

辽河盆地第三系成岩作用与有机质 成熟作用的关系

关 平

(北京大学地质系)

经过对辽河盆地几个剖面的研究,认为沉积岩的成岩作用和有机质的成熟作用密切相关。不同的粘土矿物对有机质演化的进程影响甚大,从而影响石油的成熟度。并且粘土矿物组合的变化也影响有机质在粘土矿物上的吸附和解吸能力,进而影响石油的初次运移。另一方面,有机质的存在对蒙皂石向伊利石转化的过程起较大作用。当有机质存在时,上述粘土反应的途径将发生变化。进一步对自生方解石的碳、氧同位素进行研究,结果表明,它是有机反应放出的碳酸氢根离子与地层中的氧化钙结合而沉淀下来的。因此,这些方解石为“有机成因”。通过以上讨论,可以认为成岩过程中各种地球化学反应(包括有机的和无机的)是相互关联的,它们构成一个完整的“成岩地球化学体系”。

近年来,对沉积岩成岩作用的研究得到了很大发展。大多数研究主要集中于某些单一的矿物或有机物的独立变化。随着研究的深入,一些同时考虑几种因素的综合性研究已经取得较大成绩。另一方面,随着石油地质研究的进展,揭示了如下一个事实,即:一些盆地虽然存在分布广且厚度大的具有生油能力的泥岩,但是富含有机质的泥岩并非都能生油。这是因为生物体的埋藏、石油形成过程中有机质的成熟度、石油的演化方向、生油岩中石油的排出和运移都受到成岩作用的控制。由于各种物质都存在于同一成岩地球化学体系之中,各种矿物所经受的成岩作用和有机质所经受的成熟作用是在同一热力学条件下进行的,虽然各自的演化产物不同,但却互相影响,互相作用。因此,提出“成岩地球化学体系”这一概念,对深入研究各成岩反应的内在联系,弄清石油的形成与成岩作用的关系,综合考察成岩作用的各个方面是具有重要意义的。

辽河盆地为渤海湾北部的新生代大陆裂谷型盆地,是一个有利于生油岩沉积的盆地。由于早期的张裂和深陷,盆地发育有较深的裂堑和具有较快的沉降速度及巨厚的生油岩和多种类型的储油岩,具备了对成岩地球化学体系进行分析的良好地质条件。

样品采自辽河盆地的钻井岩芯,主要为泥岩及部分碎屑岩。对粘土矿物进行了X光衍射分析、红外光谱分析、离子交换和化学分析。对含有机质的泥岩进行了差热分析,还分析了成岩过程中自生方解石的碳氧同位素值。

一、粘土矿物对有机质成熟作用的影响

在对辽河盆地几个剖面的样品进行分析时,发现本区存在蒙皂石、伊利石、伊利石/蒙皂石混层矿物(I/S)、高岭石、绿泥石。随深度的不同,各粘土矿物的组合也不同,并且混层矿物的混层比也不同。这种不同对有机质的成熟作用具有一定的影响。

1. 蒙皂石经I/S混层矿物向伊利石转化的速度对有机质成熟作用的影响

在研究辽河盆地西部凹陷的I/S混层矿物时,将其混层比对深度作图(图1),发

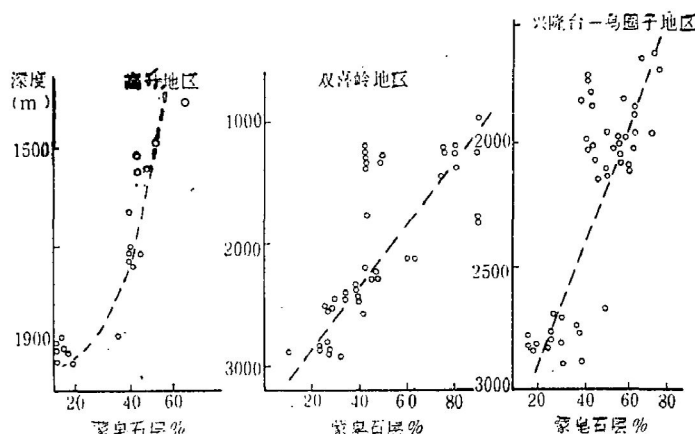


图1 西部凹陷I/S混层矿物中蒙皂石层与深度的关系(据陈永武)

现:随着深度的增加,I/S混层矿物中蒙皂石层含量不断减少。不同地区蒙皂石层含量减少的速度不同:欢喜岭地区从1000 m深处的90—95%减少到2900 m深处的20—30%;兴隆台-马圈子地区从1500 m深处的75—80%减少到2900 m深处的35—15%;高升地区从1400 m深处的60%左右减少到1900 m处的10—25%,可见高升地区I/S混层矿物中蒙皂石层含量随深度的增加而减少的速度要比其他地区快得多^[1]。

出现这种差异,是成岩体系地球化学环境的特点造成的。在高升地区,孔隙水中的盐度较高,经统计,该区地层水的矿化度 $>5.5\text{ g/l}$,这有利于蒙皂石经I/S混层矿物向伊利石转化。而欢喜岭地区地层孔隙水的矿化度较小($<4.0\text{ g/l}$),使蒙皂石向伊利石转化的速度减慢。

因为蒙皂石对有机质的成熟具有催化作用,而伊利石的催化作用则小得多。因此,上述各地区间I/S混层矿物转化速率的差别,势必要影响有机质成熟的程度。经研究,高升地区和西部凹陷的其它地区的有机质成熟度相差很大,高升地区有机质成熟度较低,形成了未成熟油;而其他地区的有机质成熟度却较高,形成了成熟油。这种差异主要是在成岩过程中造成的。如前所述,高升地区的蒙皂石在埋深1900 m以上,已经转变为伊利石,其对有机质的催化能力大大降低;而其他地区,直到埋深2900 m时,蒙皂石才全部转化成伊利石,这时生油门槛已过,石油已经成熟了。因此,可以认为,在这些地区,由于粘土矿物成岩反应速度的差异,而造成了有机质成熟度的差异。

2. 粘土矿物组合的变化对有机质成熟及解吸的影响

在研究辽河盆地大民屯凹陷的样品时,发现存在两种粘土矿物组合,在埋深2300 m

以上,为蒙皂石-I/S混层矿物-伊利石-高岭石组合;在埋深2300 m以下,为I/S混层矿物-伊利石-高岭石-绿泥石组合(图2)。蒙皂石在埋深2300 m处消失,转变为I/S混层矿物和伊利石。

用差热分析仪对泥岩中的有机质进行研究后发现:有机物中有机碳的氧化温度随着深度的增加发生有规律的阶段性变化(图3)。从图中可以发现,有机物的演化可分为三个阶段。在埋深1650 m以上的样品中,其差热曲线主要表现为单一丘状峰,主峰温度从330℃增加到350℃,峰形较宽。这说明有机质主要以干酪根的形式存在,且成份较为复杂。

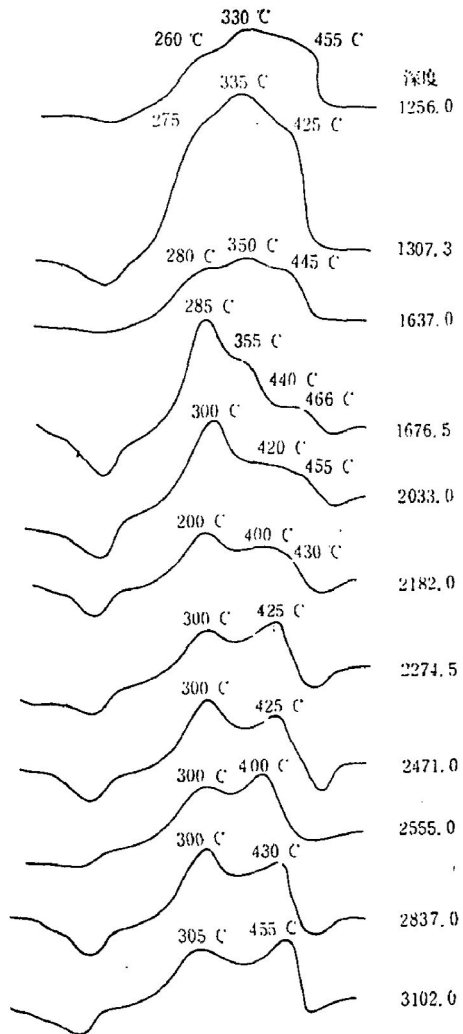


图3 有机质差热曲线图

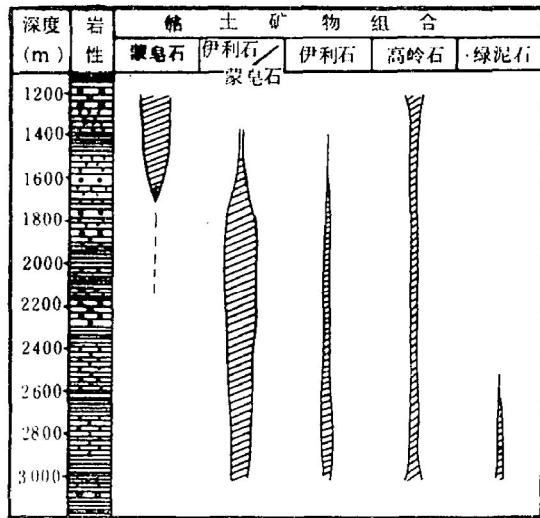


图2 大民屯凹陷泥岩的粘土矿物组合

在1650 m到2250 m之间,样品的差热曲线变为一重多阶峰,主峰温度约为290℃左右,第二阶峰的温度从355℃增加到430℃。这反映出有机物已经开始分化,一部分向小分子物质转变,生成分子量较小且变化不大的烃类,使得燃烧峰变窄,另一部分则变为结构更紧密的残余干酪根。值得注意的是,这时虽然形成很多轻烃,但并未被排出泥岩,而是被保存在泥岩中。反映在差热曲线上,代表轻烃的290℃燃烧峰,既高且窄。该峰有随深度增加而减弱的趋势。到了2250 m以下,样品的差热曲线显示为二重峰。第一峰的温度为300℃,第二峰的温度为400—455℃。这时有机质已经分化完全,轻烃逐渐排出泥岩,形成石油的初次运移。代表轻烃的300℃峰变小,而代表残余干酪根的450℃峰则相应变大。

在上述第二阶段,已经有很多轻烃生成,但未被排出泥岩,这主要与粘土矿物组合及其成岩作用有关。在这一阶段,还存在蒙皂石,因其对有机质是一个良好的吸附剂,所以有机质较难解吸,因而较难被排出泥岩。当埋深达到2300 m时,蒙皂石转化成伊利石和I/S混层矿物,因其对有机质的吸附力较小,所以,这时有机质易于脱附而被排出。另一方面,当蒙皂石转变为伊利石时,要排出大量的层间水,其矿物体积也要收缩。排出的水从结晶状态变为自由状态后,体积膨胀,造成异常地层压力,迫使轻烃等其他流体排出,而其本身则是一良好的载

体。而粘土矿物体积的收缩,在泥岩中造成了许多微裂隙,为流体的排出提供了方便。因此,在埋深2300 m处,当粘土矿物组合发生变化时,有机质也开始进行“初次运移”。

二、有机质的存在对蒙皂石向伊利石转化过程的影响

粘土矿物在成岩阶段对有机质的成熟作用有影响,而反过来,有机质也在粘土矿物的转化过程中起作用。

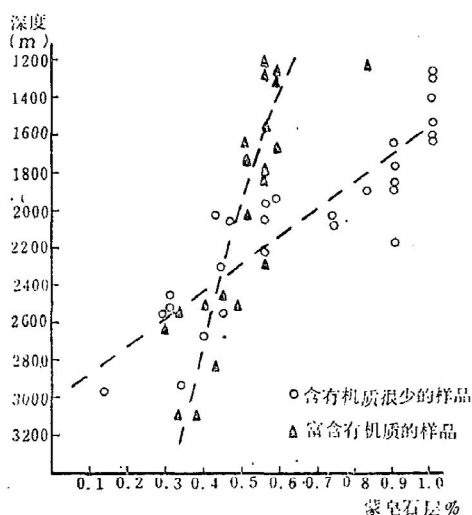


图4 大民屯凹陷I/S混层矿物中蒙皂石与深度的关系

在研究大民屯凹陷泥岩中的蒙皂石经I/S混层矿物向伊利石转化的情况时,发现其混层比随深度的变化在很大程度上受有机质的影响。将其结果作图(图4),图中三角形表示泥岩样品中存在大量有机质,圆圈表示泥岩样品中基本不含有机质。从图上可以看出,不含有机质的样品在深度为1200 m到1600 m这一段地层中为单纯的贝得石。从1600 m开始,出现含有10%伊利石的混层矿物。然后伊利石层随深度线性增加,到3000 m深度时,伊利石层增加到86%。

含有机质的样品的情况就不一样了,除了最浅的一个样品(深1222 m)的伊利石层占0.17%外,其余的都超过40%。从深1256 m到2300 m这一段,伊利石层含量基本保持在44%左右。在2300 m以下,伊利石层含量进一步增加,到3100 m深度时,达到70%。

样品中有机物很少时,蒙皂石在1600 m以下才开始向I/S混层矿物转变;而样品中有机质含量很高时,在1200 m就出现了混层矿物,并且伊利石层很快达到44%。也就是说,在浅部(2000 m以上),蒙皂石向I/S混层矿物转化的过程,在有机物存在的情况下,要比没有有机物时进行得要早要快。因此,有机质的存在,对粘土矿物的成岩转变,具有较大影响。

有机质对蒙皂石向伊利石转化过程的影响,其机理可能有以下三个方面。第一,蒙皂石的层电荷为0.2—0.6,而伊利石为0.6—1.0,所以蒙皂石转变为伊利石的反应是一个还原反应,它需要有一个还原环境,而有机质的存在则提供了这一条件。第二,蒙皂石转化为伊利石的途径之一,是蒙皂石的层间水在相对酸性的环境下,脱出一个 OH^- ,而形成氢蒙皂石,继而氢离子被钾离子代替,而形成伊利石。这一过程需要有酸的配合,而有机酸的存在,则可以提供这一条件。第三,蒙皂石向伊利石转化时,要放出二氧化硅,而有机质利于二氧化硅的迁移,所以根据同离子效应,有机质的存在,也应该利于蒙皂石向伊利石转化这一反应的发生。

三、有机反应与无机反应的共同产物——同位素的证据

在成岩地球化学体系中,不仅有机物和粘土矿物等无机物要发生相互影响,而且,

成岩过程中许多矿物的沉淀或溶解，实际上是有机反应和无机反应的共同结果。

在研究大民屯凹陷时，测定了5个钙质泥岩和5个钙质胶结砂岩中方解石的碳氧同位素值，同时获得了5个孔隙水的氢氧同位素值¹⁾。其中10个方解石样品，经显微镜鉴定，是以胶结物形式存在的亮晶方解石，因此是成岩过程中形成的。将同位素测定结果列于表1。

表1 孔隙水的氢氧同位素值及碳酸钙的碳氧同位素值

样号	孔隙水氢氧同位素值 ¹⁾			碳酸钙碳氧同位素值				实测地温(℃)	计算温度(℃)
	取样深度(m)	$\delta D\text{‰}_{SMOW}$	$\delta^{18}O\text{‰}_{SMOW}$	样号	取样深度(m)	岩性	$\delta^{18}O\text{‰}_{PDB}$	$\delta^{13}C\text{‰}_{PDB}$	
12	地表(泉水)	-79.0	-11.01	沈111-6	1286.0	钙质泥岩	-11.25	7.88	51.9
				沈80-12	1581.5	钙质泥岩	-10.69	7.18	62.9
				沈80-7	1757.0	钙质泥岩	-10.94	7.29	69.5
				沈80-1	1856.5	钙质泥岩	-12.35	2.83	73.3
6	地表(泉水)	-73.6	-10.10	胜20-1	3292.0	钙质泥岩	-8.43	-4.97	98.4
3	1675—1812	-73.2	-8.95	沈80-2	1855.3	砂岩	-16.88	-13.37	73.2
				沈110-2	1872.0	砂岩	-18.35	-3.41	73.9
10	2038—2155	-77.3	-6.70	沈110-12	2060.0	砂岩	-17.89	-2.64	81.0
				哈1-2	2330.0	砂岩	-17.20	-14.30	75.8
9	2505—2667	-76.9	-8.47	沈117-2	2939.0	砂岩	-22.87	-8.89	114.1

有两个孔隙水样(12号和6号)采自当地的泉水，其氢氧同位素值刚好落在世界平均雨水线上(图5)，说明它们主要来自大气降水，还没有与岩石发生氧同位素交换。其他三个水样取自深1600 m以下的不同断层，它们的点偏离了世界平均雨水线，说明它们虽然来自大气降水，但在成岩过程中与岩石发生了氧同位素交换。

在利用碳酸钙和水的氧同位素分馏方程^[2]计算碳酸钙的沉淀温度时，对碳酸钙和与其相对应的水的氧同位素值做了一些考虑和选择。一般认为钙质泥岩是致密的，即“封闭体系”，在成岩过程中它的孔隙水不受外来影响，所以它的孔隙水应为当时的沉积水，即大气降水。另外，由于其氧同位素值较高，且变化小，认为都是低温形成的，所以与其平衡的水可认为没有发生太大的氧同位素交换。如果假设第三纪以来，当地大气降水的同位素值与今天相同，则我们可以选择今天的浅表水(泉水)，代替与其平衡的水的同位素值。而砂岩的孔隙度好，为“开放体系”，它不断受地下水的影响。因此在计算温度时，尽量选择与样品的深度相接近的孔隙水的氧同位素值。按照上述原则所计算的温度仍列于表1。这时发现无论钙质泥岩的深度如何，其计算温度都不超过25℃；而砂岩的计算温度几乎与它现在所处深度的实测地温相等。

据辽河油田科学技术研究院的研究，当地的恒温带深30 m，温度为10℃¹⁾。所以，

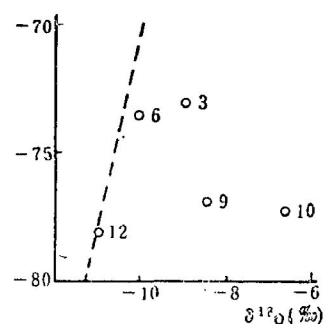


图5 油田水的氢氧同位素图

1) 王永玲等，1984，辽河断陷地热基本特征与油气资源，辽河石油勘探局科学技术研究院，中国科学院地质研究所(内刊)。

可以认为本区钙质泥岩中的方解石形成深度不超过400 m。其碳同位素为正值,高达+7.88‰。这种情况与C.D.Curtis¹⁾所提出的成岩第Ⅲ带(发酵作用带)的情况是相似的。在这一带,发酵细菌在无 SO_4^{2-} 和还原环境下分解有机质,放出轻同位素的甲烷,而使残余的 HCO_3^- 富集重同位素。其与 HCO_3^- 和地层中钙离子(Ca^{2+})相结合,便形成了钙质泥岩中的方解石。这是埋藏有机质的初步演化阶段,也是其向石油转化的第一个阶段。该阶段可一直持续到1000 m的深度。由于泥岩是“封闭体系”,当它把内部孔隙中的阳离子消耗掉以后,得不到补充,所以钙质泥岩中的方解石不论其埋深多少,都仅仅停留在这一初步的形成阶段。

砂岩的孔隙度大,为“开放体系”,所以在成岩过程中有机质、 HCO_3^- 、阳离子可以较自由地出入砂岩。根据温度计算,砂岩中的碳酸钙是大体在目前砂岩所处的深度下沉淀出来的。因此可以认为它与外来流体基本达到平衡。该类方解石的形成深度为1800 m到2900 m,这正是有机质(石油)演化的第二阶段所处的深度。在该阶段,有机质的演化形式主要是以 CO_2 和 H_2O 的消减反应为主¹⁾。有机酸脱羧向烃类转化,有机质开始成熟。脱羧放出的 CO_2 以 HCO_3^- 的形式迁移到砂岩中,与 Ca^{2+} 结合形成方解石。因为脱羧形成的 HCO_3^- 是有机成因的,所以它的碳同位素较轻,接近有机质。本区砂岩中方解石的碳同位素多为负值,与上述讨论相一致(沈110-2和沈110-12两个样品较特殊,将在下一部分讨论)。所以它是有机质演化到第二阶段的派生反应的产物。

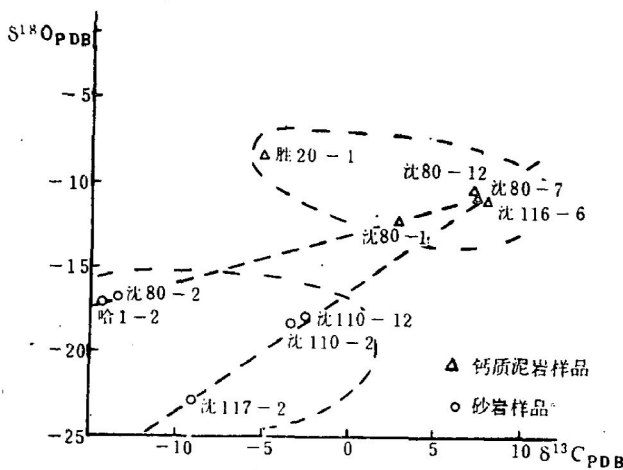


图6 碳酸钙碳氧同位素关系图

将样品的碳、氧同位素投图(图6),可更清楚地看出其演化关系。在图中,钙质泥岩样品和砂岩样品分成两个区,表明它们产生于两个不同的演化阶段。钙质泥岩几乎都集中在一起,它是有机质演化初期阶段的产物。砂岩样品分为两组值,将两组值分别连线,得出的两条直线刚好交于钙质泥岩样品的范围。如前所述,砂岩中的方解石是有机质演化第二阶段(开始成熟)的产物,它是从初始阶段演化来的。在这一演化过程中,由于有机物放出的 CO_2 中C-O键的键能较强,所以富集重同位素,而剩下的有

机质的同位素值则变小。当有机物进一步演化时,放出的 CO_2 的同位素值将有所降低。这样随着有机物的演化,相应产生的方解石的同位素值也作一系列的变化。这有点接近瑞利分馏过程。所以图6直线的形成原理可能与世界平均雨水线的形成相类似。因此,沈110-2和沈110-12两个样品中方解石的碳,可能也与有机质的演化有关。

因此,一些成岩方解石是有机质在有机反应过程中放出的 HCO_3^- ,经无机反应与地

1) Curtis, C. D., 1984, 沉积地球化学——水溶液相中的环境和过程, 朱家祥译, 成岩作用讲座参考资料, 同济大学海洋地质系(内刊)。

层中的 Ca^{2+} 结合，而沉淀出来的。它是有机反应和无机反应的共同产物。

结 论

通过以上讨论可以看出，辽河盆地沉积岩在成岩过程中，一方面粘土矿物对有机物的演化发生催化作用；另一方面，有机物的存在，使粘土矿物的转变加快；同时，成岩方解石则是有机反应和无机反应共同作用的结果。

本文是在北京大学地质系任磊夫、郑淑蕙等老师的帮助下完成的，在此谨表衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] 陈永武等, 1985, 沉积学报, 第3卷, 第3期。
[2] O'Neil, J.R., et al, 1969, J. Chem. Phys. Vol.51, P.5547—5558.

RELATIONSHIP BETWEEN DIAGENESIS AND MATURATION OF ORGANIC MATTER IN THE TERTIARY SYSTEM OF LIAOHE BASIN

Guan Ping

(Department of Geology, Beijing University)

Abstract

The fact that there is a strong relationship between diagenesis and maturation of organic matter can be believed after studying several sections in the Liaohe Basin. The ability of clay minerals to catalyze organic reactions involved in the generation of oil has been recognized. Different clay assemblages may play different roles in the primary migration of oil from mud source rocks. On the other hand, the presence of organic matter appears to influence the mechanism of smectite-illite transformation. The reaction occurs in different ways when organic matter is present or not. The study of the stable carbon- and oxygen- isotope shows that organic matter is an important carbon source for diagenetic calcites. Organic reaction thus correlates with inorganic reaction during diagenesis, constituting a complete "geochemical system of diagenesis".