

文章编号:0253-9985(2010)03-0300-09

有机粘土复合体抽提特征及其石油地质意义

蔡进功¹, 卢龙飞^{1,2}, 宋明水³, 丁飞¹, 包于进³, 樊馥¹

(1. 同济大学 海洋地质国家重点实验室, 上海 200092;

2. 中国石油化工股份有限公司 石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214151;

3. 中国石油化工股份有限公司 胜利油田分公司 勘探事业部, 山东 东营 257015)

摘要:对合成的(0号样)和天然的(从烃源岩中提取粒度小于2 μm 的1号样)有机粘土复合体,经氯仿和超临界流体相继抽提后进行抽提量、族组分及色谱分析,并对相继抽提的残渣进行总有机碳(TOC)、X-衍射(XRD)、红外(IR)和热分析检测,研究烃源岩中有机质的赋存方式及其石油地质意义。对有机粘土复合体进行氯仿和超临界流体相继抽提后,抽提量发生较大的变化,超临界流体抽提色谱的主峰碳向高碳数方向移动,反应了不同强度抽提剂获取有机质特征的差异。但是,抽提残渣的TOC含量仍较高,表明经相继抽提后粘土仍结合有大量的有机质。在抽提残渣的XRD曲线上,250℃时d001反射峰大于1.0 nm,直至升温到550℃时d001反射峰移至1.0 nm处,表明蒙脱石层间存在有机质。抽提前、后的有机粘土复合体,在差热(DTA)曲线上350℃附近出现显著的放热峰;在IR曲线上的有机质特征峰(2 924, 2 852, 1 388和725 cm^{-1})和水的特征峰(1 634 cm^{-1}),仅是强度有所减弱而均未发生位移,表明相继抽提并没有破坏粘土矿物层间结合的有机质。对比抽提前、后的特征认为,抽提获取了粘土表面吸附的或孔隙间的有机质,而抽提残渣仍保留了粘土矿物层间结合的有机质,且数量较大和稳定,这些都与干酪根的特征不同。因此,应探索有机质生烃和资源评价参数研究的新思路,这对深化认识有机质生烃机理和油气勘探策略都具有重要的意义。

关键词:抽提和残渣;有机质赋存;石油地质意义;有机粘土复合体

中图分类号:TE135

文献标识码:A

Characteristics of extraction of organo-clay complexes and their significance to petroleum geology

Cai Jingong¹, Lu Longfei^{1,2}, Song Mingshui³, Ding fei¹, Bao Yujin³ and Fan Fu¹

(1. State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092, China;

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

3. Geological Scientific Research Institute, SINOPEC Shengli Oilfield Company, Dongying, Shandong 257000, China)

Abstract: Two samples of organic clay complex, one is synthesized (sample No. 0) and the other is natural (sample No. 1 with grain size less than 2 μm acquired from source rocks), are extracted by chloroform and supercritical fluid successively. Analyses of extract volume, group composition, and GC-MS were carried out and TOC, XRD, IR and thermal analysis methods were applied to the residue to study the occurrence of organic matter in source rocks and its significance to petroleum geology studies. The result reveals that the amounts of extract are quite different for chloroform and supercritical fluid. For the supercritical fluid, the dominant GC peak of carbon shows a tendency of moving towards carbon with larger numbers, indicating a difference in characteristics of organic matters revealed by different extraction agents. However, the TOC in the residue is still high, showing that a significant amount of organic matters still exist on clay surfaces after successive extraction processes. The XRD

收稿日期:2010-03-31。

第一作者简介:蔡进功(1961—),男,教授、博士生导师,海洋沉积学与石油地质学。

基金项目:国家自然科学基金项目(40872089);中国石油化工股份有限公司科技局基金项目(P08039);中国石油大学(北京)国家油气重点实验室资助项目(P08026)。

curve of the residue reveals that the value of reflection peak d001 is more than 1.0 nm at 250°C and close to 1.0 nm when heated to 550°C, indicating the existence of organic matter between smectite layers. For the organic matter complexes before and after extraction, a salient exothermic peak occurs on the DTA curve at a temperature of 350°C, and the characteristic peaks of organic matter ($2\,924\text{ cm}^{-1}$, $2\,852\text{ cm}^{-1}$, $1\,388\text{ cm}^{-1}$ and 725 cm^{-1}) and of water ($1\,634\text{ cm}^{-1}$) on the IR curves weaken in absorption intensity but do not shift in locations, indicating that successive extractions do not destroy the organic matters in between clay mineral layers. A comparison of the geochemical behaviors before and after extraction shows that the organic matters absorbed on the clay surface or inter-pores are extracted, but those between clay mineral layers are still preserved in the extraction residuals and they are abundant and stable, a phenomenon quite different from that of kerogen. Therefore, novel approaches for exploring the hydrocarbon generation of organic matters and resource evaluation parameters should be developed, and they are of great significance both to the understanding of hydrocarbon generation mechanism and to the formulation of exploration strategies.

Keywords: extract and residue, organic matter occurrence, petroleum geological significance, organo-clay complex

抽提方法是获取表层沉积物、土壤和烃源岩中可溶有机质的重要方法^[1~4],获得的参数是研究有机质的赋存状态以及进行烃源岩评价和油气资源量计算的重要依据。抽提方法有多样,如氯仿沥青“A”抽提和 CO₂ 超临界流体抽提等,获得的可溶有机质的量和族组分均具有较大的差异性^[5~9]。从烃源岩中提取粒度小于 2 μm 的有机粘土复合体的抽提研究发现,可溶有机质结合方式和有机质成分也具有多样性^[10~12]。这些研究都充分展现了抽提物的有机质特征,但对抽提物的残渣——无机矿物的特征关注较少。众所周知,粘土等细颗粒沉积物中富含有机质^[1,13]。在表层沉积物中,有机碳与沉积物比表面间存在良好的线性关系^[14,15],有机质可保存于粘土的微孔隙中,或与粘土通过化学键合而保存^[16~20]。由此看来,有机质与粘土的相互关系极其复杂,搞清二者间的相互关系及作用机理对于深刻理解烃源岩中有机质的生烃演化进程具有重要的意义。

自然界中粘土矿物和有机质类型多样,这为开展研究增加了难度。但是,粘土矿物与有机化合物的合成实验和识别研究较为成熟,如对蒙脱石-赖氨酸复合体^[21]及单链、双链和三链的烷基氨盐与钠蒙脱石复合体^[22~24]等,利用 X-衍射(XRD)研究有机质在粘土矿物层间的排列方式,利用差热和红外(IR)等揭示有机质与粘土矿物的结合方式的差异性^[25],这些都为开展有机粘土复合体的研究和表征奠定了基础。为此,选取人工

合成的钠蒙脱石-HDTMA(十八烷基三甲基溴化铵)复合体(0号样品)以及从烃源岩中提取的粒度小于 2 μm 的富含蒙脱石的有机粘土复合体(1号样品),经氯仿和超临界流体相继抽提处理后,进行抽提量、族组分、色谱分析;对相继抽提处理后的残渣,进行总有机碳(TOC),XRD,IR 和热分析检测。采用抽提物与残渣特征、合成实验与烃源岩相对比的研究方法,揭示粘土结合有机质的特征以及赋存机制,为研究石油成因机理及进行油气资源评价提供可靠依据。

1 样品与实验流程

1.1 样品

选取矿山蒙脱石,提纯后经 Na 溶液饱和制成钠蒙脱石(阳离子交换容量 CEC 为 945 mmol/kg),备合成实验用;有机化合物为十八烷基三甲基溴化铵(HDTMA),属阳离子表面活性剂,常温下稳定、不溶于水。具体实验步骤如下:称出粘土样品,加入水介质中,高速搅拌成悬浊液;按 CEC 1.0 mol/kg(即蒙脱石饱和和吸附有机质)加入 HDTMA 有机物,置电磁搅拌器上搅拌 8 h,静置分层,弃去上清液;再用蒸馏水洗涤至 AgSO₄ 溶液中检测不到 Br 的存在为止,静置 2 天,经离心分离得到有机粘土复合体;将所制得的有机粘土复合体(0号样品)在 40°C 干燥箱烘干,碾磨后备分析检测用。

烃源岩样品采自济阳坳陷的东营凹陷,埋深

为1 290 m, TOC 含量为9.78%。样品粉碎后加入蒸馏水,经超声波分散和冲洗后,再提取出粒度小于2 μm 有机粘土复合体。将提取的有机粘土复合体(1号样品)经离心和40℃干燥箱烘干,研磨后备分析检测用。在有机粘土复合体中,含蒙脱石83%、伊利石9%、高岭石6%和绿泥石2%,伊/蒙混层比为60%^[26],蒙脱石是主要的粘土矿物。

1.2 实验流程

1) 氯仿沥青“A”抽提

将有机粘土复合体样品在40~45℃干燥箱烘干4 h以上,并保持干燥待用。抽提仪为YS全自动多功能抽提仪,控温35~90℃;电子天平为EB2800型、感量0.1 g, R200D型、感量0.1 mg。采用密封式化验制样粉碎机、紫外光仪、恒温干燥箱及真空旋转蒸发器。

操作步骤是:

① 称取粉碎后岩样若干克,装入样品筒,放入抽提器中;

② 在500 mL平底烧瓶内加入约400 mL氯仿,并投放几片铜片,达到脱硫目的,然后将滤筒、抽提器、平底烧瓶装仪器装置上;

③ 将水浴锅内注满水,接通冷却水电源,把水浴温度调节在80~85℃;

④ 打开仪器电源及加热开关,待溶剂沸腾并润湿样品开始回流后予以清零记时并进入自动抽提状态,连续抽提8 h;

⑤ 观察抽提液中的铜片颜色,若铜片完全变黑,应再加铜片,直至铜片不完全变黑,表明硫已全部脱完,然后将平底烧瓶置于真空旋转蒸馏仪中浓缩抽提液至3~5 mL时取下;

⑥ 取短颈漏斗,用脱脂棉过滤浓缩液于预先恒重好的坩埚中,反复用氯仿清洗底瓶和脱脂棉直至在紫外光下不发荧光为止,之后在不超过40℃的条件下将坩埚内的溶剂挥发至近干;

⑦ 将坩埚置于干燥箱中,在40℃条件下恒温30 min后取出放入干燥器中,在天平室冷却30 min后称量,两次称量之差不超过1.0 mg为合格,最后利用公式计算氯仿A的含量。

2) CO₂超临界流体抽提

试验仪器为SFXTM2-10超临界抽提仪(美国ISCO公司)。试剂包括正己烷、二氯甲烷、三氯

甲烷(分析纯,并经过重新蒸馏提纯)及高纯CO₂(含量为99.99%)。

CO₂超临界流体抽提的条件为:压力31 MPa;温度55℃;时间30 min;改性剂为浓度5%的异丙醇;动态抽提CO₂流量为1 mL/min。

分析步骤是:

① 称量样品装入不锈钢样品桶(容量11 g左右),每个样品根据需要进行多次装填;

② 按照方法条件设定抽提模式为恒压,抽提室温度为55℃,压力为31 MPa,改性剂为浓度5%的异丙醇;

③ 装入样品,打开仪器抽提室阀门,使样品处于超临界状态下的CO₂环境中静态抽提30 min,然后打开限流管阀门,CO₂流量约为1 mL/min,动态抽提15 min,利用装有正己烷的称量瓶收集抽提物;

④ 最后利用公式进行计算。

2 结果与讨论

2.1 相继抽提物特征

2.1.1 抽提量与族组分

选取人工合成(0号)和烃源岩中复合体样(1号)样品,分别进行氯仿和超临界流体抽提(表1)。可以看出,抽提前有机碳含量为19.02%和6.74%。当利用氯仿和超临界流体抽提后,有机碳含量仍高达16.78%和6.58%,表明粘土结合有机质相当牢固,各种抽提过程中大量的有机质并不能被萃取。氯仿抽提量较高,分别为0.757 5%和0.348 8%;而超临界流体抽提量则急剧下降为0.025 7%和0.089 4%,下降幅度达一个数量级。

从族组分上看(表1),氯仿抽提中烷烃和芳烃含量较低,而超临界流体抽提中则二者含量较高,但是非烃含量的变化不大,表明利用强抽提剂对强结合的有机质作用不大。

2.1.2 色谱特征

从0号和1号样品抽提物的饱和烃色谱图上发现以下特点(表2;图1):

① 0号样品的氯仿抽提与超临界流体抽提相比,碳数范围由14~29变为10~35,主峰碳数略

表 1 有机粘土复合体样品抽提参数

Table 1 Extraction parameters of organo-clay complex samples

样品	抽提方式	原样 TOC 含量, %	氯仿沥青 “A” 含量, %	族组分含量						抽提残渣 TOC 含量, %
				烷烃, %	芳烃, %	非烃, %	沥青质, %	总烃, %	(非烃 + 沥青质)/总烃	
0 号	氯仿	19.02	0.757 5	8.35	2.53	44.56	6.58	10.88	4.70	—
	超临界流体	—	0.025 7	14.71	8.82	44.12	0	23.53	1.88	16.78
1 号	氯仿	6.74	0.348 8	9.67	4.33	52.93	0	14.00	3.78	—
	超临界流体	—	0.089 4	10.87	6.52	43.48	0	17.39	2.50	6.58

表 2 有机粘土复合体样品抽提物色谱参数特征

Table 2 GC parameters of extracts of organo-clay complex samples

样品	抽提方式	主峰碳	OEP	CPI	Pt/Ph	Pr/n - C ₁₇	Ph/n - C ₁₈	$\sum C_{21}/\sum C_{22}$	$(C_{21} + C_{22})/(C_{28} + C_{29})$
0 号	氯仿	17	1.38	1.71	3.17	0.05	0.02	3.99	2.51
	超临界流体	18	1.38	1.77	0.28	0.03	0.03	1.86	4.81
1 号	氯仿	16	1.53	1.58	0.63	0.92	1.26	1.52	1.72
	超临界流体	23	1.40	1.41	0.19	0.45	0.51	0.49	5.55

注:OEP 为碳奇偶优势比;CPI 为碳优势指数;Pr 为姥鲛烷;Ph 为植烷。

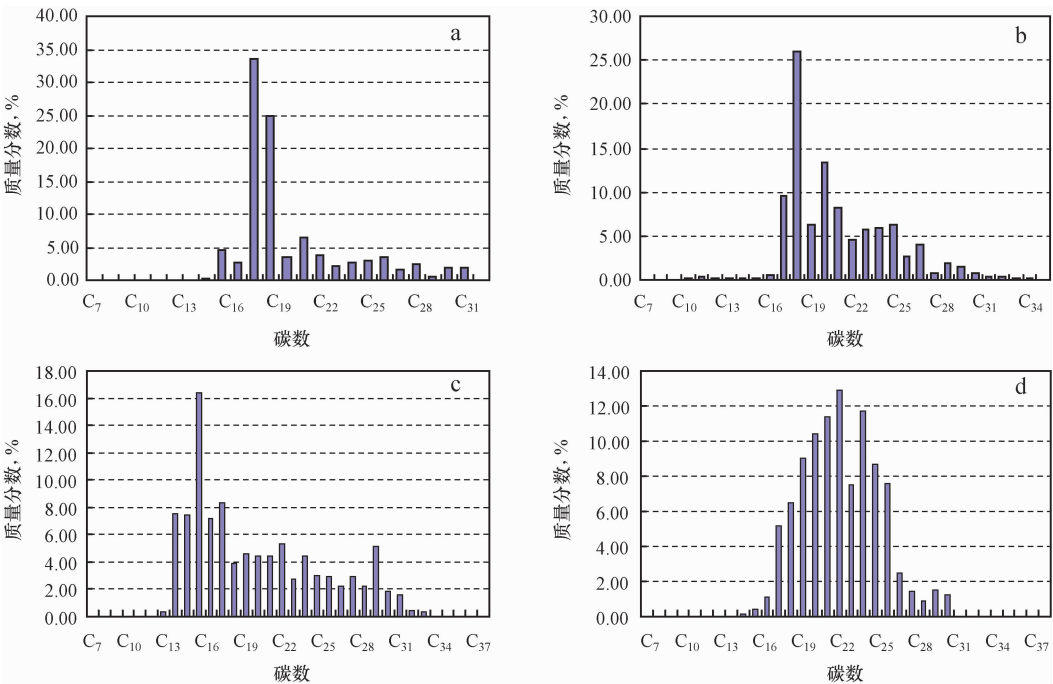


图 1 有机粘土复合体样品抽提物色谱棒状图

Fig. 1 GC histogram of extracts of organo-clay complex samples

a. 0 号样品,氯仿抽提;b. 0 号样品,超临界抽提;c. 1 号样品,氯仿抽提;d. 1 号样品,超临界抽提

有增加(表 2)。其中,在氯仿抽提物中,C₁₇和 C₁₈ 组分占绝对优势,可达到抽提物的一半以上,而其他组分除 C₂₁外均小于 5%;在超临界流体抽提物中,C₁₈和 C₂₁之和仅占 40%,其余组分含量多大于 5%。类似特征在 1 号样品中同样出现(表 2;图 1),

这表明超临界流体抽提能抽出大分子的有机物质。

② 结合 0 号和 1 号样品的族组成分析来看,经过超临界流体抽提后,饱和烃和芳香烃组分相对含量有明显增加,而非烃基本不变,且沥青质消失,故推断超临界流体抽提能萃取更多的结合较

紧密的饱和烃与芳香烃,而对含有官能团的非共价键结合的有机质似乎影响不大。

③ 碳奇偶优势比(*OEP*)、碳优势指数(*CPI*)等色谱参数变化不大(表 2),但是 $\sum C_{21}/\sum C_{22}$ 比值相对减小, $(C_{21} + C_{22})/(C_{28} + C_{29})$ 值增大,这与超临界流体抽提物中富含高碳数的有机物特征相一致。

2.2 原样与抽提残留物特征对比

2.2.1 X-衍射(XRD)分析

将 0 号和 1 号样品经超临界流体抽提后的残渣分别进行自然片、250℃ 和 550℃ 条件下的 XRD 分析检测(图 2)后发现,d001 反射峰当加温至 250℃ 时,反射峰值大于 1.0 nm,当加温至 550℃ 时才移至 1.00 nm 处。将这个特征与相继抽提前有机粘土复合体的特征对比^[26],发现二者极其相似,表明经超临界流体抽提后粘土矿物层间仍有有机质存在。

2.2.2 热分析

对 0 号和 1 号样品有机粘土复合体以及超临

界流体抽提后的残渣进行热分析,发现抽提前、后的曲线特征基本一致(图 3)。在 100℃ 以前和 500℃ 以后出现吸热峰,这是粘土矿物的特征反应;在 100 ~ 500℃ 区间,放热峰出现双峰态,即在 250℃ 和 400℃ 附近有两个显著的有机质燃烧放热峰,这与粘土矿物层间有机质燃烧放热峰的特征相似,表明粘土矿物层间的有机质仍大量存在。

2.2.3 红外(IR)分析

对比 0 号和 1 号样品有机粘土复合体及氯仿和超临界流体相继抽提后残渣的 IR 特征,发现原始复合体样品与经氯仿和超临界流体相继抽提后的样品无结构意义上的明显变化(图 4,图 5)。0 号样品抽提后粘土矿物的结构羟基振动峰(3 621 cm⁻¹)和硅氧四面体底氧 Si—O 伸缩振动峰(1 039 cm⁻¹)均未发生移动,仅硅氧四面体顶氧 Si—O 伸缩振动峰(肩峰)从 1 115 cm⁻¹移至 1 113 cm⁻¹;吸附水的弯曲振动峰从 1 635 cm⁻¹增至 1 637 cm⁻¹,伸缩振动峰未发生移动;有机质脂肪链的 CH₃,CH₂ 伸缩振动峰位于 2 920 和 2 851 cm⁻¹处,抽提前、后也未发生位移。

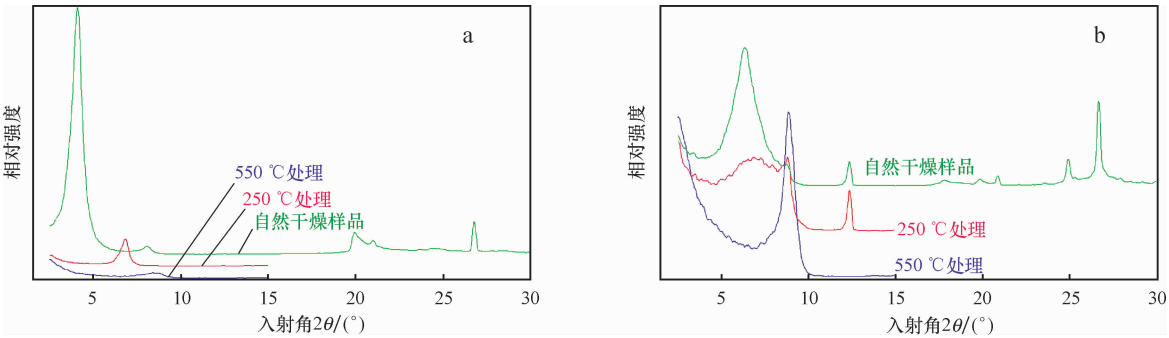


图 2 有机粘土复合体样品超临界流体抽提后残渣 XRD 谱图

Fig. 2 XRD curve of residue from organo-clay complex samples after supercritical fluid extraction
a. 0 号样品;b. 1 号样品

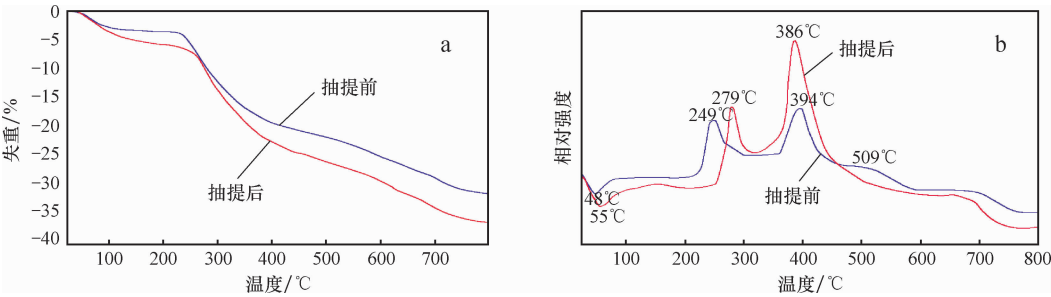


图 3 0 号样品超临界流体抽提前、后热重(a)与差热(b)曲线

Fig. 3 TG and DTA curves of sample No. 0 before and after supercritical fluid extraction

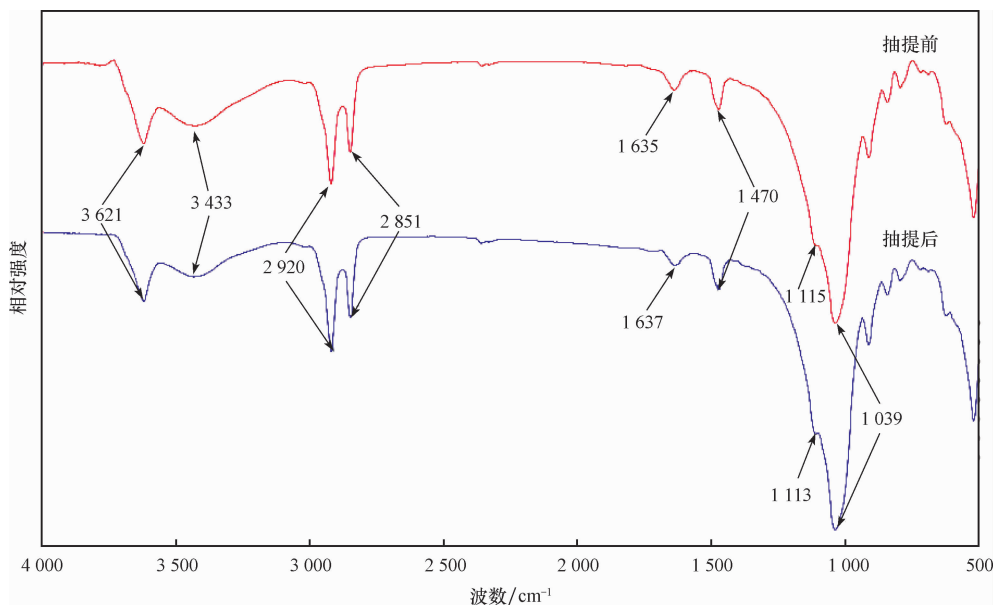


图4 0号样品超临界流体抽提前、后红外光谱对比(室温)

Fig. 4 Comparison of IR curves for sample No. 0 before and after supercritical fluid extraction (at room temperature)

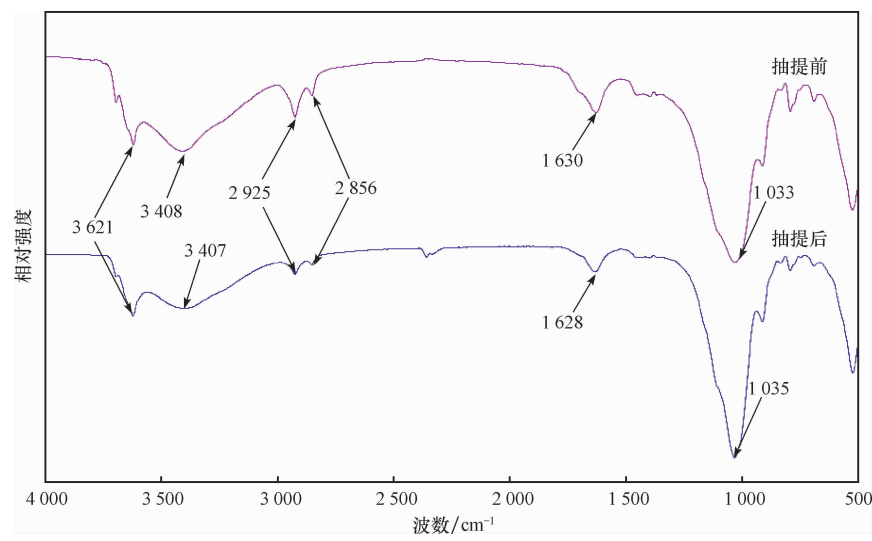


图5 1号样品超临界流体抽提前、后红外光谱对比(室温)

Fig. 5 Comparison of IR curves for sample No. 1 before and after supercritical fluid extraction (at room temperature)

1号样品抽提后黏土矿物的结构羟基振动峰($3\,621\text{ cm}^{-1}$)未发生移动,硅氧四面体底氧 Si—O 伸缩振动峰从 $1\,033\text{ cm}^{-1}$ 移至 $1\,035\text{ cm}^{-1}$,但顶氧 Si—O 伸缩振动峰($1\,117\text{ cm}^{-1}$)未发生漂移;吸附水的弯曲振动峰从 $1\,630\text{ cm}^{-1}$ 移至 $1\,628\text{ cm}^{-1}$,伸缩振动峰由 $3\,408\text{ cm}^{-1}$ 移至 $3\,407\text{ cm}^{-1}$ 、基本未发生移动;有机质脂肪链的 CH_3 , CH_2 伸缩振动峰($2\,925$ 和 $2\,856\text{ cm}^{-1}$)未发生移动,但强度明显减弱,反映出相当数量的有机质被抽提分离出去。0

号和1号粘土复合体抽提前、后的红外特征显示,粘土矿物主要结构基团和有机质官能团振动峰无明显位移,说明粘土矿物的结构未发生改变,剩余有机质也未受到抽提的影响,表明氯仿与超临界流体相继抽提所得有机质主要为粘土矿物表面物理吸附或粘土孔隙束缚的有机质。抽提后复合体中的有机质脂肪链的甲基和亚甲基振动峰依然十分明显,说明这部分剩余有机质无法通过抽提实现与粘土矿物的分离,推断它们通过化学键合作

用与粘土矿物结合。

3 讨论

3.1 有机质赋存方式的差异

3.1.1 粘土吸附的有机质

采用氯仿和超临界流体相继抽提,可以获得一定数量的有机质(表1),这与前人的研究相一致,表明不同抽提剂对有机质抽提量的影响^[5~9]。但是,在抽提后残渣中 TOC 含量仍较高(表1),并且抽提前、后的 XRD(图1)、热分析(图2)和 IR(图3)曲线特征极其相似,特别是与人工合成的有机粘土复合体的特征相似更甚^[13,22~24,26],表明通过相继抽提获取的这部分有机质与粘土矿物的吸附关系较弱。在1号样品中,超临界流体抽提残渣的各种曲线特征虽然也具有相似性,但热分析曲线由双峰变为单峰、IR 曲线上各波谱的幅度大面积减少,表明烃源岩中的有机粘土复合体与人工合成的具有差异性,这可能与地层中有机质和矿物类型多样有关。综合分析人工合成及烃源岩中的有机粘土复合体的各种检测数据,认为相继抽提获取了以物理吸附方式赋存于粘土表面或孔隙间的有机质^[14~20],而不是粘土矿物层间结合的有机质^[10,11],这并不造成有机粘土复合体基本结构大的变化;即使采用超临界流体抽提的方法,也不能很好地获得粘土矿物层间结合的有机质。

3.1.2 粘土矿物层间的有机质

分析相继抽提后残渣 XRD 曲线上的 d001 衍射峰值变化(图2),发现在 250℃ 时其值大于 1.0 nm,而 550℃ 时其值为 1.0 nm,这些特征与蒙脱石矿物的特征不同,而与人工合成的有机粘土复合体的特征相似^[22,24,26],表明粘土矿物层间仍有有机质存在。对比有机粘土复合体与相继抽提后残渣的热分析曲线(图3),发现抽提前、后的曲线特征相似,在 100~500℃ 区间有放热峰出现,这与 Carrado(2000)^[23]人工合成的有机粘土复合体的 DTA(差热)曲线的特征完全相似。XRD 与热分析的结果都具有很好的一致性和相似性,即都是在 100~500℃ 区间发生变化,表明有机粘土复合体在经历了相继抽提后粘土矿物层间有机质依然存在,且变化不大。

在红外光谱曲线上,2 924 和 2 852 cm^{-1} 两个吸收峰为饱和烃 CH 伸展振动吸收峰,1 388 cm^{-1} 峰为饱和烃中 CH 的对称变形振动吸收峰、但没有出现明显的分裂,725 cm^{-1} 峰为 CH 平面摇摆振动吸收峰,这些峰的出现均表明在复合体中存在着有机分子,它们的消失或变弱反映了样品中有机质的减少。当这些有机质被分离出去后,粘土矿物的各种键和基团的吸收特征没有明显变化,仅有层间 H—O—H 的弯曲振动峰 1 634 cm^{-1} 发生左移至 1 638 cm^{-1} ,根据红外吸收光谱的分析原理^[25],这种现象表明 H—OH 与其他基团脱附,即表明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。

综合对比天然与人工合成的有机粘土复合体超临界流体抽提前、后的各种检测数据,认为利用氯仿和超临界流体相继抽提后仍有大量有机质存在于粘土矿物层间,也就是说粘土矿物层间对有机质具有极好的保护性,并且它与粘土矿物间具有键合关系,有机质的稳定性较高。

3.2 石油地质意义

3.2.1 有机质保存方式的关注

通过人工合成和烃源岩中的有机粘土复合体的抽提特征研究发现,粘土细颗粒等更易于保存可溶有机质^[17,20,26,27],并且具有粘土层间结合以及粘土表面或孔隙间吸附有机质两种方式。粘土层间有机质由于有机质进入到粘土矿物的层间,致使粘土矿物的晶格对有机质具有极好的保护作用^[21~24];粘土表面或孔隙间有机质易受到氧化和生物降解及破坏^[28],对有机质的保存不利。这种差异性在早期成岩演化过程中对有机质的命运会产生重大的影响^[10,29]。不同粘土矿物类型的比表面积、孔隙性以及层间域有极大的差异性^[30,31],特别是蒙脱石在自然界中常见,并具有一定的比表面积和孔隙性以及极好的层间域,更易于产生层间结合的有机质,能更好地富集和保护有机质^[26,27];并且,在不同地质历史时期的油气储量与蒙脱石含量密切相关^[10,32,33],反应了矿物类型对有机质保存方式的贡献。因此,在关注细颗粒保护有机质的同时,应更进一步研究其粘土矿物类型的差异。

3.2.2 生烃机理的关注

对比抽提前、后的检测数据,特别是 IR 的检测数据,可以看出粘土层间结合以及粘土表面或孔隙间吸附的有机质的结合方式具有差异性。前者主要以化学键合的形式相结合,因而在 IR 曲线上具有较强的峰值;而后者主要是物理吸附。这种储存在粘土矿物层间的有机质仅靠压实作用难以排出,只有当蒙脱石层向伊利石层转化、蒙脱石晶格破坏时有机质才能释放进而成烃,由此产生了干酪根的生油门限深度与蒙脱石脱水的顶界深度较接近等现象^[29,34,35]。据有机粘土化学理论研究,以氢键、离子偶极力、静电作用和范德华力等键合方式相互结合^[16,25],当有机质与粘土矿物发生复合以后,其表面性质将不再是有机质和粘土的简单总和,对于阳离子交换量与表面积来说往往小于总和值,表明有机粘土复合体的物理和化学性质也会发生重大变化。可以说粘土复合体既不同于粘土矿物、也不同于有机质,它是一种具有独自特征的物质。由此看来,在高度关注粘土层间结合和表面吸附的可溶有机质在生烃中的作用外,更应关注除了热以外控制粘土层间结合有机质生烃的机理。

3.2.3 资源评价参数的关注

通常认为,烃源岩中的生烃量总以索式抽提氯仿沥青“A”的抽提量为参照^[4],并把氯仿沥青“A”和总烃量作为资源评价的基础指标。但是,经氯仿抽提后粘土矿物层间的有机质并没有发生很大的变化,仍具有较高的 TOC 含量,并且有机质与粘土结合的结构稳定,而氯仿沥青“A”只是代表了粘土吸附的有机质。因此,氯仿沥青“A”如何体现生烃运移后残留下来有机质的量,如何反应有机质向石油转化的程度,这值得深入的思考。粘土层间结合的有机质在 200~600℃表现出较强的稳定性,而在资源评价中常采用热解(Rock-Eval)分析的游离烃(S_1)和热解烃(S_2)等生烃量参数来反应有机质的生烃能力。那么, S_1 和 S_2 等参数与粘土层结合有机质间关系如何,也就是从有机质与粘土矿物相互作用的角度如何审视 S_1 和 S_2 参数所代表的意义,这也是值得关注的问题。在烃源岩中,粘土与有机质并不是简单的共生关系,二者间的关系极其密切,且有键合关系。因此,在泥岩的成岩演化过程中,随着粘土矿物的转化,有机质

定会发生相应的变化。这启示人们能否利用粘土矿物与有机质间的键合关系特征,在油气资源评价中引入矿物学参数,来恢复有机质的变化特征,进而打破目前以烃源岩的残余有机碳为主体的资源评价方式,从而提高油气资源评价的可信度。

4 结论

1) 粘土吸附有机质有两种方式:一是以物理吸附的方式存在于粘土表面,可通过氯仿与超临界流体相继抽提而获取;二是以相互结合的方式存在于粘土矿物的层间,可用 XRD,DTA 和 IR 等检测手段来表征。

2) 粘土矿物层间结合的有机质量较大,具有极好的稳定,这在相继抽提前、后的 TOC 含量变化以及 XRD,DTA 和 IR 等特征曲线上有很好的体现。

3) 由于烃源岩有机质结合方式的差异性,在有机质生烃机理的控制因素、资源评价的参数(如抽提参数)以及资源评价的思路,都应进行新的探索。这对深化认识烃源岩中有机质的演化和石油的成因机理以及油气评价参数和石油勘探策略的研究都具有重要的意义。

参 考 文 献

- 1 Tissot B P, Welte D H. 石油的形成与分布[M]. 徐永元, 徐灏, 郝石生, 等译. 北京: 石油工业出版社, 1989. 339~390
- 2 Garcette-Lepecq A. Lipids and their modes of occurrence in two surface sediments from the Danube delta and northwestern Black sea: implications for sources and early diagenetic alteration I: carboxylic acids[J]. Organic Geochemistry, 2004, 34: 959~980
- 3 Shirshova L T, Ghabbour E A, Davies G. Spectroscopic characterization of humic acid fractions isolated from soil using different extraction procedures[J]. Geoderma, 2006, 133: 204~216
- 4 关德范, 徐旭辉, 李志明, 等. 成盆成烃成藏理论思维与有限空间生烃模式[J]. 石油与天然气地质, 2008, 29(6): 700~715
- 5 沈忠民, 冯祖钧, 周光甲, 等. 超临界流体对生油岩烃类抽提研究[J]. 南京大学学报, 1995, 31(4): 635~640
- 6 许敏, 郭绍辉, 李术元, 等. 烃源岩的溶剂抽提研究[J]. 石油大学学报(自然科学版), 2001, 25(3): 49~51
- 7 黄第藩, 张大江, 王培荣, 等. 中国未成熟石油成因机制和成藏条件[M]. 北京: 石油工业出版社, 2003. 79~179
- 8 张林晔, 宋一涛, 王广利, 等. 济阳拗陷湖相烃源岩有机质化学组成特征及其石油地质意义[J]. 科学通报, 2005, 50(21): 2392~2402
- 9 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):1 531 ~ 1 534

10 关平. 辽河盆地第三系成岩作用与有机质成熟作用的关系[J]. 石油与天然气地质,1989,10(1):23 ~ 29

11 陆现彩,苗德玉. 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

12 Guo Shaohui,Li Shuyuan,Qin Kuangzong. CS2/NMP extraction of immature source rock concentrates [J]. Organic Geochemistry, 2001,31:1 783 – 1 795

13 蔡进功. 泥质沉积物和泥岩中有机粘土复合体[M]. 北京:科学出版社,2004. 53 ~ 143

14 Mayer L M. Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1994,58:1 271 – 1 284

15 Mayer L M. Relationships between mineral surfaces and organic carbon concentrations in soils and sediments[J]. Chemical Geology,1994,114:347 – 363

16 Theng B K. Formation and properties of clay-polymer complexes [M]. Amsterdam:Elsevier,1979. 1 – 154

17 Hedges J I,Keil R G. Sedimentary organic matter preservation:an assessment and speculative synthesis [J]. Marine Chemistry, 1995,49:81 – 115

18 Mayer L M,Schick L L. Organic matter in small mesopores in sediments and soils[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,2004,68:3 863 – 3 872

19 Ransom B,Bennett R H,Baerwald R,et al. TEM study of in situ organic matter on continental margins:occurrence and the “mono-layer” hypothesis[J]. Marine Geology,1997,138:1 – 9

20 Chenu C,Plante A F. Clay-sized organo-mineral complexes in a cultivation chronosequence:revising the concept of the primary organo-mineral complexes [J]. European Journal of Soil Science, 2006,57:596 – 607

21 Parbhakar A,Cuadros J,Mark A,et al. Adsorption of L-lysine on montmorillonite[J]. Colloids and Surfaces,2007,307:142 – 149

22 Sheng G,Royd S A. Relation of water and natural organic compounds in the interlayers of mixed Ca/Trimethylphenlammonium-smectite[J]. Clays & Clay Mineral,1998,46(1):10 – 17

23 Carrado K A. Synthetic organo- and polymer-clays:preparation characterization,and materials applications [J]. Appl Clay Sci,2000,17:1 – 23

24 Satterberg J,Amarnson T S,Leard E J,et al. Sorption of organic matter from four phytoplankton species to montmorillonite,chlorite and kaolinite in seawater[J]. Marine Chemistry,2003,81:11 – 18

25 Yariv S,Cross H. Organic-clay complexes and interaction [M]. New Nork:Marcel Dekker,2002. 39 – 174

26 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:Earth Science),2007,50(5):765 – 770

27 Williams L B,Canfield B,Voglesonger K M,et al. Organic molecules formed in a ‘primordial womb’ [J]. Geology, 2005, 33 (11):913 – 916

28 Keil R G,Montlucon D B,Prahl F G,et al. Sorptive preservation of labile organic matter in marine sediments[J]. Nature,1994,370:549 – 552

29 王新洲. 烃源岩有机质热演化过程中碳氢含量的变化[J]. 石油与天然气地质,1993,14(3):223 ~ 228

30 Kennedy M J,Pevear D R,Hill R H. Mineral surface control of organic carbon in black shale [J]. Science,2002,295:657 – 660

31 Freitas A F,Mendes M F,Coelho G L V. Thermodynamic study of fatty acids adsorption on different adsorbents[J]. J Chem Thermodynamics,2007,39:1 027 – 1 037

32 Weaver C E. Possible uses of clay minerals in research for oil [J]. AAPG Bulletin,1960,44(9):1 505 – 1 578

33 洪志华,陈致林,殷沫,等. 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

34 Seewald J S. Organic-inorganic interactions in petroleum-producing sedimentary basins[J]. Nature,2003,426(20):327 – 333

35 王行信,王国力,蔡进功,等. 有机粘土复合体与油气生成 [M]. 北京:石油工业出版社,2006. 93 ~ 159

(编辑 李 军)

(上接第 299 页)

4 董大忠,程克明,王世谦,等. 页岩气资源评价方法及其在四川盆地的应用[J]. 天然气工业,2009,29(5):33 ~ 39

5 梁狄刚,郭彤彬,边立曾,等. 中国南方海相生烃成藏研究的若干新进展(三):南方四套区域性海相烃源岩的沉积相及发育的控制因素[J]. 海相油气地质,2009,14(2):1 ~ 19

6 US Department of Energy,Office of Fossil Energy,National Energy Technology Laboratory. Modern shale gas development in the United States;a primer[EB/OL]. [2009 – 04]. http://www.netl.doe.gov/technologies/oil-gas/publications/EPreports/Shale_Gas_Primer_2009.pdf

7 Rogner H H. An assessment of world hydrocarbon resources[J]. Annual Review of Energy and the Environment,1997,22:217 – 262

8 Boyer C. 页岩气藏的开发[J]. 油田新技术(斯伦贝谢公司),2006,(3):18 ~ 31

9 陈更生,董大忠,王世谦,等. 页岩气藏形成机理与富集规律初探[J]. 天然气工业,2009,29(5):17 ~ 21

10 王清晨,林伟. 中国南方古生界海相烃源岩的主变形期[J]. 石油与天然气地质,2008,29(5):582 ~ 588

11 沃玉进,汪新伟. 中、上扬子地区地质结构类型与海相层系油气保存意义[J]. 石油与天然气地质,2009,30(2):177 ~ 187

12 李建忠,董大忠,陈更生,等. 中国页岩气资源前景与战略地位[J]. 天然气工业,2009,29(5):11 ~ 16

(编辑 李 军)