

文章编号: 0253-9985(2011)01-0047-09

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

卢龙飞^{1 2 3}, 蔡进功³, 刘文汇², 腾格尔², 胡文瑄¹(1 南京大学 地球科学学院, 江苏 南京 210093 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 海洋与地球科学学院, 上海 200092)

摘要: 对济阳拗陷东营凹陷古近系渐新统沙河街组粘土矿物含量较高的烃源岩粉碎后, 提取粒径小于 2 μm 的粘土组分, 运用原位漫反射红外光谱技术研究有机质与蒙皂石结合作用机制。当升温至 250 $^{\circ}\text{C}$ 以上时, 谱图显示水与羧基振动峰位置发生同步性对应变化, 在 400 cm^{-1} 附近两峰同时消失。将每 50 $^{\circ}\text{C}$ 间水和羧基振动峰面积的差值量作对比发现, 在 250 $^{\circ}\text{C}$ 以上温度段面积损失量具有明显的相关性。X-射线衍射结果显示, 蒙皂石层间由于物质柱撑作用, d_{001} 衍射峰直到 450 $^{\circ}\text{C}$ 才收缩至 10 nm, 表明含羧基有机分子主要通过氢键与蒙皂石层间水合阳离子相互作用, 层间水分子作为桥梁将有机质和蒙皂石联结起来。由于水桥的联结作用, 水桥水分子的脱附温度和所联结羧酸分子的分解温度均明显升高, 在较高温度下水桥断裂, 二者才从蒙皂石层间一同排出。泥质烃源岩中有机质-粘土相互作用机制、水桥机理及其排水滞后性特征, 对源岩的生烃、排烃和油气的初次运移具有十分重要的影响。

关键词: 水桥; 蒙皂石; 原位漫反射红外光谱; 有机粘土复合物; 泥质烃源岩; 济阳拗陷

中图分类号: TE135 **文献标识码:** A

Water bridges mechanism of organo-smectite interaction in argillaceous hydrocarbon source rocks: evidences from in situ DRIFT spectroscopic study

Lu Longfei^{1 2 3}, Cai Jingong³, Liu Wenhui², Tenger² and Hu Wenxuan¹

(1 School of Earth Science, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210093, China; 2 Wuxi Institute of Petroleum Geology, SINOPEC Petroleum Exploration & Production Research Institute, Wuxi, Jiangsu 214151, China; 3 School of Marine Geology and Geosciences, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract To examine the role of water in the interaction of organic matter with smectite in argillaceous source rocks with in situ DRIFTS, we make a study of clays with grain-size less than 2 μm extracted from hydrocarbon source rocks with high clay content in the Neocene, Jiyang Depression, eastern China. The DRIFT spectra show that the evolution of the adsorption water is accompanied by significant changes in the location and shape of the carboxyl above 250 $^{\circ}\text{C}$ and both of them almost disappear at 400 $^{\circ}\text{C}$. An attempt for semi-quantitative measurement of vibration peaks is also carried out. Result shows that the loss of adsorption water and carboxyl are in proportion above 250 $^{\circ}\text{C}$, suggesting most carboxylic acids interact with interlayer hydrated cations of smectite through hydrogen bond, and water molecules are bridges between carboxylic acids and smectite, a most important mechanism for organo-smectite interaction. Due to the effect of water bridge, dehydration temperature of water and carboxylic acids are higher than that of pure smectite and carboxylic acids. As water bridge breakdown at higher temperature, water molecules and carboxylic acids were expelled from interlayer of smectite simultaneously. The water bridges mechanism of organo-smectite interaction and dehydration lagging of water bridge and carboxylic acids have a great influence on hydrocarbon generation, expulsion and primary migration.

收稿日期: 2010-06-18

第一作者简介: 卢龙飞 (1977-), 男, 博士, 油气地球化学。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40672085, 40872089); 国家科技重大专项 (2008ZX05006-003); 中国石油化工股份有限公司科技局基金项目 (P08039); 国家留学基金项目。

Key words water bridge smectite in situ DRIFT, organo-clay complex, argillaceous source rock, Jiyang Depression

粘土矿物和有机质是泥质烃源岩的两大组成部分。呈分散状态的有机质主要赋存于粘土矿物中,二者关系十分密切^[1-4]。前人从有机质赋存状态的角度对有机质与粘土矿物的物理共生关系,包括赋存方式和分布特征等进行了一些探讨^[5-8]。粘土矿物对有机质有较强的化学吸附作用,有机质不仅吸附于粘土矿物边缘键处^[9-11],而且还可进入膨胀型粘土-蒙皂石层间^[112-13]。相对于与粘土矿物物理共生的有机质,化学吸附有机质的性质除与自身结构组成有关外,还受与粘土矿物键合关系的影响^[14-16],但对它们与粘土的作用关系却很少给予关注。大量研究表明,粘土吸附有机质形成的有机粘土复合体是泥质烃源岩的主要存在形式^[1,16-22]。世界诸多油田烃源岩生烃门限深度与蒙皂石的排水顶界深度基本一致^[23-24]。这些现象说明,源岩中有机质与粘土矿物的化学结合关系,特别是粘土吸附水参与在内的化学结合作用可能对油气的形成和初次运移有十分重要的影响。

红外光谱技术是研究有机质与粘土矿物相互作用的有力工具^[25-26]。近年来发展起来的漫反射红外技术展现出较为突出的优点,如制样简单、无须稀释样品、检测低含量物质的能力较强及包含丰富的矿物和有机基团信息等^[27],使其在土壤、现代沉积物和煤岩研究中的应用日趋广泛^[25,28-31]。在热红外分析方面,漫反射技术也较常用的透射技术优越,因为透射分析常采用 KBr 压片制样技术,在较高温度下 K^+ 易于与粘土矿物发生反应且由于高温分解产物导致 KBr 透光性变差^[32],而漫反射技术则不受这一问题困扰。原位漫反射红外光谱除具有普通漫反射光谱的特点外,更重要的是可在设定温度下原位记录反射光谱信号,不仅

避免了其他加热设备(如马弗炉)加热后制样过程中水的再吸附问题,而且还能够更准确地原位记录该设定温度下样品的结构特征,从而提供样品热演化的可靠动态信息。尽管烃源岩粘土矿物中有机质丰度较纯有机质样品低了很多,但由于上述优点,直接对烃源岩粘土复合体样品进行原位漫反射红外光谱测定仍可得到包含丰富有机质信息的满意图谱,而无须再像以往要求的必须进行消除矿物的干酪根提纯处理才可进行红外分析。这为研究烃源岩中有机质-粘土的作用机制提供了技术保证。本文采用原位漫反射红外光谱技术对泥质烃源岩中的有机粘土复合体进行分析,目的是探讨粘土吸附水在有机质-粘土相互作用中的角色和该作用机制下有机粘土复合体排水的内在热演化规律及其对源岩生、排烃的影响。

1 样品与实验

1.1 样品

研究样品取自济阳坳陷东营凹陷第三系半咸-咸水湖相泥岩,深度位于 1 200~2 500 m。选择深度与组成不同的 4 个代表性岩石样品,粉碎后加去离子水浸泡,经超声波充分分散制成悬浮液,用沉降法提纯并提取粒径小于 2 μm 的组分,室温下晾干。X-衍射分析表明,粒径小于 2 μm 的组分中粘土矿物含量在 90% 以上;粘土矿物以伊蒙间层矿物为主,还含有伊利石、高岭石和少量绿泥石(表 1)。已有研究表明,该层位泥岩有机质丰度高,脂肪酸含量丰富^[33],且大部分有机质与粘土矿物,特别是与蒙皂石紧密结合在一起,形成有机粘土复合体^[12,34]。

表 1 东营凹陷泥岩样品中粒径小于 2 μm 组分的矿物组成

Table 1 Mineral composition of particles with size less than 2 μm from mudstone samples in the Dongying Sag										
样品 编号	有机碳 含量, %	石英 含量, %	钾长石 含量, %	碳酸钙 含量, %	粘土矿物 总量, %	粘土矿物组成含量, %				蒙皂石间层比 (S/I), %
						蒙皂石	伊利石	高岭石	绿泥石	
3	4.42	3	2	1	94	75	19	3	3	70
6	2.62	2	1	4	93	58	28	10	4	20
10	1.39	3	2	5	90	53	34	10	3	25
26	9.76	2	2	0	96	83	9	6	2	60

1 2 方法

原位漫反射红外光谱 (in situ DRFT) 由 Nicolet 公司生产的 NEXUS 670 型傅立叶变换红外光谱仪获得, 检测器为 mercury-cadmium-telluride (MCT), 液氮冷却, 采用 ZnSe 窗片; 配备有 SpectraTech 0030-102 型高温、高压漫反射池, 变温范围在 0~900 , 温度精确度 2 。对样品表面进行扫描获取漫反射红外光谱, 扫描次数为 512 次, 扫描范围在 4 000 ~ 500 cm^{-1} 之间, 分辨率为 2 cm^{-1} 。背景值由各温度条件下的 KBr 光谱标定, KBr 等级为光谱纯。样品经玛瑙研钵研磨后, 用小钢匙取 150 mg 左右样品放入样杯内, 轻压刮平。测试工作在开放体系下进行, 漫反射样品池通过聚四氟乙烯管与空气连通, 样品与空气能够接触。测试时池内通入高纯度氩气 (20 mL / min), 因此样品热变排出的产物如水蒸气、甲烷和二氧化碳等被氩气带出, 对波谱的影响可以忽略不计。除室温条件摄谱外, 从 100 起以 50 为一温阶进行升温, 在每个温度点恒温 30 min 后进行原位扫描摄谱, 直至 500 。通过 3 次以上独立的测定获得的红外光谱具有很好的重现性, 证明上述实验过程正确可行。室温条件下 (25) 的透射红外光谱在同一检测器上进行, 采用 KBr 压片技术, 扫描次数为 64 次, 分辨率为 4 cm^{-1} 。波谱采集均由 Omnic 5.2 软件完成。

2 结果

2 1 透射红外光谱特征

红外光谱图上不仅有矿物基团振动峰, 而且也出现有机官能团的振动峰 (图 1), 这是粘土矿物吸附有机质的体现。矿物基团有多个振动峰。由粘土矿物结构羟基振动引起的吸收带包含 3 个峰, 其中 3 700 cm^{-1} 归属于高岭石, 而 3 620 cm^{-1} 归属于伊利石和蒙皂石, 更主要是蒙皂石结构羟基振动峰的贡献^[35]。肩峰 1 120 cm^{-1} 和强峰 1 030 cm^{-1} 是蒙皂石 Si-O 键的伸缩振动。强峰 1 430 cm^{-1} 和弱峰 1 797 cm^{-1} 归属于碳酸盐振动吸收峰。798 cm^{-1} 和 779 cm^{-1} 是杂质石英的吸收峰。蒙皂石层间和表面吸附水的羟基弯曲振动峰出现在 1 632 cm^{-1} 附近。吸附水的对称与不对称伸缩振动峰和 1 632 cm^{-1} 附近弯曲振动峰的倍频的叠加形成以 3 340 cm^{-1} 为中心的强吸收谱带, 这是金属离子发生水合的标志^[35]。这些矿物基团振动峰的特征表明, 蒙皂石是主要矿物相, 还含有少量高岭石和伊利石, 部分样品含有一定量的碳酸盐和石英杂质等, 这与 X-衍射的分析结果一致^[34]。有机官能团的振动峰主要包括甲基和亚甲基的伸缩振动吸收峰 2 926 cm^{-1} 与 2 852 cm^{-1} 、羧酸的 C=O 吸收振动峰 1 709 cm^{-1} 及甲基和亚甲基的弯曲振动吸收峰 1 458 cm^{-1} , 表明有机质的分子组成以烷基

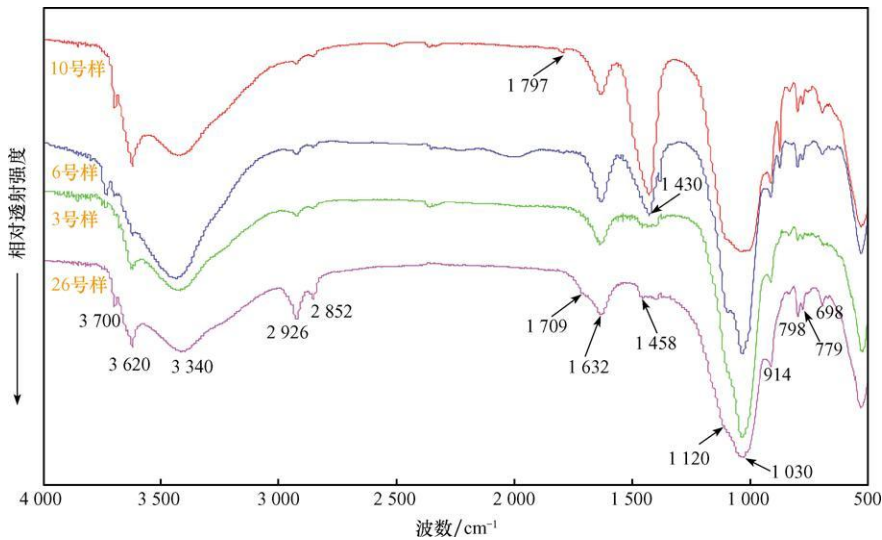


图 1 东营凹陷泥岩样品有机粘土复合体透射红外光谱

Fig 1 Transmission infrared spectroscopy of organo-clay complexes from mudstone samples in the Dongying Sag

链和羧基为主。在蒙皂石含量高的样品中,有机官能团振动峰的强度较强;而在含碳酸盐的样品中,有机官能团振动峰的强度则相对较弱。

2 2 原位漫反射红外光谱特征

室温条件下的漫反射红外光谱谱图特征与透射红外光谱特征基本一致(图 2),粘土吸附水的羟基伸缩振动吸收带更为宽缓($3\ 100\sim 3\ 500\text{ cm}^{-1}$),中心位置移至 $3\ 270\text{ cm}^{-1}$ 附近,甲基(亚甲基)弯曲

振动峰 $1\ 450\text{ cm}^{-1}$ 强度明显增强,还出现了甲基振动峰 $1\ 375\text{ cm}^{-1}$ 。在 10 号和 6 号样品中碳酸盐振动峰 $1\ 797\text{ cm}^{-1}$ 强度也明显增强,新出现了胺基振动峰 $2\ 522\text{ cm}^{-1}$,羧基振动峰 $1\ 709\text{ cm}^{-1}$ 也略有增强,显示出漫反射光谱较透射光谱具更高的分辨特性。

随着温度的升高, $3\ 100\sim 3\ 750\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\ 750\sim 3\ 050\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 200\sim 1\ 800\text{ cm}^{-1}$ 范围内各峰均逐渐发生变化(图 3),很好地反映出有机粘土复合体中水和有

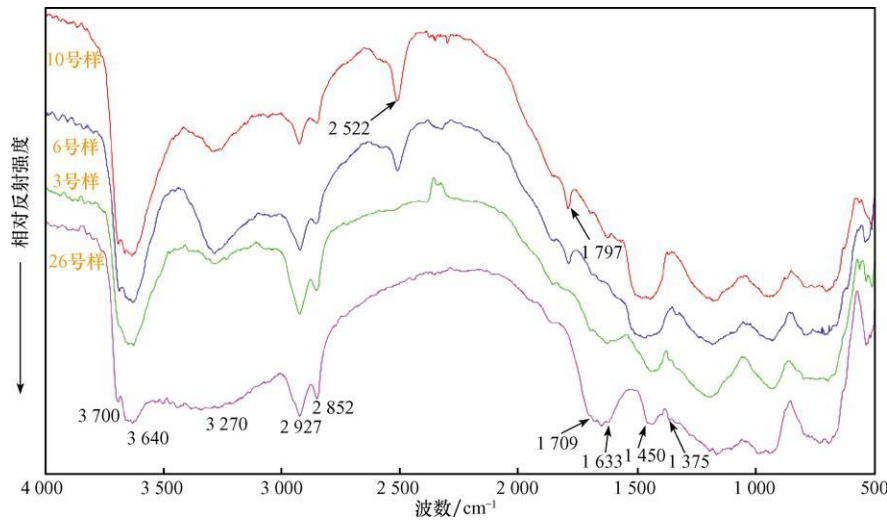


图 2 东营凹陷泥岩样品有机粘土复合体漫反射红外光谱

Fig 2 D iffuse reflection infrared spectroscopy of organo-clay complexes from mudstone samples in the Dongying Sag

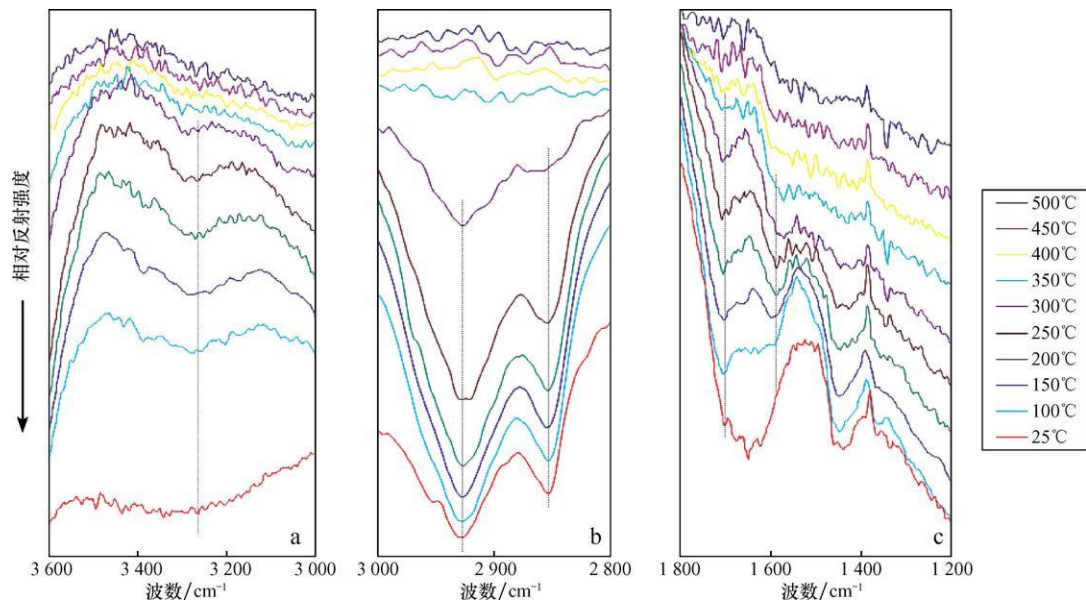


图 3 东营凹陷 26 号泥岩样品有机粘土复合体原位漫反射红外光谱

Fig 3 In situ DRIFT Spectroscopy of sample 26 mudstone in the Dongying Sag

a $3\ 750\sim 3\ 100\text{ cm}^{-1}$; b $3\ 050\sim 2\ 750\text{ cm}^{-1}$; c $1\ 800\sim 1\ 200\text{ cm}^{-1}$

机分子随温度变化的动态演化过程。在 150 以下温度区间, 水、羧基和甲基(亚甲基)振动吸收峰的强度均逐步减弱。到 200 时, 吸附水伸缩振动吸收带变窄, 羧基和甲基、亚甲基振动吸收峰的强度也明显减弱, 表明在该温度点复合体吸附水和有机质的脱附量较大。至 250 及其以上温度, 除上述各峰强度继续减弱外, 还可观察到水的伸缩振动频率明显向高波数移动, 弯曲振动频率向低波数移动, 同时羧基振动吸收峰向高波数移动。在 350 左右, 羧基振动峰与水振动峰强度均变得十分微弱, 但仍说明有少量吸附水和羧基存在; 加热至 400 时, 二者一同消失。甲基、亚甲基伸缩振动峰强度也均随着温度的不断升高而逐渐减弱, 但其振动频率却未发生明显变化, 最终在 350 左右消失。

3 讨论

3.1 粘土吸附有机质官能团特征

从复合体样品的透射和漫反射红外光谱图(图 1, 图 2)上可观察到明显的 CH_3 和 CH_2 的 C-H 振动吸收峰 2927 cm^{-1} 与 2852 cm^{-1} , CH_3 和 CH_2 的 C-H 弯曲吸收峰 1458 cm^{-1} 以及 COOH 的 C=O 伸缩振动峰 1709 cm^{-1} , 这与现代沉积物、土壤中粘土粒级红外光谱特征具有相似性^[36-38], 表明粘土富集有机质含有较多的 C-H 骨架和 COOH 基团。在含碳酸盐的 10 和 26 号样品的漫反射红外光谱图中, 还出现较强的胺基振动峰 2522 cm^{-1} , 可能与碳酸盐易于吸附氨基酸有关^[39]。在蒙皂石含量较高的样品中, 有机官能团的振动峰(除胺基外)也较强, 说明蒙皂石是粘土中有机质富集的主要载体。

3.2 有机质与蒙皂石水桥作用机制

原位漫反射红外光谱显示, 随温度逐渐升高, 水、羧基和甲基(亚甲基)振动吸收峰的强度均逐步减弱(图 2), 说明样品粘土吸附水和有机质含量逐渐减少; 同时, 还有较为明显的振动峰位置移动, 吸附水的伸缩振动峰带逐渐变窄, 中心位置趋向于向高波数方向移动, 而吸附水弯曲振动峰向低波数方向移动, 羧基振动吸收峰的位置也伴随向高波数移动。在对人工合成的硬脂酸-蒙皂石

复合体的热红外光谱研究结果中也发现类似的变化过程^[32, 40]。吸附水伸缩和弯曲振动频率变化特征反映出吸附水羟基的电子云内移, 键力增强, 指示剩余水分子羟基与其他原子的作用力趋于减弱; 羧基中 C=O 的伸缩振动峰向高频移动也指示剩余羧基的 C=O 与其他原子作用力减弱, C=O 键自身增强。这一同步变化特征说明, 它们二者之间存在相互作用, 温度的升高使两基团原子间距离增大、作用力减弱。两振动峰在 400 时同时消失也为二者发生相互作用提供了佐证。羧基通过水合阳离子与蒙皂石的结合作用已为合成实验研究所证实^[28 41-42]。研究发现, 许多有机分子如脂肪酸、芳香酸、醇类以及氨基嘧啶、苯胺等均通过水合水分子与蒙皂石发生作用^[43-45], 吸附水分子一端联结有机基团、另一端联结层间阳离子, 从而作为桥梁将有机分子与蒙皂石联系起来, 这也被称为水桥(水合阳离子桥)机制。图 3 所示光谱随温度的变化特征正是粘土矿物中含羧基有机分子通过水桥机制与蒙皂石相结合的直接表现。

将漫反射红外光谱经可进行定量计算的 Kube ka-Munk 方程转换后, 利用差谱求得吸附水伸缩振动峰和羧基伸缩振动峰面积在两相邻温度间的损失量(分别为 $S_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 S_{COOH^-}), 研究吸附水与羧基的热解量的相对变化关系。将吸附水与羧基的面积损失量作对比, 发现 $S_{\text{H}_2\text{O}}/S_{\text{COOH}^-}$ 比值在 250 之前的摆动范围较大, 变化无规律性; 而 250 之后则在很小范围内浮动, 渐趋于常数(图 4)。250 是纯粘土矿物表面和层间吸附水的脱附上限^[35, 46-47]。对于研究样品, 在 250 内脱附的应主要是蒙皂石、伊利石等粘土表面的吸附水和蒙皂石层间吸附的少量游离水; 同时, 物理吸附于蒙皂石表面和微孔隙中的有机物质也要发生分解。尽管二者含量均逐步减少, 但由于吸附水和物理吸附的含羧基分子无内在的本质联系, 水和羧基的热解减少量不具固定比例关系, 故在 250 之前曲线表现为在较大范围内无规则的波动。当温度继续升高时, 表面吸附水和层间自由水已脱附完全, 物理吸附的含羧基类物质也已大量分解^[48-49], 这时曲线变化反映的主要是蒙皂石水桥水和层间含羧基分子的相对含量变化, 比值小幅波动并趋近常数反映水与含羧基分子是呈近等比减少。显然, 只有当水桥断裂、水桥水与所联结合

羧基分子一同从蒙皂石层间排出才会具有这一关系。因此,高温区分解的这部分含羧基有机分子主要是通过水桥机制与蒙皂石相作用。高温区 S_{H_2O}/S_{COOH-} 比值有所波动,特别是含杂质矿物较多的 6 号和 10 号样品波动幅度略大,可能与样品

中蒙皂石含量、粘土表面物理吸附的少量含羧基分子高温段分解及其他较少量极性官能团通过水桥结合于蒙皂石层间等因素的影响有关。

图 5 为 26 号样品的热 X-射线衍射曲线。从图中可以看出,随着温度升高,蒙皂石层间距逐步

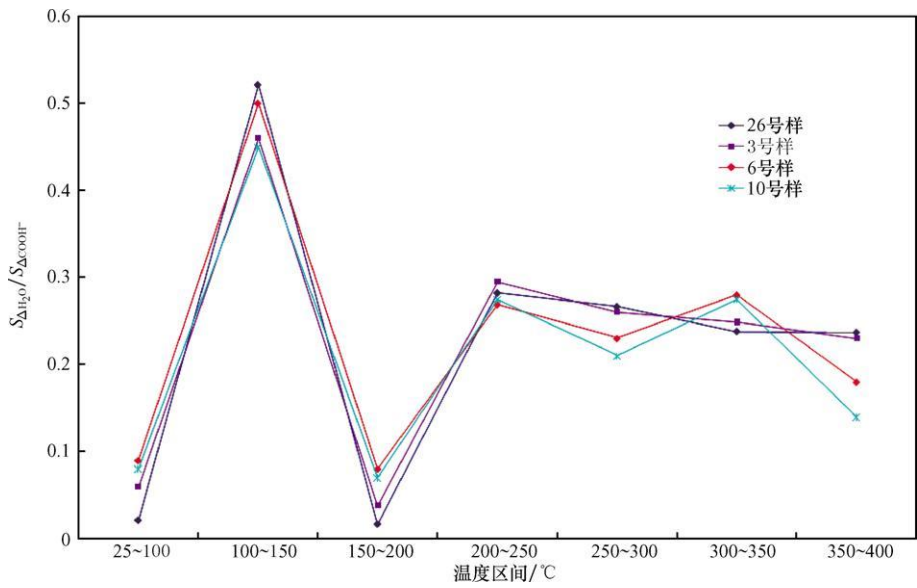


图 4 东营凹陷泥岩样品有机粘土复合体两相邻温度间水与羧基损失量比值变化

Fig 4 Ratio of subtraction area of water to carboxyl of neighboring temperatures in organo-clay complexes from mudstone samples in the Dongying Sag

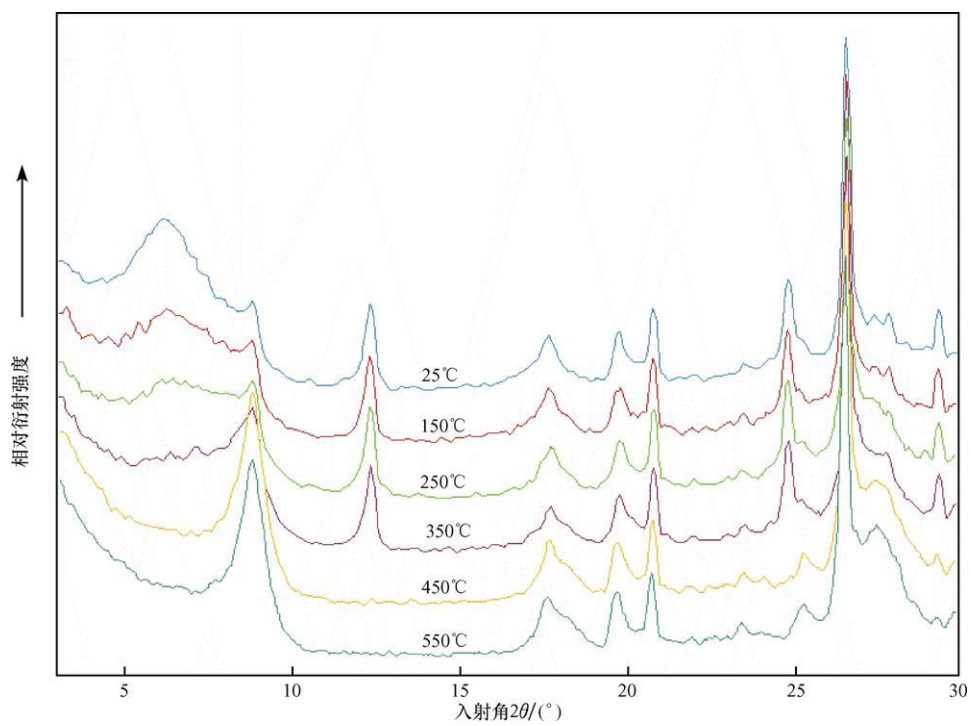


图 5 东营凹陷 26 号泥岩样品升温 X-射线衍射曲线 [34]

Fig 5 The XRD patterns of sample 26 at different temperatures in the Dongying Sag

缩小。这应与原位红外光谱所示的吸附水和含羧基有机分子不断从层间排出有关。我们知道, 在 250 时纯蒙皂石层间距 d_{001} 衍射峰值为 1 0 nm ($2 = 8.8$)^[46]; 但研究样品在 250 时蒙皂石 d_{001} 衍射峰并未移至 1 0 nm, 而是在 1.3~1.4 nm ($2 = 6.3 \sim 6.8$), 加热至 450 时才基本移至 1 0 nm 处 (图 5), 表明蒙皂石层间有物质存在, 且在 250 时仍存于层间, 直到 400 时才从层间基本排出。原位漫反射红外光谱显示, 250 以后吸附水和羧基等有机基团振动峰依然出现, 表明 X-衍射反映的在 250~400 温度区间内的蒙皂石层间物质正是水桥水及其联结的含羧基有机分子, 250 以后层间距的缩小正是水桥逐渐断裂、水桥水与有机分子从层间排出的结果, 进而确认源岩中粘土吸附含羧基有机分子主要通过蒙皂石层间水合阳离子桥机制实现。陆现彩等人通过相同凹陷内泥岩样品超临界流体抽提前、后的 X-射线衍射和红外光谱对比研究, 初步判断部分有机质与粘土矿物的结合可能是通过层间水发生作用的^[50], 与本文所取得的认识一致。

3.3 排水与排烃滞后性

蒙皂石复合体吸附水的脱附温度明显滞后于纯蒙皂石吸附水的脱附温度。纯蒙皂石吸附水在 250 之前脱附完全^[35, 46-47], 表现在 250 的 X-衍射曲线上蒙皂石 d_{001} 衍射峰值为 1 0 nm, 红外光谱图上无吸附水的伸缩和弯曲振动峰^[34, 40, 51]。而研究样品在 250 温度以上的红外光谱曲线上仍有明显的吸附水羟基振动峰 (图 3), X-衍射曲线上蒙皂石 d_{001} 衍射峰值未移至 1 0 nm (图 5), 表明源岩中蒙皂石吸附水的脱附温度较纯蒙皂石显著增高, 排水过程滞后。这是水桥机制导致的结果。

水桥 水分子, 除受金属阳离子极化外, 还与羧基形成氢键, 因此羧基-水-金属阳离子系统的稳定性高于纯蒙皂石层间自由水和外表面吸附水, 从而致使蒙皂石复合体层间水桥的断裂在较高温度条件下才能发生, 并使水桥所联结的含羧基分子稳定于蒙皂石层间。只有当水桥在 250 以上温度断裂时, 含羧基分子才随水桥水分子一同从蒙托石层间排出。而岩石干酪根中脂肪酸的分解温度在 160 左右^[51], 硬脂酸热解温度在 175 ; 经蒙皂石吸附后热解温度升高至 220~400 范

围^[15]。显然, 含羧基的有机分子经蒙皂石吸附后热解温度升高。它们与蒙皂石层间水合阳离子形成氢键是造成这一现象的主要原因。

4 水桥机制的油气地质意义

原位漫反射红外光谱技术所揭示的泥质烃源岩蒙皂石复合体中水桥机制的存在以及排水、排烃的滞后性特征对烃源岩的成岩演化和油气的生成与运移具有十分重要的影响。烃源岩中蒙皂石层间吸附的有机质很难靠压实作用排出, 而水桥和所联结的有机质在热力条件下的排出具有同步性, 不仅能够形成局部异常压力使源岩破裂从而为油气运移提供动力和通道, 而且由于水自身所具有的低粘度和高扩散能力的特性而为油气的运移提供了良好的介质条件^[52]。此外, 沉积盆地中常存在蒙皂石的非正常演化现象^[53-56], 即蒙皂石在正常深度并未完成向伊利石的完全转化, 因而在更大埋深处仍以蒙皂石形式存在, 而蒙皂石层间有机质的热解温度又较高, 这说明蒙皂石层间吸附有机质完全具有作为深层生烃母质的潜力。由此可见, 关注泥质烃源岩中有机质与粘土矿物的水桥作用关系, 不仅对源岩生、排烃和油气运移研究有重要意义, 而且对深层油气的勘探有理论指导作用。

致谢: 在原位漫反射红外光谱测试和研究过程中得到 Llew Rintoul 博士的指导和薛青松博士的帮助, 特致谢忱。

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] 徐长贵, 朱秀香, 史翠娥, 等. 辽东湾坳陷古近系东营组泥岩对油气藏分布的控制作用 [J]. 石油与天然气地质, 2009, 30(4): 431-437.
Xu Changgui, Zhu Xiuxiang, Shi Cui et al. Control of the Dongying Formation mudstone upon the distribution of hydrocarbon accumulations in the Liaodong Bay Depression [J]. Oil & Gas Geology, 2009, 30(4): 431-437.
- [3] 李丕龙. 济阳坳陷 富集有机质 烃源岩及其资源潜力 [J]. 地学前缘, 2004, 11(1): 317-322.
Li Pílong The organic-rich hydrocarbon source rocks and their resource potentials in Jiyang Depression [J]. Earth Science Frontiers, 2004, 11(1): 317-322.

- [4] 张林晔. 富集有机质成烃作用再认识: 以东营凹陷为例 [J]. 地球化学, 2005, 34(6): 619–625.
Zhang Linye. A restudy on the hydrocarbon occurrence of enriched organic matter: a case study of Dongying Depression [J]. *Geochimica* 2005, 34(6): 619–625
- [5] 苗建宇, 祝总祺, 刘文荣, 等. 泥质岩有机质的赋存状态及其对泥质岩封盖能力的影响 [J]. 沉积学报, 1999, 17(3): 478–481
Miao Jianyu, Zhu Zongqi, Liu Wenrong, et al. Occurrence of organic matter and its effect on sealing ability of argillaceous rock [J]. *Acta Sedimentologica Sinica* 1999, 17(3): 478–481.
- [6] 刘传联, 舒小辛, 刘志伟. 济阳拗陷下第三系湖相生油岩的微观特征 [J]. 沉积学报, 2001, 19(2): 293–298.
Liu Chuanlian, Shu Xiaoxin, Liu Zhiwei. Micro-characteristics of paleogene lacustrine petroleum source rocks in Jiyang Depression [J]. *Acta Sedimentologica Sinica* 2001, 19(2): 293–298.
- [7] 于炳松, Dong Hailiang 陈建强, 等. 塔里木盆地寒武统底部高熟烃源岩中有机质的赋存状态 [J]. 地球科学—中国地质大学学报, 2004, 29(2): 198–202
Yu Binsong, Dong Hailiang, Chen Jianqiang, et al. Occurrence of high mature organic matter in marine black shale source rocks of lower Cambrian from Northern Tarim Basin, China [J]. *Earth Science Journal of China University of Geosciences* 2004, 29(2): 198–202
- [8] 洪志华, 陈致林, 殷沫. 东营凹陷牛 58 井沙三段中下部有机质分布特征 [J]. 石油与天然气地质, 1991, 12(3): 292–298.
Hong Zhihua, Chen Zhilin, Yin Mo. Organic matter distribution of well 58, the third section of Shahejie formation, Dongying depression [J]. *Oil & Gas Geology*, 1991, 12(3): 292–298.
- [9] Kubicki J D, Schroeter L M, Itoh M J et al. Attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy of carboxylic acids adsorbed on to mineral surfaces [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1999, 63(18): 2709–2725
- [10] Tombacz E, Libor Z, Illes E, et al. The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles [J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35(3): 257–267.
- [11] Ghosh S, Wang Z Y, Kang S et al. Sorption and fractionation of a peat derived humic acid by kaolinite, montmorillonite, and goethite [J]. *Pedosphere* 2009, 19(1): 21–30.
- [12] 蔡进功, 卢龙飞, 宋明水, 等. 有机粘土复合物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 Minghui et al. Characteristics of extraction of organo-clay complexes and their significance to petroleum geology [J]. *Oil & Gas Geology*, 2010, 31(3): 300–308
- [13] 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, 19(5): 3–8
Wang Xingxin, Zhou Shuxin. Significance of organo-clay chemistry in hydrocarbon generation [J]. *Geology-Geochemistry*, 1991, 19(5): 3–8.
- [14] Feng Xiaojuan, Simpson A J, Simpson M J. Chemical and mineralogical controls on humic acid sorption to clay mineral surfaces [J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36(11): 1553–1566.
- [15] Lu Longfei, Cai Jingong, Frost R L. Desorption of benzoic and stearic adsorbed upon montmorillonites: a thermogravimetric study [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010, 99(2): 377–384
- [16] Collins M J, Bishop A N, Farrimond P. Sorption by mineral surfaces—rebirth of the classical condensation pathway for kerogen formation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(11): 2387–2391
- [17] Salmon V, Derenne S, Langeau C, et al. Kerogen chemical structure and source organisms in a Cenomanian organic-rich black shale (Central Italy): indications for an important role of the sorptive protection pathway [J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 27(7–8): 423–438.
- [18] Salmon V, Derenne S, Lallier-Vergès E, et al. Protection of organic matter by mineral matrix in a Cenomanian black shale [J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(5): 463–474.
- [19] 伍新和, 张丽, 王成善, 等. 西藏羌塘盆地中生界海相烃源岩特征 [J]. 石油与天然气地质, 2008, 29(3): 348–354.
Wu Xinhe, Zhang Li, Wang Chengshan, et al. Characteristics of the Mesozoic marine source rocks in the Qiangtang Basin, Tibet [J]. *Oil & Gas Geology*, 2008, 29(3): 348–354
- [20] 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. Occurrence of organic matter in hydrocarbon source rocks and quantity estimation [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1998, 43(14): 1556–1559
- [21] 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
- [22] 蔡进功. 泥质沉积物和泥岩中有机粘土复合物 [M]. 北京: 科学出版社, 2004, 15–175
Cai Jingong. *Organic-clay complexes in muddy rocks and sediments* [M]. Beijing: Science Press, 2004, 15–175
- [23] Vekle B, Espitalie J. Comparison of kerogen maturation and illite/smectite composition in diagenesis [J]. *Journal of Petroleum Geology*, 1989, 12(1): 103–110
- [24] Seedwaid J S. Organic-inorganic interactions in petroleum-producing sedimentary basins [J]. *Nature*, 2003, 426(20): 327–333.
- [25] Madejova J. FTIR techniques in clay mineral studies [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2003, 31(1): 1–10.
- [26] He Hongping, Frost L R, Zhu Jianxi. Infrared study of HDIMA+

- intercalated montmorillonite[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2004, 60(12): 2853–2859
- [27] Parker R W, Frost R L. The application of DRIFT spectroscopy of the multicomponent analysis of organic chemicals adsorbed on montmorillonite[J]. *Clay and Clay Minerals*, 1996, 44(1): 32–40
- [28] Frost R L, Kristof J, Paroz G N, et al. Role of water in the intercalation of kaolinite with hydrazine[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, 208(12): 216–225.
- [29] Tyagi B, Chudasama C D, Jasra R V. Characterization of surface acidity of an acid montmorillonite activated with hydrothermal ultrasonic and microwave techniques[J]. *Applied Clay Science*, 2006, 31(1): 16–28.
- [30] 李东涛, 李文, 李保庆. 褐煤中水分的原位漫反射红外光谱研究[J]. *高等学校化学学报*, 2002, 23(12): 2325–2328
- Li Dongtao, Li Wen, Li Baoqing. In situ diffuse reflectance FTIR study on water in lignite[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2002, 23(12), 2325–2328
- [31] 李东涛, 李文, 孙庆雷, 等. 原位漫反射红外光谱中采用新的实验手段研究煤岩显微组分中的氢键[J]. *高等学校化学学报*, 2003, 24(4): 703–706
- Li Dongtao, Li Wen, Sun Qinglei, et al. A study on hydrogen bond in coal macerals with in situ diffuse reflectance FTIR by using a new experimental method[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2003, 24(4), 703–706.
- [32] Yariv S. Thermo-IR-spectroscopy analysis of the interactions between organic pollutants and clay minerals[J]. *Thermochimica*, 1996, 274(1): 1–35.
- [33] 史继扬, 向明菊. 未熟和低熟烃源岩中脂肪酸赋存形式与分布特征[J]. *科学通报*, 2001, 45(16): 1771–1776
- Shi Jiyang, Xiang Mingju. Occurrence and distribution of fatty acids in immature and low mature source rocks[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2001, 45(16): 1771–1776
- [34] 蔡进功, 包于进, 杨守业, 等. 泥质沉积物和泥岩中有机质的赋存形式与富集机制[J]. *中国科学 (D 辑)*, 2007, 37(2): 244–253
- Cai Jingong, Bao Yujin, Yang Shouye, et al. Research on preservation and enrichment mechanisms of organic matter in muddy sediment and mudstone[J]. *Science in China (Series D)*: 2007, 37(2): 244–253
- [35] Madejova J, Janek M, Komadel P, et al. FTIR analyses of water in MX-80 bentonite compacted from high salinity salt solution systems[J]. *Applied Clay Science*, 2002, 20(6): 255–271
- [36] Haberhauer G, Rafferty B, Strebl F, et al. Comparison of the composition of forest soil litter derived from three different sites at various decompositional stages using FTIR spectroscopy[J]. *Geoderma*, 1998, 83(3–4): 331–342
- [37] Rumpel C, Janik L J, Skjemstad J O, et al. Quantification of carbon derived from lignite in soils using mid-infrared spectroscopy and partial least squares[J]. *Organic Geochemistry*, 2001, 32: 831–839
- [38] Zaccaro P, Cabassi G, Ricca G, et al. Decomposition of organic residues in soil: experimental technique and spectroscopic approach[J]. *Organic Geochemistry*, 2002, 33(3): 327–345
- [39] Ingalls A E, Aller R C, Lee C, et al. Organic matter diagenesis in shallow water carbonate sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(21): 4363–4379
- [40] Yariv S, Cross H. Organic-clay complexes and interaction[M]. New York: Marcel Dekker, 2002: 39–174
- [41] Farmer V C, Mortland M M. An infrared study of the coordination of pyridine and water to exchangeable cations in montmorillonite and saponite[J]. *Journal of Chemistry Society A*, 1966, 68(2): 344–351
- [42] Sitar D P, Feinberg A E, Fripiat W. Interaction between organic and inorganic pollutants in clay interlayer[J]. *Clay and Clay Minerals*, 1994, 42(2): 187–196.
- [43] Rogan K R. Adsorption of oleic acid and triolein onto various minerals[J]. *Colloid and Polymer Science*, 1994, 272(1): 82–98
- [44] Aky z S, Aky z T, Yakar A E. FT-IR spectroscopic investigation of adsorption of 3-aminopyridine on sepiolite and montmorillonite from Anatolia[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2001, 565–566(3–4): 487–491
- [45] Eric J, Davies D, Jabeen N. The adsorption of herbicides and pesticides on clay minerals and soils. Part I: isoproturon[J]. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 2002, 43(3–4): 329–336.
- [46] Grim R E. Mineralogy of clay[M]. New York, USA: McGraw-Hill Book Co., 1953: 15–175
- [47] G ven N. Molecular aspects of clay-water interactions[C]. G ven N, Pollastro R M, eds. CM S workshop lectures: clay-water interface and its rheological implications(vol 4). Denver, USA: The Clay Minerals Society, Boulder, CO, 1992: 2–79
- [48] Harrison W E. Thermally induced diagenesis of aliphatic fatty acids in hobsence[J]. *AAFG Bulletin*, 1976, 60(3): 452–455
- [49] Laird D A, Chappell M A, Martens D A, et al. Distinguishing black carbon from biogenic humic substances in soil clay fractions[J]. *Geoderma*, 2008, 143(1–2): 115–122
- [50] 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 Xincui, Hu Wenxuan, Zhang Linye, et al. Study of combination pattern of soluble organic matter and clay minerals in the immature source rocks in Dongying Depression, China[J]. *Scientia Geologica Sinica*, 1999, 34(1): 69–77.
- [51] Acm ana S, Lahav N, Yariv S. A thermo-FTIR-spectroscopy analysis of A+-pillared smectites differing in source of charge, in KBr disks[J]. *Thermochimica Acta*, 1999, 340–341(14): 349–366
- [52] 赵杏媛, 张有喻. 粘土矿物与粘土矿物分析[M]. 北京: 海洋出版社, 1990: 37–56

2007, 28(4): 458-465.

Ni Xinfeng, Chen Hongde, Tian Jingchun, et al. Sedimentary framework of Changxing-Feixianguan Formations and its control on reservoiring in northeastern Sichuan basin [J]. Oil & Gas Geology, 2007, 28(4): 458-465

[10] 刘彬, 付孝悦, 刘国萍, 等. 川东北河坝地区储层预测与评价 [J]. 石油与天然气地质, 2008, 29(5): 690-696

Liu Bin, Fu Xiaoyue, Liu Guoping, et al. Prediction and Evaluation of Reservoirs in Heba Area, the Northeastern Sichuan Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2008, 29(5): 690-696

[11] 段金宝, 黄仁春, 程胜辉, 等. 川东北元坝地区长兴组-飞仙关组碳酸盐岩台地沉积体系及演化 [J]. 成都理工大学学报: 自然科学版, 2008, 35(6): 663-668

Duan Jinbao, Huang Renchun, Cheng Xiaohui, et al. Depositional system and the evolution of carbonate rock platform of Changxing-Feixianguan period in Yuanba area of Northeast Sichuan [J]. Journal of Chengdu University of Technology: Sci & Technol Ed, 2008, 35(6): 663-668

[12] 郑荣才, 罗平, 文其兵, 等. 四川盆地东北部飞仙关组层序-岩相古地理特征和鲕滩预测 [J]. 沉积学报, 2009, 27(1): 1-8

Zheng Rongcai, Luo Ping, Wen Qibin, et al. Characteristics of Sequence-based Lithofacies and Paleogeography and Prediction of Oolitic Shoal of the Feixianguan Formation in the Northeastern Sichuan [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2009, 27(1): 1-8

[13] 魏国齐, 谢增业, 刘满仓, 等. 四川盆地长兴-飞仙关组的有效储集相带 [J]. 天然气工业, 2009, 29(9): 35-38.

Wei Guoqi, Xie Zengye, Liu Mancang, et al. Favorable reservoir facies tracts in the Changxing-Feixianguan Formations of Sichuan Basin [J]. Natural Gas Industry, 2009, 29(9): 35-38

[14] 陈洪德, 钟怡江, 侯明才, 等. 川东北地区长兴组-飞仙关组碳酸盐岩台地层序充填结构及成藏效应 [J]. 石油与天然气地质, 2009, 30(5): 539-547

Chen Hongde, Zhong Yijiang, Hou Mingcai, et al. Sequence styles and hydrocarbon accumulation effects of carbonate rock platform in the Changxing-Feixianguan Formations in the Northeastern Sichuan Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2009, 30(5): 539-547

[15] 郭旭升, 郭彤楼, 黄仁春, 等. 普光-元坝大型气田储层发育性与预测技术 [J]. 中国工程科学, 2010, 12(10): 82-90

Guo Xusheng, Guo Tonglou, Huang Renchun, et al. Reservoir development characteristics and predication technologies of large Puguang-Yuanba Gas Field [J]. China Engineering Science, 2010, 12(10): 82-90

[16] 王恕一, 蒋小琼, 管宏林, 等. 川东北普光气田下三叠统飞仙关组储层成岩作用研究 [J]. 石油实验地质, 2010, 32(4): 366-372

Wang Shuyi, Jiang Xiaoqiong, Guan Honglin, et al. Diagenesis effects of lower triassic feixianguan formation reservoir in Puguang Gas Field Northeast Sichuan [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2010, 32(4): 366-372

(编辑 董立)

(上接第 55 页)

Zhao Xinyuan, Zhang Youyu. Clay minerals and clay minerals analysis [M]. Beijing: Ocean Press, 1990: 37-56.

[53] 刘林玉. 蒙皂石粘土矿物不正常转化的实例分析 [J]. 矿物分析, 1998, 18(23): 203-208

Liu Linyu. A case analysis of abnormal conversion of smectite clay mineral [J]. Acta Mineralogica Sinica, 1998, 18(23): 203-208.

[54] 刘宝珺, 李伟, 付建奎, 等. 吐哈盆地台北凹陷粘土矿物纵向异常演化与成因分析 [J]. 地球科学-中国地质大学学报, 2002, 27(5): 504-508

Liu Baojun, Li Wei, Fu Jiankui, et al. Genesis of abnormal evolution of clay minerals at different diagenetic stages in Taipei Depression of Tuha Basin [J]. Earth Science: Journal of China University of Geosciences, 2002, 27(5): 504-508.

[55] 王芙蓉, 何生, 杨智, 等. 蒙皂石粘土矿物不正常转化的研究——以准噶尔盆地为例 [J]. 油气地质与采收率, 2006, 13(4): 25-27

Wang Furong, He Sheng, Yangzhi, et al. A study on abnormal transformation of smectite clay minerals—a case study of Jungar Basin [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2006, 13(4): 25-27

[56] 王宝清. 川西-川西北地区上三叠统碎屑储集岩成岩作用 [J]. 石油实验地质, 2008, 30(1): 73-78, 85

Wang Baoqing. Diagenesis of Upper Triassic reservoir detrital rocks in west and northwest of Sichuan Basin [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2008, 30(1): 73-78, 85

(编辑 李军)