

泥质烃源岩中 有机质富集机制

张永刚 蔡进功 许卫平 编著
王国力 宋明水 卢龙飞



石油工业出版社

泥质烃源岩中有机质富集机制

张永刚 蔡进功 许卫平 编著
王国力 宋明水 卢龙飞

石油工业出版社

内 容 提 要

本书从有机—无机相互作用的角度出发,运用有机粘土化学观点,探讨了泥质烃源岩中粘土结合有机质与有机质富集层形成机制的差异。泥质烃源岩中有机质与粘土相互共存,是不可分割的统一地质体。粘土吸附的可溶有机质,聚集在粘土矿物的表面和层间,形成有机质粘土复合体,在烃源岩中有机质呈分散状分布。有机质间的聚集及有机碎屑的堆积,形成了烃源岩中的有机质富集层。通过这两种富集方式形成的烃源岩,都是有效烃源岩,在油气勘探中都不容忽视。

本书可供石油地质学、沉积学、有机地球化学、土壤学、海洋地质学 and 环境保护等专业的技术人员、科研人员及有关院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

泥质烃源岩中有机质富集机制 / 张永刚等编著 .

北京:石油工业出版社,2007.12

ISBN 978-7-5021-6329-7

I . 泥…

II . 张…

III . 含油气盆地 — 石油生成 — 研究

IV . P618.130.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 172155 号

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址: www.petropub.com.cn

编辑部: (010) 64523594 发行部: (010) 64523620

经 销:全国新华书店

印 刷:石油工业出版社印刷厂

2007 年 12 月第 1 版 2007 年 12 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本: 1/16 印张: 11.5

字数: 294 千字 印数: 1—1000 册

定价: 35.00 元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

前 言

粘土和有机质广泛分布在大气圈、水圈、地表土壤和沉积物(岩)中,是地球表面分布最广泛、含量最丰富的两类物质。在烃源岩中,粘土矿物和有机质是其主要的组成部分,也是石油地质学家关注的重点。在泥质烃源岩中,有机质常以分散状、顺层富集状、局部富集状和生物残体等形式分布于粘土矿物中(苗建宇等,1999;张林晔等,2003),二者间相互共存,属统一的地质体,表明粘土矿物与有机质具有密不可分性。

有机地球化学理论认为干酪根是烃源岩中有机质的主体(Durand, 1980; Tissot, Welte, 1984),但是,干酪根的获得是在实验室中利用各种酸碱处理剂除去无机矿物后得到的有机质混合体,它破坏了自然状态下有机质与无机矿物间的相互关系。从干酪根的结构上来看,不论是I型干酪根,还是III型干酪根,其结构皆不稳定且多变(傅家谟,秦匡宗,1995),表明它不是稳定的化合物,而是经各种处理后得到的有机质混合物。由此看来,干酪根虽属烃源岩中的有机质,但它脱离了与之共存的无机矿物,不能很好地反映有机质的赋存状态,以及有机质与无机矿物间的相互关系,需要探索新的方法开展研究。

烃源岩中有机质形态多样,可以出现分散有机质和富集层有机质,它们的形成和富集机制以及在油气生成中的贡献一直存在争论。当采用干酪根的处理方法分析时,发现有腐殖体、镜质体、壳质体和惰质体等,其各自分子量和化学性质都存在差异(Durand, 1980; Tissot, Welte, 1984)。当采用氯仿-甲醇-丙酮-氯仿(MAC)三元溶剂和CS₂/NMP混合溶剂以及超临界抽提的方法时,可以得到不同数量的可溶有机质(沈忠民,1995;许敏等,2001;宋一涛等,2005;张林晔等,2005),并有非共价键有机质以及不同结合态的有机质存在(关平,1998;陆现彩,1999;Guo Shaohui, 2001;宋一涛等,2005),进一步进行族组分和色谱分析发现可溶有机质的饱和烃、芳香烃、非烃和沥青质的量也存在变化(黄第藩等,2003;Anouk Garcette-Lepecq et al, 2004)。烃源岩中不可溶有机质和可溶有机质的同时存在,必将反应在它们的聚集、沉积和富集机制上的差异。

有机粘土化学研究表明,粘土矿物和有机质都具有较强的化学活性,二者之间可以通过氢键、离子偶极力、阳离子交换和范德华力等键合方式结合成有机粘土复合体(Theng, 1979;熊毅等,1983;Yariv, Cross, 2002)。利用粘土与不同类型的有机质的合成实验显示(Hedges, 1977;Sheng, Boyd, 1998;Carrado, 2000;Satterberg, Armanson et al, 2003),粘土结合的有机质既有低碳数,也有高碳数;不同类型的粘土矿物结合有机质的量有差异性,同时在不同的条件下有机质与粘土矿物的结合方式也有差异性(Yariv, Cross, 2002)。烃源岩中有机质的生烃过程是在一定埋藏和温度条件下,要有一定的过程,故粘土复合的有机质应具有一定的稳定性,这样才能进入地层和生烃演化过程。研究海洋表层沉积物(Keil et al, 1994),采用不同溶剂(海水和KCl溶液等)对海岸沉积物样品反复处理后发现,稳定存在于其中数百年的有机质有20%~50%被溶解和释放,释放出的DOC被喜氧细菌很快地分解破坏,与此同时未释放出来的吸附有机质却仍然保存完好。这一结果表明粘土矿物表面对有机质的物理吸附是可逆的,并对不稳定的有机质起到很好的保护作用。

在石油地质学领域存在有机质的早期成油和晚期成油理论之争(黄第藩等,2003),到

20 世纪 70 年代建立了干酪根热降解晚期生油理论的核心 (Durand, 1979, Tissot, Welte, 1978), 温度成了影响有机质生烃的唯一因素, 而且据此提出了生油门限温度 (深度) 的概念。在此理论指导下, 不论在海相, 还是在陆相的油气勘探中都取得了成果。最近几年来, 有机地球化学界取得了众多的研究成果, 值得关注的是低熟油的发现 (黄第藩, 2003), 并认为可溶有机质对低熟油的形成作出了贡献, 而这些可溶有机质并非来自干酪根 (王铁冠, 1995; 张林晔等, 1999, 2005), 那么, 这些可溶有机质赋存在何处, 是值得关注的焦点。对烃源岩中有机质的深入研究发现, 除了存在共价键有机质外, 还存在一些非共价键的有机质 (Guo Shaohui et al, 2000), 并且发现可溶有机质具有不同的结合态, 如游离态和结合态有机质等 (关平等, 1998; 宋一涛等, 2005), 展现了有机质在烃源岩中保存形式的多样性。低熟油的成熟度指标 R_o 值比成熟油明显偏低 (王铁冠等, 1995), 压力的差异对烃源岩演化和有机质的生烃将产生影响 (刘文汇, 2000; 郝芳等, 2004), 因而, 打破了热力场一统成油理论的局面, 应从更多的层面探讨有机质的生烃问题。烃源岩中粘土矿物不仅与有机质共生, 而且油气生成的高峰期与粘土矿物的排水高峰是一致的 (王行信等, 1990, 1991, 1996), 粘土矿物中层间水的排出对油气的生成和排烃过程也起到重要的影响 (Seewald, 2003)。这些现象向人们提出了问题, 粘土矿物与有机质是以何种形式相互结合, 可溶有机质如何保存于烃源岩中, 可溶有机质的赋存状态如何, 可溶有机质如何从粘土矿物中排出等, 二者之间是否有必然联系和因果关系。

笔者有幸参加了中国石油化工股份有限公司科技部组织的“沉积盆地成烃成藏基础理论研究”和“有机粘土复合体生排烃条件研究”项目。研究工作中得到了中国石油化工股份有限公司科技开发部以及国家自然科学基金委 (烃源岩中蒙皂石与有机质相互作用研究, 批准号: 40672085) 的资金资助。项目组成员自 1999 年以来, 围绕烃源岩中粘土矿物与有机质的相互关系, 开展了文献资料调研及样品分析检测工作, 探索烃源岩中有机质富集的途径和机制, 寻求有机质生烃研究的新思路。整个研究工作于 2006 年底完成, 本书是在完成项目研究报告的基础上, 经张永刚、蔡进功、许卫平、王国力、宋明水、卢龙飞等精炼、总结而成。

本书在完成了大量调研工作的基础上, 对水体、表层沉积物和烃源岩中的有机质和粘土矿物的特征, 以及有机质与粘土矿物的相互关系, 进行了深入的研究, 探讨烃源岩中有机质两种富集机制的差异性, 对有机质生烃研究提出新的思索。全书共分八章。第一章由张永刚、蔡进功和王国力编写, 第二章由卢龙飞和许卫平编写, 第三章由许卫平和蔡进功编写, 第四章由王国力和卢龙飞编写, 第五章由许卫平和王国力编写, 第六章由蔡进功、宋明水和卢龙飞编写, 第七章由宋明水、张永刚和蔡进功编写, 第八章由蔡进功、张永刚和宋明水编写。全书由张永刚和蔡进功统稿。

中国石油化工股份有限公司蔡希源教授、关德范教授, 同济大学海洋与地球科学学院李从先教授, 中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司地质科学研究院张林晔教授、包于进高级工程师、徐金鲤高级工程师, 中国石油天然气股份有限公司杭州地质研究所王行信教授, 中国海洋大学地质系郭志刚教授, 南京大学地质系季俊峰教授, 对研究工作给予了关心和指导, 对此表示衷心地感谢。

有机粘土化学自 20 世纪 50 年代以来, 得到了蓬勃发展, 广泛地应用于工农业生产、国防科技和环境保护等领域。有机粘土化学属于交叉性学科, 被称为“21 世纪的科学”, 笔者希望它在 21 世纪的生油理论研究中得到广泛的应用, 促使石油地质理论的繁荣发展。

目 录

第一章 有机质与粘土矿物研究现状	1
第一节 问题的提出	1
一、粘土矿物与有机质的结合方式	2
二、粘土矿物层间水的变化	3
三、粘土矿物结合有机质的类型和稳定性	4
第二节 有机—无机相互作用的研究现状	5
一、有机粘土复合体的概念	5
二、有机粘土化学研究现状	6
三、土壤学科对有机粘土复合体的研究	7
四、海洋学科对有机质和粘土矿物的研究	8
五、地质学科对有机质和粘土矿物的研究	8
第三节 研究的主要问题和本书结构	9
一、研究内容	9
二、本书结构	10
第二章 有机质类型及分布差异	12
第一节 有机质来源及性质	12
一、地球上的有机质	12
二、生物体的组分	12
三、有机质的物理化学特征	13
四、生物体内的水	14
第二节 水体中有机质的类型及特征	14
一、水体中有机质的类型及特征	14
二、水体中有机质间的循环	17
第三节 有机质的类型与富集差异性	18
一、样品和分析流程	18
二、沉积物颗粒的组成	19
三、沉积物颗粒的有机质成分	22
四、有机质类型与分布的差异性	22
第三章 烃源岩中有机质类型与特征	26
第一节 烃源岩中有机质的划分	26
一、烃源岩的判识	26
二、有机质类型划分	27
第二节 烃源岩中可溶有机质的特征	29
一、样品及实验方法	29
二、抽提物的抽出量	30

三、抽提物的族组成·····	30
四、抽提物饱和烃馏分的组成特征·····	31
五、有机质的结构特征分析·····	33
第三节 烃源岩中不可溶有机质的特征·····	34
一、不可溶有机质——干酪根研究方法·····	34
二、不可溶有机质的特征·····	36
第四节 烃源岩中有机质的演化特征·····	40
一、可溶有机质的演化·····	40
二、不可溶有机质——干酪根的演化·····	45
三、烃源岩中有机质的演化特征·····	45
第五节 烃源岩的演化特征·····	47
一、烃源岩的组成·····	47
二、烃源岩的模拟实验·····	47
三、烃源岩的演化特征·····	48
第四章 烃源岩中矿物类型与特征·····	50
第一节 粘土矿物的类型和性质·····	50
一、粘土矿物分类·····	50
二、粘土矿物·····	51
三、粘土矿物的电荷·····	51
四、粘土矿物表面类型·····	54
五、粘土矿物的比表面积·····	54
六、粘土矿物中的水·····	54
第二节 烃源岩的矿物组成与特征·····	55
一、样品的选取·····	55
二、岩石矿物特征·····	55
三、粘土矿物成分特征·····	60
第三节 不同矿物类型与有机质间的关系·····	64
一、化学性质活跃易相聚·····	64
二、矿物类型与有机质的吸附量·····	65
三、吸附方式与吸附量的差异·····	66
第五章 烃源岩中有机质的赋存形式及特征·····	68
第一节 烃源岩的岩相特征·····	68
一、富有机质纹层页岩·····	68
二、钙质纹层页岩·····	69
三、钙质纹层泥岩·····	71
四、纹层状泥岩·····	73
五、纹层状粉砂质泥岩·····	73
六、红、灰条带状粉砂质泥岩·····	73
七、块状泥岩·····	73
第二节 烃源岩有机质的赋存特征·····	74

一、有机质丰度·····	74
二、干酪根显微组分·····	74
三、有机质赋存类型·····	75
第三节 有机质与粘土矿物的关系·····	78
一、有机质与粘土矿物的关系·····	78
二、矿物与有机质的共生性·····	79
三、岩相与有机质的关系·····	81
第四节 烃源岩中有机质的保存特征·····	83
一、有机质与矿物的关系·····	83
二、烃源岩中有机质的保存·····	84
第六章 烃源岩中粘土结合有机质的特征 ·····	86
第一节 粘土矿物分析特征·····	86
一、XRD 特征·····	86
二、TG 和 DTA 特征·····	89
三、热解—色谱排水特征·····	90
第二节 烃源岩中粘土层间有机质的存在·····	92
一、矿物和有机质特征·····	92
二、XRD 特征·····	93
三、TG 和 DTA 特征·····	95
四、热解—色谱特征·····	95
五、粘土矿物层间有机质的存在·····	97
第三节 烃源岩中粘土表面吸附有机质的存在·····	99
一、矿物和有机质特征·····	99
二、XRD 特征·····	99
三、TG 和 DTA 特征·····	101
四、热解—色谱特征·····	102
五、粘土表面吸附有机质的存在·····	103
第四节 烃源岩中粘土结合有机质的类型和特征·····	107
一、粘土结合有机质类型和特征·····	107
二、粘土结合有机质差异性及其意义·····	108
第七章 烃源岩中有机质富集层的特征 ·····	109
第一节 有机质富集层的研究方法·····	109
一、聚合有机质的概念·····	109
二、研究方法·····	110
第二节 有机质富集层——聚合有机质显微特征·····	111
一、形态特征·····	111
二、结构特征·····	113
三、显微荧光特征·····	114
第三节 有机质富集层——生物有机质显微特征·····	116
一、藻类化石丰度变化·····	116

二、富有机质纹层中藻类化石的分布·····	117
三、藻类化石纹层·····	118
第四节 有机质富集层的排烃特征·····	121
一、有机质的成分·····	121
二、聚合有机质的排烃特征·····	122
第五节 有机质富集层的研究意义·····	128
一、聚合有机质的基本特征·····	128
二、研究聚合有机质的意义·····	129
第八章 有机质—粘土相互作用与有机质富集·····	130
第一节 烃源岩中有机质类型·····	130
一、基本类型·····	130
二、各类型有机质间的关系及有机质保存的意义·····	132
第二节 有机质的富集机理·····	133
一、粘土结合有机质的富集机理·····	133
二、聚合有机质的富集机理·····	134
三、有机质富集的两种主要途径·····	135
第三节 烃源岩中有机质的赋存类型和成因分析·····	136
一、有机质的赋存类型·····	136
二、分散有机质的成因·····	139
三、有机质富集层的成因·····	144
第四节 烃源岩中有机质—粘土相互作用研究的意义·····	153
参考文献·····	154

第一章 有机质与粘土矿物研究现状

第一节 问题的提出

粘土矿物和有机质是泥质烃源岩的两大组成部分，一直是岩石矿物学家和有机地球化学家研究的重点。在泥质烃源岩中有机质常以分散状、顺层富集状、局部富集状和生物残体等形式分布于粘土矿物中（苗建宇等，1999；张林晔等，2003），二者间相互共存，属统一的地质体，表明粘土矿物与有机质具有密不可分性。纵观泥质烃源岩的粘土矿物成分主要为蒙皂石和伊利石，在不同地质历史时期油气储量的变化与蒙皂石含量的变化相一致（Weaver, 1960；王行信，1990）；在含油气盆地中随着埋藏深度的增加，蒙皂石不断地向伊利石转化，这些特征表明蒙皂石与伊利石相比，具有更大的变化性和不稳定性，与油气的关系更为密切，是更值得重视的无机矿物。有机地球化学理论认为干酪根是烃源岩中有机质的主体，可以细分为腐殖体、镜质体、壳质体和惰质体等（Durand, 1980；Tissot, Welte, 1984），表明有机质组成的多样性。干酪根的获得是在实验室中利用各种酸对烃源岩进行处理（Durand, 1980），除去无机矿物后得到的一些有机质，因而，破坏了自然状态下有机质与无机矿物间的相互关系；从干酪根的结构上来看，不论是 I 型干酪根，还是 III 型干酪根，其结构都不稳定且多变（傅家谟，秦匡宗，1995），表明它不是稳定的化合物，而是经各种处理后得到的有机质的混合物。由此看来，干酪根虽属烃源岩中的有机质，但它脱离了与之共存的无机矿物，不能很好地反映有机质的赋存状态以及有机质与无机矿物间的相互关系，需要探索新的方法开展研究。综合烃源岩、无机矿物和有机质的特征，认为开展烃源岩中无机矿物与有机质的相互关系研究很有必要。

在石油地质学领域存在有机质的早期成油理论和晚期成油理论之争（黄第藩等，2003）；到 20 世纪 70 年代树立了干酪根热降解晚期生油理论的核心（Durand, 1979；Tissot, Welte, 1978），并在此理论指导下不论在海相、还是在陆相的油气勘探中都取得了成果。最近几年来，有机地球化学界取得了众多的研究成果，值得关注的是低熟油的发现（黄第藩，2003），并认为可溶有机质对低熟油的形成作出了贡献，而这些可溶有机质并非来自干酪根（王铁冠，1995；张林晔等，1999，2005），因此，对可溶有机质的赋存状态值得关注。对烃源岩中有机质的深入研究发现，除了存在共价键有机质外，还存在一些非共价键的有机质（Guo Shaohui et al, 2000），并且发现可溶有机质具有不同的结合态，如游离态和结合态有机质等（关平等，1998；宋一涛等，2005），展现了有机质在烃源岩中保存形式的多样性。低熟油的成熟度指标 R_o 值比成熟油明显偏低（王铁冠等，1995），压力的差异对烃源岩演化和有机质的生烃将产生影响（刘文汇，2000；郝芳等，2004），因而，打破了热力场一统成油理论的局面，应从更多的层面探讨有机质的生烃问题。烃源岩中的粘土矿物不仅与有机质共生，而且油气生成的高峰期与粘土矿物的排水高峰是一致的（王行信等，1990，1991，1996），粘土矿物中层间水的排出对油气的生成和排烃过程也起到重要的影响（Seewald, 2003）。这些现象向人们提出了问题，粘土矿物与有机质是以何种形式相互结合，可溶有机质如何保存于烃源岩中，可溶有机质的赋存状态如何，可溶有机质如何

从粘土矿物中排出等，二者之间是否有必然联系和因果关系。

有机粘土化学研究表明，无机矿物和有机质都具有较强的化学活性，二者之间可以通过氢键、离子偶极力、阳离子交换和范德华力等键合方式结合成有机粘土复合体 (Theng, 1979; 熊毅等, 1983; Yariv, Cross, 2002)。通过人工合成试验证明不同类型的有机质可以进入粘土矿物的层间 (Armstrong et al, 1964; Peretz Rodriquez, 1977)，层间距增大，并且稳定性较好，这都从理论上证明了粘土矿物与有机质间存在着密切的关系，这为开展烃源岩中粘土矿物与有机质相互作用研究奠定了理论基础。

综合表层沉积物中有机质与粘土矿物相互关系的研究成果，有机质生烃理论和有机粘土化学的研究进展，以及粘土矿物与有机质合成试验的成果，开展烃源岩中粘土矿物与有机质相互作用研究具有以下几方面的科学理论和应用实践意义。

一、粘土矿物与有机质的结合方式

对地壳中有机碳的调查表明 (Weaver, 1960)，生物体中的有机碳仅占地壳中有机碳的极少部分，大部分的有机质以有机集合体的形式存在于沉积物和沉积岩中。沉积物中仅有 10% 左右的有机质呈颗粒态与矿物共生 (Keil, Hedges, 1993; Bergamaschi et al, 1997)，其余绝大部分与粘土矿物相结合，广泛以有机粘土复合体的形式存在 (熊毅, 1983; 王行信, 1991)。在 20 世纪中后期，Weiler and Mills (1965)，Suess (1973) 和 Tanoue (1979) 等人已经注意到海洋沉积物中比表面积较大的泥质细粒级有机碳含量高，二者具有较好的线性相关性。Mayer (1994, 1995, 1999) 对诸多大陆边缘海洋沉积物的研究结果进一步证实了这一观点。在河口、潮间带、大陆架、斜坡等大陆边缘的不同环境中发现，表层和深部沉积物的有机碳含量均与沉积物表面积间存在良好的线性关系，有机碳含量和沉积物表面积的关系在 $0.5 \sim 1.0\text{mg}/\text{m}^2$ 范围内变化，碳酸盐岩和氢氧化物中所占比例很小，这些成果表明海洋沉积有机质与粘土矿物关系密切。泥质沉积物和泥岩中有机质最为丰富，有 80% 以上的有机质与粘土矿物紧密结合，形成了有机粘土复合体。土壤中绝大部分有机质是与粘土矿物相结合，组成有机粘土复合体，其中 50% 以上的有机质与土壤的粘土矿物复合 (熊毅, 1985)。在一定范围内，粘土含量越多，有机碳含量越高。有机碳含量 (OC) 与粘土表面积的比值 (SFA) ($0.2 \sim 1.2 \text{mg}/\text{m}^2$) 也均说明粘土矿物对有机质具富集作用 (Mayer, 1994a, 1994b, 1995; Hedges, Keil, 1995; Ransom et al, 1997; Mayer et al, 2004)。Ransom 等 (1997) 运用透射电镜 (TEM) 对加利福尼亚北部大陆斜坡处的海洋沉积物及其上部水体中的海洋雪花进行了研究，发现少部分有机质呈油珠状分散在粘土矿物表面，而大部分有机质则主要以下面三种形式存在：①不连续的泡状细胞物质；②厚的、局部不规则的斑点状细胞质与胞外物质缔合于薄层的粘土絮状物中；③细菌细胞及其有关的多糖类网状物。这些有机质主要与粘土矿物关系紧密，还有极少数吸附在粘土粒级的其他矿物表面上。上述研究表明粘土矿物与有机质的相互作用在现代沉积物和土壤中研究较多，但烃源岩中粘土矿物与有机质的相互关系研究较少，特别是无机矿物与有机质的结合关系研究更少，是值得关注的领域。

众所周知，粘土矿物具有其自身的特殊性，如蒙皂石的比表面积大、电荷多、层间易膨胀等。粘土矿物和有机质都具有较强的化学活性，二者之间可以通过氢键、离子偶极力、静电作用和范德华力等方式结合成有机粘土复合体 (Theng, 1979; 熊毅等, 1985; Yariv, Cross, 2002)。粘土矿物与有机质相互作用十分广泛，作用机理复杂，可分为物理吸附和化学吸附。物理吸附是指分子间引力产生的吸附，粘土矿物因板状或片状结晶习性

而具有较大的总比表面积，出露于表面的大量分子所形成的合力使得表面能很高（赵杏媛等，1990），因此，物理吸附能力较强。粘土矿物的化学吸附活性主要是由构造层的离子替代或水解作用而导致剩余净电荷，进而在一定条件下通过化学键对活化的有机质进行吸附，具体结合方式有（Theng, 1979；熊毅等，1985；何宏平，2001）：①有机阴离子替代OH基团；②通过与暴露的羟基上的氧形成氢键；③与多价态金属阳离子形成配位键，如 Al^{3+} 或 Fe^{3+} ；④吸附于早期聚合在粘土边缘的羟基上。上述不同类型的吸附主要取决于有机质的性质、粘土矿物表面交换离子的类型、反应体系中水的含量、溶液的pH值以及粘土矿物的特征等。对于有机阴离子的吸附来说，则主要受质子化阴离子的浓度控制。Mayer（1994）和Keil等（1995）对现代泥质沉积物和土壤样品的表面积和有机碳含量的大量研究，发现矿物表面多数由小于10 nm的微孔隙组成，90%以上的总有机质以吸附的方式存在，且主要吸附于微孔隙中，并计算出矿物表面积每平方米的有机质吸附量为0.86 mg。基于上述结果，Mayer提出了“单层被覆”假设，即有机质以单分子层（或单层当量）的形式均匀地覆盖于矿物表面或填充在矿物颗粒间的微孔隙中，并用海水溶解有机质的吸附过程加以解释。Satterberg等（2003）模拟了海洋环境中浮游植物与粘土矿物的吸附过程，发现蒙皂石吸附能力较强，而高岭石较弱，绿泥石介于其中，而且同一矿物对不同有机质的吸附能力也有差异。Yaron-Marcovich等（2004）通过蒙皂石吸附苯甲基三甲胺的模拟实验发现，pH值对吸附量有重要影响，低的pH值对应高的吸附量，在pH值为2.74附近时吸附量达到最大且难以分解。人工合成试验证明，不同类型的有机质可以进入粘土矿物的层间（Armstrong et al, 1964；Peretz Rodriguez et al, 1977），并且稳定性较好。Kennedy等（2002）的研究结果显示蒙皂石层间有机碳的吸附量可大于15%，证实粘土矿物结构内部的层间域是提供吸附有机碳的重要场所。上述研究表明粘土矿物的物理、化学吸附能力主要取决于矿物的类型、结构和有机质的组成、性质等，同时也与介质的物理化学条件有关。那么，在烃源岩中蒙皂石保存有机质主要是在层间，还是表面吸附，对此研究较少。

总的来看，在烃源岩研究领域对有机质与粘土矿物的相互关系研究较为薄弱。从地质学的角度上，应将地质体中的有机质与粘土矿物看作一个统一的整体来认识，探讨系统中有机质的保存、有机质与无机矿物间的相互作用关系和系统成岩演化过程、方向和生、排烃机制等一系列重要科学问题。

二、粘土矿物层间水的变化

粘土矿物的层间水变化是一个古老的研究课题，已经取得了众多研究成果，但从有机质与粘土矿物相互作用的角度，特别是粘土矿物结合有机质以后，层间水的变化更值得关注。

蒙皂石在粘土矿物中含水量最多，一般含有四个以上的水分子层，如按体积计算可占整个矿物的50%，按重量计算可占整个矿物的22%（格里姆，1960）。按水的存在状态可分为吸附水、层间水和结构水等，吸附水是矿物表面的水，失去后并不引起矿物本身的变化，而层间水和结构水是矿物本身的一部分，失去后将会引起矿物的变化。特别是层间水，含在蒙皂石的层间域中，它的失去并不导致结构单元层的破坏，但将使结构单元层之间的间距缩小（赵杏媛1990）。由此看来，蒙皂石层间水是其矿物特性之一，在蒙皂石正常的演化进程中完全遵循此进程，但蒙皂石与有机质相互作用后的变化如何，是值得关注的问题。

从蒙皂石与有机质相互作用来看，蒙皂石的层间水和吸附水的存在对吸附有机分子有重要的影响。Sheng和Boyd（1998）对Ca-TMPA（三甲苯基铵）蒙皂石层间水与中性有

机化合物在 Ca^{2+} -TMPA 蒙皂石层间关系的研究表明, 在 Ca^{2+} -TMPA 蒙皂石吸附中性有机分子过程中, 粘土硅氧烷表面上的水分子从粘土中移去, 仅剩下围绕每个 Ca^{2+} 离子紧密结合的水分子。这表明与粘土表面和层间结合的水分子的量有赖于交换性阳离子的性质, 而不决定于它本身硅氢烷表面的量。这对探讨粘土矿物吸附有机质的数量以及蒙皂石复合有机质后层间水的变化是有意义的。

泥质烃源岩的埋藏和生烃过程中, 随着埋藏深度和温度的增加, 蒙皂石向伊利石转化时析出层间水。蒙皂石层间水的析出有两个快速阶段, 并且这两个脱水带与有机质的生烃高峰是相一致的 (王行信等, 1991), 表明在蒙皂石与有机质的相互作用过程中, 蒙皂石的层间水是发生变化的。蒙皂石在成岩过程中的脱水反应是影响泥岩排水特征和油气运移的最重要因素。

综合以上分析可以看出, 粘土矿物层间水的变化, 不仅影响矿物与有机质间的相互结合, 也将会影响有机质的生烃、排烃和初次过程, 对烃源岩中蒙皂石结合有机质后层间水的变化规律的认识, 不仅加深了有机质保存方式的认识, 而且对生烃和排烃驱动机制的认识也具有重要的意义。

三、粘土矿物结合有机质的类型和稳定性

烃源岩中有机质形态多样, 采用干酪根的处理方法分析, 发现有机质为腐殖体、镜质体、壳质体和惰质体等, 其各自分子量和化学性质都存在差异 (Durand, 1980; Tissot, Welte, 1984), 因而, 将会在烃源岩中与矿物的结合关系上发生变化。采用氯仿、甲醇—丙酮—氯仿 (MAC) 三元溶剂和 CS_2 /NMP 混合溶剂以及超临界抽提的方法, 对烃源岩进行抽提得到的可溶有机数量存在差异 (沈忠民, 1995; 许敏等, 2001; 宋一涛等, 2005; 张林晔等, 2005), 并有非共价键有机质以及不同结合态的有机质存在 (关平, 1998; 陆现彩, 1999; Guo Shaohui, 2001; 宋一涛等, 2005), 进一步进行族组分和色谱分析发现可溶有机质的饱和烃、芳香烃、非烃和沥青质的量也存在变化 (黄第藩等, 2003; Anouk Garcette-Lepecq et al, 2004), 这些特征证明了烃源岩中有机质存在的多样性, 同时也反映了烃源岩中有机质存在不同的结合方式, 因此, 需探究何种类型的有机质与蒙皂石等矿物相互结合, 它在烃源岩生烃和排烃过程中作用如何。

利用粘土与不同类型有机质的合成实验显示 (Hedges, 1977; Sheng, Boyd, 1998; Carrado, 2000; Satterberg, Armanson et al, 2003), 粘土结合的有机质既有低碳数, 也有高碳数; 不同类型的粘土矿物结合有机质的量也有差异性, 同时在不同的条件下有机质与粘土矿物的结合方式也有差异性 (Yariv, Cross, 2002)。从石油组成上来看, 主要由 C 和 H 化合物组成, 包括烃 (烷烃和环烷烃) 和非烃, 其有机化合物为低碳数 (C_{10} 以下) 和高碳数 (C_{20}) 等。因此, 烃源岩中结合的是低碳数有机质, 还是高碳数有机质, 这对深入认识有机质生烃理论具有重要的意义。

烃源岩中有机质的生烃过程是在一定埋藏和温度条件下, 要有一定的过程, 故粘土复合的有机质应具有一定的稳定性, 这样才能进入地层和生烃演化过程。对海洋表层沉积物 Keil 等 (1994c), 采用不同溶剂 (海水和 KCl 溶液等) 对海岸沉积物样品反复处理后发现, 稳定存在于其中数百年的有机质有 20% ~ 50% 被溶解和释放, 释放出的 DOC 被喜氧细菌很快地分解破坏, 与此同时未释放出来的吸附有机质却仍然保存完好。这一结果表明矿物表面对有机质的物理吸附是可逆的, 并对不稳定的有机物质起到很好的保护作用。对有机粘土复合体进行升温实验发现, 当复合体被加热到 350℃ 以后, 粘土矿物层间有机质开始

分步发生分解 (Yariv, 2004), 表明层间有机质与粘土矿物相互作用导致物理化学性质的改变而具有较高的稳定性。在不同埋深条件下, 烃源岩中蒙皂石结合的有机质的变化特征需要深入的探讨。

自然科学的研究正由孤立分割性向全面的整体化方向发展, 烃源岩中有机质的形成与演化与地质过程——特别是粘土矿物的关系密切, 泥质烃源岩中有机质的生烃及初次运移过程都在泥岩中, 世界上许多含油气盆地生油门限深度与烃源岩蒙皂石粘土矿物脱水的顶界深度之间存在的密切关系就是这种内在关系的反映, 这些都反映了有机质与粘土矿物之间的密切关系。在烃源岩的研究过程中除了重视有机质的地球化学特征和有机质热降解作用以外, 更应重视有机质赋存的粘土矿物以及之间的相互关系。本书的重点是从有机粘土化学的角度出发, 把粘土矿物与有机质作为一个整体, 以有机质与粘土矿物相互作用为研究主线, 选择东营凹陷主力烃源岩——沙河街组第三段为研究对象, 采集不同埋藏深度含蒙皂石的烃源岩, 运用多种处理方法以及升温—分析检测的方法, 利用多种分析手段及相互验证对比, 研究蒙皂石与有机质结合方式的差异和结合特征, 蒙皂石结合有机质后层间水的变化以及结合的有机质类型和稳定性, 探讨蒙皂石与有机质相互作用的机理, 进而为烃源岩的深化研究、有机质生烃和油气初次运移机理探讨提供科学依据。

第二节 有机—无机相互作用的研究现状

一、有机粘土复合体的概念

有机粘土复合体研究的是粘土与有机质(分子、离子)的相互作用, 狭义的有机粘土复合体是指有机阳离子及极性化合物进入膨胀性粘土矿物的层间而形成的复合体 (Van Olphan, 1976), 而一般意义上有机粘土复合体指的是由有机质与粘土矿物通过化学键键合或相互吸附而形成的复合体, 它包括粘土矿物表面吸附和层间键入有机质而形成的复合体。

自然界中有机质与粘土矿物的相互作用相当广泛, 作用机理较为复杂, 主要依赖于有机质的性质、粘土矿物表面交换离子的类型、反应体系中水的含量以及粘土矿物的特征等。粘土矿物可对有机物产生吸附离子交换反应, 对有机物的合成与分解等反应起催化作用 (Mortland, 1986), 另外有机物也影响粘土矿物的分解和合成, 对粘土的絮凝和分散影响也较大 (Tan Huang, 1986)。自然界中绝大部分有机质与粘土结合, 以复合体的形式存在 (熊毅等, 1983; 王行信, 周书欣, 1991)。

由于有机质、沉积物(粘土)和重金属之间具有非常密切的关系, 因此有机粘土复合体研究对于揭示它们之间的相互作用, 了解有机污染和重金属污染物的迁移、转化均具有重要意义 (金相灿等, 1992); 同时粘土矿物形成的复合体, 不仅可以保存大量的有机质, 而且还可以把它保护起来, 这些有机质一旦进入粘土矿物层间后在很大程度上就可以逃脱微生物对它的破坏作用, 而各种有机质的保存和转化对探讨石油—天然气成因具有重要意义 (王行信, 周书欣, 1991), 就有机粘土复合体本身而言, 它又具有特殊的物理化学性质, 如巨大的表面积和荷电特性, 它们与材料的改性、地下水中有有机污染物运移及土壤肥力等密切相关 (邓友军等, 2000; 任子平, 鲁安怀, 2000)。有机粘土复合体的研究成果在农业土壤、石油地质、制药化学、环境保护等方面均得到广泛的应用和发展, 近十几年的相关研究取得了许多非常重要的成果。有机粘土复合体是联系有机与无机的桥梁, 其研究涉及晶体化学、有机化学、胶体化学、物理化学、海洋学、地质学、古土壤学等多方面的

科学知识，对一些相关学科的发展有着重要的影响，因此有机粘土复合体的研究已经成为一门具有重要理论意义和实用价值的多学科交叉的科学。

二、有机粘土化学研究现状

从 20 世纪 40 年代开始，粘土矿物与有机质的相互作用便受到重视，随后获得了迅速发展，50 年代建立了有机粘土化学，这标志着有机粘土复合体的研究已初步成型 (Mattson, 1932; Grim, 1953)。60 年代以来，国外在有机粘土复合体研究取得了一些重要进展 (Grim, 1962; Greenland, 1965; Nahin, 1963; Theng, 1970, 1971; Farmer, 1971; Mortland, 1970)。Theng 先后于 1974 年和 1979 年出版了《粘土—有机物反应化学》和《粘土—有机聚合物的形成和性质》两部著作，总结了各个领域内的各种研究成果，为有机粘土化学的进一步发展奠定了初步的理论基础。进入 80 年代，随着人们对土壤肥力、环境保护、陶瓷、精细化工、航空航天等领域发展的需要，有机粘土化学的研究领域不断扩宽，取得了许多重要成果 (Theng, 1982; Bujdak et al, 1992; Ogawa et al., 1989, 1990, 1991; 钟远达等, 1992; 徐建民, 1993; 袁可能, 1981; 何宏平, 1999; 庞金华, 1994; 王行信等, 1991, 1993, 1996; Oades et al, 1987; Bandosz et al, 1992; Schnitze et al, 1992; Schulten et al, 1996)，综合前人的研究可以归纳为以下几个方面。

1. 粘土矿物和有机质相互作用

粘土矿物由于颗粒细小，具有较大的比表面积和荷电性，可以与各种物质相互结合与吸附，如对有机质产生吸附、离子交换，对其分解或合成起到催化作用。有机质可以分为两种 (Theng, 1974, 1979)，第一种属极性有机分子，主要是有机酸等，其数量较少；第二种属中性分子，主要是各种脂类化合物，其数量较大，它们可以以不同的方式与粘土矿物结合和吸附，同时也影响了粘土矿物的性质。总之，粘土矿物与有机质之间的关系是一种相互作用的关系。

2. 有机质—粘土矿物键合方式

有机粘土复合体的主要结合方式可以归纳为以下几种 (熊毅等, 1983)：氢键；离子偶极力；有机分子与水化阳离子之间的水桥成键；阳离子交换，通过质子化的官能团在粘土矿物表面吸附；范德华力的作用；有机阴离子与矿物边缘上的正电位的静电吸引；另外，还有配位键、 π 键等形式。研究发现极性有机分子或离子化的有机分子能够侵入到蒙皂石族、蛭石和高岭石的粘土矿物单元层中，形成有机粘土复合体。

目前粘土化学界开展了有机粘土复合体的合成实验 (Armstrong et al, 1964; Greenland, 1964, 1970; Peretz Rodriguez, 1977)，如利用十四烷基胺与蒙皂石合成后，层间距达 4.5nm (Armstrong et al, 1964)。对粘土表面的吸附性研究发现，粘土表面覆盖了一层兼具疏水基又具亲水基的有机化合物如烷基胺时，则可极大地增强对非极性或弱极性物质的吸附能力，特别值得注意的是对芳香化合物的吸附，以及对油脂的吸附，其吸油能力可达自身重量的 60% (Weiss, 1963, 1969)。

3. 有机粘土复合体的结合形态及稳定性

利用粘土矿物的模拟实验及各种测试手段，可以分析并推断有机质进入粘土矿物层间的几种方式 (Weiss, 1963, 1969; Peretz Rodriguez, 1977)：①有机质与粘土矿物中阳离子交换进入粘土矿物层间，或以极性有机质分子的形式取代层间阳离子，形成与层斜交、垂直和顺层排列；②有机质被粘土矿物表面的电、分子间的吸引力所吸附，粘附于粘土矿物表层，形成有机粘土复合体；③对于大的有机分子及长链状有机分子，一个有机分子的

一部分进入粘土矿物层间，形成了探入式的有机粘土复合体；④通过有机阳离子和极性有机分子或金属阳离子与粘土矿物相结合，形成有机粘土衍生物或有机粘土螯合物等。总之，有机粘土的结合方式比较复杂和多样，有待于深入的研究。

有机粘土复合体不但可以有效地聚集有机质，同时由于微生物不能进入粘土矿物层间，故有机粘土复合体对有机质起保护作用，增加了抗生物降解的能力。利用加热实验对进入层间的有机质进行稳定性测试 (Balkay, 1981)，发现当温度升到 550℃ 时粘土矿物的层间距发生收缩。利用双氧水对有机粘土复合体进行处理，X 射线衍射测试发现粘土矿物层间距较大，当加热到 550℃ 以后再进行 X 射线衍射测试，层间距缩小。这些特征都表明有机粘土复合体具有很好稳定性。

4. 粘土矿物对有机质吸附的差异

1) 粘土矿物的键合与吸附能力的差异

经过模拟实验及对粘土矿物结构层特征的研究，排列出常见粘土矿物吸附有机质能力顺序 (熊毅等, 1983; Grim, 1963; Theng, 1974, 1979): 蒙皂石 >> 伊利石 > 绿泥石 > 高岭石。蒙皂石是有机质的最好富集剂。

2) 金属阳离子在有机复合体中的作用

金属阳离子在有机粘土复合体中普遍存在 (熊毅等, 1983; 何宏平, 2000)，常见的元素为 Cu、Zn、Fe、Al、Mn、Ca 等，其行为主要表现为：①被粘土矿物吸附，并可以与粘土矿物产生阳离子交换进入矿物晶格；②与有机质相互作用形成胶体或螯合物等；③携带大有机分子进入粘土矿物晶格中，起到架桥的作用。

三、土壤学科对有机粘土复合体的研究

在土壤学界一直对有机粘土复合体极为重视，进行了深入细致的研究 (许冀泉, 1979; 熊毅等, 1974, 1983, 1990; 武玟玲, 马毅杰, 1961, 1964)，同时对富里酸、胡敏酸及胡敏素开展了研究 (袁可能, 1993, 1998)；同济大学 (1997) 对土壤及亚近代沉积物中土壤的粘粒有机质进行了研究，其组成主要是有机质和粘土矿物形成的复合胶粒。在粘土化学界开展了粘土矿物的特性及物理化学性质的研究，也对粘土矿物与有机质之间的关系进行了探讨 (Theng, 1974, 1979; Tamara, 1999; Polubesova, 1999; Bradly, 1945; Weaver, 1960; Hendrick, 1961; Sheng, 1996; Mortlsnd, 1986)。有机质与粘土矿物之间的相互结合是自然界中普遍存在的现象，其研究成果广泛地应用于土壤改造和土壤肥力的保护。

我国从 20 世纪 50 年代便对土壤中的胶体和有机质复合体开展了研究，以熊毅、傅积平、陈家坊、袁可能等为代表的一些学者在 60—70 年代对我国不同地区的各类土壤中有机质复合体进行了大量研究。熊毅等在 70 年代中期共发表了 6 篇论文，对有机质复合体的作用、有机质组成、复合机制、性质和反应特征进行了系统研究；以袁可能为首的研究课题组在 60 年代至 90 年代期间陆续发表了 9 篇研究论文，深入研究了复合体中腐殖质的组成和氧化稳定性、铁铝键和钙键复合体中腐殖质的性质等；1983 年和 1985 年出版的《土壤胶体》第一、二册系统地论述了土壤胶体地物质基础和研究方法，总结了我国当时的土壤胶体研究现状。

土壤学家在研究土壤中的有机粘土复合体时创造了许多方法 (熊毅, 1985)，对有机质主要采用化学方法、色层分析、光谱分析、同位素标记等，对腐殖质采用水解、氧化降解、还原降解与生物化学降解等四类分析方法 (Schulten, 1977, 1987; Stevenson, 1982; 彭福

泉, 陆长青, 1985; Kononova, 1961; Schnitzer, 1968; Cameron, 1972; Piccolo, 1987; Schnitzer et al, 1989)。同时, 对土壤比表面积也建立了不同的测定方法(马毅杰, 1981, 1988)。为了不破坏有机和无机复合体, 依据颗粒和密度进行了分组(傅积平, 1983, 1985; Greenland, 1965; 熊毅, 1975; 徐建民等, 1999; 徐建民, 袁可能, 1993, 1994, 1995, 1998, 1999; 郭成达, 1993), 这些方法的建立为开展烃源岩中有机粘土复合体的研究打下了基础。

四、海洋学科对有机质和粘土矿物的研究

在海洋学界对水中悬浮颗粒(包括粘土及颗粒)、有机质以及表层沉积物开展了长期的研究, 对水中有机质行为及演变的机理进行了探讨(张经, 1999), 并对河口及海洋中的有机质进行了细致的调查, 取得了丰硕的成果。如 Traverse (1994) 研究了有机颗粒的沉积作用, 但重点是从沉积动力学的角度开展研究, 未对有机颗粒的化学行为开展研究。Sigleo (1985) 对河口湾和海洋中的颗粒有机质进行了研究, 认为水体中存在大量的可溶有机质。此外, 傅积平(1983)、叶炜和文启孝(1992)、唐运迁(1985)、兰叶青等(1998)开展了水体中有机质的研究。海洋学界对有机质和粘土矿物的研究成果可归纳为以下几个方面。

(1) 建立了一套海洋中有机质的分类和测试方法, 以过滤方法为主线将海水中有有机碳分为溶解有机碳(DOC)、颗粒有机碳(POC)以及胶体有机碳(COC), 测定了其成分和有机质在水体中的滞留时间。

(2) 对水体中不同类型的有机质, 特别是可溶有机质进行了深入细致的研究, 探讨了其分布和变化规律, 并将有机质的变化与生物的发育、洋流的运动和泥质区的分布紧密结合。

(3) 探讨了悬浮体的特征和分布规律, 同时也注意到了有机质与粘土矿物间的关系, 如海洋雪花和有机质包膜等, 特别对河口和生物的繁盛进行了分析研究。

(4) 对海洋表层沉积物中的有机质与粘土矿物关系进行了研究, 探讨了不同粒级中有机质成分和性质的差异, 同时也对泥质沉积物中的多环芳香烃进行了研究, 探讨环境污染问题。

通过对土壤、海洋以及有机粘土复合体研究现状的调研, 可以看出有机粘土复合体在自然界中广泛地分布, 而且研究领域所涉及的范围较广, 这对开展烃源岩中有机质粘土复合体研究即树立了信心也奠定了理论基础。

五、地质学科对有机质和粘土矿物的研究

自然界中泥质沉积物和泥岩中的有机质最为丰富(Weiss, 1969; Hunt, 1979, 1996), 而泥质沉积物和泥岩矿物是由粘土矿物、自生矿物(碳酸盐和含铁矿物)以及石英和长石等陆源碎屑所组成, 其中粘土矿物构成泥质沉积物和泥岩的主体。

粘土矿物是一种硅酸盐或铝硅酸盐矿物, 有非晶质和结晶质两种, 其中结晶质粘土矿物可分为层状和链层状结构。粘土矿物由于结构的不同可分为蒙皂石、伊利石和高岭石等各种类型, 各类粘土矿物的电荷数、比表面积、吸水膨胀性以及矿物层间水含量均有差异(格里姆, 1963; 熊毅, 1983; 须滕俊男, 1974)。Derenne et al (1999)、Baldock et al (1999)、Kaiser et al (1999)、Schmidt et al (1999) 和 Salmon et al (2000) 认为, 粘土矿物可以吸附有机质, 明确地提出了有机粘土复合体在有机质保存中的作用, 但是, 他们并未考虑不同类型粘土矿物性质的差异, 有机质结合方式的差异, 不同粘土矿物类型对有机质的沉积、聚集和保存是否有影响等。