

应用¹³C核磁共振波谱分析吐哈盆地干酪根结构变化

屈振亚^{1,2}, 郭隽虹^{1,2}, 孙佳楠^{1,2}, 王晓锋³, 邹艳荣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.中国科学院大学, 北京 100049; 3.中国科学院 地质地球物理所 兰州油气中心, 兰州 620100)

摘要:吐哈盆地是中国较大的煤系含油气盆地之一,成烃母质大多处于低成熟阶段。为研究油气形成过程中干酪根大分子结构的变化,对盆地侏罗系八道湾组的煤与碳质泥岩干酪根,进行了热解实验,借助于¹³C核磁共振波谱分析,研究了不同成熟度下干酪根结构的特征与变化。结果表明,随热演化程度的增加,煤与碳质泥岩干酪根中的脂肪族类明显降低、氧接芳碳脱落、芳香结构轻微缩合,在低成熟演化阶段表现尤为明显。脂肪链中亚甲基次甲基含量大于甲基含量,是吐哈盆地轻质低成熟油储量多于低成熟气的主要原因。

关键词:吐哈盆地;八道湾组;煤;碳质泥岩;干酪根;热解实验;¹³C核磁共振波谱

中图分类号:TE111.113 **文献标识码:**A

Application of ¹³C NMR Spectroscopy to Analysis of Kerogen Pyrolytic Structure in Badaowan Coal of Jurassic in Tuha Basin

QU Zhenya^{1,2}, GUO Juanhong^{1,2}, SUN Jianan^{1,2}, WANG Xiaofeng³, ZOU Yanrong¹

(1.State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences (CAS), Guangzhou, Guangdong 510640, China; 2.University of CAS, Beijing 100049, China; 3.Lanzhou Center of Oil and Gas Resources, Institute of Geology and Geophysics, CAS, Lanzhou, Gansu 620100, China)

Abstract: Turpan-Hami (Tuha) basin is one of large coal-measure petroliferous basins in China, in which the kerogen of most source rocks is in low-matured stage. By means of ¹³C NMR spectroscopy analysis and pyrolytic experiment, this paper studied the characteristics and variation of the kerogen structures in different heating rates and maturities from the Badaowan coal and carbonaceous mudstone of the Jurassic in Tuha basin. The results show that such a kerogen is in fact that the aliphatic structure carbons are significantly reduced, the oxygen-aromatic carbons are cracked out and the aromatic structures are slightly condensed, especially in the low-matured evolution stage. The amount of methylene groups is more than that of methyl groups, which could be the main reason for the basin's light and low-matured crude oil reserves are more than low-matured natural gas.

Key Words: Tuha basin; Badaowan formation; coal; carbonaceous mudstone; kerogene; pyrolytic experiment; ¹³C NMR spectroscopy

吐哈盆地面积 $5.35 \times 10^4 \text{ km}^2$,是个中型的富煤陆相沉积盆地,已在侏罗系煤系中发现了商业规模的油气储量。数十年的勘探实践表明,台北凹陷是油气勘探的重点,富含轻质油和天然气。下侏罗统八道湾组(J_{1b})与中侏罗统西山窑组(J_{2x})被认为是台北凹陷油气的主要烃源岩^[1-2]。西山窑组烃源岩处于未成熟—低成熟阶段(镜质体反射率为0.4%~0.8%),而八道湾组烃源岩处于低成熟—成熟阶段(镜质体反射率为0.8%~1.3%)。

根据经典的油气成因理论,烃源岩在低成熟阶段,是不能形成规模性、具工业价值的天然气的。吐哈盆地规模性油气田的发现打破了这一传统观念。吐哈盆地天然气主要为煤型低成熟气^[3-5];石油主要也是低成熟—成熟的煤系油^[6],煤系以生气为主。然而,

吐哈盆地已探明的天然气储量远小于原油储量,这可能与西山窑组煤系烃源岩演化程度低、生气强度低有一定关系。针对吐哈盆地低成熟煤型油气的成因机理,以及油多于气这一现象,本文从干酪根大分子结构变化的角度进行研究,选取八道湾组(J_{1b})未成熟的煤与碳质泥岩进行干酪根热解模拟实验,将实验得到的干酪根固体残余物,进行碳核磁共振(¹³C-NMR)波谱分析。

1 样品与实验

实验样品采自吐哈盆地艾试1井八道湾组,镜质体反射率较低($R_o < 0.4\%$),处于未成熟阶段。从煤与碳质泥岩样品的基本地球化学特征(表1)可见,煤属于Ⅲ型有机质,而碳质泥岩属于Ⅱ₂型有机质,生烃潜力

收稿日期:2014-09-26

修订日期:2014-11-07

基金项目:国家自然科学基金(41173054)

作者简介:屈振亚(1988-),男,陕西榆林人,硕士,油气地球化学,(Tel)15099969040(E-mail)sxquzhenya@163.com.

表1 艾试1井八道湾组煤和碳质泥岩样品基本地球化学参数

样品	深度 (m)	总有机碳含量 (%)	热解烃峰顶温度 (°C)	自由烃量 (mg/g)	热解烃量 (mg/g)	二氧化碳量 (mg/g)	烃产率指数	热解碳	氢指数	氧指数	氢碳原子比	氧碳原子比	有机质类型
煤	766	63.9	424	0.2	61.3	33.9	0	7.3	96	53	1.00	0.24	Ⅲ型
碳质泥岩	765	49.1	425	2.67	122	24.2	0.02	11.8	248	49	1.14	0.22	Ⅱ ₂ 型

较好。

样品经过清洗干燥后,碾碎粒径小于 125 μm,加 HCl 与 HF 除去矿物质,制备成干酪根。将制备好的干酪根样品以不同的升温速率(10 °C/h 和 30 °C/h)分别进行热解实验,从 330 °C 到 555 °C 间隔取样,相邻取样点间隔 15 °C,每条升温曲线取 16 个样点。对热解得到的固体残余物测定其 ¹³C 核磁共振波谱特征。

实验在 Varian Infinity Plus 300 MHz 型超导核磁共振仪上进行,采用固体双共振探头,Zr 转子外径 6 mm,魔角转速 9 kHz,¹³C 检测核的共振频率为 75.4 MHz,采样时间 0.05 s,脉宽 4.2 μs,循环延迟时间 4 s,扫描 2 000~4 000 次,采用交叉极化(CP)和旋转边带全抑制,接触时间 2 ms,谱宽 40 000 Hz。

2 ¹³C 核磁共振波谱分析

据已有文献中煤与干酪根 ¹³C 核磁共振研究的有关资料^[7-9],可将干酪根 ¹³C 核磁共振波谱归属汇总如表 2,化学位移是指原子核在分子中所处的化学环境不同造成在不同共振磁场下显示吸收峰的现象。

表2 碳化学位移的归属

碳化学位移 (10 ⁻⁶)	主要归属	碳化学位移 (10 ⁻⁶)	主要归属
14~16	终端甲基	100~129	带质子芳碳
17~22	环上的甲基	130~137	桥接芳碳
23~36	亚甲基、次甲基	138~148	烷基取代芳碳
37~50	季碳、芳环上α位的碳	149~164	氧取代芳碳
51~56	甲氧基	165~188	羧基碳
57~75	与氧相接的脂碳	189~220	羰基碳
76~90	碳水化合物环内与氧相接的碳		

由于干酪根大分子结构的复杂性及固体核磁共振技术的特性,使其 ¹³C 核磁共振波谱的分辨能力受到限制,一般在常规谱化学位移为 0~220×10⁻⁶ 仅有 2 个峰群,而不是在某一特定的化学位移值处出现一个尖锐的峰。为了获得更多的有关大分子结构组成的信息,现已广泛采用计算机进行谱的拟合与峰的解叠。本文利用 Peakfit 4.0 分峰软件,对干酪根样品的 ¹³C 核磁共振波谱图进行分峰解叠(图 1)。

图 1 中,0~90×10⁻⁶ 是干酪根结构的脂碳区,亚甲基次甲基(23×10⁻⁶~46×10⁻⁶)是生油母质的主要结构,亚甲基次甲基碳随热演化程度的升高不断降低,且当镜质体反射率达到 1.3% 后趋于消失,这是由于随温

度升高,脂肪结构不断脱落,脂肪长链逐渐断裂,表明此结构对生烃有贡献。甲基碳化学位移为 0~22×10⁻⁶ 是生气母质的主要结构,亦随 R_o 升高不断降低,显示了此结构对生气的贡献;在 62×10⁻⁶~90×10⁻⁶ 区域,没有明显的共振峰,表明脂肪含氧官能团的含量不高;在 100×10⁻⁶~162×10⁻⁶ 的芳碳区内,主峰位于 129×10⁻⁶ 处,质子芳碳峰占绝对优势,由于含氧官能团活化能较低,故在热模拟过程中首先发生断裂、分解。

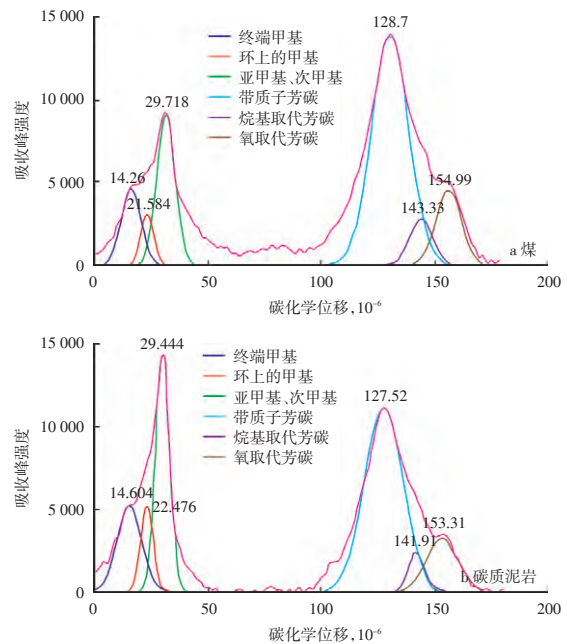


图1 煤与碳质泥岩干酪根样品的分峰解叠

3 干酪根大分子结构变化与生烃演化

根据干酪根热演化过程中的成烃特征和各官能团的成烃演化规律,结合前人的研究成果^[8-11],选择几个干酪根结构参数(表 3)。并计算了对应的 R_o 值^[12],据此作出了各参数随 R_o 的变化关系图(图 2)。

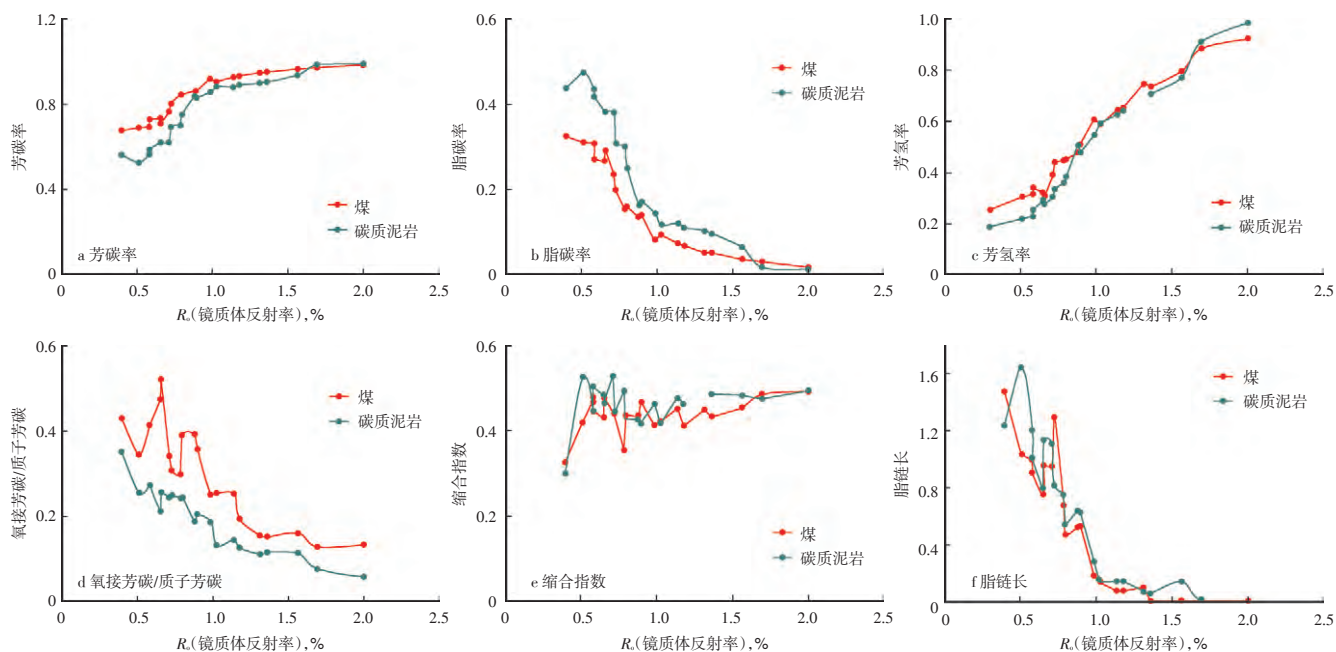
3.1 芳碳率

干酪根中的脂构碳在 ¹³C 核磁共振波谱的化学位移在小于 90×10⁻⁶ 的高场区,芳构碳在大于 100×10⁻⁶ 的低场区,二者之间有明显的缺失,作为划分脂构碳与芳构碳的界限。取 95×10⁻⁶ 为分界点,以 95×10⁻⁶~160×10⁻⁶ 的峰面积与 0~190×10⁻⁶ 峰面积之比来计算芳碳率。

芳碳率随着热演化的进行不断升高(图 2a),且主要表现在低演化阶段(表 3)。芳碳率的升高主要是脂构碳与氢的不断减少所引起,而芳核本身的性质与

表3 艾试1井八道湾组煤和碳质泥岩干酪根结构参数

烃源岩	不同 R_o (%)下的芳碳率		不同 R_o (%)下的脂碳率		不同 R_o (%)下的芳氢率		不同 R_o (%)下的氧接芳碳/质子芳碳			
	0.4~1.0	1.0~2.0	0.4~1.0	1.0~2.0	0.4~1.0	1.0~2.0	0.4~1.0	1.0~2.0		
煤	0.676~0.919	0.919~0.982	0.324~0.081	0.081~0.018	0.252~0.605	0.605~0.922	0.429~0.249	0.249~0.134		
碳质泥岩	0.562~0.855	0.855~0.988	0.438~0.145	0.145~0.012	0.186~0.546	0.546~0.984	0.351~0.185	0.185~0.058		
烃源岩	不同 R_o (%)下的缩合指数		不同 R_o (%)下的脂链长		不同 R_o (%)下的油碳率		不同 R_o (%)下的气碳率		不同 R_o (%)下的死碳率	
	0.4~1.0	1.0~2.0	0.4~1.0	1.0~2.0	0.4~1.0	1.0~2.0	0.4~1.0	1.0~2.0	0.4~1.0	1.0~2.0
煤	0.324~0.412	0.412~0.489	1.469~0.176	0.176~0.00	0.012~0.193	0~0.011	0.069~0.154	0.018~0.082	0.676~0.919	0.562~0.855
碳质泥岩	0.298~0.459	0.459~0.493	1.228~0.278	0.278~0.00	0.031~0.294	0~0.015	0.100~0.214	0.012~0.106	0.907~0.982	0.883~0.988

图2 艾试1井八道湾组煤与碳质泥岩干酪根结构参数与镜质体反射率(R_o)关系

数量并未有太大的变化。

3.2 脂碳率

从煤与碳质泥岩干酪根的固体¹³C核磁共振波谱图中,将 $0\sim 90\times 10^{-6}$ 区域的峰面积值与总的峰面积值之比作为脂碳率。与芳碳率相反,脂碳率随热演化程度的升高不断降低,且主要表现在低演化阶段。当 R_o 达到2.0%时,脂碳率已降为零(图2b)。煤的沥青化作用阶段,即干酪根的生油窗阶段,油气大量生成。烃源岩生烃潜力决定于脂碳含量,脂碳含量越高,生烃潜力越大,脂碳是油气的主要贡献者。正是因为初始阶段,脂碳断裂大量生烃,才致使芳碳率增高较快,而后在热演化过程中,干酪根演化达到成熟阶段,芳构化程度增高,芳环稠合程度增加,同时脂碳也消耗殆尽,出现芳碳率趋于平缓的趋势。

3.3 氧接芳碳与质子芳碳之比

前人在研究煤的¹³C核磁共振波谱时发现,芳碳区内 154×10^{-6} 处与 129×10^{-6} 处的强度比,是很好的煤化程度参数,这是因为 154×10^{-6} 是氧接芳碳的化学位移, 129×10^{-6} 是非氧接芳碳的化学位移,随煤化程度

加深,这一比值将不断下降^[13]。由图2d可明显看出,随热模拟过程的进行,二者比值很快下降;在低演化阶段的下降幅度大于高演化阶段(表3),主要原因是氧接芳碳不断发生断裂、分解。含氧官能团的不断脱落和脂肪族类的降低,可能是Ⅲ型有机质形成低成熟气的主要原因^[14]。

3.4 缩合指数与芳氢率

环缩合指数 $I_r=2(R-1)=2-$ 氢碳比 $-$ 芳碳率,其中 R 为芳环与脂环的总环数。从图2e中看出,煤与碳质泥岩干酪根的环缩合指数在轻微波动中基本保持稳定。说明环缩合作用并不是干酪根生烃的主要因素。

芳氢率为芳构碳中与碳相连的氢占总氢的百分比。芳碳中氢原子的个数与带质子的芳碳的原子个数相等,因此可用带质子的芳碳占总碳的分数表征芳氢率,即芳氢率为氢碳原子比与芳碳率之积。如图2c,芳氢率随成熟度升高呈现逐渐增大的趋势。芳氢率在低演化阶段的增大趋势略高于成熟—过成熟阶段(表3)。芳氢率在热演化过程中受控于2个因素^[15-16]:一是由于芳核上键的不断断裂,使带质子的芳碳含量

增多,对应的芳碳中的氢含量增多;二是由于芳核的不断缩聚,使芳碳中的氢含量减少。从图2b中可看出,芳氢率含量随热演化程度增高不断增加,可见前者的影响程度大于后者,说明桥接芳碳与氧接芳碳的断裂强度大于芳核缩合强度。

3.5 脂链长

脂碳区($24 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$)与 $0 \sim 24 \times 10^{-6}$ 区域的比值(即亚甲基次甲基碳与甲基碳的比值)即为脂链长,反映的是生油潜力碳与生气潜力碳之比。

从图2f中可看出,煤与碳质泥岩干酪根的脂链长随热演化程度的增大不断降低,且在 R_o 为1.3%时,已接近于0;在低演化阶段的降低幅度大于高演化阶段,说明随着热演化程度的升高,干酪根的生油能力降低幅度远大于生气能力的降低幅度;在 R_o 接近1.3%时,生油潜力碳已降为0。干酪根的生油主要表现在低演化阶段。

3.6 生烃演化特征

从干酪根的 ^{13}C 核磁共振波谱中将有机碳分为3种组分:生油潜力碳、生气潜力碳和死碳,分别为亚甲基次甲基碳、甲基碳和氧接桥接芳碳及质子芳碳在碳结构中的比值(图3)。3种潜力碳定量区分了干酪根中有机碳的3类不同化学结构成分,分别反映了干酪根在演化过程中对生油、生气和最后转化为死碳的贡献。有机碳3种结构组成实质上隐含了氢碳原子比和氧碳原子比等元素组成的差异,但又比元素组成能更明确更有效地反映干酪根演化与成烃特征。三角图的底坐标自右向左揭示了干酪根的演化过程。从图3可看出,吐哈盆地Ⅲ型煤的油碳率与气碳率均小于0.2;Ⅱ型碳质泥岩的初始油碳率值大于0.2,气碳率小于0.2;且二者的油碳率初始值都大于气碳率初始值,与传统的Ⅲ型干酪根有所差别。干酪根的结构显示,生油潜力大于生气潜力,这可能是以Ⅲ型烃源岩为主的吐哈盆地煤系轻质油储量大于天然气储量

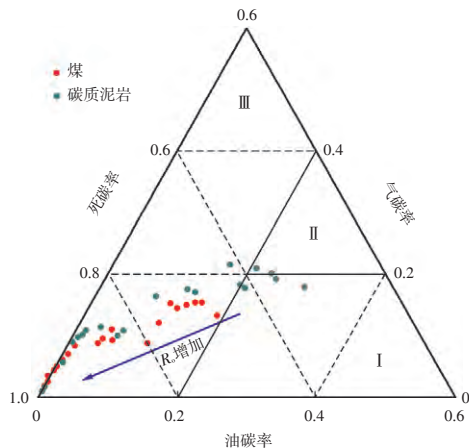


图3 干酪根三种碳结构(油碳率、气碳率和死碳率)的变化

的主要原因。

煤成烃过程可划分为4个演化阶段(图4):未成熟阶段($R_o < 0.5\%$)、成熟阶段(R_o 为 $0.5\% \sim 1.3\%$)、高成熟阶段(R_o 为 $1.3\% \sim 2.0\%$)和过成熟阶段($R_o > 2.0\%$)。其中,未成熟阶段与过成熟阶段虽然都存在于地质演化过程中,但在本次实验条件下无法完成热模拟。

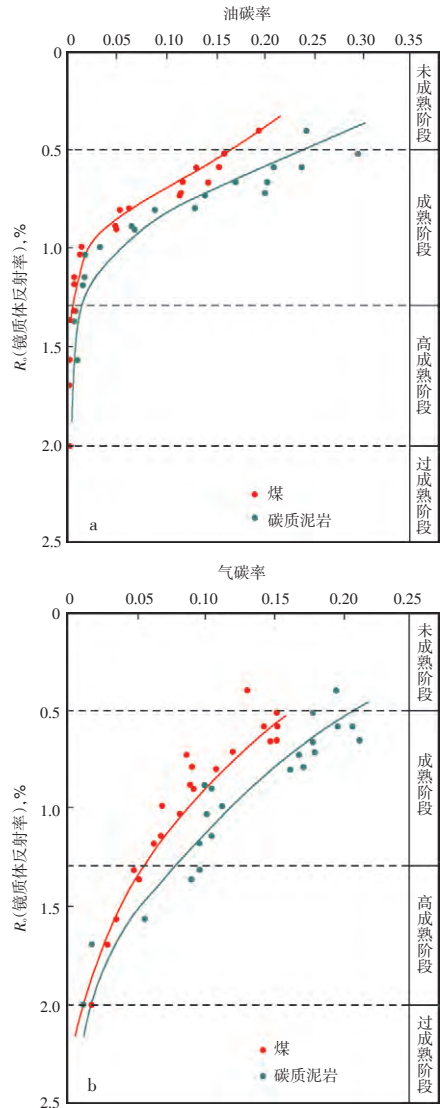


图4 吐哈盆地成烃演化模式

(1) 成熟阶段(R_o 为 $0.5\% \sim 1.3\%$) 主要是脂肪类长链迅速裂解减少导致油碳率快速减少,泥岩和煤的油碳率降低量分别为0.28和0.19,气碳率含量也明显减少,碳质泥岩和煤的气碳率降低量分别为0.11和0.09(图4)。由于甲基碳的减少以生气为主,亚甲基次甲基的减少以生油为主,表明吐哈盆地煤和碳质泥岩在这一阶段以生成油为主同时伴有气的生成,且碳质泥岩对油和气的贡献均高于煤。

(2) 高成熟阶段(R_o 为 $1.3\% \sim 2.0\%$) 长链的亚甲基次甲基碳已几乎消失殆尽,预示生油即将结束,进入

高温生气阶段;甲基碳仍然明显降低。此阶段残余的亚甲基次甲基碳油碳率少于甲基碳气碳率(图4),故热裂解生油量有限,以生气为主,泥岩的生气量仍高于煤的生气量,最后趋于一致。

吐哈盆地Ⅱ₂-Ⅲ型干酪根,在过成熟阶段只有少量生气潜力。

4 结论

(1) 吐哈盆地煤系烃源岩属于Ⅱ₂-Ⅲ型有机质,生油潜力碳高于生气潜力碳。

(2) 吐哈盆地生烃演化过程中泥岩生成的油气潜力要大于煤。

(3) 随热演化程度的增加,干酪根中脂肪族官能团含量不断降低,氧接芳碳明显减少,芳烃缩合现象并不明显,干酪根结构变化主要表现在低成熟—成熟阶段。含氧键的断裂及脂肪族官能团脱落是吐哈盆地油气形成的主要原因。

参考文献:

- [1] 李成明. 吐哈盆地天然气特征及分布[J]. 新疆石油地质, 2001, 22(1): 21-23.
Li Chengming. Characteristics and distribution of natural gas in Turpan-Hami basin[J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2001, 22(1): 21-23.
- [2] Dai J, Zou C, Li J, et al. Carbon isotopes of Middle-Lower Jurassic coal-derived alkane gases from the major basins of northwestern China [J]. International Journal of Coal Geology, 2009, 80(2): 124-134.
- [3] 徐永昌, 沈平, 刘文汇, 等. 一种新的天然气成因类型——生物-热催化过渡带气[J]. 中国科学: 化学, 1990, 41(9): 975-980.
Xu Yongchang, Shen Ping, Liu Wenhui, et al. A new origin type of natural gases—bio-thermalcatalytic transitional zone gases[J]. Science in China: Chemistry, 1990, 41(9): 975-980.
- [4] 徐永昌, 王志勇, 王晓锋, 等. 低熟气及我国典型低熟气田[J]. 中国科学: 地球科学, 2008, 38(1): 87-93.
Xu Yongchang, Wang Zhiyong, Wang Xiaofeng, et al. Low-mature gases and typical low-mature gas fields in China[J]. Science in China D: Earth Sciences, 2008, 38(1): 87-93.
- [5] 徐永昌, 王晓锋, 史宝光. 低熟气——煤成气理念的延伸[J]. 石油勘探开发, 2009, 36(3): 408-412.
Xu Yongchang, Wang Xiaofeng, Shi Baoguang. Low-mature gas: an extension of the concept of coal-formed gas[J]. Petroleum Exploration and Development, 2009, 36(3): 408-412.
- [6] Chen J, Qin Y, Huff B G, et al. Geochemical evidence for mudstone as the possible major oil source rock in the Jurassic Turpan basin, Northwest China [J]. Organic Geochemistry, 2001, 32(9): 1103-1125.
- [7] 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: 自然科学版, 1995, 19(2): 107-116.
Cheng Dingsheng, Hao Shisheng. Advances in thermal simulation experiment on hydrocarbon source rocks[J]. Journal of the University of Petroleum: Natural Science Edition, 1995, 19(2): 107-116.
- [8] 李鑫, 尚鸿群, 李继宏. 烃源岩热演化指标研究现状[J]. 新疆石油地质, 2007, 28(3): 379-384.
Li Xin, Shang Hongqun, Li Jihong. A review of indicators of thermol evolution of source rocks [J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2007, 28(3): 379-384.
- [9] 傅家谟, 秦匡宗. 干酪根地球化学[M]. 广州: 广东科技出版社, 1995.
Fu Jiamoto, Qin Kuangzong. Geochemistry of kerogen [M]. Guangzhou: Guangdong Science and Technology Press, 1995.
- [10] 彭立才, 韩备馨. 柴达木盆地北缘侏罗系烃源岩干酪根¹³C核磁共振研究[J]. 石油学报, 2002, 23(2): 34-37.
Peng Licai, Han Beixin. Application of ¹³C NMR wave spectrum in description of kerogen properties of Jurassic source rocks in north margin of Qaidam basin [J]. Acta Petrolei Sinica, 2002, 23(2): 34-37.
- [11] 秦匡宗, 陈德玉, 李振广. 干酪根的¹³C NMR研究——用有机碳三种结构组成表征干酪根的演化[J]. 科学通报, 1990, 35(22): 1729-1733.
Qin Kuangzong, Chen Deyu, Li Zhenguang. ¹³C NMR study of kerogens——utilizing formation of three structures to represent evolution of kerogens [J]. Chinese Science Bulletin, 1990, 35(22): 1729-1733.
- [12] Sweeney J J, Burnham A K. Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics (1) [J]. AAPG Bulletin, 1990, 74(10): 1559-1570.
- [13] 李岩, 王云鹏, 赵长毅, 等. 煤在热演化过程中结构变化的核磁共振波谱[J]. 新疆石油地质, 2012, 33(2): 175-178.
Li Yan, Wang Yunpeng, Zhao Changyi, et al. ¹³C NMR study on the chemical structures of kerogen from coal [J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2012, 33(2): 175-178.
- [14] 郭隽虹, 邹艳荣, 颜永何, 等. 干酪根分子结构在低熟阶段的演化特征: 基于红外光谱分析[J]. 地球化学, 2014, 43(5): 529-537.
Guo Juanhong, Zou Yanrong, Yan Yonghe, et al. Evolutional characteristics of the kerogen molecular structure during the low-mature stage: an infrared spectra analysis [J]. Geochemistry, 2014, 43(5): 529-537.
- [15] 秦匡宗, 吴肖令. 抚顺油页岩热解成烃机理——固体¹³C核磁共振波谱技术的应用[J]. 石油学报(石油加工), 1990, 6(1): 36-44.
Qin Kuangzong, Wu Xiaoling. Hydrocarbon formation mechanism of Fushun oil shale during pyrolysis—a study with solid state ¹³C NMR spectroscopic techniques [J]. Acta Petrolei Sinica, 1990, 6(1): 36-44.
- [16] 李振广, 秦匡宗. 用¹³C NMR CP/MAS波谱表征干酪根的性质[J]. 石油学报, 1990, 11(4): 25-32.
Li Zhenguang, Qin Kuangzong. Nature of kerogen characterized by solid state ¹³C NMR spectroscopy [J]. Acta Petrolei Sinica, 1990, 11(4): 25-32.