

文章编号:0253-9985(2013)01-0016-11

泥岩与沉积物中粘土矿物吸附有机质的三种赋存状态及其热稳定性

卢龙飞^{1,2}, 蔡进功³, 刘文汇^{1,2}, 滕格尔^{1,2}, 王杰^{1,2}

(1. 中国石化 油气成藏重点实验室, 江苏 无锡 214151; 2. 中国石化 石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214151; 3. 同济大学 海洋地质国家重点实验室, 上海 200092)

摘要:为研究有机质在粘土矿物中的赋存状态和二者的结合方式以及有机质的热稳定性,提取济阳坳陷东营凹陷古近系沙河街组泥质烃源岩和东海陆架表层泥质沉积物中的粘土组分(粒径 $<2\ \mu\text{m}$),依次进行索氏抽提、碱性水解和酸性水解处理,得到原始和相继处理过程所得碱解和酸解粘土样品及相应的有机组分,继而进行原始和碱解、酸解粘土样品的微观形貌(SEM)、比表面积(BET)、X-射线衍射(XRD)和热重/微分热重(TG/DTG)分析对比。结果显示,索氏抽提有机质主要赋存于粘土矿物外表面和堆积于孔隙中,碱解有机质主要赋存于粘土矿物边缘破键处,而酸解有机质主要赋存于膨胀型粘土蒙皂石层间。前者为物理吸附或束缚的游离有机质,后两者为化学吸附的结合有机质。有机质与粘土矿物的不同结合关系造成它们热稳定性的差异,显示出二者间复杂的作用关系及其对生烃的多阶段性影响。研究不同赋存态有机质的相对和绝对数量对深入研究油气成因和烃类初次运移具有十分重要的意义。

关键词:赋存状态;热稳定性;粘土矿物;有机质;烃源岩

中图分类号:TE122.1

文献标识码:A

Occurrence and thermostability of absorbed organic matter on clay minerals in mudstones and muddy sediments

Lu Longfei^{1,2}, Cai Jingong³, Liu Wenhui^{1,2}, Tenger^{1,2} and Wang Jie^{1,2}

(1. Key Laboratory of Hydrocarbon Accumulation, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214151, China;

2. Wuxi Institute of Petroleum Geology, Exploration and Production Research Institute, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214151, China;

3. State Key Laboratory of Ocean and Earth Science, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: To study the occurrence of absorbed organic matter in clay minerals, the bounding of organic matter and clay minerals, and thermostability of the organic matter, we took samples from the argillaceous hydrocarbon source rocks of the Neocene Shahejie Formation in Jiyang Depression and from mud on surface of the East China Sea continental shelf. Clay components ($<2\ \mu\text{m}$) were obtained from these samples for sequential treatments including soxhlet extract, base hydrolysis and acid hydrolysis. The original clay samples and their absorbed organic matters as well as that obtained during base hydrolysis and acid hydrolysis were compared in respects of microscopic shape (SEM), specific surface area (BET), X-ray diffraction (XRD) and thermal gravity/differential thermal gravity (TG/DTG). Results show that extracted organic matter mainly occurs on the outer surface and in micro-pores of clay minerals, base hydrolysed organic matter can be found near broken bound on margin of clay minerals, and acid hydrolyse organic matter mainly occurs in inter-layers of expandable smectite in clay minerals. The former is free organic matters with physical adsorption or bound and the latter two are the combined organic matter with chemisorption. The various associative relations between the organic matter and clay minerals caused difference in their thermostability and further affected the hydrocarbon generation in the area. A study on the absolute and relative contents of organic matters with various occurrences is therefore considered significant for understanding the hydrocarbon origin and its primary migration.

Key words: occurrence, thermostability, clay mineral, organic matter, source rock

收稿日期:2011-10-19;修订日期:2012-12-27。

第一作者简介:卢龙飞(1977—),男,博士,油气地球化学和有机-无机相互作用研究。

基金项目:国家重点基础研究发展计划(“973”计划)项目(2012CB214801);国家自然科学基金项目(41102074,40872089);同济大学海洋地质国家重点实验室自主项目(MG 200902)。

粘土矿物和有机质是泥质烃源岩的两大重要组成部分。泥质烃源岩中有机碳含量与粘土矿物的关系极为密切^[1-2]。研究发现,无论是黑色页岩和油页岩,还是现代沉积物和土壤,均呈现出粘土矿物含量高则有机质丰富的特征^[3-6],反映出在自然环境下粘土矿物对有机质的富集作用及二者的共生关系。不同地质历史时期的油气储量与粘土矿物中的蒙脱石含量也密切相关^[7]。世界许多含油气盆地生油门限深度均与粘土矿物的成岩演化,特别是与膨胀型的蒙脱石向非膨胀型的伊利石的转化深度接近^[8-9],表明粘土矿物与有机质的相互作用和有机质的生烃演化二者之间存在着极为紧密的内在联系。最近非常规油气领域的研究结果显示,页岩气的富集也与粘土矿物的吸附作用相关^[10-11],粘土矿物的不同孔隙为页岩气的气体分子提供了多种赋存空间。然而,人们对有机质在粘土矿物中的赋存状态以及二者间的相互结合关系仍了解甚少,这严重影响和制约了对泥质烃源岩生烃机理和页岩气富集机理的深入研究。

沉积有机质的赋存状态研究常采用电子显微手段。Ransom, Furukawa 和 Pichevin 等先后运用 SEM(扫描电镜)和 TEM(透射电镜)对泥质沉积物中的有机质进行了微观显微研究^[12-14],但由于粘土结构含水,易受电子损伤形成非晶化结构,从而影响图像质量^[15],故难以获得理想的粘土结合有机质的赋存特征。比表面积分析是纳米学科中用以表征纳米颗粒比表面积大小和孔隙结构分布特征的有效手段。它以 N₂(氮气)为探针分子,可探测直径在 0.35 nm 以内的纳米级微孔隙,能够刻画研究样品超微尺度(纳米级)三维空间的分形特征^[16]。本文综合运用 N₂ 比表面积分析技术、SEM、X-射线衍射和热重/微分热重分析手段,对泥质烃源岩和现代沉积物中粘土粒级组分以及它们经氯仿抽提、碱性水解和酸性水解相继处理后

的样品进行分析,研究依次处理前、后外部表面孔隙和内部结构的变化特征,从而探讨有机质在粘土矿物中的赋存状态以及它们的热稳定性。

1 样品及实验方法

1.1 样品

泥质烃源岩选自山东济阳坳陷东营凹陷古近系半咸-咸水湖相的沙河街组三段富有机质泥岩。表层沉积物样品采自东海泥质沉积区,包括长江口沿岸泥质区和闽浙沿岸泥质区。样品用蚌式挖泥斗取得,采集沉积物 0~5 cm 表层样品,用锡箔纸包好,放入铝盒中,然后冷冻(-20℃)保存。表 1 为样品全岩有机碳含量和粘土粒级的有机碳含量及矿物组成。

1.2 粘土提取

由于粘土矿物主要集中于粒径 2 μm 以下的粒级中^[17],故利用沉降法提取沉积物中总粘土粒级组分(粒径 < 2 μm)。具体步骤为:①鉴于研钵体积有限,将泥岩(粉碎)和沉积物样品分为多份,分多次将适量沉积物放入铜质研钵内,加适量去离子水进行反复、充分湿磨,以保证泥质沉积物充分分散;②用去离子水反复清洗及超声波分散,直至充分悬浮,制成稳定的悬浮液,合并多次悬浮液,整个过程不进行任何化学分散处理;③粒径小于 2 μm 粒级组分的提取时间严格按照斯托克斯方程计算结果执行,提取出悬浊液,离心分离,去液后将所得粘土组分室温下(25℃)晾干,待试。

1.3 相继分散处理

将粘土样品(35g)充分研磨后在索氏抽提器

表 1 全岩和粘土有机碳含量及粘土矿物组成特征

Table 1 TOC of whole rocks and clay as well as components of clay minerals

样品号	位置	全岩有机碳含量/%	粘土含量/%	粘土有机碳含量/%	粘土矿物组成/%			
					蒙皂石	伊利石	高岭石	绿泥石
3	A 井	2.91	59.0	4.42	75	19	3	3
6	B 井	2.06	52.0	2.62	58	28	5	8
26	C 井	12.49	67.0	9.76	83	9	6	2
72	东海	0.58	55.3	0.77	40	44	9	7
73	东海	0.69	59.5	0.85	45	36	10	9
NH69	东海	0.49	41.3	0.59	36	37	13	14

中用二氯甲烷/甲醇(体积比3/1)抽提72h,水浴温度为76~82℃,每25~30min回流一次(有机质处理及结果另文详述)。抽提后粘土经晾干后,在含6%KOH的CH₃OH(含15%水)溶液中80℃下微沸碱性水解12h,用氮气保护,冷却后过滤。碱解粘土经晾干后,加浓度为6mol/L的HCl溶液在氮气保护、70℃下水解12h,过滤,晾干。在每一步处理前,均取少量粘土样品以进行矿物学分析。由于粘土提取量的限制,为保证后续处理的进行,本文在抽提处理后仅取少量样品用以比表面测定,原始粘土和碱解、酸解粘土则均进行了下文全部项目的分析测试。

1.4 分析方法

有机碳含量(TOC)测定由CS-444完成。测试前用浓度5%的盐酸除去碳酸盐,直至无泡为止。测试条件为氧气0.17MPa,燃烧时为0.055MPa。分析精度:<0.5%。

SEM分析由FEI Quanta 200型扫描电镜完成。将粘土样品烘干后研磨至粉末,取适量置于表面附有双面胶的铝胚上,喷金处理后让粘土表面镀有薄层的金以使分析中导电降低电荷量。采用二次电子成像技术采集图像。

BET(比表面积)测定在Micromeritics Tristar 3000上进行,吸附质为N₂。粘土样品预先在Micromeritics Flowprep 060脱气仪中进行脱气预处理,脱气在110℃的N₂环境中进行,选用100个点的程序吸附/脱附,脱气时间为20h,冷却时间为2h。比表面积由Brunauer-Emmett-Teller(BET)方程计算得出,总孔体积为相对压力 $p/p_0 = 0.995$ (其中 p 为氮气分压, p_0 为液氮温度下氮气的饱和蒸汽压)的氮气吸附量转换为液氮的体积。孔隙分布特征采用Barrett-Joyner-Halenda(BJH)法计算。仪器精度:重复性误差<1.5%。

XRD(X-射线衍射)分析采用定向薄片法对粘土原样、皂化后残渣和酸解皂化后残渣分别进行测试。每个样品取约30~50mg放入离心管中,加入适量去离子水,在超声波分散仪中充分分散制成悬浮液,采用滴片法制成定向薄片,自然晾干。XRD分析使用Panalytical Xpert-MPD衍射仪,CuK α 辐射(铜靶),管压30kV,管流40mA,扫描速度为2°/min(2 θ)。每一样品均制作3张薄片。其中,自然片直接进行X-衍射分析,然后在乙二醇蒸汽浴中

静置12h,进行再次衍射分析;另外两片分别用烘箱在250℃加热1h和在550℃加热3h后稍加冷却即进行测试。测角仪精度:0.002°(2 θ)。

热重/微分热重(TG/DTG)分析在配有高分辨率微分热重分析器(Series Q500)的热重分析仪上进行。使用氮气为保护气,氮气流速为80cm³/min。取约50mg样品在白金坩埚中以2.0℃/min的升温速率从室温升至500℃。热量分析仪配有似等温曲线和似等压曲线的升温程序,可精确控制炉温从而为主要热分解阶段提供统一的分解速率。仪器量热精度:<1%。微分热重的分解处理利用Peakfit软件(Jandel Scientific, Postfach 4107, D-40688 Erkrath,德国)完成,采用高斯-洛伦兹矢量积函数进行计算,在相关系数平方 $R^2 > 0.995$ 条件下完成。

2 结果

2.1 扫描电镜分析(SEM)

图1是73号粘土样品和经依次分散后粘土组分的SEM图像。将原始粘土样品和经过相继分散处理的粘土组分进行对比,发现经处理后粘土矿物开始变得分散,由边缘圆滑、表面平坦的较大粘土矿物片变为边缘尖锐、表面具刺状和丝状的不规则较小粘土颗粒聚集体,并且随着分散的进行细颗粒聚集体的比重逐渐增加。可以看出,依次分散处理明显改变了有机质-粘土聚集体的表面形貌和大小,表明本分散处理对有机质-粘土复合体起到有效的分散作用。

2.2 比表面积测定(BET)

图2是粘土组分和经碱解和酸解相继分散后残渣的N₂吸附等温曲线。曲线显示为Ⅱ型吸附等温线,并具有H3型滞后回线,与纯粘土矿物和其他板状颗粒聚集体矿物的N₂吸附等温曲线特征类似。碱解和酸解处理后,吸附等温曲线和脱附曲线均有明显变化,二者形成的滞后圈的起始和结束压力以及圈面积大小也发生了变化;此外,饱和压力下的最大吸附量也有所不同,特别是曲线急剧上升的起始压力发生明显变化。这表明,经相继分散处理后沉积物粘土组分的表面特征和孔隙结构发生了变化。

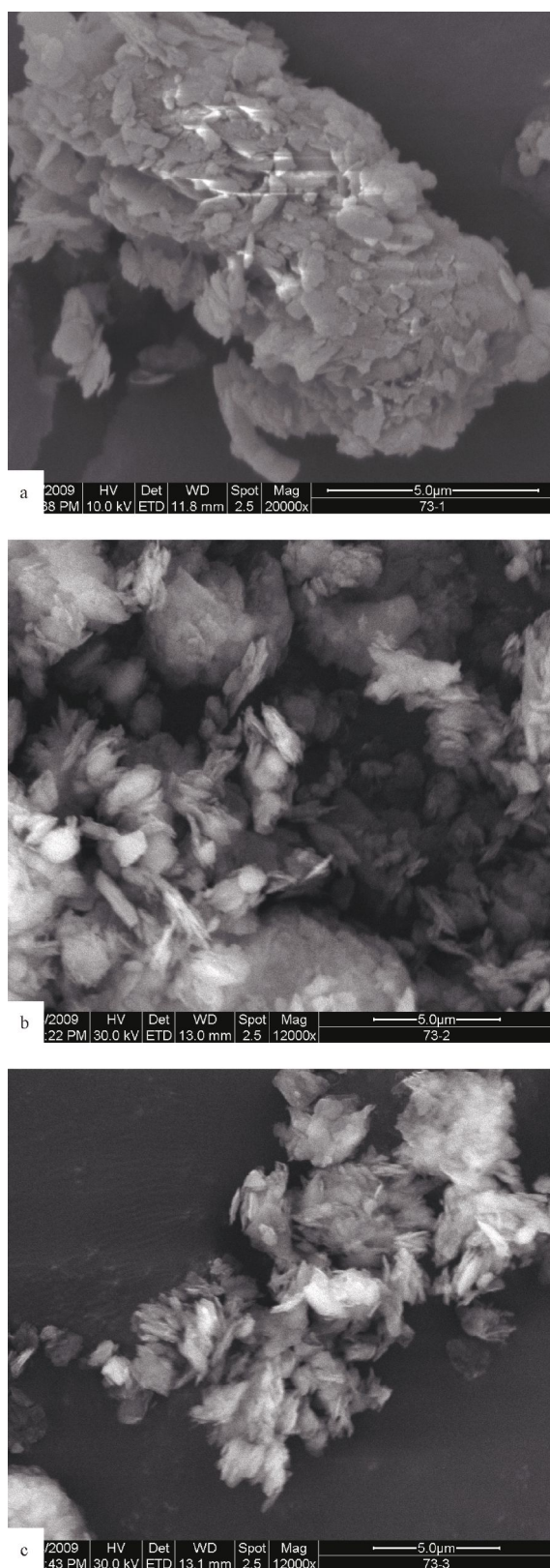


图1 73号粘土组分和碱解与酸解后残渣的SEM图像对比

Fig. 1 Comparison of SEM images of the original, base hydrolyzed and acid hydrolyzed clay from Sample 73

a. 原始粘土; b. 碱解粘土残渣; c. 酸解粘土残渣

表2列出了 N_2 吸附测定出的相继抽提前、后粘土组分的比表面积。为了对比,本文还测定了粘土矿物协会纯蒙脱石(美国俄怀明州)及其吸附硬脂酸后的比表面积。吸附前蒙脱石比表面积为 $78.8 \text{ m}^2/\text{g}$,吸附后比表面积降为 $24.7 \text{ m}^2/\text{g}$,这是因为硬脂酸占据了粘土表面孔隙,从而阻碍 N_2 的吸附,使比表面积降低。泥岩和沉积物中粘土的初始比表面积在 $30 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 范围内变化,一般纯粘土矿物的比表面积在 $60 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[16,18-19],前者明显低于后者。经氯仿“A”抽提后比表面积明显增大,结合蒙脱石吸附硬脂酸前、后比表面的变化特征,说明抽提将占据粘土矿物表面孔隙的有机质部分地分离出来,孔隙增多,从而使比表面积增大。碱解处理后,比表面积继续增加,增至 $80 \sim 110 \text{ m}^2/\text{g}$,说明有机质继续得到了有效分离。酸解处理后,比表面积没有继续增加,而是大幅降低,这与一般粘土矿物酸化后比表面积增大的特点相反,这可能与膨胀型粘土层间收缩引起的孔隙降低有关。

2.3 X-射线衍射分析(XRD)

对比原始粘土样品和碱解、酸解粘土残渣自然片、乙二醇片和加热片的XRD曲线特征(图3),发现存在以下主要变化规律:

1) 对于自然片,原始粘土中波长 1.43 nm ($2\theta = 6.18^\circ$)左右的蒙皂石 d_{001} 衍射峰经碱解和酸解后逐步向 1.01 nm ($2\theta = 8.75^\circ$)处移动,并造成位于 $1.10 \sim 1.25 \text{ nm}$ ($2\theta = 7.07^\circ \sim 8.03^\circ$)处的平台略有增高,显示蒙皂石层间逐渐坍塌。处理前、后粘土自然片的蒙皂石 d_{001} 衍射峰见表3。

表2 粘土矿物组分相继处理前、后的比表面积变化

Table 2 Comparison of specific surface areas of clay mineral components before and after sequential treatments

样品号	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)			
	原始粘土	氯仿抽提粘土	碱解粘土	酸解粘土
3	10.7	47.5	100.3	20.4
6	15.7	43.4	102.3	18.9
26	7.1	40.7	87.8	13.5
72	41.1	63.4	80.2	48.6
73	36.5	59.2	87.4	39.1
NH69	47.6	76.5	100.3	52.2
蒙脱石	78.8			
蒙脱石吸附硬脂酸	24.7			

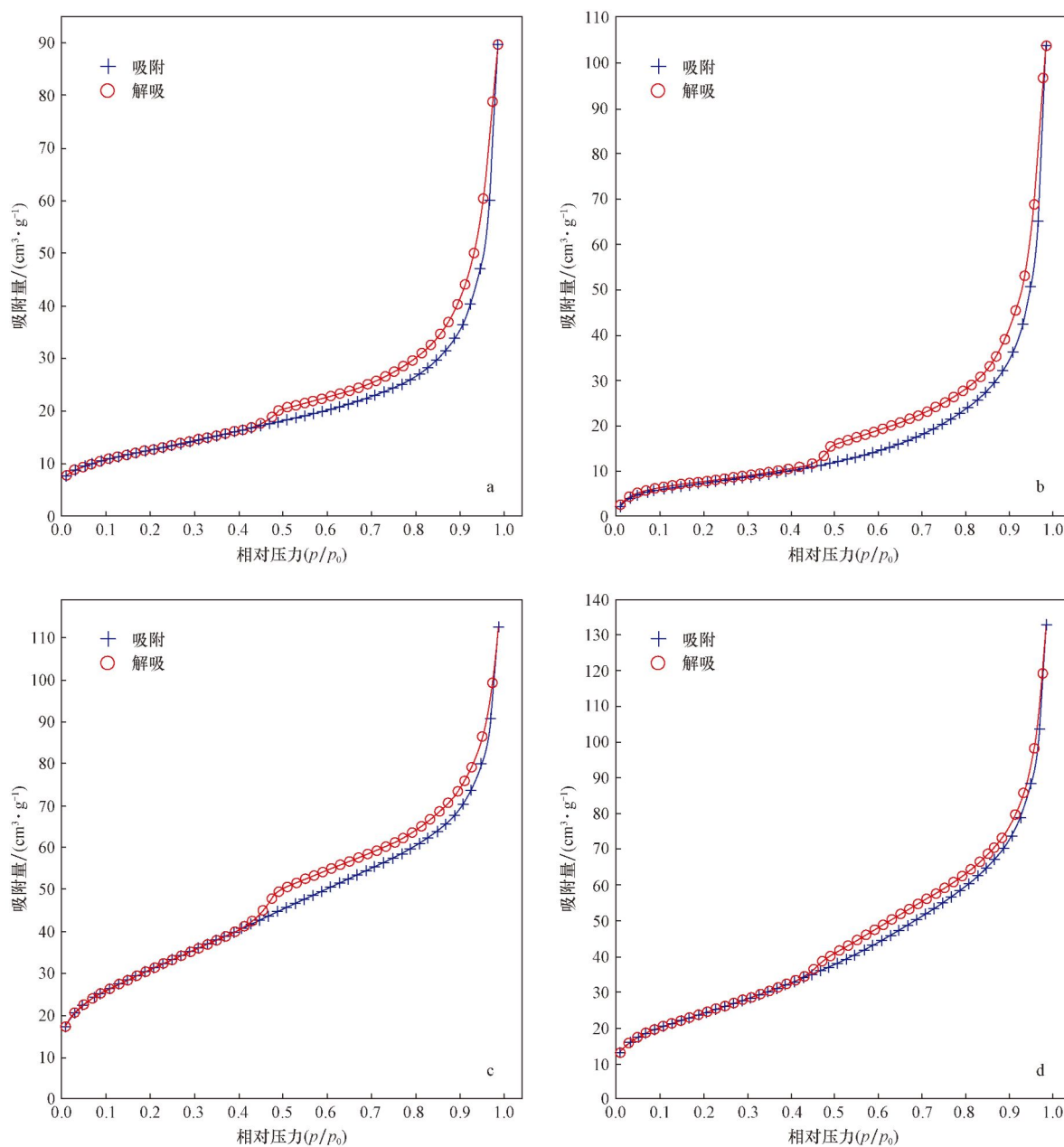


图2 72号粘土组分和溶剂抽提、碱解与酸解后残渣的等温 N_2 吸附曲线

Fig. 2 N_2 isothermal adsorption curves of the original, extracted, base hydrolyzed and acid hydrolyzed clay from Sample 72

a. 原始粘土; b. 抽提粘土残渣; c. 碱解粘土残渣; d. 酸解粘土残渣

2) 对于乙二醇片,原始粘土中波长 1.75 nm ($2\theta = 5.05^\circ$) 处的蒙皂石 d_{001} 衍射峰经碱解和酸解后强度大大减弱,与绿泥石衍射峰形成一个弱的宽峰。

3) 对于 250 °C 片,原始粘土中波长 1.20 nm ($2\theta = 7.36^\circ$) 处的蒙皂石 d_{001} 衍射峰经碱解和酸解后移至 1.10 nm ($2\theta = 8.03^\circ$) 附近,导致 1.10 ~ 1.25 nm ($2\theta = 7.07^\circ \sim 8.03^\circ$) 处平台增高、增宽。

4) 对于 550 °C 片,无论是原始粘土还是处理

后残渣,伊/蒙间层矿物衍射峰平台接近消失,波长 1.01 nm ($2\theta = 8.75^\circ$) 处的伊利石衍射峰对称性大大增强。

2.4 热重/微分热重分析(TG/DTG)

图4为原始粘土和碱解与酸解粘土残渣的TG/DTG曲线,从中可以观察到3个主要的质量损失温度范围:45 ~ 110 °C, 150 ~ 550 °C 和 600 °C 以

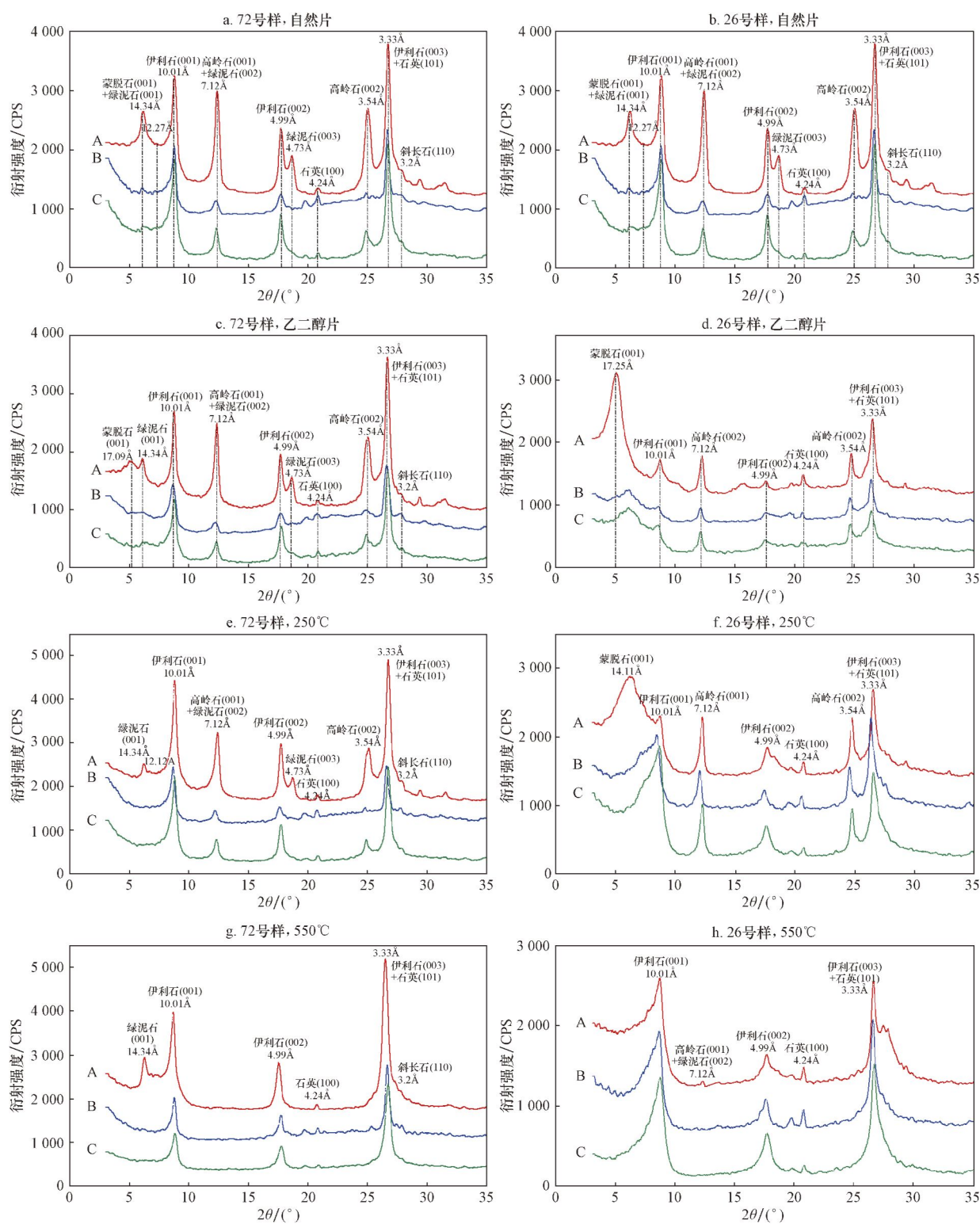


图3 粘土组分和碱解与酸解后残渣的XRD曲线叠加图

Fig. 3 Superimposed XRD patterns of the original, base hydrolyzed and acid hydrolyzed clay

A. 原始粘土; B. 碱解粘土残渣; C. 酸解粘土残渣

表3 粘土矿物组分相继处理前、后蒙皂石 d_{001} 衍射峰的变化(自然片 XRD)

Table 3 Changes in d_{001} diffraction peak values of smectite before and after sequential treatments of clay mineral

样品号	蒙皂石 d_{001} 衍射峰波长/nm		
	原始粘土	碱解粘土	酸解粘土
3	1.44	1.29	1.16
6	1.48	1.11	1.05
26	1.53	1.32	1.27
72	1.43	1.18	1.05
73	1.41	1.23	1.11
NH69	1.47	1.29	1.08

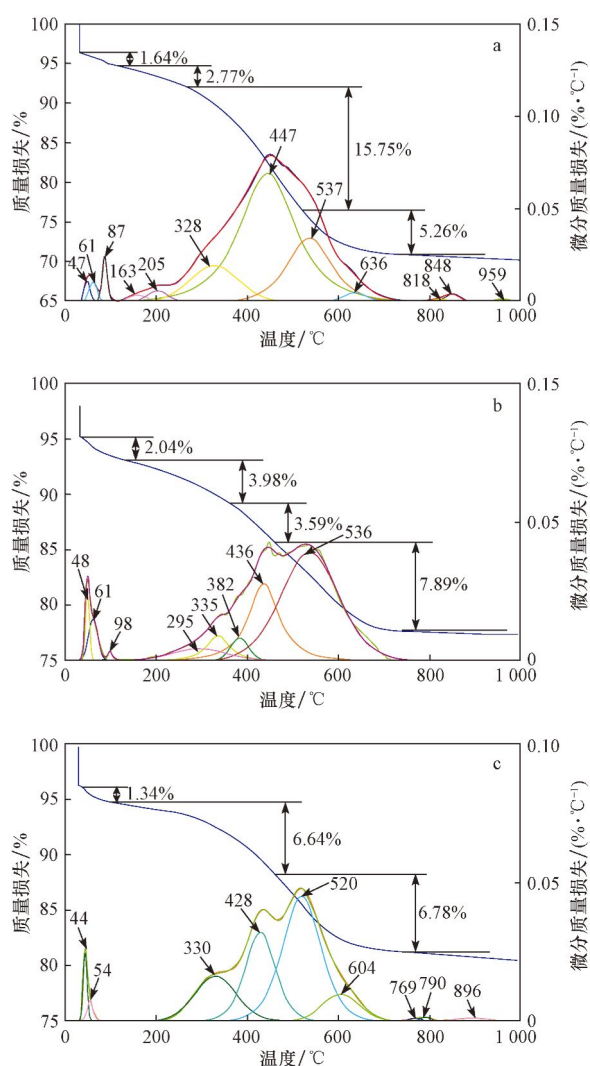


图4 26号粘土样品和碱解与酸解后残渣的TG/DTG曲线

Fig. 4 TG/DTG curves of the original, base hydrolyzed and acid hydrolyzed clay from Sample 26

a. 原始粘土; b. 碱解粘土残渣; c. 酸解粘土残渣

上。与纯蒙脱石相比,在 200 ~ 600 °C 之间多出了系列热解峰,而与蒙脱石吸附硬脂酸、苯甲酸后的 TG/DTG 曲线特征基本一致^[20-21]。第一质量损失阶段主要为粘土矿物吸附水发生脱附引起的质量损失过程;第二质量损失阶段主要为粘土吸附有机质热分解引起的质量损失过程,出现 163, 205, 328, 447 和 537 °C 等系列有机质热解质量损失峰;第三质量损失阶段主要为粘土矿物结构羟基的质量损失过程。

碱解处理后,第二阶段低温区有机质的热解峰减少,仅出现 220 °C 附近的热解峰,同时高温区中 260 ~ 550 °C 范围内的有机质热解峰有所减弱,造成高温区质量损失量减小为 5.50%;第三阶段的质量损失量略有增加,为 1.99%。继续酸解处理后,第二阶段有机质低温区的质量损失量约为 1.20%,高温区内 330 ~ 420 °C 范围内的有机质热解峰继续减弱,同时 420 ~ 550 °C 范围内的有机质热解峰也出现大幅减弱,高温区质量损失量约为 3.60%;第三阶段质量损失量有所增加。上述特征显示,依次分散处理分离出的有机质热稳定性不同,它们与粘土矿物的结合方式存在差异。

3 讨论

3.1 表面和团聚孔隙吸附有机质

首先利用有机溶剂的抽提处理进行有机质的分离,溶剂选择二氯甲烷/甲醇溶液,目的是希望利用具有弱极性的有机溶剂尽可能较充分地将游离有机质分离出来,同时又不对有机质-粘土复合体结构产生明显影响。通常认为通过有机溶剂对沉积物(岩)、土壤和黄土抽提得到的有机组分是游离态的有机质^[22-25],即与矿物无关的有机分子。陆现彩等(1999)对沉积物中的粘土组分进行抽提后开展 XRD 和傅里叶红外光谱(IRFT)研究,未发现抽提前、后 XRD 和 IRFT 结果有明显变化^[26]。笔者等对泥岩和人工合成复合体(钠蒙脱石吸附 C₁₆ 烷基铵)进行索氏抽提和超临界流体抽提后的红外光谱系统对比研究,也未发现抽提前、后各官能团振动吸收峰有明显变化^[27]。这表明,抽提过程对粘土复合体的结构影响极小,分离出的有机质与粘土矿物是物理吸附或物理共生关系。纯粘土矿物的比表面积一般在 60 ~ 120 m²/g,原始粘土的比表面积仅

为 $7 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$, 后者远低于前者, 这是由于抽提前有机质占据着粘土矿物表面的孔隙和空隙, 阻碍 N_2 吸附^[28], 抽提后有机质脱附, 粘土表面孔隙裸露出来, N_2 吸附量增加, 比表面积有所增大。由此可见, 溶剂抽提所得有机质主要赋存于粘土矿物结构外部, 是物理吸附于粘土表面(结构孔)或束缚于粘土矿物微孔隙(堆积孔)中的游离态有机质。

3.2 结构边缘孔隙吸附有机质

碱解处理后, N_2 吸附分析结果显示吸附曲线斜率增高(图2), 孔容积增大, 比表面积升高至 $70 \sim 120 \text{ m}^2/\text{g}$ (表2), 表明粘土吸附有机质经碱解分散解离后进一步释放出大量孔隙。纯粘土矿物碱解前、后的孔隙结构和比表面积均无明显变化^[29], 说明泥岩和沉积物中粘土矿物比表面的变化主要由有机质的碱解脱附引起。图2显示所增加的孔隙主要为直径 2 nm 左右的微孔隙。这类微孔隙是粘土矿物片晶锯齿状边缘结构所形成的, 因此碱解有机质可能主要赋存于其中(图5a)。

XRD 结果也支持这一认识。原始粘土自然片中蒙皂石的 d_{001} 衍射峰为 1.43 nm , 碱解后衍射峰向高角度移至 1.23 nm 附近(图3), 表明碱解后蒙皂石层间有所收缩。纯蒙皂石层间收缩一般是由层间水脱附引起的, 且收缩后层间距缩至 1.01 nm ^[30-32]。泥岩和泥质沉积物中蒙皂石层间坍塌程度有限, 并未缩至 1.01 nm , 因此推断有机质的吸附为探入方式, 即一端进入粘土层间之间, 另一端及大部分处于层外边缘。当它们分离出去后, 就会引起比表面积增大, 同时也造成蒙皂石层间略微坍塌(图5b)。

3.3 层间域吸附有机质

酸解处理后, 粘土比表面积没有继续增加, 而是明显降低, 这与纯粘土矿物经酸处理后比表面积增大的特征相反^[33-35]。由于 N_2 吸附法只能测定粘土矿物外表面面积, 不能测定内表面面积, 而外比表面积降低的原因不是粘土边缘孔隙长度缩短就是孔隙高度降低, 孔隙长度在酸解处理中不变, 故最可能的只有粘土边缘微孔隙的高度降低。碱解处理粘土边缘有机质的脱附尽管也使微孔隙高度有所降低, 但其主体部分所腾出的大量空间致使总比表面积增大。那么什么变化因素能通过降低孔隙高度使总比表面积降低呢? 粘土层间有机质同样对粘土层起柱撑作用, 若粘土样品层间存在有机质且被酸解分离, 粘土矿物层间将发生坍塌, 粘土层间边缘的微孔隙高度必然减小(图5c), 势必导致比表面积显著降低。XRD 分析结果证实了这一推测。酸解后残渣自然片中蒙皂石的 d_{001} 衍射峰进一步向高角度的 1.01 nm 处移动, 引起 1.01 nm 衍射峰对称性和强度的明显增强(图3)。加热到 250°C 时, 该衍射峰基本消失, 与纯蒙脱石 250°C 时的特征接近。加热到 550°C 时, 该衍射峰完全消失, 同时 1.01 nm 处衍射峰的对称性和强度进一步增强。这些结果表明在酸解处理过程中, 有机质分离引起蒙皂石层间进一步坍塌, 同时使比表面积减小, 充分说明了有大量有机质赋存于蒙皂石层间。

综合上述分析, 得到泥岩和泥质沉积物中粘土矿物颗粒与所吸附有机质的结合关系示意图(图6)。可以看出, 有机质与粘土矿物片晶紧密

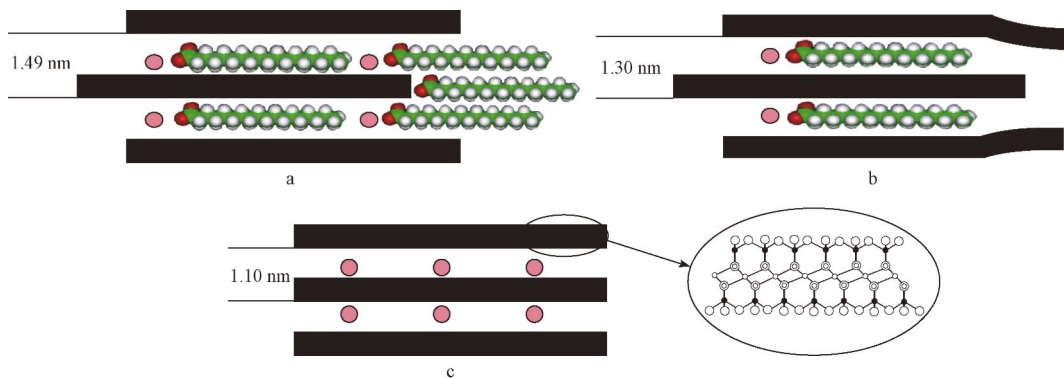


图5 相继处理过程中粘土矿物孔隙结构变化示意图

Fig. 5 Schematic diagram showing the pore structure variation of clay mineral during sequential treatments

a. 原始粘土; b. 碱解粘土残渣; c. 酸解粘土残渣

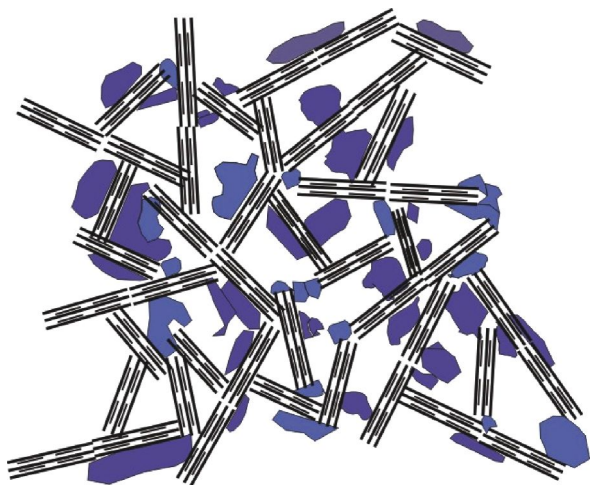


图6 泥岩(泥质沉积物)中有机质-粘土团聚体结构示意图

Fig. 6 Schematic diagram showing the structure of organic-clay floccus in mudstones (muddy sediments)

地结合在一起,粘土矿物作为骨架支撑,有机质则充当填充、胶结甚至内部结构的组成部分,从而构成了复杂的有机质-粘土团聚体,进而影响和控制有机质的成烃演化。

3.4 各赋存态有机质的热稳定性特征

原始粘土的热重曲线出现 163, 205, 328, 447 和 537 °C 等多个有机质热解质量损失峰。碱解后, 163 °C 和 205 °C 的有机质热解峰消失, 同时 360 °C 和 460 °C 附近的有机质热解峰有所减弱, 热损失量减小。这些有机质热解峰的消失和减弱表明有机质被碱解和溶剂抽提分离出去了。由于在 163 °C 和 205 °C 发生的有机质热解温度较低, 它们应为溶剂抽提分离出去的粘土堆积于孔隙中物理吸附的有机质^[25]。在较高温度 360 °C 和 460 °C 发生热解的有机质, 应主要为碱解分离的结合于粘土矿物边缘的有机质, 由于有机官能团与粘土暴露的羟基发生作用, 反应活化能增高, 故热解温度高于物理吸附有机质。

继续酸解处理后的热重曲线显示, 在 350 ~ 400 °C 和 450 ~ 500 °C 范围内的有机质热解峰继续明显减弱, 表明这两个温度范围内的热解有机质被酸解处理分离出去了。由于它们主要赋存于蒙皂石层间, 不仅有机官能团与粘土矿物结合, 而且有机分子骨架也与蒙皂石硅氧四面体相作用, 结合能增大, 故而热解温度高于堆积于孔隙中物理吸附的有机质和粘土边缘孔隙中化学吸附的有机质。

3.5 对油气地质研究的启示

粘土矿物对有机质的影响作用长期被理解为催化效应, 但实际上粘土矿物参与了有机质生烃反应。蒙脱石向伊利石转化过程与有机质成熟度和生烃过程均密切相关, 且该过程中蒙脱石结构内 Fe^{3+} 被还原成 Fe^{2+} ^[36-37] 就是明证。然而在大多数研究矿物在有机质生烃中作用的热模拟实验中, 未能充分考虑粘土矿物作为反应剂与有机质的复杂作用关系, 只是将纯矿物和干酪根进行简单物理混合后即开展模拟研究^[38-40]。这与地层烃源岩中有机质的真正赋存状态有很大差距, 所得结果无法反映矿物所起到的真实地质作用。因此, 如何完善矿物催化模拟实验中有有机质与矿物相互混合的制备方法, 使其更接近地质实际, 值得进一步研究。

可溶有机质已被广泛认为是低熟油的主要贡献者。按操作定义可溶有机质就是用有机溶剂能够溶解得到的有机质, 是不受矿物和干酪根束缚的游离有机质; 从赋存状态来讲就是粘土矿物表面孔隙和团聚孔隙中物理吸附的溶解有机质以及更大颗粒间孔隙内的溶解有机质。正是由于粘土矿物表面的物理吸附作用, 有机溶剂才能够将这部分可溶有机质解析; 但化学吸附的可溶有机质用溶剂是无法直接解析的, 只有利用盐酸/氢氟酸破坏硅酸盐矿物后才能够获取干酪根或用溶剂萃取得到^[41]。可溶有机质之所以能够早生烃, 就是因为这些没有鲜明生源意义的有机质群体未与粘土矿物发生明显的化学结合作用, 因而受粘土矿物表面酸性的影响较小且自身性质不稳定而先期演化的结果。化学吸附的有机质, 由于吸附机理的不同将在后继不同的演化阶段顺次转化成烃, 特别是蒙脱石层间吸附的有机质甚至可能在深层或超深层位仍具备生烃能力, 展现出粘土矿物不同赋存状态吸附的有机质生烃多阶、连续的特点, 这是由有机质的性质和其赋存状态共同决定的。

最近页岩气的攻关研究表明, 传统认识的作为油气重要源岩的泥岩还是天然气(页岩气)的有效“储集岩”。页岩气不仅包括储存在泥页岩天然裂隙和粘土粒间孔隙内的游离气, 而且也包括粘土表面的吸附气和粘土孔隙内干酪根与沥青中的溶解气^[42-44]。可见, 粘土矿物的表面孔隙、团聚孔隙和边缘结构微孔隙均是页岩气的主要赋存空

间,不同赋存形式页岩气的存在是由其所吸附的粘土矿物的不同类型孔隙所控制的。泥岩演化过程中,干酪根和沥青演化成烃,粘土矿物孔隙和结构发生变化,从而改变孔隙容纳空间和吸附-脱附平衡状态,影响页岩气的吸附和解吸行为。因此,深入开展泥岩(页岩)中粘土矿物不同类型孔隙的识别、数量确定和所吸附气体在其中的分布的动态演化过程研究,将对页岩气的成藏机理研究和脱附与开发研究起到非常积极的推动作用。

4 结论

由于粘土矿物自身的结构特点和集合特性,所吸附有机质按赋存空间可分为3种类型,即表面与团聚孔隙吸附的有机质、结构边缘孔隙吸附的有机质和内部层间域吸附的有机质。粘土矿物与所赋存的有机质相互作用形成结构复杂的有机质-粘土复合体。不同赋存类型有机质与粘土矿物的结合关系有所差异,有物理吸附和化学吸附之分。物理吸附以分子间范德华力为主,而化学吸附则包括离子交换、阳离子桥、水桥和离子偶极力等多种机制,从而导致所吸附有机质的热稳定性差异,引起各赋存态有机质生烃门限的分异,使源岩生烃过程表现出多阶、连续的特点。正确认识有机质在粘土及其他矿物中的赋存状态、不同赋存状态决定的具体吸附机制和各赋存态有机质的分配比例,是烃源岩研究的前提和基础,对油气的生成、排出和运移研究具有十分重要的意义,并且也将对页岩气的勘探和开发研究予以重要启示。

参 考 文 献

- [1] Kennedy M J, Pevear, D R, Hill R H. Mineral surface control of organic carbon in black shale [J]. *Science*, 2002, 295 (25): 657 - 660.
- [2] Salmon V, Derenne S, Largeau C, et al. Protection of organic matter by mineral matrix in a Cenomanian black shale [J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31 (5): 463 - 474.
- [3] Kaiser K, Guggenberger G. The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils [J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31 (7 - 8): 711 - 725.
- [4] Bergamaschi B A, Tsamakos 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, 61 (6): 1247 - 1260.
- [5] Mayer L M. Extent of coverage of mineral surfaces by organic matter in marine sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63 (2): 207 - 215.
- [6] Keil R G. Sorptive preservation of labile organic-matter in marine-sediments [J]. *Nature*, 1994, 370 (6490): 549 - 552.
- [7] Weaver C E. Possible uses of clay minerals in research for oil [J]. *AAPG Bulletin*, 1960, 44 (9): 1505 - 1578.
- [8] Velde B, Espitalie J. Comparison of kerogen maturation and illite/smectite composition in diagenesis [J]. *Journal of Petroleum Geology*, 1989, 12 (1): 103 - 110.
- [9] Seedwaid J S. Organic-inorganic interactions in petroleum-producing sedimentary basins [J]. *Nature*, 2003, 426 (6964): 327 - 333.
- [10] Jarvie D M, Hill R J, Ruble T E, et al. Unconventional shale-gas systems: the Mississippian Barnett shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment [J]. *AAPG Bulletin*, 2007, 91 (4): 475 - 499.
- [11] Loucks R G, Ruppel S C. Mississippian Barnett shale: lithofacies and depositional setting of a deep-water shale-gas succession in the fort worth basin, Texas [J]. *AAPG Bulletin*, 2007, 91 (4): 579 - 601.
- [12] 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 - 2): 1 - 9.
- [13] Pichevin L, Bertrand P, Boussafir M, et al. Organic matter accumulation and preservation controls in a deep sea modern environment: an example from Namibian slope sediments [J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35 (5): 543 - 559.
- [14] Furukawa Y. Energy-filtering transmission electron microscopy (EFTEM) and electron energy-loss spectroscopy (EELS) investigation of clay-organic matter aggregates in aquatic sediments [J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31 (7 - 8): 735 - 744.
- [15] Kogure T. Investigation of micas using advanced TEM [C] // Mottana A, Sassi F P, Thompson J B, et al. *Cristal chemistry and metamorphic petrology*. *Rev Mineral Geochem*, 2002, 46: 281 - 312.
- [16] Aringhieri R. Nanoporosity characteristics of some natural clay minerals and soils [C]. *Clays and Clay Minerals*, 2004, 52 (6): 700 - 704.
- [17] Christensen B T. Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle size and density separates [J]. *Advances in Soil Science*, 1992, 20: 1 - 221.
- [18] Mayer L M. Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58 (4): 1271 - 1284.
- [19] Mayer L M. Relationships between mineral surfaces and organic-carbon concentrations in soils and sediments [J]. *Chemical Geology*, 1994, 114 (3 - 4): 347 - 363.
- [20] Lu Longfei, Frost R L, Cai Jingong. Desorption of benzoic and stearic acid adsorbed upon montmorillonites: a thermogravimetric

- ric study [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010, 99(2): 377–384.
- [21] Lu Longfei, Cai Jingong, Frost R L. Desorption of stearic acid upon surfactant adsorbed montmorillonite [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010, 100(1): 141–144.
- [22] Lützow M V. SOM fractionation methods: relevance to functional pools and to stabilization mechanisms [J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2007, 39(9): 2183–2207.
- [23] Zegouagh Y. Organic matter sources and early diagenetic alterations in Arctic surface sediments (Lena River Delta and Laptev Sea, eastern Siberia)—Part I: analysis of the carboxylic acids released via sequential treatments [J]. *Organic Geochemistry*, 1996, 24(8–9): 841–857.
- [24] Kawamura K, Ishiwatari R. Tightly bound aliphatic acids in Lake Biwa sediments: their origin and stability [J]. *Organic Geochemistry*, 1984, 7(2): 121–126.
- [25] Derenne S, Largeau C. A review of some important families of refractory macromolecules: composition, origin, and fate in soils and sediments [J]. *Soil Science*, 2001, 166(11): 833–847.
- [26] 陆现彩, 胡文瑄, 张林晔, 等. 烃源岩中可溶有机质与粘土矿物结合关系 [J]. *地质科学*, 1999, 34(1): 69–77.
- Lu Xiancai, Hu Wenxuan, Zhang Linye, et al. Combination pattern of soluble organic matter and clay minerals in the immature source rocks in Dongying depression, China [J]. *Chinese Journal of Geology*, 1999, 34(1): 69–77.
- [27] 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.
- [28] Kaiser K, Guggenberger G. Mineral surfaces and soil organic matter [J]. *European Journal of Soil Science*, 2003, 54(2): 219–236.
- [29] Christidis G E. Chemical and thermal modification of natural HEU-type zeolitic materials from Armenia, Georgia and Greece [C]//*International Clay Conference on Clay Minerals and the Environment*, 2001, Bahia Blanca, Argentina.
- [30] Grim R E. *Clay mineralogy* [M]. New York: McGraw-Hill Book Co, 1952.
- [31] Nemecek E. *Clay minerals* [M]. Budapest: Akademiai Kiado, 1981.
- [32] Yariv S. The effects of thermal treatment on associations between fatty acids and montmorillonite [J]. *Israel Journal of Chemistry*, 1982, 23(3): 259–265.
- [33] Christidis G E, Scott P W, Dunham A C. Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece [J]. *Applied Clay Science*, 1997, 12(4): 329–347.
- [34] Wu Z S. Characterization, acid activation and bleaching performance of bentonite from Xinjiang [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2006, 14(2): 253–258.
- [35] Bayari O R. Bleaching of some vegetable oils with acid-activated Jordanian bentonite and kaolinite [J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2008, 20(3): 2385–2397.
- [36] Devey R, Curtis C D. Mossbauer and chemical investigation of mud rocks [J]. *Clay Minerals*, 1989, 24(1): 53–65.
- [37] Antonio M R, Karet G B, Guzowskij J P. Iron chemistry in petroleum production [J]. *Fuel*, 2000, 79(1): 37–45.
- [38] 李术元, 林世静, 郭绍辉, 等. 无机盐类对干酪根生烃过程的影响 [J]. *地球化学*, 2002, 31(1): 15–20.
- Li Shuyuan, Lin Shijing, Guo Shaohui, et al. Effects of inorganic salts on the hydrocarbon generation from kerogens [J]. *Geochimica*, 2002, 31(1): 15–20.
- [39] 李术元, 林世静, 郭绍辉, 等. 矿物质对干酪根热解生烃过程的影响 [J]. *石油大学学报(自然科学版)*, 2002, 26(1): 69–75.
- Li Shuyuan, Lin Shijing, Guo Shaohui, et al. Catalytic effects of minerals of hydrocarbon generation in kerogen degradation [J]. *Journal of the University of Petroleum, China (Edition of Natural Science)*, 2002, 26(1): 69–75.
- [40] 张在龙, 王广利, 劳永新, 等. 未熟烃源岩中矿物低温催化脂肪酸脱羧生烃动力学模拟实验研究 [J]. *地球化学*, 2000, 29(4): 322–326.
- Zhang Zailong, Wang Guangli, Lao Yongxin, et al. Kinetics simulation experiment on hydrocarbon generation from fatty acid decarboxylation catalyzed by minerals in the immature source rocks at low temperature [J]. *Geochimica*, 2000, 29(4): 322–326.
- [41] 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. Two occurrences of soluble organic matter determine in salty lacustrine source rocks and significance [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2005, 50(14): 1531–1534.
- [42] Montgomery S L, Jarvie D M, Bowker K A, et al. Mississippian Barnett Shale, Fort Worth basin, north-central Texas: gas-shale play with multi-trillion cubic foot potential [J]. *AAPG Bulletin*, 2005, 89(2): 155–175.
- [43] Curtis J B. Fractured shale-gas systems [J]. *AAPG Bulletin*, 2002, 86(11): 1921–1938.
- [44] Jarvie D M, Hill R J, Ruble T E, et al. Unconventional shale-gas systems: the Mississippian Barnett shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment [J]. *AAPG Bulletin*, 2007, 91(4): 475–499.