

文章编号:0253-9985(2012)03-0375-10

泥质烃源岩的比表面与有机质关系 研究进展及意义

朱晓军,蔡进功

(同济大学 海洋与地球科学学院 海洋地质国家重点实验室,上海 200092)

摘要: 烃源岩中有机质的富集一直备受关注,研究有机质与比表面关系是认识有机质富集机理的重要方法之一。泥质烃源岩比表面的构成较为复杂,它与烃源岩的孔隙尺寸、岩石组分、矿物成分以及粘土矿物的内表面和外表面等因素密切相关;但是,比表面的各检测方法都有其局限性,如压汞法适用于检测介孔和大孔,氮气吸附法适合于微孔和外表面,EGME法适用于微孔和内表面等,因此,选择合适的检测方法研究泥质烃源岩的比表面特征至关重要。烃源岩中有机质的赋存方式不同,特别是可溶有机质,或以物理吸附方式附着于矿物的外表面,或以化学吸附方式进入矿物的内表面,这造成了有机质与比表面相关性的变化与差异。因此,在开展泥质烃源岩比表面研究时,既要关注岩石矿物及有机质赋存特征影响,也要依据研究目的选择合适的比表面检测方法。

关键词: 比表面积;检测方法;有机质富集;泥质烃源岩

中图分类号: TE135 **文献标识码:** A

Progress and significance of research on relation between specific surface area and organic matter in argillaceous source rocks

Zhu Xiaojun and Cai Jingong

(State Key Laboratory of Marine Geology, School of Ocean and Earth Science, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The enrichment of organic matter in source rocks is a topic of concern and studying the relation between organic matter and specific surface is important to recognizing the enrichment mechanism of organic matter. Specific surface area of argillaceous source rocks is complex in components and is controlled by various factors such as pore size, components, mineral constituents, inner surface and external surface of clay minerals. Each measuring method for specific surface area has its own limitations. For example, mercury porosimetry is suitable for measuring mesopores and macropores, nitrogen adsorption method is the best in measuring micropores and external surface, and EGME method is fit for measuring micropores and inner surface. Therefore, it is crucial to choose the right method to detect the specific surface area of argillaceous source rocks. The occurrence modes are different for different organic matters, especially the soluble organic matter, which is absorbed on the external surface of minerals by physical adsorption, or enters into the inner surface of minerals via chemical adsorption. All of these result in the variations and differences of the correlation between organic matter and specific surface. Consequently, in addition to the features of minerals and organic matter's occurrence, it should be paid attention to find the suitable method to determine the specific surface area in argillaceous source rocks.

Key words: specific surface area, detection method, enrichment of organic matter, argillaceous source rock

收稿日期:2011-12-07;修订日期:2012-05-15。

第一作者简介:朱晓军(1986—),男,硕士研究生,石油地质学。

基金项目:国家自然科学基金项目(41072089);国家油气重大专项(2011ZX05006-001);中国石油化工有限公司科技局基金项目(P11039)。

对烃源岩的研究表明,有机质在烃源岩中以可溶和不可溶的形式存在,大于70%的有机质主要以可溶的形式与细颗粒矿物结合保存于源岩中,而颗粒状等游离态的不可溶有机质含量较少,因而,关注细颗粒矿物的属性对揭示有机质的富集特征具有重要的意义^[1-3]。对黑色页岩的研究表明,85%的有机碳与岩石的比表面密切相关,同样,表层沉积物及土壤中的有机质也与比表面积间具有良好的相关性^[4-7]。但是,烃源岩中的无机矿物类型多样,包括碎屑矿物(石英和长石等)、粘土矿物以及硫化物等,特别是粘土矿物更有蒙脱石和伊利石等类型之分,其比表面特征又有巨大的差异^[8],如蒙脱石比表面可分为内表面和外表面等,而伊利石仅有外表面,这表明矿物类型的差异会影响到比表面的特征,进而决定了有机碳含量的多寡。泥质烃源岩的矿物可以通过物理吸附或化学吸附的方式富集有机质,进一步的研究表明有机质部分吸附于粘土矿物的外表面,部分进入到粘土矿物的层间域,因而形成了烃源岩颗粒态、表面吸附态和粘土矿物层间结合态等有机质的不同赋存形式^[9-11],这也充分反映了矿物属性的差异对有机质富集的影响性。细颗粒矿物的比表面检测具有不同的方法^[12-14],包括显微镜与电镜法、消光法、溶解度法、浸润热法、透过法、CST法、溶液吸附法和气体吸附法等。而不同方法检测到的比表面值存在差异,如氮气吸附法只能检测出外表面值,而乙二醇-乙醚法能够检测出内表面值等。

由此看来,烃源岩的比表面研究是极其复杂的,弄清比表面的检测方法以及比表面的内涵,对深入认识有机质的富集特征具有重要的意义。本文将综合国内外的研究成果,分析比表面测试方法、比表面构成的差异以及影响因素,探讨烃源岩比表面与有机质的关系,以期延伸对烃源岩有机质的赋存及保存研究的方法,也为今后进行烃源岩研究和资源量估算提供新思路。

1 比表面构成分析

比表面是比表面积的简称,Gregg等提出1 g固体样品中的微孔(孔径小于2 nm)和介孔(孔径为2~50 nm)的表面积之和被定义为比表面积^[15],也即物质晶格内部的内表面积与晶格外部

的外表面积之和。对比表面的定义亦有不同说法,有定义比表面积为单位质量(或单位体积)固态物质的表面积^[16],也有定义为单位质量的吸附剂的总表面积^[17]等,但指示的都是总比表面积的概念,更趋全面。对具有复杂孔隙的烃源岩来说,其比表面应指单位质量岩石中所有存在表面的表面积之和,包括孔隙以及矿物晶格内、外表面积等。烃源岩比表面的大小根据吸附剂吸附方式的不同(物理吸附和化学吸附),主要体现于其复杂的孔隙(缝)结构、不同的岩石组分和矿物成分等。

1.1 全岩比表面积

在吸附实验中,比表面积用来表征岩石内部表面大小的值,比表面积越大其内部具有的表面积越大。比表面积的大小不仅体现在岩石组分的构成上,同时岩石的孔隙结构以及孔隙的连通性,都是影响泥质烃源岩比表面重要因素。

1.1.1 孔隙尺寸效应

沉积岩石中,根据孔径大小将孔隙划分成为微孔(孔径小于2 nm)、介孔(孔径为2~50 nm)和大孔(孔径大于50 nm)3类^[15]。沉积岩内广泛分布着各种孔隙,这些孔径不一的孔隙并非独立存在,而是以树枝状等不同的方式相互连接,构成了沉积岩石内部微观的油气运移通道。研究结果显示,硅质碎屑岩中的孔隙,通过亚毫米到纳米尺度的孔隙喉道的连接形成了一个连续体;同时,细小的有机分子之间等形成了另一个连续体,从沥青质的10 nm到甲烷的0.38 nm^[18]。外来分子在孔隙中的行为方式与孔径大小有关,大孔内表面上的分子吸附是逐层叠加式的,介孔内则以发生毛细凝聚为主,而在微孔中主要表现为一维方向上的填孔作用^[19],孔径大小对有机质的稳定性也有一定程度的影响。介孔吸附剂对吸附质的吸附包括两个阶段,起初为吸附质分子在内表面上的覆盖,属于Langmuir吸附过程(单层吸附),之后则发生毛细凝聚作用^[20],对吸附储量贡献最大的是微孔。根据煤岩学孔隙结构的分类,对煤岩孔隙结构与吸附的关系研究表明,大孔(大于1 000 nm)发生气体强烈层流和紊流渗透,中孔(100~1 000 nm)发生气体缓慢层流渗透,过渡孔(10~100 nm)发生气体毛细管凝聚和吸附及扩散,而微孔(小于10 nm)是发生气体吸附的主要

场所,微孔的发育程度决定了煤的吸附能力^[21-22]。钟玲文等研究发现比表面积取决于微孔体积的大小,孔隙平均直径越大,总比表面积越小,孔隙平均直径越小,总比表面积越大^[23]。

由此来看,孔隙尺寸效应对沉积岩比表面的影响具有普遍意义,对泥质烃源岩的比表面也具有决定性作用,微孔所占比例越大、分布越广,其比表面积也越大,能够提供的反应场所也就越广。

1.1.2 岩石组分的影响

泥质烃源岩中含有粘土矿物、碎屑矿物及其它非晶质矿物等,其中粘土矿物是组成烃源岩的主要岩石组分^[10]。马毅杰在研究粘土矿物和有机质对土壤胶体比表面积的影响中指出,土壤胶体比表面积大小与其所含主要粘土矿物类型密切相关^[24]。页岩中的无机矿物成分主要是粘土、石英和方解石,其相对含量组成的变化影响页岩对气体的吸附能力^[25]。由此来看,提供反应场所的岩石内部比表面的大小,对其整体的吸附性能具有重要影响,对有机质的保存也起着至关重要的作用。对表层及浅层沉积物的研究指出,矿物颗粒表面并不是光滑近似于球形的表面,而是具有一定程度的粗糙性,粗糙性的矿物颗粒外表面可以大大的增加其表面积,从而与外界接触更加充分^[4,26]。煤的吸附性能受到煤的变质程度、储层温度、储层压力以及煤中水分类型及水分含量多少的影响^[27]。对低演化烃源岩的研究发现,碳酸盐矿物中也包含有一部分可溶有机质^[1],对泥质烃源岩中碳酸盐矿物的研究亦得出,除去粘土矿物结合的有机质含量与碳酸盐矿物呈现一定的相关性^[2]。对于有机质的保存属于哪一类型的吸附方式,值得我们进一步探索。而对于非晶质的无定形组分,诸如铁铝(氢)氧化物(如黄铁矿和针铁矿),针铁矿的总比表面积可达到 $98 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[28],比碎屑矿物的比表面积大得多^[29]。

这样看来,不同的岩石组分所具有的比表面特征是不一样的,其对有机质吸附的主导形式必然不同,从而形成的全岩比表面对有机质整体吸附能力也将存在差异。因此,在进行比表面研究之前,务必首先弄清楚岩石组分相对含量,进而有针对性的展开比表面研究。

总的来说,岩石的孔隙结构(尺寸效应)和岩石组分都会对比表面产生影响,从而导致烃源岩

对有机质吸附的差异性,引起有机质保存的复杂性。因此,选取恰当的处理及分析方法是提高烃源岩比表面研究的关键,特别是与有机质关系研究的关键。

1.2 矿物比表面积

矿物的比表面积是决定矿物表面反应能力和吸附容量的重要参数^[30]。陆现彩等对不同层状硅酸盐样品的表面特征分析认为,矿物结构类型的不同对比表面积和微孔体积有着决定性的作用,矿物成分也对其表面特征存在影响;不同的矿物结构,其微孔结构面的完整性不同,断键和缺陷暴露的程度也不一样,从而不同断键所提供不同的能量必将加大表面能的差异性,对有机质的吸附能力的强弱是显而易见的^[31]。对表层土壤的研究指出,含有较多量蒙脱石和伊利石粘土矿物胶体的比表面积较之富含高岭石和铁铝氧化物的要大得多,而对胶体有机质去除前后的对比亦发现,以含 2 : 1 型层状硅酸盐为主的胶体的比表面积比以 1 : 1 型层状硅酸盐为主的变化大^[24],这也说明了粘土矿物类型是影响比表面积大小的重要因素。粘土矿物与石英和方解石相比,由于前者有较多的微孔隙和较大的表面积,因此对有机质有较强的吸附能力,但是当水饱和的情况下,对气体的吸附能力要大大降低^[25],这可能归结于地层水占据了孔隙表面的吸附位,导致气体不能被吸附。

泥质烃源岩中含有除伊利石、蒙脱石和高岭石等粘土矿物以外,常含有长石、石英、方解石和云母等碎屑矿物和其他矿物,其中粘土矿物是组成烃源岩的主要矿物,但含量变化范围较大,最高可达 80%^[10,32]。对于膨胀性的粘土矿物来说,其比表面有内、外表面之分,也即代表矿物颗粒表面的外表面和矿物层间的内表面。此外,由于无机矿物成分特有的结构特征,长石、石英和方解石等碎屑矿物相比于层状粘土矿物来说,其比表面积相差悬殊。伊利石等粘土矿物的比表面积可达 $30 \text{ m}^2/\text{g}$,而碎屑矿物如石英、长石等的比表面积仅为 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 左右^[33],蒙皂石的比表面积可达 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[8]。对于非晶质无定形矿物来说,例如针铁矿的比表面积可达到 $98 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[28],相对于蒙皂石来说并不算小,在考虑矿物因素对比表面的影响时,这一类矿物的作用应该引起关注。综合

表 1 矿物的比表面积
Table 1 Specific surface area of minerals

矿物	比表面积/(m ² · g ⁻¹)			
	内表面积	外表面积	总表面积	
主要粘土矿物 ^[8]	蒙皂石	750	50.00	800.00
	蛭石	750	1.00	750.00
	绿泥石	0	15.00	15.00
	高岭石	0	15.00	15.00
	伊利石	0	30.00	30.00
主要碎屑矿物	长石 ^[29]	—	1.60	3.90
	石英 ^[29]	—	0.90	6.60
	方解石 ^[30]	—	7.45	7.45

前人研究成果,从表 1 中可看出,沉积物样品的矿物比表面积的大小主要取决于样品中粘土矿物的含量。Kennedy 等的研究中,也表明了粘土矿物对有机质埋藏与保存的重要作用^[34]。

烃源岩中不同矿物类型的比表面积存在巨大的差异性,并且不同的矿物晶形以及矿物晶形之间的相互堆叠形式的不同,其展现出的比表面也是有差异的,特别是粘土矿物还存在内表面与外表面的区别,这些都充分反映了比表面构成的复杂性。

2 测试方法

从材料科学的角度来说,烃源岩可以定义为多孔材料的范畴,对多孔材料及超细粉体的比表面的测定方法很多,如显微镜和电镜法、消光法、溶解度法、浸润热法、透过法、CST 法、压汞法、溶液吸附法和气体吸附法等^[12-14,35]。在烃源岩孔隙结构的研究中,为获取孔隙参数,多数采用物理、化学吸附法,其中压汞法与吸附法是较为常用的方法,基本原理是根据毛细管压力曲线和等温吸附曲线,采用不同的模型计算出比表面值。

2.1 压汞法

压汞法是以压力与汞的表面张力之间的对应关系为依据^[36],假设多孔材料的内部孔隙呈大小不等的圆柱状,并且每条孔隙都能延伸到样品外表面,从而与汞直接接触。汞是液态金属,具有液体的表面张力,在一定压力下,汞只能渗入相应既定大小的孔中,压入汞的量就代表内部孔的体积,逐渐增加压力,同时计算汞的压入量,可测出多孔

材料孔隙容积的分布状态。根据 Washburn 公式计算出孔径大小,进而推导出比表面积数据。

通常,压汞法受样品深度的影响,一般能测得的最大孔径为 400 μm ,实际操作中能测得的最小孔径为 3 nm(400 MPa)^[37]。但在实际应用中却并非如此,压汞法使用的 Washburn 公式对大孔的分析很准确,但是对微孔和中孔的分析就存在较大误差,原因如下^[36,38]:① Washburn 公式假设孔隙呈圆柱状,这与烃源岩的层状孔隙和微裂缝相差很大,“瓶颈孔”现象在烃源岩中较为常见的;②压汞法假设测试样品孔隙表面是光滑的,但是烃源岩孔隙表面形态凹凸不平,增大了毛细管压力,测试时就将表面粗糙的大孔体积计算入微孔体积内;③当施加压力达到孔喉毛细管压力阈值时,汞则进入孔隙内,计算注入总量。当出现外表微孔连接内部介孔或大孔时,则把进入内部孔隙的汞算入小孔范围内,这对中孔和微孔的计算就容易产生影响,尤其是微孔。

综合分析,压汞法对大孔隙的测试较为理想,而对介孔和微孔计算采用圆柱形孔模型,检测则存在局限性。

2.2 吸附法与数据处理

2.2.1 吸附法

吸附法在研究催化剂以及多孔结构中得到广泛运用,根据吸附质分子与被检测固体表面之间作用力性质的不同^[39],主要包括氮气吸附法和化学吸附法等。

1) 氮气吸附法

氮气吸附法原理是根据置于气体体系中的样品,其物质表面(颗粒外部和内部通孔的表面积)在低温下将发生物理吸附;当吸附达到平衡时,测量平衡吸附压力和吸附的气体体积,根据相关方程式(BET 或 Langmuir 方程式等)求出试样单分子层吸附量,从而计算出试样的比表面积^[16]。氮气吸附是由范德华力,包括偶极-偶极相互作用、偶极-诱导偶极相互作用和色散相互作用等物理力引起,属于物理吸附^[17]。

氮气吸附法能较好的避免压汞法对中孔和微孔测试的局限性,较好的表征中孔和微孔的结构。固体表面的吸附与固体的本性、表面状态、被吸附物质的本性、被吸附气体的分压以及温度等因素

有关^[40],氮气吸附法测定固体比表面和孔径分布是依据气体在固体表面的吸附规律^[36]。利用氮气的等温吸附特性曲线^[16,41]:在液氮温度下,氮气在固体表面的吸附量取决于氮气的相对压力(p/p_0), p 为氮气分压, p_0 为液氮温度下氮气的饱和蒸汽压;当 p/p_0 为0.05~0.35,吸附量与(p/p_0)的关系符合BET方程,低于0.05时,氮分子数离多层吸附的要求太远,不易建立吸附平衡,高于0.35时,会发生毛细凝聚现象,丧失内表面,妨碍多层物理吸附层数的增加,不适合分析比表面积;为保证数据的可靠性,通常BET法作图至少使用五个数据点,在相对压力范围内,不要使用过高或过低的相对压力值,这是氮气吸附法测定多孔材料比表面积的依据。

因氮气吸附法不受高压限制,且瓶颈孔及孔表面不均匀性对氮气影响小等,氮气吸附法所能检测到的微孔范围要大于压汞法,也即氮气吸附法对中孔和微孔的测试更准确。

2) 化学吸附法

尽管氮气吸附法是测试微孔目前应用最为广泛和成熟的方法,但其吸附的方式仍为物理吸附,吸附质分子与吸附剂之间的作用力是范德华力,特别由于气体进入矿物晶体的内部具有选择性,对大多数晶体而言,测定的表面积仍只能代表外表面积。而对于层状矿物的内表面积,由于氮气分子直径较层状矿物层间距大,不能进入层间,此方法并不适用。

对层状矿物晶层的内表面积的测定,目前较为通用的是用极性有机分子吸附法,如乙二醇法、甘油法、乙二醇-乙醚法(EGME法)和亚甲基蓝法等,该方法在土壤学中应用较为广泛^[24],在泥页岩的比表面研究亦有较好的效果^[12,34,42]。较为常用的化学吸附法是乙二醇-乙醚法,此方法对微孔隙的进一步研究提供了较为适用且切实可行的手段。

化学吸附法基本原理是根据吸附质分子成单分子层吸附于试样表面,按吸附的重量和分子大小计算出试样的比表面积^[13,43]。用乙二醇-乙醚作为吸附质时^[44-45],其换算因数为 $2.86 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2$ 。化学吸附涉及化学成键,是有选择性的单层吸附,吸附质分子与吸附剂之间有电子的交换、转移或共有^[17],因此吸附质分子不但能表征外表面,还能

进入层状矿物的晶层内表征内表面,而这些是氮气吸附法做不到的。

2.2.2 数据处理

对于测试方法的选取以及数据的处理,不同的方法得到的结果不尽相同。通过物理吸附原理检测的比表面积是根据等温吸附曲线,利用相对压力值与等温吸附量,通过不同的理论假设模型计算出比表面的值;而通过化学吸附原理检测的比表面积,则是通过吸附量与分子截面积之间的换算得出。比表面积的求取依赖于模型的选择,不同的模型可以得出不同的结果,根据吸附原理的不同,常用的有应用单分子层吸附等温方程计算出的Langmiur比表面积,以及多分子层吸附等温方程计算出的BET比表面积^[46-47]。近年来,随着计算机技术的迅猛发展,基于分子统计热力学的密度泛函理论^[48-49]在吸附的分子模拟研究中的应用也逐渐展开,它们在提供吸附微观模型的同时,也更现实的反映了孔隙中流体的热力学性质,是对整个固体的孔隙范围(微孔到大孔)进行表征的算法^[17]。

从模型选择来看,Langmiur模型单分子层吸附的假设对物理吸附和化学吸附均适用,而BET模型的吸附可以是多分子层的,且不一定铺满单层后再铺其他层^[17]。根据模型的假设条件不难看出,这两种模型在同一压力条件下的吸附量定会不同,这也直接导致了所得到的比表面积的差异。从样品的表面特性来看,对极细颗粒粘土的比表面积测试与分析中发现,用EGME法(乙二醇-乙醚法)和BET法(氮气吸附法)测得的比表面积相差甚远^[29],这是因为这两种检测方法所采取的吸附质与吸附剂之间的作用力截然不同,同时选择的模型也不一样,测试所得的值代表的是两种不同的比表面积。另有研究指出,对不同的多孔材料应选用不同的测试方法^[35,50]。这些结论说明,对泥质烃源岩孔隙结构参数和微孔比表面积的检测,在测试方法的选择上需要斟酌,同时对所测得参数的处理也应根据样品的具体情况加以分析。

3 吸附的差异与有机质富集

3.1 比表面与有机质的关系

细颗粒沉积物(岩)中富集有机质^[1,51-53],而

进一步的研究发现有机质的富集与比表面具有良好的关系。北美陆架钻孔岩心和土壤样品的研究发现,有机质含量与比表面积之间存在很好的线性相关性,单位面积矿物比表面积吸附有机质的量为 0.86 mg/m^2 ^[7,54]。Hedges 等发现在河口三角洲沉积物中,99%的有机质以可溶和微粒有机体两种方式存在于矿物颗粒表面,矿物表面积大小的改变对有机质在沉积物中的分布具有直接的影响作用^[55]。盐湖相富有机质沉积物中有机质保存的矿物学因素分析亦发现,粘土矿物的富集以及由此造成的矿物表面积增加与有机质含量的增加呈正相关性,揭示了粘土矿物表面积大小是影响沉积物有机质丰度的重要因素之一^[56]。TEM 图像中也显示了有机碳在矿物表面的不规则吸附包壳^[57-58]。这些都反映沉积物的比表面与有机质间良好的相关性。

但是,对于烃源岩来说,Kennedy 等采用两种不同的比表面检测方法^[34],如 BET 方程的氮气吸附法和有机溶剂(EGME)的化学吸附法,分别得出了烃源岩的外表面积(BET)和总表面积(包括内表面积,EGME),其中 BET 法测得的外表面积与有机质的关系很杂乱,而 EGME 法测得的总比表面积与总有机碳含量间相关性非常好。这暗示了不能被 BET 法检测到的矿物层间域能够更多的保存有机质,同时也表明不同性质的比表面(内表面和外表面等)与有机质间的关系是复杂的,在研究中一定要关注不同比表面的构成、含义以及各自的检测方法,这样才能得到合理的认识。

3.2 矿物类型与吸附

泥质烃源岩中的无机矿物包括碎屑矿物(石英和长石等)、粘土矿物以及硫化物等,类型多样,但主要以粘土矿物为主,是控制比表面积的主要矿物成分。对不同沉积环境的泥岩粘土粒级样品的分离测试表明,不论是在还原还是氧化环境中,粘土矿物层间有机质都能稳定存在^[9]。而有机质的积累首先趋向于细颗粒,达到饱和后才开始在粗颗粒中逐渐积累^[51]。对辽河盆地低演化烃源岩的分析发现,与粘土矿物结合的有机碳(包括被碳酸盐矿物封裹)可占总有机碳的50%以上,平均72.4%^[1]。从页岩的研究中,认为页岩中有机碳含量(TOC)的高低反映了页岩气吸附能力的大小^[59];TOC 值与页岩的生气潜力、单位体积页岩

的含气率呈正相关;另一方面,由于干酪根中微孔隙发育,且其表面具亲油性,对气态烃的吸附能力较强,同时气态烃在无定形和无结构基质沥青体中的溶解作用也具有一定的影响^[24,60]。这些研究成果说明,泥质烃源岩中有机质的赋存不仅受自身结构的影响,而且还与细颗粒的粘土矿物密切相关。另外,对仅次于粘土矿物比表面积的非晶质无定形矿物,在研究烃源岩吸附性时,也应引起关注。

对石英和长石等碎屑矿物以及伊利石来说,由于其矿物结构简单(长石有微裂缝),形成的比表面也比较单一,主要为外表面;而对层状结构的粘土矿物(如蒙脱石),由于矿物晶格为片层状,存在内表面,比表面构成更为复杂,比表面积也更大。进一步分析发现,粘土矿物结合有机质的形式可以分布于层间、表面和孔隙中^[10,61-62],即有机质可以存在于粘土矿物的层间、外表面以及矿物之间的孔隙中。粘土矿物层间表现的主要是内表面,其余的都是外表面,因而对比表面的表征也要求采用不同的检测方法,这也可能是造成 Kennedy 等^[34]研究中外表面积与有机质相关性差,而总比表面积与有机质相关性好的原因。

3.3 可溶与不可溶有机质的吸附差异

烃源岩中的有机质主要有两部分组成,即可溶有机质和不可溶有机质。不可溶有机质有如镜质组、壳质组和惰性组等,可溶有机质有如饱和烃、芳烃、非烃和沥青质等^[63-65]。对表层沉积物颗粒分级及有机质的分配差异性研究发现,小于 $2 \mu\text{m}$ 粒级(粘土矿物)富集的有机质主要是可溶有机质和无定形有机质,且丰度较高^[66]。樊馥等对烃源岩的研究发现,不可溶有机质(结构有机质)仅与矿物颗粒共生,有机质颗粒与矿物之间表现为混杂堆积的特点,并无紧密结合关系,而可溶有机质则与粘土矿物等吸附共生^[67]。对济阳拗陷半咸-咸水湖相烃源岩游离态可溶有机质和结合态可溶有机质产率进行测定,发现部分样品中游离态和结合态可溶有机质含量占烃源岩有机质的63%^[68]。而对烃源岩中可溶有机质与矿物结合关系的探讨中,可溶有机质除了吸附于矿物外表面或矿物间隙中外,还吸附于粘土矿物尤其是层状矿物蒙皂石层的层间,并且后者主要为碳数相对较低的饱和烃类,前者为分子量相对较大的有机

质^[69]。烃源岩中可溶有机质在热演化过程中生成的有机酸等物质,通过提供 H^+ 和络合金属元素来提高矿物的溶解度、影响矿物的稳定性,进而改善泥岩的孔隙状况^[61,70],改造烃源岩的比表面。这些都反映了可溶有机质和不可溶有机质与矿物吸附关系的复杂性。

有机质在泥质烃源岩中的富集主要是通过物理吸附和化学吸附的方式。这两种不同的吸附方式对有机质在漫长的地质演化中起到的作用是截然不同的,有机质的化学吸附以其更稳定的键合状态赋存于层间不易被干扰而更容易得以保存。Kennedy 等^[34]的研究中,显示的粘土矿物的总比表面积与有机质关系比外比表面积的更好,而粘土矿物富有巨大的内表面,这也说明了有机质进入粘土矿物层间,被得到了更好的保护。因此,讨论不同吸附形式的有机质,对有机质进行分类研究,进而结合不同检测方法得到的烃源岩比表面积,探讨有机质与比表面之间的相互关系,对更好的认识泥质烃源岩中有机质的富集具有实际意义。

4 结语

有机质保存于地质体中,根据其向烃类演化首先转化为重烃、进而为轻烃的过程性,被保存下来的几率和向烃类转化的程度,都与围岩的物理化学性质以及有机质自身的特征密切相关,显示了泥质烃源岩比表面与有机质关系的复杂性。首先,泥质烃源岩中不同孔隙尺寸、岩石组分以及矿物成分等对比表面积的贡献不同,特别是粘土矿物又有内表面和外表面之分;其次,烃源岩中有机质有可溶有机质和不可溶有机质之分,不同类型有机质的吸附方式存在着差异,特别是可溶有机质,或以物理吸附方式附着于矿物的外表面,或以化学吸附方式进入矿物的内表面;第三,在比表面积的获取上,对同一矿物比表面积采用不同的检测方法和数据处理方法获得的比表面积差异巨大。因此,在开展泥质烃源岩比表面研究时,需要关注岩石组分、矿物类型差异及内比表面和外比表面特征的差异;需要关注不同类型有机质,特别是有机质在矿物表面或层间域赋存特征的差异性;并选择合适的比表面检测方法,才能深化研究

烃源岩中有机质与比表面的关系及其富集机理,才能深刻认识非常规油气的赋存特征,这在今后的研究应引起高度重视。

参 考 文 献

- [1] 关平,徐永昌,刘文汇. 烃源岩有机质的不同赋存状态及定量估算[J]. 科学通报,1998,43(14):1556-1559.
Guan Ping, Xu Yongchang, Liu Wenhui. Diverse occurrence and quantitative evaluation of organic matter in petroleum source rocks [J]. Science Bulletin, 1998, 43 (14): 1556-1559.
- [2] 樊馥. 泥质烃源岩不同赋存态有机质的结构及生烃特征研究[D]. 上海:同济大学,2011.
Fan Fu. Study on structure and generating hydrocarbon of organic matter with different preservation mechanisms in muddy source rock [D]. Shanghai: Tongji University, 2011.
- [3] 蔡进功,卢龙飞,宋明水,等. 有机粘土复合体抽提特征及其石油地质意义[J]. 石油与天然气地质,2010,31(3):300-308.
Cai Jingong, Lu Longfei, Song Mingshui, et al. Characteristics of extraction of organo clay complexes and their significance to petroleum geology [J]. Oil & Gas Geology, 2010, 31 (3): 300-308.
- [4] Weiler R R, Mills A A. Surface properties and pore structure of marine sediments [J]. Deep-Sea Research, 1965, 12: 511-529.
- [5] Suess E. Interaction of organic compounds with calcium carbonate-II: organo-carbonate association in recent sediments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1973, 37: 2435-2447.
- [6] Tanoue E, Handa N. Differential sorption of organic matter by various sized sediment particules in recent sediment from the Bering Sea [J]. Journal of the Oceanographic Society of Japan, 1979, 35: 199-208.
- [7] Mayer L M. Relationships between mineral surfaces and organic carbon concentrations in soils and sediments [J]. Chemical Geology, 1994, 114: 347-363.
- [8] Van Olphen H. 粘土胶体化学导论[M]. 许冀泉,译. 北京:农业出版社,1982:81-87.
Van Olphen H. Clay colloid chemistry introduction [M]. Translate by Xu Jiquan. Beijing: Agriculture Press, 1982: 81-87.
- [9] 蔡进功. 泥质沉积物和泥岩中有机黏土复合体[M]. 北京:中国科学出版社,2004:53-144.
Cai Jingong. Organo-clay complexes in muddy sediments and rocks [M]. Beijing: Science Press, 2004: 53-144.
- [10] 张永刚,蔡进功,许卫平,等. 泥质烃源岩中有机质富集机制[M]. 北京:石油工业出版社,2007:26-108.
Zhang Yonggang, Cai Jingong, Xu Weiping, et al. The organic

- matter enrichment mechanism in argillaceous source rocks [M]. Beijing: Petroleum Industry Press House, 2007: 26–108.
- [11] 卢龙飞, 蔡进功, 刘文汇, 等. 泥质烃源岩中蒙皂石与有机质的水桥结合作用—来自原位漫反射红外光谱的证据[J]. 石油与天然气地质, 2011, 32(1): 47–55.
- Lu Longfei, Cai Jingong, Liu Wenhui, et al. Water bridges mechanism of organo-smectite interaction in argillaceous hydrocarbon source rocks: evidences from in situ DRIFT spectroscopic study[J]. Oil & Gas Geology, 2011, 32(1): 47–55.
- [12] 罗兴树, 杨坤鹏, 崔茂荣. 泥页岩比表面积测定方法实验研究[J]. 西南石油学院学报, 1997, 19(3): 49–53.
- Luo Xingshu, Yang Kunpeng, Cui Maorong. The determining method experiment researching of specific surface area for mud shale [J]. Journal of Southwest Petroleum Institute, 1997, 19(3): 49–53.
- [13] 马毅杰. 测定土壤比表面的乙二醇醚吸附法[J]. 土壤, 1981, 3: 105–107.
- Ma Yijie. The EGME method for determining specific surface area of soils[J]. Soils, 1981, 3: 105–107.
- [14] 李凤生. 超细粉体技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000: 339–341.
- Li Fengsheng. Super fine powder technology [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2000: 339–341.
- [15] Gregg S J, Sing K S W. Adsorption, Surface area and porosity (2nd) [M]. London: Academic Press, 1982.
- [16] 魏芸, 李忠全, 汪俊琴, 等. GB/T 19587–2004 气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004: 1–10.
- Wei Yun, Li Zhongquan, Wang Junqin, et al. GB/T 19587–2004 Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption using the BET method[S]. Beijing: Standards Press of China, 2004: 1–10.
- [17] 辛勤, 罗孟飞. 现代催化研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 1–194.
- Xin Qin, Luo Mengfei. Modern catalytic research methods [M]. Beijing: Science Press, 2009: 1–194.
- [18] Philip H, Nelson. Pore-throat sizes in sandstones, tight sandstones, and shales [J]. AAPG Bulletin, 2009, 93 (3): 329–340.
- [19] Miyawaki J, Kanda T, Suzuki T, et al. Macroscopic evidence of enhanced formation of methane nanohydrates in hydrophobic nanospaces [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102(12): 2187–2192.
- [20] Rouquerol F, Rouquerol J, Sing K. Adsorption by powder and porous solids [M]. London: Academic Press, 1999: 10–45.
- [21] 张晓东, 秦勇, 桑树勋. 煤储层吸附特征研究现状及展望[J]. 中国煤田地质, 2005, 17(1): 16–22.
- Zhang Xiaodong, Qin Yong, Sang Shuxun. Status quo and prospect of studies on CBM reservoir adsorptive characteristics [J]. Coal Geology of China, 2005, 17(1): 16–22.
- [22] 霍多特 B B. 煤与瓦斯突出 [M]. 宋世钊, 译. 北京: 中国工业出版社, 1966: 18–69.
- Ходот В В. Coal and gas outburst [M]. Translate by Song Shizhao, Beijing: China Industry Press, 1966: 18–69.
- [23] 钟玲文, 张慧, 员争荣, 等. 煤的比表面积 孔体积及其对煤吸附能力的影响 [J]. 煤田地质与勘探, 2002, 30 (3): 26–28.
- Zhong Lingwen, Zhang Hui, Yuan Zhengrong, et al. Influence of specific pore area and pore volume of coal on adsorption capacity [J]. Coal Geology & Exploration, 2002, 30 (3): 26–28.
- [24] 马毅杰. 粘土矿物和有机质对土壤胶体比表面的影响 [J]. 土壤学报, 1988, 25(4): 374–378.
- Ma Yijie. The influence of clay minerals and organic matter on specific surface area of soil colloids [J]. Acta Pedologica Sinica, 1988, 25(4): 374–378.
- [25] 张林晔, 李政, 朱日房. 页岩气的形成与开发 [J]. 天然气工业, 2009, 29(1): 124–128.
- Zhang Linye, Li Zheng, Zhu Rifang. The formation and exploitation of shale gas [J]. Natural Gas Industry, 2009, 29 (1): 124–128.
- [26] Bergamaschi B A, Tsamakis E, Keil R G, et al. The effect of grain size and surface area on organic matter, lignin and carbohydrate concentration and molecular compositions in Peru Margin sediments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 716: 1247–1260.
- [27] 田永东, 李宁. 煤对甲烷吸附能力的影响因素 [J]. 西安科技大学学报, 2007, 27(2): 247–250.
- Tian Yongdong, Li Ning. Affecting factors of the coal adsorbing methane capacity [J]. Journal of Xi'an University of Science and Technology, 2007, 27(2): 247–250.
- [28] 司华, 黄升谋. 硼吸附对针铁矿表面性质的影响 [J]. 安徽农业科学, 2007, 35(5): 1569–1570.
- Si Hua, Huang Shengmou. Effect of boron adsorption on surface electrochemical properties of goethite [J]. Journal of Anhui Agriculture Science. 2007, 35(5): 1569–1570.
- [29] 梁健伟, 房营光, 谷任国. 极细颗粒黏土的比表面积测试与分析 [J]. 科学技术与工程, 2009, 9(9): 2371–2377.
- Liang Jianwei, Fang Yingguang, Gu Renguo. Experiment and analysis of specific surface area of tiny-particle clay [J]. Science Technology and Engineering, 2009, 9(9): 2371–2377.
- [30] 路长春, 陆现彩, 刘显东, 等. 基于探针气体吸附等温线的矿物岩石表征技术Ⅳ: 比表面积的测定和应用 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2008, 27(1): 28–34.
- Lu Changchun, Lu Xiancai, Liu Xiandong, et al. The technique of surface characteristics of mineral material based on probe gas adsorption isotherm IV: measurement and application of specific surface area [J]. Bulletin of Mineralogy, petrology and Geochemistry, 2008, 27(1): 28–34.
- [31] 陆现彩, 尹琳, 赵连泽, 等. 常见层状硅酸盐矿物的表面特

- 征[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(1): 59–65.
- Lu Xiancai, Yin Lin, Zhao Lianze, et al. Surface characteristics of general phyllosilicate minerals[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2003, 31(1): 59–65.
- [32] 王祥, 刘玉华, 张敏, 等. 页岩气形成条件及成藏影响因素研究[J]. 天然气地球科学, 2010, 21(2): 350–356.
- Wang Xiang, Liu Yuhua, Zhang Min, et al. Conditions of formation and accumulation for shale gas[J]. Natural Gas Geoscience, 2010, 21(2): 350–356.
- [33] Oladipo E O, Randy J M. High surface areas caused by smectitic interstratification of kaolinite and illite in Athabasca oil sands[J]. Applied Clay Science, 2004, 25: 37–47.
- [34] Kennedy M J, Pevear D R, Hill R J. Mineral surface control of organic carbon in black shale[J]. Science, 2002, 295(25): 657–660.
- [35] 田英姿, 陈克用. 用压汞法和氮吸附法测定孔径分布及比表面积[J]. 中国造纸, 2004, 23(4): 21–23.
- Tian Yingzi, Chen Keyong. Determination of pore size distribution and surface area of several materials using mercury porosimetry and gas adsorption[J]. China Pulp & Paper, 2004, 23(4): 21–23.
- [36] 巨文军, 申丽红, 郭丹丹. 氮气吸附法和压汞法测定 Al₂O₃ 载体孔结构[J]. 广东化工, 2009, 36(8): 213–214.
- Ju Wenjun, Shen Lihong, Guo Dandan. Nitrogen adsorption method and mercury injection method determination the pore structure of alumina carrier[J]. Guangdong chemical Industry, 2009, 36(8): 213–214.
- [37] 周素红, 邹涛, 朱庆山, 等. GB/T 21650. 1–2008 压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度_第1部分: 压汞法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008: 1–14.
- Zhou Suhong, Zou Tao, Zhu Qingshan, et al. GB/T 21650. 1–2008. Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption-Part1: Mercury porosimetry[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008: 1–14.
- [38] 谢晓永, 唐洪明, 王春华, 等. 氮气吸附法和压汞法在测试泥页岩孔径分布中的对比[J]. 天然气工业, 2006, 26(12): 100–102.
- Xie Xiaoyong, Tang Hongming, Wang Chunhua, et al. Contrast of nitrogen adsorption method and mercury porosimetry method in analysis of shale's pore size distribution[J]. Natural Gas Industry, 2006, 26(12): 100–102.
- [39] 赵振国. 吸附作用应用原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 458–486.
- Zhao Zhenguo. Application principle of adsorption effect[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 458–486.
- [40] 杨通在, 罗顺忠, 许云书. 氮吸附法表征多孔材料的孔结构[J]. 炭素, 2006, 1: 17–22.
- Yang Tongzai, Luo Shunzhong, Xu Yunshu. Characterization of pore structure based on N₂ adsorption applied to porous materials[J]. Carbon, 2006, 1: 17–22.
- [41] 陈金妹, 张健. ASAP2020 比表面积及孔隙分析仪的应用[J]. 分析仪器, 2009, (3): 61–64.
- Chen Jinmei, Zhang Jian. Application of ASAP2020 specific surface area and porosity analyzer[J]. Analytical Instrument, 2009, (3): 61–64.
- [42] 邱正松, 丁锐, 于连香. 泥页岩比表面积测定方法研究[J]. 钻井液与完井液, 1999, 16(1): 9–11.
- Qiu Zhengsong, Ding Rui, Yu Lianxiang. The determining method researching of specific surface area for mud shale[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 1999, 16(1): 9–11.
- [43] 梁大川. 粘土和泥页岩比表面积测定和计算方法综述[J]. 钻井液与完井液, 1995, 12(5): 11–15.
- Liang Dachuan. Review on the determination and calculation methods of specific surface area of clay and shale[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 1995, 12(5): 11–15.
- [44] Carter D L, Heilman M D, Gonzalez C L. Ethylene glycol monoethyl ether for determining surface area of silicate minerals[J]. Soil Science, 1965, 100(6): 356–360.
- [45] Yeliz Y, Abidin K. Comparison of methods for determining specific surface area of soils[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2006, 132(7): 931–936.
- [46] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. Journal of the American Chemical Society, 1918, 40(9): 1361–1403.
- [47] Brunauer S, Emmett P H, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers[J]. Journal of the American Chemical Society, 1938, 60(2): 309–319.
- [48] Seaton N A, Walton J P R B, Quirke N. A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements[J]. Carbon, 1989, 6(27): 853–861.
- [49] Lastoskie C, Gubbins K E, Quirke N. Pore size distribution analysis of microporous carbons: a density functional theory approach[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1993, 97(18): 4786–4796.
- [50] 刘培生. 多孔材料孔径及孔径分布的测定方法[J]. 钛工业进展, 2006, 23(2): 29–34.
- Liu Peisheng. Determining methods for aperture and aperture distribution of porous materials[J]. Titanium Industry Progress, 2006, 23(2): 29–34.
- [51] Carter M R, Angers D A, Gregorich E G, et al. Characterizing organic matter retention for surface soils in eastern Canada using density and particle size fractions[J]. Canadian Journal of Soil Science, 2003, 83(1): 11–23.
- [52] 熊毅. 土壤胶体(第一册)土壤胶体的物质基础[M]. 北京: 科学出版社, 1983: 276–409.
- Xiong Yi. Soil Colloid (volume1) Material Basis of Soil Colloid. Beijing: Science Press, 1983.
- [53] 王行信, 周书欣. 有机粘土化学在油气生成研究中的意义[J]. 地质地球化学, 1991, 5: 3–8.
- Wang Xingxin, Zhou Shuxin. Significance of organic-clay com-

- plexes chemistry in oil-gas creation [J]. *Geology Geochemistry*, 1991, 19(5): 3–8.
- [54] Mayer L M. Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58: 1271–1284.
- [55] Hedges J I, Keil R G. Organic geochemical perspective on estuarine processes: sorption reactions and consequences [J]. *Marine Chemistry*, 1999, 65: 55–65.
- [56] 李善营, 于炳松, Hailiang Dong, 等. 青海湖底沉积物的矿物物相及有机质保存研究 [J]. *岩石矿物学杂志*, 2006, 25(6): 493–498.
- Li Shanying, Yu Bingsong, Hailiang Dong, et al. The mineralogical phase and preservation of organic matter in sediments of Qinghai Lake [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2006, 25(6): 493–498.
- [57] Ransom B, Bennett R H, Baerwald R, et al. TEM study of in situ organic matter on continental margins: occurrence and the “monolayer” hypothesis [J]. *Marine Geology*, 1997, 138: 1–9.
- [58] Ransom B, Dongseon K, Kastner M, et al. Organic matter preservation on continental slopes: importance of mineralogy and surface area [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62: 1329–1345.
- [59] 张雪芬, 陆现彩, 张林晔, 等. 页岩气的赋存形式研究及其石油地质意义 [J]. *地球科学进展*, 2010, 25(6): 597–604.
- Zhang Xuefen, Lu Xiancai, Zhang Linye, et al. Occurrences of shale gas and their petroleum geological significance [J]. *Advances in Earth Science*, 2010, 25(6): 597–604.
- [60] Curtis J B. Fractured shale-gas system [J]. *AAPG Bulletin*, 2002, 86(11): 1921–1938.
- [61] 苗建宇, 祝总棋, 刘文荣, 等. 泥岩有机质的赋存状态与油气初次运移的关系 [J]. *沉积学报*, 2004, 22(1): 169–174.
- Miao Jianyu, Zhu Zongqi, Liu Wenrong, et al. Relationship between occurrence of organic matter and the primary migration of hydrocarbon in argillaceous rock [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2004, 22(1): 169–174.
- [62] 张林晔, 孔祥星, 张春荣, 等. 济阳坳陷下第三系优质烃源岩的发育及其意义 [J]. *地球化学*, 2003, 32(1): 35–42.
- Zhang Linye, Kong Xiangxing, Zhang Chunrong, et al. High-quality oil-prone source rocks in Jiyang Depression [J]. *Geochimica*, 2003, 32(1): 35–42.
- [63] Durand B. Kerogen-insoluble organic matter from sedimentary rocks [M]. Paris: Technip, 1980: 1–70.
- [64] Tissot B P, Welte D H. 石油的形成与分布 [M]. 徐永元, 徐谦, 郝石生, 等, 译. 北京: 石油工业出版社, 1989: 339–390.
- Tissot B P, Welte D H. *Petroleum formation and occurrence* [M]. Translate by Xu Yongyuan, Xu Lian, Hao Shisheng, et al. Beijing: Petroleum Industry Press, 1989: 339–390.
- [65] 蔡进功, 卢龙飞, 丁飞, 等. 烃源岩中黏土与可溶有机质相互作用研究展望 [J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2009, 37(12): 1679–1684.
- Cai Jingong, Lu Longfei, Ding Fei, et al. Significance of interaction between soluble organic matter and clay minerals in muddy source rocks [J]. *Journal of Tongji University (Natural Science)*, 2009, 37(12): 1679–1684.
- [66] 冯小萍. 表层沉积物颗粒分级及有机质的分配差异性研究 [D]. 上海: 同济大学, 2011.
- Feng Xiaoping. The fractionation classification of surface sediments and the research on difference in organic matter enrichment in different fractions [D]. Shanghai: Tongji University, 2011.
- [67] 樊馥, 蔡进功, 徐金鲤, 等. 泥质烃源岩不同有机显微组分的原始赋存态 [J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2011, 39(3): 434–439.
- Fan Fu, Cai Jingong, Xu Jinli, et al. Original preservation of different organic micro-components in muddy source rock [J]. *Journal of Tongji University (Natural Science)*, 2011, 39(3): 434–439.
- [68] 宋一涛, 廖永胜, 张守春. 半咸-咸水湖相烃源岩中两种赋存状态可溶有机质的测定及其意义 [J]. *科学通报*, 2005, 50(14): 1531–1534.
- Song Yitao, Liao Yongsheng, Zhang Shouchun. Quantification and implications of two types of soluble organic matter from brackish to saline lake source rocks [J]. *Science Bulletin*, 2005, 50(14): 1531–1534.
- [69] 陆现彩, 胡文宣, 符琦, 等. 烃源岩中可溶有机质与粘土矿物结合关系—以东营凹陷沙四段低熟烃源岩为例 [J]. *地质科学*, 1999, 34(1): 69–77.
- Lu Xiancai, Hu Wenxuan, Fu Qi, et al. Study of combination pattern of soluble organic matters and clay minerals in the immature source rocks in Dongying Depression, China [J]. *China Scientia Geologica Sinica*, 1999, 34(1): 69–77.
- [70] 刘建清, 赖兴运, 于炳松, 等. 成岩作用的研究现状及展望 [J]. *石油实验地质*, 2006, 28(1): 65–72.
- Liu Jianqing, Lai Xingyun, Yu Bingsong, et al. The current situation and developing tendency of the study on diagenesis [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2006, 28(1): 65–72.

(编辑 张亚雄)