

应用显微 FT—IR 光谱技术“原位” 研究沉积岩中生油母质——干酪根

周炎如

(中国石油天然气总公司西北地质研究所 兰州 730020)

提 要 干酪根的研究,对石油地质勘探、油气资源的评价、分子有机地球化学以及油气的生成、运移、聚集等都是息息相关^{1,2}。以往是用复杂的物理化学方法从沉积岩中分离出干酪根,然后进行各项实验研究,称“离位”。应用现代傅里叶变换红外显微光谱技术(简称显微 FT—IR),可以在沉积岩中“原位”研究干酪根的形态、类型、分子结构特征以及它与周围矿物之间的关系等。这种“原位”法为石油地质的研究工作提供了新型高技术。可以预言,显微 FT—IR 新技术不仅推动干酪根的深入研究,而且在整个石油地质科学中将起作难于估量的作用和广阔的前景。

关键词 干酪根 显微 FT—IR “原位”研究

作者简介 周炎如 男 58岁 研究员 石油地质 波谱学

沉积物中的不溶有机质称为干酪根,在地质温度—时间模式的发展中,干酪根会逐步演化成石油或天然气,故称为生油母质。辨认干酪根生源物,是研究干酪根成油的根本。确定不同环境下的不同母质,辨别在不同或特定地质条件下的生源物特征,才能正确判断各种不同环境的生油条件。

干酪根的结构目前还研究得不太清楚,美国一些科学家认为:作为大分子有机混合物——干酪根是由带链的环烷—芳香核组成,芳香核和更小的稠环结构之间主要是由极性键和极性基团(如 C=O、C—S 等)连接。干酪根的分子式是: $C_{215}H_{330}O_{12}N_5S$, 其中 C/O 比值等于 18。根据原始有机物的类型,可将干酪根划分为三种类型:

I 型干酪根 原始有机质主要是藻类、绿藻类小细胞,其有机质含有较多的饱和链烷烃并富含元素氢,而杂原子基团和环芳香烃相对较少,是非常有利于生成大量的石油和天然气,也称为腐泥型干酪根。

II 型干酪根 原始有机质主要是浮游生物,其中含有藻类和植物碎屑的混合物,其有机基团和产油气潜能均居于 I 型和 III 型干酪根之间,也称为混合型干酪根。

III 型干酪根 原始有机质主要是植物碎屑,其有机化学结构中富含芳核和杂原子基团,而元素氢的含量较少,其产油气潜能比 I 型干酪根要低 5~10 倍,也称为腐殖型干酪根。

因此,研究干酪根的形态、类型和分子结构特征直接关系到石油地质勘探和油气资源评价;也是广大石油地质和有机地球化学学者最关注的研究课题。然而,目前多数学者都是采用“离位”研究法,即用非常烦杂的物理和化学方法,从岩石中将单体干酪根分离出来,进行各种项目的实验研究,如普通光学显微镜技术、镜质体反射来测定、热解分析、热解—色谱—

质谱鉴定以及物理化学分析元素组分等。从而研究确定其类型和原始有机质及其产油气率。这种方法不仅破坏了干酪根的原始特征和形态,而且在分离的过程中会带进一些外来的物质,特别是化学分离时氧化基团引入会造成对干酪根分子结构特性的错误解释。

鉴于上述若干疑难问题的存在,笔者成功地应用显微 FT-IR 光谱技术,“原位”研究沉积岩中生油母质——干酪根,并且获得了较为满意的结果。为了对“离位”和“原位”方法的全面了解和比较,有必要先叙述“离位”法的基本步骤及其结果,然后用“原位”法作一比较,可以更进一步认识显微 FT-IR 光谱技术的先进性和优越性。

1 “离位”干酪根的实验研究

1.1 干酪根的分选

从岩石中分离干酪根,不同地质学科的学者,根据自己学科的研究目的,其分离方法亦不相同。岩石学家的主要目的是回收尽可能形态不变的颗粒较大的干酪根;孢粉学家也期望获得原始的干酪根外形;化学家则认为,尽可能完全地回收和提纯干酪根。因此,在第一步研磨岩石,前者要求粗磨,后者要求细磨;在分离时,前者采用物理分离(如离心法、重液法和浮选法等),后者则常用酸溶解法和抽提法。本文介绍石油地质学家通常采用的干酪根分离法——

法国石油研究院的干酪根分离装置^[3](见图 1),并严格规定分离步骤如下:

沉积岩石先在 Aurec 环磨机中研磨 30 秒钟,样品粒度约为 80 μm 至 100 μm 。然后进行氯仿抽提。把装着样品的烧杯放在磁搅拌器上,盖上装水的盖子,抽提一个小时,氯仿温度约为 50 $^{\circ}\text{C}$ 。接着用玻璃纤维纸过滤,收集抽提过的岩样。并放入图 1 装置中进行酸处理与水洗,用 0.6 μm 的滤膜过滤。所有操作在 60~70 $^{\circ}\text{C}$ 的温度与氮气流下进行。

全部操作均在搅拌中进行。为达到操作的最佳效果,首要的是使温度保持在 65 $^{\circ}\text{C}$ 左右。除了最后两次水洗外,所有的水洗都要用酸化(盐酸)蒸馏水,以防止粘土矿物的解絮凝作用,以至堵塞滤膜。

上述表明干酪根的分选是十分复杂的,操作要求严格且烦琐,费时耗资。分离一个岩石样至少需要 3 天的时间(对一套干酪根分离装置而言)。然而更为严重的是由于分离过程中和复杂化学反应,往往使原干酪根的化学结构发生畸变。

1.2 化学分离中的影响

实验证明,硝酸对干酪根的化学结构影响相当大^[3]。分离中如果酸中含有硝基,将会对干酪根产生氧化和硝化作用,它既会降低含氢量又会严重损失碳的含量。图 2 的干酪根的

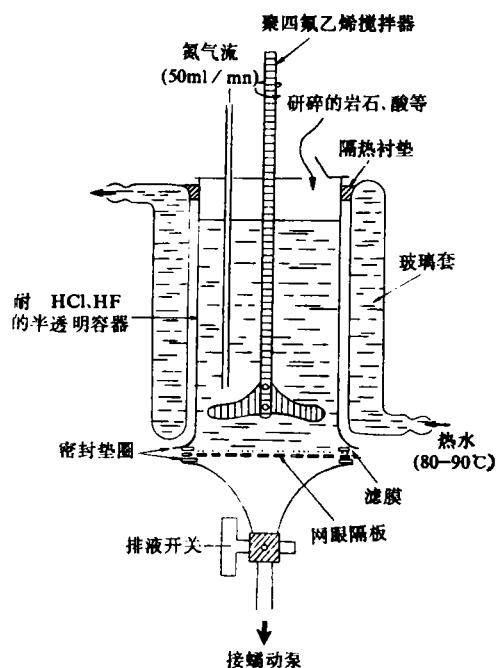


图 1 法国石油研究院的干酪根分离装置^[3]
(法国专利 No. 7437. 072)

Fig. 1 Kerogen separator of France Petroleum
Institute(France patent No. 7437. 072)

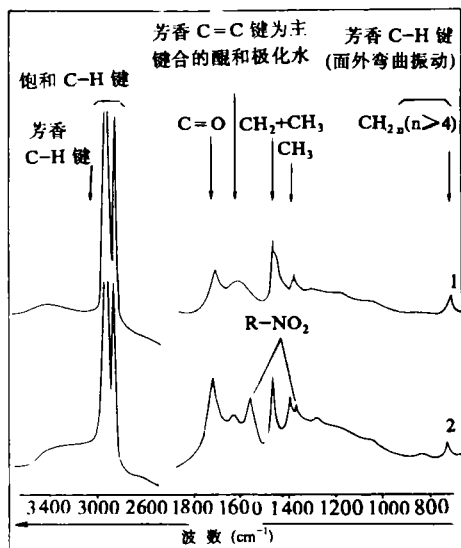


图2 页岩干酪根样品的红外光谱
(IFP. NO. 15760)

Fig. 2 Infrared spectrum of
kerogen sample in shale

红外光谱表明,用硝酸处理过的干酪根(2)和原干酪根(1)的红外光谱差别甚大。其中在 1700cm^{-1} 位置的 $\text{C}=\text{O}$ 基团谱带显著增强,说明硝酸的氧化作用;而芳环 $\text{C}=\text{C}$ 骨架振动的 1600cm^{-1} 谱带则明显下降,证明芳环被硝酸破坏;还有在 1300cm^{-1} 和 1540cm^{-1} 的位置上却出现了原干酪根中并没有的 $\text{R}-\text{NO}_2$ 基振动谱带,说明干酪根由于硝化作用 NO_2 基取代了氢,从而使氢大量损失。这些化学作用导致干酪根的化学结构面目全非,以及对干酪根的类型造成错误的解释。

此外,有机溶剂抽提是从岩石中分离干酪根的一个重要步骤,因为它是除去沉积岩石中以游离状态存在的可溶性有机质,特别是烃类,从而达到保留干酪根的目的。因此,实验特别强调必须使用没有分解作用的溶剂。即使如此,由于吸附、扩散和抽提的动力学效应,使得完全游离态和强化化学键(共价键)之间的各种过渡形式更为复杂,很难确定抽提过程中只提取可溶性的有机质,而完

全不伤害干酪根的化学结构或它们之间的过渡形式的基团或键。

综上所述,完全不起破坏作用的化学分离方法是极为困难的。所以建立“原位”的分析鉴定方法是势在必行。

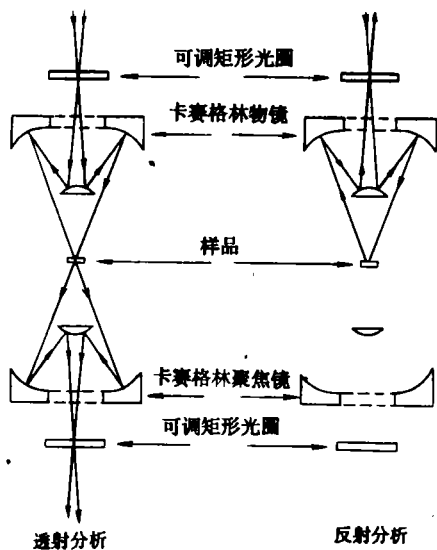


图3 尼高力 IR-Plan 显微镜系统的
同轴光学部件略图

Fig. 3 sketch map showing on-axis
opticator of Nicolef IR-Plan microscope system

1.3 显微 FT-IR 技术在“离位”法中的应用

“离位”法是目前石油地质广泛应用的一种常规干酪根研究的方法。而过去应用宏观红外或 FT-IR 光谱仪研究分离出来的干酪根是它的集合体。如果分离出来的干酪根是很单纯的类型,那末其分析鉴定结果应该是可靠的。从而,自然界往往是复杂的,在同一个岩样中也许存在不同类型的干酪根;或者存在着其它杂质,这样一来集合体的宏观红外光谱分析就不能提供可靠的科学依据。因此,笔者建议采用显微 FT-IR 光谱技术对“离位”干酪根进行分析鉴定。

1.3.1 显微 FT-IR 光谱系统⁽⁵⁾

美国尼高力 IR-Plan 显微 FT-IR 光谱(图3)具有同轴光学系统、双光栏系统、红外物镜数字光圈、全景光圈、高灵敏宽光谱范围的 MCT-A 检验器以及视频图像拍摄系统等。

该系统不仅可以在大于 $5\mu\text{m}$ 的微区内获得高质量的 FT-IR 光谱图,而且可以获得被测物质的清晰的显微照片,其应用非常广泛^(6,7)。

1.3.2 显微 FT-IR 鉴定“高位”干酪根

将分离所得的干酪根微粒放置在溴化钾的晶片上,(以分散状为最佳)然后置于红外显微镜载物台上。先用可见光调好焦距,选择被测样品的微区视野;然后将红外光束移入目标微区,测量其红外光谱。同时在可见光拍摄干酪根形态的显微照片。

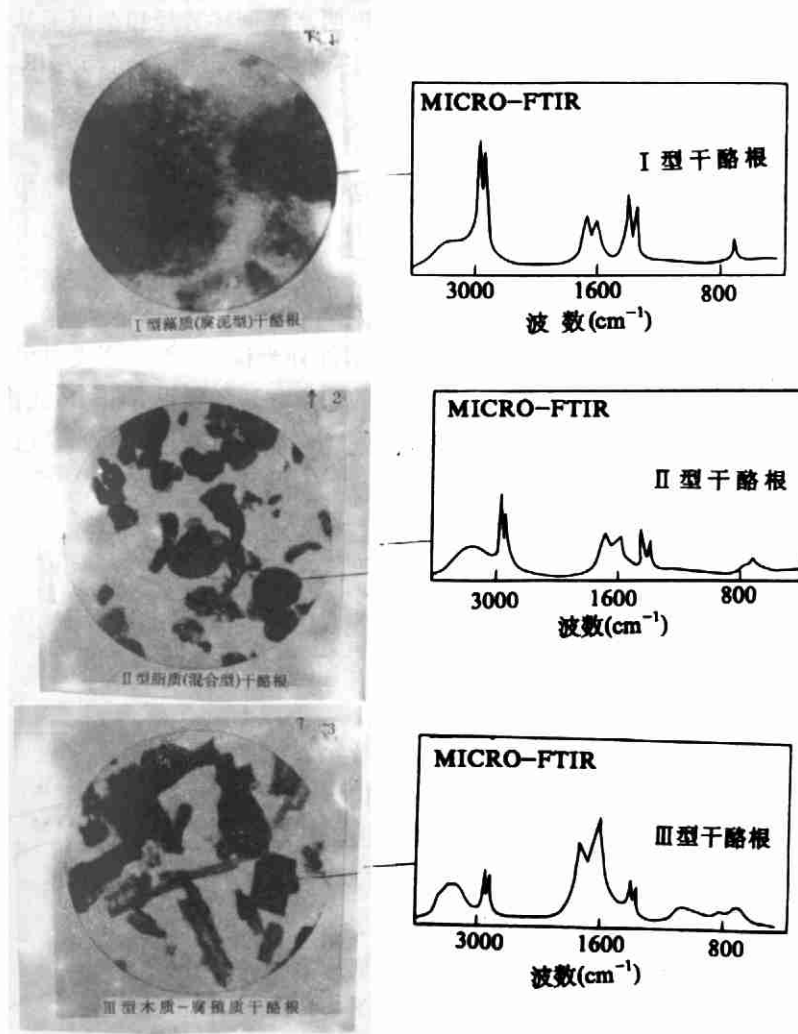


图 4 I —, II —, III —, 型干酪根透射显微照片及其显微 FT-IR

Fig. 4 Micro-FTIR spectra and photographs of types I, II, III kerogen

图 4 是 I 型、II 型、III 型干酪根透射显微照片(左)、对应的显微红外光谱图(右)。其特点是它可以获得宏观红外所不能得到的显微照片,三种类型的干酪根形态明显不同, I 型藻质(腐泥型)干酪根形态为球藻状,外缘云絮状显示着藻质体的特征; III 型木质—腐殖型干酪根形态似植物碎屑,外缘清晰是典型的木质特征; II 型脂质(混合型)干酪根则介于前两者之间,显微镜下观察所有分离出来的干酪根其颗粒多数都在 10~80 μm 之间,以 20~50 μm 居多。因此非常适合显微 FT-IR 的测量粒径。

图 4 的右边三个显微红外光谱是相应显微照片中所指的某微区干酪根单体,完全无其

它杂质干扰,属纯干酪根光谱。谱图表明,I型干酪根的 3400cm^{-1} 谱带为OH基的振动, 2920cm^{-1} 和 2850cm^{-1} 强谱带为 CH_2 振动,反映了含烃高和富氢;而 1600cm^{-1} 和 1700cm^{-1} 弱谱带为稠环芳烃和 $\text{C}=\text{O}$ 基的振动,反映了杂原子基团和稠环芳烃较少, 720cm^{-1} 弱谱带代表四个碳以上的烷基长链。Ⅱ型干酪根,则与此相反, 2920cm^{-1} 和 2850cm^{-1} 为弱谱带,说明含烃少,而 1600cm^{-1} 和 1700cm^{-1} 为强谱带,说明富含稠环芳烃和杂原子基团。Ⅲ型干酪根的谱带居于前两者之间。这些结果与分子结构完全吻合,证明显微FT-IR技术用于分析鉴定分离出来的干酪根优于其它分析工具。

1.3.3 干酪根的红外数据分类

目前石油地质广泛采用的干酪根分类是根据元素分析数据。即将干酪根样品通过复杂的元素分析,应用其中H/C元素比值作纵坐标,O/C元素比值作横坐标,作出三种类型干酪根的曲线图版。

Ganz和Kalkreuth^[8]建议直接用红外光谱数据作为干酪根的分类依据。并提出分类的经验公式。由于这两位学者当时是用传统色散型红外光谱仪,所以公式中采用谱带透射率(%)数据,并且基线未经校正,精确度受到一定的影响。笔者采用FT-IR光谱仪,并用干酪根谱带的吸光度(A),通过基线校正的数据。并将Ganz-Kalkreuth经验公式改写为^[9]:

$$\text{烷烃因子} = \frac{A_{2930} + A_{2860}}{A_{2930} + A_{2860} + A_{1630}} \text{ (纵坐标)}$$

$$\text{含氧因子} = \frac{A_{1730}}{A_{1730} + A_{1630}} \text{ (横坐标)}$$

式中A是吸光度,A的下标表示谱带波数(cm^{-1})位置。烷烃因子等于甲基亚、甲基吸光度比总烃(脂肪族与稠环芳烃之和)吸光度;含氧因子等于含氧基吸光度比含氧基与稠环芳烃吸光度之和。实际上这与元素O/C和H/C比值的化学含意是一致的。因此根据上述经验公式,可以编制成I、Ⅱ、Ⅲ型干酪根的红外数据分类图版(见图5)。图版的形式与元素比值图版也很类同。现在把图4显微FT-IR光谱测量的三种类型的干酪根红外光谱数据,按上述经验公式计算,并将I、Ⅱ、Ⅲ型干酪根的烷烃因子和含氧基因子的数值分别标在图5中的H、M、L三个点。结果表明不同类型的干酪根在图版中的相应关系是极其吻合的。

从上述显微FT-IR技术在“离位”干酪根测定上的应用,无论不同类型干酪根红外光谱的质量和在干酪根红外数据分类的图版上均优于宏观红外光谱的结果,比元素分析简便。

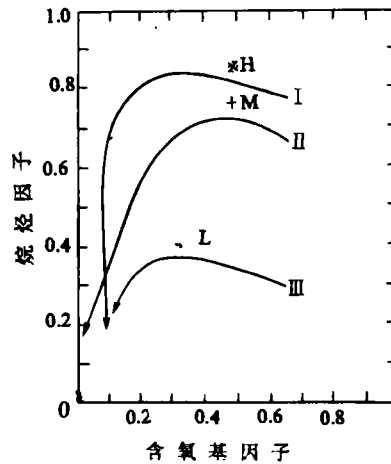


图5 干酪根的红外数据分类
Fig. 5 Infrared data classification
of Kerogen

2 “原位”干酪根的实验研究

上面叙述了分离干酪根的复杂性及其缺陷,同时还阐明了显微 FT-IR 光谱技术用于“离位”干酪根测定的效果。然而,即使显微 FT-IR 光谱技术在“离位”法中取得一定的成功,也很难弥补化学分离过程中所带来的误差和错误解释。“原位”则不然,其优点可以体现在以下几个方面。

2.1 岩石光、薄片的直接测量

一般来说,显微镜镜下岩石鉴定,分薄片和光片两种,前者用于透射光,后者用于反射光观测。岩石薄片 FT-IR 显微技术要求厚度约 $10\mu\text{m}$ 或小于 $10\mu\text{m}$,并将岩石薄片从载玻上溶解下来,光片只需将岩石按方位切开磨光。应用显微 FT-IR 技术研究干酪根可用光片作反射分析,也可用薄片作透射分析。

将岩石的薄片或光片放在红外显微镜的载物台,与普通光学显微镜的操作相同,用可见光调好焦距,运用载物台的 X-Y 轴旋转螺丝寻找被观测物体的微区。然后用双光栏对准目的物,同时运用红外光来测量目的物的显微红外光谱。

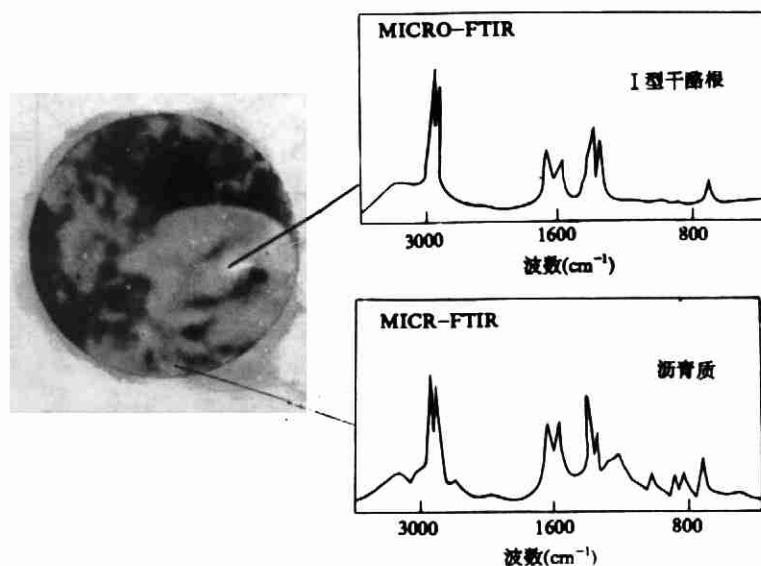


图 6 页岩中的 I 型干酪根和沥青显微照片及其“原位”显微 FT-IR 光谱

Fig. 6 *Situ* micro-FTIR Spectra and photographs of bicumen and type I Kerogen in shale

图 6(左)是平行于层理的页岩光片的反射光显微照片。照片中部似圆形的颗粒是 I 型(藻类)干酪根。它不仅在外形上反映了藻类生物的形态,而且其显微红外光谱的各谱带特征证实是 I 型干酪根(见图 6 右上光谱图)。该干酪根的外形保存完整,直径约 $80\mu\text{m}$,所以显微红外光谱也显得特别单纯,无其它杂质干扰。照片的右下角的白色无定形颗粒,经显微红外光谱证实是沥青质。然而,不是每个含油气盆地的每个岩石切片中都能遇到图 6 中如此完整纯净的干酪根。在多数情况下,干酪根成碎片状,分布在矿物集合体之间,微区也难于找到纯而无周围矿物干扰的。然而,采用差谱技术可以完善地解决这个难题。

2.2 差谱的应用

差谱又称为差示光谱或光谱减,是 FT-IR 光谱技术中常用的一种方法^[10]。例如通常测量红外光谱时有水分和二氧化碳的背景值,这时可以用背景光谱作差谱获得高质量的纯光谱;在混合物的光谱中,也可以用已知的纯光谱对混合光谱作差谱,获得未知的杂质光谱。差谱也是显微 FT-IR 光谱中不可缺少的的方法之一,因为双光栏是形状规则的圆形或方形孔,而地质岩石样品中的矿物(包括干酪根和沥青质等)往往形状很不规则的小颗粒,所以在规则的光栏视野范围可能会测量到与目的物靠近的其它物质。这时可以把非目的物作为参比光谱用差谱技术处理,即可获得目的物的纯光谱。

图 7(左)是油页岩垂直层理面的切片的显微照片,其浅色的颗粒为有机质,暗黑色颗粒为粘土矿物,颗粒一般在 10~25 μm 之间。应用美国尼高力 NIC-Plan 红外显微镜和 Mngna-IR 750 FT-IR 光谱技术测量其右上角浅色颗粒时,所获得的透射显微红外光谱并非纯的干酪根(见图 7 右上混合物光谱)。然后测量其旁边的暗色颗粒为伊利石光谱,用混合物光谱与伊利石谱作差谱,获得纯净的 I 型干酪根的“原位”红外光谱(见图 7 右上差示光谱)。

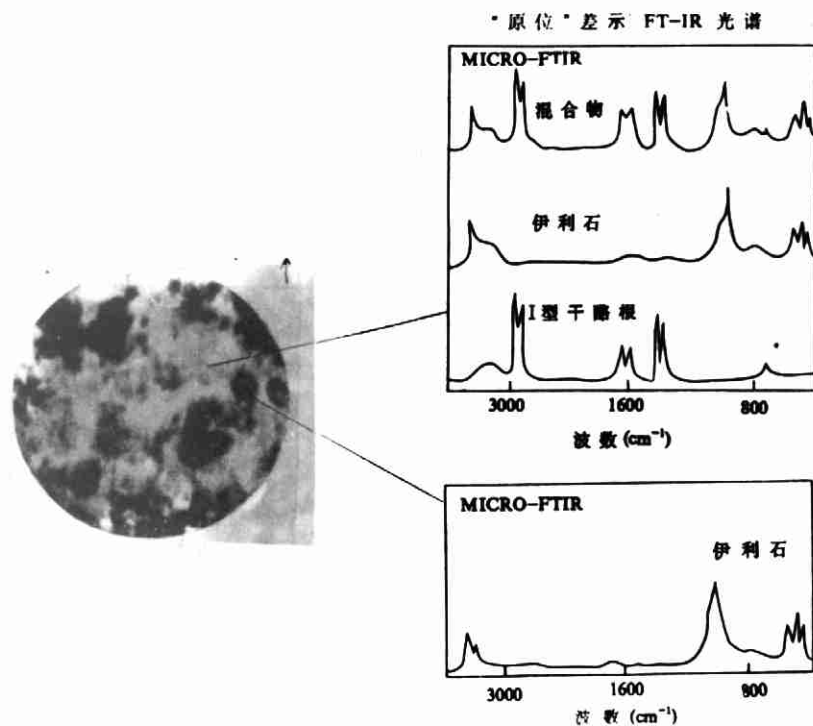


图 7 油页岩中的粘土矿物显微照片及 I 型干酪根“原位”显微差示 FT-IR 光谱
(尼高力 NIC-Plan 红外显微镜)

Fig. 7 *Situ* Micro-FTIR difference spectra of type I kerogen and clay minerals and its photograph in shale

此外,图 7 照片中右下暗色的颗粒,经显微 FT-IR 光谱测量结果,为伊利石的红外光谱(见图 7 右下光谱)。

显微 FT-IR 光谱技术不仅可以获得“原位”的干酪根、沥青质和各类矿物的光谱,而且可以通过显微镜观察矿物与矿物、有机质与有机质之间的关系。正如图 7 照片中所示, I 型

干酪根为集合体,粘上矿物是分散在这些集合体之间,有机质占有一定的优势,故可称之为油页岩。

结 语

综上所述,显微 FT-IR 光谱实际上是一种新型的“探针”技术。传统的“电子探针”和“离子探针”技术都必须在高真空的和高压电场的条件下进行,一般只作微区的元素分析。然而,现代显微 FT-IR 光谱是在大气常温常压条件下进行分子结构分析。“原位”研究岩石中的生油母质——干酪根的形态、类型、分子结构及其与周围矿物之间的关系。这不仅为石油地质科学研究、油气资源评价提供“原位”的最有力的论据;而且具有技术先进、方法简便、精确可靠、定性与定量同时进行等优点。

显微 FT-IR 光谱技术在石油地质研究与生产工作中,前景极为广阔。在有机质方面,可以“原位”研究岩石中的干酪根、沥青质、卟啉、原油以及未石化的生物有机残骸(如植物孢子、花粉)等;在无机质方面可以研究微区中各类矿物的分子结构及其在变质过程中的变化。这些“原位”研究^[11]在有机地球化学、沉积环境地质学、矿物化学以及地层对比等方面都具有难于估量的深远意义。

致谢 文中部分红外显微镜样品光谱图是由北京大学化学系许振华教授和张煦老师应用美国尼高力 NIC-Plan 红外显微镜和 Magna-IR 750 FT-IR 光谱仪联用技术完成的,在此表示感谢。

收修改稿日期:1994-3-10

参 考 文 献

- [1] Tissot B. P and welte D. H. ,1984, Petroleum Formation and Occurrence, 2nd edn, 699.
- [2] Tissot B. P. and Durand B. ,1987, The role of geochemistry in exploration risk evaluation and decision making, Proc. 12th world Pet. Congr. 2, P. 99~122, Wiley, London.
- [3] Vitorovic D. ,1989, Structure elucidation of chemical method, Insoluble Organic matter from Sedimentary Rocks (Edited by Durand B.)P. 301~338, Editions Techniq, Paris .
- [4] Vandebroucke M. , 1989 ,Structure of kerogen as seen by investigation on soluble extracts, Kerogen, Insoluble Organic Matter From Sedimentary Rocks (Edited by Durand B.)P. 415—443, Editions Technip, Paris.
- [5] 尼高力中国用户协会,1994,红外显微镜技术及应用,傅里叶红外光谱技术资料(一),1~12
- [6] Beauchaine J. P. and Rosenthal R. J. ,1983, Application of FTIR Microscopy in Polymer Analysis, Nicolet Reprint /preprint RP~4.
- [7] Beauchaine J. P. and Rosenthal R. J. , 1983, Application of FTIR Microscopy in Forensic Analysis, Nicolet Reprint/Preprint RP-4.
- [8] Ganz H and Kalkreuth W, 1987, Application of infrared spectroscopy to the classification of kerogen types in the evaluation of some rock and oil shale potentials, Fuel, 66, 708~711.
- [9] 周炎如,1993, FT-IR 在石油地质上的应用, FT-IR 技术与应用研讨会论文集(二),中国光学学会光谱委员会,56~58.
- [10] 周炎如,1987, 傅里叶变换光谱鉴定粘土矿物复合组分的研究,沉积学报,5(1):33~47.
- [11] 周炎如,董正大,于大森,1992, 有机溶质在蒙脱石中“原位”动态吸附研究,沉积学报,16(3):118~125.

Situ—Study on Generative Kerogen in Sedimentary Rock by FTIR—Microspectrometry Technique

Zhou Yanru

(Northwest Geological Institute, China National Petroleum Corporation)

Abstract

The generative kerogen, although recognized as the most important quantitative index of fossil organic matter before, has now been frequently dealt with in a descriptive or bulk geochemical manner by organic petrographers and petroleum geochemists. This was sufficient, however, to stimulate progress in the understanding of many of the gross factors influencing on the accumulation and transformation of organic matter in the geosphere^[1]. In particular, it was helpful for the application of organic geochemical techniques in petroleum exploration. A true integration of organic geochemistry in modern petroleum exploration strategies aiming at an understanding of generation, migration and accumulation of hydrocarbons as interrelated processes on a geological time scale^[2].

Situ study of the micro Fourier Transform Infra—Red (FTIR) spectrum (by Nicolet NIC—Plan Microscope) on the generative kerogen and bitumen—free in sedimentary rock (Fig. 6) shows a strong contribution of hydroxyl groups (absorption centered at 3400cm^{-1}). The band is at 2920 and 2850cm^{-1} (CH_2 stretching frequencies). Further information on the branching level can be derived from the ratio of the 1375cm^{-1} band ($\text{C}—\text{CH}_3$ symmetric bending) and of the 1450cm^{-1} one (CH_2 and CH_3 , asymmetric bending). The presence of aromatic carbons is indicated by the absorption at 1600cm^{-1} and by broad absorptions centered at 830 and 750cm^{-1} . The 1600cm^{-1} band is a shoulder of a broad band centered at 1620cm^{-1} . The latter absorption may be due to olefinic $\text{C}=\text{C}$ stretching vibrations but its intensity indicates that it does not chiefly correspond to simple non—conjugated olefinic groups. The presence of non—conjugated caroyl is indicated by the intense 1700cm^{-1} band and the small band at 720cm^{-1} is assigned to long chain alkyl groups with four or more carbon atoms. And it can be also used in studying characters of types, shapes and molecular structure of kerogen and bitumen in the sedimentary rocks.

The *situ* micro—FTIR spectrometry is a new technique for petroleum geology. Therefore, this suggests that it is very possible to measure *situ* kerogen in the sedimentary rock, as very exciting possibility for the petroleum geology and molecular geochemical investigations.