

X射线衍射法研究干酪根结构

辛 国 强

(石油工业部大庆石油勘探开发研究院)

本文应用X射线衍射法测定干酪根的芳香度,并根据X射线衍射谱图计算干酪根的微晶参数,以研究干酪根的结构。研究表明,芳香度与干酪根的类型有关,与干酪根的H/C原子比有良好的相关性;微晶参数与干酪根的演化程度有关,成熟度越高微晶参数值也越高。为干酪根类型的研究和成熟度的划分提供了新的线索和途径。

X射线衍射法对干酪根结构的研究是一种比较直接的方法。许多参数可由X射线衍射谱图的解析中得到,揭示出与干酪根结构有关的许多信息。本文提出的干酪根芳香度,不仅可以加深对干酪根结构研究的认识,而且为干酪根类型和成熟度的研究和划分提供了新的线索。

一、干酪根芳香度的测定

干酪根的芳香度系指干酪根中芳香环中碳原子数目和干酪根碳原子总数的比例。岩石中有机物的碳化作用是聚芳香环的碳原子富集过程,与有机质的热演化程度有一定关系,表征了芳体化的程度。许多研究还表明,在一定条件下,芳香度与母质类型更为密切,可作为母质类型划分的重要指标。

1. X射线衍射分析

(1)将经处理得到的干酪根样品,用玛瑙研钵磨细,装入铝或玻璃样品板的支架孔中,于D/max-ⅢA X射线衍射仪的测角仪上,分别用不同的狭缝,在 2θ 为 $3^\circ-15^\circ$ 、 $12^\circ-23^\circ$ 及 $12^\circ-100^\circ$ 范围内测量X射线衍射强度。另外,在 2θ 为 $3^\circ-100^\circ$ 范围内,测定空气对X射线的散射背景强度。

(2)根据以上的实测强度和背景强度,求其净强度,然后对其进行偏振化因子和吸收因子修正,得到校正强度。

$$I_1 = (I_2 - I_3) \cdot K_1 \cdot K_2$$

式中: I_1 为校正强度, I_2 为实测强度、 I_3 为背景强度、 K_1 为偏振化因子、 K_2 为吸收因子。

(3)将校正强度换算成用电子单位表示的强度A,相当于 $\sin\theta/\lambda = 0.08 - 0.50$ 范围内的碳原子独立散射, $A = \alpha I_1$,式中 α 为规范化因子。

(4)计算A - C。由量子力学处理得到原子散射强度为相干散射与非相干散射之和。晶体的衍射是相干散射，而非相干散射仅给出漫散的背底。在非晶态物质结构分析中，由相干散射引起的晶体衍射强度为：

$$I_4 = A - I_5 = A - C$$

式中： I_4 为相干散射强度、 I_5 为非相干散射强度。

(5)计算(A - C) / E。根据非晶态物质结构分析的基本理论，总衍射强度可分为两部分。其一，为一个原子不同电子云区域的散射强度，这时各个原子单独进行散射，称为独立相干散射，其强度与结构单元中的碳原子数目有关，这种独立相干散射强度以E表示；另一部分则代表不同碳原子之间的相干散射强度，与结构单元中的碳原子的排列分布有关。显然，以A - C/E作为最后修正强度，将明确反映干酪根结构单元碳原子数及其排列分布对X射线衍射特征影响。

(6)绘制最后修正的X射线衍射谱图，即(A - C) / E - Sinθ/λ曲线。干酪根结构特征的解释主要是根据这个曲线(图1、2、3)。

2.X射线谱的解析

(1)芳香度

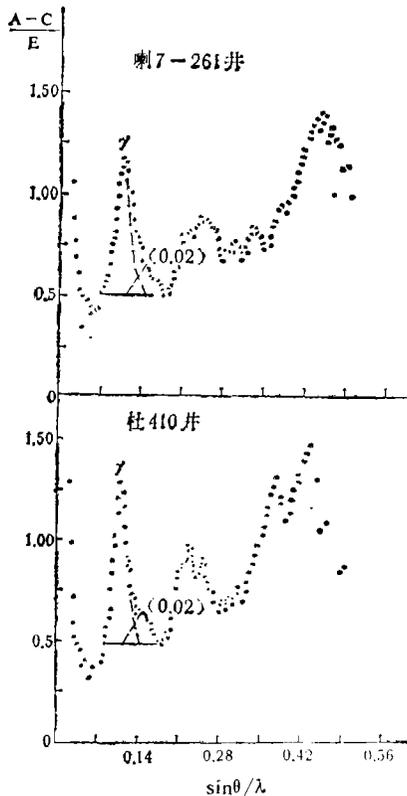


图1 I类干酪根X射线衍射谱图

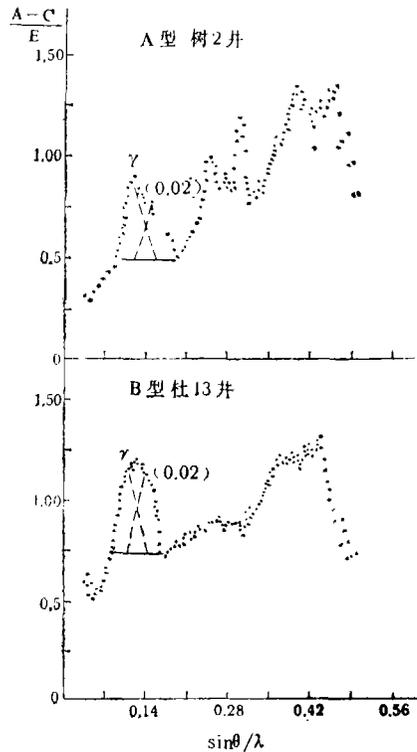


图2 II类干酪根X射线衍射谱图

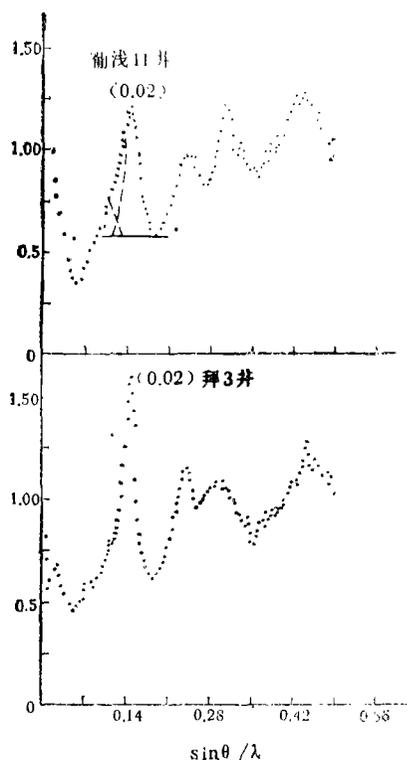


图3 III类干酪根X射线衍射谱图

$$f_a = \frac{C_A}{C} = \frac{A(002)}{A(002) + A_r}$$

式中：A为各个峰的面积， C_s 、 C_A 和C分别为每个结构单元的饱和、芳香的碳原子数和总的碳原子数。

表1表明，计算值与理论值（配制）比较接近，这就进一步证实r带和(002)带能定性或定量地反映饱和、芳香结构的内容。

表 1 聚乙烯与碳黑混合物的芳香度及 C_A/C_s 的计算值及理论值

测 定 值		混合物(1:1)混合	
		按重量配比	按碳百分数配比
C_A/C_s (芳香/饱和碳)	计 算 值	0.93	0.70
	理 论 值	1.17	1.00
f _a (芳香度)	计 算 值	0.48	0.41
	理 论 值	0.54	0.50

图1、2、3中，在 $\sin\theta/\lambda = 0.05 - 0.20$ 间的 $2\theta = 18^\circ$ （或 $d = 4.8\text{\AA}$ 、 $\sin\theta/\lambda = 0.10\text{\AA}^{-1}$ ）处和 $2\theta = 26^\circ$ （或 $d = 3.5\text{\AA}$ 、 $\sin\theta/\lambda = 0.14\text{\AA}^{-1}$ ）处，各有一个极大值。这二个极大值处存在着明显的峰，可分解为一对大致对称的峰。前者称为r带，后者称为(002)带。石墨、碳墨、沥青和焦煤、烟煤等所表现的(002)带，被认为是代表缩合芳香环的层间距，r带则代表饱和结构。

图4A所示，聚乙烯的曲线 $2\theta = 18^\circ$ 仅有强的r带，没有(002)带；碳黑曲线的 $2\theta = 26^\circ$ 仅有强的(002)带、没有r带。图4B、C表明，当聚乙烯与碳黑的重量因子大约 1:1 时，其总曲线与石油沥青烯、自然沥青的曲线具有最好的吻合。

对于一系列类似的非晶物质，其r带和(002)带的面积与饱和烃、芳香烃的碳原子数有关。其关系为：

$$A_r = C_s = (C - C_A)$$

$$A_{(002)} = C_A$$

芳香度的定义为

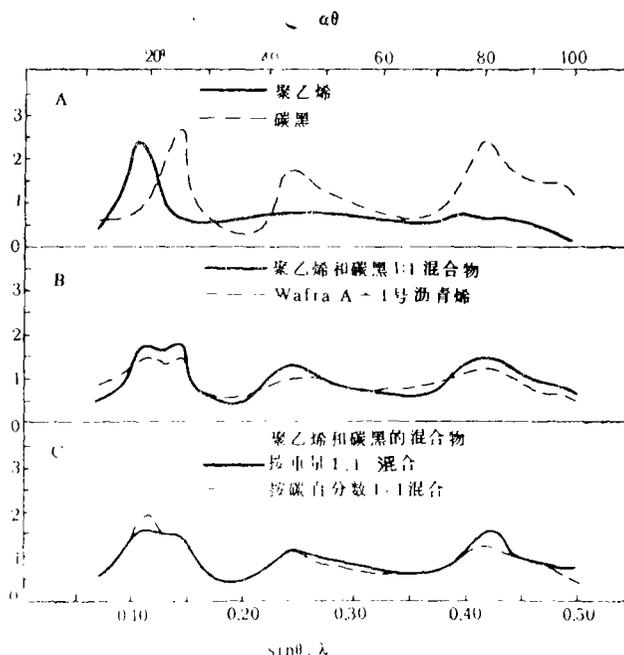


图4 低结晶聚乙烯、炭黑及两者混合物X射线衍射谱图

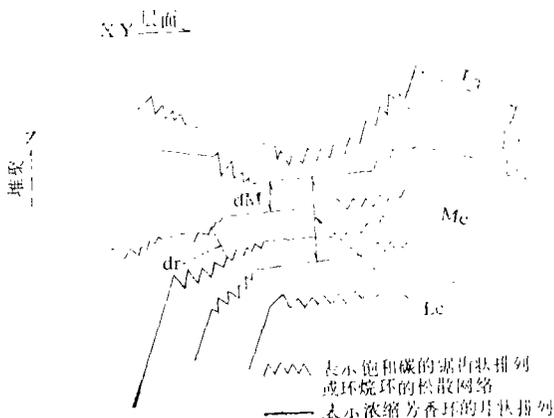


图5 沥青烯分子的横剖面图

(2)微晶参数

X射线衍射图,除了计算芳香度值以外,还可揭示更多的微晶参数。这些参数值的意义,可由图5沥青烯的分子横剖面图明确地表示出来。

① d_r : 为分子的饱和部分的间距,由 r 带的最大值,按下式计算:

$$d_r = \lambda / 2 \sin \theta$$

② d_M : 为芳香片之间的层间距,可由(002)带的最大值,由下式获得:

$$d_M = \lambda / 2 \sin \theta$$

d_M 值与芳香片的平直度和大小有关。芳香六方网格的不完整性,例如饱和或包含的杂原子所导致的不平或弯曲,都会影响更精细的研究。

③ L_C : 为芳香片堆叠的平直高度,可由(002)带的形态,使用Scherrer结晶大小公式计算:

$$L_C = \frac{0.9\lambda}{\omega \cos \theta} = \frac{0.45}{B1/2}$$

只要求测量以 $\sin \theta / \lambda$ 为单位的(002)带半高宽,就可计算出 L_C 的值。

④ M_e : 为堆叠簇中芳香片的实际数目, 由 $M_e = L_C/d_M$ 计算获得。

⑤ L_a : 为芳香片大小的平均值, 可由 $2\theta = 43^\circ$, $d = 2.13\text{\AA}$, $\text{Sin}\theta/\lambda = 0.25\text{\AA}^{-1}$ 的(10)带, 或由 $2\theta = 78^\circ$, $d = 1.23\text{\AA}$, $\text{Sin}\theta/\lambda = 0.42\text{\AA}^{-1}$ 的(11)带进行计算。

$$L_a = \frac{1.84\lambda}{\omega \text{Cos}\theta} = \frac{0.93}{B1/2}$$

只要测出以 $\text{Sin}\theta/\lambda$ 为单位的(10)带的半高宽, 就可计算出 L_a 值。

⑥沥青与干酪根之间的差别, 实质上只是演化程度的差异。因此可由沥青结构反映出干酪根结构, 同时两者研究方法可基本相同。

二、干酪根的芳香度及微晶参数特征

根据上述方法, 我们进行了不同类型干酪根的X射线衍射分析, 并计算了芳香度值及微晶参数值(表2)。

表2 不同类型干酪根芳香度及微晶参数表

干酪根类	井号	芳香度(fa)	芳香片间距(Å)	芳香片堆叠平均高度(Å)	堆叠簇中芳香片数目(层)	芳香片大小平均值(Å)	饱和部分间距(Å)	
I类	杜402井	0.21	3.47	18.8	5		4.51	
	杜410井	0.21	3.43	15.0	4		4.55	
	喇7—261井	0.20	3.43	15.0	4		4.55	
	绥17井	0.16	3.57	13.6	4		4.55	
II类	A型	树2井	0.35	3.50	18.0	5		4.55
		塔4井	0.38	3.68	19.6	5		4.55
	B型	杜13井	0.57	3.57	13.6	4		4.55
III类	葡浅11井	0.84	3.40	15.0	4	16.7	4.55	
	华28井	0.87	3.50	15.0	4	17.4	4.55	
	纳3井	~1	3.43	15.5	5	29.6		
	拜3井	~1	3.40	18.7	5	23.0		

1.图1为 I 类干酪根X射线衍射曲线。 $\text{Sin}\theta/\lambda = 0.11\text{\AA}^{-1}$ 处, 具有较为明显的对称峰, 除r带较强外, (002)带只极弱或几乎没有, 也没有明显的(10)带, 芳香度值小于0.30, r带稍向高角边移动(由 0.10\AA^{-1} 移到 0.11\AA^{-1})。不但表明 I 类干酪根极少或几乎没有芳香碳骨架, 同时也表明 I 类干酪根的饱和结构中可能存在一些独立的双键。饱和部分的间距dr为 4.55\AA 左右。

2.图3为 III类干酪根X射线衍射图。其特征与 I 类干酪根截然不同。 $\text{sin}\theta/\lambda = 0.14\text{\AA}^{-1}$ 左右, 有强的(002)带, r带极弱或几乎没有, (10)带和(11)带明显, 芳香度值为0.65—1.00之间。表明 III类干酪根以芳香结构为主, 极少或几乎没有饱和结构。芳香片间距为

3.40—3.50Å，芳香片堆叠的平均高度为18—20Å，堆叠簇中相应的芳香片数为5，芳香片的平均大小为16—23Å。

3.图2中的Ⅱ类干酪根X射线衍射曲线，可分为A型和B型二类。A型芳香度值为0.30—0.45，与Ⅰ类干酪根接近，以饱和结构为主，芳香结构较少，饱和部分间距为4.55Å，芳香片层间距为3.50—3.68Å，堆叠平均高度为18—20Å；B型芳香度值为0.45—0.65，没有明显的(10)带，表明饱和结构与芳香结构大致相当。

上述表明，芳香度与干酪根类型密切相关，且呈规律性变化。据此，我们认为可将芳香度作为划分干酪根类型的一种新指标。从现有资料分析，Ⅰ类干酪根芳香度值小于0.30、Ⅱ类A型为0.30—0.45、Ⅱ类B型为0.45—0.65、Ⅲ类为0.65—1.00之间。

值得指出的是，由于芳香度的计算是采用最后修正的X射线衍射谱图，原始谱图中黄铁矿、锐钛矿、金红石等杂质矿物的衍射峰均采用数据处理方法予以扣除，因此我们计算的芳香度不受杂质矿物的影响。同时还可通过修正后的谱图计算微晶参数，这就比其它地化指标优越得多。

4.图6所示，芳香度值与氢碳比之间有良好的相关性。图中虚线代表总的界线（所有类似的烃类都必定在这个范围之内），图中各点代表各类型干酪根的实测值。随着芳香度值的增大，氢碳比则随之减小，因此芳香度又反映了干酪根中碳的富集程度。

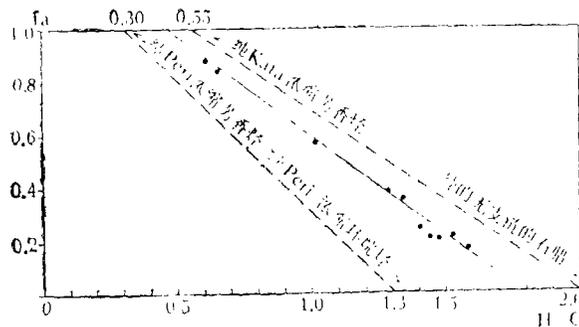


图6 干酪根芳香度与H/C比关系曲线图

三、煤干酪根的芳香度与微晶参数特征

我们分别测定了9块不同演化阶段煤干酪根的样品。X射线衍射谱图如图7所示，芳香度及微晶参数列于表3。

图7表明，煤干酪根从未成熟至过成熟，(002)带变得愈来愈尖锐，对称和强度也愈来愈大。其芳香度除未成熟的泥炭为0.66外，其它各演化阶段均接近于1或等于1，表明煤化以后，其干酪根完全芳构化了。另外，微晶参数也随演化程度加深而变化，芳香片堆叠平均高度从10.45Å增至25Å，堆叠簇芳香片层数由3层增至7层、芳香片的平均大

小也从 15Å 增至 23.6Å。各微晶参数的变化,也表明随着成熟度的增加芳构化程度增强。与 Warren和Franklin的石墨化试验结论相一致。

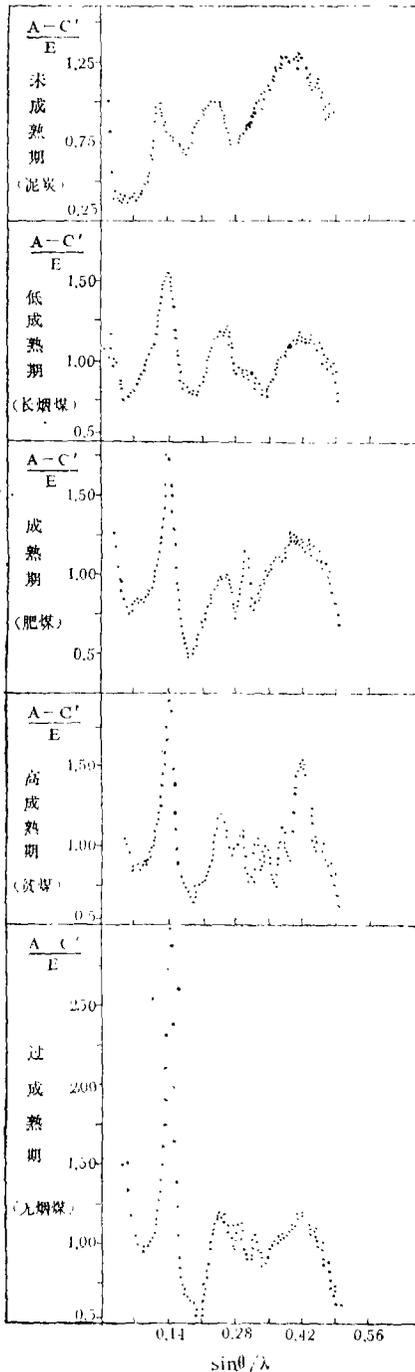


图7 各演化阶段煤干酪根X射线衍射谱图

表 3 各煤阶干酪根微晶参数表

演化阶段	煤阶	fa	d _M	Lc	Me	La
未成熟 (R° < 0.35)	泥炭	0.66	3.57	10.45	3	
低成熟 (R° = 0.35-0.70)	褐煤	~1	3.57	12.50	4	15.8
	长焰煤	~1	3.57	12.90	4	15.9
成熟 (R° = 0.70-1.10)	气煤	1	3.57	16.10	5	
	肥煤	1	3.57	16.50	5	16.4
高成熟 (R° = 1.10-2.00)	焦煤	1	3.57	19.60	6	17.4
	瘦煤	1	3.57	20.50	6	18.8
	贫煤	1	3.57	21.40	6	23.0
过成熟 (R° > 6.00)	无烟煤	1	3.57	25.00	7	23.6

四、结 论

1.通过对芳香度与微晶参数的研究,不仅进一步加深了对干酪根结构的认识,同时也为干酪根类型和成熟度的研究与划分提供了新线索;

2.根据上述研究,我们绘制了干酪根类型与成熟度判别图(图8)。图8表明,芳香度与干酪根类型密切相关,且呈明显的规律性;微晶参数与干酪根的演化程度有关,成熟度越高微晶参数值也越高。鉴此,我们认为芳香度与微晶参数可作为划分干酪根类型与成熟度的新指标;

3.采用X射线衍射法测定和计算干酪根的芳香度与微晶参数,具有不损耗样品、不受杂质矿物干扰等优点,分析资料也更加具有代表性和可比性。

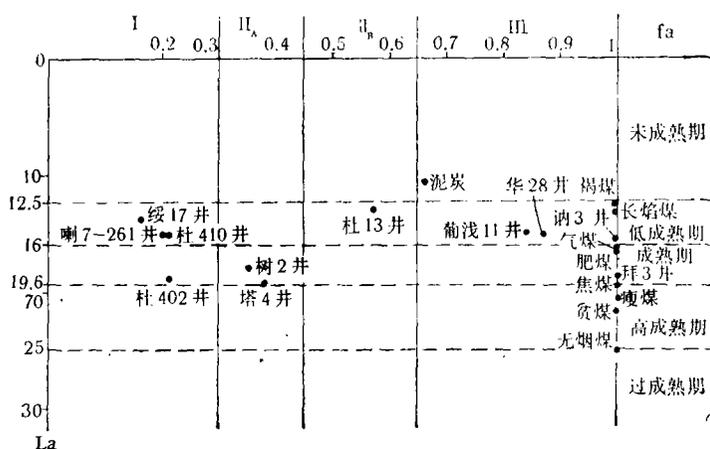


图8 干酪根类型与成熟度判别图

(收稿日期: 1986年3月16日)

参 考 文 献

- [1] Teh Fuyen, J. G. Brdman and S. Pollack, Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-ray Diffraction, Analytical Chemistry, Vol.33, No.11, p.1587—1594, 1961.
- [2] 游效曾 <结构分析导论(第五章)>——科学出版社, 1980.

X-RAY DIFFRACTION STUDIES ON THE TEXTURES OF KEROGENS

Xin Guoqiang

(Daqing Scientific Research Institute for Petroleum Exploration and Development, Ministry of Petroleum Industry)

Abstract

In this paper, the texture of kerogen is studied, using x-ray diffraction to determine the aromaticity of kerogen. According to the x-ray diffraction spectra, the microcrystalline parameter of the kerogen is calculated. The study indicates that the aromaticity is related to the types of kerogen, and keeps good relationship with the H/C atomic ratio of kerogen. The microcrystalline parameter bears a direct relationship to the evolutionary level of the kerogen, i.e., the higher the maturity, the higher the value of the microcrystalline parameter. Thus, it opens a new way for the study on kerogen.