

煤中干酪根在热演化中结构变化的红外光谱研究

李岩^{1,2,3}, 王云鹏¹, 赵长毅⁴, 卢家烂¹

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640; 2. 西安地质矿产研究所, 西安 710054; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083

摘要:为了研究煤中干酪根的不同抽提方法对热演化过程中结构变化的影响,对新疆塔里木盆地库车坳陷阳霞侏罗纪煤中的可溶有机质采用不同的抽提方法得到部分干酪根,并对其在不同热模拟温度下的结构组成变化特征进行红外光谱测定。结果表明,干酪根的结构主要由三部分组成:脂族结构、芳香结构、含氧官能团。随热演化进行,脂族结构和含氧官能团不断脱落,芳香结构不断发生缩合。通过三个系列的比较发现,不同抽提方法导致了初始状态烃类含量的不同,因而红外光谱参数的变化趋势也有所不同。三个系列随热演化程度的进行,从Ⅲ₁型干酪根转变为Ⅲ₂型干酪根,生油能力降低,主要为生气型干酪根。

关键词:红外光谱;热模拟;煤;干酪根;吸收峰

中图分类号:P618.11 文献标识码:A 文章编号:1007-2802(2013)01-0097-05

The FTIR Study on Structure Changes of Coal Kerogen in the Maturation Process

LI Yan^{1,2,3}, WANG Yun-peng¹, ZHAO Chang-yi⁴, LU Jia-lan¹

1. SKLOG, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Xi'an Institute of Geology and Mineral Resources, Xi'an 710054, China;

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

4. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083, China

Abstract: To recognize the impacts of different extraction methods in structure changes of coal kerogen in maturation processes, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to study the chemical structures of kerogen from a Jurassic coal in the Kuqa Depression, Xinjiang at different temperatures after dissolved hydrocarbons had been extracted by three different methods. The results indicate that kerogen is composed by aliphatic structures, aromatic structures and heteroatomic compounds. As temperature increasing, the heteroatomic compounds and aliphatic structures are gradually separated out while the aromatic structures gradually experience a condensation process. By comparing the chemical structures of kerogens of three series, our study shows that the initial hydrocarbon yields from the different extraction methods determine the FTIR indices of the kerogens. In addition, it is suggested that the kerogen types change from type III₁ to III₂ with the decreasing of hydrocarbon generation levels.

Key words: FTIR; thermal simulation; coal; kerogen; absorption peak

煤是一种主要气源岩,传统认为煤在热演化过程中一些小分子集团不断脱落而生成烃类气体^[1]。实验表明,除了干酪根直接生成烃类气体外,早期形成的烃类由于吸附作用很难排出,在进一步热演化时也会发出二次裂解生成烃类气体^[2]。为了研究煤

在热演化过程中的结构变化,选择塔里木盆地库车坳陷侏罗纪阳霞的低成熟煤进行了生气模拟实验,在每个实验点将残渣样品进行氯仿及超强抽提,去除已生成的烃类组分,然后对其进行红外光谱更直观地研究煤中干酪根的结构变化。

收稿日期:2012-02-13收到,04-18改回

基金项目:国家重点基础研究发展规划项目资助(2007CB209501);国家油气专项资助(2011ZX05008-002-13);国家自然科学基金资助项目(40872091)

第一作者简介:李岩(1987—),男,硕士研究生,研究方向:油气地球化学. E-mail: haohaoliyan112233@163.com.

通讯作者:王云鹏(1968—),男,研究员,研究方向:油气地球化学. E-mail: wangyp@gig.ac.cn.

傅里叶红外光谱(FTIR)是一种有效的研究煤及显微组分结构的方法,目前已被广泛应用于煤显微组分和烃源岩中干酪根化学结构的研究^[1,2]、有机质成熟度的确定^[3~7]、干酪根类型的划分、油气母岩生油气潜力的评价等。

近年来很多学者对煤结构的研究做了大量的基础工作,对于煤岩某些特有的显微组分^[8,9],利用红外光谱技术对其结构组成进行了研究。如果采用模型化合物对标准浓度的方法,傅里叶红外分析技术还可以定量分析煤中反应性的官能团,如煤中的烷基、芳氢与脂氢的比例、含氧官能团、CH₂的链长等。

1 样品及实验方法

实验样品采自新疆塔里木盆地库车阳霞侏罗纪煤,其镜质体反射率约为0.6%,成熟度较低,经过镜下显微组分统计,样品主要由壳质组成,还含有少量的镜质组和惰性组。

实验时将样品破碎至0.3 mm以下,每次实验取样品不等,进行加热模拟实验。设置8个温度点,250℃、300℃、350℃、380℃、420℃、460℃、500℃、530℃。实验分为3个系列(共24个点)A系列为原始样品,为了去除煤中可溶有机质的影响,采用了两种抽提方法,B系列在每个点都用氯仿抽提以去除常规可溶有机质,残渣继续进行加热模拟实验,直到最后一个点;由于煤吸附性非常强,氯仿抽提并不能将可溶有机质全部抽出,故C系列在每个点都用超强溶剂(二硫化碳-甲基吡咯烷酮,即CS₂-NMP)抽提,残渣继续进行模拟实验,直到最后一个点。每个温度点都是常温快速升温到设点温度,然后恒温72 h。对热模拟样品残渣再次抽提处理,并进行低温烘干后对其进行红外光谱测定。

本文采用的红外光谱仪为美国Nicolet公司生产的Nicolet FT-IR740型傅里叶变换红外光谱仪,波数范围4800~50 cm⁻¹,分辨率0.24 cm⁻¹,浓度精度0.004 cm⁻¹。

2 吸收峰识别及参数选择

2.1 吸收峰的识别

根据红外光谱学和有机化学原理^[13,14],将本区煤的红外吸收光谱特征进行分析并划分出以下三大类吸收峰^[15~17](表1):

(1)脂族烃结构吸收峰:主要有2916 cm⁻¹, 2850 cm⁻¹, 1430 cm⁻¹;

(2)芳香烃结构吸收峰:主要有1594 cm⁻¹, 869 cm⁻¹, 810 cm⁻¹, 740 cm⁻¹;

表1 煤显微组分主要红外光谱吸收峰

Table1 AssignmentsofbandsinFTIRspectraofcoalmecerals

峰位/cm ⁻¹	代号	归属
3406	A	羟基(O-H)/亚氨基(N-H)伸缩
2916	B	主要是CH ₂ 不对称伸缩振动
2850	C	CH ₂ 对称伸缩振动
2354~2400	D	C=N基团伸缩振动
1700	E	芳香族中酯、酸、酮、醛的C=O基伸缩振动
1594	F	芳香烃中芳核的—C=C—伸缩振动
1430	G	主要是烷基结构上的CH ₂ 、CH ₃ 变形振动
1172	H	酚、醚、醛、酯中的C=O基团伸缩振动
869	I	芳烃中同一芳核上(单核或多核)2个邻近的氢原子面外变形运动
810	J	芳烃中同一芳核上(单核或多核)3个邻近的氢原子面外变形运动
740	K	芳烃中同一芳核上(单核或多核)4~5个邻近的氢原子面外变形运动

(3)含氧、氮、硫等杂原子基团的吸收峰:主要有2354 cm⁻¹, 400 cm⁻¹, 3406 cm⁻¹, 1700⁻¹, 1172 cm⁻¹。

2.2 红外光谱参数选择

根据干酪根热演化过程中的成烃特征,结合各官能团的成烃演化规律,并结合前人的研究成果^[13,18],选择以下几个红外光谱参数:

(1)富氢程度参数 $I_1 = (A_{CH_2} + A_{CH_3}) / A_{(C=C)}$ (A 为吸收峰强度,无量纲下同)。表征脂肪烃含量多少及生烃潜力。因为2916 cm⁻¹、2850 cm⁻¹是类脂结构CH₂的伸缩振动吸收峰。计算方法为 $(A_B + A_C) / A_F$ 。

(2)芳构化程度参数 $I_2 = A_{(CH_2 + CH_3)} / A_{(C=C)}$ 。表征有机质热演化程度,此脂芳比值越小,说明有机质热演化程度越高。计算方法为 A_G / A_F 。

(3)富氧程度参数 $I_3 = A_{(C=O)} / A_{(C=C)}$ 。表征富总C=O度。计算方法为 $(A_E + A_H) / A_F$ 。

3 结果与讨论

3.1 红外光谱图分析

干酪根的结构主要由脂族结构、芳香结构、含氧官能团三部分组成。随着热模拟温度的升高,干酪根的结构不断发生变化,A、B、C系列红外光谱图(图1)。

3.1.1 脂族结构吸收峰 波数2916 cm⁻¹、2850 cm⁻¹为CH₂的伸缩振动吸收峰,在热模拟温度较低时变化幅度较小,但随着热模拟温度的提高,吸收峰趋于变小,位置向低波数移动,并最终消失。

波数1430 cm⁻¹为烷基结构上的CH₂、CH₃变形振动吸收峰,随温度升高,吸收峰逐渐变小,当温

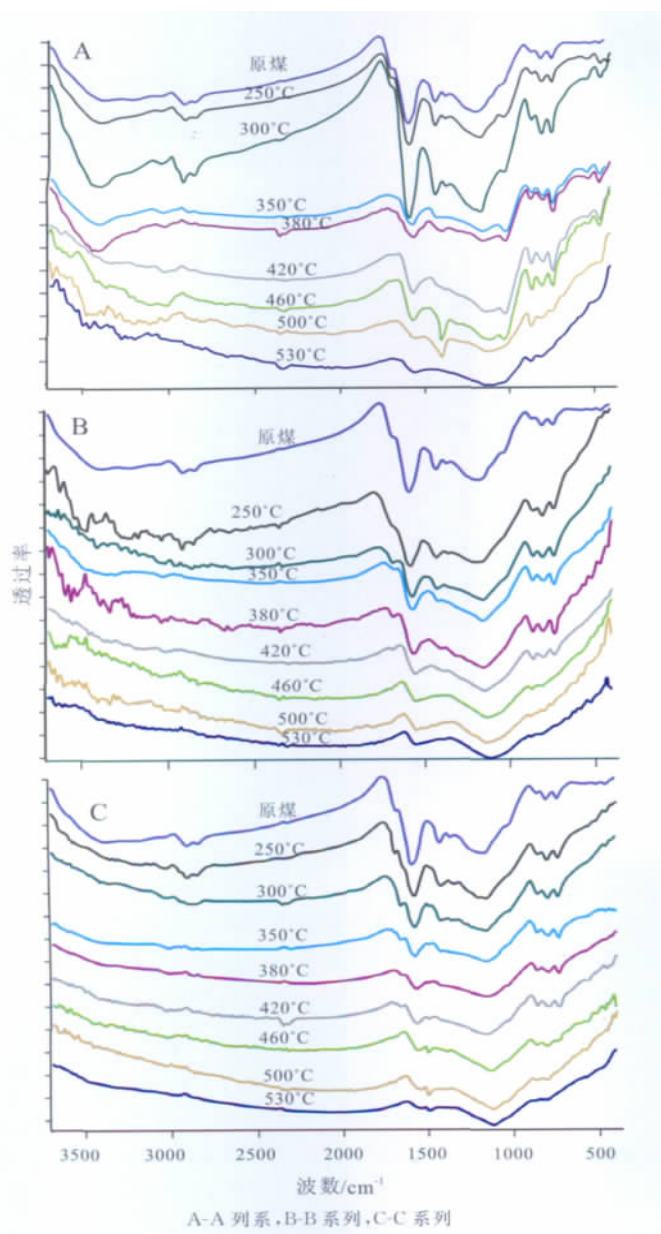


图1 A、B和C系列不同温度下干酪根红外光谱图
Fig.1 Micro-FTIR spectra of kerogen samples at different temperatures in A, B and C series

度达到 460°C 时,吸收峰近于消失。

3.1.2 芳香结构吸收峰 波数 1594 cm⁻¹ 为芳核的—C=C—伸缩振动吸收峰,A、B系列,在初始温度时略微增高,当温度达到 460°C,吸收峰强度的减小较为明显,并且随着热模拟温度的提高,吸收峰有向低波数移动的趋势。而在 C 系列,伴随着热模拟温度的提高,吸收峰一直在减小。

波数 869 cm⁻¹,810 cm⁻¹,740 cm⁻¹这类芳香结构吸收峰,反映芳核外氢原子取代情况,从光谱图可见,随着热模拟温度的升高,吸收峰较强,变化趋势不明显,证明在这些芳核上取代的脂族集团较少。

3.1.3 含氧官能团吸收峰 波数 1700 cm⁻¹ 为芳香族中酯、酸、酮、醛的 C=O 基伸缩振动吸收峰,随着热演化程度的提高,吸收峰右移向低波数移动,并逐渐减小至消失,在 B、C 系列中变化尤为突出,而在 A 系列中吸收峰较小,随温度升高,趋于消失。

在整个热演化进程中,三个系列的脂族结构吸收峰以及含氧官能团吸收峰随热模拟温度的升高呈逐渐减小的趋势,而芳香结构吸收峰的变化则不明显。在煤成烃过程中,由于各部分的活化能不同,含氧集团和脂肪结构不断脱落,脂肪长链逐渐断裂,而含氧集团则分解脱氧生成 CO₂ 和 H₂O^[19~21],与之相反的是芳香聚合度不断增大,芳构化程度不断增高。

3.2 红外光谱参数分析

利用特征峰强度(表 2)来计算得到红外光谱参数,并列出红外光谱参数表(表 3)进行分析,利于更深入的了解煤中有机质的化学结构及其演变特征。

3.2.1 富氢程度参数 I₁ 由图 2 可见,在开始温度较低时,I₁是A最大,B次之,C最小。这是因为

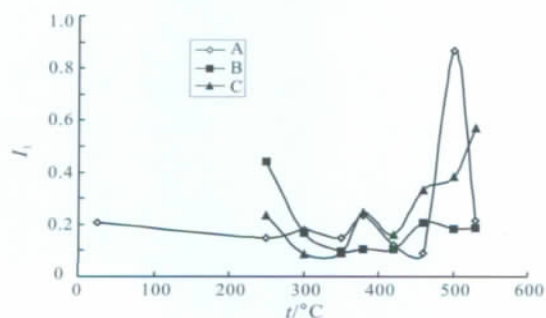
表 2 不同系列不同温度下特征峰强度
Table 2 The IR spectrum areas of kerogen samples at different temperatures in different series

样品	模拟温度 / °C	峰强度					
		A _B	A _C	A _F	A _E	A _G	A _H
A0	25	0.019	0.01	0.14	0.013	0.04	0.063
A1	250	0.014	0.01	0.162	0.012	0.045	0.06
A2	300	0.031	0.019	0.281	0.014	0.069	0.101
A3	350	0.008	0.002	0.067	0	0.01	0.025
A4	380	0.006	0.004	0.043	0.001	0.007	0.022
A5	420	0.007	0.003	0.083	0.002	0.003	0.023
A6	460	0.005	0.002	0.079	0.002	0	0.023
A7	500	0.013	0.013	0.03	0.003	0	0.022
A8	530	0.004	0.002	0.028	0.001	0	0.017
B1	250	0.039	0.021	0.136	0.017	0.042	0.078
B2	300	0.006	0.014	0.12	0.029	0.03	0.076
B3	350	0.008	0.005	0.132	0.012	0.017	0.075
B4	380	0.006	0.007	0.123	0.028	0.013	0.045
B5	420	0.005	0.004	0.086	0.013	0.01	0.127
B6	460	0.009	0.005	0.067	0	0	0.118
B7	500	0.009	0.001	0.055	0	0	0.103
B8	530	0.006	0.003	0.048	0	0	0.086
C1	250	0.023	0.015	0.161	0.04	0.048	0.082
C2	300	0.006	0.003	0.106	0.036	0.022	0.068
C3	350	0.004	0.002	0.068	0.018	0.012	0.051
C4	380	0.008	0.003	0.045	0.007	0.006	0.048
C5	420	0.003	0.005	0.05	0.003	0.005	0.057
C6	460	0.007	0.007	0.042	0.005	0	0.052
C7	500	0.007	0.003	0.026	0.001	0	0.041
C8	530	0.008	0	0.014	0.001	0	0.035

表 3 不同系列不同温度下红外光谱参数表

Table 3 Micro-FTIR indices of kerogen samples at different temperatures in different series

样品	模拟温度 / °C	I_1	I_2	I_3	A_G/A_F	成熟度 R_o (%)	H/C 原子比
A0	25	0.207143	0.285714	0.542857	0.285714	0.53	0.903
A1	250	0.148148	0.277778	0.444444	0.277778	0.58	0.69
A2	300	0.177936	0.245552	0.409253	0.245552	0.7	0.715
A3	350	0.149254	0.149254	0.373134	0.149254	0.94	0.595
A4	380	0.232558	0.162791	0.534884	0.162791	1.1	0.451
A5	420	0.120482	0.036145	0.301205	0.036145	1.4	0.441
A6	460	0.088608	0	0.316456	0	1.85	0.451
A7	500	0.866667	0	0.833333	0	2.4	0.4
A8	530	0.214286	0	0.642857	0	2.6	0.332
<hr/>							
B1	250	0.441176	0.308824	0.698529	0.308824	0.58	0.755
B2	300	0.166667	0.25	0.875	0.25	0.7	0.621
B3	350	0.098485	0.128788	0.659091	0.128788	0.94	0.636
B4	380	0.105691	0.105691	0.593496	0.105691	1.1	0.392
B5	420	0.104651	0.116279	1.627907	0.116279	1.4	0.575
B6	460	0.208955	0	1.761194	0	1.85	0.435
B7	500	0.181818	0	1.872727	0	2.4	0.321
B8	530	0.1875	0	1.791667	0	2.6	0.365
<hr/>							
C1	250	0.236025	0.298137	0.757764	0.298137	0.58	0.806
C2	300	0.084906	0.207547	0.981132	0.207547	0.7	0.781
C3	350	0.088235	0.176471	1.014706	0.176471	0.94	0.617
C4	380	0.244444	0.133333	1.222222	0.133333	1.1	0.591
C5	420	0.16	0.1	1.2	0.1	1.4	0.447
C6	460	0.333333	0	1.357143	0	1.85	0.428
C7	500	0.384615	0	1.615385	0	2.4	0.357
C8	530	0.571429	0	2.571429	0	2.6	0.369

图 2 I_1 与模拟温度相关变化图Fig. 2 Correlation of simulation temperature and parameter I_1

A 中含有较多的可溶有机质,本身含有烃类,或者在热演化过程中可能会转化成烃类,B 中因用氯仿抽提也有少量的可溶有机质留下,而 C 系列中用超强溶剂抽提,基本上可溶有机质已经抽提完全,且由于使用超强溶剂抽提可能会抽走干酪根中的部分烃类。此外, I_1 随着温度的增高变化趋势逐渐减小,说明热演化过程中,干酪根脂肪链不断裂解,富氢程度降低,在温度 250~300°C, A 系列指数出现了增加的趋势,可能由于可溶有机质的原因,使得烃类含量增加,或是由于含氧基团不断分解,而使得脂肪族

强度相应增加,但当温度在 350~380°C 时,三个系列的参数均有所增加,可能是因为藻类体和镜质体达到了二次产烃高峰引起的。而当温度在 420°C 时,B、C 系列 I_1 出现了明显的增长,可能是由芳核的缩合作用引起的,随着温度的提高,当成熟度达到 2.0% 左右时,烷基链已消耗殆尽,生油潜力枯竭,干酪根释放出 CH_4 后其本身进一步缩聚成富碳的残余物。

3.2.2 芳构化程度参数(I_2) 由图 3 可见,三个系列均随着热演化的进行,干酪根不断发生热降解和热裂解,芳构化程度参数逐渐减小,但在 380~420°C 时, I_2 有所增大,可能是 CH_2 、 CH_3 的变形振动增强而伸缩振动减弱,或是藻类体和镜质体在此区间开始出现第二次产烃高峰引起的。但是 A、B 系列的曲线在上述区间均能发现 I_2 明显增高趋势即出现了增高峰,C 系列则相对不明显,这主要是因为超强溶剂提取也会抽提出部分芳香碳,导致芳香结构减少较多。此外,在 A 系列红外光谱图(图 1A)中,还出现了 1400 cm^{-1} 的 CH_3 变形振动吸收峰,可能是干酪根不断发生裂解,致使长的脂肪链 CH_2 发生裂解脱落,形成短的脂肪链 CH_3 ,说明长链

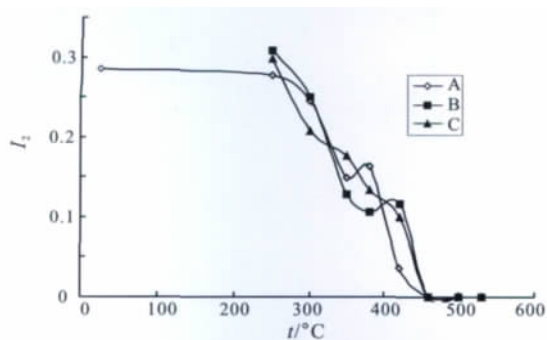


图3 I_2 与模拟温度相关变化图

Fig. 3 Correlation of simulation temperature and parameter I_2

脂肪烃活化能比短链脂肪烃低, 较容易脱除。当温度到达 460°C 时, 1430 cm^{-1} 吸收峰消失不见, 故脂肪芳比值 I_2 为零。

3.2.3 富氧程度参数 (I_3) 由图 4 可见, I_3 是 C 最大, B 次之, A 最小, 这是因为超强抽提法已将绝大部分可溶有机质抽掉, 故所含的烃类必然少于未进行抽提 A 系列中的烃类, 与之相对应的是, C 系列的含氧基团相对含量必然较大。三个图上, A 系列, I_3 随温度增高不断减小, 这是因为含氧集团活化能降低, 随温度升高, 不断发生裂解, 形成 CO_2 和 H_2O , 而在 500°C 处出现了猛然增高的趋势, 可能与干酪根的缩聚作用有关。B 系列初始阶段, 也表现出随温度增高 I_3 不断减小, 而温度达到 380°C 时, 开始突然增高, 这主要是因为芳核的缩聚作用, 振动减弱所导致的。C 系列的整个变化趋势是逐渐增大的, 这主要是该方法每次抽提时, 都抽走了部分的芳香碳, 芳香碳含量减少较快, 而含氧集团的裂解强度低于芳香碳含量减少强度从而导致了 I_3 的比值增加。

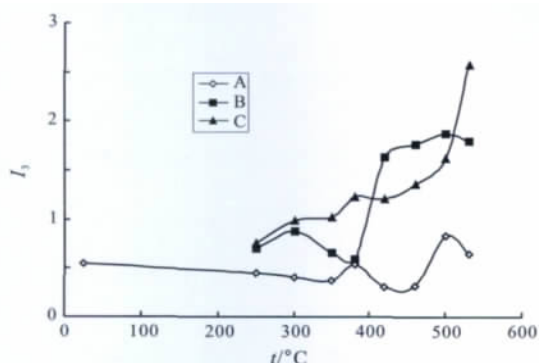


图4 I_3 与模拟温度相关变化图

Fig. 4 Correlation of simulation temperature and parameter I_3

3.2.4 干酪根 H/C 原子比与 A_G/A_F 图 5 为干酪根 H/C 原子比与 A_G/A_F 之间的关系变化图^[13,14]。由图可见, 样品分布呈现良好的相关性。其对应关系对干酪根类型的划分(表 4)提供很好的依据。

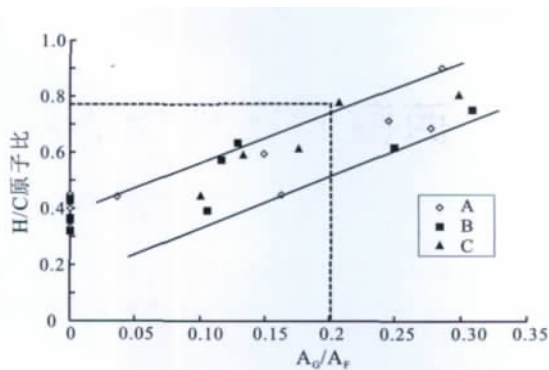


图5 干酪根 H/C 原子比与 A_G/A_F 相关变化图

(据文献[13,14])

Fig. 5 Correlation of atomic ratio of Hydrogen/Carbon and parameter A_G/A_F (modified after ref. [13,14])

表4 干酪根 H/C 原子比与 A_G/A_F 之对应关系

Table 4 The relationship between H/C and parameter A_G/A_F

参数	III ₂ 型	III ₁ 型	II型	I型
H/C 原子比	<0.75	0.75~1.0	1.0~1.3	>1.3
A_G/A_F	<0.2	0.2~0.5	0.5~0.9	>0.9

由图 5 可知, 初始温度条件下, 三个系列的干酪根类型均为 III₁ 型, 具有一定的生油能力, 随着温度的升高, H/C 原子比与 A_G/A_F 不断下降, 干酪根类型从 III₁ 型转变为 III₂ 型, 生油潜力较低, 但可成为气源母质。该指数总体上随着热演化的增加而减小, 也较好地表征煤的成熟度。

4 结 论

(1) 红外光谱表明, 随着温度及成熟度的升高, 干酪根中结构的变化情况是: 脂肪族链不断脱落, 含氧集团逐渐断裂生成 CO_2 和 H_2O , 而芳香结构则不断缩合, 到较高温度时, 干酪根中残留的结构主要是芳香结构了。

(2) A、B、C 系列中所混有的可溶有机质含量依次降低。抽提方法的不同致使富氢程度参数、富氧程度参数等参数的大小有所区别, 尤其是 C 系列, 由于每次的超强溶剂抽提掉了部分烃类, 芳香碳的减少以及后期的缩聚作用带来的伸缩振动的减弱导致了富氧程度参数表现出上升趋势, 而与 A、B 系列的变化趋势表现出不同特征。

(3) 干酪根 H/C 原子比与 A_G/A_F 之间的关系变化图可知, 三个系列随热演化程度的进行, III₁ 型干酪根转变为 III₂ 型干酪根, 生油能力降低, 主要为产气型干酪根。另外, A_G/A_F 数值可以较好地表征煤的成熟度。

(下转第 106 页)

- 2007, 15(4): 49—55.
- [2] 郑绵平, 袁鹤然, 张永生, 刘喜方, 陈文西, 李金锁. 中国钾盐区域分布与找钾远景[J]. 地质学报, 2010, 84(11): 1523—1553.
- [3] 郑绵平, 向军, 魏新俊, 郑元. 青藏高原盐湖[M]. 北京: 北京科技出版社, 1989.
- [4] 郑绵平. 西藏自治区尼玛县当雄错表面卤水锂矿勘查报告[R]. 2006:2.
- [5] 伍倩, 郑绵平, 七贞, 卜令忠. 西藏当雄错盐湖卤水冬季日晒蒸发实验研究[J]. 无机化学学报, 2012, 28(9): 1895—1903.
- [6] 蔡生吉, 马国华, 屈亚林. 用盐湖卤水生产氯化钾反浮选冷结晶工艺流程[J]. 无机盐工业, 2005, 37(5): 10—11.
- [7] 七贞, 卜令忠, 刘建华, 王云生, 郑绵平. 我国盐湖钾盐资源现状及提钾工艺技术进展[J]. 地球学报, 2010, 31(6): 869—874.
- [8] 李海民, 谢玉龙. 国内钾肥生产工艺及现状[J]. 盐湖研究, 2010, 18(1): 70—72.
- [9] 陈五平. 无机化工工艺学: 第二版[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989.
- [10] 顾启东, 宋兴福, 汪瑾, 李承宝, 李辉林, 李小松, 于建国. 溢流矿中氯化钾的浮选回收工艺研究[J]. 高校化学工程学报, 2010, 24(4): 709—713.
- [11] 杨红梅. 生产氯化钾的几种工艺分析[J]. 海湖盐与化工, 2004, 33(2): 4—7.
- [12] 郑绵平, 张震, 张永生, 刘喜方, 尹宏伟. 我国钾盐找矿规律新认识和进展[J]. 地球学报, 2012, 33(3): 280—294.
- [13] 郑喜玉, 张明刚, 徐昶, 李秉孝. 中国盐湖志[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [14] 中国地质科学院盐湖与热水资源研究发展中心. 当雄错盐湖科学观察站记录, (2004—2011)[Z].
- [15] 牛自得, 程芳琴, 李宝存, 陈侠. 水盐体系相图及其应用[M]. 天津: 天津大学出版社, 2002.
- [16] 中国科学院青海盐湖研究所分析室. 卤水和盐的分析方法(第二版)[M]. 北京: 科学出版社, 1988.

(上接第 101 页)

参考文献 (References):

- [1] Grzegorz P L, Maria M, Arndt S. FTIR absorption indices for thermal maturity in comparison with vitrinite reflectance R₀ in type-II kerogens from Devonian black shales[J]. Organic Geochemistry, 2005, 36: 1533.
- [2] 廖泽文, 耿安松. 沥青质傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析及其在有机地球化学研究中的应用[J]. 地球化学, 2001, 30(5): 433—438.
- [3] Kister J. Characterization of chemical structure, degree of maturation and oil potential of torbanites by quantitative FT-IR spectroscopy[J]. Fuel, 1990, 69(11): 1356—1361.
- [4] Lin R, Ritz P. Studying individual macerals using IR microspectroscopy, and implication on oil versus gas/condense proneness and 'low-rank' generation[J]. Organic Geochemistry, 1993, 20(6): 695—706.
- [5] Ibarra J V, Moliner R, Bonet A J. FT-IR investigation on char formation during the early stages of coal pyrolysis[J]. Fuel, 1994, 73(6): 918—924.
- [6] Ibarra J V, Munoz, Moliner R. FT-IR study of the evolution of coal structure during the coalification process[J]. Organic Geochemistry, 1996, 24(6-7): 725—735.
- [7] Ganz H H, Kalkreuth W. Application of infrared spectroscopy to the classification of kerogen types and the evolution of source rock and oil-shale potentials[J]. Fuel, 1987, 66: 708—711.
- [8] 孙旭光, 陈建平, 郝多虎. 塔里木盆地煤显微组分显微傅里叶红外光谱特征及意义[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2001, 37(6): 832—838.
- [9] 余海洋, 孙旭光. 华南晚二叠世“树皮体”显微傅里叶红外光谱特征及意义[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2004, 40(6): 879—884.
- [10] 冯杰, 李文英, 谢克昌. 傅立叶红外光谱法对煤结构的研究[J]. 中国矿业大学学报, 2002, 31(5): 362—366.
- [11] 李贤庆, 周强, 汪为孝. 库车坳陷三叠—侏罗纪烃源岩生气特征与生气模式[J]. 煤田地质与勘探, 2007, 35(6): 18—22.
- [12] 梁狄刚, 张水昌, 陈建平. 库车坳陷成藏地球化学[M]. 北京: 石油工业出版社, 2002: 22—39.
- [13] 傅家谟, 秦匡宗. 干酪根地球化学[M]. 广州: 广东科技出版社, 1995: 135—170.
- [14] 傅家谟, 刘德汉, 盛国英. 煤成烃地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1990: 226—231.
- [15] 程顶胜, 郝石生. 烃源岩热模拟实验研究的进展[J]. 石油大学学报, 1995, 19(2): 107.
- [16] 余海洋, 孙旭光. 江西乐平晚二叠世煤成烃机理红外光谱研究[J]. 光谱线与光谱分析, 2007, 27(5): 858—862.
- [17] 曹伟. 四川盆地上三叠统煤系红外光谱特征[J]. 石油实验地质, 1990, 12(1): 57—63.
- [18] Lin R, Ritz P G. Reflectance FT-IR microspectroscopy of fossil algae contained in organic-rich shales [J]. Applied Spectroscopy, 1993, 47 (3) : 265—271.
- [19] 何伟钢, 金奎励. 塔里木盆地海相源岩的干酪根红外光谱特征[J]. 湘潭矿业学院学报, 1991, 6(2): 129—135.
- [20] 阮金水. 干酪根红外光谱分析及其应用[J]. 石油实验地质, 1988, 10(1): 80—88.
- [21] 朱学栋, 朱子彬, 韩崇家. 煤中含氧官能团的红外光谱定量分析[J]. 燃料化学学报, 1999, 27(4): 335—339.