

四川盆地上三叠统煤系红外光谱特征

曹伟

(地质产矿部西南石油地质局)

本文主要对四川盆地上三叠统煤系的红外光谱特征进行研究。据20余口井的资料分析,大致可分出与烷链结构有关、与苯环结构有关以及与含杂原子基团有关三类吸收峰,以反映上三叠统源岩、煤及原油组成特征,为判别源岩的沉积环境、有机质类型及生烃能力提供了依据。

依据四川盆地上三叠统的20多口井的岩样、煤样氯仿抽提物、芳烃组份和原油红外光谱分析资料,经过参数计算和谱图分析,大致可分出与烷链结构有关的、与苯环结构有关的、与含氧、硫、氮杂原子基团有关的三类吸收峰,以反映源岩、煤和石油组成中各分子基团的特征。在研究方法上,为消除样品厚度的影响,采用相对光密度法,应用分段基线进行测量和计算,主要取吸收峰光密度之和($\Sigma I_{cm^{-1}}$)、 $1600cm^{-1}$ 两套比值。

一、有机质母质类型的判别

1. 氯仿抽提物的红外光谱

研究表明,腐泥型吸收强峰多数与烷烃中某些基团有关,如 $2920cm^{-1}$ 、 $2860cm^{-1}$ 、 $1460cm^{-1}$ 、 $1380cm^{-1}$ 、 $720cm^{-1}$ 等, C=O基团的最大吸收带出现在 $1700cm^{-1}$ 、次为 $1740cm^{-1}$, C-O的最大吸收带为 $1040cm^{-1}$ 、 $1170cm^{-1}$; 腐殖型强度较大的峰多数与芳烃结构的吸收有关,如 $3050cm^{-1}$ 、 $1600cm^{-1}$ 、 $880cm^{-1}$ 、 $820cm^{-1}$ 、 $750cm^{-1}$ 等, C=O的强吸收带在 $1700cm^{-1}$ 、 $1720cm^{-1}$ 和 $1660cm^{-1}$ (醌)。腐泥型 $720cm^{-1} > 750cm^{-1}$, $1460cm^{-1}/1600cm^{-1} > 3$; 腐殖型 $750cm^{-1} > 820cm^{-1} > 880cm^{-1}$, $1460cm^{-1}/1600cm^{-1} < 3$ 。

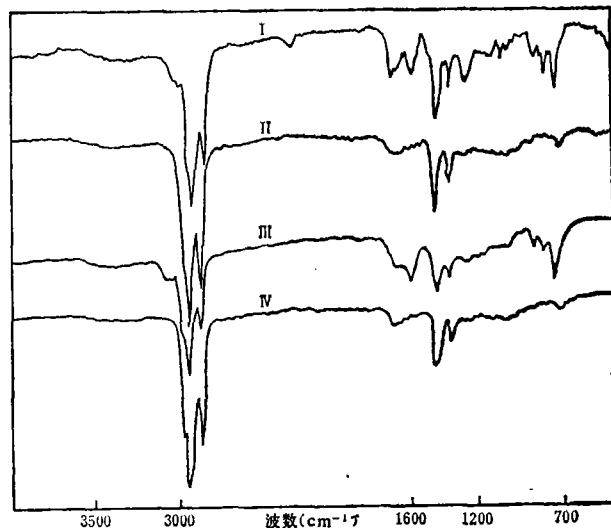


图1 不同类型抽提物的红外光谱
I. 关2井须四段泥岩 II. 关1井嘉四段膏质白云岩 III. 遂47井小塘子泥岩 IV. 遂47井雷四段泥质白云岩

上三叠统氯仿抽提物红外谱图与腐泥型母质类型的红外谱图迥然不同。图1所示为相同地区的不同层位、不同岩性、不同母质类型的红外吸收光谱对比。可以看出，与芳烃结构有关的吸收峰 1600 、 3050 、 740 、 810 、 860cm^{-1} 以及与杂原子基团有关的 3400 、 1700 、 1030cm^{-1} 等峰显示明显，且有的峰吸收较强。 $\text{C}=\text{O}$ 基团吸收峰出现在 1700 、 1715cm^{-1} 及 1660cm^{-1} ，大部份样品最大吸收出现在 1700cm^{-1} 附近，反映醌的 1660cm^{-1} 吸收也较强，这是腐殖型有机质的重要证明。与烷烃结构有关的吸收峰相对较弱， 720cm^{-1} 显示不明显，多呈肩峰形式出现。氯仿抽提物红外光谱 $1460\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 比值少数样品为3—5或大于5，大部份小于3，总的平均值为2.5363，属腐殖型干酪根的参数值范围。

此外还选择了原油和氯仿抽提物红外分析的 720cm^{-1} [$(\text{CH}_2)_n \geq 4$]、 1600cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$)、 1700cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$)吸收峰，计算出各吸收峰光密度占组成的百分含量，并作三角图(图2)。上三叠统的原油样点靠近 720cm^{-1} 端，反映了成份中正构烷烃含量较高。上三叠统源岩氯仿抽提物样点主要偏向于 1600cm^{-1} 端， 720cm^{-1} 为10—30%， 1600cm^{-1} 为45—75%， 1700cm^{-1} 为15—40%范围内，接近该层位煤抽提物的分析样点，亦说明了源岩多具腐殖母质特性。

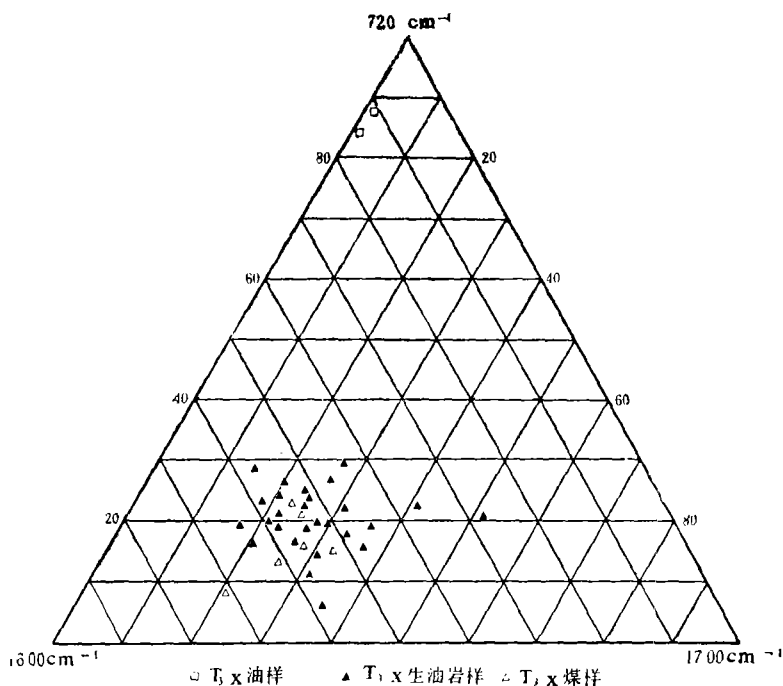


图2 720cm^{-1} 、 1600cm^{-1} 、 1700cm^{-1} 相对百分含量三角图

在川93井源岩氯仿抽提物的 $810\text{cm}^{-1}/740\text{cm}^{-1}$ 与 $1460\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 关系图中(图3)，样品地群大致可以分为双众数。小部分 T_3x^3 和 T_3x^4 的源岩 $1460\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 比

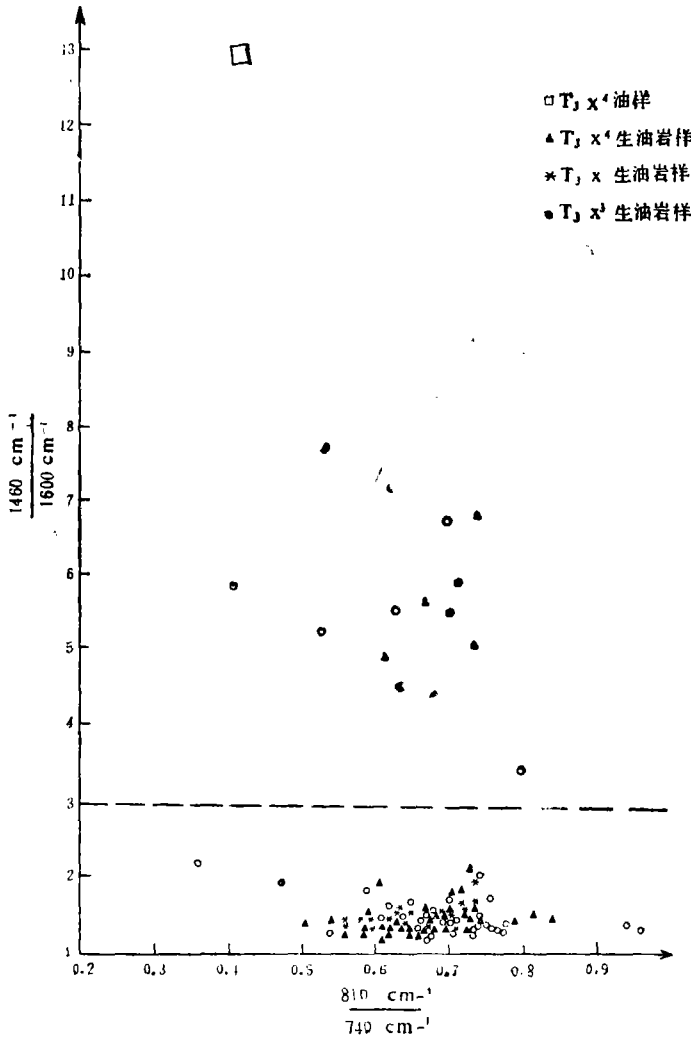


图3 川93井 $\frac{1460\text{cm}^{-1}}{1600\text{cm}^{-1}}$ 与 $\frac{810\text{cm}^{-1}}{740\text{cm}^{-1}}$ 关系图

值较大，点群位于图的上半部，靠近原油样，表明这部分源岩中的原始有机物以低等生物为主，烷基成份相对丰富。大部分样点（ T_3x^3 、 T_3x^4 和 T_3x^5 ） $1460\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 比值低，聚缩程度较高，点群位于图的下半部，靠近煤样，表明这部分源岩的原始有机物具有较多的陆源植物，芳烃成分相对较多，烷烃成分相对较少。

2. 芳烃组份的红外光谱

芳烃组份的红外光谱各吸收峰及其吸收强度与上述抽提物的红外光谱大致相似。抽提物的光谱与芳烃的光谱虽有差异，但区别不大，未分离的抽提物和分离的芳烃组份谱图具有相似性，这本身就说明了芳烃在该源岩有机质中占有较多的成份（图4）。

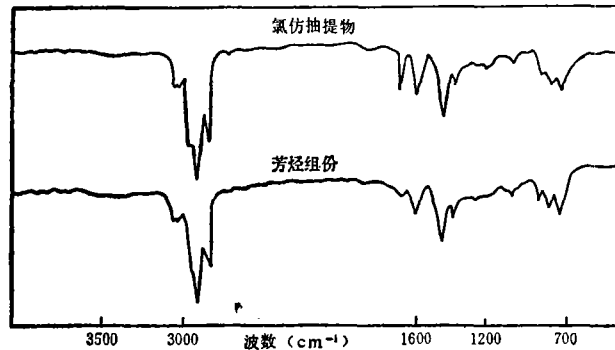


图4 中12井T₃t氯仿抽提物与芳烃组份红外光谱比较

前人研究表明,芳烃结构指数(ASI) $810\text{cm}^{-1}/740\text{cm}^{-1}$ 煤层为 $0.5 \pm$ 、生油岩为 $0.85-1.4$ 、原油为 $0.5-1.5$ 、一般为 $0.75-1.10$ 。四川盆地上三叠统源岩的芳烃结构指数平均值为 0.681 ,煤平均值为 0.668 ,两者的值很相近,与柴达木盆地早2井源岩(典型的产气Ⅲ型干酪根)演化阶段的成熟晚期至高成熟阶段ASI值区间为 $0.5-0.7$ 较为吻合。

据前述分析,并参考其它的地化资料,可以认为四川盆地上三叠统煤系源岩的母质类型基本上属以产气为主的Ⅲ型干酪根有机质类型,富含芳烃化合物,具有煤系及其衍生烃的特征。

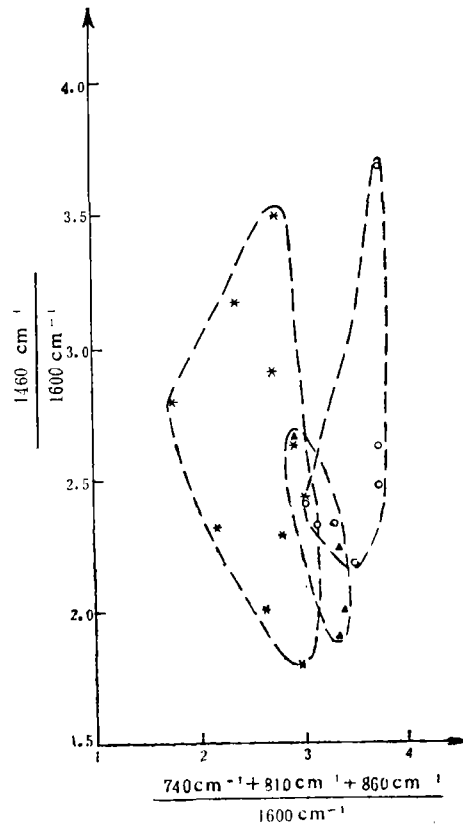
二、油气生成条件的比较

芳烃组份的红外谱图分析表明,芳烃的缩合程度愈高,在 $700-900\text{cm}^{-1}$ 区间的吸收强度愈大。芳核上的氢原子被甲基、次甲基取代时,则该区间的特征峰吸收明显减弱,而 1460cm^{-1} 吸收峰相应增强。因此 $(740\text{cm}^{-1} + 810\text{cm}^{-1} + 860\text{cm}^{-1})/1600\text{cm}^{-1}$ 比值的大小可以反映芳烃的取代程度。生油岩的芳烃取代作用比较强,煤岩中的芳烃缩合程度比较高。在 1460cm^{-1} 与 $(740 + 810 + 860\text{cm}^{-1})/1600\text{cm}^{-1}$ 芳烃结构特征图上,石油芳烃的样点位于左上部,煤岩芳烃的样点则位于右下部。湖相泥质源岩中的芳烃点群靠近石油,沼泽——湖相泥质源岩中的芳烃点群则靠近煤。

选择比较系统和具有代表性的分析样品作为芳烃结构特征图。以川东水深1井区为例(图5、表1), T_3x^5 、 T_3m 点群分布在图的左上部, T_3x^3 、 T_3x^4 点群位于图的右部,芳烃缩合程度高。生油岩热解模拟、红外光谱光密度统计及饱和烃/芳烃值亦表明 T_3x^5 和 T_3m 层位生烃能力较 T_3x^4 和 T_3x^3 好,其中 T_3m 最好, T_3x^4 最差,与芳烃结构特征图十分吻合。

川92井氯仿抽提物红外统计数据(表2),从 T_3x^5 至 T_3x^2 层位 $2920\text{cm}^{-1}/\Sigma 1\text{cm}^{-1}$ 比值逐渐增加,尤以 T_3x^3 为最大; $1030\text{cm}^{-1}/\Sigma 1\text{cm}^{-1}$ 比值向下渐增(这可能是到了高演化阶段,烷基吸收峰减弱,含氧基团减少较慢而相对吸收较强),尤以 T_3x^3 的值最小; $1600\text{cm}^{-1}/\Sigma 1\text{cm}^{-1}$ 比值向下渐小, T_3x^2 最小。川92井生油岩红外吸收光谱的变化,如

3200 cm^{-1} —3600 cm^{-1} (凹形峰) 和 3030 cm^{-1} 向下逐渐减弱至消失, 1030 cm^{-1} 吸收峰强弱变化不大, 1700 cm^{-1} 向下至 T_{3t} 和 T_{3m} 时吸收明显, 且 $1700\text{cm}^{-1} > 1600\text{cm}^{-1}$; 1650 cm^{-1} 吸收峰较明显, 向下逐渐变小到消失, 该峰向下有逐渐向高波数 1700 cm^{-1} 方向位移的趋势; 720 cm^{-1} 几乎没有吸收峰显示等。这些均说明该沉积区上三叠统由下至上沉积环境由海相到陆相的过渡, 生烃能力逐渐变差 (须家河组中以 T_{3x^3} 生烃能力较好) 的特征。



生油(气)岩: $\circ T_{3m}$ $\square T_{3x^1}$ $\triangle T_{3x^2}$ $*$ T_{3x^3} $*$ T_{3x^4}

图5 水深1井芳烃结构特征图

表1 川东水深1井各段分析值比较表

层位	样品数	$\frac{810\text{cm}^{-1}}{740\text{cm}^{-1}}$	$\frac{1460\text{cm}^{-1}}{1600\text{cm}^{-1}}$	$\frac{S_2}{S_3}$	I_p	I_H	I_o	饱和烃 芳烃
T_{3x^5}	10	0.646	2.582	5.53	0.15	0.57	0.23	3.53
T_{3x^4}	4	0.672	2.212	3.92	0.11	0.27	0.09	1.11
T_{3x^3}	7	0.664	2.576	3.92	0.11	0.31	0.08	2.23
T_{3m}	1	0.783	4.313	3.93	0.14	0.40	0.10	6.70

注: ASI、 $\frac{1460\text{cm}^{-1}}{1600\text{cm}^{-1}}$ 为算术平均值, 其余为加权平均值。

表2 川92井氯仿抽提物红外光谱相对光密度平均值比较表

层位	样品数	$2920\text{cm}^{-1}/\sum I\text{cm}^{-1}$		$1700\text{cm}^{-1}/\sum I\text{cm}^{-1}$		$1600\text{cm}^{-1}/\sum I\text{cm}^{-1}$		$1030\text{cm}^{-1}/\sum I\text{cm}^{-1}$	
		算术	加权	算术	加权	算术	加权	算术	加权
T_{3x^5}	13	0.4209	0.4224	0.0209	0.0223	0.0862	0.0866	0.0257	0.0257
T_{3x^4}	27	0.4221	0.4266	0.0072	0.0202	0.0809	0.0756	0.0284	0.0263
T_{3x^3}	27	0.4681	0.4665	0.0063	0.0276	0.0505	0.0515	0.0219	0.0220
T_{3x^2}	4	0.4396	0.4420	0.0524	0.0516	0.0426	0.0417	0.0306	0.0300

三、煤抽提物芳烃组份、原油的红外光谱特征

煤变质系列抽提物芳烃组份的红外光谱(图6)在泥炭阶段主要有 2920cm^{-1} 、 2860cm^{-1} 、 1380cm^{-1} 吸收峰, 1700cm^{-1} 附近吸收微弱, 720cm^{-1} 吸收明显。长链烷烃仅在低变质阶段有吸收, 这是腐泥型的重要区别标志。 1600cm^{-1} 、 3400cm^{-1} 、 3050cm^{-1} 、 740cm^{-1} — 900cm^{-1} 几乎无显示, 2960cm^{-1} 呈肩峰出现。这说明在此阶段所生成烃主要以烷烃为主, 芳构化程度极低。至不粘结煤阶段, 3400cm^{-1} 、 1700cm^{-1} 、 1300 — 1000cm^{-1}

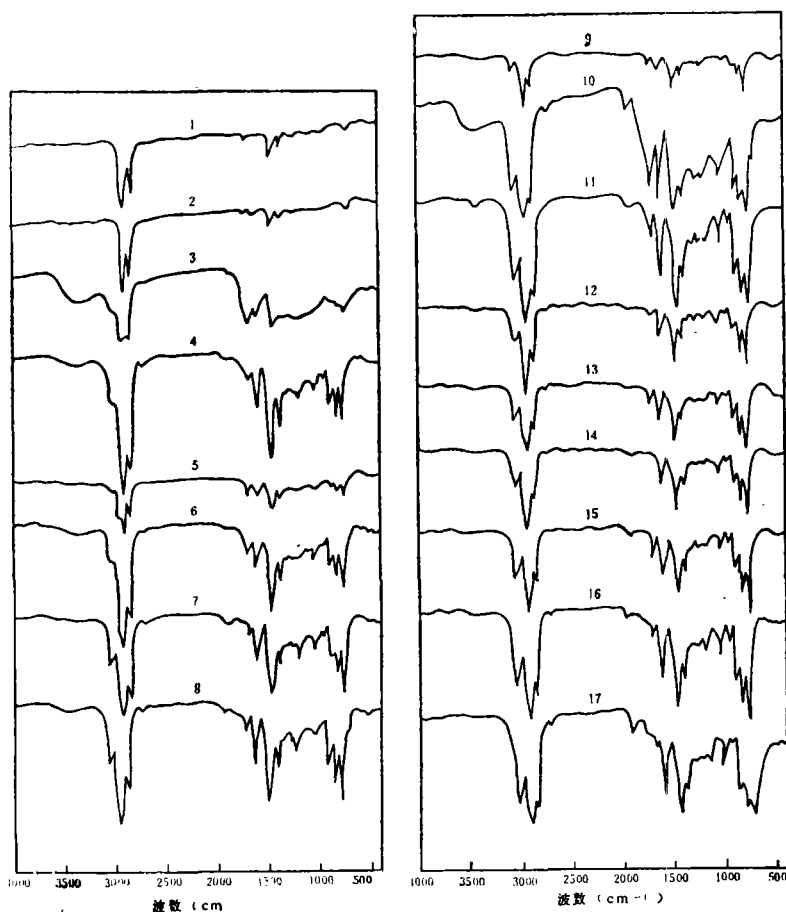


图6 腐殖煤变质系列芳烃红外吸收光谱

1.泥炭, Q4, 名山万古公社 2.炭质粘土, Q1, 名山庙坡 3.长焰煤, 广元苟家岩[™] 4.不粘结煤, 广元凡家岩煤矿 5.气煤, 绵竹金家山 6.气煤, 广元杨家岩 7.肥煤, 嘉阳矿天赐井田 8.肥煤, 峨眉龙池八一井田 9.焦煤, 嘉阳大炭坝井田 10.焦煤, 遂47井 11.焦煤, 广元唐家河 12.瘦煤, 荣经斑鸠井 13.瘦煤, 旺苍赵家坝煤矿 14.瘦煤, 川主庙煤矿 15.贫煤, 南江水洞 16.贫煤, 什邡白果坪煤矿 17.贫煤, 川92井

及 3050cm^{-1} 、 1600cm^{-1} 、 900 — 740cm^{-1} 明显出现且吸收较强, 2960cm^{-1} 呈单独峰出现, 吸收强, 其它烷基基团吸收峰亦明显增强, 生烃及含氧等杂原子基团的能力增

强,芳构化程度明显加强,810 cm^{-1} 与740 cm^{-1} 吸收强度相差甚小。

不粘结煤—肥煤阶段3400 cm^{-1} 吸收较强,再向下强度微弱,变化甚小,趋于稳定。2960 cm^{-1} 从不粘结煤至焦煤阶段减弱,到瘦煤阶段开始消失。1700 cm^{-1} 在气、肥煤阶段吸收强,焦、瘦煤阶段吸收减弱,到贫煤阶段明显加强。2960、1460、1380 cm^{-1} 在低中变质阶段,随变质程度的增加稍有增加,到瘦煤阶段以后逐渐减弱,表明烷基侧链含量的变化。由此可见煤的演化过程反映了一个脱水、脱羧基、脱烷基、脱氧和缩聚的过程(表3),不粘结煤—肥煤阶段是一个大量生成烃的阶段。煤抽提物的芳烃组份红外光谱参数比值及饱和烃/芳烃、总烃/有机碳等参数与上述较为吻合。

表3 煤芳烃组份红外光谱数据表

煤化程度	R ^o max %	1460 cm^{-1}	1380 cm^{-1}	1700 cm^{-1}	810 cm^{-1}	饱和烃	总烃
		1600 cm^{-1}	1600 cm^{-1}	1600 cm^{-1}	740 cm^{-1}	芳烃	有机碳
泥炭	0.50	16.000	8.400	2.400	0.583	2.600	
长烟煤						0.115	0.007
不粘结煤 弱粘结煤	0.65	2.808	1.656	0.368	0.907	0.470	0.004
气煤		2.393	1.436	0.573	0.720	0.385	0.621
肥煤	0.90	2.012	1.168	0.333	0.681	0.307	0.380
焦煤	1.20	1.844	1.067	0.511	0.486	0.174	0.780
瘦煤	1.70	1.844	0.980	0.337	0.717	0.109	0.150
贫煤	2.00	1.718	0.970	0.388	0.698	0.114	0.083
	2.50						

上三叠统原油的红外光谱主要有反映饱和烃的720、1380、1460、2920、2860、2960 cm^{-1} 吸收峰,由于埋藏深,演化程度较高,700—720 cm^{-1} 呈单峰出现。尤为突出的是,芳烃特征峰740—880 cm^{-1} 、1600 cm^{-1} 、3050 cm^{-1} 较明显,含氧、硫、氮等杂原子基团吸收峰多,如1000—1300 cm^{-1} 。这些与腐泥型有机质所生原油红外光谱形成明显的差异。

四、结 语

综上所述,四川盆地上三叠统煤系源岩的母质类型基本属以产气为主的Ⅲ型干酪根有机质类型;川西龙门山前缘沉积区上三叠统由下至上沉积环境经历了一个由海相到陆相的过渡,生烃能力逐渐变差(须家河组以T₃x³生烃能力较好);源岩、煤及原油的红外光谱所表征的共同特征,表明了衍生烃与煤系地层的成因关系。

本文实验分析资料来源于本队“煤成气”课题组;在编写过程中得到了成都地院贝丰教授的指导,在此一并致谢。

(收稿日期:1988年3月20日)

参 考 文 献

- (1) 董庆年, 1977, 红外光谱法, 石油工业出版社.
- (2) 王宗明, 1978, 实用红外光谱学, 石油化学工业旧版社.
- (3) 贝丰, 1982, 川西北上三叠统马鞍塘组、小塘子组有机质的研究及生油潜能估价, 石油与天然气地质, 第3卷第1期.
- (4) 中国科学院兰州地质研究所, 1981, 中国陆相油气的形成演化和运移, 甘肃人民出版社.

THE CHARACTERISTICS OF INFRA -RED SPECTRA FOR UPPER TRIASSIC COAL SERIES IN THE SICHUAN BASIN

Cao Wei

(Southwest Bureau of Petroleum Geology,
Ministry of Geology and Mineral Resources)

Abstract

The characteristics of Infra -Red spectra for the upper Triassic coal series in the Sichuan Basin are studied. Based on the analysis on the data from more than 20 wells, three absorption peaks associated respectively with structures of alkane - chain, benzene ring and radicals of hetero - atoms have been distinguished, and it reveals the characteristics of the upper Triassic source rocks, coal and crude oil constitutions. In addition, the study provides basis for the determinations of sedimentary environment, organic types and oil generating potential.