 2 显微组分荧光变化及其解释

Table 2 Macerals fluorescence characteristics and interpretation

模拟温度 ($^{\circ}\text{C}$)	VR _o (%)	说 明
未加热	0.44-0.50	煤中的木栓质体无荧光,树脂体出现渗出沥青体现象。
200	0.51	现代木栓组织出现强的黄绿色荧光,并很快消失;角质体、孢子体、树脂体的光谱商(Q)开始增加,沥青质体 B 和基质镜质体的荧光光谱呈多峰状。
230	0.65	基质镜质体中出现微粒体,原先发弱绿色荧光的胶结物环氧树脂开始呈亮黄色荧光,并见有油膜。
260	0.72	现代木栓组织的荧光强度迅速下降,呈暗褐色,角质体、沥青质体 A 的荧光光谱开始呈多峰状, Q, λ_{\max} 值均迅速增大。
290	0.87	木栓组织的荧光消失,沥青质体 B 强烈红移,并出现双峰,树脂体呈极弱的暗褐色荧光,孢子体荧光强度达最大值,胶结物环氧树脂的荧光强度强烈增大。
320	1.04	藻类体开始出现多峰状,树脂体的荧光消失,胶结物环氧树脂的荧光强度达最大值。
360	1.22	基质镜质体、孢子体荧光基本消失,沥青质体 B 的 Q, λ_{\max} 值增幅最大。
400	1.40	除藻类体仍具有极弱的暗褐色荧光外,其它显微组分均无荧光显示。

基质镜质体和沥青质体 B 的荧光性质在低温下就发生了十分迅速的变化,这可能与基质镜质体中的亚微类脂体和沥青质体 B 中的超微类脂纹层本身的降解程度很高有关,因此成油转化自然就早得多。

2.2 显微傅立叶红外光谱研究结果及解释

通过红外显微镜研究,我们发现显微组分常见的红外光谱峰位主要有 2950 cm^{-1} 、 2860 cm^{-1} 、 1600 cm^{-1} 和 1460 cm^{-1} , 其中 1710 cm^{-1} 常以肩峰形式出现,同时由于模拟温度低 ($< 400^{\circ}\text{C}$), $700-900\text{ cm}^{-1}$ 的峰位不明显,而实验的目的主要是考察单个显微组分的生烃潜量,生烃门限及生油峰期,因此分析采用的参数主要是 2950 cm^{-1} 、 2860 cm^{-1} 、 1600 cm^{-1} 和 1460 cm^{-1} 的峰位强度及其相对比值,实验分析结果如表 3 所示。

频带的强度是它相对于基线高度来度量的,因为测定的是系列模拟样品,仪器条件相对稳定,各频带强度不求精确定量,只是用于相互比较,所以选择基线法来测量频带的强度,基线的选择是峰谷与峰谷的连线或平行线。

2.2.1 藻类体

藻类体在热演化过程中红外光谱最明显的变化特征是 2950 cm^{-1} 和 2860 cm^{-1} 峰位的变化,这两个峰位在 290°C 左右达最大值, 400°C 时基本消失, A 因子的变化趋势是以模拟温度 290°C 为界,小于 290°C 时, A 因子值逐渐增大,大于 290°C 时则正相反,即随热模拟温度的增高, A 因子值逐渐减小; Ia 的变化不明显,因为 2950 cm^{-1} 峰强增加的同时, 2860 cm^{-1}

表 3 显微傅立叶红外光谱频带强度测量及参数计算结果

Table 3 Measuring data of the micro-FTIR spectrum frequency band intensity and parameters

显微组分	模拟温度(°C) 煤度 R _o (%) 波数 (cm ⁻¹)	未加热	200	230	260	290	320	360	400
		0.44	0.51	0.65	0.72	0.87	1.04	1.22	1.40
藻类 体	2950	0.111	0.060	0.072	-	0.115	0.063	0.027	0.013
	2860	0.043	0.025	0.031	-	0.051	0.035	0.015	0.011
	1600	0.101	0.093	0.098	-	0.098	0.096	0.104	0.112
	1460	0.024	0.035	0.037	-	0.037	0.040	0.032	0.008
	kal	0.154	0.085	0.106	-	0.166	0.098	0.040	0.024
	A因子	1.762	1.290	1.428	-	2.071	1.437	0.711	0.285
	I _{A1}	2.580	2.400	2.322	-	2.255	1.800	1.800	1.180
角 质 体	2950	0.044	0.070	-	0.048	0.060	0.048	0.031	0.004
	2860	0.019	0.031	-	0.020	0.020	0.016	0.011	0.002
	1600	0.059	0.076	-	0.072	0.070	0.064	0.061	0.066
	1460	0.033	0.045	-	0.038	0.036	0.029	0.029	0.016
	kal	0.063	0.101	-	0.068	0.080	0.064	0.042	0.006
	A因子	1.627	1.921	-	1.472	1.657	1.453	1.163	0.333
	I _{A1}	2.315	2.258	-	2.400	3.000	3.000	2.818	2.000
树 脂 体	2950	0.096	0.078	-	0.075	0.085	0.088	0.066	-
	2860	0.033	0.031	-	0.028	0.034	0.036	0.033	-
	1600	0.036	0.045	-	0.045	0.051	0.054	0.072	-
	1460	0.050	0.035	-	0.050	0.026	0.042	0.011	-
	kal	0.129	0.109	-	0.103	0.119	0.124	0.099	-
	A因子	4.972	3.600	-	3.400	2.843	3.074	1.527	-
	I _{A1}	2.909	2.516	-	2.678	2.500	2.444	2.000	-
基 质 镜 质 体	2950	0.030	0.020	0.023	-	0.035	-	0.028	0.004
	2860	0.009	0.005	0.007	-	0.010	-	0.010	-
	1600	0.073	0.083	0.073	-	0.071	-	0.071	0.073
	1460	0.025	0.026	0.025	-	0.023	-	0.031	0.018
	kal	0.039	0.025	0.030	-	0.045	-	0.038	0.005
	A因子	0.876	0.614	0.753	-	0.957	-	0.971	0.315
	I _{A1}	3.333	4.000	3.285	-	3.500	-	2.800	-
栓 皮 层 (木 栓 层)	2950	0.364	0.637	0.586	0.201	0.159	-	-	-
	2860	0.258	0.494	0.494	1.131	0.142	-	-	-
	1600	0.090	0.084	0.132	0.180	0.120	0.085	-	-
	1460	0.090	0.108	0.096	0.120	0.050	0.042	-	-

续表 3(con.)

显微组分	模拟温度 (°C)	煤强度 煤 R ₀ (%)	未加热	200	230	260	290	320	360	400
			0.44	0.51	0.65	0.72	0.87	1.04	1.22	1.40
栓皮栎树皮 (木栓层)	Kal		0.622	1.131	1.080	0.332	0.301	-	-	-
	A因子		7.911	14.75	9.000	2.515	3.441	-	-	-
	I _{A1}		1.410	1.289	1.190	1.530	1.120	-	-	-
沥青质体 A	2950		0.016	-	0.019	0.016	0.018	0.015	0.009	-
	2860		0.007	-	0.007	0.007	0.008	0.008	0.005	-
	1600		0.057	-	0.056	0.058	0.059	0.054	0.055	0.056
	1460		0.020	-	0.024	0.019	0.016	0.016	0.015	0.009
	Kal		0.023	-	0.026	0.023	0.026	0.023	0.014	-
	A因子		0.754	-	0.892	0.724	0.711	0.722	0.527	-
	I _{A1}		2.285	-	2.714	2.285	2.250	1.875	1.800	-
沥青质体 B	2950		0.035	-	0.029	0.036	0.035	0.034	0.021	0.004
	2860		0.010	-	0.011	0.014	0.012	0.012	0.009	0.002
	1600		0.075	-	0.070	0.074	0.067	0.074	0.066	0.067
	1460		0.035	-	0.044	0.032	0.028	0.028	0.021	-
	Kal		0.036	-	0.040	0.050	0.047	0.046	0.028	-
	A因子		0.946	-	1.200	1.108	1.119	1.000	0.742	-
	I _{A1}		2.600	-	2.636	2.571	2.916	2.833	2.300	-
孢子体	2950		0.016	-	-	-	0.030	0.021	-	-
	2860		0.007	-	-	-	0.012	0.008	-	-
	1600		0.060	-	-	-	0.066	0.073	-	-
	1460		0.020	-	-	-	0.026	0.018	-	-
	Kal		0.023	-	-	-	0.042	0.029	-	-
	A因子		0.716	-	-	-	1.030	0.643	-	-
	I _{A1}		2.285	-	-	-	2.500	2.625	-	-

注: A因子 = $(2860 \text{ cm}^{-1} + 2950 \text{ cm}^{-1}) / (2860 \text{ cm}^{-1} + 2950 \text{ cm}^{-1} + 1600 \text{ cm}^{-1})$ Kal = $2950 \text{ cm}^{-1} + 2860 \text{ cm}^{-1}$
 $I_{A1} = 2950 \text{ cm}^{-1} / 2860 \text{ cm}^{-1}$ -: 未测

的峰强也明显增加, 但该比值总体上仍有逐渐下降的趋势; 1710 cm^{-1} 的峰位显示不好, 在 260°C 之前仅以肩峰形式出现, 随后便消失, 说明藻类体对氧原子或含氧基团的固结能力较低, 而 A因子和 Kal的变化特征反映了藻类体进入生油门限较晚。

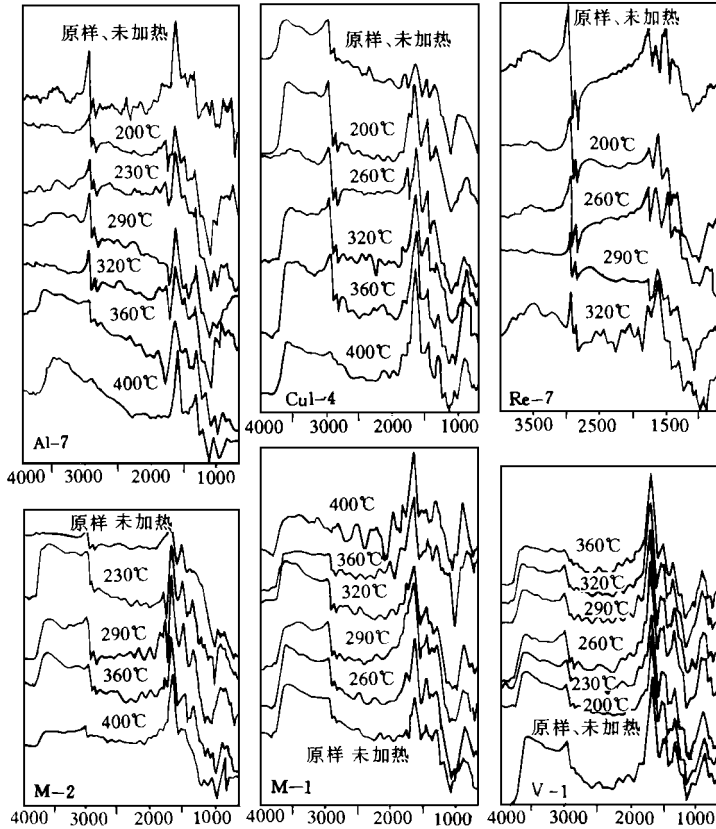
2.2.2 基质镜质体

基质镜质体在 260°C 之前, $2800-3000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的 CH_2 及 CH 伸缩振动吸收强度呈较大幅度地降低, $260^\circ\text{C}-290^\circ\text{C}$ 之间, 强度逐渐增高, 290°C 之后渐渐降低直至消失; 1700 cm^{-1} 的峰位也在 290°C 左右消失; 1600 cm^{-1} 的峰位变化不明显, 但总体上呈加强趋势。红外参数 Kal和 A因子均有两个极大值, 分别相当于 $V_{R0} = 0.5\%$ 和 0.9% 左右, 说明基质镜

质体成烃时间早, 结束晚, 并有两次成烃峰期。

2.2.3 沥青质体

沥青质体有两种类型: 沥青质体 A 呈细条纹状或透镜状, 褐色荧光; 沥青质体 B 呈基质状, 中等强度黄色荧光。二种类型的沥青质体的红外谱图峰位出现的特点有些相似, 都含有丰富的 CH_2 及 CH_3 , 但随着成熟程度的增高, 二者的热演化趋势存在较大差异。



Al-7. 藻类体 Cul-4. 角质体 Re-7. 树脂体 M-2. 沥青质体 B M-1. 沥青质体 A V-1. 基质透镜质体

图 1 不同热模拟温度下显微组分的显微傅立叶红外光谱图 (北京大学分析)

Fig. 1 Micro-FTIR spectra of macerals under different temperature conditions of the thermal simulation experiment

沥青质体 A 代表 CH_2 及 CH_3 的伸缩振动吸收峰 2950 cm^{-1} 和 2860 cm^{-1} 峰的强度在 260°C 达到最大值, K_{11} 强度最大变化在 260°C — 290°C 之间, 1460 cm^{-1} 峰位于 290°C 左右达到极大值, 说明沥青质体 A 生烃较早。

沥青质体 B K_{11} 和 A 因子在 260°C 时达到极值, 但 260°C — 320°C 之间变化幅度很小, 320°C — 360°C 之间, K_{11} 强烈下降; 1460 cm^{-1} 的峰位在 230°C 时即达极大值; 1600 cm^{-1} 的峰位变化不明显, 代表烷链结构的吸收峰于 400°C 时仍有显示, 但极弱, 说明沥青质体 B 生

油早, 结束晚, 液态窗范围宽

2.2.4 角质体、树脂体和孢子体

这三种显微组分的红外系列谱图的特征十分明显: 利于成烃的脂族基团甲基、亚甲基吸收峰的强度(伸缩和变形振动)较大, 非烃含氧基团—酮、醛和酯中的羰基吸收($C=O$ 伸展振动)不明显, 芳核($C=C$ 伸展振动)比较突出, 而其面外取代基团(包括氢)的吸收峰较弱

从演化上看, 孢子体以大约 290°C — 320°C 为限, 小于 290°C 时, 脂族基团不断得到加强, 大于 320°C , 脂族基团吸收峰的强度变弱变小; 1600 cm^{-1} 的峰位随热模拟温度的加大, 明显加强; K_{11} 和 A 因子的极大值也位于 290°C — 320°C 附近, 表明孢子体在此温度段内开始排出液态烃。

角质体热演化的变化趋势和孢子体相近, 但代表脂族基团的 2950 cm^{-1} 和 2860 cm^{-1} 在 260°C 时即达最大值, 360°C 时, 2950 cm^{-1} 和 2860 cm^{-1} 的峰位仍较强; 1710 cm^{-1} 峰位在 260°C 之后变得不明显; 1600 cm^{-1} 的峰位随热演化程度的提高, 吸收峰亦明显增强, 并且波数增高 20 cm^{-1} 至 40 cm^{-1} , 反映了芳环缩合程度的提高; 角质体的这种变化特性说明了角质体生油早, 结束晚, 且液态窗范围宽的特点。

树脂体的变化特性亦十分引人注目, 随温度的升高, CH_2 及 CH_3 伸缩振动吸收峰的强度不断降低, 至 400°C 时才消失, 但 320°C — 360°C 时, 其峰位仍有显示, 最大的变化幅度是在热演化的初始阶段, 即 230°C 之前, 大约相当于褐煤反射率的 $V_{R_0}=0.4\%$ — 0.6% 阶段内, 在此阶段内, CH_2 及 CH_3 伸缩振动的峰位 2950 cm^{-1} 和 2860 cm^{-1} 的频带强度明显减小; 1600 cm^{-1} 峰位基本上逐渐增强, 但增幅不明显, 说明树脂体具有早期生油的特点, 并且生油门限宽, 可一直延续至 $V_{R_0}=1.1\%$ 以后。

2.2.5 栓皮栎的木栓层

现代栓皮栎的木栓组织热模拟系列样品的红外谱图的变化特性具有十分明显的规律性, 2950 cm^{-1} 和 2860 cm^{-1} 的峰位在 150°C 时就显得很强, 至 200°C 时达到极大值, 200°C 之后, 其频带强度逐渐减小, 230°C — 260°C 范围内, 下降幅度最大, 320°C 时, 峰位基本消失。 1710 cm^{-1} 的峰位随模拟温度的加大不断降低, 而 1600 cm^{-1} 的峰位呈逐步加强趋势。说明木栓组织具有成烃早, 结束也早的特点。

3 显微组分生油模式

干酪根成烃模式一直存有争议, 因为现有的成烃模式多以干酪根类型为基础, 但同一类型的干酪根的显微组分组成可有很大差异, 不同的显微组分成烃过程又千差万别, 所以它反映出的成烃模式不全面。

成烃模式所反映的主要内容是圈定生油岩“石油窗”的范围, 而干酪根的“石油窗”实际上是组成干酪根显微组分的“石油窗”迭加而成。某一种显微组分进入生油门限, 表明其本身开始热解成液态烃并从其中排出。从红外光谱的特性来看, 生油带的开始相当于 CH_2 基伸缩频带强度的降低, 生油带的结束大致相当于芳香 CH_3 基最高丰度^[13], 生油峰期相当于 A 因子的极值^[8], 从有机岩石学角度出发, 显微组分开始生油, 其光学性质发生突变, 如荧光强度迅速减小, 荧光颜色明显红移, 荧光光谱显示多峰等^[3, 14], 生烃峰期指产烃速率最

大时期, 对应的光学指标是荧光发生最强烈的红移, 起沥青溶剂作用的环氧树脂的亮黄色荧光强度增至最大值, 油滴、油膜、渗出体和微粒体等次生成烃组分出现的频率明显增多^[1, 12, 14], 显微组分可见荧光的消失, 标志着该显微组分生油的结束, 进入产气为主的阶段。这时, 壳质组反射率开始迅速增加。因此, 显微组分的荧光特性与石油的生成、裂解及气化作用密切相关。

基质镜质体、树脂体、木栓质体和沥青质体 B 均具有早期生油的特点, 其生油起始门限在镜质体 $V_{R_0} = 0.5\%$ 以下, 其中木栓质体具有生油早、结束亦早的特点, “生油窗”范围大约在 V_{R_0} 为 $0.4\% - 0.9\%$ 左右, 最大生油峰期在 V_{R_0} 为 $0.5\% - 0.6\%$ 左右; 树脂体的生油门限虽浅, 但“石油窗”范围较宽, 一直可延续到 $V_{R_0} = 1.1\%$ 以上, 基质镜质体和沥青质体不仅生油早, 而且具有多阶段性生油的特点, 至少在 $V_{R_0} = 0.7\% - 0.8\%$ 和 $0.9\% - 1.0\%$ 左右各有一次生烃峰期。

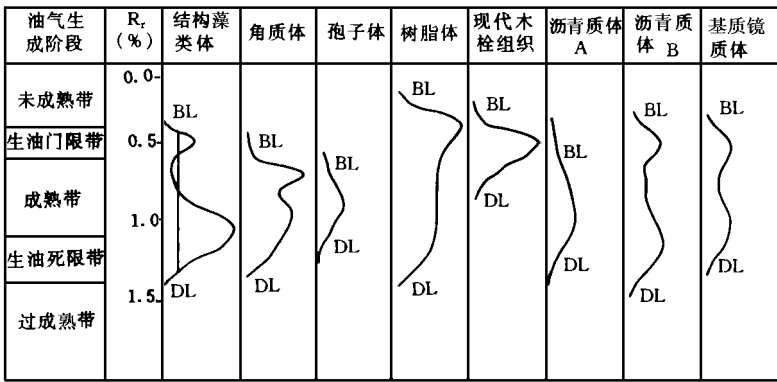


图 2 显微组分的生油模式

Fig. 2 Oil-generating models of macerals

镜质组和惰性组一般不能产生液态烃类

根据显微组分的红外光谱特性和荧光特性初步总结了一些显微组分的生油模式 (图 2), 从模式图上可以看出干酪根生油门限的深浅和生油峰期的成熟程度取决于干酪根的显微组分组成, 而与干酪根的类型无直接关系。

参 考 文 献

- [1] Teichmüller M and Wolf M. Application of fluorescence microscopy in coal petrology and oil exploration. *J Microscopy*, 1977, 109: 49-73.
- [2] Teichmüller M and Ottenjann K. Art und Diagenese von Liptiniten und Lipoiden stoffen in einem Erdolmutertestein auf Grund fluoreszenzmikroskopischer untersuchungen. *Erdol u kohle*, 1977, 30: 387-398.
- [3] Teichmüller M. Application of coal petrological methods in geology including oil and gas prospecting, In: Stach, E (Editor), *Stach's Textbook of coal petrology*. Berlin, 1982, 381-413.
- [4] Robert P. The optical evolution of kerogen and geo thermal histories applied to oil and gas ex ploration. In: Durand, B (Editor), *kerogen*, Technip, Paris, 1980, 385-414.
- [5] Alpern B. The petrology of kerogen. In: Durand, B (Editor), *Kerogen*, Technip, paris, 1980, 284-321.

- [6] Hotton A C. Organic matter in oil shale. APEA J. Sydney, NSW, 1980, 20: 44–63.
- [7] Pradier B, et al. Chemical basis of fluorescence alteration of crude oils and kerogens-II. Fluorescence and infrared micro-spectrometric analysis of vitrinite and Liptinite. Org Geochem, 1992, 18 (3): 241–248.
- [8] Ganz H H. Application of infrared spectroscopy to the classification of kerogen types and the evaluation of source rock and oil shale potentials. Fuel, 1987, 66.
- [9] Jacky Kister, et al. Characterization of chemical structure, degree of maturation and oil potential of quantitative FTIR spectroscopy. Fuel, 1990, 69.
- [10] 董庆年. 煤结构研究中的傅立叶变换红外光谱. 见:《近代傅立叶变换红外光谱技术及应用》, 吴瑾光主编, 科学技术文献出版社, 北京: 1994, 63–88.
- [11] Rui Lin, et al. Studying individual macerals using i- r- microspectroscopy and implications on oil versus gas/condensate proneness and “Low-rank” generation. Org Geochem, 1993, 20 (6): 695–706.
- [12] Alpern B. Detection and evaluation of hydrocarbons in source rocks by fluorescence microscopy. Org Geochem, 1993, 20 (6): 789–795.
- [13] Durand B (Editor). kerogen. 中译本, 100–119.
- [14] 肖贤明著. 有机岩石学及其在油气评价中的应用. 广东科技出版社, 1992, 105–109

Studying Individual Macerals Using FTIR Microspectroscopy and Fluorescence Spectroscopy on the Thermal Evolution

Yao Suping¹ Zhang Jingrong¹ and Jin Kuili²

¹ (Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210008)

² (Beijing Graduate School, China University of Mining and Technology, Beijing, 100083)

Abstract

Vitrinite reflectance is an extensive parameter on determining the source rock mature degree, fluorescence microspectroscopy can measure the oil generated potential of source rocks. A lot of results were made by the infrared spectra method in kerogen structure, type and hydrocarbon potential, especially, FTIR microspectroscopy is coming out and becomes an important method of studying individual macerals. This paper observed and measured a set of heat treatment samples from low rank coals and carbonaceous mudstones using the above methods, discussed optical and chemical composition characteristics of individual macerals and the thermal evolution, and set up an individual maceral oil-generating model.

Keywords microfluorescence FTIRmicrospectroscopy maceral oil-generating model