

文章编号: 0253-9985(2004)04-0377-08

煤系地层中不同类型镜质体可能的 化学结构与生物母质

刘大永, 彭平安

(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, 广州 510640)

摘要:通过固体 ^{13}C 核磁共振(NMR)及瞬时热解-色谱/质谱(Py-GC/MS)实验,研究了我国准噶尔盆地东部侏罗系、吐哈盆地侏罗系、鄂尔多斯盆地石炭-二叠系煤系镜质体的结构特征。侏罗系富氢基镜质体脂碳部分具有较高比例的亚甲基碳($-\text{CH}_2-$),热解产物中脂肪烃所占比例较高。侏罗系均质镜质体虽然也是富氢镜质体,但同基镜质体相比,脂肪碳中含有更高比例的甲基($-\text{CH}_3$)、次甲基($-\text{CH}-$)、季碳($-\text{C}-$)等;热解产物以酚类及烷基苯为主,且支链取代基较多,链长较短。鄂尔多斯盆地石炭-二叠系镜质体虽然多以基镜质体为主,但脂肪碳所占比例相对较低,且以气潜力碳为主;热解产物以酚类及芳烃为主,为典型气源岩。在成熟度相似的情况下,不同沉积环境与生物母质决定了镜质体的结构特征。准噶尔盆地东部、吐哈盆地富氢基镜质体较高的长链脂肪烃结构是由于超微类脂体的贡献。通过与藻质体、角质体、孢子体、木栓质体的裂解产物对比,结合其他证据大致认为高等植物壳质组更有可能是超微类脂体的主要成分。

关键词:镜质体;固体 ^{13}C 核磁共振;热解;化学结构;生烃母质

中图分类号:TE112.113

文献标识码:A

Possible chemical constitutions and original biological materials of various vitrinites in coal measure strata

Liu Dayong, Peng Ping'an

(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong)

Abstract: Chemical constitutions of vitrinites in Jurassic coal measures in eastern Junggar basin and Turpan-Hami basin, and Permian-Carboniferous coal measures in Ordos basin, are studied through solid-state ^{13}C NMR and transient pyrolysis-GC/MS. The aliphatic carbons in Jurassic hydrogen-rich desmocollinites have relatively high proportion of methylene carbon($-\text{CH}_2-$), and the proportion of aliphatic hydrocarbons in pyrolysis products are relatively high. Being compared with desmocollinites, although the Jurassic telocollinites are also hydrogen-rich, their aliphatic carbons have even higher proportion of methyl($-\text{CH}_3$), methine($-\text{CH}-$) and quaternary carbon, and their pyrolysis products are mainly phenols and alkylbenzenes, with more branched substituents but shorter chain length. Though the Permian-Carboniferous vitrinites in Ordos basin are mostly composed of desmocollinites, they contain a relatively small proportion of aliphatic carbons, and most of which are gas-prone carbons. The pyrolysis products are mainly phenols and aromatic hydrocarbons, thus they are typical gas source rocks. With similar maturities, the structures of vitrinites are determined by sedimentary environments and original biological materials. Ultramicrolipinites might have contributed to the relatively high constitutions of long chain aliphatic hydrocarbons in hydrogen-rich vitrinites in eastern Junggar and Turpan-Hami basins. Based on comparison with pyrolysis products of phycoplast, cutinites, sporinites and suberinite, and in combination with other evidences, it is believed that exinites of higher plants are more likely to be the main components of ultramicrolipinites.

Key words: vitrinite; solid ^{13}C NMR; pyrolysis; chemical structure; parent material of hydrocarbons

基金项目:中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-110)

第一作者简介:刘大永,男,28岁,博士生,有机地球化学

收稿日期:2004-05-15

近年来在中国西北地区一些中生界含煤盆地,如准噶尔盆地东部、吐哈盆地陆续发现了与煤及煤系泥岩有关的具有工业价值的油气田^[1~3]。但与石炭-二叠系有关的一些煤系地层,如中国西北地区鄂尔多斯含煤盆地虽然具有丰富的煤炭资源以及煤成气田,但没有迹象表明此煤系地层有生油的可能。由此可见,煤系成油潜力可能与特定的煤系地层有关。一般认为壳质组具有较高的生油潜力,但由于煤岩组分中壳质组含量相对较少。如吐哈盆地侏罗系煤岩壳质组含量只有5%~10%^[3],且煤中壳质组含量与样品氢指数相关性并不好^[4]。而镜质组是煤岩的主要显微组分,如吐哈盆地镜质组一般可达50%~90%,平均70%^[3],同时氢指数与基质镜质体的含量^[4]或壳质体与基质镜质体的总量^[5]具有非常好的相关性。因而煤岩生油潜力的差别可能由不同的镜质体亚显微组分的相对比例所决定,而不是由壳质组在煤中所占的比例所决定的^[4]。镜质体的结构特征可能对于煤成油起决定性的作用。镜质体可分为多种亚显微组分,其中以基质镜质体与均质镜质体最为普遍。如台北凹陷八道湾组以高含量的具暗色荧光的基质镜质体为主要组分,可达50%以上^[3]。前人对于吐哈盆地^[3,6,7],贵州六盘水地区石炭-二叠煤系^[8]的研究证明基质镜质体对于煤成油具有最大的贡献。因而研究不同煤岩镜质体的结构特征及差异对于从分子水平认识煤成油的机制十分关键。

热解色谱及热解色谱-质谱广泛应用于干酪根大分子的研究,如干酪根有机质结构的确定,有机质类型的划分,成熟度及沉积古环境的评价,分子热降解动力学的计算以及热演化过程中干酪根成烃产物的预测等^[9~11]。由于有机质热解是在瞬

时完成的,也就尽量地避免了二次反应的发生,其裂解产物基本代表了各种键合于干酪根大分子上的原始组分^[12]。固体¹³C核磁共振(NMR)(CP/MAS)提供了较为可靠的直接测定干酪根结构的方法。固体核磁共振分析的主要优点是,能够直接提供干酪根碳氢骨架与官能团的多种结构信息;不破坏样品;有一定定量分析功能^[13]。核磁共振分析广泛应用于计算干酪根等固体的芳碳率^[14],并可用于不同干酪根生烃潜力的评价^[15,16]。

1 样品与实验

1.1 镜质体的选择及富集

实验所采用的样品为准噶尔盆地东部、吐哈盆地侏罗系及鄂尔多斯盆地石炭-二叠系低成熟度煤岩。由于镜质体是煤岩主要显微组分,通过手选即可达到富集镜质体的目的。显微镜下的观察表明富集的镜质体纯度达到95%以上。吐哈盆地煤窑沟剖面样品所选镜质体较为特殊,为较纯的均质镜质体。准噶尔盆地多以基质镜质体为主。而鄂尔多斯盆地的镜质体中,基质镜质体与均质镜质体含量均比较大,但大部分为基质镜质体。准基1镜质体中基质镜质体呈不均匀状,其中有稀少的丝质体、火焚丝质体和少量小孢子体,被胶结的丝质体和壳质体常常是小的碎片,排布杂乱。而吐均1镜质体则为高纯度的均质镜质体,除均质镜质体外,尚有零星的丝质体(图1)。所选的吐基2其母体煤岩以丝炭为主,说明其沉积环境较为氧化,具有相对低的氢含量。元素分析数据表明本次实验所用样品大多富氢程度较高(表1)。另外,还选取了一些具有代表性的不同类型的壳质体进行对比研究。

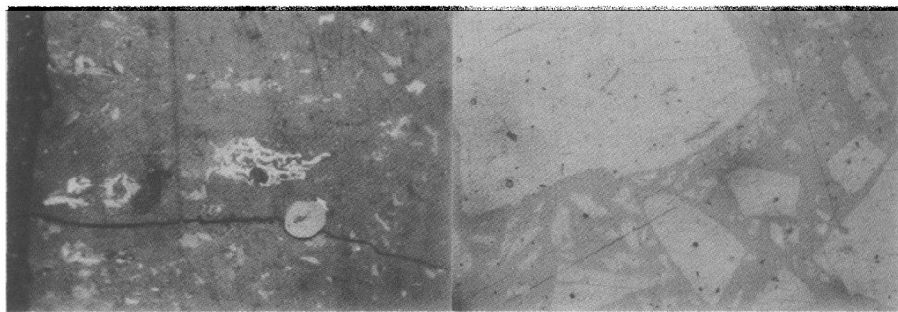


图1 准基1镜质体与吐均1镜质体,油浸反射光,50×12.5(手选后)

Fig.1 Oil-immersion reflects of vitrinites in Zhongji 1 and Tujun 1 wells, 50×12.5(after manual selection)

表1 样品基本情况表

Table 1 Basic data of samples

样品名	采样地点	样品特征	纯度/%	时代	R_o /%	碳含量/%	原子比	$\delta^{13}C$ /‰	f_a
准基1	三工河剖面	基质镜质体	90	J ₂ x	0.473	51.32	1.00	-2.33	0.560
准基2	三工河剖面	基质镜质体	95	J ₁ b	0.560	75.40	0.93	-	0.511
准基3	黑家沟剖面	基质镜质体	95	J ₂ x	0.502	71.90	0.91	-	-
吐均1	煤窑沟剖面	均质镜质体	99	J ₂ x	0.378	69.12	0.95	-2.40	0.490
吐基2	桃园剖面	基质镜质体	95	J ₂ x	0.529	64.62	0.83	-	-
吐基3	雁三井	基质镜质体	78	J ₁ b	0.530	54.13	0.92	-	-
鄂基1	成家庄煤矿	基质镜质体为主	70	P ₁ s	0.600	66.80	0.87	-2.40	0.562
鄂基2	贾家岭煤矿	基质镜质体为主	80	C ₂ t	0.650	69.60	1.00	-	0.541
甘露1	甘肃民和	藻质体	97	J	0.490	-	-	-	-
水藻2	贵州水城	藻质体	95	P ₁	0.620	-	-	-3.08	-
禄角1	云南禄劝	角质体	78	D	0.550	-	-	-	-
加孢1	加拿大	孢子体	77	D	0.520	-	-	-	-

注:纯度一部分为镜下计算结果,部分引用前人文献; $\delta^{13}C$ —总碳同位素,由元素同位素比值质谱仪(EA-IRMS)求得;

f_a —芳香度,由固体核磁共振求得; R_o —镜质体反射率;原子比—H/C

1.2 实验条件

1.2.1 瞬时热解—色谱/质谱实验

瞬时热解在 CDS2000 热解仪上完成,热解仪与 Finnigan-GC8000^{TOP} 色谱/质谱仪进样器直接相连。大约 0.5 毫克样品置于石英管中,两端塞石英棉,并加入已知量的聚 α 甲基苯乙烯作为内标。石英管放入热解丝中。热解丝快速升至 600℃ 并停留 10 s。氮气吹扫热解产物进入色谱柱。色谱起始温度为 35℃,停留 5 min, 3℃/min 升至 300℃。数据处理软件为 Finnigan MAT 公司编制的 Masslab 软件。

1.2.2 固体 ^{13}C 核磁共振

将约 0.9 g 固体样品装入直径 4 mm,配有 Kel-F 塞子的 ZrO₂ 转子中,在 Bruker DRX-400 型核磁共振仪上测定。 ^{13}C 的频率为 100.63 MHz,魔角自旋频率 6.0 kHz,外标为 GLYCINE。测定过程中样品的循环时间为 1.2 s,接触时间为 1.2 ms。每个样品扫描次数为 4 000 次。

2 结果

2.1 镜质体 ^{13}C NMR 谱的差异及其对烃类生成的影响

镜质体 NMR 谱可分为芳碳区和脂碳区两个部分。芳碳率的计算为化学位移处于 $80 \times 10^{-6} \sim 220 \times 10^{-6}$ 间的积分面积与总积分面积的比值,由于没有采用偶极相移技术,算出的芳碳率明显低于采用偶极相移技术的 NMR 谱图,因而只能与相

同技术做出的谱图做比较。秦匡宗^[17]从波谱中解析出油潜力碳(Co)、气潜力碳(Cg)和芳碳。油潜力碳是指脂碳中的亚甲基、次甲基和季碳,其化学位移区间在 $25 \times 10^{-6} \sim 45 \times 10^{-6}$,是成油的主要母质,而以亚甲基(30×10^{-6})生油潜力最强。芳构碳的化学位移在 $90 \times 10^{-6} \sim 165 \times 10^{-6}$,成烃的贡献很小。而化学位移在 $0 \sim 25 \times 10^{-6}$, $45 \times 10^{-6} \sim 90 \times 10^{-6}$ 以及 $165 \times 10^{-6} \sim 220 \times 10^{-6}$ 的脂甲基、芳甲基、氧接脂碳及羧基、羰基碳则为成气母质(图 2)。

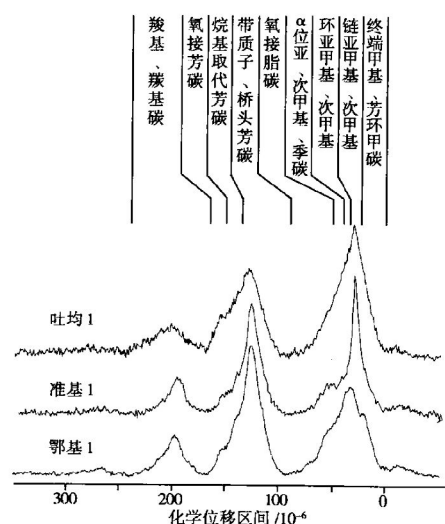


图2 不同镜质体固体 CP/MAS ^{13}C NMR 谱图
Fig.2 Solid-state CP/MAS ^{13}C NMR spectrograms of various vitrinite solids

由于准噶尔盆地东部、吐哈盆地大多数镜质体样品成熟度低,其芳碳率低于鄂尔多斯盆地镜质体,而脂碳部分则较高。准噶尔盆地东部、吐哈盆地大多数富氢基镜质体具有类似准基 1 的 ^{13}C NMR 谱,有着相对尖锐的亚甲基峰(约 30×10^{-6})。吐均 1 镜质体虽然也有着较高的脂碳峰,但同新疆地区相似成熟度的基质镜质体相比,次甲基和季碳(39×10^{-6})以及脂甲基(16×10^{-6})、芳甲基(20×10^{-6})所占比例要高得多,表明均质镜质体中含有较多的甲基支链结构,而基质镜质体中脂碳链较长,甲基支链较少,结构中具有更多类似于 I 型干酪根特征的直链烷烃。

2.2 镜质体瞬时热解产物特征

镜质体热解产物可检测到的 C_{6+} 液态烃部分,主要组成为烷基酚、萘酚、烷基苯、萘、菲/蒽、正构烷烃/烯烃对以及烷基萘等。其中以酚类、烷基苯以及正构烷/烯烃对所占比例较大,具有代表性。按照 Hartgers^[10]介绍的方法,通过计算特定组分质量色谱图离散峰面积乘以其特定的参数来完成各组分的定量,计算结果与总离子流图的比例即为特定组分所占比例。

准噶尔盆地东部及吐哈盆地部分基质镜质体具有很高的液态烃热解产率。不同镜质体热解产物各组分所占比例也有很大差异。由表 2 及图 3 可以看出,准噶尔盆地东部、吐哈盆地富氢基镜质体热解产物中脂肪烃类,如正构烷/烯烃对所占比例较高,而均质镜质体热解产物以芳烃和烷基酚为主要产物。鄂尔多斯盆地镜质体中基质镜质体所占比例较大,但热解产物同样以芳烃、酚类为主,而脂肪烃类所占比例较小。

表 2 镜质体热解产物及各组分所占比例

Table 2 The pyrolysis products of various vitrinite and their proportions of various constitutions

样品号	C_{6+} 产率/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	各主要组分在总烃中所占比例/%					
		正构 烷烃	正构 烯烃	烷基 苯	烷基 酚	烷基 萘	烷基 菲/蒽
准基 1	96.48	22.14	20.24	5.36	7.03	1.51	1.16
准基 2	91.96	17.15	10.44	4.89	13.13	5.37	1.93
准基 3	80.49	14.28	9.17	5.42	11.23	2.49	2.35
吐均 1	70.64	7.20	6.78	5.19	21.31	3.69	2.28
吐基 2	40.11	4.69	4.12	15.74	16.72	5.70	2.07
吐基 3	69.35	17.19	7.31	5.50	12.10	3.21	1.12
鄂基 1	46.77	3.57	1.29	2.22	12.57	15.13	3.52
鄂基 2	77.41	12.00	9.24	4.44	13.83	6.54	4.05

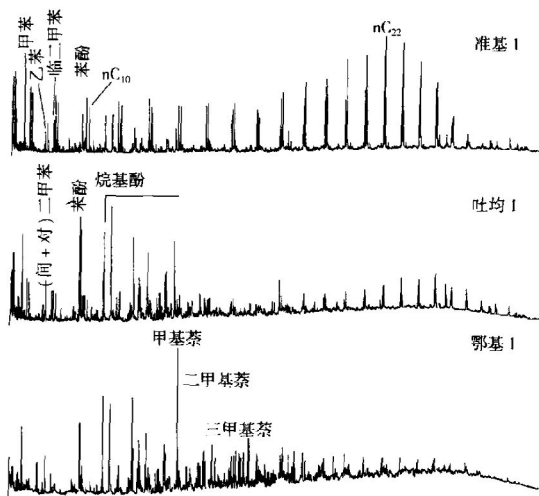


图 3 几种典型镜质体热解-色谱/质谱总离子流图

Fig.3 Diagram showing total ion flow of Py-GC/MS of several typical vitrinites

据镜质体热解产物中苯酚、(间+对)二甲苯和正辛烷做三组分端元图,靠近正辛烷端为 I 型有机质,酚端为 IV 型有机质,二甲苯端为 II-III 型有机质^[18]。由图 4 可以看出准噶尔盆地东部基质镜质体类型最好,最有利于原油的生成。

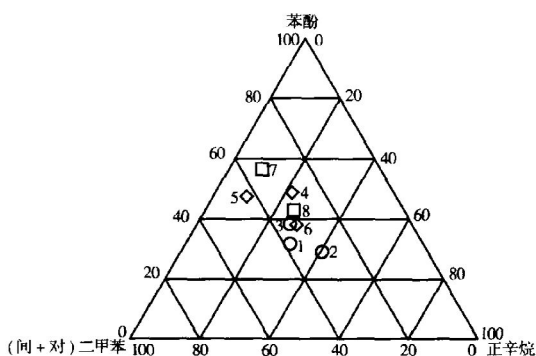


图 4 不同地区镜质体苯酚、

(间+对)二甲苯及正辛烷三组分端元图

Fig.4 Diagram showing three end-member components, phenol, xylene and normal octane, of vitrinites in different regions

1—准基 1;2—准基 2;3—准基 3;4—吐均 1;
5—吐基 2;6—吐基 3;7—鄂基 1;8—鄂基 2

2.2.1 烷基酚

一般认为镜质体主体是热演化作用改造后的木质素,以被羟基与甲氧基取代的苯基丙烯为基

本结构单元。因此它在热解时产生的烃类主要是 C_3 以下的气态烃和某些酚类。相似成熟度的镜质体热解产物中具有类似的酚类分布特征(图5),但酚类在热解产物中所占比例有很大差别。吐均1镜质体热解产物中酚类所占比例最高,说明其母质来源主要为木质素。其他基质镜质体酚类所占比例较低,约为吐均1热解产物中酚类所占比例的 $1/3 \sim 1/2$ 。由此可见基质镜质体中除木质素外,其他来源的母质占有相对较高的比例。

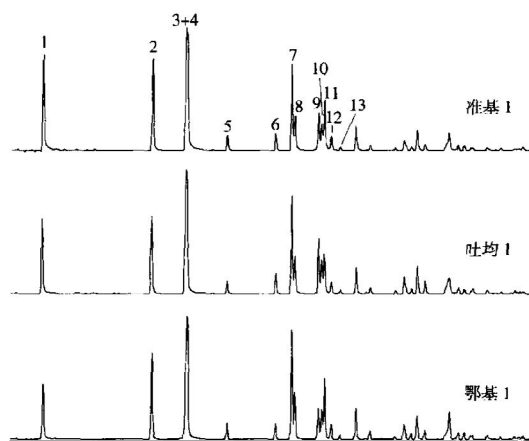


图5 镜质体热解产物烷基酚质量色谱图 m/z 94 + 108 + 122

Fig.5 Mass chromatogram of alkylphenol from pyrolysis product of vitrinite (m/z 94 + 108 + 122)
1—苯酚;2—2-甲基酚;3—4-甲基酚;4—3-甲基酚;
5—2,6-二甲基酚;6—2-乙基酚;7—2,4-二甲基酚;
8—2,5-二甲基酚;9—4-乙基酚;10—3-乙基酚;
11—3,5-二甲基酚;12—2,3-二甲基酚

2.2.2 脂肪烃

准噶尔盆地东部、吐哈盆地富氢基质镜质体热解产物中脂肪烃含量最高。而吐均1、准基1、鄂基1及鄂基2镜质体热解产物中脂肪烃所占比例明显小得多。这一结果与 ^{13}C NMR谱研究所得出的准噶尔盆地东部、吐哈盆地富氢基质镜质体结构中具有更多亚甲基碳的结论相一致。准噶尔盆地东部、吐哈盆地大多数富氢基质镜质体烷/烯烃质量色谱图分布特征较为相似。呈双峰形或后峰形,后峰较为明显,主峰碳数在 $C_{21}—C_{23}$ 。吐均1及鄂基1、鄂基2镜质体正构烷烃分布的主峰碳数明显低于准噶尔盆地东部、吐哈盆地富氢基质镜质体。吐基1贫氢基质镜质体同样具有相对低的

脂肪烃,且以低碳数部分为主。此外,由于吸附烃热解吸过程不存在键的断裂,因而热解吸脂肪烃主要以烷烃为主。而与干酪根相连的脂肪烃断裂除生成烷烃外,还可以生成相当数量的烯烃,因而正构烷烃与烯烃的相对比例还可以反映镜质体热解产物中吸附烃所占比例。

除正构烷烃外,热解产物中还有相当数量的类异戊二烯烃类,最主要的为姥鲛-1-烯,其次为姥鲛-2-烯。瞬时热解产物中的姥鲛烯与自然条件下生成的姥鲛烷具有类似的成因。随镜质体成熟度的增加,姥鲛烯含量减少^[19]。

2.2.3 烷基苯

烷基苯一般来自于含氧芳构化合物的去官能团作用和木质素演化过程中的芳构化作用,是煤岩镜质体热解产物的主要组成部分之一^[10]。热解过程中,大多数烷基苯被认为是由于烷基部分 β 键的断裂的产物,其次为 γ, δ 键断裂的产物。因而对于连接在干酪根大分子上的某种特定的芳烃母质而言,其烷基苯产物会是一个特定的组合。烷基苯的特征直接反映了干酪根大分子的结构信息。准噶尔盆地东部、吐哈盆地富氢基质镜质体热解产物中烷基苯显著的特征是链长可达 C_{25} 的长链烷基苯的存在(图6)。长链烷基苯以单取代烷基苯为主,其次为临二烷基苯。但由于烷基苯断裂以 β 键断裂为主,长链烷基苯所占比例较少。其他镜质体中则极少长链烷基苯,短链、多支链烷基苯则占有更高的比例。单取代烷基苯及临二取代烷基苯为“线性”烷基苯,其余烷基苯为“非线性”

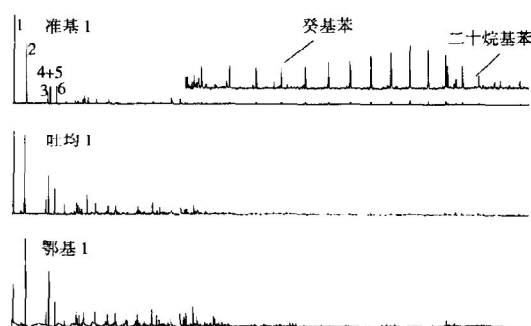


图6 镜质体热解产物烷基苯质量色谱图
(m/z 91 + 92 + 105 + 106 + 119 + 120)

Fig.6 Mass chromatogram of alkylbenzene from pyrolysis product of vitrinite(m/z 91 + 92 + 105 + 106 + 119 + 120)
1—苯;2—甲苯;3—乙基苯;3—间二甲苯;
4—对二甲苯;5—临二甲苯

烷基苯。烷基苯中“线性”烷基苯所占比例代表了Ⅰ型母质输入量的多少^[20]。长链烷基苯的存在及“线性”烷基苯,如临二甲基苯相对于“非线性”烷基苯较高的比例表明准噶尔盆地东部、吐哈盆地基质镜质体母质来源具有较多的长链脂肪烃,与脂肪烃长链部分占较大比例的特征相呼应,镜质体母质具有更大比例Ⅰ型干酪根母质的输入。

3 讨论

镜质体的结构决定于母质来源、沉积环境以及演化历史^[21~23]。富氢煤形成于较还原的沉积环境,沼泽环境覆水越深,煤中有机质富氢程度越高^[24]。因而必须具有两个基本条件,即相对快速沉降的构造条件和温暖潮湿强覆水的森林沼泽。相对快速的构造条件是保持富氢煤形成的前提,泥炭沼泽只有在比较快速埋藏的条件下才能保持其有机质尽可能少的氧化分解。而在相对快速沉降的构造条件下要保持泥炭沼泽的不断发育,则需要大量的植物碎屑的补给^[25]。

按覆水程度及成煤母质等差异,可将吐哈、准噶尔盆地煤相划分为4种类型:干燥森林沼泽相、潮湿森林沼泽相、流水沼泽相及开阔水体沼泽相。一般认为流水沼泽相是煤成油发育的最有利相带^[26~28]。流水沼泽相具有相对活动的水体,木本植物与草本植物共生,具有覆水程度较深的沉积特点。覆水较深使得水体沉积环境较为还原,有利于沉积有机质的保存,且相对于还原性相对较弱的镜体组具有更高的生烃能力^[29]。这种沉积环境下生成的镜质体以高含量的富氢基质镜质体为特征。本次研究的富氢基质镜质体即属此类。而吐基1基质镜质体沉积时处于相对氧化的干燥森林沼泽环境,煤岩显微组分以丝炭为主,其富氢程度及生烃能力明显低于相同成熟度的其他镜质体。吐均1均质镜质体则形成于潮湿森林沼泽,覆水较深,为富氢均质镜质体,但沉积母质以高等植物木质素为主,因而脂肪烃类含量较低。

母质的不同可引起镜质体结构上的巨大差别。吐哈、准噶尔盆地侏罗系与鄂尔多斯盆地石炭—二叠系基质镜质体结构上具有明显差异。这种差异性可归结为不同的母质来源。流水沼泽水体的流动性使得外源输入较多,不但带入可见的丝炭、壳质体,还可带入大量极为破碎、粒度极细的壳屑体,如超微粒级的孢子、角质体、木栓质体、

树脂体等。而强覆水的还原的环境也使得藻类、细菌得以生长,在沉积过程中与基质镜质体共生、富集并保存下来,从而使基质镜质体具有相对较高的富氢程度,并具有一定的生油能力。由于这些碎屑粒度极细,在普通显微镜下不可见。近年来运用电子透射电镜观察到不同种类的超微类脂体,并发现镜质体荧光性和生烃潜能与超微类脂体的数量密切相关^[30,31]。类脂组分在基质镜质体中可能以两种方式进入,即物理破碎和化学降解。超微类脂体大小上为微米级和微米级以下,电子透射电镜下形状为碎屑状,细条带状,纹层状,卵形等^[32],可能主要受物理破碎的影响;而通过壳质组分化学降解的途径进入基质镜质体的富氢组分则可能与基质镜质体均匀混合,而没有固定的形态。基质镜质体中的超微类脂体的类型将影响热解产物的组成及分布,因此,可根据热解产物讨论超微类脂体的可能类型。这一问题涉及煤系地层生成的原油是煤成油还是藻类成油的问题。

有些研究认为华北盆地太原组镜质体中超微类脂体主要来自于菌藻类^[32]。而吐哈盆地内典型的生油煤,虽然常常含有少量(1%)的藻类体,但电镜下鲜见来源于藻类体细胞壁的超微纹层^[33]。另外统计结果表明煤中藻类体和沥青质体的含量很低,明显低于泥岩^[34]。煤岩中藻质体热解产物的显著特征是脂肪烃呈单峰分布,以低碳数部分为主(图7),与基质镜质体正构烷烃分布特征具有很大差异。此外,与吐均1及鄂基1相比,准基1碳同位素值略重(表1),而低等水生植物,如藻类来源的干酪根碳同位素值明显轻于煤岩同位素值^[35]。其原因可能是同一区域,水体中C₃植物/C₄植物的比值与陆上的C₃植物/C₄植物有所不同,

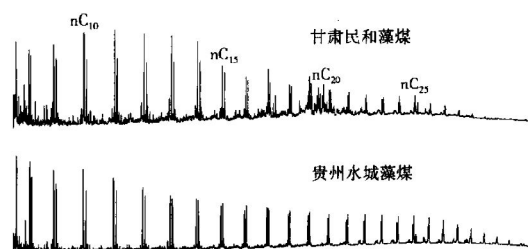


图7 藻煤热解—色谱/质谱总离子流图

Fig.7 Diagram showing total ion flow of Py-GC/MS of algal coal

或成煤盆地由于植物的腐败现象发育,水体 CO_2 含量偏高,引起藻质体的碳同位素偏轻。因此从镜质体热解的 GC-MS 结果和碳同位素分布看,藻质体对基质镜质体超微类脂体贡献可能不大。由此可以推断镜质体中脂肪烃类可能主要来源于高等植物。

镜质体在形成演化过程中经历了强烈的凝胶化作用。基质镜质体及均质镜质体热解产物中均有以 C_{27} , C_{29} 及 C_{30} 为主的藿烷/藿烯产物。一般认为藿烷/藿烯主要来源于细菌,由此可见凝胶化作用过程中细菌起了重要作用。但细菌形成正构烷烃也是低碳数为主,细菌可能对超微类脂体有贡献,但并非是超微类脂体的主要贡献组分。

吐哈盆地壳质组主要由角质体、小孢子体及木栓质体组成,其中最主要的为角质体^[3,6,32]。因而壳质组最有可能是基质镜质体中的超微类脂体的贡献组分。角质体、孢子体及木栓质体均是生物大分子选择性保存的产物。孢子体稳定性最高,角质体在煤化过程中消失得比孢子体早^[36],而木栓质体化学性质类似于角质物质,但由于聚合程度较差,易于降解破碎形成无定形有机质^[36]。而有些基质镜质体同某些壳质组分相比具有早期生烃的特点^[37],则表明超微类脂体更可能来源于一些稳定性相对较差的壳质组亚显微组分。

煤中孢子体热解产物以苯酚为主,其次是烷/烯烃、苯和萘系化合物^[12]。而 Nip^[38] 则提出孢粉素由聚苯烯烃聚合,或由长链烃类聚合而成。Han^[39] 对于以孢子体为主的烛煤的热解实验表明,其热解产物以烷基苯、萘、酚为主,链长可达 C_{33} 的烷烃也相对丰富,表现为介于孢子体和镜质体之间的热解产物特征。而本次研究表明加孢 1 孢子体裂解产物主要为正构烷烃/烯烃对,但正构烷烃以 C_{16} 及 C_{26} 为基峰呈双峰形,而其他酚类、芳烃含量很少(图 8)。由此可见,孢子体结构特征并不固定,可能由于样品的不同而存在很大差异。与 Nip^[38] 通过密度分离分选出的角质体热解特征相似,禄角 1 角质体热解产物以低碳数正构烷烃/烯烃为主。准噶尔、吐哈盆地侏罗系基质镜质体热解特征与角质体具有很大差异,但由于角质体同孢子体相比,稳定性较差,在煤化作用过程中有可能部分选择性降解参与基质镜质体的凝胶化作用。因此不能完全否定角质体对基质镜质体超微

类脂体的贡献。

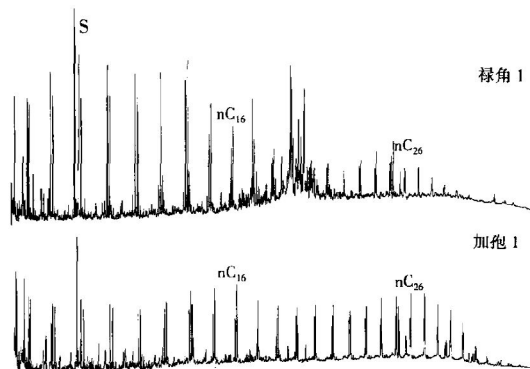


图 8 角质体与孢子体热解-色谱/质谱总离子流图

Fig.8 Diagram showing total ion flow of Py-GC/MS of cutinite and sporinite

木栓质体组成上包括木栓质、蜡质、纤维素、木质化纤维素 4 个部分。木栓质体由于易降解破碎而成为无定形有机质,可能以超微类脂体形态出现^[33]。Khoranasi^[40] 对富含木栓质体的煤岩热解-色谱实验表明,热解产物中 C_{12} 正构烷烃/烯烃峰较高,最高峰值出现在 C_{19} — C_{23} 。这一结果与本次研究对于准噶尔盆地、吐哈盆地基质镜质体热解-色谱/质谱图极为相似。说明木栓质体最有可能是基质镜质体中富氢组分。

总之,不同地区、不同时代、不同种类壳质体结构可能存在很大的差异^[41],以及实验过程中壳质体分离纯度的不同,而导致其他杂质对其结构研究具有很大的影响,因此并不能确定哪种壳质体是基质镜质体中超微类脂主要贡献组分,还须进一步运用其他实验方法加以研究,而藻质体的贡献并不重要。

参 考 文 献

- 1 程克明. 吐哈盆地油气生成[M]. 北京:石油工业出版社, 1994
- 2 黄第藩, 秦匡宗, 王铁冠, 等. 煤成油的形成和成烃机理[M]. 北京:石油工业出版社, 1995
- 3 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, 1996
- 4 Bertrand P. Geochemical and petrographic characterization of humic coals considered as possible oil source rocks[J]. Organic Geochemistry, 1984, 6: 481 ~ 488
- 5 姚素平, 毛鹤龄, 金奎勋, 等. 准噶尔盆地侏罗系西山窑组沉

- 积有机相研究及烃源岩评价[J]. 中国矿业大学学报, 1997, 26(1): 60 ~ 64
- 6 赵长毅, 何忠华, 程克明, 等. 吐哈盆地煤中基质镜质体生烃潜力与特征[J]. 科学通报, 1994, 39(21): 1 979 ~ 1 981
 - 7 孙旭光, 陈建平, 王延斌. 吐哈盆地侏罗纪煤中主要组分结构特征与生烃性分析[J]. 沉积学报, 2002, 20(4): 721 ~ 726
 - 8 刘惠永, 张爱云, 翁敏敏. 贵州六盘水地区龙潭煤系煤岩富氢显微组分的生烃潜力与生烃贡献[J]. 石油实验地质, 1999, 21(1): 66 ~ 70
 - 9 Solli H, Leplat P. Pyrolysis-gas chromatography of asphaltenes and kerogens from source rocks and coals: a comparative structural study[J]. *Organic Geochemistry*, 1986, 10: 313 ~ 329
 - 10 Hartgers W A, Damste J S S, de Leeuw J W, et al. Molecular characterization of flash pyrolysates of two carboniferous coals and their constituting maceral fractions[J]. *Energy & Fuels*, 1994, 8(8): 1 055 ~ 1 067
 - 11 孙永革, 盛国英, 傅家谟, 等. 我国主要含煤油气盆地煤系源岩 PY-GC 热解产物组成及意义[J]. 沉积学报, 1995, 13(2): 120 ~ 127
 - 12 傅家谟, 秦匡宗. 干酪根地球化学[M]. 广州: 广东科技出版社, 1995. 299
 - 13 秦匡宗, 郭绍辉. NMR 在固体化石能源中的应用[J]. 波谱学杂志, 1995, 12(5): 451 ~ 458
 - 14 Dennis L W, Maciel G E, Hatcher P G, et al. ^{13}C nuclear magnetic resonance studies of kerogen from Cretaceous black shales thermally altered by basaltic intrusions and laboratory simulations[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, 46: 901 ~ 907
 - 15 秦匡宗, 郭绍辉, 黄第藩, 等. 用 ^{13}C NMR 波谱技术研究烃源岩显微组分的化学结构与成烃潜力[J]. 石油大学学报, 1995, 19(4): 87 ~ 94
 - 16 黄第藩. 成烃理论的发展——(II) 煤成油及其初次运移模式[J]. 地球化学进展, 1996, 11(7): 432 ~ 438
 - 17 Qin K, Chen D, Li Z. A new method to estimate the oil and gas potentials of coals and kerogens by solid state ^{13}C NMR spectroscopy[J]. *Organic Geochemistry*, 1991, 17(6): 865 ~ 872
 - 18 Larter S R. Application of analytical pyrolysis techniques to kerogen characterization and filling fuel exploration[A]. In: Voorhees K. Analytical pyrolysis-methods and applications[C]. London: Butterworth, 1984. 212 ~ 272
 - 19 van Graas G, de Leeuw J W, Schenck P A. Kerogen of Toarcian shales of the Paris Basin: a study of its maturation by flash pyrolysis techniques[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 45, 2 465 ~ 2 474
 - 20 Hartgers W A, Damste J S S, de Leeuw J W, et al. Geochemical significance of alkylbenzene distributions in flash pyrolysates of kerogens, coals, and asphaltene[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(7): 1 759 ~ 1 775
 - 21 Senftle J T, Larter S R, Bromley B W, et al. Quantitative chemical characterization of vitrinite concentrates using pyrolysis-gas chromatography: rank variation of pyrolysis products[J]. *Organic Geochemistry*, 1986, 9(6): 345 ~ 350
 - 22 del Rio J C, Garcia-Molla J F J, Gonzalez-Vila F J, et al. Flash pyrolysis-gas chromatography of the kerogen and asphaltene fractions isolated from a sequence of oil shales[J]. *Journal of Chromatography*, 1993, 657: 119 ~ 122
 - 23 Iglesias M J, Cuesta M J, Suarez-Ruiz I, et al. Structure of tars derived from low-temperature pyrolysis of pure vitrinites: influence of rank and composition of vitrinites[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001, 58 ~ 59: 255 ~ 284
 - 24 孙永革, 朱进, 徐华, 等. 生油煤形成的环境制约[J]. 地球化学, 2002, 31(1): 9 ~ 15
 - 25 庄新国, 李思田, 王生维. 抚顺盆地富氢煤的特征及形成条件[J]. 石油实验地质, 1999, 21(2): 150 ~ 155
 - 26 赵长毅, 赵文智, 程克明, 等. 吐哈盆地煤油源岩形成条件与生油评价[J]. 石油学报, 1998, 19(3): 21 ~ 26
 - 27 姚素平, 张景荣, 金奎勋, 等. 准噶尔盆地侏罗纪含煤地层沉积有机相研究[J]. 西北地质科学, 1996, 17(2): 75 ~ 84
 - 28 柳益群, 冯乔, 郝建荣. 吐哈盆地侏罗系油藏煤成油问题的讨论[J]. 石油与天然气地质, 2002, 23(4): 326 ~ 331
 - 29 李贤庆, 赵师庆. 苏鲁一带不同还原型镜质组的显微岩石学特征及其生烃潜力[J]. 石油与天然气地质, 1995, 16(1): 24 ~ 32
 - 30 王飞宇, 傅家谟, 刘德汉. 煤和烃源岩镜质体中超微类脂体检出及意义[J]. 科学通报, 1993, 38(2): 151 ~ 154
 - 31 刘大锰, 王运泉. 鄂尔多斯盆地煤的超微特征[J]. 煤炭学报, 1997, 22(5): 460 ~ 465
 - 32 王飞宇, 傅家谟, 刘德汉, 等. 华北东部太原组镜质体中超微类脂体和太原组煤性质异常性的原因[J]. 地球化学, 1995, 24(增刊): 7 ~ 15
 - 33 赵长毅, 程克明, 王飞宇. 吐哈盆地煤成烃主要贡献组分剖析[J]. 沉积学报, 1997, 15(2): 95 ~ 99
 - 34 陈建平, 黄第藩, 李晋超, 等. 西北地区侏罗纪煤系有机质成烃模式[J]. 地球化学, 1999, 28(4): 327 ~ 339
 - 35 傅家谟, 刘德汉, 盛国英. 煤成烃地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1992. 108
 - 36 陈佩元, 孙达三, 丁丕训, 等. 中国煤岩图鉴[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1996. 10
 - 37 文志刚, 张爱云, 王正允, 等. 基质镜质体成烃的新认识[J]. 石油与天然气地质, 2001, 22(2): 102 ~ 104
 - 38 Nip M, de Leeuw J W. Chemical structure of bituminous coal and its constituting maceral fractions as revealed by flash pyrolysis[J]. *Energy & Fuels*, 1992, 6: 125 ~ 136
 - 39 Han Z, Kruege M A. Classification of torbanite and cannel coal II: insights from pyrolysis-GC/MS and multivariate statistical analysis[J]. *International Journal of Coal Geology*, 1999, 38: 203 ~ 218
 - 40 Khorasani G K, Michelsen J K. Geological and laboratory evidence for early generation of large amounts of liquid hydrocarbons from suberinite and suberous components[J]. *Organic Geochemistry*, 1991, 17(6): 849 ~ 863
 - 41 曾凡刚, 王铁冠, 盛国英, 等. 广西三种褐煤的生物标志物组合特征[J]. 石油与天然气地质, 1994, 15(2): 141 ~ 150