

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

渤海湾盆地石炭纪—二叠纪煤的 有机组分红外光谱研究

王延斌 韩德馨

(中国矿业大学资源开发工程系, 北京, 100083)

内容提要 通过对渤海湾盆地石炭纪—二叠纪煤中主要有机组分进行显微傅里叶红外分析, 揭示了孢子体、角质体、树脂体及基质镜质体等有机组分化学组成、结构的特点和对油气形成贡献的差异, 结果表明: 角质体、树脂体和孢子体都具有富氢指数高, 富氧指数低的特点, 但树脂体对油气生成的贡献更大而且时间较早, 孢子体较差而且时间较晚。就基质镜质体而言, 晚石炭世太原组(C_{2t})煤比早二叠世山西组(P_{1s})煤富氢指数高, 富脂链参数也大, 表明太原组煤比山西组煤对油气形成的贡献更大。

关键词 煤 有机组分 富氢指数 显微傅里叶变换红外光谱

烃源岩中不同的有机组分具有不同的化学组成和结构特征, 从油气生成角度来说, 正是这种不同和变化决定了它们不同的油气生成潜力。煤中有机组分组成复杂, 生烃性质各异, 就其原因, 主要与其化学组成和结构有关。为了探讨渤海湾盆地石炭纪—二叠纪煤系烃源岩对油气资源形成的贡献, 对黄骅坳陷孔古4井的石炭纪—二叠纪煤中主要有机组分进行了显微傅里叶变换红外光谱研究。

1 方法及样品

不同的有机物质在中红外光区($200\sim 4000\text{ cm}^{-1}$)由于分子对电磁辐射选择性吸收, 造成在一定波长范围内具有自己的特征吸收峰, 这就是利用红外光谱研究鉴别有机物质化学组成及结构的基本原理^[1]。显微傅里叶变换红外光谱仪(简称 Micro-FT. IR)由红外显微镜和傅里叶变换红外光谱仪两部分组成, 利用红外显微镜可以选取某一微区内的有机组分, 并通过傅里叶变换红外光谱仪对其进行检测处理, 便可以得到能够反映其化学组成和结构特征的图谱。

1.1 吸收峰特征及参数

根据大量研究结果, 煤的红外吸收光谱常见的有三大类吸收峰^[2~4], 即: 第一类为饱和烃结构吸收峰, 包括 $700\sim 720\text{ cm}^{-1}$ 、 1380 cm^{-1} 、 1460 cm^{-1} 、 2850 cm^{-1} 、 2950 cm^{-1} 等; 第二类为芳烃结构吸收峰, 包括: $730\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 、 $1000\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 、 $1545\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 、 3030 cm^{-1} 、 3050 cm^{-1} 等; 第三类为含 O、S、N 等杂环化合物的吸收峰, 包括 $1100\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 、 $1650\sim 1750\text{ cm}^{-1}$ 、 $3200\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 等。相对于海相烃源岩来说, 煤中有机组分的脂肪族结构中多缺乏长链烷烃-(CH_2)_n- 中的 C—C 骨架的变形吸收峰, 出现较多的是甲基(CH_3)和次甲基(CH_2)的弯曲振动吸收峰和甲基、亚甲基的伸缩振动吸收峰。

烃源岩评价中红外吸收光谱研究应用较多, 人们从不同研究目的出发, 提出了许多定量评

价的参数或指标^[1~5]。本文主要利用以下参数:①评价有机质类型参数,包括A因子 $((2850+2920)\text{ cm}^{-1}/(2950+2920+1600)\text{ cm}^{-1})$ 和C因子 $(1700\text{ cm}^{-1}/(1700+1600)\text{ cm}^{-1})$ (Ganz, 1989);②富氢程度指数,包括 I_{CH_3} $(2950\text{ cm}^{-1}/1600\text{ cm}^{-1})$ 和 I_{CH_2} $(2850\text{ cm}^{-1}/1600\text{ cm}^{-1})$;③富氧程度指数,包括 I_{O_1} $(1745\text{ cm}^{-1}/1600\text{ cm}^{-1})$ 和 I_{O_2} $(1700\text{ cm}^{-1}/1600\text{ cm}^{-1})$;④反映脂族链长度及支链化程度, I_A $(2920\text{ cm}^{-1}/2850\text{ cm}^{-1})$ 等。

1.2 实验样品及条件

研究的有机组分包括角质体、树脂体、孢子体和基质镜质体,均来自渤海湾盆地黄骅拗陷孔古4井的石炭纪—二叠纪煤,其 R_o 为0.73%。孔古4井在钻井过程中于中生界砂岩中发现大套油浸砂岩,经压裂,折合日产轻质油88 t,气19123 m³,经油源对比研究,所产油气与石炭纪—二叠纪煤系烃源岩有关^[6]。因此,选择该井的石炭纪—二叠纪煤作为研究对象,以便对相同成熟度条件下的不同有机组分生烃性质进行研究。

表1 不同有机显微组分红外光谱参数

Table 1 IR parameters of different macerals

组分	R_o (%)	类型指数		富氢指数		富氧指数		富脂链指数 I_A
		A因子	C因子	I_{CH_3}	I_{CH_2}	I_{O_1}	I_{O_2}	
KG4—Sp	0.73	0.82	0.44	4.05	1.06	0.76	0.79	0.26
KG4—Cu	0.73	1.07	0.51	20.70	64.10	2.10	1.04	2.82
KG4—Re	0.73	1.17	0.09	8.80	8.50			2.89
KG4—V _B (C ₂ t)	0.73	0.18	0.02	0.69	0.59			1.46
KG4—V _B (P ₁ s)	0.73	0.20	0.01	0.07	0.32		0.24	1.27

注:KG4—孔古4井;Sp—孢子体;Cu—角质体;Re—树脂体;V_B—基质镜质体;C₂t—太原组;P₁s—山西组。

次,并对测试结果进行Kramer-Kroning校正(简称K. K校正)。

根据傅里叶变换红外光谱峰面积求得各有机组分红外光谱参数见表1。

2 角质体的红外吸收光谱特征

角质体的成分是角质和蜡,其中角质是一种生物聚酯,它由羟基和环氧脂肪酸组成,具有高聚合特征,是植物所产生的最稳定物质,其氢含量可达10%左右^[7]。从角质体的红外吸收光谱图(图1)可以看出,其峰型比较简单,这反映出角质体的化学性质比较均一。在波数1465 cm⁻¹、2846 cm⁻¹和2925 cm⁻¹处有明显而较强的吸收峰,它们均是脂肪族结构的吸收峰,分别代表烷烃结构上的CH₃和CH₂不对称变形振动(1465 cm⁻¹)、脂肪族结构上CH₂对称伸缩振动(2850 cm⁻¹)和不对称伸缩振动(2920 cm⁻¹);而

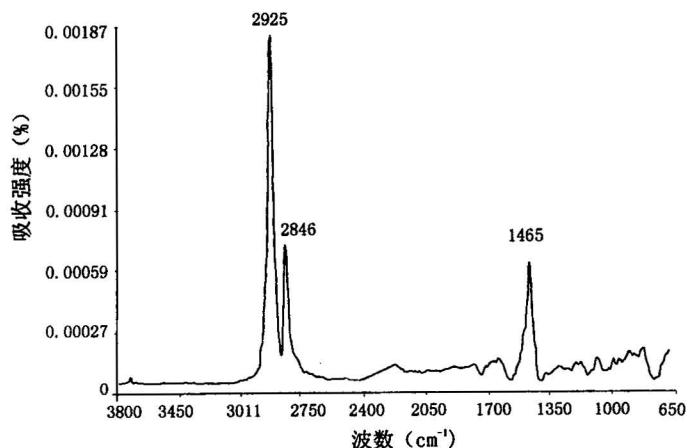


图1 角质体红外吸收光谱图

Fig. 1 IR spectrum of cutinite

实验仪器为美国 Nicolet 公司生产的 Nicolet FT-IR740型傅里叶变换红外光谱仪,其波数范围:4800~50 cm⁻¹,分辨率:0.24 cm⁻¹,波度精度0.004 cm⁻¹。实验条件为:对孢子体、角质体和树脂体采用反射式测量,扫描次数1000~1500次,对基质镜质体采用透射式测量,扫描次数为250

芳香族结构的吸收峰在谱图中都极其微弱,充分反映了角质体的化学结构中富含一定的长链脂肪烃,而且脂族结构中富含 CH_2 和 CH_3 。从表1看,其富氢指数 I_{CH_2} 和 I_{CH_3} (脂芳比) 分别高达64和21,而富氧指数仅分别为2.1和1.04,这充分说明角质体具有富氢贫氧的性质。据有机组分的化学成分、结构与油气生成的关系,脂族基团中的亚甲基与次甲基以生油为主^[7],所以,研究区煤中角质体具很好的生油能力。

据对不同热解温度段角质体的红外光谱研究^[8],其中代表脂族基团中 CH_2 和 CH_3 伸缩振动的 2950 cm^{-1} 和 2860 cm^{-1} 吸收峰到 260°C (R_o 为 0.72%) 时达到最大值,但到 360°C (R_o 为 1.22%) 时仍然较强。从荧光性质变化与温度关系看,在 $260\sim 290^\circ\text{C}$ 时, Q 值变化较大,荧光光谱峰位较乱,呈多峰状,到 360°C 仍见有极弱的暗褐色荧光。这些都说明角质体在热演化过程中具有液态窗范围宽的特点^[8]。据研究,在煤系烃源岩各种有机显微组分中,角质体的成烃活化能较高而且单一,为 56 kcal/mol ^[7]。

3 树脂体的红外吸收光谱特征

树脂体主要来源于植物分泌的树脂,其主要化学成分是倍半萜、二萜和三萜酸类等树脂

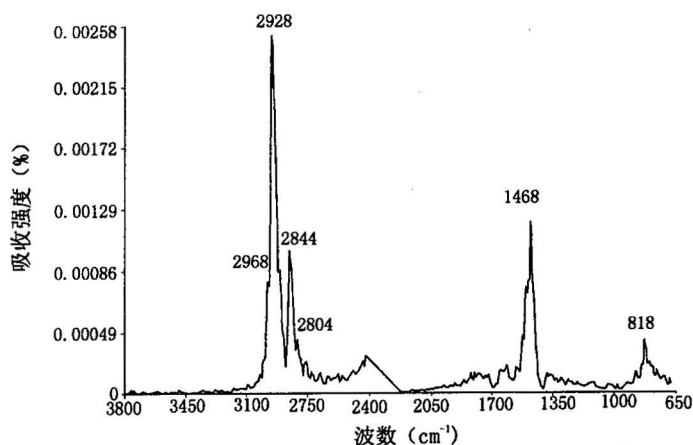


图 2 树脂体红外吸收光谱图

Fig. 2 IR spectrum of resinite

酸。从红外吸收光谱图(图2)可以看出,它与角质体的峰型、峰位及峰强度都具有较好的相似性,主要由脂族结构中的 1460 cm^{-1} 、 2850 cm^{-1} 和 2920 cm^{-1} 强吸收峰组成,代表芳香结构的吸收峰除了 810 cm^{-1} (代表芳烃中 CH 面外变形振动) 有所显示外,其他峰位都很弱,这从总体上反映了树脂体富氢的特征,但和角质体相比,在代表脂族 CH_2 不对称伸缩振动 (2920 cm^{-1}) 及烷链结构上 CH_3 、 CH_2 不对称变形振动吸收峰 (1460 cm^{-1}) 中有明显的肩峰显示,这说

明在脂族 CH_2 不对称伸缩振动的同时,伴随有脂族、脂环族 CH 伸缩振动 (2900 cm^{-1}) 和脂族 CH_3 不对称伸缩振动 (2950 cm^{-1})。据对不同有机组分成烃动力学特征的研究,角质体具有单一的活化能,而树脂体则有一定的分布范围,表明其结构相对复杂一些^[7]。从参数看,各项参数都比角质体明显偏低,尤其是富氢指数更明显,这种现象并不说明树脂体的富氢程度比角质体低,而是由于树脂体具有早期生烃性质造成的。

研究表明,树脂体的成烃活化能为 $39\sim 40\text{ kcal/mol}$,在有机显微组分中与木栓质体相似,是最低的^[7],反映树脂体生烃早的特点。据热模拟研究,树脂体在 R_o 为 0.5% 时就有渗出沥青体出现,其荧光可持续到 290°C (R_o 为 0.87%)^[8]。其红外光谱研究表明, CH_2 、 CH_3 伸缩振动吸收峰的最大变化幅度是在 230°C 以下 ($R_o < 0.65\%$)^[8]。这些特征说明树脂体在热演化过程中生烃比角质体早。实验样品的 R_o 已达 0.73%,也就是说,树脂体的化学结构中倾向于以生油为主的亚甲基、次甲基随着树脂体早期生油的发生已大大减少,从而造成富氢指数偏低。

4 孢子体的红外吸收光谱特征

孢子体主要由性质稳定的孢粉素组成,它具有羟基、烯属双键和芳香结构,其化学结构也含有较多的脂族基团,属于富氢组分。

但由于孢子体很小(一般 $<5\text{ }\mu\text{m}$),受测量微区(测量范围 $4\text{ }\mu\text{m}$)的限制,测试出的光谱图明显受光通量不足、信噪比低及周围其他组分信息的影响而复杂化(图3)。从谱图可以看出,总体表现出代表芳烃中芳核的 $\text{C}=\text{C}$ 骨架振动吸收峰($1545\sim 1645\text{ cm}^{-1}$)和 CH_3 对称弯曲振动($1350\sim 1420\text{ cm}^{-1}$)的吸收峰突出为特征,且前者峰型尖锐,峰强度较大,后者峰型较宽,强度较低。代表脂族结构的吸收峰仅在 2900 cm^{-1} 有较弱的显示。虽然谱图因干扰太大而失真,但由总的变化趋势

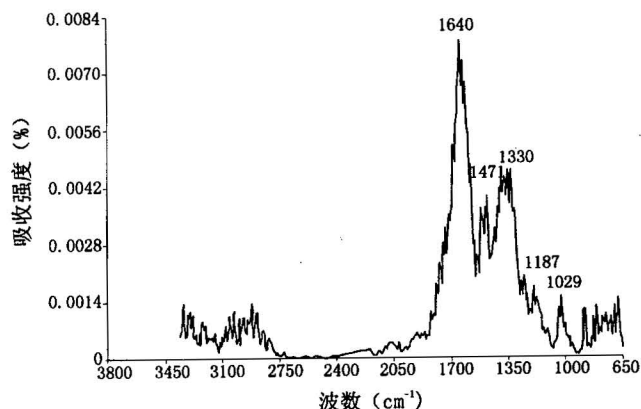


图3 孢子体红外吸收光谱图

Fig. 3 IR spectrum of sporinite

可以看出,孢子体的富氢程度远不如角质体和树脂体,相同演化阶段其芳构化程度比角质体和树脂体高的多。从参数看,其各项指标都比角质体和树脂体低,这说明作为煤中富氢组分,其生烃性能不如角质体和树脂体。

孢子体的化学聚合程度较高,生烃活化能分布在 $42\sim 57\text{ kcal/mol}$ 之间,范围较大,反映其化学组成较复杂^[7]。据研究,孢质体在 290°C (R_o 为 0.87%)的模拟温度附近荧光变化较显著,光谱峰由单峰变为双峰。其红外光谱研究表明,在 $<290^\circ\text{C}$ 时,脂族基团吸收峰不断得到加强,高于 320°C (R_o 为 1.04%)时,脂族基团吸收峰强度变小, $290\sim 320^\circ\text{C}$ 为最大生烃范围^[8]。

5 基质镜质体的红外吸收光谱特征

镜质组主要来源于高等植物的木质素、纤维素等,一般都具有贫氢富氧的特点。研究中分别选择了太原组和山西组煤中基质镜质体,以便对比研究它们的化学成分和结构的差异。

山西组和太原组煤中基质镜质体的红外吸收光谱图见图4。由图4可以看出,脂族结构的吸收峰、芳香族结构吸收峰和杂原子结构的吸收峰都有显示。在脂族结构吸收峰中,代表脂族 CH_2 不对称伸缩振动(2920 cm^{-1})和 CH_2 对称伸缩振动(2850 cm^{-1})的吸收峰普遍发育且两峰相联,这说明研究的基质镜质体中氢不仅有一定的含量,而且在结构上以有利于生油的次甲基为主,表明它们具有一定的生烃能力。这不仅从一个方面论证了渤海湾地区石炭纪一二叠纪煤具有生烃能力,而且由于石炭纪一二叠纪煤中基质镜质体是主要的有机组分(含量一般占有机组分总量的 60% 以上),因此,从生烃贡献来说,基质镜质体是主要的生烃组分。芳香族结构中,代表 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动($1000\sim 1100\text{ cm}^{-1}$)的吸收峰尖锐、最强且有肩峰,其次是芳烃中芳核的 $\text{C}=\text{C}$ 骨架振动吸收峰(1600 cm^{-1})和烷链结构上的 CH_3 、 CH_2 不对称变形振动吸收峰(1460 cm^{-1} ,区间为 $1421\sim 1480\text{ cm}^{-1}$), 1460 cm^{-1} 吸收峰的出现说明样品中含有一定量的长链烷烃结构。据透射电镜研究^[9],华北石炭纪一二叠纪煤的基质镜质体中含有一定量的超微类脂体。

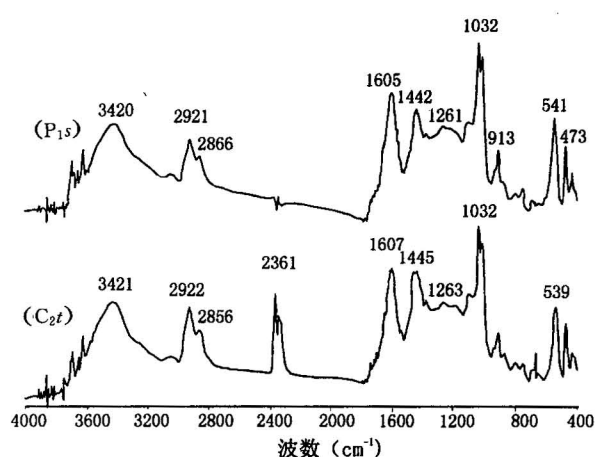


图 4 基质镜质体红外吸收光谱图

Fig. 4 IR spectrum of desmocollinite

这些长链烷烃结构的出现也从一个方面论证了这一研究结果,同时也说明超微类脂体的存在是影响华北石炭纪—二叠纪煤中基质镜质体富氢的因素之一。在杂原子基团中,以含氧原子的 3420 cm^{-1} 吸收峰最明显,但峰型较宽,包容了从 $3200\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 的整个区间,因此,它实际上代表了含氧、含硫等杂原子的酚、醇、羧酸和水的(OH)伸缩振动,说明其中杂原子基团类型多而且以含氧杂原子基团为主。

从太原组(C_{2t})和山西组(P_{1s})煤中基质镜质体红外吸收光谱对比来看,除了吸收峰的宽窄稍有变化外,峰型和峰位分布基本相同,但太原组煤中基质镜质体的富

氢指数(I_{CH_3} 、 I_{CH_2})和富脂链参数(I_A)都比山西组煤偏高(表1),这说明太原组煤中基质镜质体比山西组煤中相同组分更富氢。据 ^{13}C NMR 研究,太原组和山西组煤中基质镜质体的 ^{13}C NMR 谱图基本相似,但山西组煤的亚甲基和脂族含氧基团的信号较弱^[10]。因此两种研究方法得出的结论是一致的。一般认为,对华北石炭纪—二叠纪处于相同煤阶的煤来说,太原组煤比山西组煤富氢程度、挥发份、粘结性等化学工艺性质都偏高,而 R_o 则偏低^[11],它们的红外吸收光谱及有关参数变化特征也从一个方面论证了这种认识。同时也说明,基质镜质体富氢程度是引起两组煤一系列化学工艺性质变化的主导因素。

6 结论

(1)渤海湾地区石炭纪—二叠纪煤的壳质组中角质体和树脂体都富含亚甲基和次甲基,富氢指数和富脂链参数都比较高,具有很好的生烃性能,是重要的生烃组分;而孢子体的生烃潜力比角质体和树脂体逊色。

(2)太原组和山西组煤的基质镜质体红外吸收光谱中代表 CH_2 对称伸缩振动和不对称伸缩振动的吸收峰都有显示,说明氢有一定的含量,而且以利于生油的次甲基为主。由于石炭纪—二叠纪煤中基质镜质体是主要有机组分,因此,从量上来说,基质镜质体对油气生成的贡献最大,是最主要的生烃组分。

(3)尽管太原组和山西组煤中基质镜质体红外吸收光谱的峰型、峰位都变化不大,但太原组煤中基质镜质体的富氢指数和富脂链参数都比山西组煤高,这说明太原组煤基质镜质体比山西组煤更富氢。这不仅证实了太原组和山西组煤在许多性质方面存在着差异,也从一个角度说明,基质镜质体富氢程度的不同是影响两组煤许多性质变化的主要因素。

参 考 文 献

- 1 徐伟民. 石油地球化学在油气勘探中的应用. 北京:石油工业出版社,1993. 91~102.
- 2 傅家谟,刘德汉,盛国英. 煤成烃地球化学. 北京:科学出版社,1990. 226~231.
- 3 Mastalerz M. Application of reflectance micro-FT. IR transform infrared spectrometry in studying coal macerals. Fuel, 1995, 74(4): 536~542.

- 4 Painter P C. Concerning the application of FT. IR to the study of coal. *App. Spectrosc.*, 1978, 35: 475~485.
- 5 Mastalerz M, Bustin R M. Electron microprobe and micro-FT. IR analyses applied to maceral. *Chemistry. Int. J. Coal Geol.*, 1993, 24: 333~345.
- 6 于志海, 杨池银, 廖前进等. 黄骅坳陷天然气地质. 北京: 石油工业出版社, 1997. 113~118.
- 7 黄第藩, 秦匡中, 王铁冠等. 煤成油的形成机理和成烃作用. 北京: 石油工业出版社, 1995. 83~137.
- 8 金奎勋, 王宜林. 准噶尔盆地侏罗纪煤成油研究. 北京: 地质出版社, 1997. 49~82.
- 9 王飞宇, 何萍. 华北太原组腐植煤形成过程中菌藻类的贡献. *地球科学*, 1995, 20(6): 719~722.
- 10 王延斌, 韩德馨, 刘咸卫. 渤海湾盆地 C—P 煤有机组分¹³C NMR 研究. *中国矿业大学学报*, 1998, 28(1): 37~41.
- 11 韩德馨, 任德贻, 王延斌等. *中国煤岩学*. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1996. 106~123.

Research on Micro-FT. IR of Macerals of C—P Coals in the Bohaiwan Basin

Wang Yanbin and Han Dexin

(Department of Resource Exploitation Engineering, CUMT, Beijing, 100083)

Abstract

The Bohaiwan basin, stretching over Shandong, Hebei, Henan and Liaoning Provinces, is a rift basin formed in the Meso—Cenozoic. It is not only an important oil-gas area in eastern China, but also an area where Permo—Carboniferous (C—P) coal-bearing series are widely distributed. Through exploration and studies in the past 20 years some oil-gas pools or wells have been found, which are related to the C—P coal-bearing series. It has been shown by facts that the exploration of oil-gas resources associated with C—P coal-bearing series in the Bohaiwan basin are backed up by theoretical and practical evidence. The well Konggu-4 is located in the Dagang oil-gas area, where oil-gas has been found in the exploration, and it is associated with the C—P coal-bearing series by a research on the origin of oil-gas. Therefore, the major macerals of C—P coals in well Konggu-4 were studied systematically by the micro-FT. IR. It is illustrated that the cutinite and resinite are rich in CH₃ and CH₂, with a high hydrogen index, and so the hydrocarbon potential is very good, and they are important hydrocarbon-generating macerals. The chemical structure of sporinite shows a deficiency in the CH₃ and CH₂; therefore, its hydrocarbon potential is much inferior. The desmocollinites in the Taiyuan Formation (C_{2t}) and Shanxi Formation (P_{1s}) all contain CH₂, which indicates that the hydrogen is not only rich in content, but also has an oil potential. As the desmocollinite is the major maceral in coal, it is the most important component in hydrocarbon generation by quantity. However, the same indice (I_{CH₃}, I_{CH₂}) of desmocollinites in the Taiyuan Formation (C_{2t}) are much higher than those in the Shanxi Formation (P_{1s}), which means that the former is more abundant in hydrogen and thus more significant in oil-gas generation.

Key words: coal; maceral; hydrogen index; micro-FT. IR

作者简介

王延斌,男,1958年生。1997年于中国矿业大学北京校区获博士学位。现为中国矿业大学北京校区副教授,从事煤岩学、有机岩石学、有机地球化学及有机包裹体等方面的研究。通讯地址:100083,北京市海淀区学院路丁11号。