

# 分离方法对干酪根元素组成的影响

李生杰 谭秀玉

(地质部石油地质综合大队)

目前分离干酪根的方法基本上都是采用化学方法和物理方法,以除去无机矿物,保留有机质。分离干酪根的最简单流程是先用盐酸除去碳酸盐,再用氢氟酸或盐酸—氢氟酸混合液除去硅酸盐,最后用重液浮选法离心或继续用化学法除去其他难溶矿物。

工作过程中,我们除对这些方法的分离效果进行研究外,就这些方法对干酪根元素组成的影响问题也进行了实验和研究。本文是这方面的总结和分析,不妥之处请批评指正。

## 一、处理黄铁矿的各种方法的影响

目前处理黄铁矿的化学方法有四种:

① 锌粉/盐酸还原法; ② 氢化铝锂( $\text{LiAlH}_4$ )还原法; ③ 硼氢化钠( $\text{NaBH}_4$ )还原法; ④ 硝酸( $\text{HNO}_3$ )氧化法。物理方法中主要是重液浮选法,其次还有人采用倾泻法。这些方法中,硝酸氧化法的硝化作用和氧化作用非常严重,所以很少有人使用。也有人同时用硝酸氧化法和氢化铝锂还原法,折衷使用二者分析结果。硼氢化钠还原法的效果极差。比较好的方法为锌粉/盐酸法和氢化铝锂法。所以我们仅把经过盐酸和氢氟酸与盐酸混合酸处理过的样品与进一步经锌粉/盐酸法、氢化铝锂法及重液浮选法处理过的样品进行比较。

样品(100目)经盐酸及盐酸/氢氟酸

处理,洗净氯离子并烘干,研细后分为四份,其中三份进一步用EDTA/氨水及 $\text{HCl}/\text{HgCl}_2$ 处理,再分别用锌粉/盐酸法、氢化铝锂法及重液浮选法处理黄铁矿等无机矿物。最后洗净氯离子,烘干备作C、H、N、S、灰份及Fe等元素分析。但应注意,在用重液浮选后的有机层,必须先用1:1HCl洗三次,尔后再用水洗至无氯离子。另外重液的比重必须大于2.3。

C、H、N、S、Fe等元素分析:

C及H由碳氢分析炉燃烧重量法测得;

N——凯氏法中和滴定测得;

S<sub>总</sub>——氧瓶法或C—S联测法测

S<sub>有机</sub> = S<sub>总</sub> - S<sub>FeS<sub>2</sub></sub>

得;

O——差减法,即 $O = 100 - (C + H + N + S_{\text{有机}})$ ;

灰份——0.1克样品在850°C马福炉中灼烧至恒重,以测得灰份百分含量;

Fe——将灼烧至恒重的灰份连同坩埚放入已加入30毫升1:1HCl的烧杯中,煮沸40分钟,然后洗出坩埚,根据溶液颜色深浅(铁含量高低)选用重铬酸钾法或磺基水杨酸比色法测定之。

测定铁的目的是为了求得干酪根样品中与其相应的黄铁矿硫(即 $\text{SFeS}_2$ ),进而差减出干酪根样品中的有机硫。因此,测定铁时可以用黄铁矿作标准。在这里,单质硫被假定为零。

②

现将处理方法及元素分析结果列于表1,表内相同方法中的两个数据均为双份平行试验之结果。

从表1所列数据可以明显地看出:对康山沥青煤样品,处理黄铁矿的各化学方法对有机质元素C、H、N、S无明显影响。由碳含量数据看,似乎重液浮选法使其结果偏低,是否因重液经过处理后析出碘所产生的氧化作用所致,有待于证实。黄山石煤在重液中浮选时,经离心分离全部沉于底部,当时所用重液比重为2~2.1之间,这说明黄山石煤的石墨化程度很高(石墨的比重为2.2)。它的元素分析结果表明百分之百是碳,没有其他元素,所以更看不出这些处理方法对其元素组成的影响。

## 二、用EDTA/氨水和HCl/HgCl<sub>2</sub>处理难溶矿物对有机质元素组成的影响

我们选用了泥炭土、油页岩及沥青等六块样品进行相同试验。首先将样品碎至100目,然后进行化学处理:先用盐酸处理碳酸盐,然后用盐酸加氢氟酸处理硅酸盐,水洗两次,最后氯仿抽洗三次,烘干磨细并将各样品分为三份。第一份用EDTA/氨水处理三次,第二份用HCl/HgCl<sub>2</sub>处理三次,第三份则不用这两种方法处理。最后将这三份各用锌粉/盐酸法处理黄铁矿,接着洗净氯离子,在低于80°C烘箱中烘干,再磨细以分析C、H、N、S等元素,分析数据列于表2。

从表2的数据可归纳如下两点:

1.用EDTA/氨水及HCl/HgCl<sub>2</sub>处理难溶无机矿物的化学方法对有机质的元素组成没有影响;

2.EDTA/氨水法及HCl/HgCl<sub>2</sub>法均能使灰份降低,而且后者比前者效果更好。

为了评价我们所立的方法,下边列举

两份国外有关资料,(表3、表4)以便对比评价。

## 三、分析与讨论

1.通过比较,本试验中所用分离方法对分离无机矿物是有效的,而且这些方法对干酪根的元素组成没有产生可觉察到的影响。目前来说这些方法可认为是可行的,特别是对某些矿物组成较复杂的样品更为必要。

2.个别平行试验数据吻合不好的主要原因可能是由于目前所用分离器不合要求,造成某些成分损失较大;同时,还可能是干酪根样品的不均匀性,这些差别就会在元素分析结果上表现出来。如果对分离干酪根的器具作进一步改进,提高分离效果,使有机质的损失减少至最低限度,再注意充分磨细混匀,就可克服这种蔽病。

3.为了解干酪根灰份元素组成,将灰份较高的几块样品进行光谱半定量分析,分析结果列于表5:

由此可见干酪根灰份中含硅最高,其次就是钛、铝、钙、镁、锆、锶、钡、铁等元素。至于锌,可能是用锌粉处理黄铁矿时引入的。光谱分析与镜下鉴定结果是吻合的。镜下鉴定无机矿物主要是玉髓、电气石、板钛矿、锆石、黄铁矿等,这些矿物都是难处理的。

4.灰份中的氧化铁是由黄铁矿(FeS<sub>2</sub>)氧化形成,对黄铁矿含量很高的样品,由实验测得的灰份要比实际灰份要小,因此应该进行校正,以求得实际灰份。实际灰份与实验测得灰份之间的关系为:

$$\text{实际灰份}\% = \frac{\text{实测灰份} + G \times \text{Fe}_2\text{O}_3\% \times 0.503}{G} \times 100$$

式中Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>——与样品中黄铁矿

表 1 黄铁矿处理后干酪根元素组成表

样品	处 理 方 法	序 号	元 素 分 析 ( 减 灰 份 )					灰 份 %
			C	H	N	S	O	
康 山 沥 青 煤	HCl—HCl/HF	1	83.51	3.57	1.81	4.69	6.48	1.8
		5	83.15	3.69	1.81	4.78	6.57	2.5
	HCl—HCl/HF—EDTA/氨	2	79.89	3.66	—	4.71	—	3.4
	水—HCl/HgCl <sub>2</sub> —Zn/HCl	6	82.92	3.62	1.76	5.27	6.43	1.1
	HCl—HCl/HF—EDTA/氨	3	83.00	3.65	1.80	4.54	7.11	1.2
	水—HCl/HgCl <sub>2</sub> —LiAlH <sub>4</sub>	7	82.58	3.85	1.77	4.73	7.01	1.1
	HCl—HCl/HF—EDTA/氨	4	81.06	3.26	1.83	4.12	9.73	1.8
	水—HCl/HgCl <sub>2</sub> —浮选	8	80.66	3.75	1.76	4.23	9.60	1.4
黄 山 石 煤	HCl—HCl/HF	9	100.89					38.0
		13	101.10					46.1
	HCl—HCl/HF—EDTA/氨	10	101.13					0.3
	水—HCl/HgCl <sub>2</sub> —Zn/HCl	14	99.00					0.6
	HCl—HCl/HF—EDTA/氨	11	99.95					0.5
	水—HCl/HgCl <sub>2</sub> —LiAlH <sub>4</sub>	15	101.60					0.5
	HCl—HCl/HF—EDTA/氨	12	100.16					0.3
	水—HCl/HgCl <sub>2</sub> —浮选	16	98.96					0.2

(F<sub>2</sub>S<sub>2</sub>) 相应的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>百分含量。

G——测定灰份时的称样量

特别是黄铁矿含量高的样品, 如不这样计算, 将导致C、H、N含量偏低, 所有误差都集中到氧上, 使氧的结果偏高。本文中所用灰份均为实测值, 未经这样校正。

5. 对干酪根的纯度——即灰份, 可根据分析项目提出不同要求, 比如元素分析的干酪根灰份则不必苛求。适量黄铁矿的存在不会影响元素分析结果, 一般经过本文中所用化学方法处理即可满足元素分析要求。

(收稿日期: 1980.2.20)

主 要 参 考 文 献

1. <Chem. Geol.> Vol. No. 3 (1970)      3. <A. A. P. G> Vol. 58 No. 7 (1974)  
 2. <Chem. Geol.> Vol. 21 No. 1/2 (1978)      4. <A. A. P. G> Vol. 61 No. 12 (1977)

表2 各种难溶矿物处理后干酪根元素组成表

样品	处理方法	序号	元素分析(减去灰份)%					灰份 (%)
			C	H	N	S	O	
泥炭土	HCl-HCl/HF-EDTA/氨水-Zn/HCl	25	60.93	4.00	1.68	0	33.39	4.7
	HCl-HCl/HF-HCl/HgCl <sub>2</sub> -Zn/HCl	31	61.80	3.96	1.36	0	32.88	4.3
	HCl-HCl/HF-Zn/HCl	37	60.79	4.30	0.98	0	33.93	10.9
油页岩	HCl-HCl/HF-EDTA/氨水-Zn/HCl	26	74.60	8.77	2.43	0.35	13.85	4.1
	HCl-HCl/HF-HCl/HgCl <sub>2</sub> -Zn/HCl	32	74.61	8.01	2.06	0.06	15.26	5.3
	HCl-HCl/HF-Zn/HCl	38	74.53	9.15	2.10	0.01	14.21	4.6
沥青脉	HCl-HCl/HF-EDTA/氨水-Zn/HCl	27	76.46	6.74	1.33	6.46	9.01	0.2
	HCl-HCl/HF-HCl/HgCl <sub>2</sub> -Zn/HCl	33	77.16	6.46	1.12	6.33	8.93	0.5
	HCl-HCl/HF-Zn/HCl	39	77.85	6.89	0.93	6.55	7.78	0.5
断层沥青	HCl-HCl/HF-EDTA/氨水-Zn/HCl	28	79.94	7.54	0.83	3.61	8.06	33.1
	HCl-HCl/HF-HCl/HgCl <sub>2</sub> -Zn/HCl	34	81.11	7.47	0.47	4.29	6.66	26.2
	HCl-HCl/HF-Zn/HCl	40	81.09	7.47	0.65	4.51	6.72	37.3
沥青脉	HCl-HCl/HF-EDTA/氨水-Zn/HCl	29	73.76	7.16	0.74	7.32	11.02	0.3
	HCl-HCl/HF-HCl/HgCl <sub>2</sub> -Zn/HCl	35	73.29	7.22	0.85	7.02	11.62	0.5
	HCl-HCl/HF-Zn/HCl	41	73.36	6.71	1.02	7.74	11.17	0.6
沥青	HCl-HCl/HF-EDTA/氨水-Zn/HCl	30	80.58	7.50	1.26	6.68	3.98	0.4
	HCl-HCl/HF-HCl/HgCl <sub>2</sub> -Zn/HCl	36	80.83	7.12	1.48	6.72	3.85	0.1
	HCl-HCl/HF-Zn/HCl	40	81.77	7.53	1.12	7.10	2.48	0.5

表 3 国外各种难溶矿物处理后干酪根素元组成表

煤牌号	样 品	元素分析(减去灰份,水份及FCI)					灰 份 (%)
		C %	H %	N %	S %	O %	
泥	未 处 理 泥 炭	59.7	5.1	3.1	2.1	30.0	6.4
	HNO <sub>3</sub> 干酪根	57.7	3.9	3.5	1.1	33.8	0.5
炭	LiAlH <sub>4</sub> 干酪根	63.0	4.4	1.0	2.2	29.4	0.5
	未 处 理 煤	64.7	4.4	0.2	0.5	30.2	2.0
褐	HNO <sub>3</sub> 干酪根	57.5	3.6	2.6	0.1	36.2	0.9
	LiAlH <sub>4</sub> 干酪根	64.6	4.1	0.1	0.1	31.1	0.0
煤	未 处 理 煤	66.8	3.8	1.3	0.9	27.2	7.1
	HNO <sub>3</sub> 干酪根	62.1	2.6	4.2	0.1	31.0	0.1
低等沥青	LiAlH <sub>4</sub> 干酪根	69.7	2.7	1.4	0.5	24.7	0.1
	未 处 理 煤	70.0	3.9	1.4	0.1	24.6	2.5
低等沥青	HNO <sub>3</sub> 干酪根	62.0	2.6	3.9	0.1	31.4	0.0
	LiAlH <sub>4</sub> 干酪根	73.5	3.9	1.3	0.1	21.2	0.7
高挥发沥青	未 处 理 煤	81.6	6.1	1.8	1.0	9.5	4.4
	HNO <sub>3</sub> 干酪根	68.3	4.2	3.6	0.8	23.1	0.1
中挥发沥青	LiAlH <sub>4</sub> 干酪根	79.8	5.6	2.0	0.8	11.8	0.2
	未 处 理 煤	82.4	4.8	1.8	0.8	10.2	11.8
低挥发沥青	HNO <sub>3</sub> 干酪根	69.0	3.0	4.4	0.6	23.0	0.0
	LiAlH <sub>4</sub> 干酪根	81.1	4.4	1.9	0.7	11.9	0.0
无烟煤	未 处 理 煤	86.9	4.3	1.7	1.3	5.8	14.1
	HNO <sub>3</sub> 干酪根	77.0	3.3	3.8	0.5	15.4	0.0
无烟煤	LiAlH <sub>4</sub> 干酪根	85.9	4.3	1.6	0.7	7.5	1.7
	未 处 理 煤	89.0	2.8	1.0	1.2	6.0	3.0
无烟煤	HNO <sub>3</sub> 干酪根	82.8	2.5	1.9	1.0	11.8	0.0
	LiAlH <sub>4</sub> 干酪根	89.7	3.0	0.9	1.0	5.4	0.1

引自《Chem. Geol.》(1978)

表 4

沉积岩	化学处理	元素分析 (%)					灰份 (%)
		C	H	N	S	O	
Chattanooga (Tennessee)	HCl	58.2	6.8			35.0	75.1
	HCl, HF	63.3	5.4			31.3	29.5
	HCl, HF, HNO <sub>3</sub>	64.4	5.3			30.3	1.8
Mississippian Limestone (Montana)	HCl, HF, Zn/HCl	88.3	6.3			5.2	10.7
	HCl, HF, NaBH <sub>4</sub>	89.9	6.8			3.4	3.5
Cretaceous shale (Mississippi)	HCl	81.4	6.0			12.6	29.0
	HCl, LiAlH <sub>4</sub>	82.0	6.1			11.9	32.4
GreenRiver Oil shale (Colorado)	HCl	77.5	10.2	2.6	1.4	8.3	10.7
	HCl, LiAlH <sub>4</sub>	79.9	10.9	2.7	1.5	5.0	5.5
	HCl, HNO <sub>3</sub>	70.1	9.0	4.3	1.0	15.6	5.5
	HCl	77.5	10.2	2.5	1.3	8.5	45.5
	HCl, LiAlH <sub>4</sub>	78.6	10.8	2.6	1.5	6.5	43.0
	HCl, HF	80.5	10.3	2.4	1.0	5.8	4.6
	HCl, HF, HNO <sub>3</sub>	76.4	10.0	2.9	1.2	9.5	<10.0

引自《Chem. Geol.》(1970)

上接第139页

4. Biscaye, P. E.; (1964) Distinction between kaolinite and chlorite in recent sediments by x-ray diffraction; *Am. Mineralogist*, v. 49, p. 1281-1289.
5. Brunton, G.; (1955) Vapor pressure glycolation of oriented clay minerals; *Am. Mineralogist*, v. 40, p. 124-126.
6. Gibbs, R. J.; (1965) Error due to segregation in quantitative clay mineral x-ray diffraction mounting techniques; *Am. Mineralogist*, v. 50, p. 741-751.
7. \_\_\_\_\_ (1968) Clay mineral mounting techniques for x-ray diffraction analysis; a discussion; *Journal of sedimentary petrology*, v. 38, p. 242-243.
8. Kazi, A.; (1975) Quantitative fabric analysis of Drammen clay using x-ray diffraction technique; *Jour. sedimentary petrology*, v. 45, p. 883-890.
9. Siegel, F. R.; and Piegel, J. W.; (1973) Changes in clay mineral assemblages by sampler type; *Jour. Sedimentary Petrology*, v. 43, P. 287-291.
10. Stokke, P. R.; and Carson, B.; (1973) Variation in clay mineral x-ray diffraction results with the quantity of sample mounted; *Jour. Sedimentary Petrology*, v. 43, P. 957-964.

表 5 干酪根灰份元素组成表 (光谱半定量分析)

元 素	9	13	37	38	28	34	40
Si	>10	>10	>10	>10	>10	>10	≥10
Mg	0.05	0.05	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
Ca	0.03	0.03	0.01	0.4	0.07	0.07	0.07
Al	0.03	0.03	0.7	2	1	1	1
Fe	0.03	0.03	0.05	5	0.5	0.5	0.5
Sr	0.01	0.01	0.02	0.04	0.03	0.03	0.03
Zr	0.03	0.03	>0.1	>0.1	>0.1	>0.1	>0.1
Ti	0.3	0.3	0.2	>1	>1	>1	>1
Ba	0.3	0.3	—	—	—	—	—
V	0.05	0.05	0.01	0.002	0.07	0.07	0.07
Ni	—	—	0.001	0.05	0.05	0.1	0.1
Cr	—	—	0.05	0.005	0.05	0.05	0.05
Zn	—	—	>1	≥1	>1	>1	>1
Cu	—	—	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001	≤0.001
Ga	—	—	—	0.003	0.005	0.005	0.005
Sn	—	—	0.007	0.005	0.003	0.003	0.003
Mo	—	—	0.0005	0.0005	0.0003	0.0005	0.0005

⑴

### 征 订 启 事

《石油实验地质》是反映我国石油地质、石油实验方面的新成果、新技术、新方法的学术性、技术性刊物，是广大石油地质工作者、石油实验测试工作者和有关科研、院校科技工作者技术业务再提高的参考读物。

本刊为季刊，每季季末月20日出版，由江苏省南京市邮局发行，全国县以上邮局均可订阅，可就近向当地邮局办理订阅手续，如读者所在地区订阅有困难或漏订、脱订，可直接向编辑部办理补订手续。

为了查阅方便，本刊已将1979年和1980年所出版的各期期刊装订成合订本，每册定价2.50元，数量有限，欲购者请与编辑部办理手续。

《石油实验地质》编辑部