

孢粉热模拟有机差热、X-衍射、顺磁 共振试验与油气形成研究*

王开发 李宜垠 张玉兰 吴国瑄

(同济大学海洋地质系, 上海 200092)

张惠之

何承全

(中国科学院广州地质新技术研究所, 广州 510640)

(中国科学院南京地质古生物研究所, 南京 210008)

内 容 提 要

用有机差热、X-衍射、顺磁共振研究孢粉热模拟试验与油气形成关系, 结果表明 300℃—400℃是C(乔木花粉)、H(灌木花粉)、A(蕨类孢子)系列孢粉的烃类主要成熟期, 200℃是C、A系列孢粉早期烃类成熟期。有机差热、X-衍射、顺磁共振是研究孢粉热模拟与油气形成的有效手段。

关键词 孢粉 热模拟 油气成熟期

孢粉和单细胞藻类的细胞壁, 其外壁主要由孢粉素组成, 而孢粉素在国际上已被认为是油气形成的原始母质, 从国内外孢粉热裂生油试验研究看出, 多从色谱-质谱、红外光谱、热解色谱、元素分析等着手较多, 本文侧重孢粉有机差热、X-衍射、顺磁共振测试来探讨孢粉热演变与油气形成关系。

一、材料与方法

高等植物从形态特征上可分为乔木、灌木和草本3大类, 为了具有代表性, 我们选了青栲(*Castanopsis hystrix* A)(乔木), 木芙蓉(*Hibiscus mutabilis* L)(灌木), 长尾复叶耳蕨[*Arachnolodes simpliclor* (Makino) Ohwi](蕨类、草本)3种花粉。

在3种孢粉中, 把青栲花粉分为除去内含物和含内含物的两种样品, 以观察其产烃差异, 其他两种皆以含内含物孢粉进行试验。

供试验的孢粉, 每样分为5份, 分别装入石英或玻璃试管, 抽真空密封后置于马弗炉内, 由常温→200℃→250℃→300℃→400℃→500℃持续升温, 升温率为6℃/min, 当加热至某一温度点恒温4小时后取出, 即为该温度级的热模拟孢粉试样。乔木花粉青栲的各温度级样品称为C系列, 灌木花粉称为H系列, 蕨类孢子称为A系列。

* 中国科学院广州地质新技术研究所、中国科学院南京地质古生物研究所现代古生物学和地层学开放研究实验室资助课题。

本次热模拟孢粉试样共进行了质谱-色谱、红外光谱、热解色谱、元素分析、族组份分析、有机差热、X-衍射、顺磁共振、镜煤反射率、荧光、孢粉色变等分析,本文仅就有机差热、X-衍射、顺磁共振的热模拟测试进行探讨,其他测试结果已有专门论述。

二、孢粉有机差热分析

有机差热分析是了解有机质热解产烃的有用手段,本次对 C、H、A 三个孢粉系列样品

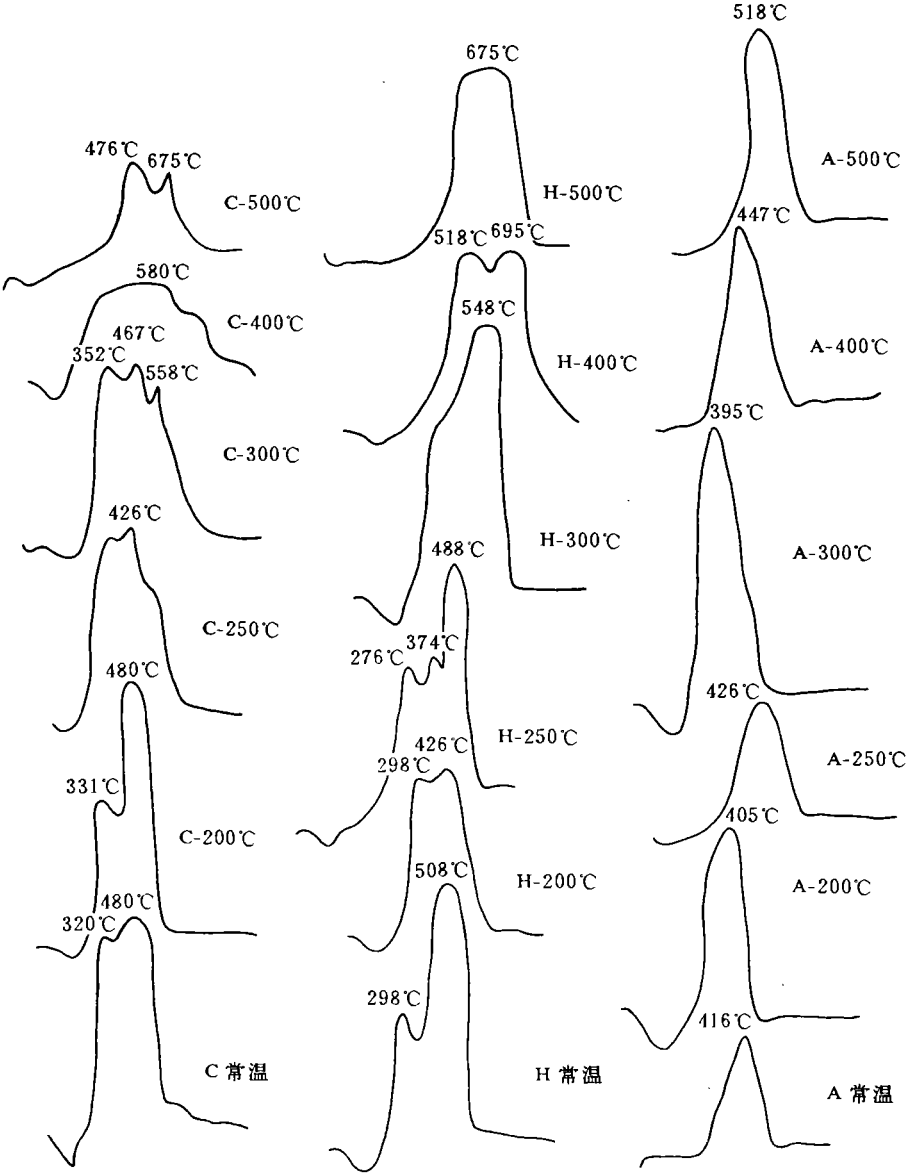


插图 1 不同模拟温度下孢粉有机差热曲线

DTA curves of pollen and spores under different simulation temperatures

进行研究,从插图 1 看出 3 个系列孢粉的有机差热曲线不相同,C 系列除 C-300℃有 3 个放热峰(前峰、中峰、后峰),其余都有 2 个放热峰(前峰、后峰),前峰峰温一般随演化程度加深而增大,C-400℃前峰峰温最高,为 580℃,C-500℃有所降低,后峰峰温以 C-250℃最低(426℃),C-500℃最高(675℃)。H 系列在 H-250℃有 3 个放热峰,H-500℃只有 1 个放热峰,其余都有 2 个放热峰,H 系列前峰峰温比 C 系列在相同温度点的前峰峰温低,后峰峰温在原样、250℃比 C 系列在同温度点后峰峰温高,在 200℃,300℃则比 C 系列低,500℃与 C 系列相等,A 系列的 DTA 曲线只有 1 个放热峰,峰温最高不超过 600℃,A-300℃为峰温最低点(395℃),原样-300℃,峰温变化不规则,300℃—500℃峰温逐渐增大。

孢粉有机差热曲线的前峰,后峰面积比在不同温度条件下不相同,从插图 1 看出,C 系列在 300℃—500℃,前峰面积大于后峰面积,而 300℃以下的低温阶段,后峰面积大于前峰面积。H 系列在 200℃、400℃时,前峰面积 \geq 后峰面积,其他温度点后峰面积大于前峰面积。A 系列在 200℃,300℃,400℃峰温较低。据林茂福等(1976)研究认为,生油岩的前峰与裂解烃、轻质烃等低碳数烃类有关,前峰面积大,代表生油性能好,后峰则与稠环芳烃结构有关,后峰面积大,代表可降解成烃基团减少,变质程度高,这与孢粉热模拟

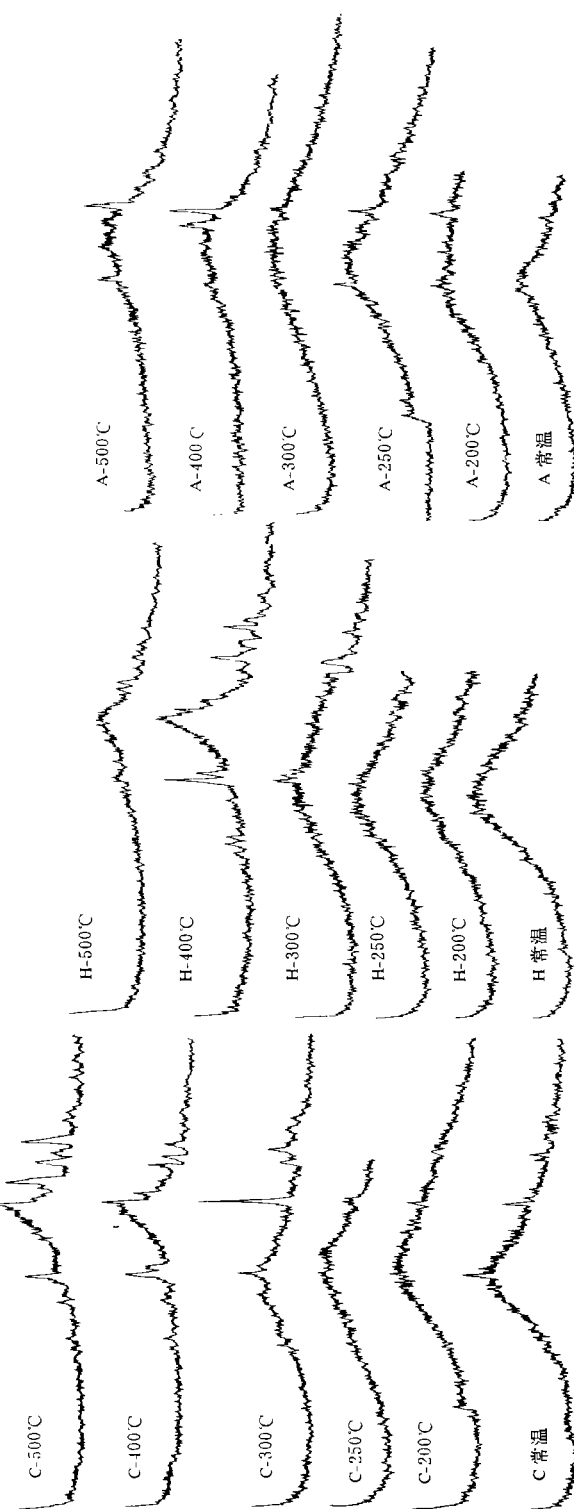


插图 2 不同模拟温度下 X-衍射谱图

X-ray spectra of pollen and spores under different simulation temperatures

产烃过程相吻合,表明孢粉 C 系列在 300℃—500℃,H 系列在 200℃,400℃都是烃类大量生成期,由此推论只有一个放热峰的 A 系列,在峰温较低的模拟温度阶段(200℃,300℃—400℃)也是烃类大量生油期。

三、孢粉 X-衍射测试

本次测试所用的 X-射线管为 Cu 靶, $\lambda=1.5443\text{\AA}^{\circ}$,在孢粉 X-衍射谱图中,把 $2\theta=18^{\circ}-19^{\circ}$ ($\sin\theta/\lambda=0.10\text{\AA}^{-1}-0.11\text{\AA}^{-1}$) 及 $2\theta=25^{\circ}-26^{\circ}$ ($\sin\theta/\lambda=0.14\text{\AA}^{-1}-0.15\text{\AA}^{-1}$),分别定为 γ 带和(002)带, γ 带代表缩合芳香环各层之间的层间距,(002)带代表有机质饱和烃结构。

通过分辨 X-衍射谱图中的 γ 带和(002)带,可以求出有机质芳香度 f_a :

$$f_a=\frac{C_A}{C}=\frac{A(002)}{A(002)+A\gamma}$$

C_A , C 分别代表每个结构单元中的芳香碳原子数和总碳原子数, $A(002)$, $A\gamma$ 分别为(002)带、 γ 带的峰面积,芳香度 f_a 也即是有机质中芳香环碳数占碳数的百分数,它是划分干酪根类型和成熟度的重要指标,根据 f_a 值,干酪根可划分为 3 类(辛国强,1986):Ⅰ类 f_a 小于 0.3,Ⅱ类 f_a 为 0.3—0.65,Ⅲ类 f_a 为 0.65—1。此 3 种干酪根类型分别和 Tissal 等按 H/C,O/C 原子比所划分的 Ⅰ,Ⅱ,Ⅲ 类干酪根相当。

表 I 不同模拟温度下孢粉 X-衍射参数

X-ray parameters of pollen and spores under different simulation temperatures

样品号	A(002)带	A(γ)	f_a
C 常温	2.585	35.155	0.069
C-200℃	2.550	28.400	0.082
C-250℃	1.855	29.930	0.031
C-300℃	1.470	19.890	0.069
C-400℃	7.285	6.702	0.521
C-500℃	5.940	5.775	0.507
H 常温	3.313	44.745	0.069
H-200℃	1.495	24.645	0.057
H-250℃	1.800	31.775	0.054
H-300℃	2.090	22.330	0.086
H-400℃	8.493	6.333	0.573
H-500℃	4.348	6.673	0.406
A 常温	2.340	17.100	0.020
A-200℃	1.593	25.718	0.058
A-250℃	3.430	21.280	0.039
A-300℃	3.380	17.160	0.065
A-400℃	5.070	9.480	0.348
A-500℃	5.355	8.295	0.392

从插图 2 和表 I 看出,随着温度的升高,孢粉 X-衍射图中的 γ 带逐渐减弱,(002)带增强,C,H,A 三个孢粉系列的 X-衍射谱图的主峰位置在 400℃时移至(002)带附近,相应的 fa 值在 400℃增加最显著(表 I),为 0.3—0.65,表明 400℃孢粉生油能力最强,与 II 型干酪根相当,是成熟的生油期。但 C 和 H 系列,和质谱-色谱分析一样,在 200℃时分别有一个略高的值,C 系列为 0.082,A 系列为 0.058,分别高于原样和 300℃,亦反映为烃的成熟期,但对于 400℃,其值是不大的,而 H 系列未见有此高值。

四、孢粉电子顺磁共振测试

电子顺磁共振(EPR)是检测和研究自由基的一种手段,自由基是具有未成对电子的多环芳香结构,它的数目(即浓度 N_g 或 N_g/C)是芳环缩合程度的标志,因此在有机质演化程度的研究中, N_g 或 N_g/C 是良好的参数。

从插图 3 的 N_g/C 与 H/C 相关图可以反映孢粉自由基与孢粉成烃的关系,随着烃类的排出(H/C 降低),自由基浓度(N_g)则增加,但 C 系列和 A 系列有 2 个转折点,而 H 系列则直线上升。

插图 4 不同模拟温度下孢粉自由基浓度的变化曲线看出, N_g/C 随着温度升高一直增加着,直至 500℃仍没有下降,在 250℃以前, N_g/C 递增幅度很小,250℃以后, N_g/C 迅速增大, g 值、谱线宽(AH)也在 200℃—250℃处变化最显著(表 II),从自由基浓度的变化曲线上看出,在产烃高峰期(300℃—400℃)孢粉和干酪根一样, N_g 是很高,在 200℃ N_g/C 没有出现高峰。

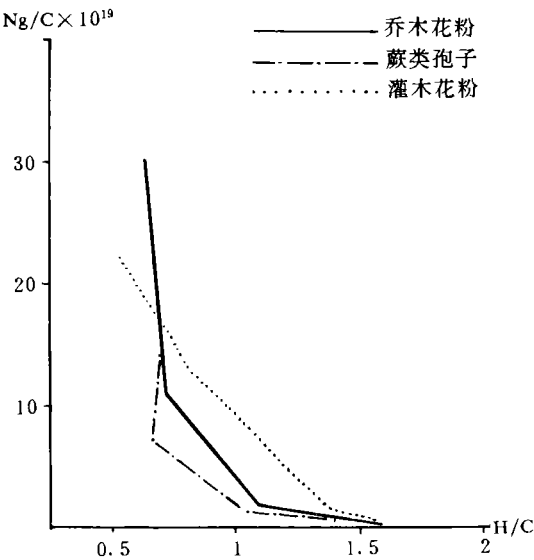


插图 3 孢粉自由基浓度(N_g/C)与 H/C 原子比相关图
Correlogram between N_g/C and H/C of pollen and spores

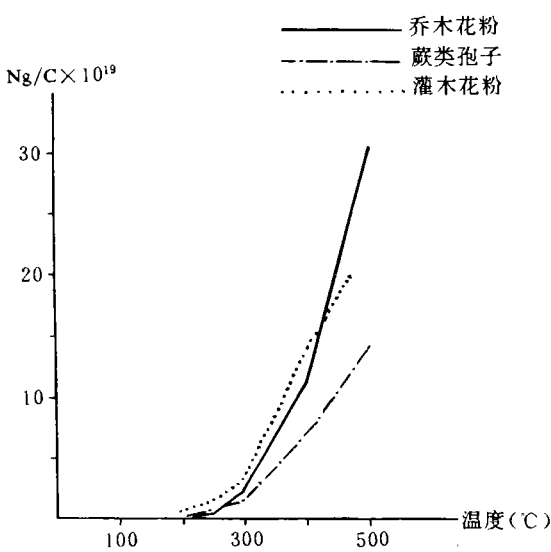


插图 4 不同模拟温度下孢粉自由基浓度的变化曲线
Changing curves of N_g/C of pollen and spores under different simulation temperatures

表 I 不同模拟温度下孢粉电子顺磁共振参数
ESR parameters of pollen and spores under different simulation temperatures

	$\text{Ng} \times 10^{19}$	%	$\text{Ng/C} \times 10^{19}$	%	g 值	ΔH (G)
C 常温	0.0011		0.0026		2.0035	5.5
C-200℃	0.036		0.077		2.0035	8.3
C-250℃	0.120		0.240		2.0031	8.3
C-300℃	1.02		1.72		2.0026	7.6
C-400℃	6.13		10.8		2.0026	6.2
C-500℃	18.2		30.54		2.0026	5.1
H 常温	0.0012		0.0028		2.0033	6.9
H-200℃	0.17		0.33		2.0031	7.2
H-250℃	0.85		1.48		2.0026	7.2
H-300℃	2.06		3.32		2.0026	7.2
H-400℃	8.9		13.46		2.0026	5.5
H-500℃	15.02		22.58		2.0026	5.1
A 常温	0.0026		0.0057		2.0035	5.1
A-200℃	0.042		0.095		2.0035	7.6
A-250℃	0.23		0.48		2.0035	6.9
A-300℃	0.88		1.33		2.0026	6.9
A-400℃	5.3		7.17		2.0026	7.6
A-500℃	10.9		13.99		2.0026	5.5

五、讨论

孢粉是油气形成的原始物质,已被许多研究者所证实,孢粉如何形成油气,我们在孢粉热解与油气形成研究一文中已有详细论述,本文从有机差热、X-衍射、顺磁共振的测试结果也获得同样的结论。

从上述孢粉热模拟看出,C(乔木花粉)、A(蕨类孢子)系列有两个烃类成熟期,而 H(灌木花粉)只有一个烃类成熟期。C、A 两个孢粉系列在 200℃的成熟期主要是由内含物及孢粉本身所有烃类成熟期,在质谱-色谱、红外光谱、镜煤反射率、孢粉色变以及本次的有机差热、X-衍射测试均明显反映出来。但与 400℃的烃类成熟期相比,200℃的芳香度 fa 值和自由基浓度都很低,有机差热在 200℃的前峰面积≥后峰面积。

300℃—400℃是 A、H、C 系列皆具的烃类成熟期,此时 R₀ 为 1.5—2.0,OEP 接近 1,生物标志物成系列的甾烷、藿烷类、孢粉抽提物产率、烃比、沥青比、烃含量比高值,本次研究的芳香度增加一个数量级,由 0.008—0.06 猛增到 0.3—0.5,自由基浓度 Ng 也在同一系列孢粉中达到较大值,有机差热在 300℃—500℃前峰面积大于后峰面积,也反映是烃类大量的生油期,此时是孢粉素热解产烃的成熟期,也是孢粉主要产烃的高峰期。上述讨论看出,有机差热、X-衍射、电子顺磁共振也是研究孢粉热解生油的有效方法。

参 考 文 献

王开发,1979: 孢粉学在石油地质研究中的应用。地质地球化学,9:1—10。
王开发,1983: 孢粉地球化学研究中的若干问题。科学探索学报,3(2):93—105。
王开发等,1989: 我国东部第三纪含油盆地的孢粉相与孢粉颜色研究。贵州人民出版社。

- 王元桢,1981: 用顺磁共振法研究和划分有机岩变化程度。石油实验地质,3(2):126—132。
- 辛国强,1987: X射线衍射法研究干酪根结构。石油实验地质,9(1):146—152。
- 钱吉盛,1986: 热分析技术在石油地质中的应用。石油实验地质,8(1):84—89。
- 温桂兰,1985: 干酪根电子顺磁共振特性研究及其在石油勘探中的应用。地球化学,1985(3):242-249。
- Bestougeff, M. A., Byramjee, R. J. and Pesneau, B., 1985: On the chemical mechanism of kerogen thermal transformation. Study of the transformation of sporopollenin. Org. Geochem. 8(6):389—398.
- Brooks, J., 1981: Organic maturation studies and fossil fuel exploration. Academic Press.
- Budzikiewicz, Dierass, Williams, 1964: Structure Plucidation of natural products by Mass Spectrometry. Holden-day, Inc.
- Ioselis, P., Rubinsztain, Y. *et. al.*, 1985: Thermal characterization of natural and synthetic humic substances. Org. Geochem., 8(1):95—101.
- Malhotra, V. M. and Buckmaster, H. A., 1985: 9 and 34 Ghz EPR study of the free radicals in various asphaltenes: Statistical correlation of the g-values with heteroatom content. Org. Geochem., 8(4):235—239.
- Mcphilemy, B., 1988: The value of fluorescence microscopy in routine palynofacies analysis: Lower Carboniferous successions from counties Armagh and Roscommon, Ireland. Rev. Palaeobot. Palynol., 56(3,4):345—359.

[1991年10月8日收到]

DTA, X-RAY AND ESR METHODS FOR RESEARCH ON SPORO-POLLEN UNDER THERMAL EXPERIMENTAL CONDITIONS

Wang Kai-fa, Li Yi-yin, Zhang Yu-lan and Wu Guo-xuan

(*Department of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092*)

Zhang Hui-zhi

(*Guangzhou Branch, Institute of Geochemistry, Academia Sinica, Guangzhou 510640*)

He Cheng-quan

(*Nanjing Institute of Geology and Palaeontology, Academia Sinica, Nanjing 210008*)

Key words Sporo-pollen, Hydrocarbon, Maturity

Abstract

DTA, X-ray and ESR methods are used to study the sporo-pollen which has been treated under thermal experimental conditions. Research results show that the temperature of maturation of the spores and pollen from arbor(c), herbaceous(h) and pteridophyte(a) is from 300°C to 400°C. Within this temperature range hydrocarbons are produced from spores and pollen. At temperature of 200°C, the spores and pollen from arbor(c) and pteridophyte(a) are in lower maturity. DTA, X-ray and ESR methods are effective to determine hydrocarbons maturity.