论文

半封闭半开放体系下不同演化程度干酪根的太赫兹光谱特性

宝日玛^①, 吴世祥^②, 赵昆^{①*}, 郑伦举^②, 田璐^①^① 中国石油大学(北京)理学院, 北京 102249;^② 中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院, 北京 100083

*联系人, E-mail: zhk@cup.edu.cn

收稿日期: 2012-01-27; 接受日期: 2012-03-27; 网络出版日期: 2012-04-18

北京市自然科学基金资助项目(编号: 4122064)

摘要 本文应用太赫兹时域光谱技术研究了灰色泥岩在半封闭半开放体系下经历不同生烃模拟温度、压力所得干酪根的光学性质, 获得了不同干酪根样品在太赫兹波段的吸收谱和折射率, 结合样品的镜质体反射率, 建立了干酪根在不同演化阶段的生烃模式, 分析了干酪根样品在地质升温速率下的自然演化过程及主生烃期, 为研究烃源岩的演化及油气生成提供了参考.

关键词 太赫兹时域光谱, 演化, 干酪根

PACS: 78.20.Ci, 78.30.Jw, 78.47.+p

doi: 10.1360/132012-79

烃源岩油气生成是一个复杂的化学反应过程, 受到温度、时间、压力等各种因素的综合作用, 涉及地质过程和生烃母质性质等问题. 为研究烃源岩生烃作用, 达到科学评价烃源岩目的, 学者们将地质体中有机质的主要存在形式——干酪根作为主要研究目标, 采用氧化降解、氢解、热解等化学分析方法和电子显微镜、电子衍射、X 射线、红外吸收光谱、核磁共振波谱等物理分析方法研究干酪根的结构及其变化, 表征烃源岩的演化及生烃能力^[1–4].

大量的研究及油气勘探已证明^[5,6], 在干酪根的分析方法中, 将干酪根生烃热模拟实验等结果直接应用于含油气盆地的油气生成评价存在很大风险.

这主要是在实验室短时间、高温得到的干酪根成烃规律与地质条件下干酪根在低温、极其缓慢条件下的生烃作用存在一些明显差别. 此外, 热模拟实验中的热解产物不能够完全被物理方法所检测到, 如红外等光谱方法均是依据电磁辐射与物质的相互作用产生的分子振动, 获得干酪根官能团的振动和转动的结构信息. 但对于分子之间弱的相互作用(如氢键)在近、中红外波段难以体现, 而 X 射线等检测方法本身对样品具有破坏性, 难以避免受损样品信息的混入.

太赫兹时域光谱(THz-TDS)在生物分子、石油产品分析领域的研究中已经有较多的报道^[7–11]. 本文基于 THz-TDS 技术能够灵敏地反映化合物结构与环境

引用格式: 宝日玛, 吴世祥, 赵昆, 等. 半封闭半开放体系下不同演化程度干酪根的太赫兹光谱特性. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2012, 42: 458–463
Bao R M, Wu S X, Zhao K, et al. Terahertz optical properties of kerogen in different evolution stages in semi-closed and semi-opened system (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2012, 42: 458–463, doi: 10.1360/132012-79

的指纹特性以及快速无损检测样品的特征,应用 THz-TDS 技术研究了灰色泥岩通过半封闭半开放体系制备所得干酪根的光学性质,得到了干酪根样品的吸收谱和折射率谱,并结合样品的镜质体反射率,分析了干酪根样品在地质升温速率下的自然演化过程及主生烃期,为研究烃源岩的演化提供对比参考.

1 实验方法

本实验采用的烃源岩为低成熟泌阳凹陷灰色泥岩(井深 1523 m, 地质年代为 Eh3). 由于地层下干酪根的自然成熟温度为 80–100℃, 属低温成熟, 且需要漫长过程. 为了研究干酪根生油生气变化过程, 必须缩短干酪根自然成熟的漫长时间, 因此需要人为提高温度, 加快反应, 促进生油生气环境. 本实验中, 325℃ 以下干酪根均处于未成熟阶段, 而超过 400℃ 为天然气的生成阶段. 为足够表征生油生气点, 根据有机物裂解程度, 实验中选择了 275–500℃ 温度区间进行研究.

将泥岩人工粉碎, 过筛, 取 20 目(0.9 mm)–60 目(0.28 mm)的颗粒, 用三氯甲烷进行索氏抽提 72 h, 去除岩石中残余的可溶有机质, 岩样烘干, 在半封闭半开放体系中以初始温度 275℃ 将岩样进行升温热解, 分 10 个热解段, 结束温度为 500℃ (压力约 40 MPa, 为系统中水蒸气在 500℃ 时的饱和压力). 将不同温度段的热解产物用 HCl, HF 除去无机矿物, 再经过蒸馏水清洗即可获得不同成熟度的干酪根颗粒, 经分析, 所得干酪根母质类型为 II₁ 型, 制备所得干酪根以热解段温度命名.

将干酪根颗粒在 105℃ 干燥 4 h (通过干燥可以消除干酪根中的微量水分, 该干燥处理在干燥箱中进行), 然后将干燥后的干酪根样品装入样品池中, 以最大程度消除干酪根颗粒间的空气. 本实验采用的样品池是由厚度为 0.5 mm 的聚苯乙烯薄片制成的长度为 15 mm、宽度为 15 mm、厚度为 3 mm 的样品池. 制备得到的干酪根标准样品的厚度为 2 mm. 经过初步测量, 聚苯乙烯材料对太赫兹波的色散和吸收都非常低, 对样品光谱测量不会造成影响.

2 实验结果与讨论

由于干酪根中有机分子的振动与多分子基团的

组合振动, 样品在太赫兹频段具有鲜明的光谱特征. 图 1 给出了参考(样品池)信号和干酪根标准样品信号的时域波形. 可以看出, 太赫兹脉冲穿过样品时产生了时间延迟和幅度衰减. 因为太赫兹波在样品中的折射率大于在氮气中的折射率, 导致了太赫兹波传播的速度不同, 引起了时间延迟. 各个样品的时间相对延迟见表 1. 振幅的衰减是由于太赫兹波能量的损失所致, 说明太赫兹脉冲在不同的样品中损耗不同. 这里的衰减实际上包括了样品内部的吸收、散射以及由表面引起的反射等造成的太赫兹电磁波的损失. 对折射率不是很大、介质均匀、反射和散射损失较少的情况, 衰减主要是由吸收引起的^[12].

图 2 表示对样品和参考的时域波形进行快速傅里叶变换得到的频域谱, 太赫兹辐射主要集中在 0.36–1.2 THz 频率区间内, 样品对 THz 波的吸收使得

图 1 THz 波透过样品池及样品的时域谱
Figure 1 Time-domain spectra of reference in free cell and the sample.

表 1 不同热解段干酪根的相对延迟时间、镜质体反射率
Table1 Relative time delay and vitrinite reflectance of different matured kerogen sample

泥岩模拟温度 (°C)	镜质体反射率 (%)	时间延迟 (ps)
275	0.34	0.12
300	0.39	0.24
325	0.48	0.242
350	0.92	0.266
360	1.01	0.466
370	1.45	0.453
400	2.04	0.28
425	2.61	0.121
450	3.10	0.226
500	3.38	0.386

图2 (网络版彩图) 经过快速傅里叶变换的频域谱

Figure 2 (Color online) Frequency spectrum from quick Fourier transform to time-domain algorithm.

样品的频谱宽度相比参考频谱缩小, 不同干酪根样品对应不同的频谱, 表明样品具有不同的折射率、吸收系数及介电常数等物理信息。

图3和4表示样品的吸收系数、折射率与频率变化的关系。随频率增加样品的吸收率均呈增加趋势, 且每个样品在高频和低频处的吸收量不同。这是因为太赫兹光谱包含了干酪根中甲基、亚甲基、芳烃、烯基、氨基和羟基等基团的分子振动以及多分子基团的组合振动信息^[13], 同时不同模拟温度的干酪根中官能团性质与结构的变化导致了太赫兹光谱的吸收强度的变化。根据图4, 可得折射率值在1.0104–1.0715之间, 样品的不同结构组成呈现出不同的色

图3 (网络版彩图) 样品的吸收谱

Figure 3 (Color online) The absorption spectrum of the selected sample.

图4 (网络版彩图) 样品的折射谱

Figure 4 (Color online) The refractive index spectrum of the selected sample.

散, 色散关系规律与图1中样品的时间延迟规律对应。

在生油岩热解定量评价中, 油气的形成阶段一般以埋深、温度及镜质体反射率($R_0\%$)来表示, 可根据有机质自身性质的变化划分油气生成阶段(沉积有机质的成烃演化阶段)^[14], 即可按油气生成将有机质成烃演化划分为未成熟阶段($R_0\% < 0.5$)、成熟阶段($0.5 \leq R_0\% < 2.0$)和过成熟阶段($R_0\% \geq 2.0\%$)。本实验模拟温度与干酪根成熟度指标——镜质体反射率之间的关系见表1。本文结合样品的镜质体反射率, 根据样品热解实验的吸收谱和折射率值建立了干酪根在不同演化阶段的生烃模式, 即在干酪根标准样品的吸收谱和折射率谱中分别采取不同频率处(0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2 THz)的吸收系数和折射率值, 并分析了其值随镜质体反射率及镜质体反射率的变化关系, 如图5和6所示。根据干酪根标准样品的吸收系数、折射率与模拟温度和镜质体反射率变化关系, 将吸收曲线和折射曲线划分成三个演化阶段: 未成熟阶段、成熟阶段、过成熟阶段。其中, 在未成熟阶段($T < 325^\circ\text{C}$)干酪根一般不能生成大量油气; 在成熟早期($325^\circ\text{C} \leq T < 350^\circ\text{C}$)主要生成重质油; 在成熟中期($350^\circ\text{C} \leq T < 370^\circ\text{C}$)生成正常原油, 是主要的生油阶段; 在成熟晚期($370^\circ\text{C} \leq T < 400^\circ\text{C}$)生成轻质油与天然气, 是主要的生气阶段; 在过成熟阶段($400^\circ\text{C} \leq T$)干酪根主要生成甲烷。从图5和6可知, 吸收系数、折射曲线随温度变化规律与用镜质体反射率表示的干酪根成熟演化阶段具有较好的关联性, 且不同演化阶段具有不同的太赫兹吸收系数与折射率

图 5 (网络版彩图) 样品的吸收系数与温度关系曲线(a)和样品的吸收系数与镜质体反射率关系曲线(b)

Figure 5 (Color online) (a) The simulating temperature dependence of the absorption coefficient at selected THz frequencies; (b) the vitrinite reflectance dependence of the absorption coefficient at selected THz frequencies.

变化特征。

结合以上谱图可知, 在模拟温度为 325°C 之前的未熟阶段, 干酪根尚未大量热解生成油气, 其官能团结构与性质也未发生大的改变, 因此干酪根的太赫兹吸收系数和折射率较小, 变化也不大; 在主生油阶段(350°C < T < 370°C), 一方面大量甲基、亚甲基、芳烃和含氧、含氮等杂原子基团从干酪根热解脱离生成油气, 另外一方面残余干酪根进一步缩聚富含芳香核的大分子^[15]。由于干酪根的这种结构与性质的变化, 其太赫兹的吸收、折射值明显增大, 并在曲线中出现了峰值, 其最大值正好对应于干酪根的生油高峰(360°C, $R_0\%$ =1.01)。在 425°C ($R_0\%$ =2.61)处, 可能

图 6 (网络版彩图) 样品的折射率与温度关系曲线(a)和样品的折射率与镜质体反射率关系曲线(b)

Figure 6 (Color online) (a) The simulating temperature dependence of the refractive index at selected THz frequencies; (b) the vitrinite reflectance dependence of the refractive index at selected THz frequencies.

是产物发生二次降解、合成和聚合, 可导致分子能量发生变化, 使得太赫兹波谱的吸收和折射明显下降。由于干酪根的复杂性, 具体频率与吸收、折射所对应的分子振动模式还有待于对其组成成分进行理论模拟研究。

3 结论

本文应用太赫兹时域光谱技术研究了半封闭半开放体系下经历不同生烃模拟温度的灰色泥岩中干酪根的光学性质, 结合样品的镜质体反射率, 根据样品的太赫兹吸收谱和折射率值建立了接近地层条

件下生烃模拟所得氧化物在不同演化阶段的生烃模式, 并分析了样品在地质升温速率下的自然演化过程及主生烃期, 为研究烃源岩的演化及油气生成提供对比参考.

参考文献

- 1 Zhong N N, Lu S F, Huang Z L, et al. An approach to the evolution of TOC value for source rock and its relation to efficiencies of hydrocarbon generation and expulsion (in Chinese). *Acta Sediment Sin*, 2004, 22: 73–78 [钟宁宁, 卢双舫, 黄志龙, 等. 烃源岩 TOC 值变化与其生排烃效率关系的探讨. *沉积学报*, 2004, 22: 73–78]
- 2 Zhong N N, Lu S F, Huang Z L, et al. The evolution and control factors of TOC during the evolution process of hydrocarbon source rock (in Chinese). *Sci China Ser D-Earth Sci*, 2004, 34: 120–126 [钟宁宁, 卢双舫, 黄志龙, 等. 烃源岩生烃演化过程 TOC 值的演变及其控制因素. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2004, 34: 120–126]
- 3 Jose V I, Edgar M, Rafael M. FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process. *Orga Geochem*, 1996, 24: 725–735
- 4 Painter P, Sobkowiak M, Heidary S, et al. Current status of FTIR in the analysis of coal structure. *Am Chem Soc Div Fuel Chem*, 1994, 39: 49–53
- 5 Wang J B, Xiao X M, Guo R T, et al. Study on the hydrocarbon generation kinetics of source rocks from the dongying depression, the bohaiwan basin (in Chinese). *Pet Geol Expe*, 2003, 25: 403–409 [王建宝, 肖贤明, 郭汝泰, 等. 渤海湾盆地东营凹陷烃源岩生烃动力学研究. *石油实验地质*, 2003, 25: 403–409]
- 6 Hu G Y, Li Z S, Luo X, et al. The comparison of gas generation potential and model between two different thermal simulation systems (in Chinese). *Acta Sediment Sin*, 2004, 22(4): 719–723 [胡国艺, 李志生, 罗霞, 等. 两种热模拟体系下有机质生气特征对比. *沉积学报*, 2004, 22(4): 719–723]
- 7 Al-Douseri F M, Chen Y Q, Zhang X C. THz wave sensing for petroleum industrial applications. *Int J Infrared Millim Waves*, 2006, 27(4): 481–503
- 8 Tian L, Zhou Q L, Jin B, et al. Optical property and spectroscopy studies on the selected lubricating oil in the terahertz range. *Sci China Ser G-Phys Mech Astron*, 2009, 52: 1938–1943 [田璐, 周庆莉, 金彬, 等. 润滑油的太赫兹波段光学与光谱特性研究. *中国科学 G 辑: 物理学 力学 天文学*, 2009, 39: 1589–1593]
- 9 Bao R M, Zhao K, Tian L, et al. Spectroscopy studies on the selected gasoline in the terahertz range (in Chinese). *Sci Sin Phys Mech Astron*, 2010, 40: 950–954 [宝日玛, 赵昆, 田璐, 等. 汽油的太赫兹时域光谱特性研究. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2010, 40: 950–954]
- 10 Menikh A, Coll R M, Mannella C A, et al. Terahertz bio sensing technology: frontiers and progress. *Chem Phys Chem*, 2002, 3: 655–658
- 11 Li J S. Optical parameters of vegetable oil studied by Terahertz time-domain spectroscopy. *Appl Spectrosc*, 2010, 64: 231–234
- 12 Wang Y X, Chen Z Q, Zhao Z R, et al. Study on the method of explosives detection based on terahertz time-domain spectroscopy (in Chinese). *Opt Tech*, 2007, 33(4): 587–590 [王迎新, 陈志强, 赵自然, 等. 基于太赫兹时域谱分析的爆炸物检测方法研究. *光学技术*, 2007, 33(4): 587–590]
- 13 许景周, 张希成. 太赫兹科学技术和应用. 北京: 北京大学出版社, 2007
- 14 何生, 叶加仁, 徐思煌, 等. 石油及天然气地质学. 武汉: 中国地质大学出版社, 2010
- 15 邬立言, 顾信章, 盛志纬, 等. 生油岩热解快速定量评价. 北京: 科学出版社, 1986

Terahertz optical properties of kerogen in different evolution stages in semi-closed and semi-opened system

BAO RiMa¹, WU ShiXiang², ZHAO Kun^{1*}, ZHENG LunJu² & TIAN Lu¹

¹ College of Science, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

² Petroleum Exploration & Production Research Institute, China Petroleum & Chemical Corporation, Beijing 100083, China

Kerogen is a mixture of organic chemical compounds that make up a portion of the organic matter in sedimentary rocks. In this paper terahertz time-domain spectroscopy has been used to probe the evolution process of the kerogen in selected gray mudstone in semi-closed and semi-opened system. The absorption and refractive index spectra at different simulating temperatures (T) indicated the evolution regulation of kerogen which is composed of immature ($T < 325^{\circ}\text{C}$), early matured ($325^{\circ}\text{C} \leq T < 350^{\circ}\text{C}$), middle matured ($350^{\circ}\text{C} \leq T < 370^{\circ}\text{C}$), later matured ($370^{\circ}\text{C} \leq T < 400^{\circ}\text{C}$) and over matured stages ($400^{\circ}\text{C} \leq T$). There is certain relationship between kerogen terahertz absorption coefficient and hydrocarbon evolution stages. The immature kerogen has relatively low absorption coefficient, while the absorption coefficient is relatively high in oil and gas generated stages. The present identification based on terahertz time-domain spectroscopy is in agreement with the pyrolysis simulation experiments, suggesting that the terahertz technology can act as a non-destructive, contact-free tool for kerogen hydrocarbon generation ability probing.

spectroscopy, evolution, kerogen

PACS: 78.20.Ci, 78.30.Jw, 78.47.+p

doi: 10.1360/132012-79