

# 干酪根的X射线衍射研究

秦匡宗 张秀义 劳永新

(华东石油学院)

**内容提要:** 本文讨论了干酪根X射线衍射(XRD)数据的处理方法, XRD的002峰参数 $t_{002}$ 与化学结构参数芳碳率 $f_{ar}$ 的关系及其计算;根据XRD谱图,研究了抚顺、茂名油页岩未成熟干酪根的化学结构。在干酪根的人工热模拟过程中,发现XRD参数 $t_{002}$ 与芳核C轴高度 $L_c$ 均随干酪根的类型和成熟度不同而变化,据此提出了不同类型干酪根的XRD( $f_{002}-L_c$ )演化途经图。该图可以帮助我们判别干酪根的类型与成熟度。

**关键词:** 干酪根 X射线衍射 抚顺、茂名油页岩 黄县褐煤 热模拟演化

**第一作者简介:** 秦匡宗 男 56岁 副教授 燃料化学

## 一、前言

早在40年代,X射线衍射(XRD)分析法就已成功地应用于煤的化学结构的研究,主要是有助于人们对煤的芳碳骨架结构及其聚集状态的了解。60年代,晏德福等将XRD等分析方法用于石油沥青质的研究,对阐明沥青质的分子结构模型起了重要作用<sup>[11]</sup>。70年代,又将其应用于绿河油页岩干酪根的结构研究<sup>[12]</sup>。我国在60年代初已开始用XRD法研究煤。近年来,也开始用以研究干酪根,但尚限于根据它们的XRD谱图进行一些定性的对比考察<sup>[1, 3]</sup>。

XRD分析可以在不破坏样品的条件下,对不溶性的干酪根,直接提供有关碳骨架结构,特别是芳碳结构部分的一些信息。不同类型、不同成熟度的干酪根,它们的XRD谱图与参数也有所不同,因此XRD应是研究干酪根结构与性质的一个值得重视的手段。

为了对不同试验条件下的XRD谱图进行定量比较,需要把谱图中得出的强度作必要的校正,并换算为电子单位。笔者按照上述方法,对一些油页岩和煤原生的及其人工热模拟演化的干酪根,进行了结构、类型和成熟度等研究。

## 二、实验方法

### 样品的预处理及其基本性质

油页岩样品先用氯仿抽提分离沥青,不溶物用盐酸及氢氟酸处理,以除去矿物质。必要时用稀硝酸氧化法脱除残存的硫铁矿,以得到纯度在90%以上的干酪根试样。

人工模拟演化的实验方法是:取岩样20克,在斐雪法铝甑试验装置中进行不同终端的热解,得到的热解残留物再用氯仿抽提与酸处理,以制取干酪根试样。试样的主要性

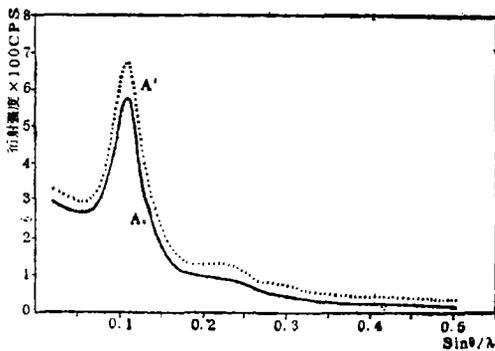
质分析列如表 1。

表 1 试样的性质分析  
Table 1 Main properties of the samples

试样名称	H/C	O/C	灰分%	镜质反射率Ro%	类型
抚顺油页岩干酪根	1.47	0.078	2.1	0.33	I <sub>2</sub>
茂名油页岩干酪根	1.38	0.084	6.3	0.32	I <sub>1</sub>
黄县油页岩干酪根	1.35	0.130	4.7	0.40	I
黄县褐煤	0.98	0.231	7.4	0.46	II
美国绿河油页岩干酪根	1.51	0.062	6.3	0.35	I

### X射线衍射测定

所用的X射线衍射仪为日本理学D/MAX-III A型。使用铜靶，石墨单色器置于衍射光束中。试验用管压为40kV，管流为40mA，DS/SS为1/2°，RS为0.15mm，扫描速度2°/min，走带速度20mm/min。用闪烁计数器记录2θ从5至102°的衍射强度。图1为原始谱图的一例，记录的是以CPS为单位的相对强度。



A。—原始谱图 A'.....经偏极化修正

图 1 干酪根的XRD谱图(抚顺油页岩)

Fig. 1 XRD curve of the Fushun oil-shale kerogen (relative intensity CPS)

## 三、数据处理

### 1. 衍射强度的偏极化校正

X射线衍射强度的实验测量值，在换算为以电子单位表示的强度以前，需进行偏极化校正、吸收校正、空气散射校正、多重散射校正等<sup>[7]</sup>，其中最主要的是偏极化校正，其它几项的影响较小。为了简化，我们只作偏极化校正。

先将谱图中的横坐标从2θ换算为sinθ/λ，对CuKα，λ取1.5418。

由于使用了热解石墨晶体单色器，偏极化因子P的计算公式为：

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{2} \quad (1)$$

式中2α为单晶体晶体的布拉格角，对于CuKα石墨单色器，2α=26.57°；

$$P = 0.5 + 0.4 \cos^2 2\theta \quad (2)$$

测量强度I<sub>M</sub>经偏极化校正后的强度I<sub>A'</sub>为：

$$I_{A'} = I_M P^{-1} \quad (3)$$

$I_M$ 与 $I_{A'}$ 均为相对强度,以CPS表示。此时的衍射强度如图1中曲线A'所示。

## 2. 相对衍射强度换算为绝对衍射强度

笔者采用文献中的高角度拟合法<sup>[4]</sup>,将以CPS表示的相对衍射强度 $I_{A'}$ ,换算为以电子单位表示的绝对衍射强度 $I_A$ 。在以下的计算中,忽略了碳原子以外的少量杂原子的影响。具体的计算步骤为:

(1)从X射线晶体学国际用表<sup>1)</sup>中查得不同衍射角下碳原子的散射因子 $f_0$ ,按下式计算碳原子的独立相干散射强度 $I_D$ :

$$I_D = f_0^2 \quad (4)$$

其值如图2中曲线D所示。

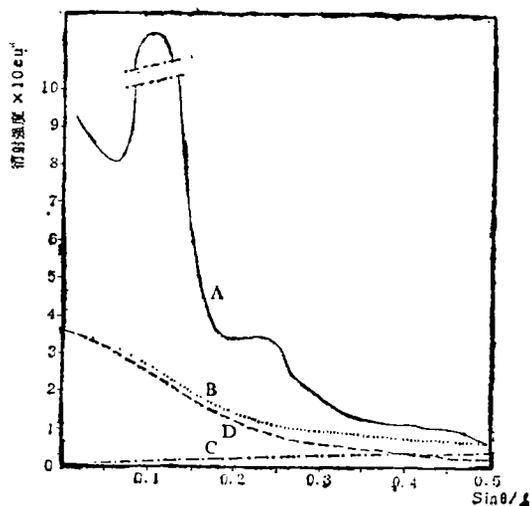
(2)再从前述资料中查得碳原子的康普敦散射强度 $I_C$ ,其值如图2中曲线C所示。这里笔者忽略了对康普敦散射强度的反弹因子修正。

(3)将不同衍射角的 $I_D$ 与 $I_C$ 值相加,得到碳原子的总独立散射强度 $I_B$ ,其值如图2中的曲线B所示。

(4)在高衍射角时,对于由碳这样的轻原子组成的样品,在 $\sin\theta/\lambda \geq 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ 时,以电子单位表示的衍射曲线将接近于碳原子的总独立散射曲线(参见图2中的曲线A与B)。将经偏极化校正后的测量强度乘上常数 $\beta$ ,即可在高角度部位的两条曲线拟合在一起。在 $\sin\theta/\lambda \geq 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ 时,得到 $I_B$ 与 $I_{A'}$ 的值之比 $\beta$ ,则

$$I_A = \beta I_{A'} \quad (5)$$

式中 $I_A$ 是以电子单位表示的绝对衍射强度,其值如图2中曲线A所示。



A: 以电子单位表示的XRD曲线 B: 总独立散射曲线  
C: 康普敦散射曲线 D: 碳原子独立散射曲线

图2 以电子单位表示的XRD曲线与碳原子的散射曲线

Fig. 2 XRD curve in electron unit and scattering curves of carbon atom

## 3. 折合强度 (Reduced Intensity) 的计算

将 $I_A$ 减去康普敦散射强度 $I_C$ ,再除以相干散射强度 $I_D$ ,得到便于研究结构情况的折合强度 $I_R$ ,即:

1) International Table for X-Ray Crystallography, Vol. 3, 202, 250, 1962.

$$I_R = \frac{I_A - I_C}{I_D} \quad (6)$$

由此得出的曲线如图 3 所示。

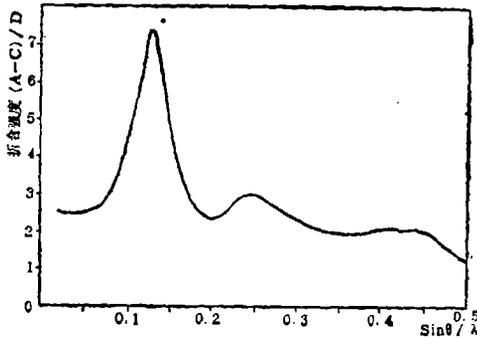


图 3 以折合强度表示的XRD曲线  
(抚顺干酪根)

Fig. 3 XRD curve of Fushun  
oil-shale kerogen in the  
"reduced intensity"

## 四、衍射峰的归属与解叠

### 1. 衍射峰的归属

从图 3 可见，干酪根的XRD谱图，在  $2\theta = 34^\circ$  以前，有一宽峰，它包含了  $2\theta$  在  $26^\circ$  附近的 002 峰与  $2\theta$  在  $19^\circ$  附近的  $\gamma$  峰。

晶体石墨的 002 晶面距为  $3.34 \text{ \AA}$ ，相应的 XRD 峰位在  $2\theta = 26.7^\circ$ 。干酪根中的芳碳结构远未达到石墨晶体那样规整的排列。据笔者测定：演化深度在镜质体反射率  $R$  小于 2.0 时，002 面的距离约为  $3.5 \text{ \AA}$ ，相应的  $2\theta$  为  $25-26^\circ$ ，演化深者  $2\theta$  略高。

除了 002 峰的贡献之外，这一宽峰的其余部分，应归属于干酪根中非晶部分，主要是无定形碳的衍射。从笔者所作的一些 I、II 型干酪根以及石油沥青质的 XRD 谱图来看，它的主峰位置位于  $2\theta = 19^\circ$  左右，与通称为  $\gamma$  峰的结果相符，它归属于脂构碳，主要是正构链烷的贡献。

环构碳的 hk 晶面在 XRD 谱图中反映为 10 峰与 11 峰，相应的  $2\theta$  在  $43^\circ$  与  $78^\circ$  左右。干酪根在以折合强度表示的 XRD 谱图中可以找到它们。这些碳环除了芳环之外，还应包括环联接并处于同一平面上的脂环碳的贡献<sup>[9]</sup>。

酸处理后干酪根中的残存物主要是黄铁矿微晶，在 XRD 谱图上表现为 111、200、211 与 311 诸锐峰。笔者发现，用稀硝酸处理除去黄铁矿后，总的 XRD 强度有明显增加，但峰形则保持不变。氢氟酸处理不当所产生的氟化物，会在 XRD 谱图中形成一些杂质锐峰，可用盐酸回流除去。

### 2. 002 峰与 $\gamma$ 峰的解叠

对于高分子聚合物，近年来已采用电子计算机分峰法来处理 XRD 谱图<sup>[2]</sup>。该法的关键是求取一个正确的表达峰型的函数形式，而对于干酪根 XRD 谱图中的 002 峰，尤其是无定形散射峰 ( $\gamma$  峰) 宜于以何种函数形式表示，还需要做专题研究。这里笔者仍采

用近似图解法进行002与 $\gamma$ 峰的解叠<sup>[11]</sup>。

表2 干酪根XRD谱图中诸峰的归属  
Table 2 Assignment of the bands in a kerogen XRD spectrum

峰位	有机质的衍射峰				黄铁矿的衍射峰				
	$\gamma$	002	(10)	(11)	111	200	210	211	311
$2\theta^\circ$	18—19	25—26	~43	~78	28.5	33.0	37.1	40.8	56.2
$\text{Sin}\theta/\lambda, \text{\AA}^{-1}$	0.10—0.11	0.140—0.145	~0.25	~0.42	0.160	0.184	0.206	0.226	0.305
$d, \text{\AA}$	~4.8	~3.5	~2.13	~1.23	3.12	2.71	2.42	2.21	1.64

由于低角部分 ( $2\theta < 10^\circ$ ) 的实验精确度较差, 近似图解时根据右侧衍射曲线的低拐点以水平线作为基线, 并假设002与 $\gamma$ 峰都具有对称的峰型, 这样可以根据曲线的左半部决定其右半部。先从XRD曲线的右边线得出以  $2\theta = 26^\circ$  为主峰的002峰, 再用减差法得出以  $2\theta = 19^\circ$  为主峰的 $\gamma$ 峰, 并求取两峰的面积。

## 五、XRD与干酪根的结构

### 1. 干酪根的芳碳结构特征

干酪根的一个重要结构参数是它的芳碳率 (Aromaticity), 其定义为芳碳原子数与总碳原子数之比。

晏德福等曾建议用XRD谱图中的002峰面积  $A_{002}$  与 $\gamma$ 峰的面积  $A_\gamma$  分别代表芳构碳与脂构碳的含量, 由此得到计算芳碳率的公式<sup>[11]</sup>:

$$f_{\text{芳}} = A_{002}/A_{002} + A_\gamma \quad (7)$$

但是, 在不同化学结构中的碳原子, 它们的XRD强度应该是不相同的。因此:

$$f_{002} = a \times I_{002} \quad (8)$$

$$f_\gamma = b \times I_\gamma \quad (9)$$

式中  $f_{002}$  与  $f_\gamma$  分别为以002峰与 $\gamma$ 峰代表其结构状态的碳原子重量分率;  $I_{002}$  与  $I_\gamma$  分别为相应的XRD强度;  $a$  与  $b$  为常数。

设  $f_{002} + f_\gamma = 1$ , 则由式(8)与(9)可得:

$$f_{002} = \left( 1 + \frac{b I_\gamma}{a I_{002}} \right)^{-1} \quad (10)$$

显然, 如  $a = b$ , 则式(10)即为式(7)。

如我们能得到  $f_{002}$  与  $f_\gamma$  各等于1的干酪根, 则可确定  $a$  与  $b$  的数值, 但实际上很难找到  $f_\gamma$  为1的干酪根。为了求取  $a$  与  $b$ , 笔者将茂名油页岩的干酪根与经过  $510^\circ$  终温热解后得到的干酪根为标样, 以不同比例混合后, 求取它们的XRD曲线, 并以  $I_{002}$  与  $I_\gamma$  值进行标绘如图4, 可以得到一直线。将此直线外延交于  $x$  与  $y$  轴, 即可得出  $a$  与  $b$ 。图4的  $b/a = 0.9$ 。

表3列出了用上述方法对几种不同油页岩干酪根用XRD测定的  $f_{002}$  值。表中还列出

了用 $C_{13}$ 核磁共振(CP/MAS)或定碳比关联法测定的芳碳率 $f_{芳}$ 。由表可见,对于低成熟度的I、II型干酪根, $f_{002}$ 都比 $f_{芳}$ 要低得多。

$f_{002}$ 代表限于构成002晶面的芳碳原子,而 $f_{芳}$ 则泛指所有的芳碳原子。表3的差异说明:在这些低成熟度的I、II型干酪根中,大部分的芳碳原子所构成的芳环系,并不呈002晶面那样的有序堆积,而是呈离散的无规律聚集,它们被众多的长链取代基团与亚甲基桥所架隔,因而没有参与002峰的贡献,这正是低成熟度I、II型干酪根芳烃聚集态的主要结构特征。由表3还可看到:干酪根的演化不断加深, $f_{002}$ 随之增大,并逐渐趋近于 $f_{芳}$ 。

表3 干酪根 $f_{002}$ 值与 $f_{芳}$ 值在演化过程中的变化  
Table 3 Comparison of  $f_{002}$  and  $f_{芳}$  of the artificial thermal degradation kerogens

岩 样	参 数	原 样	人工热模拟演化终温 $^{\circ}C$						
			375	400	430	450	475	510	550
抚顺油页岩	$f_{002}$	0.20	0.24	0.28	0.44	0.64	0.82*	0.86	0.97
	$f_{芳}$	0.32	0.37	0.43	0.64	0.77	0.87*	0.88	0.95
茂名油页岩	$f_{002}$	0.21	0.23	0.32	0.62	0.71	0.82*	0.90	—
	$f_{芳}$	0.35	0.42	0.46	0.71	0.79	0.82*	0.89	—
黄县油页岩	$f_{002}$	0.22	0.30	0.41	0.55	0.73	0.81	0.85	—
	$f_{芳}$	0.41	0.44	0.45	0.67	0.73	0.85	0.89	—
黄县褐煤	$f_{002}$	0.54	0.58*	0.65	0.68	0.75	0.79	0.85	—
	$f_{芳}$	0.65	0.76*	0.78	0.84	0.85	0.86	0.89	—

(\*抚顺为480 $^{\circ}C$ ,茂名为470 $^{\circ}C$ ,黄县褐煤为385 $^{\circ}C$ )

## 2. 干酪根的脂碳结构

在低成熟度的I、II型干酪根的XRD谱图中, $\gamma$ 峰占了主要地位。将其与一些非晶态高分子聚合物的衍射图相比较<sup>[5]</sup>,其峰位( $2\theta=19^{\circ}$ )和峰形,与聚乙烯最为相近,说明这些干酪根中富含含有长链的亚甲基结构。这与笔者以前用超临界流体抽提方法研究的结果是一致的<sup>[8]</sup>。一些环烷烃,如:十氢萘与全氢茚的X射线衍射峰位 $2\theta$ 为 $16^{\circ}$ ,二甲基金刚烷为 $15^{\circ}$ ,均较正构烷烃 $19^{\circ}$ 低<sup>[6]</sup>。

美国绿河油页岩干酪根的 $\gamma$ 峰与我国几种油页岩的又略有不同。它的半峰宽( $1/d=0.042\text{ \AA}^{-1}$ );它的峰位也略低( $18-18.5^{\circ}$ )。这可能与这种干酪根的脂碳结构中含有较多的环烷结构有关<sup>[12]</sup>。

20—40个碳原子的直链脂肪族饱和烃与聚乙烯的晶态结构相似,在 $2\theta=21.5^{\circ}$ 与 $2\theta=24^{\circ}$ 处有它们的110与020衍射峰。干酪根中虽然大量包含有直链脂碳结构,但在它们的XRD谱图中,却未呈现这两个特征峰。这说明这些直链脂碳并不能形成规整的晶态聚集,它们的远程结构空间取向上基本上是无序的,构成了干酪根的三维的网络状结构。当这种网络结构因降解被破坏,则降解分离出来的沥青,已证明其XRD谱图中有明显的石蜡结构的110与020峰。

### 3. 干酪根的孔穴结构

抚顺油页岩的氯仿抽提沥青的XRD谱图中存在有明显的石蜡结晶的特征峰(参见图5)。但是当它未被抽出而与干酪根一起存在时,它们的XRD谱图中却并未显示有这样的特征峰。对这一实验结果的解释是:这些沥青分子分散于干酪根的孔穴结构之中,所以在被抽提出前未能形成晶态聚集。Tissot等(1978)曾提出过干酪根可能象煤那样,具有分子筛型的孔穴结构,这些孔穴截留了沥青分子<sup>[10]</sup>。XRD实验结果是对这一假设的一个证明。氯仿沥青中的沥青质含有稠芳环结构,这些孔穴有的应大到足以容纳沥青质那样的大分子。

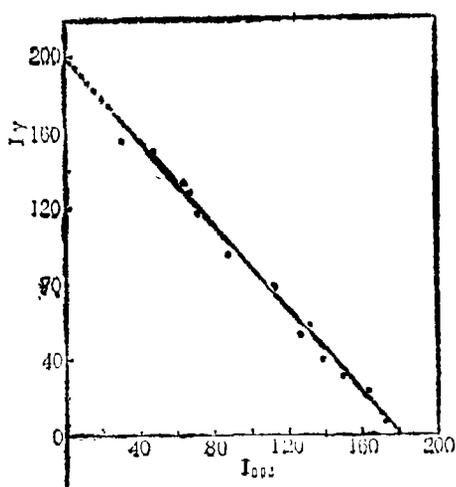


图4 002峰与 $\gamma$ 峰的衍射强度(茂名油页岩干酪根及其碳渣配合样品)

Fig.4 Diffraction intensity of the 002 and gamma bands (samples are mixed with the Maoming oil-shale kerogen and its carbonaceous residue in various proportions)

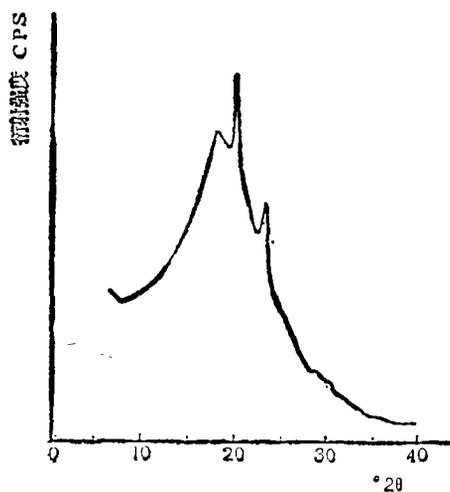


图5 氯仿沥青的XRD谱图(抚顺油页岩)

Fig.5 XRD curve of bitumen A (the Fushun oil shale)

## 六、XRD与干酪根的类型和成熟度

### 1. 干酪根的 $f_{0.02}$ 值

I型干酪根的生物源多为藻类等水生植物与浮游生物,缺乏木质素而富含类脂化合物,其组成以脂碳为主;II型干酪根的生物源多为含有大量木质素的高等植物,其组成富含芳构碳;III型干酪根为混合型,其组成介乎两者之间。因此,芳碳率的大小,可以作为区分干酪根类型的指标。从XRD谱图中求得的 $f_{0.02}$ ,一定程度上反映了芳碳含量的多少,故其值与干酪根的类型有关。笔者分析了属于I型的美国绿河油页岩与抚顺油页岩的干酪根,它们的 $f_{0.02}$ 均在0.20以下;而属于III型的腐殖煤系,它们的 $f_{0.02}$ 则在0.50以上。

$f_{002}$ 值又与干酪根的成熟度有关。如表3所示：在不同终温下进行人工热模拟得到不同演化深度的干酪根，它们的 $f_{002}$ 值随着演化加深而增大，并趋近于 $f_{芳}$ 而等于1。 $f_{002}$ 与 $f_{芳}$ 不能大于1，但演化仍可继续加深。即有机碳全部由芳碳原子组成的芳环系的不断石墨化。实验表明：当 $f_{芳}$ 大于0.8时，干酪根已丧失生油潜力，此后的演化，主要为产气，直至过成熟阶段。

由于干酪根的类型与演化程度同时影响 $f_{002}$ 值的大小，因此只有当演化程度相近时，才能根据 $f_{002}$ 区分类型；同样，只有当类型一致时，才能以 $f_{002}$ 区分演化程度。

## 2. 干酪根的 $L_c$ 值

干酪根的 $L_c$ 值就是芳核沿芳环平面垂线方向的堆砌高度。它可以用XRD谱图中002峰的半高宽来度量。根据Scherrer公式：

$$L_c = \frac{K_c \lambda}{\omega \cos \theta} \quad (11)$$

式中 $K_c$ 为形状因子常数，通常取0.9； $\omega$ 为以 $2\theta$ （度）表示的半峰宽。对于002峰，可简化为：

$$L_c = 0.45/B^{1/2} \quad (12)$$

式中 $B^{1/2}$ 为以 $\sin\theta/\lambda$ 表示的002峰的半峰宽。由此得到的芳核平均堆砌高度 $L_c$ 以 $\text{\AA}$ 表示。作为近似计算，此处略去了仪器因素校正与双峰修正。

002峰 $L_c$ 值的大小，反映了芳核石墨化结晶的规整程度。演化程度愈深，石墨化结晶越整齐，002峰半峰宽愈小，峰型愈锐， $L_c$ 值愈大，因此 $L_c$ 值是一个较好的成熟度指标。在含碳物质的石墨化过程中，芳核上富有杂原子与官能团的含碳物质不如结构单纯的烃类易于形成规整的石墨晶体。因此， $L_c$ 值的大小也与碳骨架结构的化学品质有关。

Ⅲ型干酪根中的杂原子含量比Ⅰ型的高，预测它的石墨化性能不如Ⅰ型干酪根。从笔者的实验结果来看，Ⅲ型干酪根的 $L_c$ 值要比相应成熟度的Ⅰ型干酪根的明显偏低。这正反映了不同类型干酪根化学结构的差异。

## 3. 干酪根的XRD演化图（ $f_{002}$ — $L_c$ ）

由图6的范-克里凡伦演化图（H/C—O/C）可见，抚顺油页岩干酪根的演化途径基本属于Ⅰ型；黄县褐煤为Ⅲ型；茂名与黄县油页岩则接近Ⅱ型。将它们的XRD谱图得出的参数 $f_{002}$ 与 $L_c$ 值加以标绘，可以得到如图7那样的演化途径图。由图7可见，三种不同类型的干酪根的XRD演化途径有着明显的差别。对比图6，在演化程度较高的区域内，三种类型干酪根难以用H/C与O/C图进行分辨；而在干酪根的XRD演化图（ $f_{002}$ — $L_c$ ）上，则有可能得到更好的区别。该图如能补充更多的特别是自然演化系列的干酪根XRD分析资料，则有可能使XRD分析成为判别干酪根类型与演化途径的一个重要手段。

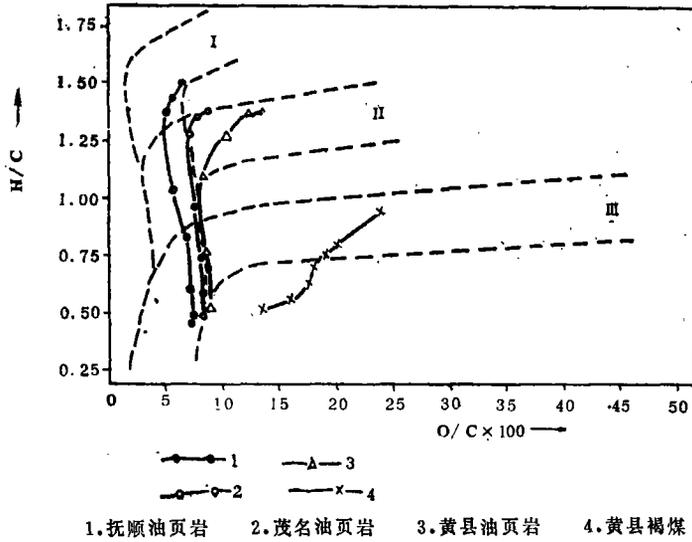
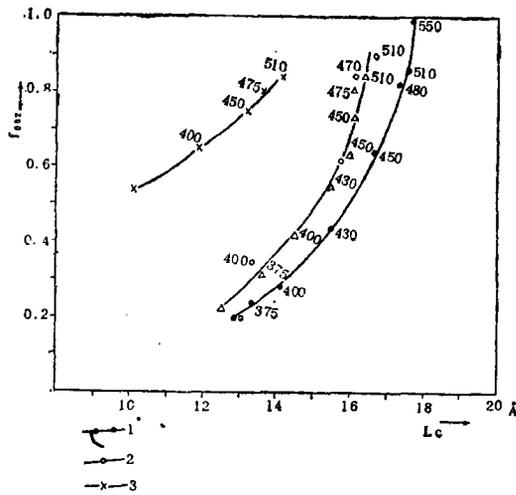


图6 干酪根演化途径(范-克里凡伦图)

Fig. 6 H/C-O/C evolution paths of artificial thermal degradation kerogens



(图中数字为人工热模拟试验的终温, °C)

1. 抚顺油页岩干酪根 2. 茂名、黄县油页岩干酪根 3. 黄县褐煤中

图7 干酪根的XRD演化途径

Fig. 7 XRD evolution paths of artificial thermal degradation kerogens

## 七、结 语

用XRD法分析干酪根，可以得到有干酪根结构，主要是碳原子化学结构与聚集态的信息。

从干酪根的XRD分析中可以得到参数 $f_{002}$ 与 $L_c$ 。I型干酪根的 $f_{002}$ 值通常小于0.2，II型的则大于0.5， $f_{002}$ 值随着演化加深而趋近于1， $L_c$ 值主要与演化深度有关，随着演化加深而逐渐增大，同时也与干酪根的类型有关。笔者提出将 $f_{002}$ 与 $L_c$ 进行标绘，可以得到不同类型干酪根的演化途径图。这样，通过对某一干酪根的XRD谱的解析，就可能确定它的类型与成熟度。

XRD分析法研究干酪根的优点是不破坏样品，重复性好，直接可靠；缺点是对样品的纯度要求较高，数据处理比较繁复，精确度较差。目前国内外尚未将XRD广泛用作分析干酪根的手段，但它在判定干酪根的类型与成熟度方面，具有一定特色，如能汇集分析大量数据，很可能为干酪根的研究开创一个新的途径。

收稿日期 1984年12月21日

## 参 考 文 献

- [1] 卢书谔, 1980, 石油实验地质, 2期, 214页。
- [2] 胡国兴等, 1982, 高分子通讯, 3期, 189页。
- [3] 翁成敏, 潘治贵, 1981, 地球科学, 1期, 214页。
- [4] Alexander, L. E. and Sommer, E. C., 1956, J. Phys. Chem., V.60, p. 1646.
- [5] Corradini, P. 1971, Ency. of polymer science and technology, V. 15, p. 79
- [6] Ebert, L.B., et al., 1983, ACS Div. Petrol. Chem. V. 28, p. 1353.
- [7] Klug, H. P. and Alexander, L. E., 1974, X-ray diffraction procedures for poly crystalline and amorphous materials, 2nd. ed., John and Willey.
- [8] Qin, K. T. et al., 1984, Energy Sources, V. 7, N. 3, p. 237.
- [9] Schwager, I. et al., 1983, Anal. Chem., V. 55, p. 42.
- [10] Tissot, B. P. and Welte, D. H., 1978, Petroleum formation and occurrence, Part 2, Chap. 4, Springer-Verlag, Paris.
- [11] Yen, T. F. et al. , 1961, Anal, Chem. , V. 33, p. 1587.
- [12] Yen, T. F. , 1976, Structural investigation on Green River oil shale kerogen, Science and technology of oil shale, Chap. 14 Ann. Arbor, N. Y.

## X-RAY DIFFRACTION STUDIES OF KEROGEN

Qin kuangzong Zhang Xiuyi Lao Yongxin

(East China Petroleum Institute)

### Abstract

Kerogen structures of oil shales (Type I, II) sampling from Fushun, Maoming, Huangxian and lignite (Type III) from Huanxian, and their artificial-thermal-degradation samples (the final thermal temperature is 375-510°C) have been investigated by using the X-ray diffraction technique (XRD). The XRD experimental curves were adjusted for polarization; normalized to electron units by fitting the adjusted curve to the independent scattering curve of carbon at the angle  $\sin \theta/\lambda=0.50$ ; expressed in "reduced intensity" by subtracting the incoherent scattering intensity of carbon and dividing by the independent coherent scattering intensity of carbon. The information extracted from the XRD structural parameters, such as intensity fractions ( $f$ ), stacking height ( $L_c$ ), peak position ( $\sin\theta/\lambda$ ) of 002 and gamma band, indicates that the immature oil shale kerogen is constructed mainly by aliphatics, taking shape of a three dimensional netted and cage structure crosslinked by ring clusters and alkyl chains randomly, with bitumen trapped in the pores. The carbon aromaticity of an immature kerogen assessed by the XRD parameter  $f_{002}$  often gives a negative deviation with that measured by n. m. r. spectroscopy, it implies that part of aromatic rings may not be presented in the stacking structure of the aromatic clusters. The deviation is eliminated gradually as the maturity of the kerogen increases due to the progress of graphitization. Two XRD parameters,  $f_{002}$  and  $L_c$ , have shown their close relations both to the kerogen type and to maturity. Owing to the higher content of aromatic carbon and heteroatoms, the type III kerogen gives higher  $f_{002}$  and lower  $L_c$  values than those of the type I and II with analogous maturity. A XRD diagram with  $f_{002}$  versus  $L_c$  of kerogens of different types and maturities can indicate the different evolution paths for different types of kerogen (Fig. 7), so it may be available to characterize kerogen as well as the H/C-O/C diagram which is commonly used.