

doi:10.3799/dqkx.2016.133

单个油包裹体和微区沥青显微红外光谱 分峰拟合技术及应用

王倩茹¹, 陈红汉^{1*}, 胡守志¹, 赵玉涛², 陈慧钦¹

1. 中国地质大学构造与油气资源教育部重点实验室, 湖北武汉 430074

2. 中国石油天然气股份有限公司吉林油田分公司勘探开发研究院, 吉林松原 138001

摘要:针对单个油包裹体和储层沥青等结构复杂样品傅里叶变换显微红外光谱吸收峰严重重叠的问题, 基于高斯、洛伦茨函数或其组合(高斯-洛伦茨)模型理论, 采用显微红外分峰拟合技术, 对塔中北坡顺托果勒地区单个油包裹体成熟度和储层沥青成因进行了系统分析, 并取得了4点认识: (1) 通过与Pironon对合成油包裹体的峰位坐标区域化划分吸收峰对比, 认为分峰拟合技术更为真实地反映各子峰的面积, 而且能够识别重叠区“隐蔽”的吸收峰, 有助于准确判别有机质的结构组成; (2) 高斯、洛伦茨函数或其组合(高斯-洛伦茨)模型拟合子峰时, 高斯-洛伦茨函数分布拟合的吸收峰与实测光谱吻合度较高, 噪音目标越低拟合效果越好, 但计算耗时越长, 故优选噪音目标在1~10高斯-洛伦茨函数分布拟合各子峰; (3) 结合流体包裹体系统分析和均一温度-埋藏史投影法, 单个油包裹体显微红外参数($\text{CH}_{2a}/\text{CH}_{3a}$ 、 X_{inc} 、 X_{std} 等)揭示塔中北坡顺托果勒地区存在3期油充注, 分别为加里东晚期、晚海西期和喜山期; (4) 显微红外光谱定量分析是研究储层沥青多成因化和多期次油气充注叠加作用的有效手段, 分析结果说明塔中北坡顺托果勒地区储层沥青经历了生物降解、氧化降解和水洗淋滤作用。

关键词: 显微红外光谱; 分峰拟合; 单个油包裹体; 微区沥青; 志留系; 塔里木盆地; 石油地质。

中图分类号: P632; P575.4

文章编号: 1000-2383(2016)11-1921-14

收稿日期: 2016-01-10

Curve-Fitting Analysis of Micro FT-IR and Its Application on Individual Oil Inclusion and Micro-Area Bitumens

Wang Qianru¹, Chen Honghan^{1*}, Hu Shouzhizhi¹, Zhao Yutao², Chen Huiqin¹

1. Key Laboratory of Tectonics and Petroleum Resources of Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Jilin Oil Field Exploitation Research Institute, PetroChina, Songyuan 138001, China

Abstract: Curve-fitting analysis of micro FT-IR, in the theory of Gaussian, Lorentz function or their combination (Gaussian-Lorentz) model, can break through the limit of overlapping spectra resulting from complicated structures of samples (e.g. individual oil inclusion and bitumens). Hence, curve-fitting analysis of micro FT-IR was used for analyzing maturity of individual oil inclusion and the origin of bitumens in Shuntuoguole area of Tazhong northeastern slope systematically, and four conclusions have been obtained: firstly, curve-fitting analysis of micro FT-IR may be more accurate for calculating absorption peaks, and some easily neglected peaks can be detected by this method in contrast with the method of interval oriented by Pironon. Secondly, Gaussian-Lorentz fitting is more approaching to actual spectra and the lower noise level is corresponding to better fit but requiring longer computation time. As a result, Gaussian-Lorentz fitting with 1~10 noise level is preferred. Thirdly, based on inclusion system analysis and burial history projection with homogenization temperature, infrared parameters (e.g. $\text{CH}_{2a}/\text{CH}_{3a}$, X_{inc} and X_{std}) reveal three hydrocarbon charging events occurred, including Late Caledonian, Late Hercynian and the Himalaya. Finally, micro FT-IR is an effective means for analyzing multi-hydrocarbon charging events and complicated origin of bitumens undergoing biodegradation, oxidative degradation and water eluviation quantitatively in study area.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划“973”项目(No.2012CB214804); 中国地质大学(武汉)教学实验室开放基金项目(No.skj2014001)。

作者简介: 王倩茹(1989—), 女, 博士, 主要从事油气成藏机理研究, E-mail: qrwang@126.com

*** 通信作者:** 陈红汉, E-mail: hhchen@cug.edu.cn

引用格式: 王倩茹, 陈红汉, 胡守志, 等, 2016. 单个油包裹体和微区沥青显微红外光谱分峰拟合技术及应用. 地球科学, 41(11): 1921-1934.

Key words: micro FT-IR; curve-fitting analysis; individual oil inclusion; micro-area bitumen; the Silurian; Tarim basin; petroleum geology.

0 引言

自 20 世纪 50 年代红外光谱首次用于沉积有机质结构研究以来,随着傅里叶变换显微红外光谱技术的迅速发展,红外光谱的信噪比不断提高而被广泛应用于煤中显微组分结构(Painter *et al.*, 1981; Kuehn *et al.*, 1982; Sobkowiak and Painter, 1992; Chen *et al.*, 2012; Qin *et al.*, 2015)、干酪根类型(Ganz and Kalkreuth, 1987; Landais, 1995; 刘大锰等, 1998; Lis *et al.*, 2005)、油包裹体的成熟度(Pironon and Barres, 1990; Pironon *et al.*, 2000; 邹育良等, 2005; Ferket *et al.*, 2011; 伏美燕等, 2015; 桂丽黎等, 2015)以及岩石矿物学分析(刘志飞等, 2005; 徐薇等, 2006; 樊孝玉等, 2007)。但在显微红外光谱定量计算时,有机质结构的复杂性导致吸收峰严重重叠,会给红外光谱定量分析带来一定的困扰。在油包裹体的显微红外光谱分析中,Pironon and Barres(1990)曾将 $3\,000\sim 2\,800\text{ cm}^{-1}$ 区域的脂肪族官能团通过坐标划分区域来界定各个吸收峰的面积。然而,通过研究发现该方法对于确定油气运移过程中捕获的单个油包裹体独立吸收峰的面积有失其真实性,并且可能会漏失未知和“隐蔽”的吸收峰。

分峰拟合技术既是处理油包裹体或煤等有机质中重叠峰的一种技术(Chen *et al.*, 2012; Okolo *et al.*, 2015; Xiong *et al.*, 2015),也是一种数值解析方法。该方法主要采用一些已知函数(如高斯函数、洛伦茨函数)或其组合(高斯-洛伦茨)作为曲线拟合的数学模型,将重叠的吸收峰分解为独立的子峰(翁诗甫, 2010; 胡耀垓等, 2012)。目前,分峰拟合技术在天文物理学和化学反应动力学等领域发展相对成熟(Lórenz-Fonfria and Padrós, 2004; Karakaplan, 2007; Parente *et al.*, 2011; 张建华等, 2012),但在储层沥青和流体包裹体重叠峰拟合方面研究较为有限(Karakaplan, 2007; Parente *et al.*, 2011; Nieuwoudt *et al.*, 2014)。本文将分别运用高斯函数和洛伦茨函数、以及高斯-洛伦茨组合函数模型拟合油包裹体和储层沥青的显微红外光谱吸收峰,并通过实际与拟合的差减光谱和二阶导数对拟合效果进行对比评价;最终选择高斯-洛伦茨组合函数模型拟合得到的子峰面积应用于塔里木盆地单个油包裹体成熟度评价和储层沥青成因分析。

本研究系统分析了不同期次单个油包裹体和不同成因微区沥青显微红外光谱的特征官能团(如脂肪族 CH_2 、 CH_3 、芳烃 CH 以及含氧基团等),提取出 $\text{CH}_{2a}/\text{CH}_{3a}$ 、 X_{inc} 、 X_{std} 、 $\text{AR}_{\text{H3000-3100}}/\text{AL}_{\text{2800-3000}}$ 等红外参数,对塔中北坡顺托果勒地区志留系多期油气充注及多期沥青成因研究提供了一个强有力的工具。

1 研究样品与实验条件

实验测试工作在中国地质大学(武汉)构造与油气资源教育部重点实验室完成。显微红外测试所用仪器为 Nicolet iS50 傅里叶变换红外光谱仪,配有 Continuum 型红外显微镜,运用双光阑系统和 True-View 专利定位技术,准确定位样品测试区域可直接测试样品某特定微小区域的物质,并获得该微区物质的高质量红外光谱图。该显微镜透射模式拥有无限校正物镜和无限校正聚光器的光学系统,可以将由球面镜引起的相差减到最小,因而可大大提高信噪比。红外显微镜检测器为 MCT/A 窄带检测器,测量范围为 $4\,000\sim 650\text{ cm}^{-1}$,是目前 MCT 检测器中灵敏度最高、噪声最小、响应速度最快的一种检测器。根据样品需要,设定傅里叶变换红外光谱仪的分辨率为 8 cm^{-1} ,累计扫描样品 50 次得到干涉图,经过傅里叶变换得到样品的红外光谱图。荧光观察所用仪器为 Nikon 80I 双通道荧光显微镜。

应用 OMINIC 红外光谱处理软件对采集到的红外光谱进行曲线拟合,在高灵敏度和线性基线条件下自动拟合吸收峰,使重叠的吸收峰分解为呈高斯函数、洛伦茨函数和高斯-洛伦茨组合函数分布的各个子峰,以便进行吸收峰面积的相关计算。

研究样品取自塔里木盆地塔中北坡顺托果勒地区顺 9 井、顺 901 井、顺 902H 井、顺 903H 井、顺 904H 井和顺 10 井,取样层位为志留系柯坪塔格组(S_1k),岩心样品总计 60 件,采集储层微区沥青显微红外光谱 129 件,单个油包裹体显微红外光谱 47 件。

单个油包裹体样品选自于荧光观察、红外测试的双面抛光薄片,薄片厚度为 $0.06\sim 0.09\text{ mm}$,在透射光和荧光镜下确定包裹体的产状和形态后,将薄片置于酒精或丙酮中浸泡 $5\sim 8\text{ h}$,以除去环氧树脂胶。实验取 32 倍红外显微物镜,为了避免大气中的水和 CO_2 以及宿主矿物的影响,以空气和宿主矿物

作为背景值加以扣除,样品和背景扫描次数设为 50 次,分辨率为 8.000 cm^{-1} ,动镜速度为 1.898 8 cm/s ,光阑尺寸设为 $100.00\text{ }\mu\text{m}$.

实验所取储层沥青样品有两种方式:一是使用采样工具获取岩心上新鲜沥青样品后置于 KBr 盐片透射池上,在红外显微镜下采集光谱;二是选取典型岩心样品制成双面抛光薄片,薄片厚度为 $0.06\sim 0.09\text{ mm}$,使用丙酮等有机溶剂卸片后置于 KBr 盐片透射池上,在红外显微镜下采集光谱.前者所取样品比较纯净,后者便于在显微镜观察沥青的微观产状.本研究这两种采样方式均采用.

2 分峰拟合技术

2.1 单个油包裹体

Pironon 首次开展人工合成单个油包裹体的显微红外光谱分析,并提出 X 系数法用于单个油包裹体的成熟度分析(Pironon and Barres,1990).因油包裹体的显微红外光谱在 $3\text{ }000\sim 2\text{ }800\text{ cm}^{-1}$ 范围内吸收峰重叠比较严重,Pironon 在提取红外参数时,将 $3\text{ }000\sim 2\text{ }800\text{ cm}^{-1}$ 区域的脂肪族官能团通过坐标区域化划分来界定各个子峰的面积: $3\text{ }000\sim 2\text{ }947\text{ cm}^{-1}$ 为 CH_3 反对称伸缩振动; $2\text{ }947\sim 2\text{ }883\text{ cm}^{-1}$ 为 CH_2 反对称伸缩振动; $2\text{ }883\sim 2\text{ }869\text{ cm}^{-1}$ 为 CH_3 对称伸缩振动; $2\text{ }869\sim 2\text{ }800\text{ cm}^{-1}$ 为 CH_2 对称伸缩振动(图 1).

然而,笔者在处理单个油包裹体显微红外光谱数据过程中发现,由于包裹体油组分非常复杂,不同原子相互影响,产生了诱导效应,使振动频率发生变化.单个油包裹体显微荧光光谱分析显示(图 2),油包裹体中有机化合物分子存在共轭体系(Khorasan,1987),产生的共轭效应同样使红外谱带发生偏移.因此,在部分油包裹体的红外光谱中,与图 1 对应的区域界线处并非为吸收峰的波谷位置(图 2),或者划分的某一区域有可能没有吸收峰显示,而是偏移到该区域之外(图 2).

另外,包裹体油中不仅含有 CH_2 和 CH_3 的吸收峰,而且可能含有脂肪族 C-H 吸收峰($2\text{ }890\pm 5\text{ cm}^{-1}$)(图 3a)(翁诗甫,2010;韩峰等,2014).若按图 1 所示区域划分吸收峰的方法,则默认包裹体油内不含有脂肪族 C-H 吸收.然而,笔者测定的 47 个油包裹体(譬如顺 901 井和顺 904H 井)的显微红外光谱均在 $2\text{ }890\pm 5\text{ cm}^{-1}$ 存在微弱的脂肪族 C-H 吸收峰,虽然该吸收峰不如 CH_2 和 CH_3 的振动吸收

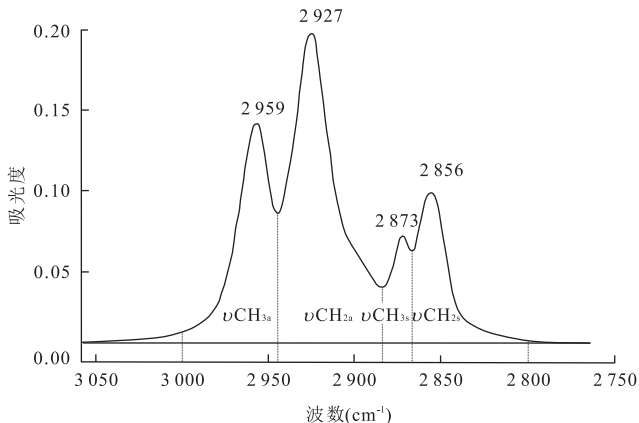


图 1 单个油包裹体显微红外光谱重叠吸收峰处理方法
Fig.1 Processing method of micro FT-IR overlapping absorptive peaks for individual oil inclusion
据 Pironon and Barres(1990)

峰显著.因此,利用红外分峰技术还能够识别重叠区所谓的“隐蔽”吸收峰.

根据高斯—洛伦茨函数分布的分峰拟合方法拟合重叠吸收峰如图 3 所示.合成的光谱与实测光谱拟合效果比较吻合.通过实际与拟合的差减光谱与二阶导数可知,二阶导数所示的波谷位置恰巧对应吸收峰的波峰,且两者几乎为一一对应关系,残差一般都控制在 0.008 以内,说明拟合效果较为理想.

2.2 储层沥青

储层沥青作为原油次生变化的产物,其成分非常复杂,不同吸收峰互相重叠.因此,储层沥青的相关研究大多局限于红外光谱定性分析(徐力等,2011;李炜光等,2012),鲜有学者应用显微红外光谱对储层微区沥青进行定量化分析.而红外光谱分峰拟合技术能够使其重叠的吸收峰分解为独立的子峰,从而能够提取各子峰的面积用于定量化计算,并获得沥青更多的“结构”信息(图 4).

红外光谱分峰拟合技术在处理储层沥青的重叠吸收峰时,可采用高斯函数、洛伦茨函数和高斯—洛伦茨组合函数分布等分解重叠的吸收峰.其中洛伦茨函数峰基本表达式(Lórenz-Fonfría and Padrós, 2004)为:

$$f(\nu)=\frac{2A\gamma_L}{\pi(\gamma_L^2+(\nu-\nu_0)^2)},\tag{1}$$

其中, ν 为波数, ν_0 、 γ_L 、 A 分别表示峰位、半峰宽和峰面积.

高斯函数峰基本表达式(Lórenz-Fonfría and Padrós,2004)为:

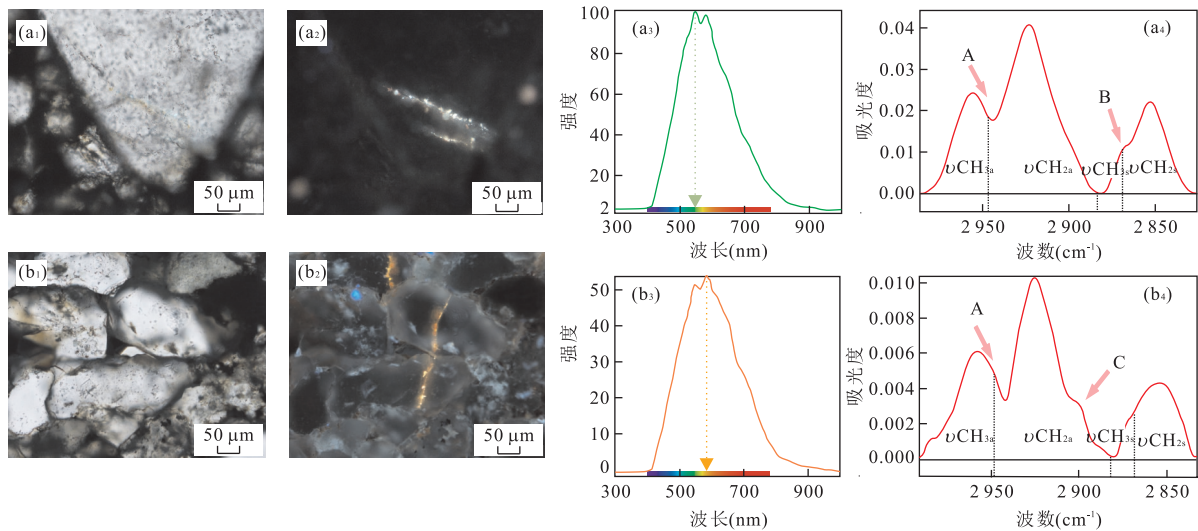


图 2 塔里木盆地顺 9 井区志留系柯坪塔格组油包裹体及其红外光谱特征

Fig.2 Oil inclusions and their micro FT-IR spectra of the Silurian Kepingtage Formation in well Shun 9 area, Tarim basin
a₁.顺 901 井,5 301.44 m,柯坪塔格组,石英颗粒内裂纹中见油包裹体,透射光;a₂.顺 901 井,5 301.44 m,柯坪塔格组,石英颗粒内裂纹中见油包裹体,荧光;a₃.顺 901 井,5 301.44 m,柯坪塔格组,石英颗粒内裂纹中油包裹体荧光光谱;a₄.顺 901 井,5 301.44 m,柯坪塔格组,石英颗粒内裂纹中油包裹体显微红外光谱,A 所示 2 947 cm⁻¹处并非为波谷,B 区域内并无吸收峰;b₁.顺 904H 井,5 369.06 m,柯坪塔格组,穿石英颗粒裂纹中见油包裹体,透射光;b₂.顺 904H 井,5 369.06 m,柯坪塔格组,穿石英颗粒裂纹中见油包裹体,荧光;b₃.顺 904H 井,5 369.06 m,柯坪塔格组,穿石英颗粒裂纹中油包裹体荧光光谱;b₄.顺 904H 井,5 369.06 m,柯坪塔格组,穿石英颗粒裂纹中油包裹体显微红外光谱,A 所示 2 947 cm⁻¹处并非为波谷,C 处显示图 1 原则所忽略的“隐蔽”吸收峰

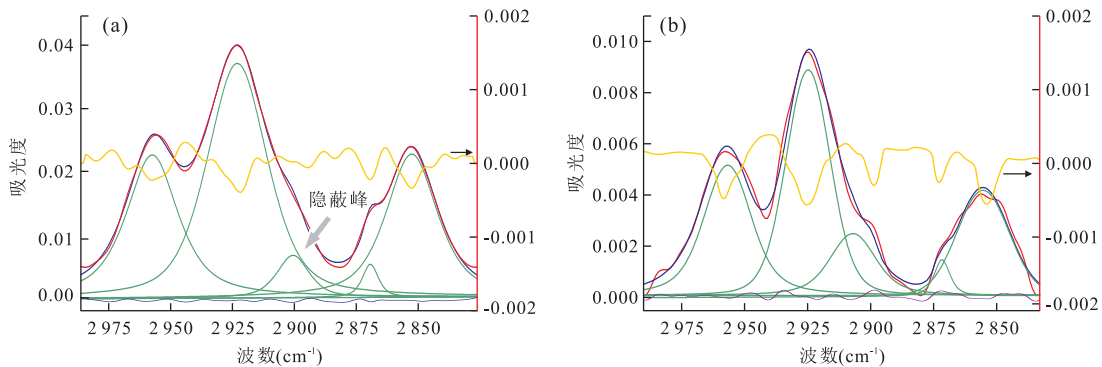


图 3 利用高斯-洛伦茨函数分布拟合的各个子峰及拟合效果

Fig.3 Curve-fitting analysis by Gaussian-Lorentz function and its fitting effect

a.顺 901 井,5 301.44 m,柯坪塔格组,石英颗粒内裂纹中油包裹体显微红外光谱拟合效果图;b.顺 904H 井,5 369.06 m,柯坪塔格组,穿石英颗粒裂纹中油包裹体显微红外光谱.绿色线为拟合的子峰,红色线和蓝色线分别为实测光谱和合成光谱,两者几乎重合说明拟合效果较好,黄色线为实测光谱的二阶导数,理论上其波谷位置为吸收峰的波峰,紫色线为实测光谱与合成光谱的差值(差减光谱)

$$f(\nu) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\gamma_G \sqrt{\pi}} \exp\left(-\left(\frac{2\sqrt{\ln 2}(\nu - \nu_0)}{\gamma_G}\right)^2\right), \tag{2}$$

其中, ν 为波数, γ_G 为高斯峰谱形半峰宽.

洛伦茨函数分布峰形较宽,而高斯函数分布是一种正态分布函数,峰形偏于细高.为取得较好的拟合效果,在分解重叠的吸收峰时,本研究分别试验了高斯、洛伦茨和高斯-洛伦茨组合分布 3 种方法,通

过数值函数和噪音目标两个控制变量优选最佳拟合方案(图 5).

由图 6 可知,不同函数分布和噪音目标拟合吸收峰的效果有一定差异.通过实测光谱与拟合光谱的残差数据和二阶导数约束发现,高斯-洛伦茨函数分布拟合的吸收峰与实测光谱吻合度较高,达到 99.5%;同一函数分布拟合吸收峰时,噪音目标越低拟合效果越好,噪音目标 ≤ 10 时,高斯、洛伦茨、高斯-洛伦茨

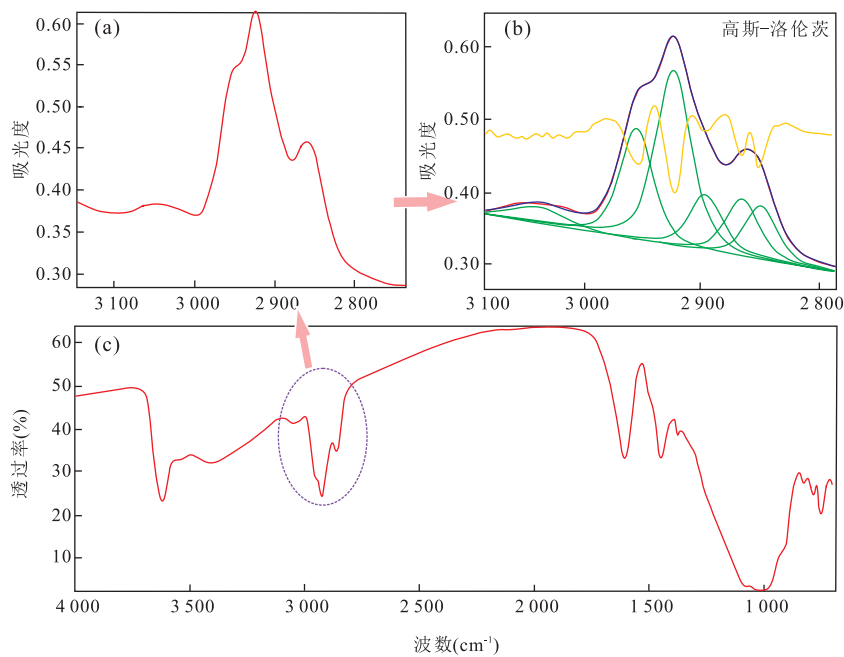


图 4 储层沥青的显微红外光谱重叠谱图和分峰拟合效果

Fig.4 Micro FT-IR spectra of bitumen in reservoir and its effect by curve-fitting analysis
a.储层沥青显微红外光谱 3 000~2 800 cm⁻¹ 重叠吸收峰;b.3 000~2 800 cm⁻¹ 重叠吸收峰拟合后的效果图,其中绿色吸收峰为拟合之后的各个子峰,蓝色吸收峰为合成光谱,基本与实测光谱(红色线)重合,黄色线为二阶导数,二阶导数波谷理论上对应实测光谱的吸收峰波峰;c.储层沥青的显微红外透射光谱

函数拟合精度达到 99.5%,但噪音目标越低计算耗时越长.笔者综合拟合时间与吻合度认为,在拟合储层沥青的显微红外吸收峰时,优选噪音目标在 1~10 的高斯-洛伦茨函数分布拟合各子峰.

3 应用与讨论

3.1 单个油包裹体的成熟度分析

采用红外光谱分析方法计算油包裹体的成熟度原理为 CH_{2a}/CH_{3a} 比值法和 X 系数法 [X_{inc} = (ΣCH₂/ΣCH₃ - 0.8)/0.09, X_{std} = (ΣCH₂/ΣCH₃ + 0.1)/0.27] (Pironon and Barres, 1990), 其中 CH_{2a} 和 CH_{3a} 分别为 CH₂ 非对称振动吸收峰和 CH₃ 非对称振动吸收峰, X_{inc} 和 X_{std} 分别表征有机质烷基链碳原子数和直链碳原子数. CH_{2a}/CH_{3a}、X_{inc}、X_{std} 的值越小,表明油包裹体中有机质的成熟度越高.

油包裹体的红外光谱 3 000~2 800 cm⁻¹ 为脂肪族 CH、CH₂、CH₃ 伸缩振动重叠区,只有准确计算 CH₂ 和 CH₃ 的对称伸缩振动和非对称伸缩振动吸收峰才能确保 CH_{2a}/CH_{3a}、X_{inc}、X_{std} 结果的准确性.通过对比分峰拟合和区域面积方法确定各个子峰的面积,发现采用两种不同的方法其结果有一定

的差异性(表 1).分峰拟合技术采用已知函数作为拟合的数学模型模拟子峰,拟合过程中根据半峰宽、峰位、峰强以及噪音目标等约束条件使拟合的红外光谱和实测红外光谱达到较高的吻合度,以便较大限度的还原各个子峰原始形态,因此较之区域面积划分而言,笔者认为分峰拟合无论在理论依据还是在实验结果方面都更加真实和可靠(表 2).

笔者对塔中北坡志留系柯坪塔格组顺 9 井区样品进行岩石学观察,在成岩序次约束下,对流体包裹体进行显微测温分析,并结合单井埋藏史和热史确定了油气充注时间.然后,对应不同期次单个油包裹体进行显微红外光谱分析,采用高斯-洛伦茨组合函数拟合重叠吸收峰,提取相关参数,结果如表 3.

根据流体包裹体系统分析以及均一温度-埋藏史投影法,以顺 9 井为例(图 7),该区共有 3 期油充注,第一期为加里东晚期充注的油,单个油包裹体 X_{std} 范围为 4.39~4.70, CH_{2a}/CH_{3a} 的值为 0.99~1.29,表明该类油包裹体的成熟度较高,代表了一幕高成熟度油充注;第二期为晚海西期,单个油包裹体 X_{std} 范围为 5.72~7.38, CH_{2a}/CH_{3a} 的值范围为 1.45~2.15,代表了一幕中等成熟度油充注;第 3 期充注的油发生在喜山期,单个油包裹体 X_{std} 范围为 8.28~9.57, CH_{2a}/CH_{3a} 的值为 1.66~2.39,表

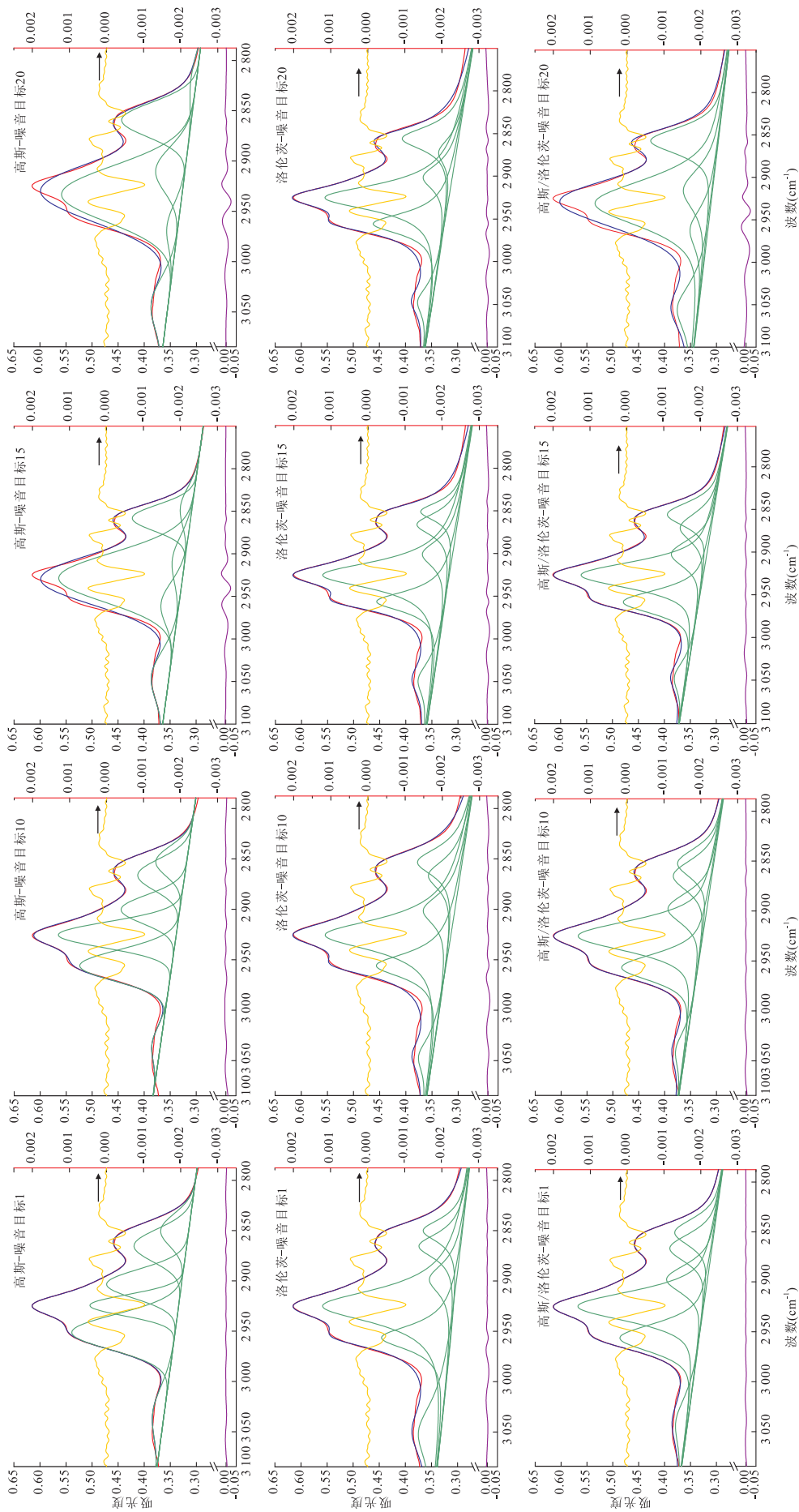


图5 不同函数分布子峰拟合效果

Fig.5 Effect spectra by Curve-fitting analysis

红色线为样品的实测红外光谱，蓝色线为拟合的子峰，绿色线为拟合的光谱，黄色线为拟合的光谱的二阶导数，紫色线为实测光谱与合成光谱的差值(差减光谱)

表 1 不同类型函数分布的子峰属性统计

Table 1 Statistic corresponding parameters of different fitting functions

谱峰类型	中心(cm^{-1})	峰高	半峰宽(cm^{-1})	峰面积	噪音目标	残差	相对误差
高斯	2 849.345	0.053 8	37.949	2.173 1	1	0.002 2	0.005 0
	2 864.613	0.101 1	38.167	4.107 6	1	-0.000 2	-0.000 5
	2 902.960	0.143 8	34.013	5.206 2	1	-0.000 3	-0.000 5
	2 924.208	0.170 4	24.540	4.452 2	1	-0.000 2	-0.000 2
	2 950.833	0.198 2	41.090	8.667 2	1	0.000 4	0.000 7
	3 030.408	0.022 2	59.478	1.407 1	1	-0.002 4	-0.006 4
	2 850.535	0.059 5	35.360	2.239 4	10	0.000 7	0.001 5
	2 864.172	0.090 5	36.723	3.539 4	10	0.000 8	0.001 8
	2 898.597	0.113 1	33.366	4.017 4	10	0.001 9	0.003 9
	2 924.064	0.226 7	30.055	7.253 7	10	0.002 6	0.004 2
	2 954.583	0.177 1	36.173	6.818 6	10	0.002 8	0.005 1
	3 032.623	0.016 6	40.071	0.706 5	10	-0.003 5	-0.009 2
	2 844.340	0.022 7	52.497	1.269 7	15	-0.001 0	-0.044 1
	2 857.752	0.112 3	35.932	4.295 7	15	-0.003 2	-0.028 5
	2 905.953	0.024 5	63.609	1.659 2	15	-0.009 7	-0.395 9
	2 927.919	0.238 0	67.572	17.122 5	15	0.020 9	0.087 8
	2 957.805	0.034 6	58.145	2.144 1	15	0.016 8	0.485 5
	3 042.629	0.034 0	66.783	2.415 4	15	-0.002 3	-0.067 7
	2 818.355	0.010 9	58.472	0.675 9	20	-0.000 2	-0.018 3
	2 858.814	0.133 9	40.093	5.712 7	20	-0.001 2	-0.008 9
	2 908.349	0.056 4	53.174	3.191 3	20	-0.007 5	-0.133 0
	2 932.459	0.231 1	65.023	15.994 4	20	-0.009 8	-0.042 4
	2 964.186	0.021 2	51.444	1.161 2	20	0.014 0	0.660 3
	3 041.014	0.032 5	59.539	2.062 7	20	-0.003 4	-0.104 6
洛伦茨	2 849.805	0.076 6	29.283	3.515 6	1	-0.001 1	-0.002 5
	2 865.159	0.081 5	31.716	4.049 3	1	-0.000 3	-0.000 6
	2 897.928	0.054 6	38.640	3.301 0	1	-0.000 6	-0.001 3
	2 924.770	0.253 6	42.096	16.709 0	1	-0.000 1	-0.000 2
	2 956.152	0.134 1	31.142	6.543 2	1	-0.004 6	-0.008 6
	3 049.290	0.043 8	71.914	4.920 4	1	-0.002 6	-0.006 8
	2 852.791	0.085 8	35.911	4.815 2	10	0.000 5	0.001 2
	2 865.871	0.061 2	37.799	3.615 5	10	0.001 8	0.004 0
	2 900.611	0.060 8	38.531	3.663 1	10	-0.001 4	-0.002 9
	2 925.281	0.241 3	39.417	14.860 0	10	-0.001 4	-0.002 3
	2 955.602	0.134 8	30.679	6.466 5	10	-0.004 9	-0.009 2
	3 045.140	0.027 8	42.574	1.848 4	10	-0.004 4	-0.011 4
	2 850.675	0.074 4	27.932	3.251 2	15	-0.001 2	-0.016 1
	2 865.696	0.077 8	33.403	4.064 6	15	0.000 9	0.011 5
	2 900.234	0.058 9	39.518	3.637 1	15	-0.000 8	-0.013 6
	2 925.178	0.243 9	39.925	15.218 6	15	-0.001 9	-0.007 8
	2 956.139	0.132 7	30.050	6.241 9	15	-0.005 2	-0.039 2
	3 047.280	0.030 5	48.747	2.324 5	15	-0.004 0	-0.131 2
	2 855.444	0.108 4	34.913	5.917 2	20	-0.003 3	-0.030 2
	2 871.141	0.034 3	39.132	2.098 2	20	0.003 2	0.094 7
	2 900.667	0.056 5	38.976	3.437 8	20	0.000 1	0.001 2
	2 924.752	0.238 7	38.300	14.283 4	20	-0.002 2	-0.009 2
	2 955.416	0.138 1	31.657	6.839 0	20	-0.004 6	-0.033 5
	3 046.063	0.029 2	42.134	1.918 5	20	-0.004 7	-0.160 6
高斯-洛伦茨	2 850.190	0.076 3	32.728	3.3079	1	0.000 7	0.001 6
	2 865.969	0.081 5	33.737	3.647 7	1	0.000 6	0.001 3
	2 897.078	0.079 5	33.947	3.584 3	1	-0.000 7	-0.001 4
	2 924.370	0.243 5	35.523	11.462 2	1	0.000 2	0.000 4
	2 955.941	0.154 0	33.739	6.779 7	1	-0.001 2	-0.002 1
	3 039.386	0.023 7	55.219	1.719 9	1	-0.002 7	-0.007 1
	2 851.754	0.070 1	35.011	3.249 6	10	0.000 9	0.002 0
	2 864.191	0.074 7	37.471	3.704 4	10	0.000 8	0.001 8
	2 897.165	0.075 4	36.992	3.697 1	10	0.000 3	0.000 7
	2 924.793	0.241 0	36.565	11.672 7	10	0.001 0	0.001 7
	2 956.296	0.147 7	32.532	6.362 0	10	-0.001 9	-0.003 6
	3 038.757	0.019 6	40.722	1.054 2	10	-0.003 5	-0.009 1
	2 853.303	0.088 8	34.023	4.036 5	15	0.002 0	0.022 5
	2 868.599	0.059 9	40.111	3.213 4	15	0.003 3	0.055 1
	2 899.733	0.068 7	38.528	3.541 3	15	0.003 0	0.043 7
	2 924.922	0.236 1	37.191	11.797 3	15	0.001 8	0.007 6
	2 956.573	0.146 3	33.145	6.508 0	15	-0.001 9	-0.012 9
	3 044.623	0.024 3	41.216	1.338 8	15	-0.004 3	-0.176 9
	2 856.648	0.130 5	38.052	6.883 2	20	-0.007 6	-0.058 2
	2 914.059	0.056 4	59.676	4.715 7	20	-0.003 8	-0.067 3
	2 930.042	0.223 7	65.995	19.618 0	20	-0.008 0	-0.035 7
	2 960.401	0.034 6	57.355	2.779 9	20	0.022 3	0.644 5
	3 053.415	0.041 2	65.631	3.769 4	20	-0.002 7	-0.065 5

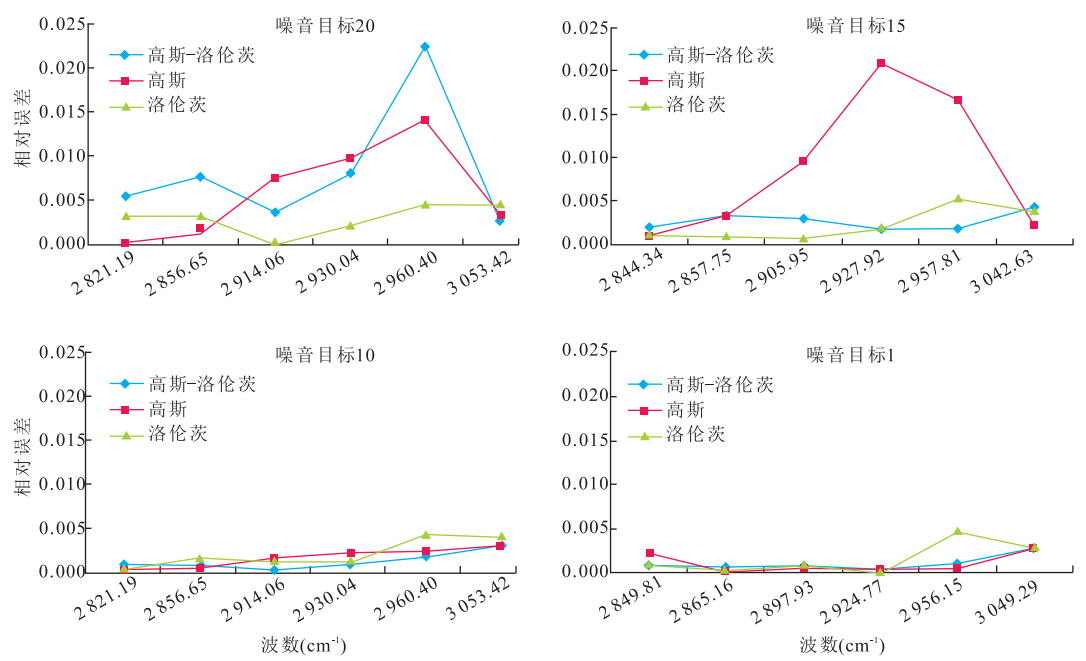


图 6 不同类型函数分布、不同噪音目标重叠峰拟合效果

Fig.6 Fitting effect in the control of different parameters by curve-fitting analysis

表 2 两种拟合方法对红外参数结果的影响

Table 2 The differences of calculation results from above two fitting methods

	νCH_{3a}	νCH_{2a}	νCH_{3s}	νCH_{2s}	$\text{CH}_{2a}/\text{CH}_{3a}$	X_{inc}	X_{std}
分峰拟合	1.36	2.55	0.32	1.27	1.88	16.38	8.79
区域面积	0.56	1.31	0.10	0.45	2.34	10.67	10.25

明该类油包裹体的成熟度较低,代表了一幕低成熟度油充注.

3.2 储层沥青的成因分析

储层中沥青一般为原油次生变化形成,如生物降解作用、氧化作用、水洗作用和气脱沥青等.不同成因的储层沥青其结构具有明显的差异性(Kim *et al.*,2010;Walters *et al.*,2011),红外光谱具有特征性强与可提供官能团、化合物的类别、化合物的立体结构和取代基的位置及数目等多信息的特点而成为有机化合物结构研究的有效手段(王启军和陈建渝,1988;Mastalerz and Glikson,2000;Lis *et al.*,2005;李炜光等,2012;王崇敬等,2014;Adebiyi *et al.*,2015).原油的生物降解作用导致正构烷烃、少量支链烷烃和低环烷烃等部分或全部消失(Goodarzi and Williams,1986;George *et al.*,1994),一般不会出现含氧官能团;而构造抬升使烃类能够结合游离氧发生氧化作用,将烃类氧化成酸、酮、醇和酚等,红外光谱能够检测到此类含氧官能团.水洗作用使极性分子不断溶解在地下水中并被带走(王启

军和陈建渝,1988);而气脱沥青是通过物理分异形成沥青质(Wilhelms and Larter,1994),在沥青质的地球化学演化过程中,羰基或羧基等杂原子不断减少(Ignasiak *et al.*,1977),分子骨架中的侧链或支链不断裂解,芳构化程度进一步增加(Carbognani *et al.*,1999;Domke *et al.*,1999;Premuzic and Zhou,1999;Strausz *et al.*,1999).因此,红外光谱分析可用于追踪上述作用导致其结构上的变化.

本研究在岩心沥青产状观察和前人成岩作用认识的基础上(刘大锰等,1999;刘洛夫等,2000,2001;张俊等,2004),以显微红外光谱分析为主要研究手段开展塔中北坡顺托果勒地区志留系储层沥青成因分析.

通过对塔中北坡志留系柯坪塔格组沥青砂岩岩心观察,显示储层沥青宏观产状包括顺层理分布、呈斑点和块状分布(图 8a~8c).镜下观察发现,沥青主要有 3 种赋存状态:一是以纯沥青形式分布于孔隙中,且充填量较大(图 8e),颗粒之间以点接触或线接触为主,推测在油气充注时颗粒未经历过强烈的压实作用,孔隙度和渗透率较高;二是沥青零星分布于孔隙中或颗粒边缘,颗粒间压实比较紧密,颗粒之间大多凹凸接触,沥青充填于部分残留的孔隙中(图 8f),笔者推测该类沥青可能埋深较大,油气充注后遭破坏形成沥青;三是沥青以脉状形式产出于裂缝中(图 8d),说明原油可能在运移的过程中遭到破坏

表 3 顺托果勒地区柯坪塔格组(S_1k)单个油包裹体显微红外光谱参数

Table 3 Micro FT-IR parameters of individual oil inclusion of Kepingtage Formation in Shuntuoguole area(S_1k)									
井号	深度(m)	产状	X_{inc}	X_{std}	CH_{2a}/CH_{3a}	油包裹体均一温度(℃)	同期盐水包裹体均一温度(℃)	充注年龄(Ma)	时期
顺 9	5 600.46	石英颗粒内裂纹	3.16	4.39	0.99	26.9	58.8	410.0	加里东晚期
顺 9	5 599.59	石英颗粒内裂纹	3.61	4.54	1.02	23.5	61.7	403.3	
顺 10	5 694.27	石英颗粒内裂纹	3.60	4.53	1.29	16.4	55.3	418.2	
顺 10	5 693.11	石英颗粒内裂纹	3.74	4.58	1.23	16.0	54.2	415.6	
顺 10	5 693.11	石英颗粒内裂纹	3.98	4.66	1.20	15.6	44.8	416.9	
顺 10	5 693.11	石英颗粒内裂纹	4.11	4.70	1.22	19.8	70.6	408.4	
顺 9	5 597.27	石英颗粒内裂纹	8.31	6.10	2.15	77.8	92.5	265.1	晚海西期
顺 9	5 600.46	石英颗粒内裂纹	10.64	6.88	1.62	75.9	93.8	264.7	
顺 9	5 600.46	穿石英颗粒裂纹	10.00	6.67	1.45	75.6	110.3	253.8	
顺 9	5 600.46	穿石英颗粒裂纹	10.21	6.74	1.86	82.5	108.2	256.2	
顺 9	5 597.95	石英颗粒内裂纹	12.15	7.38	1.78	65.6	90.6	272.3	
顺 10	5 694.27	石英颗粒内裂纹	9.59	6.53	1.63	79.5	102.3	270.5	
顺 10	5 694.27	穿石英颗粒裂纹	10.40	6.80	1.63	83.8	106.7	254.8	喜山期
顺 901	5 497.00	石英颗粒内裂纹	7.17	5.72	1.67	79.1	102.4	260.0	
顺 901	5 497.00	穿石英颗粒裂纹	10.50	6.83	1.93	84.6	112.5	252.0	
顺 901	5 497.00	穿石英颗粒裂纹	11.46	7.15	1.71	83.9	110.3	253.1	
顺 902H	5 301.62	石英颗粒内裂纹	9.94	6.65	1.62	75.4	96.5	265.4	
顺 902H	5 301.62	石英颗粒内裂纹	11.97	7.32	1.78	68.7	89.4	268.7	
顺 9	5 600.46	穿石英颗粒裂纹	14.85	8.28	1.66	97.3	126.2	10.2	喜山期
顺 9	5 597.95	穿石英颗粒裂纹	16.36	8.79	2.04	99.0	130.0	8.4	
顺 9	5 599.59	穿石英颗粒裂纹	17.79	9.26	2.00	101.5	127.7	9.6	
顺 9	5 600.46	石英颗粒内裂纹	18.72	9.57	2.39	96.5	125.4	9.9	

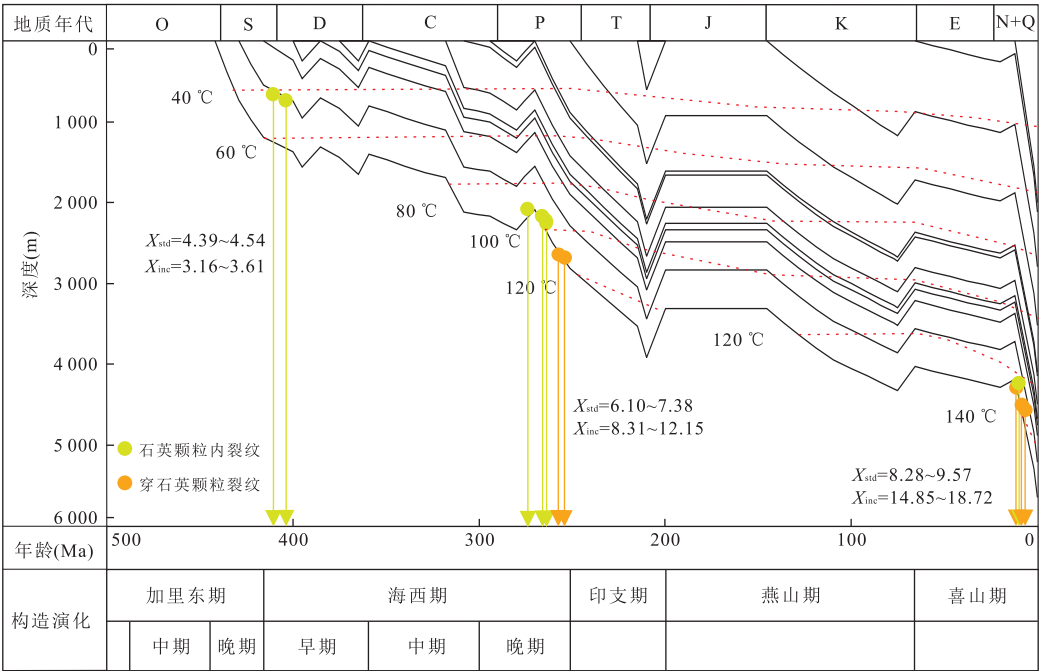


图 7 顺托果勒地区志留系柯坪塔格组油气成藏时期(以顺 9 井为例)

Fig.7 Hydrocarbon charging periods of Kepingtage Formation in Shuntuoguole

形成沥青。

笔者对塔中北坡顺托果勒地区志留系柯坪塔格组储层微区沥青进行显微红外光谱分析(图 9),采用高斯—洛伦茨组合函数分布拟合其脂肪族和芳香族重叠吸收峰,并提取 $AR_{H3000-3100}$ (芳环 C-H 伸缩振动区)、 $AL_{2800-3000}$ (脂肪族 CH_2 和 CH_3 振动区)

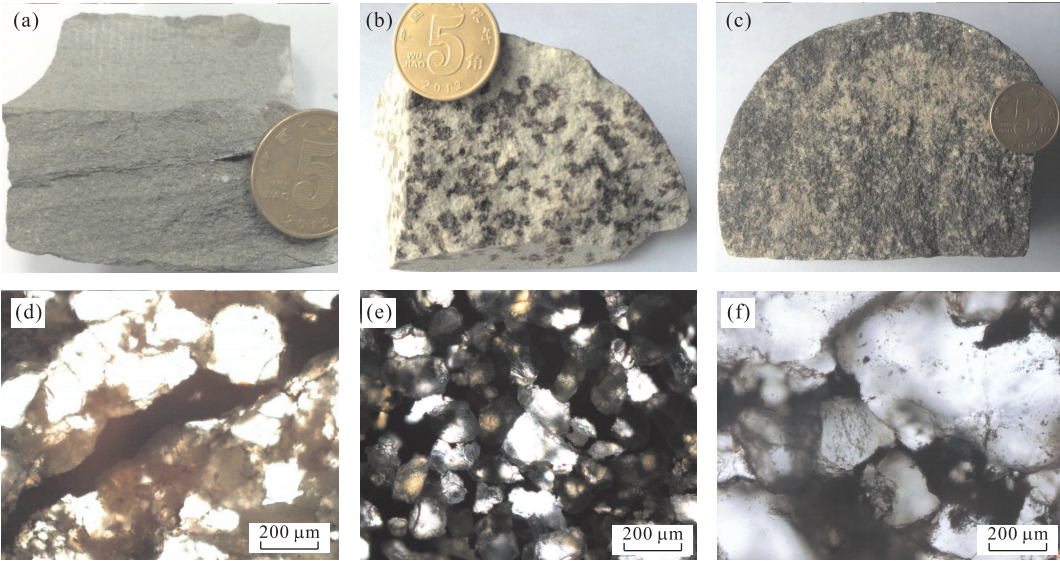


图 8 顺托果勒地区柯坪塔格组沥青的典型产状

Fig.8 Typical occurrences of solid bitumen of Kepingtage Formation in Shuntuoguole area

a.顺 10 井,5 694.87 m,沥青顺层理分布;b.顺 904H 井,5 372.18 m,斑点状沥青;c.顺 901 井,5 301.44 m,块状沥青;d.顺 9 井,5 591.95 m,裂缝充填沥青;e.顺 904H 井,5 374.12 m,纯沥青充填于孔隙;f.顺 901 井,5 296.92 m,沥青零星分布于孔隙

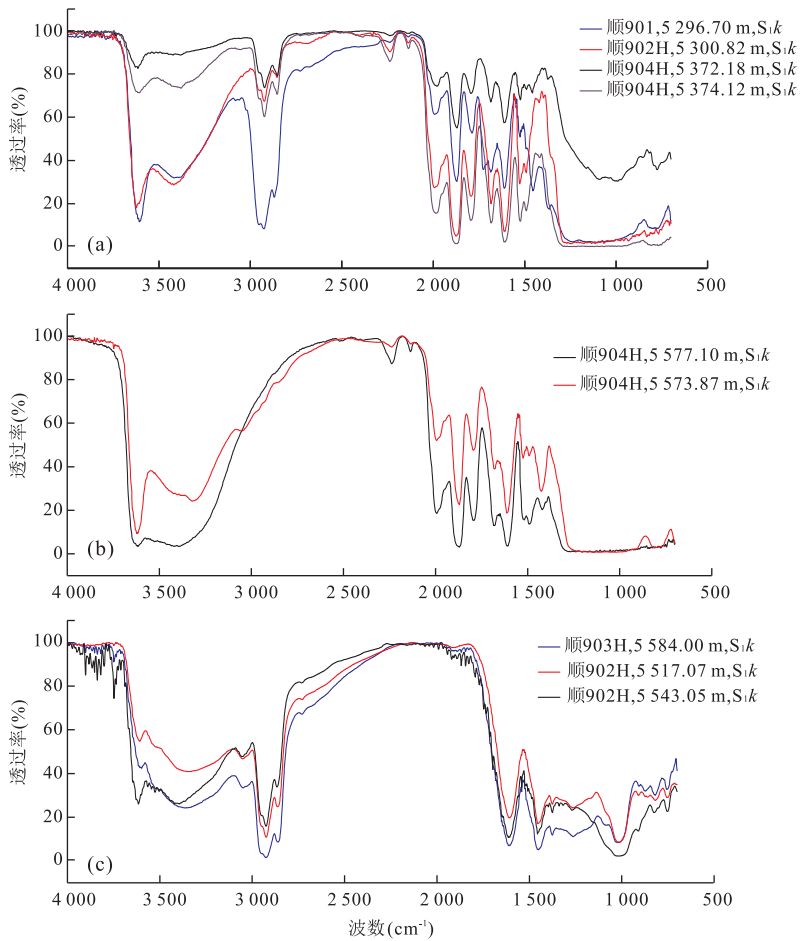


图 9 塔里木盆地顺托果勒地区志留系不同成因储层沥青显微红外光谱特征

Fig.9 Micro FT-IR spectra characteristic of different origin of bitumens in the Silurian Kepingtage Formation, Tarim basin

表 4 顺托果勒地区志留系柯坪塔格组(S_1k)沥青显微红外光谱数据

Table 4 Micro FT-IR parameters of bitumens in Kepingtage Formation (S_1k)						
井号	深度(m)	沥青产状	$AR_{H3000-3100}/AL_{2800-3000}$	X_{inc}	X_{std}	CH_{2a}/CH_{3a}
顺 9	5 336.56	块状沥青	0.00	17.10	9.03	1.98
顺 9	5 336.56	块状沥青	0.00	14.37	8.12	1.89
顺 901	5 516.19	块状沥青	0.00	22.31	10.77	3.89
顺 901	5 298.56	块状沥青	0.00	12.94	7.65	1.70
顺 901	5 294.78	顺层理分布	0.16	0.88	3.63	3.04
顺 901	5 294.78	顺层理分布	0.05	12.24	7.41	2.19
顺 902H	5 517.07	块状沥青	0.02	13.61	7.87	2.05
顺 902H	5 527.28	块状沥青	0.05	13.15	7.72	2.00
顺 902H	5 527.28	块状沥青	0.04	9.22	6.41	1.65
顺 902H	5 527.28	块状沥青	0.07	7.54	5.85	1.69
顺 902H	5 517.07	块状沥青	0.04	6.78	5.59	1.71
顺 902H	5 543.05	块状沥青	0.05	5.84	5.28	1.73
顺 902H	5 527.28	块状沥青	0.07	4.90	4.97	1.48
顺 902H	5 543.05	块状沥青	0.05	4.82	4.94	1.66
顺 902H	5 543.05	块状沥青	0.08	4.71	4.90	1.71
顺 902H	5 527.28	块状沥青	0.08	4.54	4.85	1.33
顺 903H	5 590.88	块状沥青	0.04	15.17	8.39	2.17
顺 903H	5 590.88	块状沥青	0.05	12.95	7.65	2.43
顺 903H	5 590.88	块状沥青	0.07	8.78	6.26	1.63
顺 903H	5 590.88	块状沥青	0.00	19.58	9.86	2.51
顺 903H	5 590.88	块状沥青	0.00	17.02	9.01	2.34
顺 904H	5 372.18	斑点状沥青	0.00	20.36	10.12	2.00
顺 904H	5 577.10	块状沥青	0.00	15.81	8.60	1.77
顺 10	5 694.87	顺层理分布	0.11	7.25	5.75	1.66
顺 10	5 689.00	顺层理分布	0.07	2.34	4.11	1.45

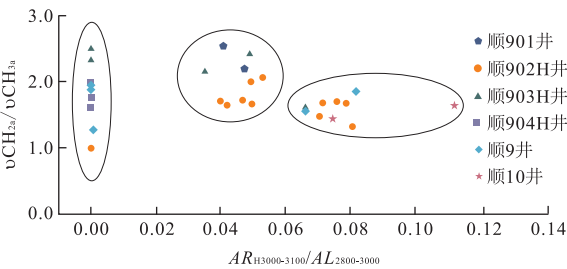


图 10 储层沥青红外参数 $AR_{H3000-3100}/AL_{2800-3000}$ 与 CH_{2a}/CH_{3a} 强度比值
Fig. 10 Relationship between $AR_{H3000-3100}/AL_{2800-3000}$ and CH_{2a}/CH_{3a} of different bitumens

以及 CH_{2a}/CH_{3a} 等红外参数(表 4). $AR_{H3000-3100}/AL_{2800-3000}$ 强度比值越大,说明芳烃比重越高,而 CH_{2a}/CH_{3a} 强度比值越高则意味着沥青的成熟度越低.根据储层沥青显微红外光谱形态可将其划分为 3 种类型.

(1)富含 CH_3 和 CH_2 等脂肪族基团,并且富含 $C=O$ 等基团(图 9a),该类型的沥青微观产状主要以纯沥青的形式充填于孔隙中或分布于颗粒边缘;宏观上主要为斑点状或顺层理分布.因此,笔者推测

其为原油经历过氧化作用和生物降解作用以及后期原油再度充注的结果.

(2)基本不含或含量极少 CH_3 和 CH_2 等脂肪族基团,但是含有 $C=O$ 等基团(图 9b),此类沥青在宏观和微观上零星分布,可能为前期原油遭受过严重的生物降解作用,后期油充注后遭受氧化降解作用,红外光谱为两期沥青化作用叠加的结果.

(3)富含 CH_3 和 CH_2 等脂肪族基团以及明显的芳环 CH 吸收峰,基本不见 $C=O$ 等基团(图 9c);此种类型的沥青宏观上顺层理分布或呈块状分布,微观上沥青呈脉状充填于裂缝或大面积充填于孔隙中.结合红外参数及光谱特征,笔者推测该类沥青可能为油气运移过程中遭受生物降解和水洗淋滤作用所致.

显微红外光谱定量化分析是检测储层沥青多成因化和多期次油气充注叠加作用的有效手段.以顺 9 井区和顺 10 井区为例,与顺 9 井区相比,顺 10 井缺乏喜山期油气充注(表 3),储层沥青显微红外参数 $AR_{H3000-3100}/AL_{2800-3000}$ 偏大(图 10),说明晚期油气充注使储层沥青脂肪烃相对芳香烃比重增大.此外,根据不同成因储层沥青结构特征差异性,同一地区储层沥青一般为原油遭受多种次生变化(如生物降解、

氧化降解和水洗淋滤作用等)的综合产物。

4 结论

(1)对于显微红外光谱重叠吸收峰,分峰拟合技术能够得到较为精确的子峰,是油包裹体和储层沥青等复杂混合物进行红外定量分析的一种重要技术;显微红外分峰拟合技术能够识别重叠区“隐蔽”的吸收峰,有助于准确判别有机质的结构组成。

(2)分峰拟合技术中,采用高斯、洛伦茨或高斯-洛伦茨组合函数分布拟合吸收峰时效果具有差异性,高斯-洛伦茨组合函数分布拟合效果吻合度较高;采取相同的函数分布拟合吸收峰,噪音目标越小,拟合效果越好但耗时越长。因此,在拟合显微红外吸收峰时,一般选取噪音目标在 1~10 之间的高斯-洛伦茨组合函数分布拟合各子峰。

(3)应用高斯-洛伦茨组合函数分布拟合重叠吸收峰,笔者提取塔中北坡顺托果勒地区志留系单个油包裹体红外参数 $\text{CH}_{2a}/\text{CH}_{3a}$ 、 X_{inc} 、 X_{std} 等,结果显示存在 3 类不同成熟度油包裹体。综合流体包裹体系统分析和均一温度-埋藏史投影法确定为 3 期成藏:第一期为加里东晚期充注的油;第二期油充注为晚海西期;第三期充注的油发生在喜山期。

(4)晚期油气充注使储层沥青脂肪烃相对芳香烃比重增大,显微红外参数(如 $\text{AR}_{\text{H3000-3100}}/\text{AL}_{\text{2800-3000}}$ 等)能够反映多期次油气充注叠加作用;此外,显微红外光谱分析结果揭示塔中北坡顺托果勒地区储层沥青为氧化降解、生物降解和水洗淋滤作用综合作用的产物。

References

Adebiyi, F. M., Odunlami, A., Thoss, V., 2015. Chemical Studies of High Molecular Weight Fractions of Nigerian Bitumen. *Journal of Unconventional Oil and Gas Resources*, 9: 84—93. doi:10.1016/j.juogr.2014.11.002

Carbognani, L., Orea, M., Fonseca, M., 1999. Complex Nature of Separated Solid Phases from Crude Oils. *Energy & Fuels*, 13(2): 351—358. doi:10.1021/ef9801975

Chen, Y., Mastalerz, M., Schimmelmann, A., 2012. Characterization of Chemical Functional Groups in Macerals Across Different Coal Ranks Via Micro-FTIR Spectroscopy. *International Journal of Coal Geology*, 104: 22—33. doi:10.1016/j.coal.2012.09.001

Domke, C. H., Davison, R. R., Glover, C. J., 1999. Effect of Asphaltenes on SHRP Superpave Specifications. *Energy &*

Fuels, 13(2): 340—345. doi:10.1021/ef980194s

Fan, X. Y., Wu, X. L., Meng, D. W., et al., 2007. Water in UHP Jadeite-Quartzites of Dabie Mountains: Evidence from Micro-FTIR. *Earth Science*, 32(2): 167—174 (in Chinese with English abstract).

Ferket, H., Guilhaumou, N., Roure, F., et al., 2011. Insights from Fluid Inclusions, Thermal and PVT Modeling for Paleo-Burial and Thermal Reconstruction of the Córdoba Petroleum System (NE Mexico). *Marine and Petroleum Geology*, 28(4): 936—958. doi:10.1016/j.marpetgeo.2010.01.020

Fu, M. Y., Liu, F., Deng, H. C., et al., 2015. Hydrocarbon Charging Period of Cretaceous Reservoirs in AHDEB Oil Field: Evidence from Fluid Inclusions. *Earth Science*, 40(7): 1187—1196 (in Chinese with English abstract).

Ganz, H., Kalkreuth, W., 1987. Application of Infrared Spectroscopy to the Classification of Kerogen Types and the Evaluation of Source Rock and Oil Shale Potentials. *Fuel*, 66(5): 708—711. doi:10.1016/0016-2361(87)90285-7

George, S. C., Llorca, S. M., Hamilton, P. J., 1994. An Integrated Analytical Approach for Determining the Origin of Solid Bitumens in the McArthur Basin, Northern Australia. *Organic Geochemistry*, 21(3—4): 235—248. doi:10.1016/0146-6380(94)90187-2

Goodarzi, F., Williams, P. F. V., 1986. Composition of Natural Bitumens and Asphalts from Iran; 2. Bitumens from the Posteh Ghehar Valley, South-West Iran. *Fuel*, 65(1): 17—27. doi:10.1016/0016-2361(86)90136-5

Gui, L. L., Liu, K. Y., Liu, S. B., et al., 2015. Hydrocarbon Charge History of Yingdong Oilfield, Western Qaidam Basin. *Earth Science*, 40(5): 890—899 (in Chinese with English abstract).

Han, F., Zhang, Y. G., Meng, A. H., et al., 2014. FTIR Analysis of Yunnan Lignite. *Journal of China Coal Society*, 39(11): 2293—2299 (in Chinese with English abstract).

Hu, Y. G., Zhang, X. X., Zhao, Z. Y., et al., 2012. Strategy and Implementation of Resolve Overlapping Spectra Based on Curve Fitting. *Journal of Chongqing University*, 35(5): 76—82 (in Chinese with English abstract).

Ignasiak, T., Kemp-Jones, A. V., Strausz, O. P., 1977. The Molecular Structure of Athabasca Asphaltene. Cleavage of the Carbon-Sulfur Bonds by Radical Ion Electron Transfer Reactions. *The Journal of Organic Chemistry*, 42(2): 312—320. doi:10.1021/jo00422a031

Karakaplan, M., 2007. Fitting Lorentzian Peaks with Evolutionary Genetic Algorithm Based on Stochastic Search Procedure. *Analytica Chimica Acta*, 587(2): 235—239. doi:10.1016/j.aca.2007.01.058

- Khorasani, G. K., 1987. Novel Development in Fluorescence Microscopy of Complex Organic Mixtures: Application in Petroleum Geochemistry. *Organic Geochemistry*, 11 (3): 157—168. doi:10.1016/0146—6380(87)90019—2
- Kim, D., Philp, R. P., Sorenson, R. P., 2010. Geochemical Characterization of Solid Bitumen in the Chesterian (Mississippian) Sandstone Reservoir of the Hitch Field, Southwest Kansas. *AAPG Bulletin*, 94 (7): 1031—1057. doi:10.1306/120909090906
- Kuehn, D. W., Snyder, R. W., Davis, A., et al., 1982. Characterization of Vitrinite Concentrates. 1. Fourier Transform Infrared Studies. *Fuel*, 61 (8): 682—694. doi: 10.1016/0016—2361(82)90240—x
- Landais, P., 1995. Statistical Determination of Geochemical Parameters of Coal and Kerogen Macerals from Transmission Micro-Infrared Spectroscopy Data. *Organic Geochemistry*, 23(8): 711—720. doi: 10.1016/0146—6380(95)00070—u
- Li, W. G., Duan, Y. H., Yan, L. K., et al., 2012. Study on Measuring Method of Asphalt Using Infrared Spectrum Characteristic of Petroleum Pitch. *Petroleum Asphalt*, 26(4): 9—14 (in Chinese with English abstract).
- Lis, G. P., Mastalerz, M., Schimmelmann, A., et al., 2005. FTIR Absorption Indices for Thermal Maturity in Comparison with Vitrinite Reflectance R₀ in Type-II Kerogens from Devonian Black Shales. *Organic Geochemistry*, 36 (11): 1533—1552. doi:10.1016/j.orggeochem.2005.07.001
- Liu, D. M., Jin, K. L., Wang, L. Z., 1999. Characteristics and Genesis of Silurian Bituminous Sandstone in the Tarim Basin. *Geoscience*, 13 (2): 169—175 (in Chinese with English abstract).
- Liu, D. M., Yang, Q., Tang, D. Z., 1998. Micro-FTIR Analysis of Macerals in Coals from the Ordos Basin. *Earth Science*, 23(1): 79—84 (in Chinese with English abstract).
- Liu, L. F., Zhao, J. Z., Zhang, S. C., et al., 2000. Genetic Types and Characteristics of the Silurian Asphaltic Sandstones in Tarim Basin. *Acta Petrolei Sinica*, 21(6): 12—17 (in Chinese with English abstract).
- Liu, L. F., Zhao, J. Z., Zhang, S. C., et al., 2001. The Depositional and Structural Settings and the Bituminous Sandstone Distribution Characters of the Silurian in Tarim Basin. *Acta Petrolei Sinica*, 22(6): 11—17 (in Chinese with English abstract).
- Liu, Z. F., Colin, C., Trentesaux, A., 2005. Application of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy in Quantitative. *Earth Science*, 30(1): 25—29 (in Chinese with English abstract).
- Lórenz-Fonfría, V. A., Padrós, E., 2004. Curve-Fitting of Fourier Manipulated Spectra Comprising Apodization, Smoothing, Derivation and Deconvolution. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60 (12): 2703—2710. doi:10.1016/j.saa.2004.01.008
- Mastalerz, M., Glikson, M., 2000. In-Situ Analysis of Solid Bitumen in Coal: Examples from the Bowen Basin and the Illinois Basin. *International Journal of Coal Geology*, 42(2—3): 207—220. doi:10.1016/s0166—5162(99)00040—3
- Nieuwoudt, M. K., Simpson, M. P., Tobin, M., et al., 2014. Synchrotron FTIR Microscopy of Synthetic and Natural CO₂-H₂O Fluid Inclusions. *Vibrational Spectroscopy*, 75: 136—148. doi:10.1016/j.vibspec.2014.08.003
- Okolo, G. N., Neomagus, H. W. J. P., Everson, R. C., et al., 2015. Chemical-Structural Properties of South African Bituminous Coals: Insights from Wide Angle XRD-Carbon Fraction Analysis, ATR-FTIR, Solid State ¹³C NMR, and HRTEM Techniques. *Fuel*, 158: 779—792. doi:10.1016/j.fuel.2015.06.027
- Painter, P. C., Snyder, R. W., Starsinic, M., et al., 1981. Concerning the Application of FT-IR to the Study of Coal: A Critical Assessment of Band Assignments and the Application of Spectral Analysis Programs. *Applied Spectroscopy*, 35 (5): 475—485. doi: 10.1366/0003702814732256
- Parente, M., Makarewicz, H. D., Bishop, J. L., 2011. Decomposition of Mineral Absorption Bands Using Nonlinear Least Squares Curve Fitting: Application to Martian Meteorites and CRISM Data. *Planetary and Space Science*, 59(5—6): 423—442. doi:10.1016/j.pss.2011.01.009
- Pironon, J., Barres, O., 1990. Semi-Quantitative FT-IR Microanalysis Limits: Evidence from Synthetic Hydrocarbon Fluid Inclusions in Sylvite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54 (3): 509—518. doi:10.1016/0016—7037(90)90348—o
- Pironon, J., Thiéry, R., Teinturier, S., et al., 2000. Water in Petroleum Inclusions: Evidence from Raman and FT-IR Measurements, PVT Consequences. *Journal of Geochemical Exploration*, 69—70: 663—668. doi:10.1016/s0375—6742(00)00108—4
- Qin, Z. H., Chen, H., Yan, Y. J., et al., 2015. FTIR Quantitative Analysis Upon Solubility of Carbon Disulfide/ N-Methyl-2-Pyrrolidinone Mixed Solvent to Coal Petrographic Constituents. *Fuel Processing Technology*, 133: 14—19. doi:10.1016/j.fuproc.2015.01.001
- Sobkowiak, M., Painter, P., 1992. Determination of the Aliphatic and Aromatic CH Contents of Coals by FT-IR: Studies of Coal Extracts. *Fuel*, 71(10): 1105—1125. doi: 10.1016/0016—2361(92)90092—3
- Strausz, O. P., Mojelsky, T. W., Faraji, F., et al., 1999. Addi-

- tional Structural Details on Athabasca Asphaltene and their Ramifications, *Energy & Fuels*, 13(2): 207—227. doi: 10.1021/ef980274w
- Walters, C.C., Qian, K.N., Wu, C.P., et al., 2011. Proto-Solid Bitumen in Petroleum Altered by Thermochemical Sulfate Reduction, *Organic Geochemistry*, 42(9): 999—1006. doi: 10.1016/j.orggeochem.2011.08.001
- Wang, C. J., Cao, D. Y., Chen, J. M., et al., 2014. Formation Mechanism of Aggregated Type Natural Bitumen with High Evolution Degree: With Vein Anthraxolite in Xiangxi as an Instance, *Science & Technology Review*, 32(24): 40—45.
- Wang, Q.J., Chen, J. Y., 1988. Petroleum Geochemistry. China University of Geosciences Press, Wuhan, 220—224 (in Chinese).
- Weng, S.F., 2010. Fourier Transform Infrared Spectrum Analysis. Chemical Industry Press, Beijing, 269—272 (in Chinese).
- Wilhelms, A., Larter, S.R., 1994. Origin of Tar Mats in Petroleum Reservoirs. Part I: Introduction and Case Studies, *Marine and Petroleum Geology*, 11(4): 418—441. doi: 10.1016/0264—8172(94)90077—9
- Xiong, G., Li, Y.S., Jin, L.J., et al., 2015. In-Situ FT-IR Spectroscopic Studies on Thermal Decomposition of the Weak Covalent Bonds of Brown Coal, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, (115): 262—267. doi: 10.1016/j.jaap.2015.08.002
- Xu, L., Liu, F., Shen, B.X., et al., 2011. Characterization of Tahe Asphalt, *Science & Technology in Chemical Industry*, 19(4): 44—46 (in Chinese with English abstract).
- Xu, W., Liu, X. W., Jin, Z. M., 2006. Water in UHP Eclogites at CCSD: FTIR Analysis, *Earth Science*, 31(6): 830—838 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, J. H., Liu, Q., Chen, Y. M., et al., 2012. Determination of Acid Dissociation Constant of Methyl Red by Multi-Peaks Gaussian Fitting Method Based on UV-Visible Absorption Spectrum, *Acta Physico-Chimica Sinica*, 28(5): 1030—1036.
- Zhang, J., Pang, X. Q., Liu, L. F., et al., 2004. Distribution Characteristics and Petroleum Geosignificance of the Silurian Asphaltic Sandstones in Tarim Basin, *Science in China (Series D)*, 47(S2): 199—208 (in Chinese). doi: 10.1360/04zd0039
- Zou, Y. L., Yu, X., Li, S. H., et al., 2005. Study on Hydrocarbon Reservoir Formation Period Using Microscope-Infrared Spectroscopy Method, *Petroleum Geology & Oil-field Development in Daqing*, 24(03): 33—34 (in Chinese with English abstract).
- ### 附中文参考文献
- 樊孝玉, 吴秀玲, 孟大维, 等, 2007. 大别山超高压硬玉石英岩中的水: 来自红外光谱的证据. 地球科学, 32(2): 167—174.
- 伏美燕, 刘樵, 邓虎成, 等, 2015. AHDEB 油田白垩系油藏油气充注期次的流体包裹体证据. 地球科学, 40(7): 1187—1196.
- 桂丽黎, 刘可禹, 柳少波, 等, 2015. 柴达木盆地西部英东地区油气成藏过程. 地球科学, 40(5): 890—899.
- 韩峰, 张衍国, 蒙爱红, 等, 2014. 云南褐煤结构的 FTIR 分析. 煤炭学报, 39(11): 2293—2299.
- 胡耀垓, 张晓星, 赵正予, 等, 2012. 光谱重叠峰的曲线拟合解析策略与实现. 重庆大学学报: 自然科学版, 35(5): 76—82.
- 李伟光, 段炎红, 颜录科, 等, 2012. 利用石油沥青红外光谱图谱特征测定沥青的方法研究. 石油沥青, 26(4): 9—14.
- 刘大锰, 金奎励, 王凌志, 1999. 塔里木盆地志留系沥青砂岩的特性及其成因. 现代地质, 13(2): 169—175.
- 刘大锰, 杨起, 汤达祯, 1998. 鄂尔多斯盆地煤显微组分的 micro-FTIR 研究. 地球科学, 23(1): 79—84.
- 刘洛夫, 赵建章, 张水昌, 等, 2000. 塔里木盆地志留系沥青砂岩的成因类型及特征. 石油学报, 21(6): 12—17.
- 刘洛夫, 赵建章, 张水昌, 等, 2001. 塔里木盆地志留系沉积构造及沥青砂岩的特征. 石油学报, 22(6): 11—17.
- 刘志飞, Christophe, C., Alain, T., 2005. 傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 方法在南海定量矿物学研究中的应用: 以 MD01-2393 孔为例. 地球科学, 30(1): 25—29.
- 王崇敬, 曹代勇, 陈健明, 等, 2014. 聚集型高演化天然固体沥青成因——以湘西脉状碳沥青为例. 科技导报, 32(24): 40—45.
- 王启军, 陈建渝, 1988. 油气地球化学. 武汉: 中国地质大学出版社, 220—224.
- 翁诗甫, 2010. 傅里叶变换红外光谱分析. 北京: 化学工业出版社, 269—272.
- 徐力, 刘峰, 沈本贤, 等, 2011. 塔河沥青表征研究. 化工科技, 19(4): 44—46.
- 徐薇, 刘祥文, 金振民, 2006. CCSD 超高压榴辉岩中的水: 红外光谱分析. 地球科学, 31(6): 830—838.
- 张建华, 刘琼, 陈玉苗, 等, 2012. 紫外—可见吸收光谱结合高斯多峰拟合技术测定甲基红酸离解常数 (英文). 物理化学学报, 28(5): 1030—1036.
- 张俊, 庞雄奇, 刘洛夫, 等, 2004. 塔里木盆地志留系沥青砂岩的分布特征与石油地质意义. 中国科学 (D 辑), 34(增刊 1): 169—176.
- 邹育良, 俞萱, 李松花, 等, 2005. 利用显微—红外光谱法研究油气成藏期次. 大庆石油地质与开发, 24(3): 33—34.