

# 煤源岩单组分化学结构及 生烃性定量分析

李荣西<sup>1, 2</sup>

(1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学开放研究室, 贵州 贵阳 550002;  
2. 长安大学 地球科学系, 陕西 西安 710054)

摘要: 文中应用显微傅立叶红外光谱对一煤源岩样中的荧光镜质体、角质体和树脂体进行了分析测试, 并采用红外光谱分谱技术、应用计算机曲线拟合方法对其化学结构和生烃性进行了定量分析研究。结果表明: (1) 镜质体含有较高的 C=O 结构, 而角质体和树脂体含有较高的脂肪烃(CH<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>)结构; (2) 煤岩单组分化学结构特征决定了它们具有不同的生烃特征, 其中镜质体以生气为主, 角质体和树脂体以生油为主, 镜质体和树脂体具有早期生烃形成低熟油的特点。

关键词: 显微傅立叶红外光谱; 有机显微组分; 化学结构; 煤

中图分类号: TE122. 1

文献标识码: A

煤是由多种物理、化学性质各异的有机显微组分组成的一种非均质混合物。煤的工业应用价值及其油气生成潜力实质上取决于其中所含有机显微组分的化学组成和结构特征。在热演化过程中, 有机显微组分脂肪烃结构主要转变成液态烃, 含氧官能团一般转变成气态烃, 而其芳烃结构一般最终转变成“死碳”, 无任何油气潜力<sup>[1, 2]</sup>。不同的有机显微组分具有不同的化学组成和结构, 因而其油气潜力千差万别。煤有机显微组分化学性质继承于其原始生物母质, 并受后期成岩作用影响, 其成分和结构极其复杂。目前虽然人们对煤的全岩化学成分有了较深的认识, 但对煤岩单组分化学结构特征知之甚少, 原因是单组分体积微小, 分离和富集难度很大, 难以针对某个单组分进行全化学分析<sup>[3]</sup>。近年来, 显微傅立叶红外光谱被广泛用于煤岩组分化学成分和结构特征的分析研究中。它通过分析测量单组分化学结构中的各官能团(主要是脂肪烃、芳烃和含氧官能团)的振动特征, 来确定它们的化学组成和结构<sup>[4-6]</sup>。但是由于煤岩组分红外光谱吸收峰常在较大范围内重叠, 难以准确确定其基线、峰位或峰面积, 因此一般较多的是定性研究, 而难以进行量研究。本文应用显微傅立叶红外光谱对一煤源岩的有

机显微组分进行分析, 并通过计算机分谱和曲线拟合技术对得到的红外光谱进行处理并做定量计算, 依之对不同有机显微组分的化学成分和结构进行定量对比分析, 并对它们的生烃性进行简单讨论。

## 1 样品与实验

煤源岩样采自于胜利油田附近的石炭系太原组。加水生烃热模拟实验研究表明, 其具有较大的生气潜力和一定的生油能力, 生烃有机组分除了树脂体、角质体等壳质组外, 荧光镜质体也是一个重要的生烃组分<sup>[7]</sup>。本文用显微傅立叶红外光谱对原煤样( $R_o=0.56\%$ )这 3 种主要生烃组分的化学结构特征进行定量分析。

煤样按制样标准磨制成光片块样。首先在 Leitz MPV- II 荧光显微镜下选择要分析的有机显微组分并做标记; 然后在红外显微镜下找准目标, 并将分析光束聚焦于其上, 以达到对单组分进行分析的目的。

实验用的仪器是 Niclet 750 显微傅立叶红外光谱仪, 它安装有 NIC PLAN 显微镜, 带有 35× 红外物镜。实验条件为: 扫描 512 次, 分辨率为  $8\text{cm}^{-1}$ ,

收稿日期: 2000-04-28; 修订日期: 2000-10-20.

基金项目: 中国博士后科学基金(1999/10); 国家自然科学基金(49672131).

作者简介: 李荣西(1966—), 男(汉族), 甘肃庆阳人, 博士后, 主要从事石油地质与地球化学方面的研究工作.

采用反射式。实验结果经 Kramers-kroning 变换, 以消除样品表面镜面反射造成的光谱失真。光谱峰的归属与鉴定参考 Painter P. C. 等(1981)<sup>[8]</sup> 和 Wang S. H. 等(1985)<sup>[9]</sup> 的有关资料。

## 2 显微傅立叶红外光谱定量分析

随着显微傅立叶红外光谱在煤和油气地质研究中的广泛就应用, 人们已经建立了许多用以反映有机组分化学结构和生烃特征的参数。表 1 综合列出了能够反映有机组分生烃潜力的 3 种参数及其代表的意义, 它们分别反映了有机组分化学结构中脂肪烃、芳香烃和含氧官能团三大部分的相对组成特征。其中脂肪烃部分被认为是液态烃的直接来源, 是反映有机组分富氢程度和生烃潜力的一个重要参数<sup>[1, 2, 5, 6]</sup>。

有机组分脂肪烃结构在显微傅立叶红外光谱的吸收峰主要集中在 3 000 ~ 2 800cm<sup>-1</sup> 之间, 包括脂肪烃 CH<sub>3</sub> 不对称伸缩振动 ( $\nu_{CH_{3a}}$ ) 在 2 956cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰、CH<sub>2</sub> 不对称伸缩振动 ( $\nu_{CH_{2a}}$ ) 在 2 923 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰、CH<sub>3</sub> 对称伸缩振动 ( $\nu_{CH_{3s}}$ ) 在 2 864cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰和 CH<sub>2</sub> 对称伸缩振动 ( $\nu_{CH_{2s}}$ ) 在 2 849cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰等。由于这些峰相距很近, 常常相互重叠、互相干扰, 故难以确定各吸收峰位及其边界, 这样也就无法确定其吸收峰强度和计算峰面积。为此, 本文应用红外光谱分谱技术, 采用计算机拟合技术, 用曲线拟合方法对红外光谱图进行处理, 将以上几个峰分开, 由此可准确计算出各吸收峰的强度和面积数值(图 1)。表 2 即是用此方法对本次实验得到的有机组分显微傅立叶红外光谱定量计算结果。

## 3 实验结果与讨论

图2为有机组分显微傅立叶红外光谱, 表2为

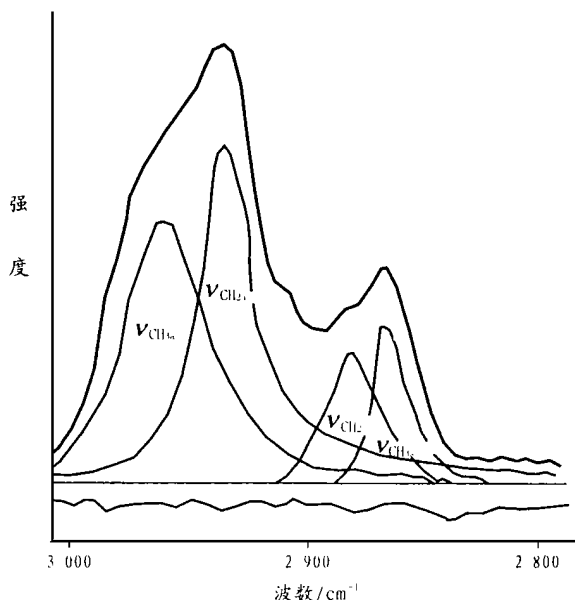


图 1 显微傅立叶红外光谱脂肪烃伸缩振动区分谱示意图

Fig. 1 Schematic diagram of partitioned chromatograms for the stretching vibration area of aliphatic hydrocarbons in Micro-FT IR

定量计算结果。以下分别对其进行分析讨论。

由于热演化作用会影响的机组分的化学组成与结构并由此影响到它们的红外光谱特征, 因此要研究、对比不同有机组分的化学特征, 必须选用具有同一成熟度的有机组分。本文选择的样品是位于同一块原煤样中( $R_o = 0.56\%$ )的 3 种主要生烃组分, 即荧光镜质体、树脂体和角质体。这样就排除了热作用的影响因素。从图 2 可以看出, 荧光镜质体的芳香烃结构 C=C 在 1 590 ~ 1 625cm<sup>-1</sup> 的骨架振动和含氧官能团 C=O 在 1 700 ~ 1 750cm<sup>-1</sup> 的伸缩振动最明显, 吸收强度最大, 但其脂肪烃结构 C-H<sub>x</sub> (即 CH<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>) 在 2 800 ~ 3 000cm<sup>-1</sup> 区的伸缩振动最弱; 而脂树脂体和角质体的红外光谱特征与荧光镜质体的以上特征正好相反。从表 2 的定量计算结果可看

表 1 有机显微组分显微傅立叶红外光谱定量参数及其意义

Table 1 Quantitative Micro-FT IR parameters of organic macerals and their implications

参 数 (峰面积或强度之比)	$\frac{C=O}{C=C}$	$\frac{\nu_{CH_2} + \nu_{CH_3}}{C=C}$ 或 $\frac{\nu_{CH_2}}{C=C}$	$\frac{\nu_{CH_2}}{\nu_{CH_3}}$
意 义	氧化(富氧)程度参数。 比值越大, 表明越富氧, 氧化程度越高	富氢程度参数, 反映脂肪烃 含量多少。比值越大, 表明 脂肪烃结构越多, 芳烃越少, 越富氢	脂肪烃碳链长度支化程度 参数。比值越大, 表明脂链 越长或支化程度越低

表 2 有机显微组分 Micro-FT IR 定量计算结果(基线校正后的吸收峰面积之比)  
Table 2 Quantitative calculation results of organic macerals from Micro-FT IR analysis  
(the area ratio of absorption peaks after baseline corrected)

分析号	有机显微组分	C=O/C=C	(CH <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub> )/C=C	CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub>
b646	镜质体	1.287 8	0.508 3	0.798 6
b645	角质体	0.129 7	0.815 7	1.373 0
b623	树脂体	0.552 9	0.846 0	0.676 0

出, 荧光镜质体的(CH<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>)/C=C 比值较树脂体和角质体的要小, 而其 C=O/C=C 比值却比较大。这说明荧光镜质体化学结构中含氧有机结构含量高, 而脂肪烃结构含量相对较低。从生烃角来说, 壳质组比荧光质体富氢, 因此, 其生烃潜力好于荧光镜质体。

从图 2 和定量结果(表 2)看, 荧光镜质体和树脂体的 CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> 比值较低, 这表明它们脂肪烃碳链较短或支化程度高, 化学结构中含有较多的终端 CH<sub>3</sub> 官能团, 因而其化学键结合能较弱, 所以在热成熟作用过程中, 在较低的温度条件下即可断裂, 形成的产物以低分子量的气态烃或凝析油为主。这就说明了为什么荧光镜质体和树脂体具有早期生烃作用形成低熟油的特点。另外, 荧光镜质体比壳质体的 C=O/C=C 比值大, 说明荧光镜质体的含氧官能团含量较高, 反映出其生气潜力较高<sup>[1-2]</sup>。

## 4 结论

### (1) 显微傅立叶红外光谱(Micro-FT IR)记录

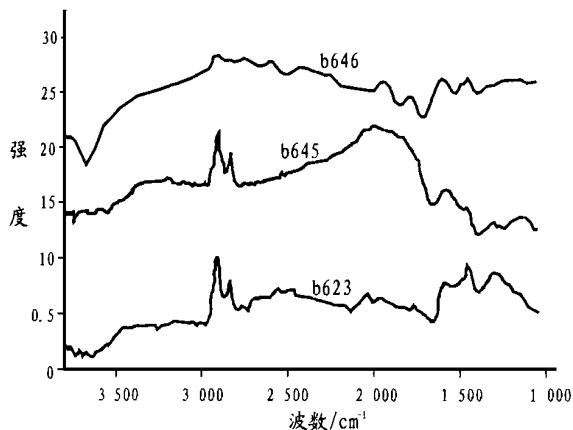


图 2 荧光镜质体(b646)、角质体(b645)和树脂体(b623)的 Micro-FT IR 光谱图(R<sub>o</sub>=0.56%)

Fig. 2 Micro-FT IR spectrograms of fluorescence vitrinite (b646), cutinite (b645) and resinite (b623) with the maturity of 0.56%

了有机组分的化学组成和结构特征, 可以对煤岩单组分化学特征进行原位分析。

(2) 不同煤岩单组分的化学结构特征不同。红外光谱定量计算结果表明, 荧光镜质体含有较高的 C=O 结构, 而角质体和树脂体含有较高的脂肪烃(CH<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>)结构。角质体脂肪烃碳链最大或其支化程度最低。

(3) 煤岩单组分的化学结构特征决定了它们具有不同的生烃特征。分析表明, 荧光镜质体以生气为主, 而角质体与树脂体以生油为主。镜质体和树脂体具有早期生烃作用形成低熟油之特点。

### 参考文献:

- [1] Rui Lin, Ritz G P. Studying individual macerals using IR microspectroscopy, and implications on oil versus gas/condensate prone and "low-rank" generation[J]. *Org Geochem*, 1993, 20(6): 695-706.
- [2] 秦匡宗, 郭绍辉, 黄第藩, 等. 用 <sup>13</sup>C NMR 波谱技术研究煤岩显微组分的化学结构与成烃潜力[J]. *石油大学学报(自然科学版)*, 1995, 19(4): 87-94.
- [3] 韩德馨. 中国煤岩学[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1995. 48-84.
- [4] Ganz H, Kalkreuth W. Application of infrared spectroscopy to classification of kerogen type and the evolution of source rock and oil shale potentials[J]. *Fuel*, 1987, 66: 708-711.
- [5] Landais P. Statistical determination of geochemical parameters of coal and kerogen macerals from transmission micro-infrared spectroscopy data[J]. *Org Geochem*, 1995, 23(8): 711-720.
- [6] Stasiuk L D, Kybett B D, Bend S L. Reflected light microscopy and Micro-FT IR of Upper Ordovician Gloeocapsomorpha prisca, alginite in relation to paleoenvironment and petroleum generation, Saskatchewan, Canada[J]. *Org Geochem*, 1993, 20(6): 707-719.
- [7] 李荣西, 金奎励. 煤源岩油气生成与排驱加水热模拟实验[J]. *沉积学报*, 1998, 16(1): 98-102.
- [8] Painter P C, Suyder R W, Stasnic M, et al. Concerning the application of FT IR to the study of coal: a critical assessment of band assignments and the application of spectral analysis programs[J].

(下转第 107 页)

## 3-D VISUALIZATION TECHNIQUE AND ITS APPLICATION IN SEQUENCE STRATIGRAPHIC ANALYSIS

ZHENG Xiao-wu, YUAN Shi-yi, MO Long-xin, SONG Xin-min

(*Research Institute of Petroleum Exploration and Development, CNPC, Beijing 100083, China*)

**Abstract:** Some new technology should be used to solve the complex problem of stratigraphic correlation in reservoirs. The 3-D visualization is a method of voxel-based seismic volume interpretation. The structural, stratigraphic and lithologic features can be identified directly from the 3-D seismic volume. It has a great advantage especially on sedimentary system analysis. The 3-D visualization technology combined with the method of sequence stratigraphic analysis was used in the complex stratigraphic correlation in a field, and a very good result has been received.

**Key words:** 3-D visualization; sequence stratigraphy; voxel; reservoir description

(上接第 86 页)

Appl Spectrosc 1981, 35: 475-485.

[9] Wang S H, Griffith P P. Resolution enhancement of reflectance

IR spectra of coal by Fourier self-deconvolution. (1) C-H stretching and bending models[J]. Fuel 1985, 64: 229-236.

## QUANTITATIVE ANALYSIS ON THE CHEMICAL STRUCTURES AND HYDROCARBON-GENERATING CHARACTERISTICS OF MONOMACERALS IN COAL SOURCE ROCKS

LI Rong-xi<sup>1,2</sup>

(1. *Research Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, Guizhou 550002, China;*

2. *Department of Earth Science, Chang'an University, Xi'an, Shaanxi 710054, China*)

**Abstract:** In this paper, Micro-FTIR is used to analysed and test fluorescence vitrinite, cutinite and resinite in a coal source rock sample, and their chemical structures and hydrocarbon-generating characteristics are quantitative analysed and studied by means of the IR partition chromatographic technology and the computer curve-fitting method. The results show that vitrinite has more C=O structure, and cutinite and resinite two have more aliphatic hydrocarbon structure (CH<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>); the chemical structures of monomacerals in coal rocks decide that they have different hydrocarbon-generating characteristics, that is, vitrinite mainly generates gas, cutinite and resinite mainly generates oil, and vitrinite and resinite have the feature to generate hydrocarbons and form low-mature oil in the early stage.

**Key words:** FTIR; organic macerals; chemical structure; coal