

# 鄂尔多斯盆地石油中沥青的拉曼光谱特征

杨 磊<sup>1</sup> 刘池洋<sup>1</sup> 赫 英<sup>1</sup> 李洪英<sup>2</sup>

(1. 大陆动力学国家重点实验室(西北大学), 西北大学地质学系, 陕西 西安 710069;

2. 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037)

**摘要:**激光拉曼光谱技术具有测试简便和精确的特点,通过对石油中沥青的拉曼光谱探针分析,可以研究石油沥青的物质成分特征以及形成演化过程。鄂尔多斯盆地石油沥青中广泛存在  $\text{CH}_4$  等还原性气体,部分样品中同时还含有  $\text{CO}_2$  等氧化性气体,且氧化性气体与还原性气体存在着此消彼长的反相关关系,这种关系及其互为消长的幅度也反映了盆地后期改造作用程度的高低。

**关键词:**鄂尔多斯盆地;石油;沥青;拉曼光谱

**中图分类号:**TE135 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-3657(2007)03-0436-04

激光拉曼光谱显微探针(Laser Raman Microprobe)是近年来迅速发展起来的分子光谱微区分析技术,是一种测定物质分子成分和分子配位体结构信息的、非破坏性的微观分析技术。该项分析技术在微区分析上所显示的高精度、原位、无损和快速特点,使之逐渐成为地球科学基础研究的一项重要分析手段。

激光拉曼光谱是基于一种激光光子与物质分子发生非弹性碰撞后,改变了原有入射频率的一种分子联合散射光谱。波数的改变量即为拉曼位移,拉曼位移不受入射光源的影响,而直接取决于参与散射的物质分子内部的能级,即拉曼位移仅仅是由物质分子结构之振动能级决定的,而与辐射光源无关,这即为拉曼效应的基本内涵。任何物质都有其固定的分子基团结构,因而也有其特定的拉曼光谱<sup>[1]</sup>。显微激光拉曼光谱具有微观、原位、多相态、分辨率高、稳定性好等特点,通过显微激光拉曼光谱分析可对物质分子进行成分分析、结构分析和定性鉴定,因此它被广泛应用于材料学和地质学许多领域。拉曼光谱作为研究物质分子结构的微观分析技术已广泛地应用于有机质特别是有机包裹体的研究,并取得了令人满意的效果<sup>[2-3]</sup>,但到目前为止还未见对石油中沥青的拉曼光谱进行研究,不同类型的有机质的拉曼光谱有其自身的特点,因此笔者试图通过对石油中沥青的拉曼光谱探针分析,探讨石油中沥青的物质成分特征以及形成演化过程。

## 1 样品和测试方法

研究样品采自鄂尔多斯盆地南部三叠系延长组、侏罗系延安组和直罗组。首先,笔者将原油中抽提的沥青置于载玻璃片上,加热使之略微融化,然后再加盖玻璃,制成薄片后待测。由于拉曼光谱是一种散射技术,所以用于做拉曼测定的样品,根据样品的实际情况,都尽可能垂直裂隙面切且均为磨成两面抛光的测温片(厚度一般为 0.05~0.2 mm),抛光度越高越好,抛光片宜大一些(40 mm×20 mm 左右)。测试前均将薄片从载薄片上卸下来,并且用酒精清洗干净,以尽可能减少胶对测试结果的干扰。

样品由西安地质矿产研究所实验测试中心测试。仪器型号为法国 Jobin-Yvon 公司生产的 RAMANOR-U1000 型激光拉曼探针。激发光源为波长  $\lambda=514.5$  nm 的氩离子激光器,激光功率为 200 mW,双单色器狭缝为 450  $\mu\text{m}$ ,色散率为 9.2  $\text{cm}^{-1}/\text{mm}$ ,光电倍增管高压为 1870V,室温 23°C,室内湿度为 65%。样品中沥青的激光拉曼探针分析结果见表 1。

## 2 拉曼光谱特征

有机化合物的分子是由各种基团组成的,每个基团又是由各种原子组成的,各原子间由化学键相互连接着,分子的振动和转动产生分子光谱。分子振动表现为组成分子的各原

收稿日期:2007-02-03;改回日期:2007-04-06

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973)项目(2003CB214607)、教育部长江学者和创新团队发展计划项目(IRT0559)资助。

作者简介:杨磊,男,1979年生,博士,油气田地质与开发专业,从事石油地质研究;E-mail:yanglei1912@sina.com。

表 1 石油中沥青的物质组成(%)

Table 1 Composition of bitumen in oil (%)

样号	层位	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> S	SO <sub>2</sub>
Y1	延长组	55.5				8.7						35.8
Y2	延安组		37.2		28.8				5.3	8.2		20.5
Y3	直罗组		20.7	16.8				26.4	36.1			
Y4	延长组			9.1		42.3	33.2			15.4		
Y5	延安组	52.1	13.6			3.4		4.8	5.1	11.9	9.1	
Y6	延安组			16.5		20.0	42.4	11.4		9.7		
Y7	延长组		16.5				32.3	10.0		7.0	34.2	
Y8	延安组	54.9	23.2	8.9				13.0				

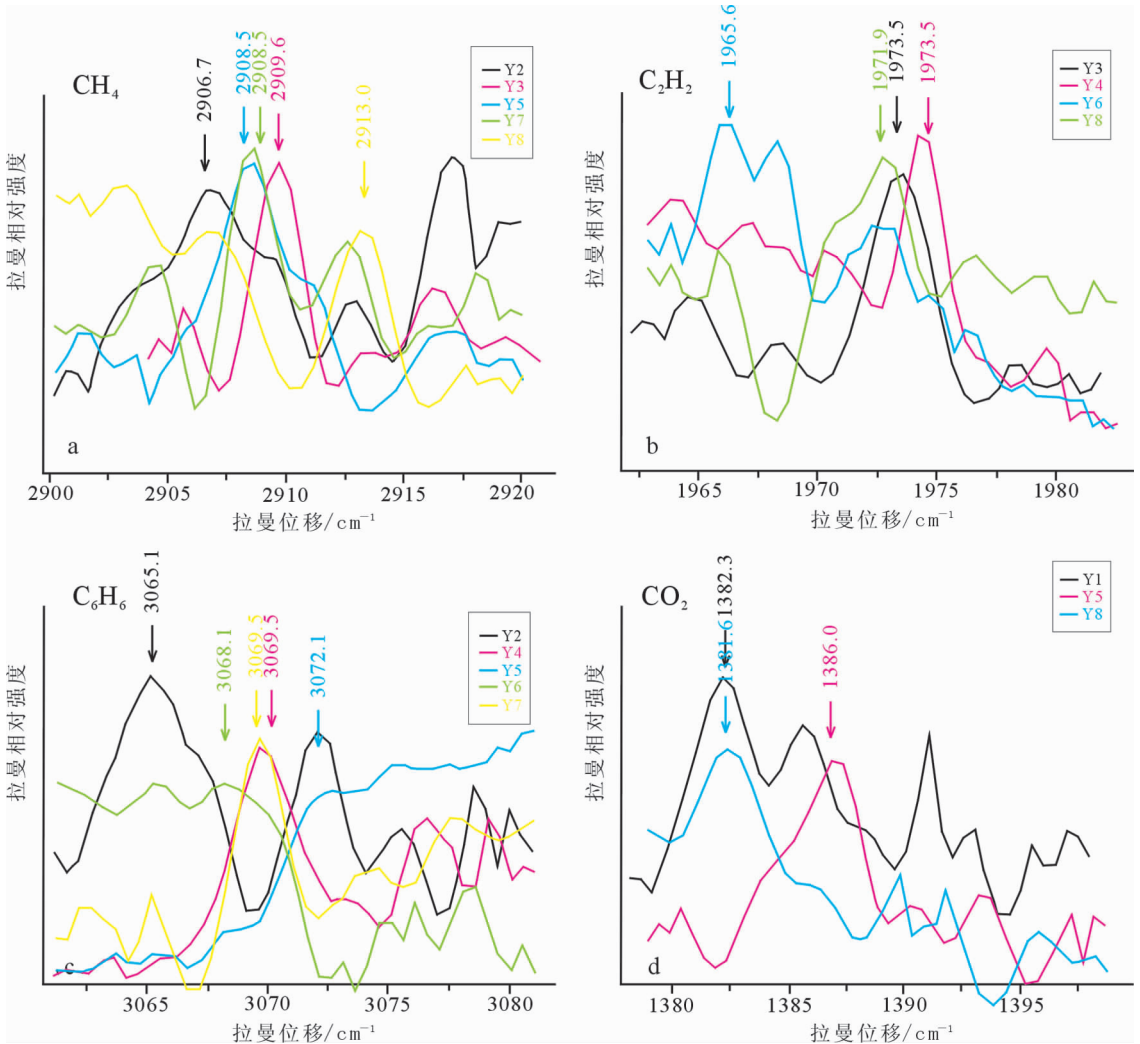


图 1 不同原油样品的沥青中的 CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 和 CO<sub>2</sub> 拉曼光谱图

Fig.1 Raman spectra of CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> and CO<sub>2</sub> of bitumen in different crude oil samples.

子间键长和键角的变化,这种变化在分子的每一部分都不停的进行着。如果把分子的某一基团视为孤立的,其振动也是孤立的,则这个基团的振动频率便是该基团的特征。因此,有机化合物中各种基团都具有其特征的振动频率,通常称为基

团特征频率。如 CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 和 CO<sub>2</sub> 等都有各自的拉曼光谱特征峰值<sup>[6,7]</sup>,实验室测得的气态 CH<sub>4</sub> 的标准拉曼光谱特征峰值为 2914 cm<sup>-1</sup>。

图 1-a 为含有 CH<sub>4</sub> 的沥青样品的拉曼光谱图,峰值从

2906.7~2913  $\text{cm}^{-1}$ , 平均值为 2909.3  $\text{cm}^{-1}$ 。除 Y8 样品峰值较为接近  $\text{CH}_4$  的标准拉曼光谱特征峰值外, 其余样品的拉曼光谱特征峰值都比 2914  $\text{cm}^{-1}$  小了 5~8  $\text{cm}^{-1}$ , 属于液态  $\text{CH}_4$  的拉曼光谱特征峰值范围。此外, 2900~2920  $\text{cm}^{-1}$  有主峰和肩峰, 根据有机质官能团振动和旋转产生的拉曼光谱, 一些  $-\text{CH}_3$  和  $-\text{CH}_2$  基团的振动是产生这些肩峰的主要原因。总体上拉曼光谱呈现明显的单峰结构, 谱峰发育, 主要集中在 2906~2910  $\text{cm}^{-1}$  范围内, 特别是 Y5 和 Y7 样品的拉曼光谱特征峰值都是 2908.5  $\text{cm}^{-1}$ 。

图 1-b 为含有  $\text{C}_2\text{H}_2$  的沥青样品的拉曼光谱图, 峰值为 1965.6~1973.5  $\text{cm}^{-1}$ , 平均值为 1971.1  $\text{cm}^{-1}$ 。气态  $\text{C}_2\text{H}_2$  的标准拉曼光谱特征峰值为 1974  $\text{cm}^{-1}$ , 除 Y6 样品峰值偏离外, 其他样品都较为接近  $\text{C}_2\text{H}_2$  的标准拉曼光谱特征峰值。而且拉曼光谱呈现明显的双峰结构, 总体分为两个峰域: 1965~1967  $\text{cm}^{-1}$  和 1971~1975  $\text{cm}^{-1}$ , 当然主体峰值在 1971~1975  $\text{cm}^{-1}$ , 此时 Y3 和 Y4 样品也为同一峰值, 即 1973.5  $\text{cm}^{-1}$ 。

图 1-c 为含有  $\text{C}_6\text{H}_6$  的沥青样品的拉曼光谱图, 峰值从 3065.1~3072.1  $\text{cm}^{-1}$ , 平均值为 3068.9  $\text{cm}^{-1}$ 。气态  $\text{C}_6\text{H}_6$  的标准拉曼光谱特征峰值为 3070  $\text{cm}^{-1}$ , 除 Y2 样品峰值偏离外, 其他样品都较为接近  $\text{C}_6\text{H}_6$  的标准拉曼光谱特征峰值。而且拉曼光谱呈现明显的多峰结构, 主体峰值在 3068~3072  $\text{cm}^{-1}$ , 这里 Y4 和 Y7 样品为同一峰值, 即 3069.5  $\text{cm}^{-1}$ 。

图 1-d 为含有  $\text{CO}_2$  的沥青样品的拉曼光谱图, 峰值从 1381.6~1386  $\text{cm}^{-1}$ , 平均值为 1383.3  $\text{cm}^{-1}$ 。气态  $\text{CO}_2$  标准的拉曼光谱特征峰值为 1388  $\text{cm}^{-1}$ , 除 Y5 样品峰值较为接近  $\text{CO}_2$  的标准拉曼光谱特征峰值外, 其余两个样品的拉曼光谱特征峰值都比 1388  $\text{cm}^{-1}$  小了 6  $\text{cm}^{-1}$ , 属于液态  $\text{CO}_2$  的拉曼光谱特征峰值范围。而且拉曼光谱呈现明显的低峰结构, 峰值普遍偏低。

### 3 结果与讨论

对比样品中沥青的激光拉曼探针分析结果(表 1)可以发现, 组成直罗组石油中沥青的烃类, 表现出高低碳数两级分化的特征, 而且不含  $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$  等氧化性气体, 说明其石油中有机烃类含量较高, 后期保存条件较好。延安组的石油中沥青的成分相对比较均一, 含有各种有机质烃类和少量  $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$  气体, 一方面表现出其来源的一致性, 另一方面说明其所经历的后期改造程度较小。延长组的石油沥青样品中以中高碳数烃类和  $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$  气体为主, 表现出了石油沥青具有原油时代越老, 其沥青中烃类的碳数越高的特征, 从另一方面也反映了盆地后期改造作用对石油沥青物质成分的影响, 因为在同等条件下, 经历的时间越长, 改造作用程度越高。

从地理位置上看, Y4、Y6 样品来自于鄂尔多斯盆地安塞—延长一带, 该地区构造活动相对稳定, 对应区域也无深大断裂存在<sup>[8-9]</sup>。Y4、Y6 样品中沥青的物质组成以中高碳数烃类为主, 而且不含有  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{SO}_2$  气体, 说明其石油年代较老, 后期改造作用微弱, 这与实际情况吻合。而其他样品

Y1、Y2、Y3、Y5、Y7 和 Y8 样品均采自于鄂尔多斯盆地西峰—庆阳—吴旗一带, 该地区位于华池—大同北东向基底断裂带之上, 地震活动相对频繁, 地热异常明显, 大地热流值和地温梯度相对较高<sup>[10-12]</sup>。这些样品中含有各种有机质烃类和大量  $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$  气体, 说明该地区构造活动频繁, 后期改造作用程度较高, 这与实际情况也十分吻合。

### 4 结 论

沥青作为“载体”记录着石油的生成、演化、运移和成藏等重要信息, 通过对石油中沥青的拉曼光谱探针分析, 来研究石油沥青的物质成分特征以及形成演化过程。根据沥青的拉曼光谱探针分析结果(表 1)以及样品所在的构造位置来看, 盆地后期改造作用对石油沥青的物质组成可能存在一定的影响。同时代、同类型石油沥青中的物质组成含量可能具有较大的差异, 反应出石油沥青的物质组成的不均一性, 这些不均一性体现了石油沥青原始组分的不均一性以及随着时间的不断演化, 石油沥青在运移过程中尤其是进入了近地表岩石后或多或少地发生了后期改造。石油沥青中广泛存在着还原性气体  $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$  和  $\text{C}_2\text{H}_6$  等, 部分样品中同时还含有氧化性气体  $\text{CO}_2$  和  $\text{SO}_2$ , 且氧化性气体与还原性气体存在着此消彼长的反相关关系, 这种关系及其互为消长的幅度也反应了盆地后期改造作用程度的高低。

### 参考文献 (References):

- [1] 徐培苍, 李如璧. 地学中的拉曼光谱[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 1996: 1-19.  
Xu Peicang, Li Rubi. Raman Spectroscopy in Geosciences [M]. Xi'an: Shaanxi Science and Technology Press, 1996: 1-19 (in Chinese with English abstract).
- [2] 汪洋, 胡凯. 应用激光拉曼光谱特征参数反映有机碳质的成熟度[J]. 矿物岩石, 2002, 22 (3): 57-60.  
Wang Yang, Hu Kai. Using laser raman spectrum parameters as indicators of maturation for organic carbon[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2002, 22(3): 57-60 (in Chinese with English abstract).
- [3] 何谋春, 吕新彪, 王群英. 有机包裹体的拉曼光谱测定[J]. 石油实验地质, 2002, 24(2): 181-186.  
He Mouchun, Lü Xinbiao, Wang Qunying. Measurement of laser raman spectra in organic fluid inclusions [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2002, 24(2): 181-186 (in Chinese with English abstract).
- [4] 何谋春, 吕新彪, 姚书振, 等. 沉积岩中残留有机质的拉曼光谱特征[J]. 地质科技情报, 2005, 24(3): 67-69.  
He Mouchun, Lü Xinbiao, Yao Shuzhen, et al. Raman spectrum of residual organic matter from sedimentary rocks [J]. Geology Science and Technology Information, 2005, 24(3): 67-69 (in Chinese with English abstract).
- [5] 吕新彪, 姚书振, 何谋春. 成矿流体包裹体盐度的拉曼光谱测定[J]. 地学前缘, 2001, 8(4): 429-433.  
Lü Xinbiao, Yao Shuzhen, He Mouchun. The determining of the

- salinity of the ore-forming fluid inclusions using MLRM [J]. *Earth Science Frontiers*, 2001, 8(4):429-433(in Chinese with English abstract).
- [6] Beeskow B, Rankin A H, Murphy P J, et al. Mixed CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> fluid inclusions in quartz from the South Wales Coalfield as suitable natural calibration standards for microthermometry and Raman spectroscopy[J]. *Chemical Geology*, 2005, 223:3-15.
- [7] Isabelle Martinez, Carmen Sanchez-Valle, Isabelle Daniel, et al. High-pressure and high-temperature Raman spectroscopy of carbonate ions in aqueous solution [J]. *Chemical Geology*, 2004, 207:47-58.
- [8] 张岳桥, 廖昌珍. 晚中生代—新生代构造体制转换与鄂尔多斯盆地改造[J]. *中国地质*, 2006, 33(1):28-40.  
Zhang Yueqiao, Liao Changzhen. Transition of the Late Mesozoic—Cenozoic regimes and modification of the Ordos basin [J]. *Geology in China*, 2006, 33(1):28-40(in Chinese with English abstract).
- [9] 邢秀娟, 柳益群, 樊爱萍. 鄂尔多斯盆地店头地区砂岩型铀矿成因初步探讨[J]. *中国地质*, 2006, 33(3):591-597.  
Xing Xiujuan, Liu Yiqun, Fan Aiping. Genesis of sandstone-type uranium deposits: A case study in the Diantou area of the Ordos basin[J]. *Geology in China*, 2006, 33(3):591-597 (in Chinese with English abstract).
- [10] 李清林, 栗文山, 张晓普, 等. 鄂尔多斯及其周缘地热分布的某些特征[J]. *西北地震学报*, 1996, 18(2):51-59.  
Li Qinglin, Li Wenshan, Zhang Xiaopu, et al. Characteristics of geothermal distribution in Ordos and its vicinity [J]. *Northwestern Seismological Journal*, 1996, 18(2):51-59(in Chinese with English abstract).
- [11] 孙少华, 李小明, 龚革联. 鄂尔多斯盆地构造热事件研究 [J]. *科学通报*, 1997, 42(3):306-309.  
Sun Shaohua, Li Xiaoming, Gong Gelian. Tectonic-thermal events in Ordos basin [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1997, 42(3):306-309 (in Chinese).
- [12] 刘池洋, 赵红格, 桂小军, 等. 鄂尔多斯盆地演化—改造的时空坐标及其成藏(矿)响应[J]. *地质学报*, 2006, 80(5):617-638  
Liu Chiyang, Zhao Hongge, Gui Xiaojun, et al. Space-time coordinates of the evolution and reformation and mineralization response in Ordos basin [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2006, 80(5):617-638.

## Characteristics of laser Raman spectra of bitumen in oil in the Ordos basin

YANG Lei<sup>1</sup>, LIU Chi-yang<sup>1</sup>, HE Ying<sup>1</sup>, LI Hong-ying<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Continental Dynamics(Northwest University), Department of Geology, Northwest University, Xi'an 710069, Shanxi, China; 2. Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

**Abstract:** The laser Raman technique has the merits of easy operation and more accuracy. Through the laser Raman microprobe analysis of bitumen in oil we can study the composition and evolution of bitumen in oil. Oil bitumen in the Ordos basin widely contains reducing gases such as CH<sub>4</sub> and, in addition, some samples also contain oxidizing gas such as CO<sub>2</sub>. They have an antithetic relation. This relation and the antithetic range also reflect the degree of late-stage reworking of the basin.

**Key words:** Ordos basin; oil; bitumen; Raman spectrum

**About the first author:** YANG Lei, male, born in 1979, doctor, now mainly engages in the study of petroleum geology; E-mail: yanglei1912@sina.com.