

沥青质芳香族核磁共振波谱与 有机质的演化和原油成熟度

王金旺

邵宏舜*

(淄博市新材料研究所)

(中国科学院兰州地质研究所)

在对花海盆地研究中,我们应用核磁共振波谱检测了花深一井生油岩抽提物中的沥青质、芳香烃馏份氢原子的变化特征,依据实验给出的芳香度(f^H)与芳环碳重量(C)的关系,结合碳、氢元素分析值计算所得的沥青质、芳香族化合物部分平均分子结构参数,求得经验公式(线性函数式) $y = ax + b$,同时对斜率 a 和自变量 x 进行了讨论;另外用芳烃质子百分数(PAP)对花海盆地花深1井沉积物的演化规律和柴达木、准噶尔等盆地原油的成熟度进行了初步讨论。

一、实 验

1. 沥青质、芳烃馏份提取分离

(1) 岩样中沥青质、芳烃提取分离

取过100目筛孔岩样,按图1程序进行抽提,将苯-甲醇提取物——沥青“A”用正己烷沉淀沥青质,滤液浓缩经硅胶、氧化铝柱层分离,依次得正己烷、苯和苯-乙醇馏份,芳烃在苯馏份中。

(2) 油样中芳香烃提取分离

称0.1克脱水脱泥沙油样。按图1步骤分离获得芳香烃。

2. 核磁共振波谱测定

(1) 仪器:用日本岛津(Shimad)公司产的FX-60Q脉冲付里叶变换核磁共振波谱仪;美国万瑞(Variam)公司产的FT-80A脉冲付里叶变换波谱仪,两种波谱仪均带有可测 H^1 和 C^{13} 的双频探头。

(2) 测量:取制备好的沥青质或芳烃约10—30毫克装入直径为5mm样品管中,约用0.2—0.5毫升四氯化碳溶剂或氘代氯仿溶剂溶解,以TMS(四甲基硅烷)作内标进行测定。

* 中国科学院兰州地质研究所盛小萍、曹瑞同志参加了该项研究工作。

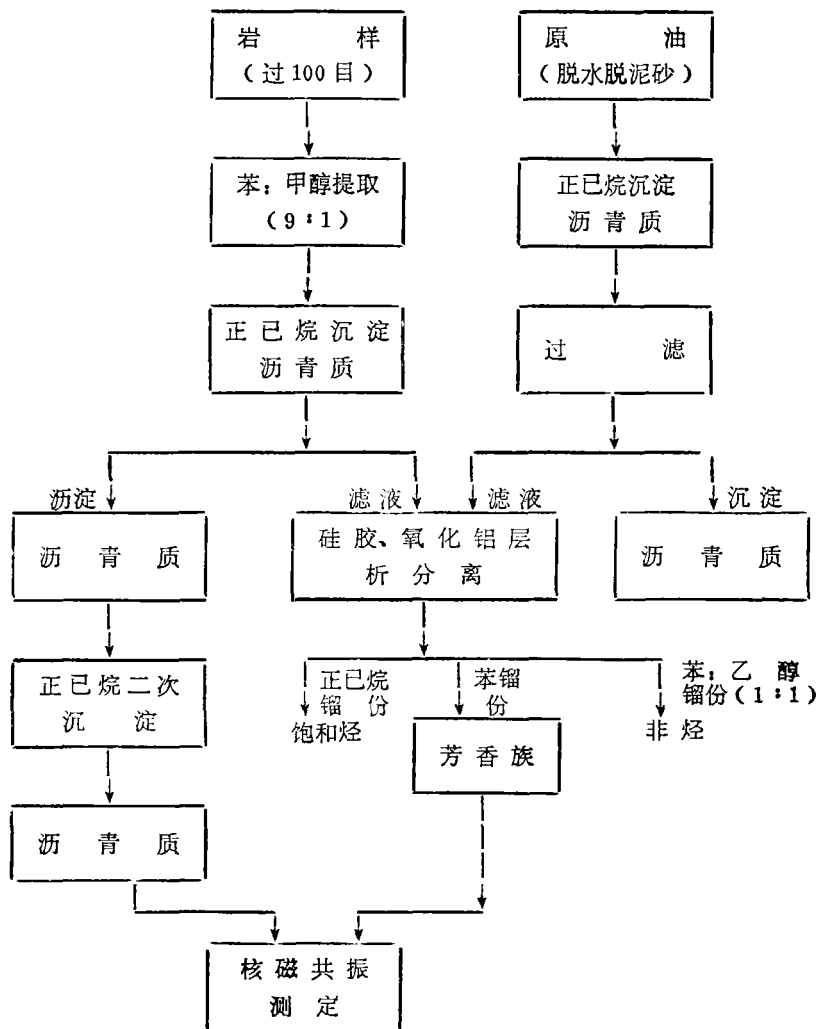


图1 样品提取分离流程图

二、结果讨论

图2—图6分别展示出花深1井岩心样沥青质和芳香烃馏份、柴达木、准噶尔、松辽盆地原油芳香烃馏份以及煤样芳香烃馏份的 H^1-NMR 波谱图。明显看出，来自不同盆地岩心样和原油的沥青质、芳香 H^1-NMR 波谱图均是由比较宽的芳烃吸收区($\delta = 6.20-8.00ppm$)和脂肪族吸收区($\delta = 0.50-2.80ppm$)构成。其各组分在波谱中的吸收峰归属(岳淑范, 1979, 1980)见表1。表2列出花深1井沥青质、芳香族的氢积分NMR值和歧化指数。表3给出了花深1井沥青质、芳香族馏份的氢分布值。

1. 沥青质、芳香烃平均分子结构参数计算

从 H^1-NMR 波谱所得的化学位移和吸收峰面积，结合碳、氢元素分析数据计算获得平均分子结构参数列于表4。计算公式如下：

$$(H_A^D + H_A^m) + H_A + (H_\beta + H_r) = 1 \quad \text{面积归一}$$

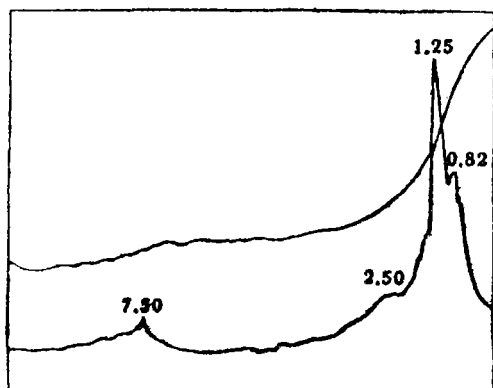


图2 花深1井岩心样沥青质H¹
—NMR波谱图
(氘代氯仿溶剂, FT-80A仪器)

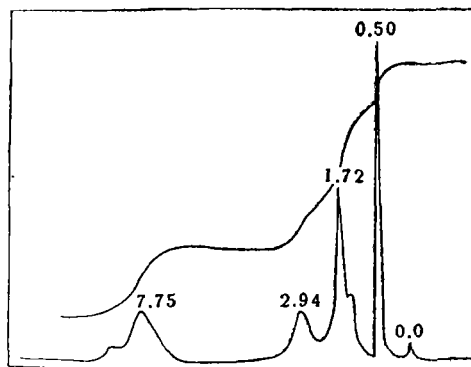


图3 花深1井岩心样芳烃H¹
—NMR波谱图
(四氯化碳溶剂, FX-60Q仪器)

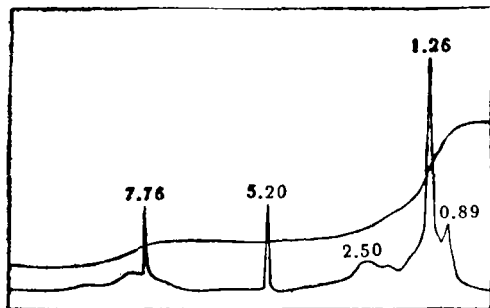


图4 柴达木盆地原油芳烃H¹
—NMR波谱图
(氘代氯仿溶剂 FT-80A仪器)

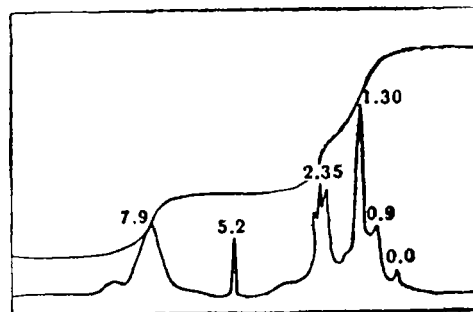


图5 准噶尔盆地原油芳烃H¹
—NMR波谱图
(四氯化碳溶剂, FX-60Q仪器)

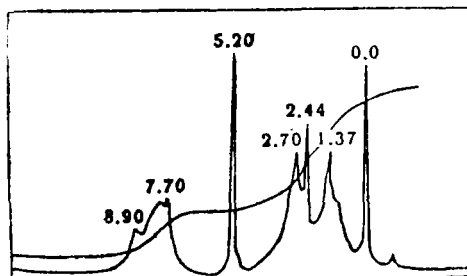


图6 气煤抽提物芳烃H¹—NMR波谱图
(四氯化碳溶剂, FX-60Q仪器)

沥青质、芳香烃及组分的H¹-NMR波谱归属表

表 1

化 学 位 移 ($\delta = \text{ppm}$)	积分值	质 子 类 型
>7.05	H _A ^D	双环或多环芳氢
7.05—6.20	H _A ^m	单 环 芳 氢
4.00—1.95	H _a	在芳香环 α 位上的饱和基团中的氢
1.95—1.00	H _{β}	饱和次甲基、甲川以及环烷环上的氢；芳香环 β 位或更远处次甲基上的氢；环的 β 位甲基氢。
1.00—0.50	H _r	饱和烃甲基或环烷 r 位以上甲基氢

$$H_1 = (H_A^D + H_A^m) H$$

芳烃氢的重量%

$$H_2 = H_a H$$

a 烷氢的重量%

$$H_3 = (H_\beta + H_r) H$$

其它烷基氢类型的重量%

花深 1 井沥青质、芳香烃组分氢积分值和碳氢元素值及Bi值

表 2

编 号	井 深 (米)	H _A ^D + H _A ^m		H _a		H _{β}		H _r		沥青质碳氢含量		芳烃馏份碳氢含量		Bi	
		沥青质	芳烃	沥青质	芳烃	沥青质	芳烃	沥青质	芳烃	C%	H%	C%	H%	沥青质	芳烃
1	1357.41— 1359.31	6.0		13,4		23.9		12.2		77.65	5.69			0.327	
2	1455.50— 1458.57	8.5		13,6		30.8		19.6		74.75	6.97				
3	1568.95— 1573.83	14.0	12.0	18.5	24.7	34.2	97.3	17.3	10.0	76.09	7.02	89.23	10.84	0.328	0.082
4	1640.32— 1645.95	22.8	12.0	27.0	17.0	46.0	110.0	22.5	40.0	76.74	6.66	87.19	6.87	0.308	0.315
5	1763.85— 1768.14	32.5	12.0	30.1	9.0	31.5	70.0	9.0	27.0	77.32	6.07	78.06	7.83	0.146	0.342
6	1819.60— 1885.55	10.5	17.5	10.5	23.0	15.0	76.0	6.5	11.0	77.76	5.87	87.34	8.01	0.255	0.115
7	1883.03— 1885.55	29.0	39.0	24.0	24.3	18.0	55.0	10.5	9.0	57.77	6.51			0.244	0.094
8	2015.71— 2019.50	30.0	28.5	25.5	27.0	24.5	62.8	16.5	9.2	74.54	7.44	86.43	7.63	0.330	0.102
9	2145.66— 2150.87	39.0		23.5		30.0		10.5		79.50	5.88			0.196	
10	2427.02— 2430.69	29.3	45.0	21.5	31.0	21.5	65.0	8.7	25.0	76.77	5.48	89.87	8.31	0.189	0.260
11	2742.04— 2743.99	25.6	29.5	16.4	20.0	27.5	43.0	8.5	9.0	81.38	5.58	89.66	8.22	0.221	0.143
12	2853.60— 2855.30		40.0		27.2		28.8		50.7			94.18	5.89		0.005

$$N = \frac{H_a + H_\beta + H_r}{H_a}$$

每个取代烷基的平均碳数

$$f = \frac{12n}{(3-Z)n + Z}$$

烷基上的平均碳、氢重量比 (Z = 1.15)

$$C_s = f (H_2 + H_3)$$

烷基碳的重量%

$$C_a = C - C_s$$

芳环碳的重量%

花深1井沥青质、芳香烃及组分氢分布值表

表 3

编号	井深 (米)	$H_A^D + H_A^m$		H_a		$H_B + H_r$	
		沥青质	芳香烃	沥青质	芳香烃	沥青质	芳香烃
1	1357.41—1359.31	0.1081		0.2414		0.6505	
2	1455.50—1458.57	0.1172		0.1876		0.6952	
3	1568.95—1573.83	0.1667	0.083	0.2202	0.1715	0.6131	0.7451
4	1640.32—1645.95	0.1927	0.067	0.2282	0.0949	0.5790	0.8380
5	1763.85—1768.14	0.3152	0.101	0.2919	0.0763	0.3928	0.8220
6	1819.60—1885.55	0.2471	0.1373	0.2470	0.1804	0.5059	0.6824
7	1883.03—1885.55	0.3515	0.2752	0.2969	0.2801	0.3515	0.4448
8	2015.71—2150.50	0.3109	0.2235	0.2642	0.2118	0.4249	0.5647
9	2145.66—2150.87	0.3191		0.2500		0.4309	
10	2427.02—2430.69	0.3488	0.2711	0.2917	0.1867	0.3595	0.5422
11	2742.04—2743.99	0.3556	0.2906	0.2278	0.1970	0.4167	0.5123
12	2853.60—2855.30		0.2727		0.1854		0.5419

$$f_a^H = \frac{C_a}{C} \quad \text{芳香度}$$

$$H_{a_u} = \frac{H_a/2 + (H_A^D + H_A^m)}{C/H - H_a/2 - (H_B + H_r)/2} \quad \text{缩合指数}$$

$$A_s \% = \frac{H_a/2 + C/H}{H_a/2 + (H_A^D + H_A^m) + C/H} \quad \text{在非桥芳碳上烷基基团取代的百分数}$$

$$B_i = \frac{CH_3}{CH_2} = \frac{H_r}{H_a + H_B} \quad \text{歧花指数}$$

2. 芳香度函数式

表4列出花深1井岩样可溶部分沥青质、芳烃馏份平均分子结构参数随埋藏深度(温度)的变化。并作如下讨论:

依据芳香度的含意($f_a^H = \frac{C_a}{C}$), 由表4给出 f_a^H 和 C_a 随埋藏深度变化趋势, 可求出经验公式:

$$y = f(x) \quad \text{即 } y = ax + b$$

的函数式。表5示出沥青质和芳烃平均分子结构参数 f_a^H 和 C_a 关系, 分别导出下述函数式:

表 4 花 深 1 井 沥 青 质 芳 烃 馏 份 平 均 分 子 结 构 参 数

编 号	PAP		f_a^H		$\frac{H_{au}}{Ca}$		Cs%		Ca%		f		As%		N	
	沥青质	芳 烃	沥青质	芳 烃	沥青质	芳 烃	沥青质	芳 烃	沥青质	芳 烃	沥青质	芳 烃	沥青质	芳 烃	沥青质	芳 烃
1	10.81		63.71		1.62		38.18		49.47		5.55		99.22		3.69	
2	11.72		52.84		2.26		35.25		39.50		5.73		98.72		4.71	
3	16.67	8.33	46.01	35.30	2.45	2.18	41.08	57.73	35.01	31.50	5.71	5.81	98.50	99.01	3.78	5.34
4	19.27	6.70	61.35	55.16	2.57	1.32	29.66	57.58	47.08	48.09	5.52	6.10	98.37	99.47	3.54	9.84
5	31.52	10.17	72.44	43.98	3.52	1.47	21.31	43.33	56.01	34.73	5.13	6.16	97.61	98.99	2.35	11.77
6	24.71	13.73	71.20	54.61	2.72	2.20	32.39	39.64	55.37	47.70	5.38	5.74	98.19	98.77	3.05	4.78
7	35.51	27.52	71.87		4.18		21.31		54.49		5.05	5.23	98.10		2.18	2.59
8	31.09	22.35	63.98	61.65	4.27	3.01	26.85	33.15	47.69	63.28	5.23	5.55	97.03	98.08	2.61	3.67
9	31.91		73.40		3.20		21.14		58.36		5.28		97.73		2.72	
10	34.88	27.11	76.41	62.29	3.45	3.49	18.11	33.89	58.66	55.98	5.07	5.60	97.60	97.57	2.23	3.96
11	35.56	29.06	76.56	64.03	3.15	3.75	19.07	32.25	62.31	57.47	5.30	5.53	97.64	97.43	2.78	3.60
12		27.27		74.54		2.33		23.98		70.20		5.60		98.33		3.92

沥青质芳烃平均分子的 f_a^H 与 C_a 关系表

表 5

沥 青 质						芳 香 烃					
C_a	f_a^H	$C_{ai} = C_a - \bar{a}$	$f_{ai}^H = f_a^H - \bar{\beta}$	C_{ai}^2	$C_{ai} f_{ai}^H$	C_a	f_a^H	$C_{ai} = C_a - \bar{a}$	$f_{ai}^H = f_a^H - \bar{\beta}$	C_{ai}^2	$C_{ai} \cdot f_{ai}^H$
49.47	63.71	-1.81	-2.63	3.28	4.76	31.50	35.30	-18.37	-21.15	337.46	388.53
39.50	52.84	-11.78	-13.50	138.77	159.03	48.09	55.16	-1.78	-1.29	3.17	2.30
35.01	46.01	-16.27	-20.33	264.71	330.77	34.73	43.98	-15.14	-12.47	229.22	18.30
47.08	61.35	-4.20	-4.94	17.64	20.96	47.70	54.61	-2.17	-1.84	4.71	3.99
56.01	72.44	4.73	6.10	22.37	28.85	53.28	61.55	3.41	5.20	11.63	17.73
55.37	71.20	4.09	4.86	16.73	19.88	55.98	62.29	6.11	5.84	37.33	35.68
54.47	71.87	3.19	5.53	10.18	17.64	57.47	64.03	7.60	7.58	57.76	57.61
47.89	63.98	-3.39	-2.36	11.49	8.00	70.20	74.54	20.33	18.09	413.31	367.77
58.36	73.40	7.08	7.06	50.13	49.98	$\Sigma 398.95$	451.56	-0.01	-0.04	1094.58	1062.40
58.66	76.41	7.38	10.07	54.46	74.32						
62.31	76.56	11.03	10.22	121.66	112.73						
$\Sigma 564.13$	729.77	0.05	0.03	711.42	826.92						

$$\bar{a} = \frac{1}{11} (49.47 + 39.50 + 35.01 + 47.08 + 56.01 + 55.37 + 54.47 + 47.89 + 58.36 + 58.66 + 62.31) = \frac{564.13}{11} = 51.28$$

$$\bar{\beta} = \frac{1}{11} (63.71 + 52.84 + 46.01 + 61.35 + 72.44 + 71.20 + 71.87 + 63.98 + 73.40 + 76.41 + 76.56) = \frac{729.77}{11} = 66.34$$

$$a = \frac{\Sigma [(a_i - \bar{a})(\beta_i - \bar{\beta})]}{\Sigma (a_i - \bar{a})^2} = \frac{826.92}{711.42} = 1.16$$

$$b = \frac{\Sigma \beta_i}{n} - a \frac{\Sigma a_i}{n} = \frac{729.77}{11} - 1.16 \times \frac{564.13}{11} = 6.73$$

得经验公式： $f_a^H = 1.16C_a + 6.73\%$

$$\bar{a} = \frac{1}{8} (31.50 + 48.09 + 34.73 + 47.70 + 53.28 + 55.98 + 57.47 + 70.20) = \frac{398.95}{8} = 49.87$$

$$\begin{aligned} \bar{\beta} &= \frac{1}{8} (35.30 + 55.16 + 43.98 + 54.61 + 61.65 + 62.29 + 64.03 + 74.54) \\ &= \frac{451.56}{8} = 56.45 \end{aligned}$$

$$a = \frac{\sum [(a_i - \bar{a})(\beta_i - \bar{\beta})]}{\sum (a_i - \bar{a})^2} = \frac{1062.40}{1094.53} = 0.97$$

$$b = \frac{\sum \beta_j}{n} - a \frac{\sum a_i}{n} = \frac{451.56}{8} - 0.97 \times \frac{398.95}{8} = 8.05$$

得经验公式： $f_a^H = 0.97C_a + 8.05\%$

依据上述两函数绘制图7，明显得出两函数斜率“a”值不同，这可能是因两类不同类型的化合物所引起的。但是，对同类型母质的生油岩来说，因成油环境不同也可能不同。“a”值越大标志着有机质转化为石油烃类的速度就越快，生成石油烃也就越多（即芳香度越高有机质成熟度就越高）。因此，我们认为函数斜率“a”值反映了有机质的

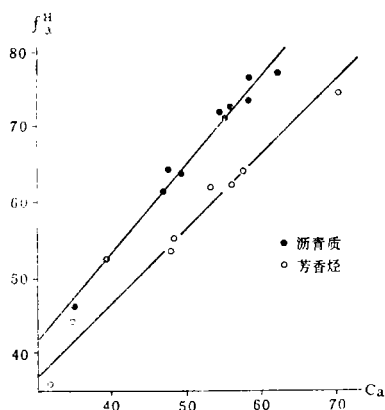


图7 花深1井岩样沥青质、芳香烃的芳香度与芳环碳关系图

热成熟度，它很可能受沉积物所经历温度、压力、时间及矿物催化等诸因素所影响。为此，可设想通过测量油源岩芳香度函数式斜率“a”值，可对有机质演化程度（即成熟度）进行讨论。故称斜率“a”为有机质转化因子。这仅是初步的设想，有待于实践和实验室证实，进一步找出转换因子 $a = a_i(u \cdot v)$ 的函数关系，直接地准确地定量测定有机质的演化、定油成熟度有待于进一步工作。自变量“ C_a ”能决定于生油母质本身的特征，即有机质的结构及活动性。不同类型的有机质（即不同类型生油母质），可能具有不同的“ C_a ”值。相同油源的原油应具有其相同的或近似的“ C_a ”值。因此，利用芳香度函数式的“ C_a ”值方可区别不同类型生油母质。

3. 芳烃质子百分数

亚历山大 (R. Alexander, 1980) 分析了大量母源岩、原油和凝析油芳香族化合物的芳烃质子百分数 (PAP) 后指出：PAP值与沉积温度成线性关系，并在实验室得到证实。同时还认为这种线性关系是由有机质的热成熟度引起的。所以，测定不同埋藏深度（温度）沉积物PAP值，方可知有机质热成熟度。表6列出花深1井岩心样可溶部分沥青质和芳香烃，柴达木、准噶尔、松辽盆地原油芳香烃的PAP值和部分标准煤样可溶部分芳香烃的PAP值与镜煤反射率。表6和图8明显表明，沥青质、芳香烃的PAP值随埋藏深度（温度）增加而增加，其值分别为10.81—35.56和8.30—29.60之间。和亚历山大提出的母源岩芳香族PAP值一般在4—30之间相符，表明花深1井下新民堡群油源岩由浅到深经历

了演化的全过程。该层段油源岩镜煤反射率为0.37—1.12范围，若以0.60为生油门界值，1357—1885米层段被认为是非生油层段，这同其它地化指标不相符合。若用PAP值来区分母源岩成熟度，该层段可视为油源岩，仅仅是生成石油的量和石油烃的组成（即成熟度）之差。因此，利用PAP值确定母源岩和测量生油门界值以及有机质成熟度指标比镜煤质反射率较为灵敏有效，因为PAP值反映了有机质演化成石油烃时的矿物催化作用，特别是后期液相的催化作用（亚历山大，1980）。

岩心样、原油和标准煤芳烃质子百分数表

表 6

花深1井岩心样抽提物				标准煤样			原油芳烃			
井深 (米)	沥青质	芳香烃	镜煤质反射率1) Rm%	煤样 编号	芳烃 PAP	镜煤反射率2) Rm%	柴达木		准噶尔	
	PAP	PAP					井号	PAP	井号	PAP
1357.41— 1359.31	10.81		1366米 0.37	褐煤 零阶段 (褐煤)		0.43	七尔泉 17井	8.51	独—2 311	31.13
1455.50— 1458.57	11.72		1463米 0.39				浅67井	15.53	独—3 58井	29.96
1568.95— 1573.81	16.67	8.30	1465米 0.45				狮子沟深 6井	7.83	黑—1 地面原油	21.15
1640.32— 1645.96	19.27	6.70	1695米 0.46	烟煤 —阶段	35.14	0.56	花179井	20.57	克—4 3245井	18.06
1763.85— 1768.14	31.52	10.17	1696米 0.50				中20井	6.97	克—7 50井	27.59
1819.60— 1885.55	24.71	13.73	1820米 0.53	长焰煤 二阶段 (气煤)	42.22	0.71	跃42井	9.64	克—8 5153井	27.50
1883.03— 1885.55	35.15	27.52	1885米 0.56				跃地1井	9.15	克—5 红105井	21.88
2015.71— 2019.50	31.09	22.35	2018米 0.67				跃参1井	8.33	克—6 红29井	31.21
2145.60— 2150.87	31.91		2146米 0.81	烟煤 三阶段 (肥煤)	54.37	1.04	咸中11井	10.62	克—13 184井	22.86
2427.02— 2430.69	34.88	27.11	2431米 0.91				大风山参 1井	15.79	克—14 180井	26.67
2742.04— 2743.99	35.56	29.06					冷湖3号 7411井	18.98	克—21 8035井	25.37
2853.66— 2855.30		27.27	2853米 1.12	烟煤四 阶段 (焦煤)	56.80	1.37	跃进1号 深7井	10.80	克—18 白鸟12井	26.21
			2997米 1.46				冷湖3号 582井	17.57	克—20 5035井	30.19
							冷湖5号 4409井	20.00	克—10 克2井	19.74
							尖山顶 深1井	27.02	松辽 原油 井号	PAP
2)中国科学院兰州地质研究所陈应泰同志资料				烟煤五 阶段 (瘦煤)	60.78	1.68	冷湖5号 247井	33.33	红119井	18.93
1)邵宏舜同志资料				烟煤六 阶段 (贫煤)	64.08	2.10	咸参1井	31.25	新174井	8.26
				无烟煤 七阶段 无烟煤	/	3.56	冷湖3号 7411井	23.37	农26井	20.70
				变质无 烟煤	/	7.37	冷湖3号 7917井	27.59		
				石 墨	/	9.15	浅152井	13.33		

从表4中看出，沥青质PAP值比相应的芳烃PAP值均高8.00左右，这很可能是沥青质分子缩合程度比芳烃分子大的原因引起的。为此，我们认为测量母源岩沥青质馏份PAP值，同样是衡量有机质热成熟度灵敏而有效的指标。图9为花深1井沥青质PAP值与 $\frac{H_{au}}{C_a}$ （缩合指数）值关系图，明显看出，PAP值随缩合指数增加而迅速增加，但当缩合指数增加到3.00以上时，PAP值基本上稳定在31.00—35.00范围内，形成一个区域。结合其他地球化学指标，可以认为该区域是有机质向石油烃类转化的主要阶段，即为石油烃类大量生成阶段。

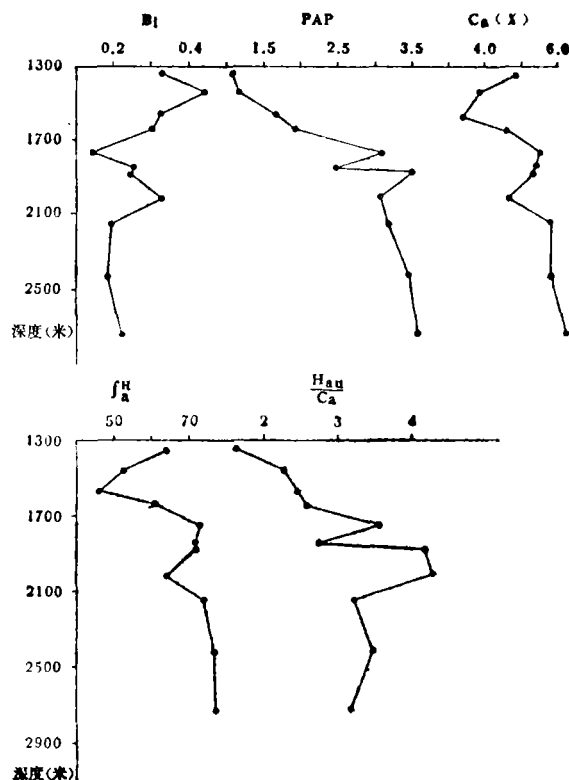


图8 花深1井沥青质分子参数与埋藏深度关系

对于液态石油成熟度的讨论。液态石油主要产于有机质成熟期和高成熟期，故多数液态原油PAP值相似于中等成熟期（PAP值在15—20范围）和高成熟期（PAP值在20—30）沉积抽提物的PAP值。为此，有人认为，不成熟原油芳烃的PAP值在8—12范围，成熟原油一般是20—26之间，凝析油为26—30之间。从表6中看出，准噶尔盆地原油多数属于成熟原油和凝析油；而柴达木盆地原油可分为不成熟、成熟和凝析油三种，冷湖地区的原油为该盆地成熟度较高的原油区，这和吐鲁资料相符合（邵宏舜，1982）。

4. 有机质演化

花深1井1357—2998米井段下白垩统灰黑色、黑色页岩和泥岩样地化资料的变化（图

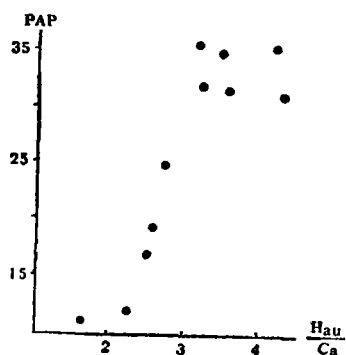


图9 花深1井岩样沥青质PAP
值与 $\frac{H_{an}}{C_a}$ 关系图

11)，反映了有机质演化的界限和烃类成熟过程，大体可划分为两个成油期四个不同成熟阶段。本段通过 H^1 -NMR波谱特征讨论不同成熟阶段沥青质分子结构特点，进一步阐明热动力在有机质演化中的作用。

(1) 1350—1760米浅层低成熟阶段

从图10得知，该层段中有机质(2.45—6.86%)，苯—甲醇沥青“A”含量(0.132—0.438%)均较高，烃含量(32.51—44.24%)，沥青质(9.17—19.69%)都比较低。烃/有机碳(烃的转化率)在2.02—4.77之间，表明沉积层中有机质尚未大量向烃类转化，因而多为

非烃类化合物，是烃和沥青质的贫乏层段，标志着有机物处于低成熟阶段。该层段沥青质分子组成特点是：PAP值由10.81增加到31.52， $\frac{H_{au}}{C_a}$ (缩合指数，芳环碳上未被取代的氢与芳环碳比)从1.62增到3.52，表明

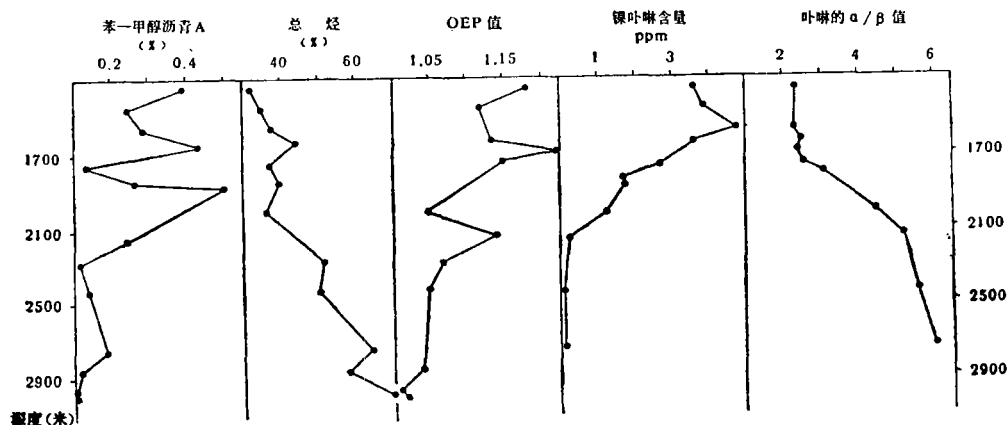


图10 花深1井岩样地化资料

分子中芳环碳上的氢原子(称芳氢)随埋藏深度(温度)增加而逐渐增多。引起上述变化的因素很复杂，但主要原因可能是当温度升高时(约提高10度)，分子的活化能增加，导致取代烷基的碳-碳键(包括与芳环碳相连的甲基碳的碳-碳键)断裂，生成较短的烷基取代基和氢原子，使芳氢增多。芳香度从42.48增加到77.44；芳碳由32.50增加到56.01%；烷基碳相反降低到21.08%，都表示出在沥青质分子中芳碳比重增加，而烷基碳确在降少。可设想分散有机碎屑被埋藏到本层段深度后，经生物化学作用改变了有机体原始结构状态，导致烃类化合物开始生成，其中芳香环结构的形成是沉积层中有机质演变为石油烃的一个重要的标记。这种包含有芳香结构聚合物的起始深度(温度)

可能因各个盆地的地质条件不同而有所差异,但总的来说,随埋藏深度增加温度升高而有大量的烷基化的芳香结构聚合物形成。

晏德福1979年指出:“沥青质分子为一束偏平的五层缩合芳香片。由于 π - π 键作用而堆积在一起,各层间距离为3.55—3.70Å,因而高度为16—20Å,芳香片平均直径为8.5—15.0Å,不规则的地方是取代烷基或环烷系。它们有一种使芳香片分开的趋势”。沥青质 H^1 -NMR波谱特征表明处于低成熟阶段的沥青质分子中芳香片上的取代烷基的碳原子数为4—5个。

(2) 1760—2740米中层成熟阶段和高成熟阶段

该层段中有机碳含量降至0.9%,沥青“A”含量(0.118—0.264)低于低成熟阶段。相反,沥青质含量在20%以上。烃类含量增加到36.49%以上,高于低成熟阶段。烃类转化率高达14.92%,为剖面最高值,石油烃类大量增加,表明有机质已进入了成熟阶段和高成熟阶段。

① 1760—2150米成熟阶段

随埋藏深度(温度)继续增加,低成熟阶段所生成的烷基化的芳香结构聚合物,经受着热裂解作用(即热成熟作用),生成了大量石油烃类化合物。沥青质分子中芳香片上的烷基碳—碳键进一步断裂;芳构化作用继续进行。使沥青质PAP值大幅度增加(24.71—35.15%),芳环碳由低成熟阶段的50%增加到55%以上,烷基碳却降低到21%左右,缩合指数达到最高值(4.27),芳香度升到75%以上(见表4),表明有机质进入成熟阶段。

② 2150—2740米高成熟阶段

本层段沥青“A”、沥青质继续下降,为剖面最低值;烃类转化率最高(14.92),总烃含量高达69.56%。这时地层温度比低成熟阶段约高30—40°C左右,有机质热演化反应速度相应提高3—4倍以上,成为石油烃的主要生成层段。沥青质和芳烃PAP值都达到最高值,芳香度分别为76.56和74.54,芳环碳和烷基碳也都分别达到最高值和最低值(见表4)。因此,沥青质分子中芳香片上取代烷基的平均碳原子数为2。其缩合指数由成熟阶段的4.27降低到3.20左右,引起缩合指数变小的原因不可能是芳香片上的取代烷基增多,而很可能是芳香片开始增大扩张,导致缩合指数变小。为此,沥青质的分子以大而规则为特征。

③ 2740米以下深层凝析油与成气阶段

2740米以下的深层阶段,卟啉环系化合物全部遭到热破坏而消失(王金旺,1982)。正烷烃多轻烃类,OEP值为1.00—1.04(图11)。正烷烃石油烃类向低碳数分子方向裂化,有机质开始后深成转化作用,向凝析油和气态烃方向演化。含芳香片的沥青质经历更高的热分解和缩合作用。温度继续升高凝析油和气态烃进一步裂化为甲烷气。

(收稿日期:1982年12月9日)