

应用 X 射线衍射分析探讨干酪根演化程度

卢书铄

(地质部石油地质中心实验室)

石油普查勘探的深入和发展,促进了人们对生油岩(层)的深入研究。六十年代末,许多国家的石油地质工作者,对生油母质—干酪根的类型以及它们的热演化过程(阶段)进行了研究,以判断生油岩(层)的生油机能,从而对石油勘探进行综合评价。

本文试图应用X射线衍射分析对干酪根演化阶段的指标进行研究和探讨。

干酪根是指岩石中不溶于有机溶剂的天然高分子聚合物,其类型可以是成油型,亦可以是成煤或过渡型。这些类型是指干酪根的结构以芳核结构为主,还是以烷基结构为主,它决定了热解生成烃类的效率。干酪根的演化过程实质上是一个元素差异富集过程,即在地化作用下(特别是地温增高所引起的热解),该系统内一边增氢形成烃类物质逐步甲烷化,一边增碳逐步碳化(或理论上的石墨化),结构上进一步芳香化并稠环化。

成煤和成油二者并非截然可分,同时成煤与成油的演变方向、机理和过程基本相同,而且煤的基本结构就是带侧链和官能团的稠环芳核平面网,由氧、直链烷基等组成的桥键,连接成大分子体系,碳则集中在芳核上,碳化过程就是芳环稠合过程。

研究中,我们通过对不同牌号的煤进行

X射线衍射分析,找出不同变质程度的指标。然后应用这些指标与已知油气区岩样的干酪根进行对比,进而对其他地区的岩样干酪根的演化程度进行初步探讨。

本试验共分析样品69个,其中煤样* 8个,石墨样3个,干酪根样58个。样品采自陕甘宁、华北、湘中、苏北和浙江等地。地质年代自第三纪到震旦纪(缺志留纪和寒武纪)。其中第三纪的样品9个,白垩纪的样品1个,侏罗纪的样品8个,三叠纪的样品5个,二叠纪的样品14个,石炭纪的样品5个,泥盆纪的样品3个,奥陶纪的样品12个和震旦纪的样品1个。

一 实验条件

试样用蒸馏水在玻璃片上涂成薄膜,在 YPC-50IMX 射线衍射仪上测定。测定的条件: $2\theta = 10 \sim 40^\circ$ (个别的达 88°), X 射线管为 Cu 靶,工作电压 25KV,管流 10 mA,扫描速率 $4^\circ (2\theta) / \text{分}$,记录纸速率 20mm/分。

二 煤样分析

对 8 个 7 种不同牌号的煤和 3 个石墨样的分析结果见图 1。

*煤样: O₂褐煤、I₂长焰煤、II₂气煤、III₂肥煤、V₂瘦煤、VI₂黄煤和VII₂无烟煤等七个样品取自中南地质研究所;另一个样品为大同无烟煤。

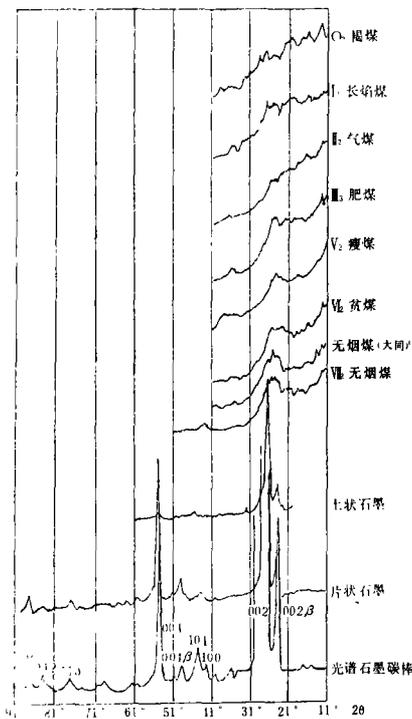


图1 煤和石墨X射线衍射曲线

石墨曲线具有明显的峰值，特别是石墨结晶网格中“斜”的原子平面的晶面符号

(101)、(110)、(112)的出现，说明石墨的碳原子网格呈相互平行的有规律的重叠，产生了三维有序排列的结晶网格。除了有(hkl)反射外，还有(ool)型的强反射，说明层平面的层叠增强。另外这种三维有序排列的程度不同的石墨样品中也是不同的。土状石墨只有(ool)型的反射；片状石墨衍射峰值增强，还出现(101)晶面；光谱石墨碳棒试样，不仅峰值更大，而且还出现(112)晶面。这些都说明了三维有序排列程度的增强。

从石墨至不同牌号的煤的曲线，峰值主要出现在 $20^{\circ}\sim 30^{\circ}$ 之间。随着变质程度的降低，这些峰值的强度将逐渐降低，衍射峰也由高变低，到基本消失。这种X射线曲线随煤级别增高而出现的规律性变化说明煤的结构逐步转变的过程，并且最终趋向石墨的结构，而这种结构转变过程，表明了碳化过程是芳环稠合的过程。

根据以上各种类型的煤和石墨的X射线衍射曲线所出现的峰值特征，我们将它们划分为四类。

表1 不同类型的煤、石墨X射线衍射特征和变质程度表

变质程度	煤的类型	峰值特征 ($2\theta=20-30^{\circ}$)
低变质	褐、长焰、气煤	不明显，衍射峰逐渐消失或基本消失
中变质	肥、瘦、贫煤	衍射峰逐趋明显，但尚未明显突起
高变质	无烟煤	衍射峰明显突起
超变质	石墨类	极明显，随变质程度增高， $2\theta=20-90^{\circ}$ 间出现(hkl)反射

按以上的分类，下面结合已知油气区的岩样干酪根曲线来进行研究。

三 已知油气区岩样干酪根的分析

(一) 陕甘宁盆地

它位于华北地台西部，为中生界的陆相沉积，厚度2500—4000米，油气显示丰富，

是一个油气分布广，油藏类型多的含油气区。除中下三叠系的纸坊组外，其他各组均有油气显示，以延长组及延安组为最显著。

1. 陇东地区：是目前的主要产油区，位于天环拗陷南段的东侧，样品采自华池和马岭等地的侏罗系延安组和三迭系延长组。

岩样干酪根的X射线衍射曲线见图2。从图中可以看出所分析的干酪根的演化程

度，除L43稍高以外，都相当于煤的低变质程度。曲线上 $2\theta = 25.4^\circ, 27.6^\circ$ 附近的峰值是金红石， $28.5^\circ, 33.1^\circ, 37.1^\circ$ 附近的峰值是黄铁矿。

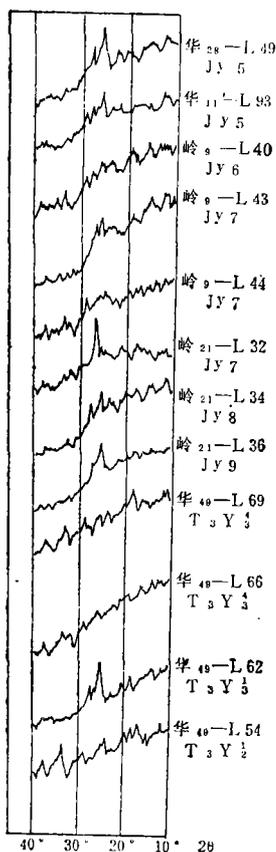


图2 辽东地区干酪根X射线衍射曲线

演化程度低的，如刘庆6井14号样和鸳探1井8号。

三叠系延长组、二叠系石盒子群中部、石炭系太原组和奥陶系的岩样干酪根的演化程度都较低，相当于煤的低变质程度。

曲线上 $2\theta = 26.65^\circ$ 的峰值的石英； $15.8^\circ, 30.3^\circ$ 的峰值是硅酸铝钠； $33.1^\circ, 37.1^\circ$ 的峰值是黄铁矿。

3.富平地区位于渭河断陷，样品取自富平附近的浅井。层系分属二叠系山西组、石

2.马家滩地区：位于马家滩—沙井子断褶带上，断裂、褶皱发育。样品采自马家滩、刘家庄、鸳鸯湖和杨家台等地。层序分属三叠系延长组、二叠系石盒子群和山西组、石炭系太原组和奥陶系。岩样干酪根的X射线衍射曲线见图3。刘家庄的刘庆6井和鸳鸯湖的鸳探2井的二叠系山西组和石盒子群的下部演化程度高，相当于煤的中变质程度。个别的（如刘庆6井中6、8、15号样）达到了高变质程度。二叠系山西组中也有

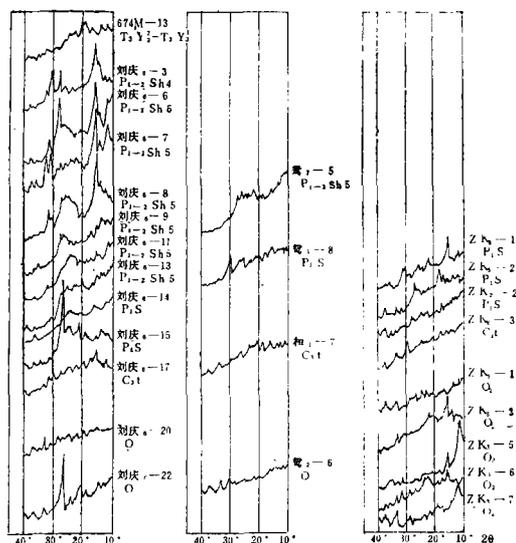


图3 马家滩、富平地区干酪根X射线衍射曲线

炭系太原组和奥陶系。岩样干酪根的X射线衍射曲线见图3。其演化程度都是比较低的，相当于煤的低变质程度。

本地区所分析的岩样的演化程度与上述的马家滩地区相应地层岩样的演化程度基本吻合。

曲线上 $2\theta = 15.8^\circ, 30.3^\circ$ 的峰值是硅酸铝钠； $33.1^\circ, 37.1^\circ$ 的峰值是黄铁矿； 26.65° 的峰值是石英。

(二) 华北地区

华北盆地北部，继第三系发现重要的工业油气后，近年来，在古生代地层的钻探过程中，于黄骅拗陷、济阳拗陷及冀中拗陷陆续于奥陶系见有工业油流及千吨、超千吨井。样品采自黄骅拗陷与济阳拗陷的第三系东营组和沙河街组的泥岩、奥陶系的马家沟组的灰岩和白云岩。

岩样干酪根的X射线衍射曲线见图4。演化程度都较低，相当于煤的低变质程度。

曲线上 $2\theta = 15.8^\circ, 30.3^\circ$ 的峰值是硅酸铝钠； $28.5^\circ, 33.1^\circ, 37.1^\circ$ 的峰值是黄铁矿。

四 其它地区的岩样干酪根演化程度的初步探讨

(一) 浙江地区

样品采自浙江余杭泰山公社张里坞大队大石头, 时代为震旦纪的西峰寺组。

岩石为白云岩, 具条带状构造。条带在镜下表现为结晶程度的差异, 深色部分由0.02—0.03mm白云石组成, 浅色部分由0.05—0.1mm白云石组成, 白色透明部分由0.3—1mm白云石组成。沿中一粗晶白云石条带局部见有云英化现象, 即绢云母化和矽化。这说明白云岩曾受过热液的作用。

岩石中分布着呈圆珠状和不规则状黑色物质。在显微镜下这些黑色物质集中产出于中一粗晶白云石的孔洞和晶间孔隙中, 因此推测该物质形成晚于中一粗晶白云石。这一黑色物质的X射线衍射曲线见图4。其演化程度很高, 相当于高变质的无烟煤阶段。另外, 它具有贝壳状断口, 玻璃光泽, 硬度4左右, 不溶于有机溶剂和难熔等特性。结合镜下鉴定资料, 可将该黑色物质定为碳沥青。

(二) 湘中邵阳地区

表2 邵阳地区岩样干酪根演化程度表

干酪根演化程度	样品编号	井深(m)	岩石名称	地质年代	相当于煤的变质程度
低	邵3—生61	876	黑色泥质灰岩	C ₁	低变质
	邵1—生补13	350	灰黑色灰岩	C ₁	
中	深19—地25	1801, 20	深灰色泥岩	K	中变质
	邵8—S 48	270	泥晶灰岩	D ₃	
高	邵4—S 63	702	生物灰岩	D ₃	高变质
	邵6—S 6	57	微晶灰岩	D ₃	

(三) 苏北溱潼凹陷

样品取自东34和东27井。为第三系阜宁组第二段和第三段。岩样干酪根的X射线衍射曲线见图4。其演化程度可分为二类(表

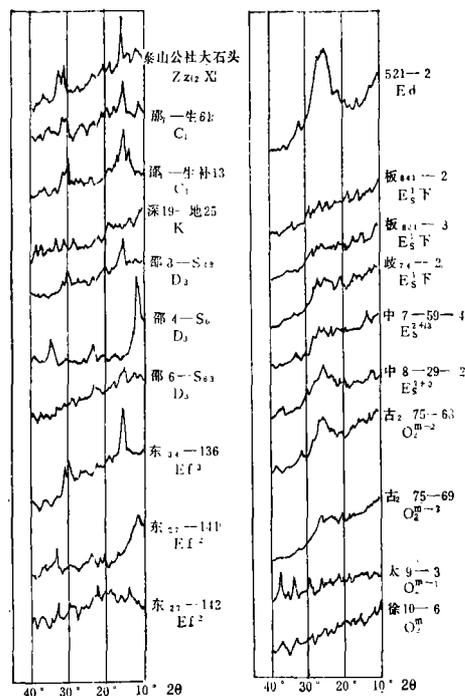


图4 华北地区和余杭、邵阳、溱潼地区干酪根X射线衍射曲线

样品取自邵阳附近深19、邵1、邵3、邵4、邵6和邵8井。层位包括白垩系、石炭系和泥盆系。岩样干酪根的X射线衍射曲线见图4。其演化程度可分为三类(表2)。

3)。

曲线上 $2\theta = 28.5^\circ, 33.1^\circ, 37.1^\circ$ 的峰值是黄铁矿。

表3

溧潼凹陷干酪根演化程度表

干酪根演化程度	样品编号	井深(m)	岩石名称	地质年代	相当于煤的变质程度
低	东27—141 东27—142	3087	深灰色泥岩	E ₁ ²	低变质
中	东34—136	2476.5	灰黑色泥岩	E ₁ ³	中变质

五 结 束 语

1. 通过以上对不同类型的煤和石墨样的分析, 说明了随着煤的变质程度的增高, 煤的结构逐渐向三维有序排列演变, 从而提供了探讨不同变质程度的指标。应用这些指标通过已知油气区38个岩样干酪根X射线衍射分析进行了初步验证, 并对其他正在工作的地区的岩样干酪根演化程度作了探讨。可以认为应用X线衍射分析探讨干酪根演化程度是有启示的。

2. 在分析过程中同时可以检查干酪根样品的纯度。干酪根提取过程中经常残留黄铁矿, 可通过X射线衍射曲线大致估计黄铁矿百分含量。在黄铁矿含量不高 (<10%) 并且不影响曲线整体趋势时, 可以不考虑其X射线衍射曲线上的黄铁矿的特征衍射峰。

3. 本方法试验每次分析干酪根的用量

约为20—25mg, 而且分析过程对样品毫无损失, 分析完毕后, 样品可以回收, 供其他分析用。

以上试验仅是一个初步尝试。例如对级别低于无烟煤的煤, 只能得到有关结构的一些定性的知识, 对煤的衍射强度数据进行完整的注释并把结构的细节揭示出来, 尚要作很大努力。而且我们所研究的是原煤, 因此我们仅能了解变质过程中分子结构变化的一般情况, 如果对在各变质阶段的煤中划分出来的镜煤、丝煤和孢子物质再进行研究就更有意义了。另外, 结合其他技术方法对各地质条件下岩样的干酪根演化程度进行综合分析, 这对提高方法的可靠性, 是非常有益的。

本试验分析的干酪根试样由叶金华、胡民和郭迪孝等同志提供, 浙江碳沥青的围岩由陈彦华同志镜下鉴定, 对他们的大力协助, 在此深表感谢。

征 订 启 事

《石油实验地质》原在北京由地质出版社出版, 北京新华书店发行。从一九八〇年起转江苏出版, 南京市邮局发行, 全国各地邮局(所)订阅。漏订者可直接向本刊编辑部办理补订。

本刊为季刊, 每年四期, 季末月出版, 每期定价0.30元, 全年1.20元。