

干酪根中无机矿物对DTA热谱的影响

王 铮 王凌萍

(地质矿产部石油地质综合大队)

本文主要针对无机矿物对干酪根DTA热谱的影响,对各类无机矿物分别进行了试验。试验结果表明,(1)煤岩干酪根、沥青、石油等物质的DTA热谱均有各自的特征谱峰,这些谱峰对研究有机质的成熟度具有简便、可靠等优点;(2)无机矿物特别是黄铁矿,对DTA热谱虽有较大影响,但只要在仪器灵敏度的范围内,试验时样品稀释至黄铁矿含量小于2%。(即稀释前干酪根样品中黄铁矿含量不大于20%),可视为对测试结果无影响。

近年来,随着成岩后期干酪根热降解成油学说的深入发展,广大石油地质工作者对干酪根的研究日益重视。从干酪根提纯、元素组成、分子结构、物化性质、光学特征、热力学参数到演化程度、类型及其与油气关系等方面的研究都取得了不同程度的进展。但是,这些研究和测试几乎都依赖于干酪根的纯度,尤其是某些定量分析项目更为关键所在。众所周知,对干酪根的纯度要求愈高处理难度愈大,同时分离提纯过程中也难免引起干酪根某些特征的变化。因此,研究干酪根无机矿物对测试结果的影响,无疑具有重要意义。

一般说,干酪根中的碳酸盐岩、硅酸盐岩可以通过多次加入HCl、HF反复处理能够取得较满意效果。对于板钛矿、石榴石、锆石和电气石等难溶矿物来说,含量很低,除个别样品含量特高者外,可以忽略不计。在提纯干酪根流程中新生成的氟化物,在1100℃以前没有热效应,可视为稀释剂,对DTA热谱不产生影响。令人讨厌的是黄铁矿和硫酸盐矿物,即使反复处理多次也难以达到目的。本文主要侧重探讨黄铁矿和硫酸盐矿物对干酪根DTA热谱的影响。

一、硫酸盐矿物对DTA热谱的影响

干酪根中常见的硫酸盐矿物有石膏、芒硝、钙芒硝及重晶石等。由于这些矿物存在使DTA热谱的T_{max}提前或滞后。石膏(CaSO₄·2H₂O)在200℃左右,有一较强的吸热效应,这一热效应的本身对判别干酪根的成熟度影响不大,但含量过高时(大于%),则相当于稀释剂的作用,往往使T_{max}提前5—10℃。干酪根中含有一定含量芒硝Na₂SO₄·10H₂O时,出现的情况与石膏类似。钙芒硝[Na₂Ca(SO₄)₂]在550℃左右有一较强的吸热效应,对中成熟阶段的气煤、气肥煤、肥煤影响较大,随着含量增加可使中成熟阶段的干酪根T_{max}提前5—10℃,使热能面积相对减小,这对定量热分析有较大影响。重晶石的存在几乎对于干酪根热谱没重大影响,因为重晶石(BaSO₄)在1100℃时有一

次较强吸热效应，在此温度以前没有任何热效应，对干酪根热谱构不成影响，仅是含量过高时起稀释剂的作用。我们做的硫酸盐DTA热谱实验，与辽宁省地矿局中心实验室分析结果基本相吻⁽¹⁾。

二、干酪根中硫化物对DTA热谱的影响

干酪根与黄铁矿似乎有一种的亲缘关系，几乎所有生油岩样中凡是干酪根含量较高的相带也是黄铁矿富集的场所，它们相互吸附，形成絮状、葡萄状、似结核状的混合基团，给干酪根提纯带了极大困难。

为了保证测试数据的可靠性，同时又不给干酪根提纯增加很大工作量，这就需要按各测试项目对黄铁矿含量提出最低要求或者做出不同含量对测试数据带来的影响进行解释，使分析结果得到正确判断和地质应用。

根据我们的技术条件，曾分别在中性体中 (Al_2O_3) 加入不同含量的黄铁矿进行试验，测试结果见图1。

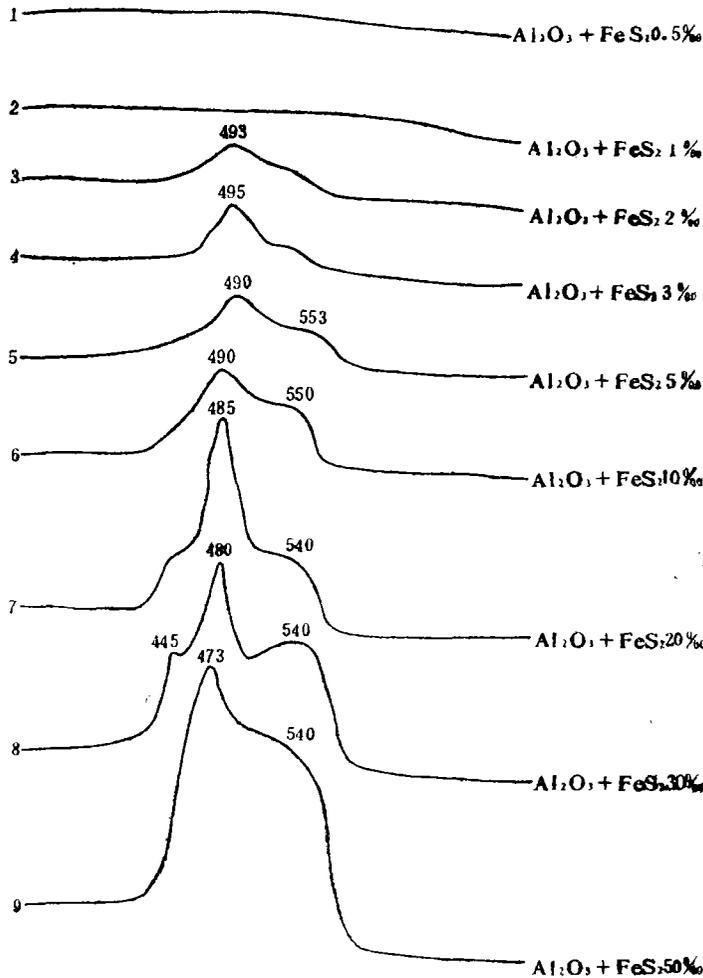


图1 黄铁矿含量的DTA热谱图

由图1可以看出黄铁矿的DTA热谱有以下几个特征：

1. 随黄铁矿含量增加，热能面积增大，峰的形态也有变化；
2. 黄铁矿的DTA、Tmax稳定在485—495℃之间基本不变，它不受含量或其它实验条件改变而变化；
3. 黄铁矿在490℃左右脱硫以后，有瞬时燃烧、变价、升华等产生的强烈放热效应；
4. 黄铁矿放热峰形多为两翼基本对称，斜率较大、峰顶尖而陡、相变速度快等特点。上述四点是在干酪根和黄铁矿DTA热谱的主要区别。
5. 黄铁矿含量低于2‰，则无热效应信息，低于此值可视为对DTA热谱没有影响。

三、黄铁矿对不同演化阶段煤干酪根的影响

在上述实验的基础上，我们分别在不同演化阶段的煤干酪根中加入不同含量的黄铁矿，以对比加入黄铁矿前后变化特征。实验结果列于表1、图2。

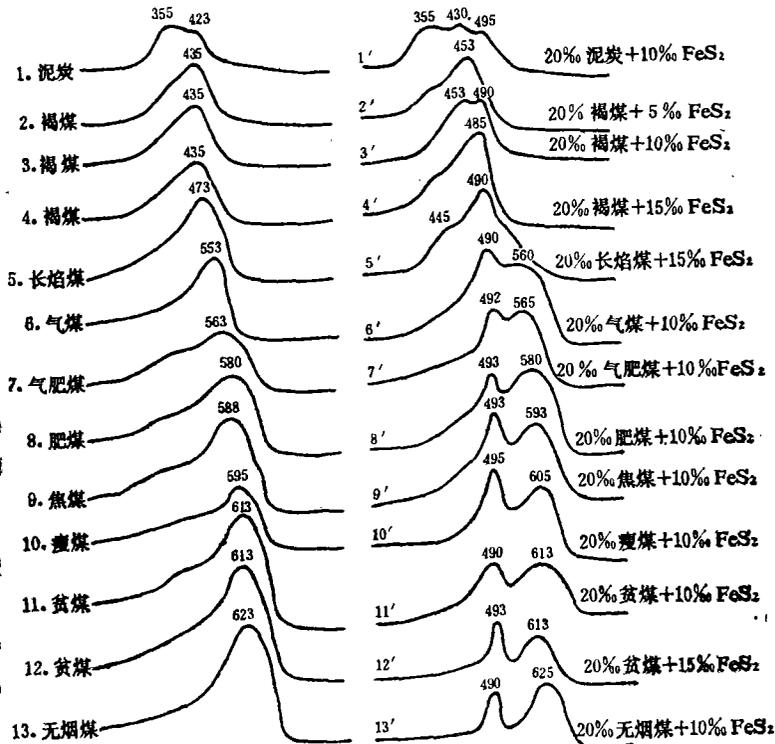


图2 煤干酪根 + 黄铁矿DTA热谱对比图

表1 黄铁矿对煤岩序列DTA热谱影响对比表

序号 (与图2同)	采样地点	时代	煤价	R _{0max} (%)	DTA T _{max} °C		黄铁矿 影响
					未加黄铁矿	加黄铁矿	
1	吉林辉南金川	Q	泥炭	<0.350	355—423	355—430—495	不影响
2、3、4	吉林舒兰丰广	E	褐煤	0.450	435	453	略有影响
5	内蒙准格尔旗	C—P	长焰煤	0.543	475	490	较大影响
6	河南平顶山	C—P	气煤	0.712	553	490—560	略有影响
7	河北唐山	C—P	气肥煤	1.014	563	490—560	不影响
8	河北峰峰三矿	C—P	肥煤	1.194	580	493—580	·
9	河北峰峰四矿	C—P	焦煤	1.495	588	493—588	·
10	陕西铜川	C—P	瘦煤	1.748	595	495—605	·
11、12	河南禹县	C—P	贫煤	2.452	613	493—613	·
13	山西阳泉	C—P	无烟煤	2.953	623	490—625	·

由表1、图2可以得出以下几点认识：

1. 未成熟的泥炭化阶段，黄铁矿的放热峰温值高于泥炭的放热峰温值，同时从峰的形态上可以鉴别出495℃（后峰）。因此，可以认为未成熟的干酪根中即使有大量黄铁矿存在，其测试数据不影响地质应用。

2. 低成熟阶段的褐煤、长焰煤随黄铁矿含量不同，对T_{max}（最大高峰时温度）影响较大。当黄铁矿含量占试样重量（中性体+干酪根）的5%时，由于煤干酪根放热效应与黄铁矿的放热效应相近，两者放热峰难以分开；当黄铁矿含量占10—15%时，虽褐煤与黄铁矿的放热峰能够分开，但到长焰煤阶段，由于黄铁矿和低成熟的干酪根在同一区间同时放热，往往使两者放热峰产生叠加或重合。因此，在解释和应用长焰煤阶段的DTA热分析资料时，要特别注意排除黄铁矿的干扰。

3. 中成熟阶段的气煤、肥煤及肥焦煤中，黄铁矿对DTA热峰虽有些影响，但黄铁矿的T_{max}为485—495℃，中成熟的煤岩及干酪根的T_{max}在540—585℃之间，两者放热区间不同，不难鉴别，另外，从放热峰形态上也易区别。

4. 高成熟阶段的焦煤、瘦煤、贫煤及其过成熟阶段的无烟煤，由于这些高成熟阶段的煤岩及干酪根放热区间远离黄铁矿放热区间，所以以放热峰值和放热峰形态上都易于区别，同样不影响地质应用。

四、结 语

1. DTA热分析是研究物质在程序升温过程中热效应变化规律的有效手段。煤岩、干酪根、沥青、石油等物质均有特征谱图、选择T_{max}做为演化指标研究有机质的成熟度具有简便、经济、迅速、可靠等优点。而且用来研究干酪根的类型也是可行的。

2. 干酪根中的无机矿物，尤其是黄铁矿虽有较大影响，但只要在仪器灵敏度的允许范围（稀释后 FeS_2 小于2%），可以视为对测试结果不受影响。

3. 对于煤岩系列干酪根，黄铁矿除对低成熟的褐煤、长焰煤有较大影响外，其它演化阶段的干酪根只要能识别黄铁矿的干扰谱图并进行排除，其分析结果同样不影响地质应用。

4. 干酪根中除硫酸盐和硫化物外，其它的无机矿物仅使 T_{\max} 提前或滞后10—15℃，可以认为对于干酪根的DTA热谱影响不大，可视为一种天然稀释剂，基本不影响测试结果和地质应用。

5. 从我们的仪器来看，要求干酪根中黄铁矿含量稀释后不大于2%，即干酪根提纯时黄铁矿含量不大于20%，我们认为这对于干酪根的纯度要求不是脱离实际的，也是目前干酪根分离技术能够达到的。

6. 本文的实验技术条件、演化阶段的划分及演化指标变化范围，见参考文献〔2〕。

7. 由于国内外有机和无机矿物的DTA—TG热分析技术采用的实验条件很不一致，给实验结果的可比性和地质应用造成了很大困难，因此有必要建立该项目测试技术标准，以利于扩大成果交流和地质应用。

（收稿日期：1985年8月19日）

参 考 文 献

- 〔1〕辽宁省地质局中心实验室编 《矿物差热分析》——地质出版社，1975年。
- 〔2〕王 铮 干酪根演化程度的热谱特征——《石油实验地质》，5卷4期，1983年。
- 〔3〕〔日〕神户博太郎著，刘振海等译 《热分析》——化学工业出版社，1982年。

INFLUENCE OF MINERAL MATTER ON DTA THERMOGRAM OF KEROGEN

Wang Zheng Wang Linping

(Comprehensive Research Party of Petroleum Geology,
Ministry of Geology and Mineral Resources)

Abstract

Aiming at the study on the influence of mineral matter on DTA thermogram of kerogen, experiments with various minerals were carried out. The experiments show that: 1. coal, kerogen, bitumen and petroleum all have their own diagnostic peaks on DTA thermograms which could serve as a simple and reliable way to study the maturity of organic matters; 2. mineral matter, especially pyrite, exert significant influences on DTA thermogram, but if the content of pyrite is less than 2‰ after dilution (i.e. the pyrite content in kerogen is less than 20%), it could be accepted within the permitted range of the sensitivity of the instrument, and there is no influence on the result.