

# 不同类型镜质体荧光特征差异性及其原因

王飞宇<sup>1</sup> 郝石生<sup>1</sup> 何 萍<sup>1</sup> 刘德汉<sup>2</sup>

<sup>1</sup>(石油大学,北京 102200) <sup>2</sup>(中国科学院广州地球化学所,广州 510640)

**提 要** 对我国不同时代和地区 125块煤样中镜质体荧光性进行了详细的荧光光度术分析,表明镜质组的荧光性不仅取决于煤阶,而且也与镜质体类型紧密相关。不同类型镜质体显示了不同的荧光强度,在石油窗阶段,富氢镜质体荧光强度明显高于正常镜质体,差值可达 1~3倍,特别是富氢镜质体在 0.50%~0.85%  $R_o$  阶段荧光强度一直较强,且荧光强度值的变化与煤阶没有较好的相关性,显示了明显的特殊性。镜质组相对荧光强度与超微类脂体含量、可溶有机质数量呈正相关关系。富氢镜质体较强的荧光性和  $R_o$  在 0.50%~0.90% 之间荧光强度特殊的演化规律与其中含有较丰富的超微类脂体以及富氢镜质体中流动相含量较高二方面因素有关。

**关键词** 镜质组荧光性 镜质体类型 富氢镜质体 正常镜质体 超微类脂体 流动相

**分类号** P 618.11/P 585

**第一作者简介** 王飞宇 男 32岁 博士 煤和油气地质地球化学、有机岩石学

镜质组是煤中最主要的显微组分,镜质组的多变性和不均一性的煤性质和陆源有机质烃源岩特征评价中存在的主要问题,镜质组的类型与煤粘性和结焦性、煤生油潜力和生成气态烃干湿程度紧密相关<sup>[1-3]</sup>。镜质体荧光特征是确定镜质组类型或富氢程度的重要指标。但镜质体荧光性方面,已有研究主要集中它与煤阶或成熟度的关系上。Radke等<sup>[4]</sup>最早研究鲁尔地区两个深孔从 0.7%~1.7%  $V R_o$  之间煤阶系列暗煤样品中镜质组荧光性的变化。基于当时的实验条件,他们认为只有一部分镜质组显示荧光性,而且荧光弱, $\lambda_{max}$ 在红光域(700 nm左右),随煤级增高,略向长波域迁移。荧光镜质体的含量在低煤阶 0.70%  $V R_o$  左右只有 10%左右,而在 1.0%  $V R_o$  煤中几乎占到整个镜质组的 90%,变化极为明显,在 1.20%  $V R_o$  以后,镜质组荧光明显减弱直至消失。随着仪器条件的改进, Ottenjann等<sup>[3]</sup>和 Wolf等<sup>[5]</sup>分析表明绝大多数镜质组具荧光性,他们的研究发展了镜质组荧光定量测试的方法。Hagemann等<sup>[6]</sup>的研究建立了腐殖组、镜质组荧光性随煤阶的演化关系。在国内,赵师庆等<sup>[7]</sup>对华北山西组和太原组煤中镜质组的荧光性作了定量测定。

本文通过对我国不同时代和地区 125块煤样中镜质组荧光性的详细的光度学分析,总结和讨论了不同类型镜质体荧光特征差异性,镜质体的荧光性

与煤阶、镜质组显微组分和亚显微组分组成的关系,并深入分析了镜质体的超微特征和可溶有机质数量与镜质体荧光性的相关性。

## 1 样 品

分析样品的煤阶范围从软褐煤到瘦煤,其腐殖组或镜质组反射率值变化范围为 0.21%~2.10%  $V R_o$ 。根据样品层位和地区的差异,研究样品分为六类:一是华北太原组煤;二是华北山西组煤;三是华南二叠系龙潭煤系,以长广、水城、贵定等地煤样为代表;四是北方中生代煤,主要是吐哈盆地、鄂尔多斯盆地、准噶尔盆地侏罗系煤;五是北方第三系煤,以平庄、抚顺、黄县、舒兰煤田样品为代表;六是南方第三系煤,以云南昭通、罗茨、小龙潭煤田及南中国海钻孔样品为代表。样品的主体为华北太原组和山西组煤,采样地点包括了新汶、兖州、徐州、淮南、淮北、平顶山、唐山煤田和南华北倪丘集地区,南华北太原组和山西组煤镜质组分别代表了正常镜质体和富氢镜质体<sup>[8,9]</sup>。值得指出的是并非我国华北山西组均以正常镜质体为代表,如在华北地台南缘的淮南煤田山西组煤层中,镜质组以富氢强荧光性镜质体为主,而淮南煤田石盒子组 F C煤组煤层中,镜质组则以正常镜质体为主。富氢镜质体的赋存层位与含煤岩系沉积环境和成煤植物演化紧密相关。

## 2 分析方法

荧光光度学测量分别在 MPV-III 和 MPV-SP 显微镜光度计上进行,实验条件为:100 W 超高压汞灯作为光源,荧光观察和强度测试时,激发系统为 BC12+ BC38(蓝光),510 mm 阻挡滤片,荧光标样为 Jacob 铀酰玻璃,标样荧光强度定为 10,荧光光谱测试时,激发系统为 BC3+ BC38(紫光),490 mm 阻挡滤片。相对荧光强度包括了 546 nm 处和 650 nm 处相对于铀酰玻璃标样荧光的强度,记作  $I_{546\text{nm}}\text{rel}\%$  和  $I_{650\text{nm}}\text{rel}\%$ ,或简记为  $I_{546}$  和  $I_{650}$ 。相对荧光强度测点一般在 10 个以上取平均值。每个样品取 5 个测点的荧光光谱平均作为该样品的代表性光谱,从荧光光谱可以获得各种光谱参数 ( $\lambda_{\text{max}}$ 、Q 值等)。在荧光强度测试时应避免荧光变化的可能影响。

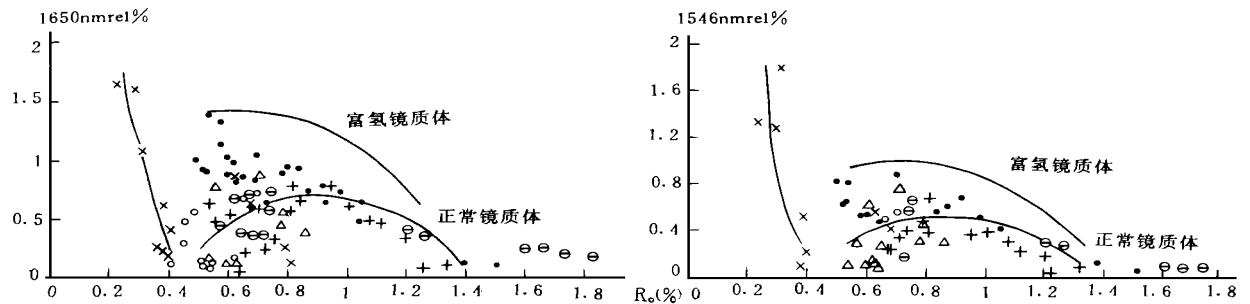
的是,蓝光或紫光激发下,镜质组常呈现明显的光变一般为明显正光变和负正光变,镜质体荧光性明显增加,镜质组荧光变化部分已另文讨论<sup>[10]</sup>。

镜质组相对荧光强度与煤阶的关系列于图 1 中,镜质组相对荧光强度随煤阶和镜质体类型的呈现了规律性变化:

(1)如图 1 所示,在镜质体反射率小于 0.50%  $V_{R_0}$ ,腐殖组原生荧光强度随煤阶增高而明显降低,镜质体原生荧光在 0.40% ~ 0.50%  $R_0$  最低

(2)在石油窗或第一次与第二次煤化跃变之间 (0.5% ~ 1.3%  $V_{R_0}$ ),镜质组次生荧光开始形成和发展,镜质组次生荧光强度随煤阶增高而有所增加,至 0.85% ~ 1.0%  $V_{R_0}$  次生荧光达最大值,随后随煤阶增高而明显降低,至 1.50%  $V_{R_0}$  左右,镜质组荧光已十分微弱或没有荧光性

(3)在 0.50% ~ 0.90%  $V_{R_0}$  阶段,相同煤阶下



· 华北山西组 + 华北太原组 ○ 华南二叠纪龙潭组 ⊗ 北方中生代 △ 北方第三系 × 南方第三系

图 1 腐殖组 镜质组相对荧光强度 ( $I_{546\text{nm}}\text{rel}\%$  和  $I_{650\text{nm}}\text{rel}\%$ ) 与煤阶和镜质体类型的关系

Fig. 1 Relation of the relative fluorescence intensity ( $I_{546\text{nm}}\text{rel}\%$  and  $I_{650\text{nm}}\text{rel}\%$ ) of huminite/vitrinite with the coal rank, vitrinite type

## 3 结果和讨论

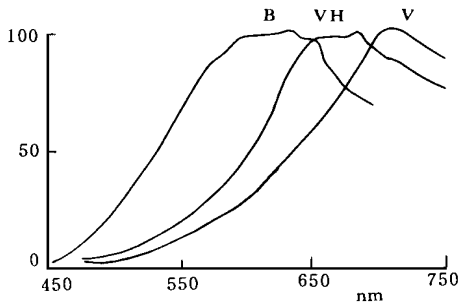
### 3.1 单色光荧光强度

在蓝光或紫光激发下,富氢镜质体和正常镜质体一般具荧光性,而贫氢镜质体则不具荧光性,与壳质组相比,镜质体属于弱荧光性,它呈褐色、褐红、棕红和橙色荧光。以兖州煤田兴隆庄矿山西组 3 号煤样品为例,以五个样品共 100 个测点的平均值比较,镜质组荧光强度与伴生的孢子体和角质体荧光强度比率为 1: 34.6 ( $I_{546}$ ) 和 1: 20.5 ( $I_{650}$ )。同样对于抚顺西露天本层煤镜质组 角质体、琥珀树脂体荧光强度比率则可达 1: 48.5: 156.4 ( $I_{546}$ )。值得指出

镜质组荧光强度具有较宽的变化范围。不同类型镜质体显示了不同的荧光强度,石油窗阶段,富氢镜质体荧光强度明显高于正常镜质体,差值可达 1~ 3 倍。富氢镜质体相对荧光强度 ( $I_{650}$ ) 在 0.50% 以上,特别明显是富氢镜质体在 0.50% ~ 0.85%  $V_{R_0}$  阶段荧光强度一直较强,且荧光强度值变化与煤阶没有较好相关性

(4)高硫煤(特别是高机硫煤)中镜质组以基质镜质体为主,以强荧光性富氢镜质体为特色,而且在较高成熟度 (1.2% ~ 1.8%  $V_{R_0}$ ) 仍具明显荧光性,我国西南二叠纪高硫煤(如贵定高有机硫煤)在 1.70~ 1.80%  $R_0$  部分样品镜质组相对荧光强度较

高,这一类镜质体一是腐泥镜质体,其荧光强度介于正常镜质体 沥青质体之间,从光性特征上显示了基质镜质体 沥青质体的明显过渡。



HV. B.测自样品 CV-7(0.60%  $R_o$ )采自兖州北宿矿太原组 16 煤, V 测自样品 PP-1(0.68%  $R_o$ )采自兖州南屯矿山西组 3 煤,两者基本为同一剖面,热演化条件相似,前者镜质体反射率受抑制

图 2 兖州煤田山西组和太原组煤中正常镜质体 (V)、富氢镜质体 (HV)、沥青质体 (B)典型荧光光谱图

Fig. 2 Typical fluorescence spectra of orthohydrous vitrinite(V), perhydrous vitrinite(HV) and bituminite from coals of Shanxi Formation and Taiyuan Formation in Yanzhou Coalfield

### 3.2 荧光光谱和光谱参数

图 2是兖州山西组和太原组煤中正常镜质体富氢镜质体和沥青质体的荧光光谱,显示了富氢镜质体的  $\lambda_{max}$ 和 Q 值均要低于正常镜质体

图 3是 46 个样品最大荧光强度波长  $\lambda_{max}$ 与镜质组反射率之间的相关关系,在第一次煤化跃变或

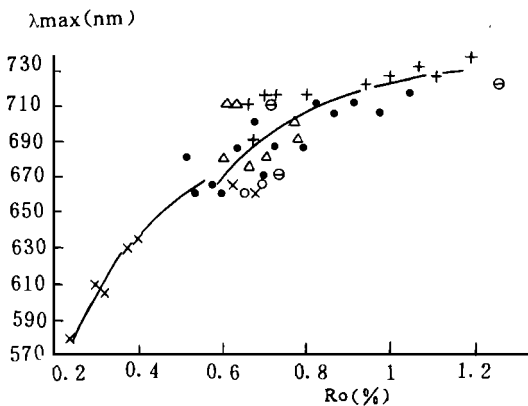


图 3 腐殖组 镜质组的  $\lambda_{max}$ 与煤阶 ( $R_o$  值)和镜质体类型的关系 (图例与图 1同)

Fig. 3 Relation of  $\lambda_{max}$  of huminite/vitrinite with coal rank and vitrinite type

生油门限 (0.50% ~ 0.60%  $R_o$ )以前,随  $R_o$  增加,腐殖组  $\lambda_{max}$ 从 600 nm 迅速降到 660 nm,在此之后,  $\lambda_{max}$ 随  $R_o$  值的增加而总体上呈现变大,但数值上比较离散,在 1.1%  $R_o$  时  $\lambda_{max}$ 一般为 710~730 nm 一般富氢镜质体  $\lambda_{max}$ 较正常镜质体低,富氢镜质体 (< 0.90%  $R_o$ )的  $\lambda_{max}$ 值一般低于 680 nm

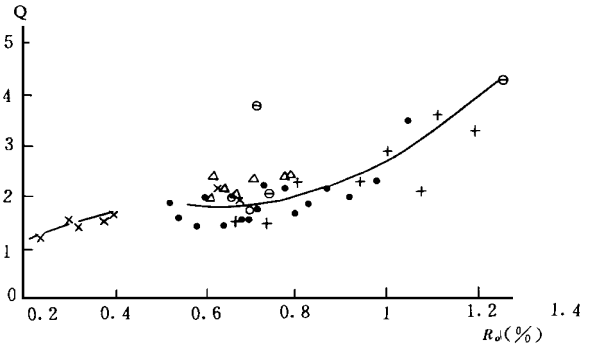


图 4 腐殖组 镜质组的 Q 值与煤阶的相关关系 (图例与图 1同)

Fig. 4 Relation between Q value of huminite/vitrinite and coal rank

图 4是 46 个样品红绿比 Q 值与镜质体反射率之间的相关关系,在 0.5%  $R_o$  以前, Q 值迅速增加,之后在 0.50% ~ 0.6%  $R_o$  之间, Q 值显示稍微减小,似乎红移中断,之后继续向长波方向移运。在 0.50% ~ 0.90%  $R_o$  之间 Q 值分布偏散。在 0.90  $R_o$  左右 Q 值较迅速增加

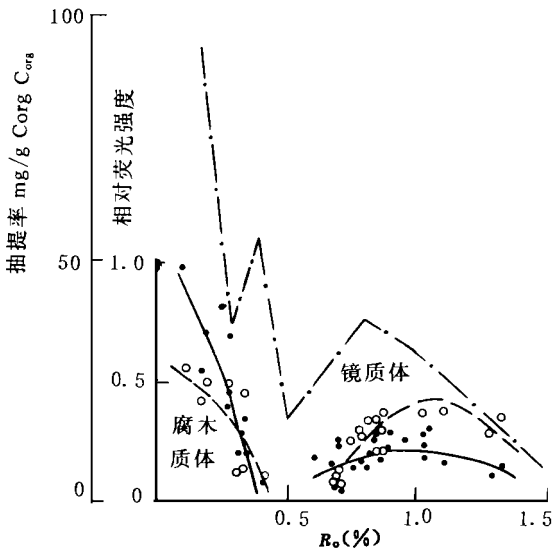
### 3.3 富氢镜质体强荧光性的原因

目前普遍使用由 Hagenman 等<sup>[6]</sup>建立的腐殖组 镜质组荧光性随煤阶的演化关系 (如图 5),图 5 中还列出了腐植组 镜质组氯仿抽提率随煤阶的演化关系。比较图 1 和图 5,可见图 1 中正常镜质体荧光强度演化曲线类似于图 5,而富氢镜质体荧光强度演化曲线则明显不同于图 5,反映了不同类型镜质体荧光强度随煤阶演化型式存在明显差异性。反过来,利用这种差异可用于确定镜质体的类型

镜质组次生荧光的形成发展演化与镜质组中流动相的形成发展演化相一致,镜质组生荧团主要存在于流动相之中<sup>[11]</sup>。但是,富氢镜质体特殊的荧光性有其内在的原因:

(1)与富氢镜质体中含一定数量超微类脂体有关:根据作者对镜质组超薄切片的 TEM-IPS 分析,

镜质组相对荧光强度与超微类脂体数量存在正相关 较强荧光性。



图中 I 650 nmre% 实心圆点实线; I 546 nmre% 空心圆点; 虚线 抽提率采用点线

图 5 腐殖组 镜质组相对荧光强度 (I 650 nmre% 和 I 546 nmre%) 抽提量与煤阶的关系 (据 Hagenman 等, 1981)

Fig. 5 Relation of the relative fluorescence intensity (I 546 nmre% and I 650 nmre%) of huminite / vitrinite with chloroform extracted yield and, coal rank (after Hagenman et al, 1981)

关系<sup>[12]</sup>,一方面,细分散的超微类脂体导致了镜质体的原生荧光,特别是富氢腐殖体 富氢镜质体的强荧光性可能在很大程度上与微细类脂体荧光有关;另一方面,超微类脂体沥青化作用产生的石油型烃类是镜质组次生荧光的主要原因。这说明了无论镜质组的原生荧光和次生荧光很大程度上都与其所含的超微类脂体有关。对于富氢镜质体来说,从煤阶范围 0.50%~1.0%  $R_o$ ,其相对荧光强度一直较强。这反映了这一阶段内超微类脂体提供的原生荧光和次生荧光的叠合,使富氢镜质体在这一阶段显示特殊的荧光性和变化规律

(2)与富氢镜质体中较高流动相或可溶有机质数量有关:富氢镜质体具有流动相数量较高的特点,氯仿抽提产率可以用来表征流动相的数量,镜质组的相对荧光强度与其氯仿沥青 A 产率的呈正相关关系<sup>[13,14]</sup>。富氢镜质体中较高流动相含量导致它具有

## 4 结 论

(1)镜质组的荧光性不仅取决于煤阶(成熟度),而且也与镜质体类型紧密相关,根据大量样品镜质体单色光荧光强度测试,建立了腐殖体 镜质体荧光强度 (I 650 nmre% 和 I 546 nmre%) 随煤阶和镜质体类型的变化规律。

(2)正常镜质体荧光性随煤阶的演化关系类似于 Hagenman 等 (1981) 所建立的关系,在镜质体反射率小于 0.50%  $V_{R_o}$  以前,腐殖组原生强度随煤阶增高而明显减低,在 0.40%~0.50%  $V_{R_o}$  腐殖组原生荧光强度最低。进入生油窗,镜质组次生荧光开始形成和发展,镜质组荧光强度随煤阶增高而有所增加,至 0.8%~1.0%  $V_{R_o}$  达到最大值,随后随煤阶增高而明显降低,至 1.5%  $V_{R_o}$  左右,镜质组荧光已十分微弱或没有荧光性。

(3)不同类型镜质体显示了不同的荧光性,在石油窗阶段,富氢镜质体荧光强度明显高于正常镜质体,关值可达 1~3 倍,特别是富氢镜质体在 0.50%~0.8%  $V_{R_o}$  阶段荧光强度一直较强,且荧光强度值的变化与煤阶没有较好的相关性,显示了明显的特殊性。

(4)富氢镜质体较强的荧光性和在 0.50%~0.90%  $V_{R_o}$  之间荧光强度特殊的演化规律与其中含有较丰富的超微类脂以及富氢镜质体中流动相含量较高二方面因素有关,在 0.50%~0.90%  $V_{R_o}$  之间叠合了超微类脂体贡献的原生荧光和次生荧光。

## 参 考 文 献

- [1] Powell, T G, Boham C J, Smyth M, Russel N and Cook A C. Petroleum source rock assessment in nonmarine sequences pyrolysis and petrographic analysis of Australian coals and carbonaceous shales. *Org. Geochem*, 1991, 17: 375-394.
- [2] 王飞宇,傅家谟,刘德汉.煤和陆源有机质烃源岩特点和有机组分分类. *科学通报*. 1993, 38(23): 2164-2168.
- [3] Ottenjann, K, Wolf, M and Wolff-Fischer, E. Das Fluoreszenzverhalten der Vitrinite zur Kennzeichnung der Kokungsigenschaften von Steinkohlen. *Gluckauf-Forschungshefte*, 1982, 143: 173-179.
- [4] Radke, M, R G Schaefer, D Leythaeuser and M Teichmuller. Composition of soluble organic matters in coals relation to rank and liptinite fluorescence. *Geochim, et Cosmochim. Acta*, 1980, 44: 1787-1800.
- [5] Wolf M, Wolff-Fischer E, Ottenjann K and Hagemann H W.

Fluorescence properties of vitrinites. Prepr, Meet, 36th ICCP, Commission 3. Oviedo, Spain, 1983.

- [6] Hagemann, H W, and A Hollerbach. Organic geochemical and petrological investigations into a series of coals with increasing rank. Proceedings der Internationalen Kohlenwissenschaftlichen Tagung 1981 in Dasselorf, Essen Verlag Gluckauf 1981, 80~ 85.
- [7] 赵师庆,王飞宇.等变质煤中镜质组的煤岩学研究.中国石炭二叠纪含煤地层及地质学术会议论文集,北京:科学出版社,1987,366~ 374.
- [8] 赵师庆,王飞宇,董名山.论“沉煤环境 成煤类型 煤质特征”概略成因模式I 环境和煤相.沉积学报,1994,12(1): 32~ 38.
- [9] 赵师庆,王飞宇,刘德汉等.不同煤相中煤中镜质组特征的初步研究.中国科学院有机地球化学开放研究实验室研究年报(1987),北京:科学出版社,1988,23~ 44.
- [10] 王飞宇,傅家谟,刘德汉.光变可作为评价镜质体类型的新方法.石油实验地质.1995,17(4): 384~ 393.
- [11] Lin R and Davis, A Bensley, D F and Derbyshire, F J. Vitrinite secondary fluorescence its chemistry and relation to the development of a mobile phase and thermoplasticity in coal. Jour of Coal Geology, 1986, 6 215~ 228.
- [12] 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.科学通报,1993,38(2): 151~ 154.
- [13] Derbyshire F J. Molecular Structure of Coals. Adebate, Fuel, 1989, 68 1091~ 1106.
- [14] 赵师庆,王飞宇.不同煤相镜质组的核磁共振研究.第四届有机地球化学论文集,武汉:中国地质大学出版社,1990,185~ 190.

## Variations in Fluorescence and the Reason of Different Type Vitrinites

*Wang Feiyu*<sup>1</sup> *Hao Shisheng*<sup>1</sup> *He Ping*<sup>1</sup> and *Liu Dehan*<sup>2</sup>

<sup>1</sup>( University of Petroleum, Beijing 102200)

<sup>2</sup>( Institute of Geochemistry, CAS, Guangzhou 510640)

### Abstract

Study of a series of 125 coal and source rock samples ranging in rank from the brown coal to low volatile bituminous coal in different regions and ages of China revealed that vitrinite fluorescence is controlled not only by rank, but also by vitrinite type. The fluorescence intensity of huminites decreases drastically to the  $R_0$  stage of 0.40~ 0.50%, thereafter the secondary fluorescence of the orthohydrous vitrinites begins to develop, fluorescence intensity of the orthohydrous vitrinite increases with coal rank, reaching the maximum at the  $R_0$  stage of 0.85~ 1.0%. There is significant difference of fluorescence properties in different types of vitrinites in the stage of oil window, the fluorescence intensity of the perhydrous vitrinite is obviously higher than that of the orthohydrous vitrinite. The fluorescence intensity of the pethydrous vitrinite remains relatively high in the  $R_0$  stage of 0.40%~ 0.85%, independent of coal rank. There is no minimum of fluorescence intensity at the stage about 0.45%  $R_0$  for the perhydrous vitrinite, which is different from the orthohydrous vitrinite. The peculiar fluorescence properties of the perhydrous vitrinite were interpreted by relatively abundant submicroliptinites and high amounts of mobile phase in vitrinites according to the positive correlation among fluorescence intensity of vitrinites, amounts of submicroliptinite in vitrinites and chloroform extracted yields.

**Key Words** vitrinite fluorescence vitrinite type perhydrous vitrinite orthohydrous vitrinite submicroliptinite mobile phase