

# 可溶抽提物中沥青质的 地球化学特征

何月英

(中国科学院兰州地质研究所)

**内容提要** 以花海盆地花深一井下新民堡群11块岩心样品,用苯-甲醇抽提物的沥青质,经元素、红外光谱、电子顺磁共振波谱分析,并参照核磁共振资料,研究了沥青质的性质、结构、有机质类型、烃类的形成和演化的关系。

探讨该盆地原始有机质属以腐殖型为主的混合型,初步证实沥青质的结构是稠核芳烃为主、在其侧链上连有短的烷基。该井样品随深度的演化明显分阶段性,1800米为其生油门限的深度。

**主题词** 沥青质 花海盆地 红外光谱 电子自旋-共振

**作者简介** 何月英 女 51岁 助研 有机地球化学

本文根据酒西-花海盆地花深一井下新民堡群11块岩心样品,以苯-甲醇抽提物的沥青质,经元素、红外光谱、电子顺磁共振波谱分析并参照核磁共振波谱的资料,研究了沥青质的性质、结构以及有机质类型、烃类的形成和演化的关系。

## 一、实 验

**可溶有机质的提取** 用苯-甲醇(9:1 V/V)抽提48小时,然后将抽提物用正己烷两次沉淀获得较纯的沥青质。

**元素分析** 采用ZWF-1型碳氢自动微量分析仪。

**红外光谱分析** 粉状沥青质制成0.25%溴化钾片,在岛津IR-440型红外光谱仪上测定。

**电子自旋共振(ESR)分析** 在英国ESR-3型波谱仪上进行,称取一定量粉状沥青质装入玻璃管中,在室温下以DPPH为标样进行测定。

## 二、结果讨论

### 1、元素组成

沥青质的组成在一定程度上反映其结构特征。高的H/C原子比,说明具有较多富氢

的脂肪族结构。低的H/C原子比表明结构中稠核芳烃占优势。将花深一井生油岩和标准镜煤沥青质H/C原子比和O/C原子比随深度数据列于表1。按范克雷维伦法作图(图1)和干酪根一样,可将沥青质分为Ⅲ类<sup>[1]</sup>, I类沥青质H/C原子比>1.2, II类沥青质H/C原子比0.8—1.0, III类H/C原子比<0.8,从表1、图1清楚地看出,花深一井沥

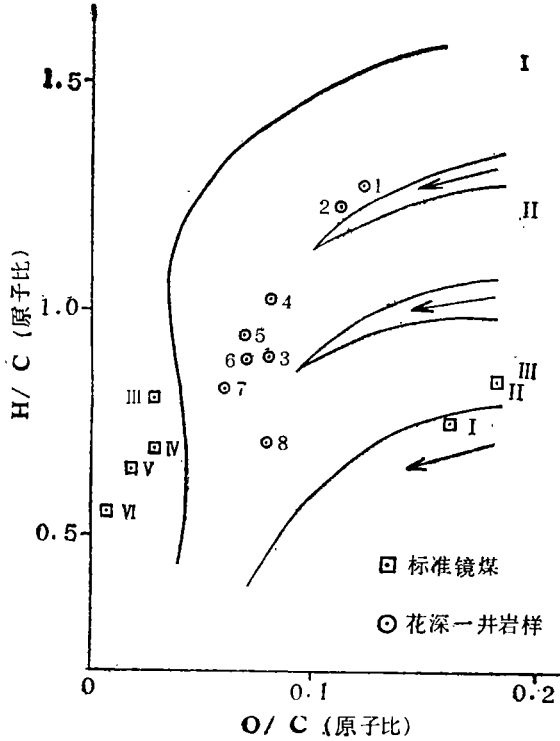


图1 沥青质元素组成分类图  
Fig. 1 Classification of asphaltene elements

表1 标准镜煤和花深一井沥青质H/C和O/C原子比数据表  
Table 1 H/C and O/C atom rate of standard vitrinite and Huashen No. 1 Well asphaltene

花 深 一 井 沥 青 质			标准镜煤沥青质		
井 深 (m)	H/C	O/C	煤 阶	H/C	O/C
1464 (1)	1.27	0.12	长 焰 煤 I	0.73	0.16
1891 (2)	1.22	0.11	气 煤 II	0.84	0.08
2288 (3)	1.90	0.08	肥 煤 III	0.80	0.03
2432 (4)	1.01	0.08	焦 煤 IV	0.69	0.03
2743 (5)	0.94	0.07	瘦 煤 V	0.65	0.02
2854 (6)	0.89	0.07	贫 煤 VI	0.55	0.008
2965 (7)	0.83	0.06			
2998 (8)	0.71	0.08			

青质H/C原子比从0.71—1.27, 平均0.97, 属于Ⅰ型沥青质, 并且绝大部分的点落在Ⅰ区, 接近标准镜煤沥青质, 表明花深一井沥青质为腐殖质为主的混合型。由于沥青质与干酪根相比更具有“原生”特点, 因而可推断花深一井生油岩有机质是腐殖质为主的混合型。图2和表1也明显的看出C%和C/H比值分别由1800m到2700m随深度而增大, C%

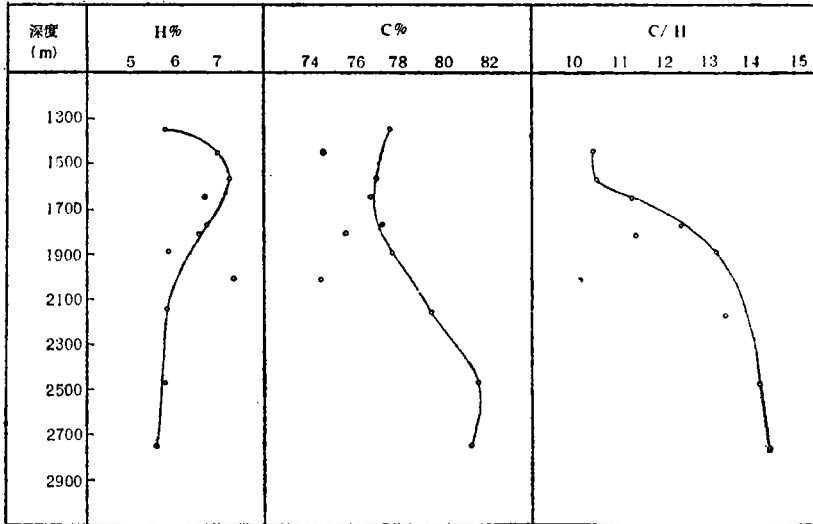


图2 花深一井沥青质H%、C%、C/H、随深度的变化

Fig. 2 Relationship between H%, C% and C/H of Huashen No. 1 Well asphaltene and depths

由75.71%增至81.71%; C/H比由11.63%增至14.64%, 说明随深度增加沥青质结构中的碳更加富集。H%含量在浅层虽稍有增加, 但从1800m—2700m由6.48%减至5.75%, 氢的减少表明, 有少量的富含氢物质(如烃类、水)由沥青质中脱落。而H/C、O/C原子比随深度减小, 在1800m后减少得更迅速, 进一步说明随埋深增加沥青质碳更加富集, 而氧不断从沥青质中脱落。

## 2. 红外光谱分析:

### (1) 沥青质的红外光谱特征:

沥青质的红外光谱可以反映其结构特征。其红外光谱图(图3), 存在下列三组主要吸收峰。

(a) 反映脂肪烃特征吸收峰为:  $1380\text{cm}^{-1}$ ,  $1450\text{cm}^{-1}$ ,  $2850\text{cm}^{-1}$ ,  $2900\text{cm}^{-1}$ 。

(b) 反映芳烃特征吸收峰为:  $750\text{cm}^{-1}$ ,  $810\text{cm}^{-1}$ ,  $860\text{cm}^{-1}$ ,  $1280\text{cm}^{-1}$ ,  $1620\text{cm}^{-1}$ ,  $3050\text{cm}^{-1}$ 。

(c) 反映杂原子基团的特征吸收峰——主要含氧、氮、硫杂原子吸收峰是  $1030\text{cm}^{-1}$ ,  $1650\text{cm}^{-1}$ ,  $1700\text{cm}^{-1}$ ,  $3400\text{cm}^{-1}$ 。

所有岩样沥青质的红外光谱图基本相似, 即  $1620\text{cm}^{-1}$ 、 $1650\text{cm}^{-1}$  处有强的芳核和多核醌基吸收峰和  $900-750\text{cm}^{-1}$  处有芳香烃 C-H 吸收, 相应地反映沥青质分子中主要含有芳核结构和缩合多核的芳烃结构。  $2900\text{cm}^{-1}$ ,  $2850\text{cm}^{-1}$ ,  $1450\text{cm}^{-1}$ ,  $1380\text{cm}^{-1}$  处脂肪族甲基、次甲基吸收峰较弱, 反映了沥青质稠环芳烃结构的侧链上烷基取代基是

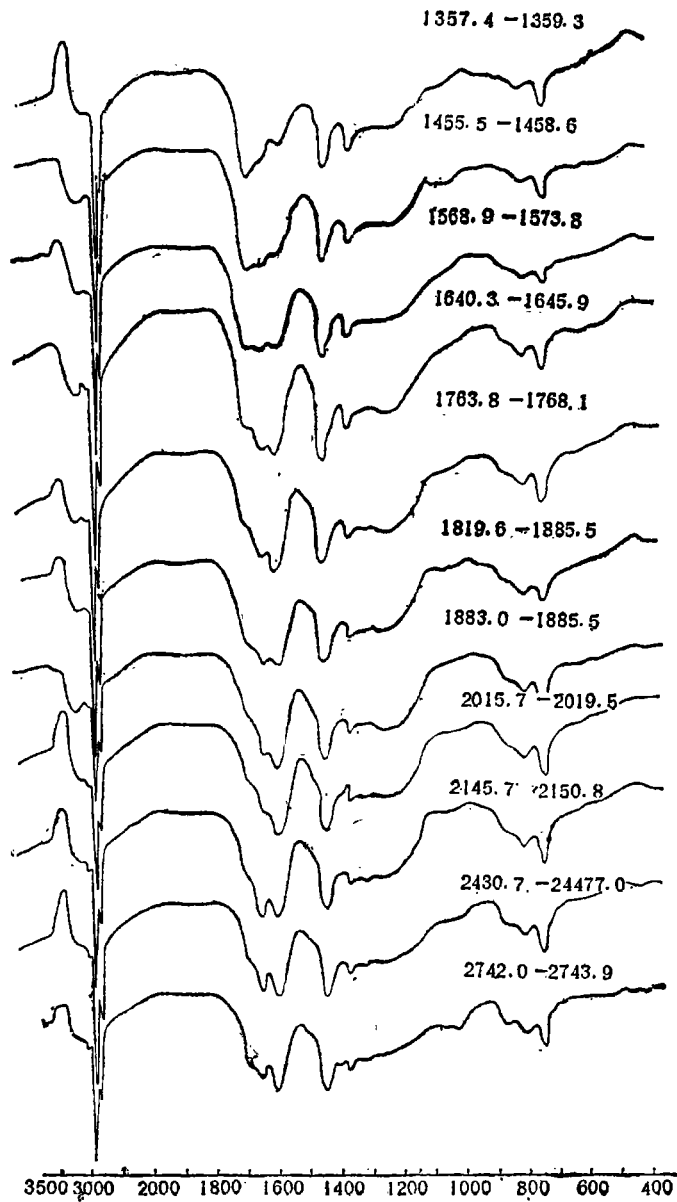


图3 花深一井沥青质红外光谱随深度变化

Fig. 3 Relationship between the infrared spectrum of Huashen No 1 Well asphaltene and depths

沥青质分子结构的次要组成部分。红外光谱中缺乏反映链烷基特征的  $720\text{cm}^{-1}$  吸收峰  $[(\text{CH}_2)_n, n > 4]$ ，证明沥青质的结构是由稠化苯环所构成并在稠化苯环上有较短的烷基取代基（其平均碳数不超过 4）。不同类型的沥青质是由于苯环稠合程度（即缩合程度）的不同而造成的。已证实硬沥青的沥青质芳烃体系的稠合程度小于石油沥青质（T.F.Yen, 1984）。

应着重指出在花深一井的红外光谱图中,稳定的存在着 $1650\text{cm}^{-1}$ 羰基吸收峰,并且从浅层的1357m到深层2742m均出现较强的吸收峰(见图3),说明了花海盆地存在有较多的陆源植物输入。

### (2) 花深一井沥青质红外光谱随深度的变化

图3清楚看出:在浅层1568m以上无 $3050\text{cm}^{-1}$ 芳核C-H吸收峰出现,自1568m开始出现小肩峰,且随深度的增加而增大。

$750\text{cm}^{-1}$ 、 $710\text{cm}^{-1}$ 、 $860\text{cm}^{-1}$ 处芳核C-H吸收峰从浅层至深层增加, $750\text{cm}^{-1} > 810\text{cm}^{-1} > 860\text{cm}^{-1}$ ,随深度的增加这种趋势越来越明显,这意味着在浅层沥青质稠化芳核上的键大部分被链烷烃所取代,随深度(温度)增加,在热动力作用下,脂肪链和芳核之间C-C键断裂,脂肪链的碳被氢取代,同时产生气态烃类甲烷。

在1357m~1673m,  $1720\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰随深度增加而减小,向深处 $1720\text{cm}^{-1}$ 和 $1650\text{cm}^{-1}$ 处的峰形随深度变化有明显的不同,羰基吸收带朝低频率移动。这是因为羰基与苯环形成共轭所致。 $1620\text{cm}^{-1}$ 和 $1650\text{cm}^{-1}$ 吸收峰随深度增加而增大这意味着随温度增加,沥青质分子中羰基或多核酮基与稠合苯环由 $\pi-\pi$ 键共轭形成大 $\pi$ 键的共轭大分子,即沥青质芳香片,因而形成大分子量的沥青质。沥青质质点随埋深而增加的事实已被晏德福所证实(1984)。

### 3. 自由基含量与深度的关系

从自由基含量与深度的关系图(图4)清楚的看到,自由基含量随深度的增加而增大,由1387m的 $5.48 \times 10^{16}$ 到1800m处增加至 $8.97 \times 10^{16}$ 自旋中心数/克,在低成熟段保持在低数值。在1800m~2700m处自由基含量从8.97增至 $24.92 \times 10^{16}$ 。沥青质的自由基随成熟度增加而增大趋势表明:沥青质芳香片在热动力作用下由于C-C键、C-H键,苯环与碳之间的键断裂形成稳定的自由基,这种自由基能稳定存在,可能是由于沥青质芳香片上各种取代基的空间屏蔽效应使得沥青质芳香片上的不配对电子能长期保存下来。这种自由基随深度的关系也反映随深度增加缩、聚合作用的加剧而形成大分子量沥青质芳香片。同时在花深一井中Ts( $18\alpha(\text{H})-22.29.30$ 三降藹烷/Tm( $17\alpha(\text{H})-1$ 三降藹烷)的比值逐步增高,从1455m到2454m,该比值从0.2增至0.93<sup>1)</sup>,说明Tm向Ts转化过程中不仅产生稳定的Ts结构,也发生空间屏蔽效应。

### 4. 核磁共振波谱( $^1\text{H-NMR}$ )研究<sup>2)</sup>:

已知不同化学环境中的氢原子在 $^1\text{H-NMR}$ 波谱中有不同的化学位移 $\delta$ ,因而可用沥青质的 $^1\text{H-NMR}$ 谱来区分不同类型碳原子上的氢。表2列出不同类型碳原子上氢的化学位移 $\delta$ ,图5展示出花深一井岩样沥青质的 $^1\text{H-NMR}$ 波谱图,清楚的看出它是由比较宽的芳烃吸收区( $\delta = 6.20-8.00\text{ppm}$ )和脂肪族或环烷烃吸收区( $\delta = 0.5-2.50\text{ppm}$ )组成。

利用  $H_A^m + H_A^d + H_\alpha + H_\beta + H_\gamma = 1$  面积归一法计算出一系列的沥青质结构参数:

$$H_A = \text{PAP} = H_A^m + H_A^d \quad \text{芳氢分数(质子百分数)}$$

$$H_o = H_\beta = H_\gamma \quad \text{除}\alpha\text{-H外的非芳氢分数}$$

1)据罗斌杰、华保钦等人资料

2)由邵宏舜提供的资料

表 2 氢原子的化学位移表  
Table 2 Chemical shift of hydrogen atom

化学位移 $\delta$ (ppm)	组 分	原 子 类 型
$>7.05$	$H_A^D$	双环或多环芳氢
$7.05\sim 6.20$	$H_A^m$	单 环 芳 氢
$4.00\sim 1.95$	$H_\alpha$	在芳香环 $\alpha$ 位上的饱和基团中的氢
$1.95\sim 1.00$	$H_\beta$	饱和次甲基、甲川以及环烷环上的氢 芳香环 $\beta$ 位或更远处次甲基上的氢 环的 $\beta$ 位甲基氢
$1.00\sim 0.50$	$H_\gamma$	饱和烃甲或环烷 $\gamma$ 位以上甲基氢

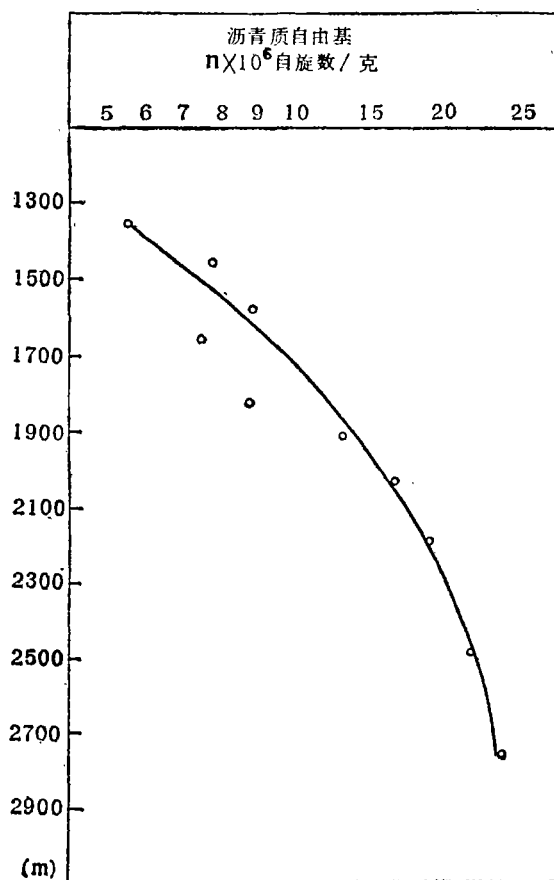
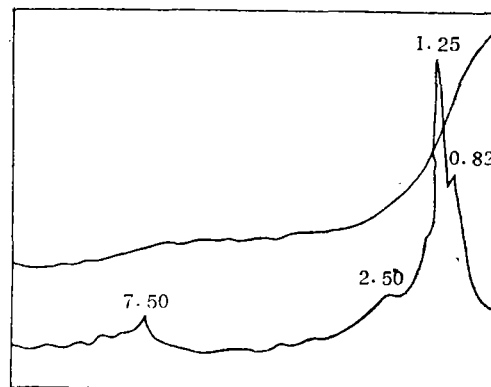


图 4 沥青质的自由基含量随深度变化  
Fig. 4 Relationship between the free radical Contents of asphaltene and depths



(氘代氯仿溶剂, FT-80A 仪器)  
图 5 花深一井岩心样沥青质 $^1H$ -NMR波谱图  
Fig. 5  $^1H$ -NMR spectra of asphaltene in Huashen No 1 Well core samples

$$N = \frac{H_{\alpha} + H_{\gamma}}{H_{\gamma}} \quad \text{每个取代烷基平均碳数}$$

$$F_A^H = \frac{C_A}{C} \quad \text{芳香度}$$

$$C_A \quad \text{芳香碳含量 \% } C_A = C - C_s$$

$$C_s \quad \text{烷基碳含量 \%}$$

与本文有关的参数为碳原子分布芳香度、取代烷基碳数、芳碳和烷基碳的含量、 $H_{\alpha}$ 、 $H_{\beta} + H_{\gamma}$ 、 $H_A^d + H_A^m$ 。

(1) 结构参数与有机质类型:

将花深一井生油岩和陕甘宁盆地侏罗系、三叠系和泌阳凹陷的代表性生油岩和油页岩沥青质结构参数进行比较(表3), 反映出其结构参数与不同类型有机质之间存在着明显的差异。与岭11生腐殖型(Ⅲ)和华49生腐泥腐殖型(Ⅱ)不同, 以腐泥型为主的泌阳凹陷沥青质其单环芳氢和多环芳氢的含量最低, 仅占10.86%。相反脂肪结构的

表3 沥青质结构参数对比表

Table 3 Comparison of structure parameters of asphaltene

样 品	PAP ( $H_A^d + H_A^m$ %)	$H_{\alpha}$ (%)	$H_{\beta} + H_{\gamma}$ (%)	N	$C_s$ (%)	$C_a$ (%)	$F_A^H$
花深一井岩样	25.79	24.97	49.27	2.79	27.66	51.27	66.34
陕西油页岩*	27.92	30.10	41.90	2.79	19.99	52.42	69
新疆油页岩*	27.55	26.18	45.60	3.01	21.97	51.24	66
泌阳(Ⅰ)**	10.86	19.80	69.34	3.60	37.00	40.00	48
华49生(Ⅱ)**	11.4	29.64	55.41	2.90	27.00	52.00	63
岭11生(Ⅲ)**	25.17	30.53	45.61	2.50	22.00	59.00	69

\*据宋家荣资料 \*\*据程克明资料

$H_{\beta} + H_{\gamma}$ 的含量高达69.34, 而每个取代烷基平均碳数较大, 为3.60。它同时具有最高的烷基碳含量(37.00%)最低的芳碳含量(40.00%)和芳香度(4.8)这些均说明腐泥型沥青质富含脂肪族结构。其上取代基的平均链长相对较长, 芳碳数量稍大于烷基碳数量, 具有最低的芳香度。而生油条件较差的陕甘宁盆地侏罗系岭11井岩心沥青质芳碳含量远大于烷基碳的含量, 前者为59.00%, 后者为22.00%, 说明腐殖型沥青质的缩合程度远大于取代程度, 同时芳构化程度最高, 由芳香度高达69证明此点。这点也与花深一井样品元素分析相对应。在高成熟段出现随深度变化碳含量增加和氢含量减少的现象, 必然出现成环度和芳香度的增加。花深一井生油岩的 $H_A^d + H_A^m$ 和岭11井样品几乎相等, 前者25.79%, 后者25.17%。一般认为 $H_A^d + H_A^m$ 为萘、蒽、菲、蒾系化合物及

其衍生物上的氢, 它们大都由高等植物的木质素衍生而来, 因而芳氢含量高是腐殖型沥青质的主要特点之一, 其芳香度也与岭11井样品接近, 前者为66.34, 后者为69, 进而说明花深一井生油岩的有机质性质接近于腐殖型。这点与花深一井低成熟段发现含有陆源植物型镍卟啉也十分吻合<sup>[2]</sup>。但从N、Cs、Ca又与腐泥腐殖型的华49井样品含量相当, 因而更确切的说, 花海盆地生油岩有机质类型属腐殖型为主的混合型。

### (2) 结构参数与深度的变化:

由表4看出除 $H_a\%$ 外, 其余结构参数均随深度规律地变化, 并呈现阶段性, 自1800m左右为高低成熟段的分界。首先, 每个取代烷基的平均碳数N除1455m处 $N=4.71$ 外, 其余均在4以下, 说明腐殖型中具有较短碳链取代侧链, 平均碳数3—4, 这与它的红外光谱图形成较好的对应, 无 $720\text{cm}^{-1}$ 吸收峰且低成熟段(1357m—1768m)N平均为3.47, 高成熟段(1800m—2743m)N平均为2.50, 二者相差一个碳, 说明沥青质在热降解中产生了甲烷气体。

芳香度在低成熟阶段所表现出的不规律变化可能因为芳香度在成熟度不高的样品中受母质和演化程度双重因素的影响。其值在高成熟段随深度的增加而增大(71.2→76.56), 即芳构化程度在高成熟段随深度而增加。腐殖型沥青质的芳构化程度远大于腐泥型(表3), 与此相应, 烷基碳含量随深度减少, 而芳碳含量增加, 说明在该沥青质中随深度增加芳碳比重增加, 烷基碳减少。

综上所述, 沥青质的结构参数可为原始有机质的组成性质及分类提供一定的信息。结合随埋深的演化特征探讨沥青质在成油成气中的机理, 从结构上得出了沥青质取代基

表4 花深一井沥青质 $^1\text{H-NMR}$ 主要结构参数表

Table 4 Main structure paramers of  $^1\text{H-NMR}$  of Huashen No 1 Well asphaltene

编号	井 深(m)	N	Cs%	Ca%	$F_A^H$	PAP ( $H_A^a + H_A^m$ )%	$H_B + H_Y\%$	$H_a$
1	1357.41~1359.31	3.69	38.18	49.47	63.71	10.81	65.05	24.14
2	1455.50~1458.57	4.71	35.25	39.50	52.84	11.72	69.52	18.67
3	1568.95~1573.83	3.78	41.08	35.01	46.01	16.67	61.31	22.02
4	1640.32~1645.95	3.54	29.66	47.08	61.35	19.27	57.90	22.82
5	1763.85~1768.14	2.35	21.31	56.01	72.44	31.52	39.28	29.19
6	1819.60~1885.55	3.05	32.39	55.37	71.20	24.71	50.59	24.70
7	1883.03~1885.55	2.18	21.31	54.49	71.87	35.51	35.15	29.69
8	2015.71~2150.50	2.61	26.85	47.69	63.98	31.91	42.49	26.42
9	2145.60~2150.87	2.72	21.14	58.36	73.40	31.09	43.09	25.00
10	2477.02~2430.67	2.23	18.11	58.66	76.41	34.88	35.95	29.17
11	2742.04~2743.99	2.78	19.07	62.31	76.56	35.56	41.67	22.78



平均链长短与原始有机质性质优劣的关系,为腐殖型原始有机质降解产物富含甲烷气态烃类找到了依据。

罗大恒同志在红外实验中给予很大帮助,谨表感谢。

收稿日期1986年4月3日

### 参 考 文 献

- [ 1 ] 程克明, 1983, 沥青质的地球化学性质及其对母源有机质的分类意义 石油勘探与开发, 第5期。  
 [ 2 ] T.F.Yen & J.G.Erdman, 1962, *Analyt.Chem.* N. 6, p.634.  
 [ 3 ] G.V.Chelimgarian & T.F. Yen, 1978, *Bitumens Asphalts and Tar Sands, Developments in Petroleum Science* 7 p.155-190.

## GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE ASPHALTENES IN THE SOLUBLE EXTRACT

He YueYing

(Lanzhou Institute of Geology, Academia Sinica)

### Abstract

This paper deals with the study on asphaltenes extracted by benzen-methyl alcohol from 11 source rocks from Huashen No 1 well of the Lower Xingmin Group (Cretaceous) in the Jinxi-Huahai basin, Northwest China. The relation between the properties of the asphaltenes and petroleum evolution is studied by elements analysis, infrared spectrum, electron spin resonance and nuclear magnetic resonance.

#### experiments

#### 1. Method for preparing asphaltenes

Source rocks are extracted by benzene-methyl alcohol (9:1) Asphaltenes are prepared in the standard way by two times of precipitation from the benzen-methyl alcohol extract with 10 parts of hexane.

#### 2. Element analysis;

Element analysis is performed on a ZWF-1-type element analyser and the percentages of are obtained. Then H/C atom rate and O/C atom rate are calculated.

#### 3. Infrared spectrum;

The analysis is made with the following method; Powder asphaltenes are prepared 0.25% bromine potassium piece Subsequent was scanned by the infrared spectrometer of IR-440 type. The result of infrared spectrum shows that the asphaltenes have the following functional group; the peaks at  $2900\text{ cm}^{-1}$ ,  $1380\text{ cm}^{-1}$ ,  $2850\text{ cm}^{-1}$ ,  $1450\text{ cm}^{-1}$  representing methyl and methylene respectively; and the peaks at  $750\text{ cm}^{-1}$ ,  $810\text{ cm}^{-1}$ ,

860  $\text{cm}^{-1}$ , 1280  $\text{cm}^{-1}$ , 1620  $\text{cm}^{-1}$ , 3050  $\text{cm}^{-1}$ , reflecting aromatic hydrocarbon characteristic absorption peaks and the peaks at 1030  $\text{cm}^{-1}$ , 1650  $\text{cm}^{-1}$ , 1700  $\text{cm}^{-1}$ , 3400  $\text{cm}^{-1}$ , representing ether groups, quinone groups, carbonyl groups and NH group respectively

4. Electron spin resonance;

Powder asphaltenes are put in a glass tube with DPPH reference, then detected by the ESR-3 spectrometer at room temperature.

#### Conclusion

Based on the above data, the following ideas are conceived;

1) During oil formation the asphaltenes are the material of "interim type". Asphaltene molecule consists of condensed nucleus benzen rings with alkylated side chain;

2) Properties of asphaltenes in structure are related to the types of the source materials. Organic parent materials in Huashen No 1 well belong to a mixture type which mainly contains humic substance.

3) The asphaltenes are heavy components of the soluble extract. The stages are observed from source rocks in Huashen No 1 well. The depth of 1357m-1768m is the lower mature stage while 1800m-2700m is the higher mature stage. The maximal threshold of the formation of crude oil is 1800m in Huashen No 1 well of the Huahai Basin.