

用顺磁法研究与划分有机岩变质程度

王元楨

(地质部石油地质综合大队)

电子顺磁共振(EPR)是目前所采用的测量分子中含有未偶电子的唯一有效手段。近年来,在石油地质工作中已愈来愈多地应用它来研究含有大分子团的有机物,如沥青、干酪根等等。鉴于未偶电子的数目总是与芳核的缩合程度有关,因而,它能较好地直接反映出有机物质在地质作用过程中的演化变质程度。

这个方法主要是利用波谱研究未偶电子的自旋状态和外部磁场的相互作用的情况。

由于正常化学键的被破坏,使某些有机物产生具有自由价的基团。而每一个自由基仅能有一个未偶电子,如果不存在外部电磁场,电子的能量处于它本身自旋的级位 $S = \pm \frac{1}{2}$ 。若在静磁场垂直的方向另加一高频磁场,调整频率或场强,使入射微波与电子在静磁场的能阶差相重合,则发生共振吸收,其关系式为:

$$E = h\nu = g\beta H_0$$

式中 h 为普朗克常数,

ν 为外加射频场频率,

g 为朗德因子,又称 g 因子,

β 为玻尔磁子,

H_0 为场强。

由上式即可知电子自旋从射频场吸收能量并以电磁感应方式向外发射能量的关系。

通过对EPR谱的计算,可以得到:未偶电子自旋密度(即自由基浓度 N /克),

共振信号宽度(线宽,单位高斯)、 g 因子等数据。综合利用这些数据,辅之以其它实验途径,可以很好地研究物质的演化变质程度和经历过的最高古地温。但现在多半只利用了自由基浓度和线宽这两个数值,进一步的研究工作做得很不够。

EPR谱的解释是很复杂的事,因为它不仅和有机物质的演化程度有关,同时又与原子、分子中的电荷分布、化学键的性质紧密相关。一些理论问题,目前仍在探讨之中。但自由基浓度、线宽和波谱类型等仍能在一定程度上反映出有机物质的演化变质程度。

近一年来,我们对EPR在沥青类物质分析中的应用作了一些尝试。工作的结果可证明,用EPR法研究与划分有机物质的变质程度,在一定范围内是非常有效的。

一、选样与实验结果

样品选自我国南方江南隆起两侧的广大省份,以下古生代煤化沥青(又称沥青煤)为主,辅以变质程度较高的石煤和变质程度低的天然石油沥青,以组成一个较为完整的系列进行研究比较。

为避免样品内矿物杂质产生的干扰,先用盐酸、氢氟酸和锌粉对样品进行处理,以除去碳酸盐、硅酸盐和黄铁矿,然后经过镜下检查,以证实其中的绝大部分杂质已被除去。其处理方法与测定干酪根

样品的处理方法相同。

经过认真研究，将各地采的样选取不同地质条件的、具有不同代表性的典型样品共16块，进行处理。待样品中杂质处理干净、条件一致以后才进行EPR测量。测量工作是由上海测试技术研究所、EPR试验室进行的。其中，序号1—10的扫场速度为60高斯/分，11—16的为600高斯/分。所有信号g因子均为2.00，由测量所得的自由基浓度 N_g 及线宽 ΔEPP 见表1：

二、结果的讨论与变质程度的划分

实验结果清楚地表明，无论是自由基浓度还是线宽都是随着有机质的变质程度的增高而呈现出规律性的变化。

据认为〔Puaey, 1973;〕自由基的存在主要原因是芳核在经受热力耦合的过程中，分子键之间的重排而捕获了未偶电子。由于这种电子的运动不是固定在个别原子的轨道上，而是在几个核的高度非局部化的轨道上，因而它能稳定地经历着地质年代的变迁而得以保存。但芳核的进一步迭合又可使这种未偶电子有机会在新的键中配偶结合，使EPR讯号明显降低。在进入石墨化阶段之后，则使自由基浓度趋向于零。

本文中实验数据整理后的结果符合于这种规律。但是发现，只用有机碳结果来作图很不理想。而以C/H(原子比)为横坐标时，则所得结果是令人满意的。可以认为，在所有有机物质的演化过程中，碳和氢这两个主体元素是起着决定性作用的对立统一体。从所作的图来看，自由基浓度与C/H(原子比)是一对默契得很好的碳化——变质程度指标(图1、2)。

从以上两个图看，从始到末其变质程度由低到高依次排列。可以把它分割成几段来看：始端(上升)区—顶部高值区—

下降区—零值区。样品变质程度由低到高的顺序是：油沥青—煤化沥青—石煤。下降区以煤化沥青与石煤交插存在，而零值区则多为石煤。

一些资料提到在研究煤的顺磁共振时〔Ingram等, 1954; Uebersfeld, 1954; 丰田, 1970; 贵阳地化所, 1977〕，当碳含量大于94%以后，自由基浓度将直线下降为零。如图3所示：

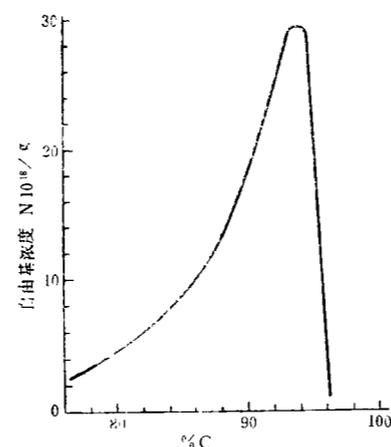


图3 顺磁共振图(镜煤)

但是，我们的实验数据表明，自由基浓度在碳含量小于94%之前就开始下降了。进入零值区的四个样品，其碳的含量在88.30%—92.04%之间，说明碳的百分数达到相当高以后，自由基浓度会迅速降低，趋近于零值，并不一定大于94%。根据图1、2，可以认为，大体上在C/H(原子比)达到4.0之后，自由基浓度会迅速降低，而C/H原子比在3.0或3.5时，自由基浓度将达到最高值。

三、方法的比较与验证

按上列图解区分出来的样品的变质程度与其它方法测得的结果和野外的宏观认识，都能较好地吻合。以镜质体反射率(干燥法)为列，16个样品测定结果如下：

表 1

各地岩样的自由基浓度与线宽表

序号	样号	层位	采用地点	岩性	自旋数/克(mg) ×10 ¹⁹	半峰宽 △HPP高斯	C/H (原子比)
1	C-6	ε ₁	四川矿山梁	油 沥青	1.1	5.0	0.92
2	C-16	S ₂₊₃	四川矿山梁	油 沥青	2.4	6.2	0.95
3	K-53	O _{1t}	贵州凯里	油 沥青	4.3	4.9	1.26
4	Ks-4	S ₂₊₃	浙江康山	煤化沥青	4.7	6.7	1.69
5	J-2	O _{1t}	安徽洪塘	”	17.0	19.5	2.17
6	X-1	S _{2h}	安徽西山	”	11.0	44	3.70
7	F-21	ε ₁	湖南凤凰	”	7.7	69	3.44
8	G-3	ε _{1h}	浙江安吉	”	7.3	53	4.54
9	H _z -1	S ₁	湖南黄才	”	12	37	2.56
10	H _z -4	Zbd	湖南黄才	石 煤	7.3	82	3.33
11	Ts-7	S ₁	湖北通山	煤化沥青	9.1	76	4.54
12	Mg-1	ε ₂	浙江淳安	石 煤	7.0	50	3.85
13	HL-1	D ₂	广西拉朝	煤化沥青	→0	/	4.00
14	S-1	ε _{1h}	浙江尚梅	石 煤	→0	/	4.76
15	S-4	ε _{1h}	浙江尚梅	石 煤	→0	/	4.00
16	G-1	ε _{1h}	浙江安吉	碳质页岩	→0	/	5.89

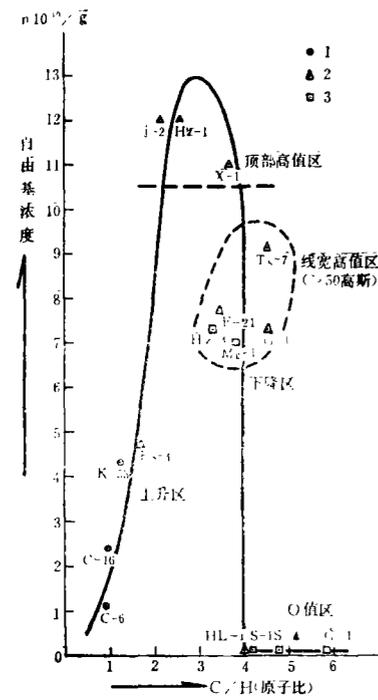


图1 自由基浓度与变质程度

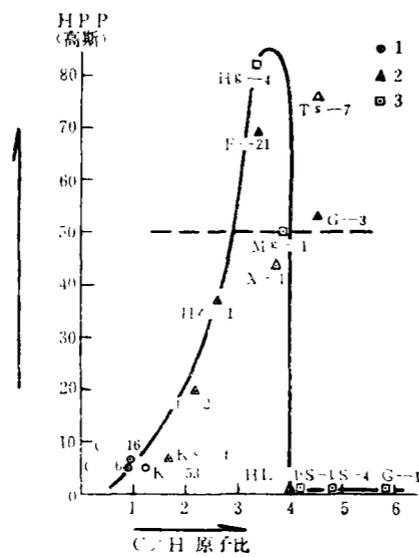


图2 线宽与变质程度

表2 镜质体反射率 (R_{max} × 干燥法) 与C_有测定结果

样号	R _{max} % (干)	相当煤阶	C _有 %	H/C原子比
C-6	6.6	≈ 褐煤	77.12	1.09
C-16	6.9	≈ 长焰煤	83.34	1.05
K-53	7.9	≈ 气肥煤	84.46	0.79
Ks-4	11.9	≈ 贫煤	84.42	0.59
J-2	12.9	≈ 无烟煤	83.97	0.46
H _z -1	13.9	”	89.14	0.39
S-1	14.4	”	91.47	0.21
G-1	14.6	”	90.04	0.17
S-4	14.7	”	92.04	0.25
H _z -4	14.8	”	86.13	0.30
F-21	15.0	”	89.13	0.29
X-1	15.1	”	85.05	0.27
HL-1	15.1	”	88.30	0.25
TS-7	15.6	”	90.49	0.22
Mg-1	15.9	”	80.39	0.26
G-3	16.5	”	87.65	0.22

注：C_有%是样品经处理后的含量。

因为石煤的变质程度都比较高，自由基浓度趋近于零。以3个油沥青和8个煤化沥青样品按两种方法进行对比，把按照顺磁共振划分变质程度得来的高低次序与镜质体反射率R_{max}% (干燥法) 数值作图可得图4。

图4说明，在序号6即样号H_z-1以前的6个样品，包括油沥青和煤化沥青，两个方法的划分结果完全一致。它们的C/H (原子比) 亦由低到高依次排列，全部小于3.0。其R_{max}% (空气法) 小于14%，是处于褐煤一无烟煤阶段。在以后一些序号样品，两个方法的划分结果则有些出入，特别是变质较高的石煤样，虽然顺磁

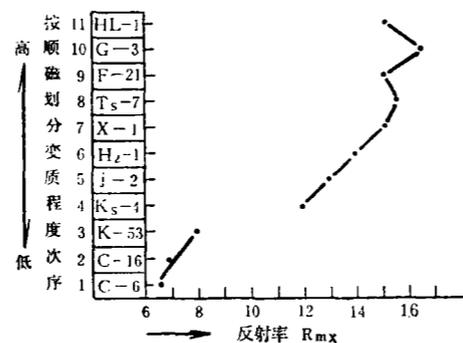


图4 两个方法的比较

共振和镜质体反射率的测量结果都已明确无误地显示出它们已进入变质较高的高级无烟煤阶段，但两法的排列次序不能相对

应。关于这种情况，从化学的角度来说，可能因为高浓度的物质产生某种掩盖现象破坏了正比函数关系，也就是说，当有机物质在热作用之下进入无烟煤阶段，并趋向石墨化的时候，以上方法已不能灵敏地反映出它们的这种变化关系。依据石煤的 $R_{max}\%$ 与 H/C （原子比）的对比研究来看，似乎也说明这种现象：当 H/C （原子比）小于 0.3 以后， $R_{max}\%$ 并不是随着（原子比）的降低而直线增高，有时是增加得很少或没有什么增加，它们之间不再保持那种正比函数关系了。这种解释是否掌握了方法上的特定性与高变质有机物的实质之间的内在关系？还值得进一步研究讨论，但 EPR 法用来测量进入高级无烟煤而趋向石墨化的有机物，的确不够灵敏。

尽管如此，用 EPR 法仍是有用的，褐煤—无烟煤阶段之内的有机物是大量存在的，EPR 法对其在褐煤—无烟煤阶段的各个煤阶之间的变化是相关的，它甚至可以比其他方法把变质程度分得更细些。根据我们应用 EPR 法研究煤化沥青来看，利用自由基浓度、线宽，结合 C/H 原子比划分变质程度，效果是很好的。

四、各地样品的变质程度的划分

根据上述的实际工作，我们对某些有机岩的变质程度作了初步的划分，这是一种尝试，并将各地的煤化沥青与石煤的变质程度作一比较（P131表3）。

小 结

根据上述分析研究，可得以下认识：

1. 在有机物质经受热作用而进行演化变质的过程中，碳、氢两个主要元素之间的相对变化起着决定性的作用。因此，在研究有机岩变质程度时，却不能不对其 H/C 原子比（或 C/H 原子比）进行观察。

用 EPR 法时，以 C/H 原子比为横坐标较单纯的碳含量为宜。

2. 样品经过提纯处理，并使条件达到一致，要比不处理为好。在经过酸处理的过程中，自由基绝对浓度可能上升，但其相对变化却能充分反映出来，深刻地反映了变质程度的差异，不致因碳酸盐、硅酸盐和黄铁矿等无机物的干扰影响而失真。反之，各地岩样碳酸盐含量多寡不一，会给分析结果带来极大的影响。

3. 许多研究者通过对煤的研究后指出：当碳含量大于 94% 以后，自由基浓度急剧下降并趋向于零。但我们从煤化沥青、沥青、石煤的研究中发现，这个数值并不是绝对的，而它主要依附于 C/H 原子比的制约。出现自由基浓度趋近零的拐点，约在 C/H 原子比为 4 左右（即 H/C 原子比为 $0.25 \pm$ ）。

4. EPR 法研究有机物演化变质程度，在褐煤—无烟煤系列以内效果是良好的，方法的灵敏度是足够的。当物质进入无烟煤阶段并趋向石墨化或次石墨化时，由于电子自旋偶合作用的进一步发生，其灵敏度将大大降低以致不宜使用。

5. 由于自由基浓度、线宽等数值范围不同，因此，被研究的对象最好是同类物质，如煤类、沥青类、干酪根类等等。

6. 利用 EPR 法恢复古地温的研究工作很有现实意义。国外已有报导，但我们开展不够，希望通过对波谱数据的认真研究，包括对 g 值微细变化的观察，找到一种行之有效的、成熟的恢复古地温的工作方法。

（收稿日期：1980.6.30）

表 3 各地样品变质程度相对划分结果

序列	样 品	R _{max} % (干燥法)	H/C (原子比)	N/g	相当煤阶	变质程度
1.	四川矿山梁 ϵ_1 沥青	<8	>0.8	曲线图 中处于 上升区	褐煤— 气肥煤	较低变质阶段
2.	四川矿山梁 $S_2 + s$ 沥青	<8	>0.8			
3.	贵州凯里卡房 O_1h 沥青	<8	<0.8			
4.	浙江康山 $S_2 + s$ 煤化沥青	11~14	0.6~0.4	顶部区	贫煤— 无烟煤	中高变质阶段
5.	安徽绩溪洪塘 O_1h 煤化沥青	11~14	0.6~0.4			
6.	湖南宁乡黄村 S_1 煤化沥青	11~14	0.6~0.4			
7.	安徽太平西山 S_2h 煤化沥青	>14	<0.3	下降区 与 零值区	高级无烟煤	较高或高变 质阶段
8.	湖南凤凰水田 ϵ_1 煤化沥青					
9.	湖北通山半坑 S_1 煤化沥青					
10.	广西河池拉朝 D_2d 煤化沥青					
11.	浙江安吉万石坞 ϵ_1h 煤化沥青					
12.	浙江淳安毛家 ϵ_2 石煤					
13.	浙江安吉尚梅 ϵ_1h 石煤(粉煤)					
14.	浙江安吉尚梅 ϵ_1h 石煤(块煤)					
15.	湖南安化楠木洞Zbd石煤					
16.	浙江安吉姚村 ϵ_1h 高炭页岩					

参 考 文 献

- (1) 徐广智 1978 电子自旋共振波谱基本原理 科学出版社
- (2) 佐藤俊二 1978 干酪根的转变 地质地球化学 第12期 科学文献出版社重庆分社
- (3) W.C. Pusey (1973) How to evaluate Potential gas and oil sources rocks
"World Oil" Vol. 176 No. 5 P. 71-75
- (4) D.W. Van Krevelne (1963) Geochemistry of coal "Organic geochemistry"
P 210-212