

# 应用红外光谱方法 研究干酪根的演化程度

周荃密 陈美茜 何志高

(地质部石油地质中心实验室)

随着石油地球化学研究的深入,干酪根的研究也相应得到了发展。对于干酪根的研究,笔者从分离干酪根直至光谱分析,作了一系列的条件试验,同时,还作了模拟温度变化的试验。在这些试验的基础上,探讨了干酪根的结构与红外光谱之间的关系;对比国内外有关资料,提出了芳环波数位移律,用以研究干酪根的演化程度。另外,对于干酪根分离过程中的有关问题,也进行了探讨。

## 一、试样的选择及其影响因素的研究

一般说来,要将干酪根完全而又无损地从岩石中解析出来是相当困难的,如分离条件不当,将直接影响干酪根的结构和元素组成。

### 1. 试验样品的选择

就目前来说,还没有一种比较完善的方法能从岩石中分离出结构无损的纯净的干酪根;再者,根据干酪根的地质成因与结构特征,其成分与性质近似于煤。基于这一点,各种处理条件对于干酪根影响的试验,以煤作为试样将比较理想。长烟煤是演化程度最低的烟煤,根据煤化学的研究,煤的氧化速度与演化程度有关,最年

青的煤最容易氧化。因此,采用长烟煤作为试样,将有利于对于干酪根从浅到深演化程度的研究,也有利于发现并了解在处理过程中干酪根结构的变化及其光谱特征的差异。抚顺长烟煤纯度很高,灰份小于1%,不需要特殊处理即可直接用于各种试验。而且它的红外光谱的信息比较多,可以更好的观察所发生的结构变化。当然,它并不完全同于从岩石中分离出来的干酪根,但鉴于上述多种特殊意义,以它作为试验样品是合适的。

样品通过100目,经氯仿抽提,各种试验按干酪根分离流程进行。

### 2. 试剂影响的研究

为了探讨干酪根分离过程中,各种化学试剂对于干酪根结构和元素组成的影响,我们分别作了一些对比试验。

在试样中分别加入盐酸、氢氟酸、硼氢化钠溶液或同时加入三种试剂,于电热板上微热(温度 $<70^{\circ}\text{C}$ )半小时,冷却,离心机分离并反复用蒸馏水洗涤至无氯离子,烘干,然后按1%的比例(即1毫克样品100毫克溴化钾)压模制片,在PE-577或PE-580仪器上分析。下面讨论与干酪根演化程度有关的几组吸收峰。(图1、2)

从图1、2可见,各种化学试剂对于干酪

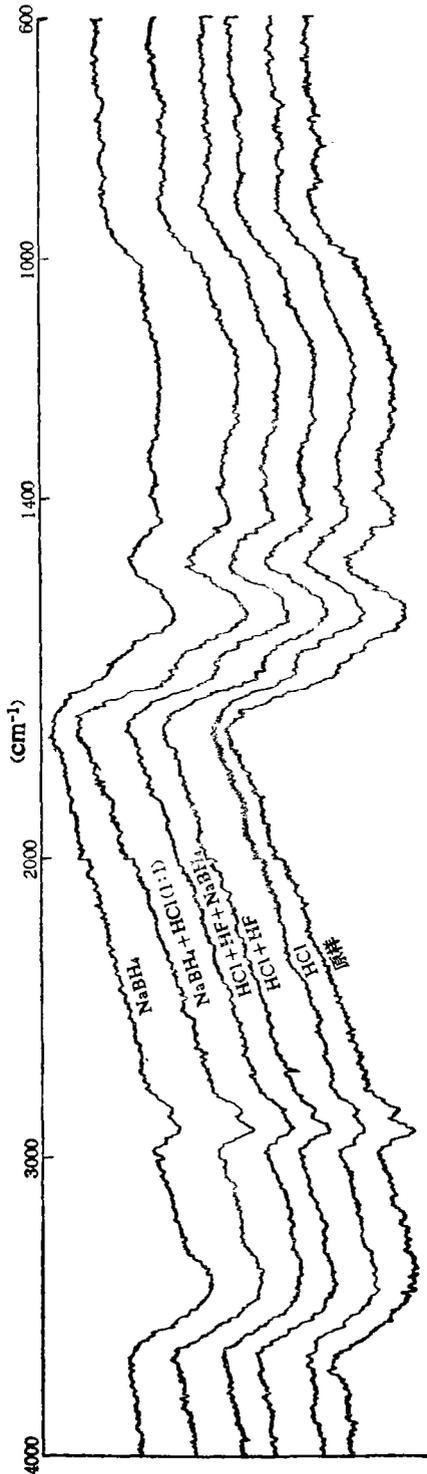


图1 各种化学试剂处理前后干酪根的红  
外谱图 (PE-577 600-4000 $\text{cm}^{-1}$ )

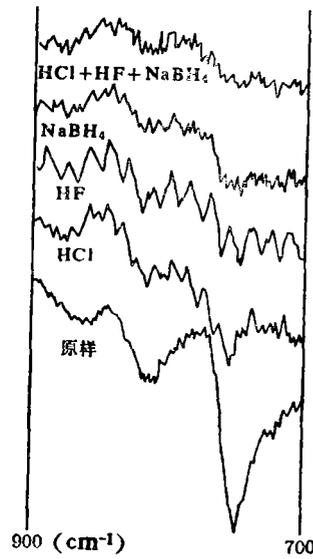


图2 各种化学试剂处理前后干酪根的  
红外谱图  
(PE-580 OR $\times$ 5 700-900 $\text{cm}^{-1}$ )

根结构有明显的影 响。芳环取代类型与取 代基的性质有了改变,明显的削弱了1,2— 二取代的四个相互邻近的初级氢原子的结 构体系的吸收强度,即主要表现在750  $\text{cm}^{-1}$ 处吸收显著减弱。对比各种试剂, 单独的盐酸、氢氟酸、硼氢化钠对结构影 响基本一致,程度不大;然而,混合的盐 酸、氢氟酸和硼氢化钠的影响则具有叠加 增强的效应。这种影响的化学机理,从光 谱的一些信息来看,可能是1,2—二取 代的芳环体系中 $\alpha$ -氢原子受到氧化所引起。 其次,1700、1600 (或1700/1600)及 2920 $\text{cm}^{-1}$ 等吸收谱带,其吸光度及比值 与原样存在着明显的差别。

### 3. 无机矿物影响的研究

制备的干酪根,往往含黄铁矿、硅酸

盐等无机矿物，它直接影响干酪根各项参数的测定。下面着重研究黄铁矿、高岭土、石英、长焰煤灰份对干酪根红外光谱特征的影响。

图3是黄铁矿、高岭土、石英、长焰煤灰份的红外光谱特征；图4是长焰煤中渗入不同比例黄铁矿的红外光谱特征。

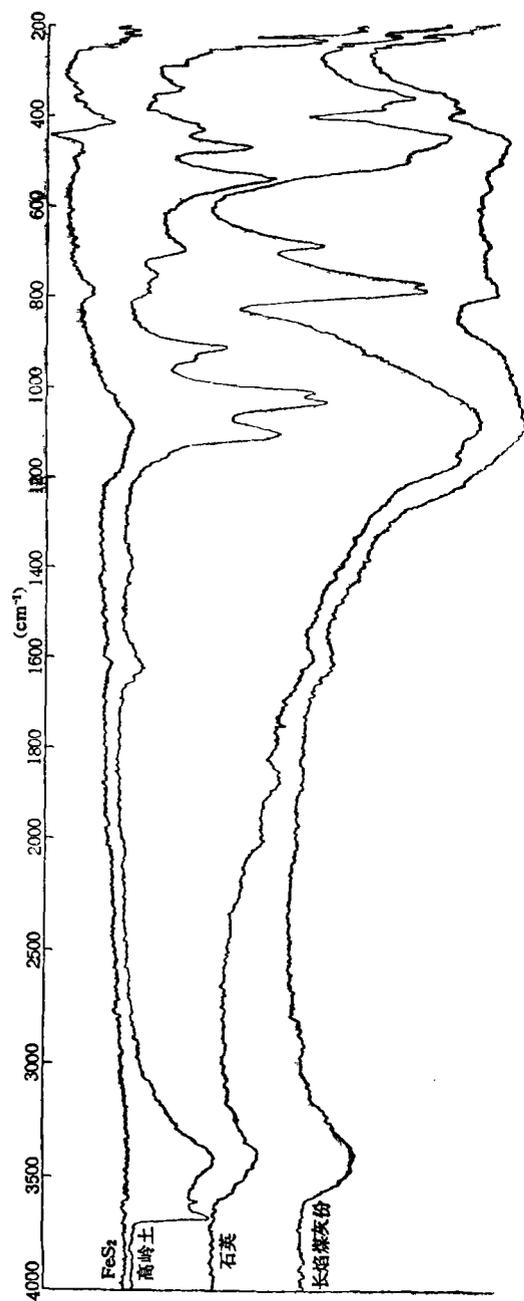


图3 无机矿物的红外谱图

(PE-577 4000-200 $\text{cm}^{-1}$ )

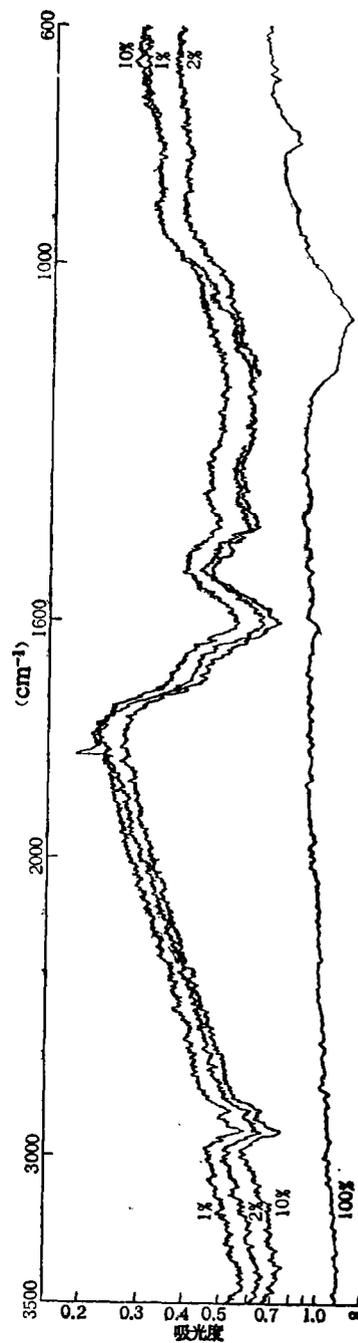


图4 长焰煤中渗入不同比例黄铁矿的谱线图

(PE-577 3500-600 $\text{cm}^{-1}$ )

黄铁矿的影响，主要是透过率的降低。图3中黄铁矿的谱线，高频率波段透过率约10%左右，低频率波段，透过率稍高一些，约20%，扫描起始透过率仅5%左右。黄铁矿在中红外区的特征吸收主要是 $1100\text{cm}^{-1}$ （或 $1000-1200\text{cm}^{-1}$ ），且吸收较强，其次是 $800\text{cm}^{-1}$ 、 $1600\text{cm}^{-1}$ 的吸收。黄铁矿对 $2800-3000\text{cm}^{-1}$ 无特殊干扰。图4是长烟煤中渗入不同比例黄铁矿的红外谱图，非常明显，随着黄铁矿比例增大，透过率降低；但是，在低波数区（ $<1000\text{cm}^{-1}$ ），却出现反常。

高岭土的强吸收主要在低频区， $1200-900\text{cm}^{-1}$ 、 $700-400\text{cm}^{-1}$ 各有一组强吸收峰；高频区， $3300-3700\text{cm}^{-1}$ 有较强吸收， $1600$ 、 $750\text{cm}^{-1}$ 稍有吸收， $2800-3000$ 、 $1700\text{cm}^{-1}$ 无干扰。

石英最强的吸收是 $1100\text{cm}^{-1}$ （ $850-1500\text{cm}^{-1}$ 大幅度跨越），其次是 $810$ 、

$750\text{cm}^{-1}$ 、 $1600\text{cm}^{-1}$ 略有干扰， $2800-3000\text{cm}^{-1}$ 无干扰。

#### 4. 制片方法的影响

供光谱分析用的压片，其制作工艺比较简单，然而，制片质量的好坏对光谱特征关系甚大，尤其影响到定量的计算。因此，研究制片质量对吸光度的影响显得非常必要。

目前干酪根的固体压片，许多资料提出，试样与溴化钾的比例为1%。但是，在压片过程中，存在着试样与溴化钾混合均匀程度的问题。

图5是混合均匀程度试验的红外谱图（部分区域）。图中，未充分混匀的样品如 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 等吸收很弱，有些吸收峰根本看不出来。扫描后将压片重新打碎研磨压片再测试。两者对比，非常清楚地看到，重新充分研磨混匀后的样品（如 $B_1$ 、 $B_2$ 、 $B_3$ ），吸光度明显增强。

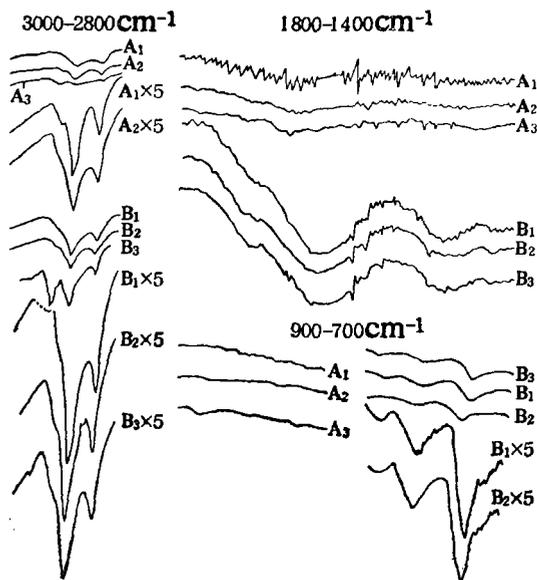


图5 研磨混匀程度试验的红外谱图（PE—580）

$A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ ——为1、2、3号样未充分研磨均匀；  
 $B_1$ 、 $B_2$ 、 $B_3$ ——为1、2、3号样充分研磨均匀；  
 $\times 5$ ——为纵坐标扩展5倍。

## 二、模拟试验与指标选择

### 1. 模拟试验

取样品若干份，经氯仿抽提后，分别装入厚壁试管，抽去空气成近真空，封闭管口，在高温炉中分别加热至100、200、250、300、350°C，并恒温8小时，取出冷却，割开管口，取出样品，分别用氯仿抽提，除净氯仿后备光谱分析用。

为了获得350°C以上的模拟试验资料，将上述经350°C热解8小时后的样品，取出抽提除去热解生成的烃类及其他产品，再分别装入管内，于400、450、500°C下再热解8小时。

将上述样品，按1%比例，与溴化钾

充分研磨，压制成片，进行光谱分析。

光谱分析在两类光谱仪上分别进行。一是简易型的PE-577，另一是精密型的PE-580。后者具比率记录，其透过率的准确度、信噪比、重现性等方面都较前者优越。PE-580型仪器，即使对纵坐标不作扩展的情况下，仍可清楚地看到-CH<sub>2</sub>-这种基团碳—氢伸缩振动的红外响应。若对纵坐标扩展，则可看到极为清晰的有规则的而且吸光度也是相当大的吸收带。（图6）

图6分为四个部分：

A为PE-580光谱仪2800-3000cm<sup>-1</sup>的谱带，包括未加热的原样及150-450°C不同温度下共八条谱线；

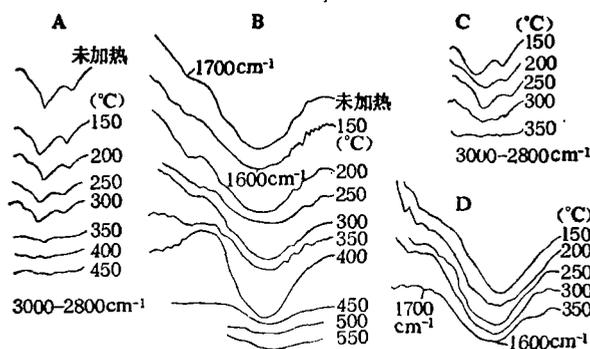


图6 各模拟温度热解后的红外谱图

B为PE-580光谱仪1700、1600cm<sup>-1</sup>的谱带，包括原样及150-550°C不同温度下共十条谱线；

C为PE-577光谱仪2800-3000cm<sup>-1</sup>的谱带，从150-350°C不同温度下五条谱线；

D为PE-577光谱仪1700-1600cm<sup>-1</sup>的谱带，从150-350°C共五条谱线。

参照表1、图6，可归纳如下几点：

(1) 随着温度的增高，总的趋势是

光谱信息愈来愈弱。这是由于基团被解离出来的结果；

(2) 在研究过程中我们发现，对单位重量的样品来说，随着温度的增高，碳化程度增高，基础吸收增强。即含碳较低的干酪根在整个红外光谱区域（我们仅研究中红外，其实对远红外、近红外都会如此）透过红外光的能力必然强于含碳较高的干酪根。这种规律性可直接应用于判断干酪根的演化程度；

表 1

热解模拟实验光谱分析有关数据表

仪器 型号	样品重量 (克)	热解温度 (°C)	1600cm <sup>-1</sup>			1700cm <sup>-1</sup>			2920cm <sup>-1</sup>			2000cm <sup>-1</sup>		Sc = o Sc = c	芳环 位移律		
			ε <sub>o</sub>	ε <sub>x</sub>	ε	ε <sub>o</sub>	ε <sub>x</sub>	ε	ε <sub>o</sub>	ε <sub>x</sub>	ε	ε	ε				
PH-580	原样		0.284	0.380	0.096	0.252	0.298	0.046	0.380	0.435	0.055	0.380	0.435	0.055	0.196	0.479	
	150		0.270	0.357	0.087	0.249	0.297	0.048	0.359	0.400	0.041	0.359	0.400	0.041	0.148	0.552	1610
	200		0.298	0.387	0.089	0.271	0.316	0.045	0.394	0.432	0.038	0.394	0.432	0.038	0.125	0.506	1603
	250		0.271	0.323	0.052	0.260	0.281	0.021	0.345	0.373	0.028	0.345	0.373	0.028	0.099	0.404	1600
	300		0.347	0.432	0.085	0.321	0.348	0.027	0.446	0.480	0.034	0.446	0.480	0.034	0.094	0.318	1595
	350		0.535	0.635	0.100	0.520	0.539	0.019	0.770	0.788	0.018	0.770	0.788	0.018	0.030	0.190	1590
	400		0.332	0.444	0.112	0.332	0.339	0.007	0.752	0.764	0.012	0.752	0.764	0.012	0.024	0.063	1585
	450		0.542	0.575	0.033	≈ 0		≈ 0	0.688	0.693	0.005	0.688	0.693	0.005	0.008		1575
	500		0.499	0.511	0.012	≈ 0		≈ 0	0.569	0.570	0.001	0.569	0.570	0.001	0.002		1570
	PH-577	0.1623	150	0.374	0.652	0.278	0.290	0.428	0.148	0.547	0.647	0.100	0.547	0.647	0.100	0.301	0.532
0.2304		200	0.414	0.691	0.277	0.340	0.467	0.127	0.578	0.667	0.089	0.578	0.667	0.089	0.231	0.458	
0.1858		250	0.372	0.575	0.203	0.320	0.400	0.080	0.520	0.604	0.084	0.520	0.604	0.084	0.235	0.394	
0.1519		300	0.475	0.693	0.218	0.400	0.461	0.061	0.630	0.710	0.080	0.630	0.710	0.080	0.173	0.280	
0.1346		350	0.535	0.682	0.147	0.503	0.527	0.024	0.792	0.820	0.028	0.792	0.820	0.028	0.045	0.163	

(3) 随着温度增高,  $1600\text{cm}^{-1}$  芳环伸缩振动的频率发生位移。低温时  $>1600\text{cm}^{-1}$ , 温度于  $300^\circ\text{C}$  时, 吸收极大值开始向低波数位移,  $500^\circ\text{C}$  时已移至  $1570\text{cm}^{-1}$ , 而且这种位移与温度之间呈一种规则的线性变化。这种线性规律不但对于干酪根演化程度的研究, 而且对于干酪根的分子结构、光学特性等的研究都具有重要意义。

## 2. 指标的评定和选择

在应用红外光谱资料研究干酪根的演化程度方面, 指标颇多。很多资料表明, 干酪根随深度(温度)、时代的变迁而发生结构和元素组成的变化。这种变化趋势是碳化程度增高, 分子中基团减少, 在红外谱图上反映出各基团对应的吸光度减弱, 讯息愈来愈少, 谱图愈来愈简单。从这个意义上说, 除了碳链或碳环单个体系外, 几乎所有基团的红外光谱吸收峰都可以研究并反映这种干酪根的结构变化, 也就是说都可以作为反映干酪根演化程度的指标。然而, 由于分子中各基团结合键能的差别, 吸光度各参数指标存在着吸光系数、灵敏度、波数位移等的影响及其相互干扰, 以及测量上的随机性和其他干扰因素的影响。因此, 指标不是简单的算术处理, 不能轻易地取其某一数值作为指标。换句话说, 从理论上和实践上对各指标进行评定和选择将非常必要。

### (1) 关于 $\frac{S_{c=o}}{S_{c=c}}$

该指标为(日)氏家良博、秋山雅彦所应用, 即  $c=o$  的吸收强度( $1700\text{cm}^{-1}$ ) 对芳香的  $c=c$  吸收强度( $1600\text{cm}^{-1}$ ) 的

比率, 随钻井深度增加, 比值下降。(图7)

图7中的曲线\*, 总的趋势变化明显, 与我们的模拟试验的资料(图6、表1)基本一致。按理论上的规则和图7情况, 该指标具有相当好的线性关系, 而且在一定范围内是相当灵敏的。

该指标也有一定的局限性, 它不能反映高演化程度的样品, 只适用于演化程度不太高的研究。这是由于  $1700\text{cm}^{-1}$  消失所造成的。理论上完全符合逻辑, 实践上也得到验证。湘中泥盆纪地层的样品, 有

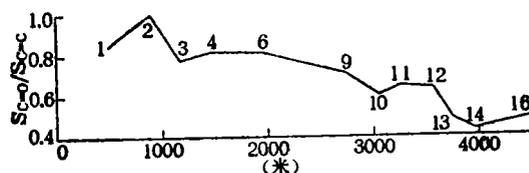


图7  $\frac{S_{c=o}}{S_{c=c}}$  值与深度关系曲线图

(氏家良博)

相当多干酪根演化程度较高,  $1700\text{cm}^{-1}$  吸收峰消失, 无法取得该指标的数据。

### (2) 关于 $\frac{\epsilon_{2900}}{\epsilon_{2000}}$

该指标是参照前人的资料和我们的研究成果而提出的。关于  $2900\text{cm}^{-1}$  吸光度的变化以反映干酪根的演化程度, 目前已广为应用, 在此不作讨论。本节着重研究  $2000\text{cm}^{-1}$  的吸光度, 就目前来说, 还没有人将它与某一吸收峰作为比值而应用。

\* 个别线段不符合规律, 是分离干酪根的方法造成的。

2000cm<sup>-1</sup>处的吸光度并不代表什么基团的特征吸收。但是,从表1的资料可见,它能相当好的指示样品的厚度或样品的数量,以及样品数量与吸光度之间的线性关系。

该比值优于  $\frac{Sc=o}{Sc=c}$  值在于可以适应于高演化程度样品的研究,如表1中500°C热解的样品,仍可测量并计算其值。演化程度较深的古生代碳酸盐岩样品,1700cm<sup>-1</sup>处毫无讯息,  $\frac{Sc=o}{Sc=c}$  比值无从获得,而  $\frac{e_{2900}}{e_{2900}}$  却可获得数据。

(3) 关于930-700cm<sup>-1</sup>区域的面积 P.L.Robin, P.G.Rouxhet, B.Durand(法)对于930-700cm<sup>-1</sup>区域的吸收面积作了研究,并用以指示干酪根的演化程度(图8)。该指标的特点是:在约500°C的模拟区域,其值随温度增高而增加,尤其在450-500°C这个范围,温度

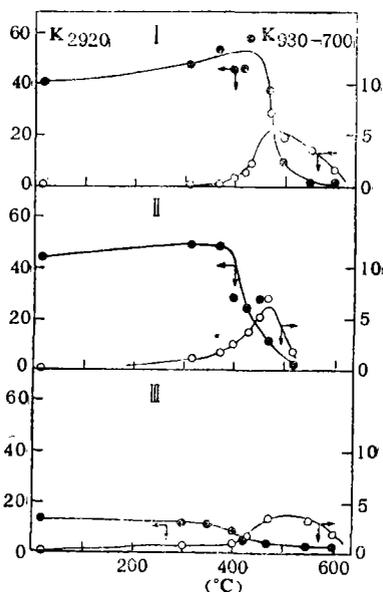


图8 K700-930cm<sup>-1</sup>, K2920cm<sup>-1</sup> 随温度变化图

改变,其值的变化率非常大,当温度达500°C以后,开始下降,并迅速接近于零。

上述规律与我们的模拟实验基本一致。然而,各模拟实验表明,该区域的干扰因素较多,尤其是干酪根的杂质——无机矿物的影响很大。高岭土、石英在这个区域具有非常强烈的吸收;黄铁矿稍好一点,但在400、700-930cm<sup>-1</sup>有较强吸收。因此,应用指标时,必须是硅酸盐处理完全、黄铁矿含量不太高的情况下方可应用。

(4) 关于波数位移律

物质的红外光谱与它们的结构之间有一条极其重要的对应关系,即其结构的差异与谱带位移的光谱特征之间的关系。基于这一点,本文提出一个芳环伸缩振动位移律(简称为芳环位移律),作为研究干酪根演化程度的一个新指标。

对于干酪根的红外光谱,过去人们只侧重于吸光度变化的研究,并未涉及波数位移,尤其没有应用这种位移的规律性研究干酪根的演化程度。我们在模拟试验研究光谱特征时,发现了芳环位移律,即随着温度的升高,芳环伸缩振动吸收峰(1600cm<sup>-1</sup>)有规律地向低波数位移(图6、9,表1)。

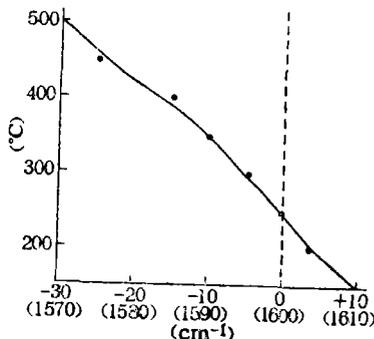


图9 芳环波数位移示意图

图9中将 $1600\text{cm}^{-1}$ 作为零，低于 $1600\text{cm}^{-1}$ 的位移值取负号，高于 $1600\text{cm}^{-1}$ 的位移值取正号，以充分显示其位移特征，便于记忆，便于应用。

从图9、表1数据可见，波数的位移值与温度之间有一种相当好的线性关系。模拟试验证明， $1600\text{cm}^{-1}$ 对于干酪根是一个普遍存在、比较稳定且吸收较强的一个谱带，同时，无机矿物干扰较少，试剂影响也不大，很有利于对干酪根演化程度的研究。

对于芳环位移律的光谱特征与结构的关系，我们初步解释如下：随着温度升高，干酪根分子中芳环稠合程度增加，芳环结构的 $\pi$ 键电子的离域作用增强，从而削弱了振动体系之间的相互作用力，使得振动所需能量相应减小，频率降低，而发生位移。这种位移及其位移律，只有干酪根这种特殊物质才具有这样的特殊性质。

#### (5) 指标综合评价

上面讨论了 $\frac{Sc=0}{Sc=c}$ 、 $\frac{\epsilon_{2900}}{\epsilon_{2000}}$ 、 $930-700\text{cm}^{-1}$ 面积及芳环位移律等四个指标，现综合评价如下：

$\frac{Sc=0}{Sc=c}$ ，适应于干酪根的未成熟或低成

熟阶段的研究应用，相当于模拟热解温度 $450^\circ\text{C}$ 以前或湘中下石炭统演化程度以前的阶段，以后的阶段该指标就不能应用了。另外，黄铁矿的存在，对比值有影响，随黄铁矿含量的增加而比值降低。

$\frac{\epsilon_{2900}}{\epsilon_{2000}}$ ，适用于干酪根演化的任何阶段。

黄铁矿存在，对比值也有影响，随黄铁矿的含量增加而比值增高。

$930-700\text{cm}^{-1}$ 区域面积，只适用于干酪根的高演化阶段的研究。范围较窄，无机矿物的干扰甚为严重，试剂处理对该区域的影响也相当大。因此，这是一个研究干酪根演化程度较差的指标。

芳环位移律，适用于干酪根的任何演化阶段（对未成熟阶段无反映）。不受黄铁矿等无机矿物和各种试剂处理的影响，与演化程度的变化呈较好的线性关系。可以认为，这是研究干酪根演化阶段最好的指标，尤其适用于古生代碳酸盐岩的研究。光谱分析时要求仪器噪音要小，特别要注意波数的准确度的校正。

（收稿日期 1981年1月7日）

## 参 考 文 献

[1] 上海化工学院编，煤化学和煤焦油化学，上海人民出版社，1976。

[2] 氏家良博，秋山雅彦，石油技术协会志，昭和53年3月第43卷第2号。

[3] J.N.默雷尔，S.F.A.凯特尔，J.M.特德著，原子价理论，科学出版社。

[4] P.L.Robin et P.G. Rouxhet, Characterisation des kerogenes et de leur evolution par spectroscopie infra-rouge: fonctions hydrocarbonees.

# APPLICATION OF INFRARED SPECTROPHOTOMETRY IN STUDYING THE EVOLUTION OF KEROGEN

Zhou Xuanmi, Chen Meiqian, He Zhigao

(Central Laboratory of Petroleum Geology, Ministry of Geology)

## Abstract

The main points in this paper are,

1. The influences of various ratios of pyrite, quartz, kaolin, and reagent treatments of  $\text{NaBH}_4$ , HF, HCl on the IR spectra of kerogen are studied.

2. The IR spectrum data of pyrolysis simulation of kerogen are studied.

3. A synthetical appraisal of the changes of  $1700\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ , and  $2900\text{cm}^{-1}/2000\text{cm}^{-1}$  in IR spectra together with their significance and applicable range are made.

4. A new Index—The shifting rule of bands of aromatic ring is proposed. Along with the increase of the evolution of kerogen, the bands of aromatic ring skeleton vibration of  $1600\text{cm}^{-1}$  shifts regularly toward low wavenumber. This Index is suitable for comparing highly mature kerogen. Therefore it has great significance in study of Paleozoic carbonate rocks which are widely spread in China. Meanwhile the method of wavenumber shift is meaningful in developing the application of infrared spectrophotometry in petroleum geochemistry.