

提取干酪根的研究——分离难溶矿物

李生杰 谭秀玉

岩石中的有机质一向为广大石油地质工作者所重视。对其中可溶部分——沥青，已做了许多较为深入的工作，而且建立了比较成熟的分离和研究的方法；然而对其中不溶部分——干酪根的提取和研究，在我国仍处于摸索阶段，国外这方面的成果已成为我国许多有关单位和同行者所重视，并先后开展了此项工作，取得了不同程度的进展。

关于干酪根的提取，主要包括两个部分的工作，首先是有机质与无机矿物的分离，然后为有机质本身可溶部分和不可溶部分的分离。本文着重有机质与无机矿物分离的研究，有关有机质可溶部分和不可溶部分的分离，可借鉴沥青分析的抽提方法。

有机质的提取一般都是化学方法和物理方法联合使用，以达到除去无机矿物保留有机质的目的。目前无论是国外还是国内，都还没有完满地解决这个分离问题，就是研究程度较高的法国，对黄铁矿的分离也还没有完全解决，所以有些国家暂时采用规定一定限量的无机矿物存在的允许范围。这也反映了目前暂不可能将无机矿物分离得十分彻底的现实状况。无论是化学方法还是物理方法，其出发点都在于不破坏有机质成分及其结构的前提下除去无机矿物保留有机质，所用的试剂应基本满足这个条件，当然这个条件只能是相对的而不可能是绝对的。

无机矿物的分离通用的试剂有盐酸和氢氟酸两种，这两种试剂主要除去大量的碳酸盐及含硅矿物。不可否认，这两种试剂处理

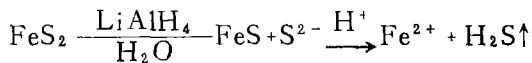
之后仍有一些难溶性矿物尚未完全分离，这些残存的难溶矿物是目前有机质提取的难题，概括起来大致可分四类：（1）黄铁矿（ FeS_2 ）；（2）难溶硫酸盐（ BaSO_4 、 SrSO_4 ）；（3）难溶氧化物，如金红石、板钛矿（ TiO_2 ）、锆石（ ZrO_2 ）及 Al_2O_3 等；（4）化学处理过程中新生的氟化物，如 CaF_2 、 K_2SiF_6 、 K_3AlF_6 等。

一、黄 铁 矿

处理黄铁矿的方法有：（1）硝酸氧化法；（2）氧化铝锂（ LiAlH_4 ）还原法；（3）硼氢化钠（ NaBH_4 ）还原法；（4）锌粉+盐酸还原法。

用稀硝酸处理黄铁矿的缺点在于对有机质的氧化作用和硝化作用，其结果将导致干酪根元素分析中的氧含量大大增加，这种失真对评价生油岩带来很大麻烦，但是黄铁矿处理确实是个难题，所以至今仍有人采用稀硝酸氧化法，以下介绍后三种方法的试验。

1. 氢化铝锂还原法：



黄铁矿与氢化铝锂在经 KOH 干燥过的四氢呋喃（ $\text{OCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ ）中回流反应三十分钟，放冷后转入水中，煮沸三十分钟，冷却加入1:1 HCl 酸化（此时可嗅到很浓的 H_2S 气味），再加热煮沸。去清液，并洗净残存的黄铁矿，回收称重，结果见表1。

表1 氢化铝锂还原法处理黄铁矿试验结果

FeS ₂ 粒度(目)	FeS ₂ 称取量 (克)	LiAlH ₄ 总用量 (克)	处理后FeS ₂ 残存量 (克)	
			分三次处理	一次处理
80	0.1000	0.6	0.0168	0.0350
100	0.1000	0.6	0.0142	0.0194
150	0.1000	0.6	0.0123	0.0196

2. 硼氢化钠还原法:

在水中硼氢化钠与水反应生成新生态氢还原黄铁矿生成黑色硫化亚铁, 酸化处理黑色硫化亚铁即溶解。回收未反应的黄铁矿以观察处理效果, 数据列于表2。

表2 硼氢化钠还原法处理黄铁矿试验结果

FeS ₂ 粒度(目)	FeS ₂ 称取量 (克)	处理次数 (次)	NaBH ₄ 总用量 (克)	FeS ₂ 残存量 (克)
80	0.1000	16	6	0.0264
100	0.1000	16	6	0.0184
150	0.1000	16	6	0.0133
80	0.1000	1	4.6	0.0790
100	0.1000	1	4.6	0.0843
150	0.1000	1	4.6	0.0733

3. 锌粉+浓盐酸还原法:

锌粉与盐酸反应生成新生态氢还原黄铁矿, 使黄铁矿溶解。用已知量的黄铁矿与一定量的锌粉拌匀, 加浓盐酸, 加至反应停止为止, 加热使其充分反应, 并回收未反应的黄铁矿, 结果列表3。

表3 锌粉+浓盐酸还原法处理黄铁矿试验结果

FeS ₂ 粒度(目)	FeS ₂ 称取量 (克)	处理次数 (次)	锌粉总用量 (克)	FeS ₂ 残存量 (克)
80	0.1000	16	48	0.0105
100	0.1000	16	48	0.0054
150	0.1000	16	48	0.0045
80	0.1000	2	48	0.0112
100	0.1000	2	48	0.0110
150	0.1000	2	48	0.0031

由表1、表2、表3结果可以看出:
(1) 无论那种方法, 黄铁矿的粒度越小,

处理效果越好; (2) 使用氢化铝锂时, 同量试剂分次处理比一次处理的效果好; 使用硼氢化钠的情况, 同样也是分次处理的效果好; 而用锌粉+浓盐酸则分十六次处理和分两次处理的效果相差不大; (3) 从处理效率看, 由氢化铝锂→锌粉+浓盐酸→硼氢化钠依次递减。不过, 对于锌粉+浓盐酸还原法, 如果操作合理, 也同样可以达到氢化铝锂的效果。同时该法操作简单, 试剂便宜, 反应也缓和, 容易普及。所以在实用中, 锌粉+盐酸法可作处理黄铁矿的有效方法。

二、难溶硫酸盐

难溶硫酸盐包括重晶石(BaSO₄)和天青石(SrSO₄), 这两种矿物性质相似, 而且前者比后者更难溶。实验证明, 凡能溶解BaSO₄的试剂, 必能溶解SrSO₄。我们选用分析纯(AR) BaSO₄进行如下试验:

1. 用Na₂CO₃溶液将硫酸钡(BaSO₄)转化为碳酸钡(BaCO₃), 除去SO₄²⁻离子, 再将BaCO₃溶于盐酸溶液中。

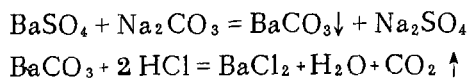


表4 碳酸钠法处理难溶硫酸盐试验结果

BaSO ₄ 称取量(克)	饱和Na ₂ CO ₃ 用量(毫升)	蒸馏水量 (毫升)	BaSO ₄ 残存量(克)
0.1000	200	0	0.0012
0.1000	100	100	0.0006
0.1000	50	150	0.0007
0.1000	25	175	0.0004
0.1000	5	195	0.0083
0.1000	25	75	0.0006
0.1000	50	150	0.0007
0.1000	75	225	0.0006
0.1000	100	300	0.0011
0.1000	150	450	0.0008
0.1000	200	600	0.0007
0.0500	75	225	0.0004
0.1000	75	225	0.0004
0.3000	75	225	0.0046
0.5000	75	225	0.0105

试验结果表明:100毫升溶液中含25毫升饱和 Na_2CO_3 溶液即可溶解0.1克的 BaSO_4 , 300毫升溶液中含75毫升饱和 Na_2CO_3 溶液可溶解0.3克。

2.用0.02M EDTA及9N氨水溶解 BaSO_4 ,在加热情况下进行反应。

试验结果,溶解0.1克 BaSO_4 试剂用量分别为:(1)9N氨水用量5毫升,则0.02M EDTA为150毫升;(2)9N氨水用量30毫升,则需0.02M EDTA 50毫升;(3)9N氨水用量50毫升,0.02M EDTA 30毫升即可。(详见表5)

表5 0.02M EDTA及9N氨水处理 BaSO_4 试验结果

BaSO_4 称取量(克)	0.02MEDTA(毫升)	9N氨水(毫升)	BaSO_4 残存量(克)
0.1000	5	50	0.0752
0.1000	10	50	0.0741
0.1000	20	50	0.0378
0.1000	34	50	0.0100
0.1000	40	50	0.0003
0.1000	50	50	0.0003
0.1000	50	5	0.0516
0.1000	50	10	0.0344
0.1000	50	20	0.0103
0.1000	50	30	0.0004
0.1000	50	40	0.0003
0.1000	50	50	0.0003
0.1000	250	5	0.0004
0.1000	200	5	0.0003
0.1000	150	5	0.0002

三、难溶氧化物

1.锆石(ZrO_2):通过实验证明, ZrO_2 溶于氢氟酸或氢氟酸和盐酸的混合液中。

2.板钛矿(TiO_2):用1:1HCl:HgCl₂溶液以及不同浓度的磷酸溶解 TiO_2 ,加热三天不见明显的溶解,又经超声波处理并放置

20天仍未见溶解。可见 TiO_2 是极难溶的氧化物,不过一般沉积岩中 TiO_2 含量极微,可不予考虑。

3. Al_2O_3 极为稳定,不溶于盐酸或氢氟酸中,但在热酸液中用混汞法可使其溶解。其反应条件:(1)反应必须在加热条件下进行;(2)HgCl₂饱和溶液10毫升,反应体积150—250毫升均可;(3)盐酸浓度在3N以上效果较好。(表6a.6b)

表6a 混汞法(在热酸液中)处理 Al_2O_3 试验结果

Al_2O_3 (称取量,克)	饱和HgCl ₂ (毫升)	盐酸(毫升)	剩余 Al_2O_3 (克)
0.0500	2	100	0.0076
0.0500	4	100	0.0383
0.0500	6	100	0.0086
0.0500	8	100	0.0084
0.0500	10	100	0.0088
0.0500	15	100	0.0085
0.0500	20	100	0.0083
0.0500	30	100	0.0084
0.0500	40	100	0.0116
0.0500	50	100	0.0074
0.0500	60	100	0.0103
0.0500	70	100	0.0095
0.0500	80	100	0.0116
0.0500	100	100	0.0083
0.0500	150	100	0.0107
0.0500	100	2	0.0349
0.0500	100	4	0.0314
0.0500	100	6	0.0297
0.0500	100	8	0.0286
0.0500	100	10	0.0249
0.0500	100	15	0.0232
0.0500	100	20	0.0145
0.0500	100	30	0.0173
0.0500	100	40	0.0152
0.0500	100	50	0.0152
0.0500	100	60	0.0129
0.0500	100	70	0.0157
0.0500	100	80	0.0146
0.0500	100	100	0.0128

表6b 混汞法(在热酸液中)处理AL₂O₃试验结果

Al ₂ O ₃ (称取量,克)	总体积 (毫升)	盐酸 酸度 (N)	饱和 HgCl ₂ (毫升)	剩余Al ₂ O ₃ (克)	
0.0500	150	1	10	0.0043	水浴加热 五天,每 天更换新 溶液。
0.0500	150	3	10	0.0048	
0.0500	150	6	10	0.0044	
0.0500	150	1	10	0.0408	不加热, 其余同上
0.0500	150	3	10	0.0400	
0.0500	150	6	10	0.0351	
0.0500	250	0	10	0.0443	水浴加热 五天,每 天更换新 溶液。
0.0500	250	1	10	0.0069	
0.0500	250	3	10	0.0061	
0.0500	250	6	10	0.0053	
0.0500	250	12	10	0.0055	
0.0500	250	12	10	0.0053	

四、难溶的氟化物

根据已有的资料,氟化物包括氟化钙(CaF₂)、氟硅酸钾(K₂SiF₆)及氟铝酸钾(K₃AlF₆)。

氟硅酸钾(K₂SiF₆)和氟铝酸钾(K₃AlF₆)是化学处理过程中新生的氟化物,它们溶于热水或热的无机酸中,只要处理过程中加热,就能防止这种化合物的产生。

氟化钙(CaF₂)既有天然的也有化学处理过程中新生的,是否可溶,试验为下:

1.取少量碳酸钙(CaCO₃),加入氢氟酸,生成白色的氟化钙(CaF₂)沉淀,用水润湿,加入20毫升15%AlCl₃溶液,置水浴上加热10分钟,沉淀全部溶解。

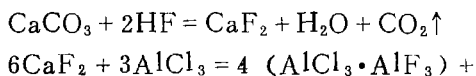


表7 邵阳地区岩样有机质提取结果

岩样号	1	2	3	4	5
无机杂质%	7~8	7~8	<1	<1	<1
主要杂质矿物	锆石和其他少量矿物	黄铁矿及其他少量矿物	较纯	锆石、金红石、黄铁矿及其他	较纯

6CaCl₂

2.取少许碳酸钙(CaCO₃)与氢氟酸反应生成氟化钙(CaF₂)沉淀,待反应停止后,加入与氢氟酸等体积的盐酸,水浴上加热,沉淀即溶。

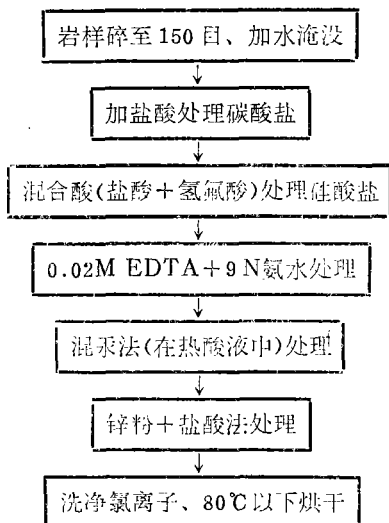
这两个试验告诉我们,用氢氟酸处理硅酸盐岩时只要同时加入盐酸就不可能生成氟化钙(CaF₂)沉淀,即使原样中含有氟化钙(CaF₂)也可被溶解。另外也可加入AlCl₃溶液处理。

五、讨 论

1, 实验证明可以用化学方法提取有机质。

2, 岩样碎至150目为宜。

3, 依据本试验可拟出化学法提取有机质的流程。



按此流程分析邵阳地区5个岩样,所得有机质镜下观察其纯均达90%以上(表7)

表 5

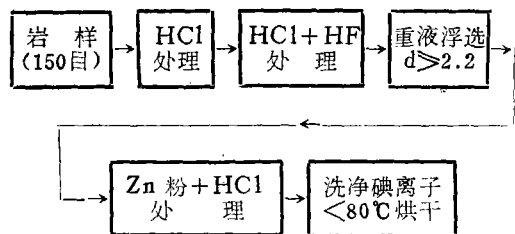
编 号	实验数据 X_i (ppm)	$X_i - \bar{X}$	$(X_i - \bar{X})^2$	标 准 偏 差 δ (ppm)
1	8.03	-0.10	0.0100	$\delta = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (X_i - \bar{X})^2}{m-1}}$ $= \pm \sqrt{\frac{0.2980}{9-1}} = \pm 0.06$
2	8.31	+0.18	0.0232	
3	8.14	+0.01	0.0001	
4	8.28	+0.15	0.0225	
				平均标准偏差 $S_{\bar{X}}$ (ppm)
5	8.43	+0.30	0.0900	$S_{\bar{X}} = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (X_i - \bar{X})^2}{m(m-1)}}$ $= \frac{\delta}{\sqrt{m}} = \pm 0.02$
6	8.18	+0.05	0.0025	
7	7.83	-0.30	0.0900	
8	8.02	-0.11	0.0121	
9	7.91	-0.22	0.0484	相 对 误 差 (%)
	平均值 $\bar{X} = 8.13$	$\frac{\sum_{i=1}^9 X_i - \bar{X} }{9} = 0.16$	$\frac{\sum_{i=1}^9 (X_i - \bar{X})^2}{9} = 0.2980$	$\frac{\sum_{i=1}^m X_i - \bar{X} }{m} \times 100\% = \frac{0.16}{8.13} \times 100\%$ $= \frac{\text{平均值}}{\text{平均值}} = 1\%$

本测定法与其它方法相比较，毒性小，操作简便，适宜于油田现场分析。

在本方法摸索中，杨管德同志给予大力支持，在此表示感谢。

(上接54页)

如果与重液浮选法配合，流程可改为：



4，用锌粉 + 浓盐酸处理黄铁矿的效果，取决于试剂的用量和加入试剂的顺序，如果先加锌粉与样品搅拌成泥团状后再加浓盐酸，其效果很好；如试剂用量不足，且加入顺序相反，则毫无效果。

5，整个处理过程还存在一些问题，如流程较复杂、时间较长、有机质有一定的损失等，还有待今后进一步改进。

参 考 文 献

- [1] J. D. Saxby: Isolation of kerogen in sediments by chemical methods:《Chemical Geology》Vol6 №3(1970)
- [2] D.J.Mchugb: kerogen from some Australian coals:《Chemical Geology》Vol21 No1/2(1978)
- [3] Edited by G.Eglinton and M.I.Murphy:《Organic Geochemistry methods and sulst》Chapter 6: "Isolation Procedures for kerogtn and associated soluble organic materials"(1969)
- [4] Robert J.Harwood: Oil and gas generation by laboratory pyrolysis of kerogen: A.A.P.G. bulletin Vol 61 No12(1977)