

利用红外光谱剖析干酪根三类 主要原子团的演化

杨志琼 章 聆*

(北京石油勘探开发科学研究院)

作者用红外光谱仪分析了泌阳凹陷生油岩干酪根,研究了干酪根中烷基、含氧官能团和芳环的变化规律。含氧官能团随埋深逐渐减少,到达一定深度后完全消失;烷基具有明显的高峰区,这个高峰与生油高峰是一致的;芳环在生油门限前后比较稳定,生油高峰过后明显增加。

傅立叶变换红外光谱仪应用于石油地质方面,是近些年才开展起来的工作。由于灵敏度高,分辨率好,光通量大,它很适合分析干酪根这类黑色的样品(能得到一般色散型红外仪得不到的很好的红外光谱图)。

在红外光谱中, 2920 cm^{-1} 、 2860 cm^{-1} 、 1460 cm^{-1} 和 1380 cm^{-1} 代表烷基 CH_3 、 CH_2 的不同振动方式, 1700 cm^{-1} 代表含氧官能团 $>\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{O}-$ 等的伸缩振动, 1600 cm^{-1} 代表芳环上的 $-\text{C}=\text{C}-$ 伸缩和变形振动。对各个吸收峰分别计算其光密度/毫克值,可以进行不同样品之间的对比。这些数值上的差异反映出生油岩干酪根演化过程中 C、H、O 等元素相对含量的变化和干酪根结构上的变化。我们对泌阳凹陷41个生油岩干酪根样品进行了红外光谱分析,计算了上述三类主要原子团的光密度/毫克值,并利用比值 $1609/1609+1462$ 分析了芳香碳的变化。结果表明,在生油岩干酪根演化过程中,这三类主要原子团的变化是很有规律的。

一、实 验

全部样品采自泌阳凹陷第三系核桃园组,以核三段为主,井深从998.2 m到4104 m。其中赵凹-安棚地区26个,双河地区7个,王集5个,下二门3个。泌阳凹陷生油岩富含黄铁矿,干酪根虽已经过反复分离提纯,仍出现 420 cm^{-1} 黄铁矿吸收峰,但未影响红外光谱分析鉴定。

样品测定采用压片法。在十万分之一的天平上精确称取干酪根 0.5—1 mg,溴化钾粉末150mg,充分磨匀后压成直径为13 mm的圆片。仪器为西德 BRUKER 公司生产的 IFS-113V型傅立叶变换红外光谱仪。

本文1988年4月6日收到,7月12日改回。

*参加工作的还有唐梨平、王国强。

二. 分析结果与讨论

(一) 泌阳凹陷生油岩干酪根的类型

图1展示了泌阳凹陷干酪根的红外光谱。从图中看出,不论是泌阳凹陷的较深水沉积区赵凹-安棚,还是浅湖区王集和三角洲沉积前缘区下二门,其干酪根样品的红外光谱中都表现出代表脂族链 CH_3 、 CH_2 的 2924 cm^{-1} 、 2851 cm^{-1} 、 1462 cm^{-1} 、 1374 cm^{-1} 的强吸收。在部分样品中还出现了代表 $-(\text{CH}_2)_n-$ 长脂族链的 720 cm^{-1} 吸收峰。在浅层样品(如泌71井998.2 m样品)中,表现出反映 $\text{C}=\text{O}$ 振动的 1708 cm^{-1} 吸收峰(代表酯、醛、酮、酸等),还有反映芳环骨架 $\text{C}=\text{C}$ 振动的 $1600-1640\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰等。但这些吸收峰不很强。 $1300\text{ cm}^{-1}-1000\text{ cm}^{-1}$ 之间的含氧、硫、氮官能团也不发育。这些现象表明,泌阳凹陷生油岩干酪根的生源物质主要是类脂物。表1列出的 2924 cm^{-1} 吸收峰光密度/毫克值,赵凹-安棚地区为 $0.16-0.30$,双河地区为 $0.13-0.42$,王集为 $0.17-0.51$,下二门为 $0.13-0.24$ 。这些数字表明,干酪根均属I、II型(杨志琼,1986)。

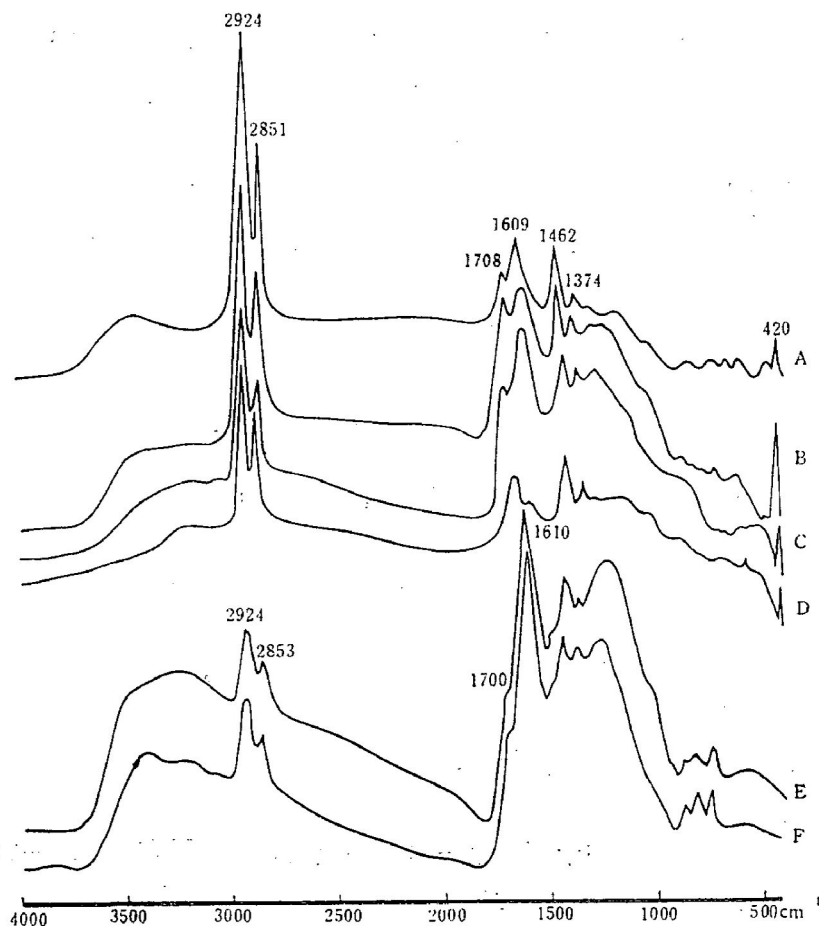


图1 不同类型干酪根红外光谱

A——泌阳凹陷双观11井1578.9 m, I型, B——泌阳凹陷下5-10井1157.5 m, I型, C——泌阳凹陷泌71井998.2 m, II型, D——泌阳凹陷王16井1810 m, II型, E——辽宁阜新新邱矿Y₁层II型, F——辽宁阜新新邱矿Y₃顶部泥岩, III型

这与根据本地区的元素、热解等其他资料所得出的结论是一致的¹⁾。

表1 泌阳凹陷浅层干酪根2924cm⁻¹光密度/毫克与类型对比

地 区	井 号	井深(m)	层 位	2924cm ⁻¹ 光密度/毫克	类 型
赵 凹 安 棚	泌71	998.2	I	0.17	II
	泌77	1623—1648	II ₁₋₂	0.16	II
	泌48	1865		0.23	II
	泌49	2050	II ₇₋₈ 砂组	0.30	I
双 河	双浅1	1080.9	II	0.13	II
	双12-14	1360.5		0.23	II
	双浅1	1383.4	II ₁ 油组	0.24	II
	双观11	1578.9		0.33	I
	双115	1687.3		0.42	I
	双12-14	1976.7		0.19	II
下 二 门	下5-10	1157.5	E	0.24	II
	下5-10	1278.8		0.19	II
	下5-73	2395.0	II ₄₋₅	0.13	II
王 集	王16	1690	II ₄₋₅	0.24	II
	王16	1810	II ₅₋₆	0.17	II
	王16	1900	II ₅₋₇	0.51	I
	王16	2005	II ₇₋₈	0.28	II
	王16	2115	大仓房组	0.27	II

(二) 泌阳凹陷生油岩干酪根的演化

生油岩干酪根在演化过程中, 其内部的三种主要原子团不断发生变化。三种原子团的演化既相互关连又各有各的特点, 在泌阳凹陷表现得十分明显。

1. 脂族链的演化

从图2中可以看出, 反映脂族链的2924 cm⁻¹吸收峰的光密度/毫克值在演化的某一阶段开始升高, 达到峰值后慢慢下降。这个开始升高的深度即为烃类开始生成的门限深度。在赵凹-安棚较深水沉积区, 门限深度为1950 m (R_o=0.51%), 生油高峰在2500 m左右, 3200 m (R_o=0.86%)以下脂族链逐渐减少。双河地区的门限深度在1500 m左右, 但由于双河地区的样品太少, 不能得到一套较完整的数据。下二门及王集地区样品更少。总的来说, 泌阳凹陷几个地区生油岩干酪根的脂族链都较丰富, 随演化的加深变化明显, 能够推断出1950 m以浅为生油岩未成熟到低成熟区, 1950 m到3200 m为成熟区, 3200 m以深为高成熟区 (3700 m时R_o=1.30%)。

2. 含氧官能团的演化

含氧官能团在红外光谱吸收曲线上主要反映在1740—1700 cm⁻¹的>C=O振动及1300—1000 cm⁻¹的C—O、S=O振动等。总的变化趋势是随埋深的加大而逐渐减少, 到深部几乎完全消失。但不同地区的样品, 含氧官能团的消失深度是不一样的。青海旱二井的干酪根在5000 m以下才完全消失, 而南海、大港、江苏等地区第三系干酪根样品分别在

1) 许怀先等, 1987, 泌阳凹陷干酪根元素特征, 泌阳凹陷生油岩热解色谱特征研究。

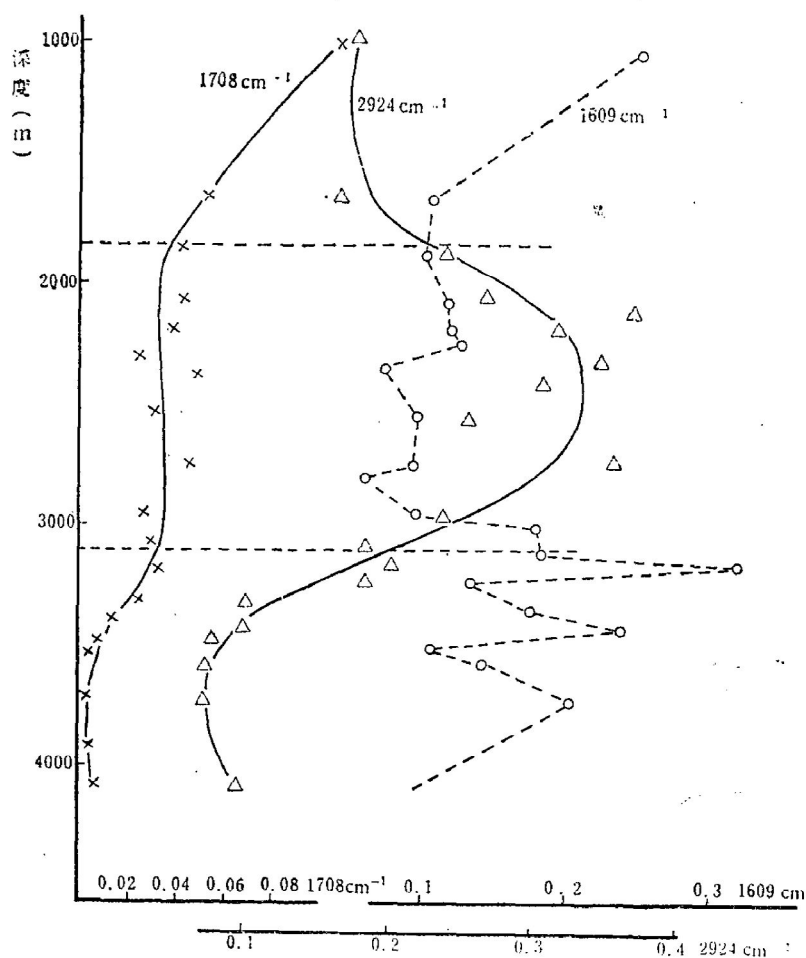


图2 光密度/毫克值与深度关系

3000、4000、4000 m 时就已经消失了(杨志琼, 1986)^[1]。泌阳凹陷生油岩干酪根的含氧化合物的主要吸收峰在 1708 cm^{-1} (代表酮、醛、酸、酯)。1300—1000 cm^{-1} 吸收峰较少,即使是泌阳凹陷原油胶质的红外光谱,也未见到1300—1000 cm^{-1} 吸收峰。因此可以认为,泌阳凹陷干酪根中的含氧官能团较少,种类也简单。3500 m 以深, 1708 cm^{-1} 吸收峰即完全消失。从图2及表2可以看出,这个过程由快到慢,在演化曲线上出现两个拐点。第一个拐点和生油门限深度大致相当($R_o=0.51\%$)。第二个拐点则与生油岩进入较高成熟的界限相当($R_o=0.86\%$)。

3. 芳环随埋深的演化

一般说来, I、II 型干酪根的红外光谱中代表芳核上 C—H 振动的 880 、 810 、 750 cm^{-1} 吸收峰比较少见。但在泌阳凹陷的 I、II 类干酪根中,除代表芳烃骨架 $\text{C}=\text{C}$ 键振动的吸收峰十分明显以外, 880 、 810 、 750 cm^{-1} 的 C—H 振动吸收峰也比其他油田(如大庆、大港等)要明显些。这两组代表芳烃的吸收峰的演化趋势大大区别于脂族链和含氧官能团的演化。前面已讲过,脂族链随埋深从少到多,出现高峰后逐渐减少,含氧官能团则是从上到下一直减少。而芳环 1609 cm^{-1} 光密度/毫克值,在 998.2 m 处较高,在生

表2 泌阳凹陷干酪根1708cm⁻¹光密度/毫克值随深度变化

井 号	井 深 (m)	1708cm ⁻¹ 光密度/毫克值
泌71	998.2	0.110
泌77	1628—1648	0.046
泌95	2070	0.059
泌95	2310	0.022
泌94	2520	0.030
泌95	3080	0.028
泌93	3400—3430	0.015
泌93	3490—3492	0.006
泌93	3550—3602	0.000
泌93	3701—3708	0.000

油门限前后比较稳定,到2900 m以后则明显增加(图2)。这就是说,当脂族链吸收峰急剧增强时,芳环稳定不变,当脂族链急剧减少时,芳烃增加明显。图2所示的三条演化曲线就代表了脂族链、芳环和含氧官能团随埋深的演化趋势及相互关系。

根据这批干酪根样品的元素资料,以及 $f_a = 1.461 C/H - 0.70$ (C/H 从0.55至0.75)和 $f_a = 0.579 C/H - 0.039$ (C/H 从0.76至1.55)这两个方程式,得到了干酪根的芳香度 f_a 。这两个方程式是我们在另一篇文章中(见中国科学院贵阳地球化学研究所开放实验室1987年研究年报)根据25个沥青质样品的核磁共振¹H谱和¹³C分析资料以及46个文献资料(程克明,1983)得

出的。方程1的相关系数为 $r_1 = 0.99$ 。从图3-A可看出,998.2 m样品的芳香度值较高($f_a = 0.52$),生油门限深度附近芳香度较低($f_a = 0.3-0.4$),而2900 m以深芳香度增加得很快,到3600 m已增至0.7—0.8。有趣的是,我们用红外光谱比值 $1609/(1462+1609)$ 作图(图3-B),发现这个比值随深度的变化趋势和芳香度完全一样。这是由于,1609 cm⁻¹是芳核的骨架振动吸收峰,1462 cm⁻¹是脂族链振动吸收峰, $1609 \text{ cm}^{-1} / (1609 \text{ cm}^{-1} + 1462 \text{ cm}^{-1})$ 大体上相当整个样品的芳碳与总碳之比。这一结果和Barwis等人(1984)得出的结论(在生油门限之前芳香度稳定地增加,在较大的深度芳香度迅

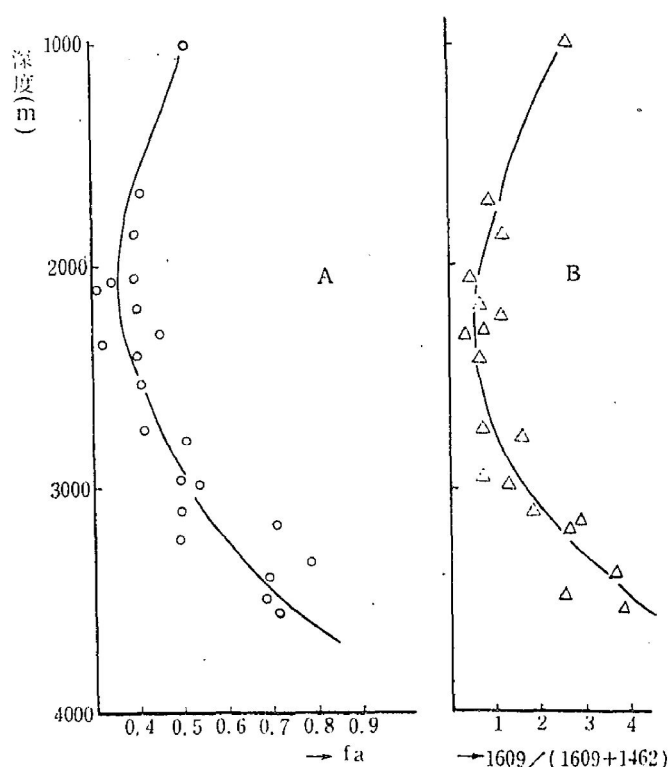


图3 芳构碳与埋藏深度的关系

A——根据原子比 H/C 算出的芳香度 f_a 与深度的关系, B——红外光谱吸收强度 $1609 \text{ cm}^{-1} / (1609 \text{ cm}^{-1} + 1462 \text{ cm}^{-1})$ 与深度的关系

速增加)基本一致(表3)。

表3 中东白垩系灰岩样品元素分析资料同芳香度的关系(据文献[4])

样品深(m)	脂肪碳(%)	芳香碳(%)	H/C	O/C
960	71.8	28.2	2.00	0.539
1521	65.0	35.0	2.06	0.394
2423	62.0	38.0	1.32	0.105
2469	59.9	40.1	1.27	0.108
2499	63.9	36.1	1.38	0.057
3018	60.9	39.9	1.37	0.111
3298	58.8	41.2	1.39	0.097
3383	53.4	46.6	1.24	0.099
3575	51.1	48.5	1.27	0.083
4185	42.5	57.5	1.05	0.168

综上所述,干酪根中的三种主要原子团的演化既有各自独立的特点又相互紧密关联。这恐怕要从它的结构的改变才能看到实质。

参 考 文 献

- [1] 杨志琼等, 1986, 载: 有机地球化学和陆相生油, 石油工业出版社, 211—223页。
- [2] Durand, B. (edit.), 1980, Kerogen, Graham & Trotman Ltd., London.
- [3] L.J. 贝拉米, 1975, 复杂分子的红外光谱, 科学出版社。
- [4] Barwies, A.J.D. et al., 1984, Org. Geochem., Vol. 6, P.343—349.
- [5] Tissot, B. P. and Welte, D.H., 1978, Petroleum Formation and Occurrence, Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York.

DISSECTING THE EVOLUTION OF THREE MAIN ATOMIC GROUPS OF KEROGEN BY FTIR

Yang Zhiqiong Zhang Ling

(Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Beijing)

Abstract

The authors studied 41 samples of kerogen from the Eocene Hetaoyuan Formation in Biyang Depression, Henan by FTIR technique. Oxygen-bearing functional group decreases with the increase of buried depth, and completely disappeared at 3500 m. Alkyl group increases to a peak value with the increase of buried depth, and then decreases gradually. The depth of peak-value shows identity with that of oil-generating peak. Aromatic rings show a little change near the threshold depth of oil-generation but increases obviously below the depth of oil-generation peak.