

干酪根红外光谱分析及其应用

阮金水 白 玮

(石油工业部江汉石油勘探开发研究院)

作者利用红外吸收光谱对干酪根进行研究。本文主要阐述：(1)从高频至低频的主要吸收频带与化学结构的关系；(2)不同母质类型干酪根的红外吸收特征；(3)热模拟各温阶的红外吸收特征及其与化学基团的关系。

干酪根的研究，是石油地球化学工作者十分重视的一个研究课题，而且日益显示了它在油气勘探中所起的作用。此项研究，目前方法较多，本文主要根据干酪根的化学基团、化学键以及分子中原子的不同排列方式，具有不同的红外光谱特征吸收和相应的指纹特征以及吸收频带强度的差异，对干酪根进行研究。

一、实 验 部 分

1. 制片及测定

采用溴化钾压片法测定。在十万分之一的天平上准确称取1—1.2mg干酪根，按干酪根与KBr1:150比例（视试样的性质而定）加入KBr，在玛瑙研钵中将二者充分混合研磨均匀，混合物用压片机压成透明均匀片子。制成的片子在75IR光谱仪上用厚度相等或相近的溴化钾空白片作参比，以正常的条件扫描，绘制谱图。

2. 计算方法

采用分段（若干个相邻的吸收峰为一组）划分基线，分别选取各组谱带两边的最大透过率处的两点划切线作为基线，以顶点强度法求出各吸收峰的表现光密度值 E_1 。

对于干酪根与溴化钾的比例，片子质量及片子直径等各种分析参数都相同的诸样品，可从谱图上测出的表现光密度值 E_1 直接进行单峰的对比应用。

对于分析中一些参数不同的样品：(1)若采用吸收峰光密度的比值进行对比研究，以直接使用从谱图上测出的表现光密度值 E_1 求比值；(2)若要进行单峰的对比研究，则必须从谱图上直接求出的表现光密度值 E_1 除以片子单位面积中所含的纯干酪根量，换算为校正光密度 E_2 。计算公式如下：

$$E_2 = \frac{E_1 \cdot \pi R^2}{W}$$

式中： W 为纯干酪根量（mg）、 π 为圆周率、 R 为片子半径（cm）。

二、干酪根红外光谱特征

图1为较典型的干酪根红外光谱。从高频到低频的主要吸收频带与化学结构的关系如下：

1. $3600-3200\text{cm}^{-1}$ ：是一条不对称的宽带，最大吸收在 3400cm^{-1} 附近，该吸收来自醇、酚、羧酸中OH基团的伸展振动。若样品潮湿，还包括水中OH的伸展振动。NH基团也属于这个区域。

2. $3050-3030\text{cm}^{-1}$ ：窄带，吸收很弱，芳核上CH的伸展振动。

3. $2960-2860\text{cm}^{-1}$ ：烷烃结构中 CH_3 、 CH_2 基团的伸展振动，常见的两个最大吸收在 2920cm^{-1} 和 2860cm^{-1} 。

4. $1740-1650\text{cm}^{-1}$ ：宽带，最大吸收在 1700cm^{-1} 附近，来自羧酸、酮、醛、酯、醌类等各种化合物中 $\text{C}=\text{O}$ 基团的伸展振动。

5. $1625-1575\text{cm}^{-1}$ ：宽带，最大吸收在 1600cm^{-1} 附近，来自稠环芳烃 $\text{C}=\text{O}$ 芳核的伸展振动。

6. 1460cm^{-1} ：烷烃结构中 CH_3 、 CH_2 的变形振动。

7. 1380cm^{-1} ：烷烃结构中 CH_3 的变形振动。

8. $1300-1000\text{cm}^{-1}$ ：很宽的谱带，包括全部 $\text{C}-\text{O}$ 、 OH 基团的变形振动。

9. $900-730\text{cm}^{-1}$ ：来自芳烃CH基团的面外变形振动，常见的三个最大吸收在 870 、 810 、 750cm^{-1} 附近。

10. 720cm^{-1} ：窄带，来自烷烃结构中长链 $(\text{CH}_2)_n, n \geq 4$ 的骨架振动。

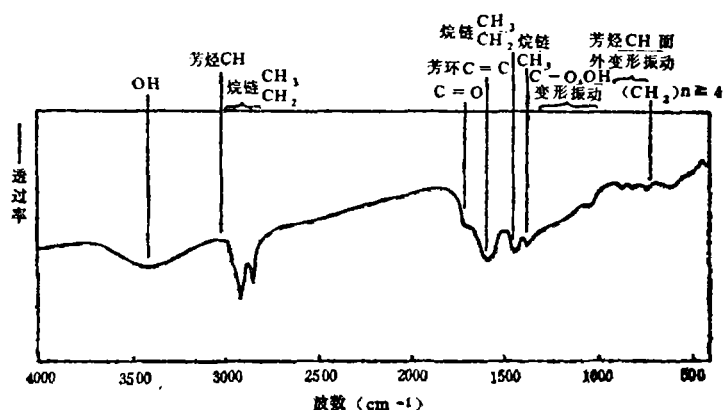


图1 干酪根红外光谱图

三、干酪根红外光谱在生油研究中的应用

1. 鉴别生油母质类型

取江汉盐湖盆地和我国其他一些含油气盆地中不同类型未成熟的生油岩干酪根样品进行实验,测定结果见表1、图2。

从干酪根红外光谱与化学结构的关系中可以看出:

(1) 2920、2860、1460、1380、720 cm^{-1} 这几个吸收峰是反映脂肪族饱和结构为主的CH吸收带,它主要与来源于海、陆相含蛋白质、脂肪较高的动物和低等植物(藻类)等高氢低碳低氧富含烷烃结构的腐泥型干酪根相联系。

(2) 3030、1600、870、810、750 cm^{-1} 这些吸收峰反映芳烃结构的吸收,它与来源于木质素、纤维素较多的高等植物具低氢高碳高氧富含芳烃结构的腐殖型干酪根相联系。

表1 不同类型干酪根红外光谱吸收峰光密度比值

样品编号	类 型	$\frac{1700\text{ cm}^{-1}}{1460\text{ cm}^{-1}}$	$\frac{1600\text{ cm}^{-1}}{1460\text{ cm}^{-1}}$	$\frac{2920\text{ cm}^{-1}}{1700\text{ cm}^{-1}}$	$\frac{2920\text{ cm}^{-1}}{1600\text{ cm}^{-1}}$
1	腐泥型	0.85	0.60	5.24	7.45
2		0.82	1.36	4.99	2.72
3	混合型	0.99	2.23	3.61	1.60
4		0.96	2.57	1.98	0.74
5		1.97	2.74	1.89	1.36
6	腐殖型	3.62	5.13	0.74	0.52
7		3.64	5.43	0.82	0.55
8		3.20	6.26	0.44	0.22

(3) 3600—3200 cm^{-1} 、1700 cm^{-1} 、1300—1000 cm^{-1} 这几组宽吸收带,反映含氧基团的吸收,各类型干酪根含氧量总的规律是:腐泥<混合型<腐殖型。

根据上述干酪根红外光谱吸收谱带的化学意义与有机质来源的关系,以及图2中不

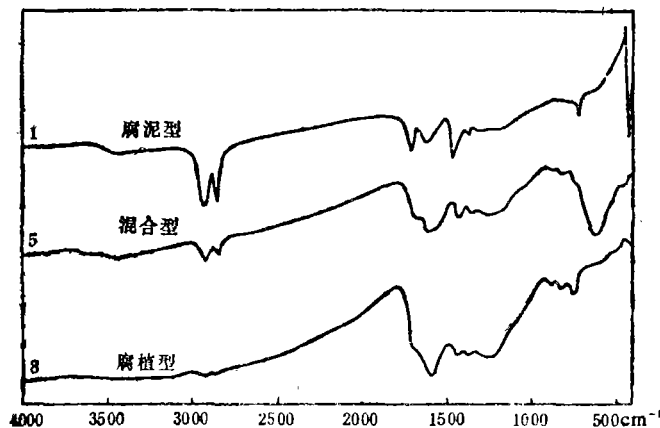


图2 不同类型干酪根的红外光谱图

同类型干酪根的红外光谱特征，我们选取了 $\frac{1700\text{cm}^{-1}}{1460\text{cm}^{-1}}$ 、 $\frac{1600\text{cm}^{-1}}{1460\text{cm}^{-1}}$ 、 $\frac{2920\text{cm}^{-1}}{1700\text{cm}^{-1}}$ 、 $\frac{2920\text{cm}^{-1}}{1600\text{cm}^{-1}}$ 四组吸收峰的光密度比值进行定量对比研究。可以看出，从腐泥型、混合型到腐植型 $\frac{1700\text{cm}^{-1}}{1460\text{cm}^{-1}}$ 、 $\frac{1600\text{cm}^{-1}}{1460\text{cm}^{-1}}$ 这两组吸收峰光密度比值逐渐增大，而 $\frac{2920\text{cm}^{-1}}{1700\text{cm}^{-1}}$ 、 $\frac{2920\text{cm}^{-1}}{1600\text{cm}^{-1}}$ 这两组比值则渐减少（图3、表1）。

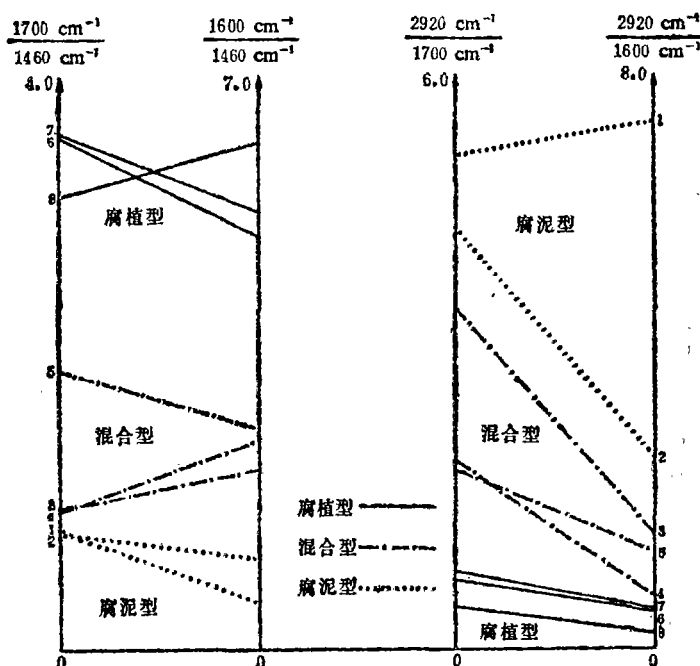


图3 不同类型干酪根红外光谱光密度比值

表明这三类干酪根原始母质的组成特征是一致的，符合红外光谱的化学意义与地质体中不同来源的有机结构之间的关系。

2. 研究有机质热成熟度

取3块不同类型干酪根热模拟试验的系列样品作红外光谱分析，测定结果见图4和图5。从图中可以看出热模拟温度由低到高其红外光谱变化的情况。

(1) 反映脂肪族烷烃结构的CH伸展振动的 2900 、 2860cm^{-1} 的吸收逐渐减弱到消失，这是因为随着温度升高热演化的进行，长链逐渐断裂，烃类不断形成并释出。

(2) 反映含氧基团羧基 $\text{C}=\text{O}$ 伸展振动的 1700cm^{-1} 附近的吸收也是逐渐减弱到消失，这是因为随着演化的进行，含氧基团不断分解脱氧生成 CO_2 和 H_2O 释出。

(3) 反映芳烃结构芳核伸展振动 1600cm^{-1} 附近的吸收，比较稳定，变化平缓，可以延续到较高的温度，总的变化趋势也是逐渐减弱到最后消失。但母质性质的不同中间的不同温段，局部有高吸收的现象出现。这是由于烃类形成并释出而使芳烃结构相对富集所致，这时高吸收值的温度大致相当于凝集体的形成，凝集体中多环芳烃分子叠层或

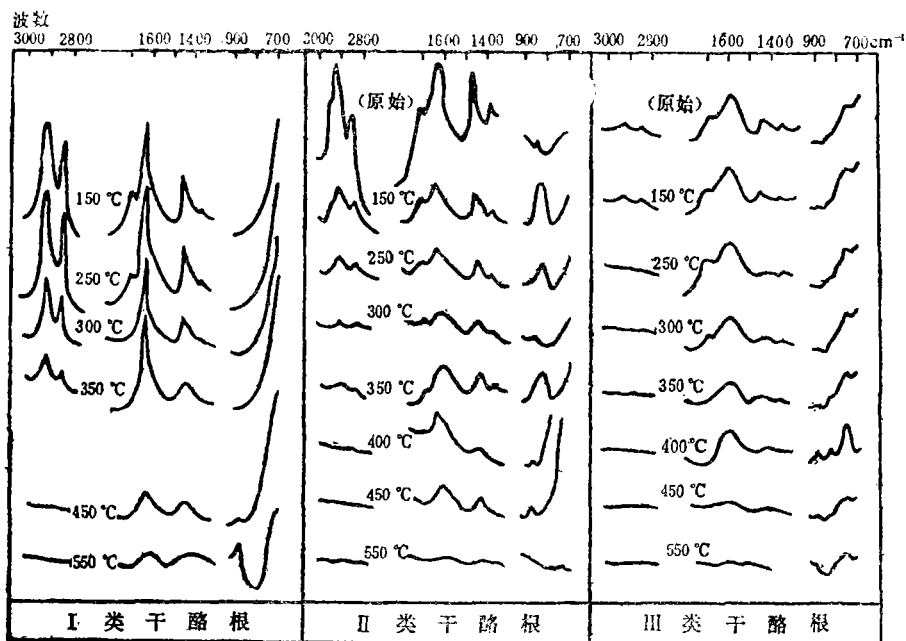


图4 不同类型酪根热模拟各温阶红外光谱图

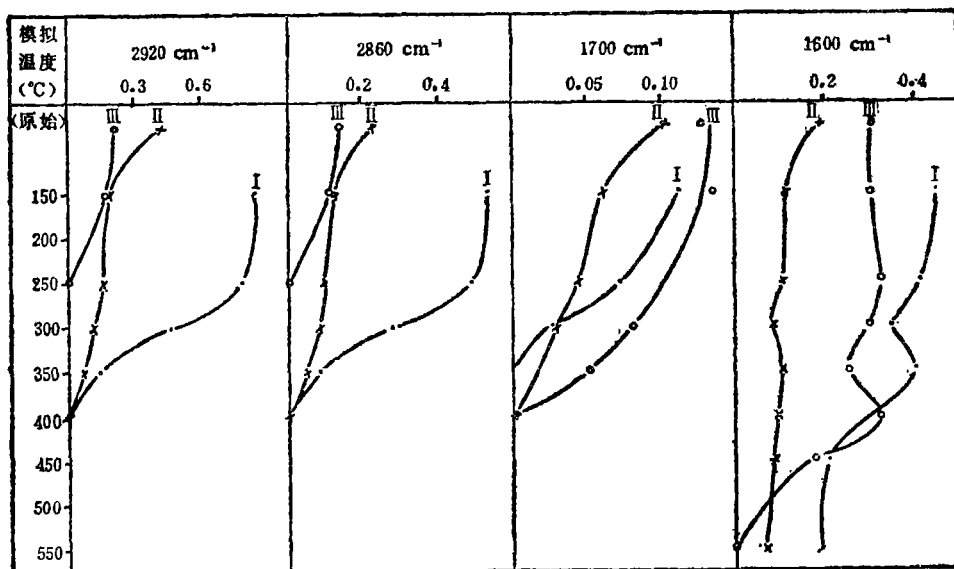


图5 干酪根热模拟样品红外光谱光密度值

多或少是彼此平行的。温度继续升高，由于凝集体排列更整齐或者在相邻叠层间形成C—C键，增进了 π 电子的离域而导致吸收强度降低。最后消失是由于高度碳化，趋于无定型碳。

另外，据法国石油研究院有关干酪根红外光谱的研究中提到Ⅲ类干酪根生油带的结束，大致相当于芳香CH基最高丰度。我们的试验也看到同样的现象，Ⅲ类干酪根热模

拟温度在400℃时，突出地出现870、810、750 cm^{-1} 三个吸收峰（图4）。

从上面干酪根热模拟系列样品测定结果的讨论中可以看到，随着热模拟温度的提高，在红外光谱上所显示的变化规律与热演化过程中有机化学结构的变化规律是一致的。

四、结 论

1. 干酪根红外光谱分析，谱图中提供了各种化学结构的信息，可用少数几个参数对于复杂的不溶有机质作为整体的表征，而不必费时的将它们分离成各种组份。这些参数，如吸收频率的位置、强度等，都有相当明确的物理、化学意义，可以进行定性、定量研究。

2. 通过实际样品的验证，干酪根红外光谱用于鉴别生油岩有机质类型和进行热演化的研究都是有效的。

（收稿日期：1987年3月30日）

ANALYSIS AND APPLICATION OF INFRA-RED SPECTRA FOR KEROGEN

Ruan Jinshui Bai Wei

(Jiangnan Institute of Petroleum Exploration and
Development, Ministry of Petroleum Industry)

Abstract

The author applied infra-red spectral to kerogen study. In this paper, following topics were discussed: 1) Relationship between major absorption bands from high frequency to low frequency and chemical structures. 2) Infra-red absorption characteristics for kerogens derived from different precursor. 3) Infra-red absorption characteristics of thermal simulations at various heating temperatures and its relation with the functional groups.