

# 干酪根演化程度的DSC实验研究

周国清 张 玮

(地质矿产部石油地质中心实验室)

本文主要介绍DSC法对干酪根演化程度的实验研究。DSC法是近几年发展起来的一种新型热分析方法,与DTA法相比,具有许多优点。实验测试中,DSC法受干扰因素较少,对试样热效应温度的测量更为灵敏精确,同时DSC的 $\Delta H_1/\Delta H_2$ 比值,可作为判别干酪根演化程度的一种定量或半定量指标,特别是演化程度较高的情况下,采用DSC判别,具有较好效果。

DSC即差示扫描量热法,是近几年来迅速发展起来的一种新型热分析方法。这里采用功率补偿式DSC。DSC比DTA有许多优点,它受到的影响因素较少,因而对试样热效应的温度测量更灵敏精确,同时还能定量地测量试样在加热过程中吸收和放出的热能。在国内,DSC已用于有机化工材料分析方面,对干酪根和煤的研究报道尚少。本文主要介绍DSC对干酪根演化程度的探索性实验研究。

## 一、样 品

本试验选择了从淤泥、泥炭、褐煤直到无烟煤的各种牌号的样品21个(表1),同时还试验了各地的各种类型的干酪根58个,此外还有油页岩、黑色泥岩和海中淤泥共7个。

表1 煤岩样品表

序 号	样 品 名 称	R <sup>o</sup>	样 品 来 源
1	淤泥		东海温东海域
2	淤泥		东海温东海域
3	泥炭		云南新丰
4	褐煤	0.45	云南开远小龙潭
5	褐煤	0.55	内蒙平庄煤矿
6	褐煤	0.51	山东黄县北皂矿
7	气煤	0.71	西安煤研所
8	气煤	0.87	淮南煤矿九龙岗
9	肥煤	1.02	唐山煤矿五槽
10	焦煤	1.35	西安煤研所
11	焦煤	1.37	常州上黄煤矿
12	瘦煤	1.50	西安煤研所
13	贫煤	1.81	西安煤研所
14	无烟煤	6.02	西安煤研所
15	无烟煤	5.80	广西上林煤矿

## 二、实验

### 1. 仪器

日本理学电机株式会社制Thermoflex热分析仪,带有热天平和功率补偿式DSC装置。

### 2. 实验工作条件

DSC量程为 $\pm 66.99\text{mJ/s}$ , 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 记录纸速 $5\text{mm}/\text{min}$ , TG量程 $5\text{mg}$ , TG显示方式mg, 参比物 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 介质空气。

在一般情况下,准确称取煤和干酪根样品 $3\text{mg}$ ,与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 以 $1:10$ 之比混合,研磨均匀后再称取 $16.5\text{mg}$ 于铂坩埚中,放于DSC样品支架上,在标准型电炉中从室温升起到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 止(个别如无烟煤达 $700\text{ }^\circ\text{C}$ )。

DSC仪器常数为 $5.32(\text{mJ}/\text{mJ})$ ,峰面积测量采用剪纸称重法或其他方法计算。

## 三、实验结果与讨论

### 1. 煤的演化程度

对牌号煤由低变质到高变质作了演化系列的DSC实验,一般煤在DSC曲线上出现了

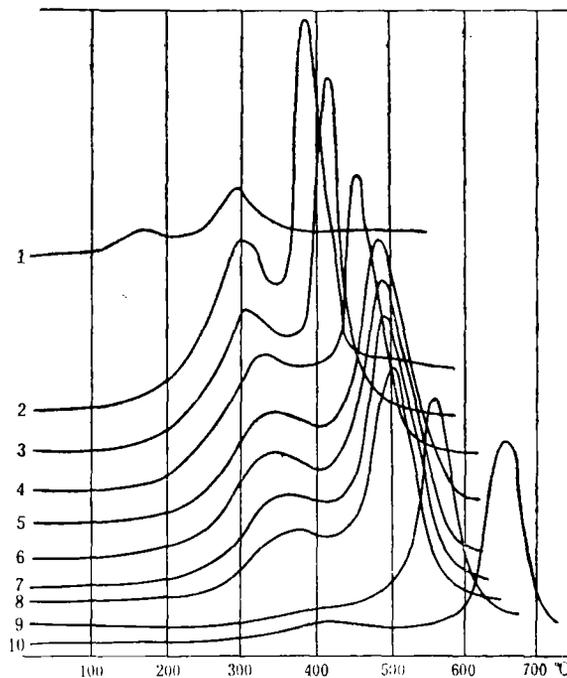


图1 煤岩演化系列的DSC曲线

1. 东海淤泥 2. 云南新丰泥炭 3. 黄县褐煤 4. 淮海煤矿气煤  
5. 唐山煤矿肥煤 6. 鸡西煤矿焦煤 7. 西安煤研所瘦煤 8. 西安煤研所贫煤  
9. 广西上林矿无烟煤 10. 西安煤研所无烟煤

两个放热峰(图1)。第一放热峰通常平缓而矮小,随着演化程度加深,该峰的峰温逐渐升高,如褐煤出现在310℃左右,贫煤为370℃±,到无烟煤阶段,该放热峰已很小,有的样品的峰已不明显(如广西上林无烟煤);第二放热峰一般都较高,峰形尖锐,随着演化程度加深,峰温明显地逐渐升高,如褐煤在410℃左右,气肥煤阶段达480℃±,无烟煤达到570℃,甚至有的高达670℃。

由于DSC测出的煤的放热峰峰温变化范围较宽,同时第一峰与第二峰的间隔随着演化程度的增加而缩小。因此,有利于煤的演化程度的鉴别。当然不同地区的不同牌号煤,并非绝对按此规律演化。因为演化还与成煤物质的成份和成煤环境有关<sup>①</sup>,另外,无机矿物含量高的、丝炭化程度高的似乎不易变质。

## 2. 干酪根的演化程度

研究过程中,人们常把干酪根的演化程度与煤作类比,即把煤当作Ⅲ型干酪根来看待。图2是一些干酪根的DSC曲线,一般情况下,两个峰相比较也是第一峰较小而平

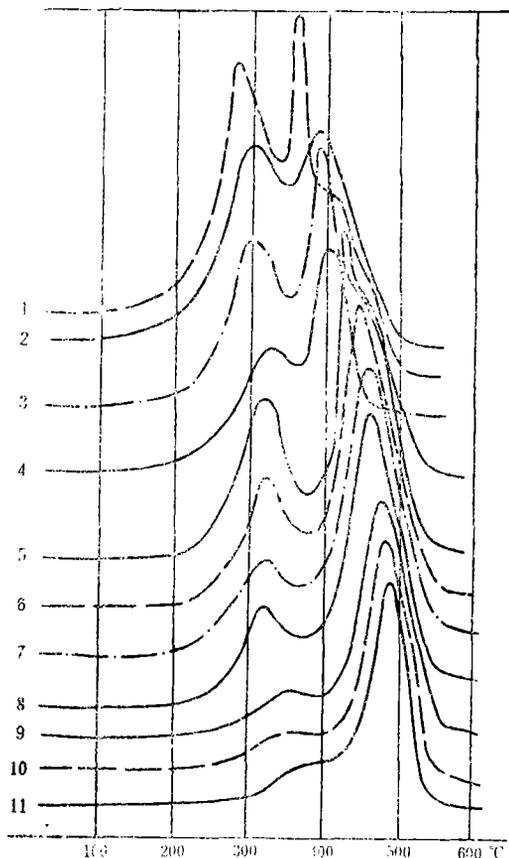


图2 干酪根的DSC曲线

1. 茂名油页岩干酪根 2. 大庆鱼3井 3. 大庆长3井 4. 苏北金—4682生82  
5. 南松辽82—生232 6. 新疆依六深1井—2 7. 东海龙二井, 生—56 8. 新疆跃参1井248—13  
9. 新疆沙参1井192—2 10. 沙参1井, 191—4 11. 依六深1井—1

①地质部石油地质中心实验编, 1978, 石油地质实验基础。

缓。不过，演化浅的干酪根的第一峰比演化深的干酪根的第一峰要宽和高得多。第一峰可能相当于轻烃和较低温裂解生成的烷——环烷烃以及较小分子物质的基团。因此，第一峰大者，生油性能好。演化程度浅的干酪根（如茂名、大庆鱼3井的干酪根），第一峰峰温在300℃附近，甚至有的不到300℃，随着演化加深，第一峰峰温逐渐升高，且其峰面积逐渐变小。

第二峰（主峰）同煤一样，也是高而尖。未熟干酪根的峰温在400℃左右，相当于低级褐煤阶段；成熟干酪根峰温在410—490℃之间，相当于气肥煤阶段；高成熟的在480—520℃，相当于瘦、贫煤阶段。过成熟的干酪根，其峰温大于520℃，并趋向于只有一个峰，（前峰消失），相当于无烟煤阶段。

第二峰主要与稠环芳烃结构有关，出现高的峰温时，说明可降解基团少，侧链少，稠环芳烃片上环数多，排列整齐，这些是演化程度高的特征。

根据DSC的计算公式，可算出代表第一峰和第二峰热量的 $\Delta H_1$ 和 $\Delta H_2$ 。从图3对应的煤化阶段可以看出，干酪根的 $\Delta H_1/\Delta H_2$ 值与演化程度有关，未成熟者比值大，成熟者比值小。必须指出，由于演化还受到干酪根原始成份的影响，图中数据点子有较大的离散度，但总的趋势是明显的。预计在同一沉积盆地中的干酪根，其离散度将会小得多。

另外，从图4可以看出，随着DSC峰温的升高，干酪根中镜质体反射率也相应增高。这也进一步说明，DSC与演化程度的关系。

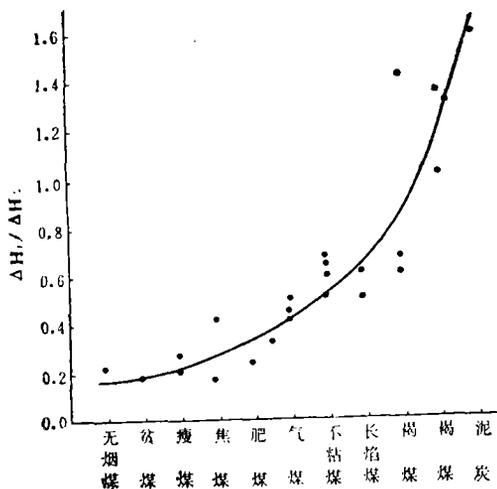


图3 干酪根的 $\Delta H_1/\Delta H_2$ 值对应的演化程度

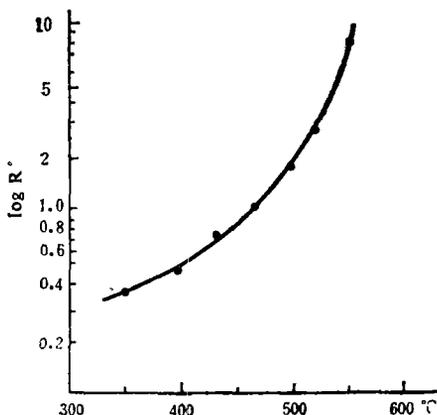


图4 R<sup>D</sup>-DSC主峰温度关系

实验中我们也作了X射线衍射试验，DSC峰温与X射线衍射曲线所确定的干酪根演化程度，也同样是可对比的。随着演化程度增高，X衍射峰高相应增大，峰形变窄，晶面间距缩小（图5）。在这种情况下，DSC峰温也相应增高。

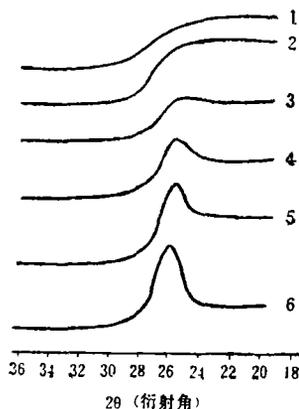


图5 干酪根的X射衍射曲线

1. 茂名金塘 2. 大庆长3井 3. 金湖46井 4. 南松辽前K32 5. 东海龙2井 6. 刘庆6

### 四、结 语

由于DSC是一种定量分析方法，与DTA相比（林茂福，1976；王铮，1983），DSC具有更多优点。

1. 测试过程中，它受影响因素较少，对试样热效应温度的测量更为灵敏精确。

2. DSC的 $\Delta H_1/\Delta H_2$ 可作为判别干酪根演化程度的一种定量或半定量指标，特别演化程度较高的情况下，采用DSC判别，具有较好效果。

（收稿日期：1988年6月17日）

### 参 考 文 献

〔1〕林茂福，1976，有机差热问题，地球化学，第3期。

〔2〕王 铮，1983，干酪根演化程度的热谱特征，石油实验地质，第5卷第4期。

# DSC EXPERIMENTAL ANALYSIS ON THE MATURATIONS OF KEROGEN EVOLUTION

Zhou Guoqing    Zhang Wei

( Central Laboratory of Petroleum Geology, MGMR )

## Abstract

The experimental study on the maturations of evolution with DSC analysis is discussed. DSC is a renewed pyrolytic technique developed in recent years. As compared with DTA analysis, it has plenty of advantages, such as little interference and more sensitive and precise to the measurements under the thermal effective temperatures. Furthermore, the rate of  $\Delta H_1/\Delta H_2$  by DSC analysis can be regarded as quantitative or semi-quantitative indicators for determining the maturations of kerogen evolution, especially for the high levels of kerogen evolution.