

泥质烃源岩不同有机显微组分的原始赋存态

樊 馥^{1,3}, 蔡进功¹, 徐金鲤², 包于进²

(1. 同济大学 海洋地质国家重点实验室, 上海 200092; 2. 中石化胜利油田分公司
地质科学研究院, 山东 东营 257000; 3. 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037)

摘要: 利用密度分组将泥质烃源岩划分为不同的密度组分, 通过对各密度组分进行孢粉相分析和激光粒度检测, 结果表明: 密度分组获得的 $\rho < 1.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^3$ 组分以游离态生物有机质为主, 富集了全岩干酪根中大粒级的形态有机质组分; $1.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} < \rho < 2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 $\rho > 2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 组分表现为有机质与矿物共生的赋存态特点, 富集大量细粒级的颗粒无定形和海绵无定形有机质, 说明这些无定形物质通过与矿物(主要是粘土矿物)紧密共生而获得保存. 分组结果反映不同有机显微组分在烃源岩中的赋存态存在差异, 大量的无定形物质与矿物(主要是粘土矿物)紧密共生, 说明有机质与矿物共生组分对于烃源岩油气生成具有十分重要的意义.

关键词: 密度分组; 赋存态; 无定形

中图分类号:

文献标识码: A

Original Preservation of Different Organic Micro-components in Muddy Source Rock

FAN Fu^{1,3}, CAI Jingong¹, XU Jinli², BAO Yujin²

(1. State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Geology Science Research Institute, Branch Company of Shengli Oil Field, China Petroleum & Chemical Group, Dongying 257000, China; 3. Institute of Mineral Resources Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: The muddy source rock is divided into many density fractions by density fractionation. The palynofacies analysis and the laser particles detection results show that the free organic particle with bio-texture is dominant in the fraction of $\rho < 1.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^3$, which accumulates the majority of organic particles with well shape and large size in the source rock. The organic matter combines with the mineral tightly in the fractions of $1.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} < \rho < 2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ and $\rho > 2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, which are rich in the particle amorphous and spongy amorphous organic mater respectively, indicating the

amorphous organic matter is preserved by combining with the mineral (especial clay) in the source rock. The preservation ways of different organic micro-components are different in the source rock. A lot of amorphous exists in the fraction of the organic matter combine with the minerals, indicating this fraction is important in generating oil and gas of the source rock.

Key words: density fractionation; preservation; amorphous

目前对烃源岩有机质的分析主要采用干酪根方法. 该方法以孢粉学为基础, 利用盐酸和氢氟酸除去烃源岩中无机矿物, 将有机质富集起来获得干酪根^[1]. 富集的有机质主要包括一些具生物结构的有机质和孢型类, 以及一些无明显内部结构的颗粒无定形和海绵无定形. 研究表明, 无定形物质常具有极高的产烃能力^[2], 因此格外受到关注. 20世纪80年代以来, 以煤岩学为基础的全岩分析也发展起来, 该方法保持了有机质在岩石中的原始产状和结构. 对于干酪根中的形态有机质, 在全岩样品中比较容易找到对应的赋存类型; 而对于无定形物质, 在全岩中很难识别^[3]. 李贤庆, 钟宁宁认为, 无定形物质主要来自于全岩中的有机-无机混合物——矿物沥青基质组分^[4]; 陈建平, 黄第藩认为矿物沥青基质实际上是微小有机质与无机矿物的复合体^[5]; 对于干酪根的镜下观察也发现了无定形粘附粘土和黄铁矿的现象^[6], 说明了无定形物质在烃源岩中的保存与矿物关系极为密切, 其具体赋存方式仍然有待于深入探讨.

在土壤和海洋沉积物中, 对有机质的研究常采用密度分组方法^[7-8], 通常矿物密度为 $2.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

收稿日期: 2009-10-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(40872089; 41072089); 国家油气重大专项(2008ZX05006-003); 中国石油化工有限公司科技局基金(P08039)

第一作者: 樊 馥(1982—), 女, 博士生, 主要研究方向为油气地球化学研究. E-mail: fanfu2005612033@sina.com

通讯作者: 蔡进功(1961—), 男, 教授, 博士生导师. 主要研究方向为海洋沉积和石油地质学. E-mail: sediment@online.sh.cn

左右,而纯有机质颗粒的密度接近 $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ^[9-10],二者以不同比例结合导致了沉积物密度的差异,采用不同密度^[11-13]的重液进行分离,可以获得有机-无机相互作用的信息.在烃源岩的研究中,也通过密度分组将烃源岩中有机质划分为游离的干酪根,与矿物结合的干酪根,进行烃源岩中不同有机质赋存态的分离^[14].本文试图通过对烃源岩密度分组,全岩及各密度组分干酪根孢粉相和激光粒度分析,探讨不同密度组分与干酪根的关系,尤其是与矿物结合的有机质与无定形物质的关系,揭示不同显微组分在烃源岩中的原始赋存特点.

1 样品及实验分析方法

1.1 样品采集

分析样品为东营凹陷第三系沙河街组深湖相6块泥质烃源岩.埋藏深度1 171.49~3 020.50 m,总有机碳 TOC 为 0.95%~4.88%(表1),最大热解温度 T_{max} 为 426~440℃,样品有机质丰富,且多处于未熟-低熟阶段^[15].样品粘土矿物含量为 50%~75%,以伊利石/蒙皂石间层矿物为主,其他矿物包括:石英 7%~32%;长石 0~12%;碳酸盐 2%~42%;黄铁矿 0~17%^[15].

表1 分析样品的基本情况

Tab.1 The characters of analysis samples

样品编号	深度/m	TOC/%
3	1 171.49~1 703.68	1.72
813	1 578.00~1 590.00	2.97
815	1 640.00~1 648.00	4.48
35	2 080.00~2 089.00	3.10
831	2 790.00~2 794.00	0.95
38	3 006.23~3 020.50	1.23

1.2 样品处理流程

1.2.1 密度分组实验流程

(1) 样品机械粉碎后,经瓷研钵研磨到 120 目,进行初步分散.称取 200 g 放入去离子水浸泡,超声,使样品充分分散,离心除水.

(2) 将样品分别放入 200 mL 离心管中,加入 $1.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的重液,用玻璃棒搅拌至样品全部悬浮,于 59 KHz 超声分散 15 min,之后以每分钟 2 500~3 000 转的转速离心 15~20 min.上部悬浮液中即为 $\rho < 1.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 组分.向离心管残余样品中

加入密度为 $2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的重液,充分搅拌使样品悬浮,继续以相同转速离心 15~20 min,获得悬浮液中 $1.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} < \rho < 2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的组分,离心管底部剩余沉淀为 $\rho > 2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 组分.每步离心分离重复 3~4 次,使各密度组分分离完全.

(3) 将各密度组分样品用酒精和去离子水离心清洗 3~4 次除去残留重液^[16].

$\rho < 1.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 组分编号为 1; $1.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} < \rho < 2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 组分编号为 2; $\rho > 2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 组分编号为 3.样品中滴加数滴甘油,制成涂片用于透射光及荧光观察.

1.2.2 提取干酪根实验流程

(1) 取全岩和 2、3 组分样品各 5~10 g 置于容器内,加入适量的稀盐酸(浓度 10%~15%),待不起泡时加入适量浓盐酸,直至反应彻底结束.容器内加满清水,搅拌均匀静置沉淀 4 h 以上.弃去上清液后再加水至满刻度,搅拌均匀后静置沉淀 4 h 以上.反复操作直至液体呈中性为止.

(2) 彻底清除上清液,加适量氢氟酸(浓度 40%),搅拌均匀,待反应结束时再加入适量氢氟酸,每隔 0.5 h 搅拌一次,直至反应彻底结束(12 h 以上).水洗至中性.

(3) 样品移入玻璃容器内,加入适量稀盐酸(浓度 10%~15%),加热至液体透明为止.水洗至中性.

(4) 试样移入离心管内,离心除去多余的水分,加入碘重液($d = 2.1$),离心($n = 1\ 500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)浮选两次,每次离心 15 min.离心管上部的浮出物移入相同编号的烧杯中,加入稀醋酸(1%),充分搅拌后静置沉淀 12 h 以上.水洗至中性,方法同上.

(5) 将样品移入事先准备好的离心管内,除去多余的水分即得到干酪根.加适量甘油涂片观察.据李建国, Batten(2005)^[17] 制定的有机质分类标准进行有机质的镜下鉴定和显微组分含量统计.(注:2、3 组分干酪根数量较少,未经过重液浮选步骤.)

1.2.3 激光粒度分析

激光粒度分析:英国马尔文公司生产的 MS-2 000 激光粒度仪.将干酪根样品移入激光粒度仪样品槽内,充分搅拌后,超声振动 20 s,再连续测定数次,取得相关测试数据.

2 分析及测试结果

2.1 各密度组分镜下特征

1 组分以形态有机质为主(图 1a). 透射光下,藻类和孢粉呈薄膜状,内部结构清晰;炭质碎屑呈黑色不透明状,木质为棕色半透明,棱角状,偶见一些海绵状有机质碎片;矿物含量很低,相对于有机质多呈游离态. 荧光激发下,藻类呈强烈的亮黄色荧光,孢粉类次之,炭质碎屑和木质无荧光.

2 组分透射光下粘土粒级矿物居主体,极少量的颗粒状有机质残留. 反射荧光下,矿物基质呈迷雾状

橙黄-亮黄色荧光(图 1b),表明有机质散布于矿物基质中.

3 组分透射光下主要为粒级较大的石英、长石类矿物,呈透明状;少量有机颗粒呈棕色或者半透明的团块状,无明显内部结构,表面粘附粘土和黄铁矿等细粒矿物. 荧光下,矿物颗粒无荧光,有机颗粒具有强烈的亮黄色荧光(图 1c).

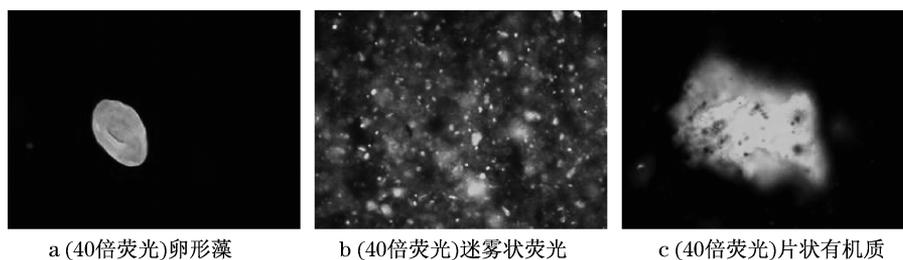


图 1 不同密度组分镜下特征

Fig. 1 The character of different density fractions under the transmission and fluorescence light

2.2 全岩和各密度组分干酪根孢粉相特征

对全岩干酪根进行孢粉相分析,结果表明:颗粒无定形含量为 11%~66%,呈细粒分散状;海绵状无定形含量为 0~55%,片状,内部有蜂窝状小孔,二者多具橙黄-亮黄色荧光. 木质和藻类发育,木质含量 13%~67%,无荧光;藻类最高可达 62%,呈亮黄色荧光(表 2).

对各密度组分干酪根进行孢粉相分析,结果表

明:1 组分木质、藻类、孢粉等形态有机质达有机显微组分总量的 33%~100%;2 组分富集粒状无定形有机质,絮状或细粒状,亮黄色荧光(图 2a),含量 48%~100%,混有少量的海绵状无定形,微量孢粉、藻类和木质碎片;3 组分富集海绵状无定形,少量藻类、孢粉和海绵状物质粘和成的有机质片,含量为 28%~100%,亮黄色荧光,表面粘附大量黄铁矿颗粒,见图 2b,2c 和表 2.

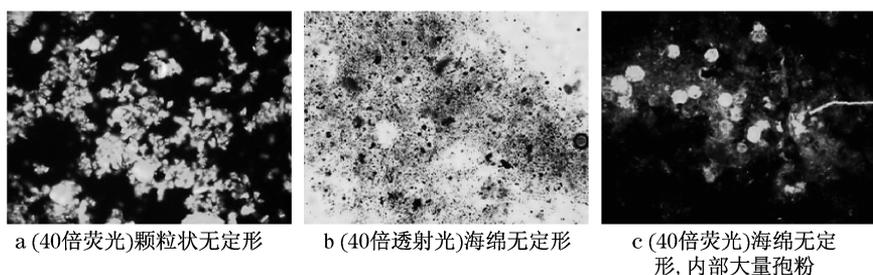


图 2 2,3 组分干酪根镜下特征

Fig. 2 The characters of kerogen in the fraction 2 and 3

2.3 激光粒度分析

对干酪根样品进行激光粒度测定,结果显示:全岩干酪根粒度分布具有单峰特点,主峰分别为 100 μm 和 30 μm . 1 组分粒度呈现多峰特征,主峰对应的粒度多为 700~800 μm ,次主峰在 300 μm 和 20 μm 附近;2 组分具有单峰或双峰特征,主峰对应的粒度值多在 20 μm 附近;3 组分呈双峰或单峰,不同样品主峰差异较大,在 30~100 μm 之间有分布(图 3).

3 讨论

3.1 不同密度组分中有机质与全岩干酪根的关系

对全岩和各密度组分干酪根进行孢粉相及激光粒度分析,结果表明:全岩样品有机显微组分类型丰富,包含孢粉、藻类、木质等形态有机质以及颗粒无定形和海绵无定形,有机质粒度从几 μm 到几百 μm 均有分布. 密度分组后,各组分有机显微组分类型和

表2 全岩及各密度组分孢粉相分析数据表
Tab.2 The palynofacies data from different density fractions and the whole rock

样品号	无结构有机质			总计	孢型和结构有机质				总计
	粒状无定形/%	海绵状无定形/%	均质体/%		木质/%	孢粉/%	藻类/%	炭质/%	
38	53.95	25.09			19.23	6.99	1.75		
38-1		11.11	7.94	19.05	66.67		14.29		80.95
38-2	100			100.00					
38-3	49	44		93.00	8.00				8.00
35	15.00	55.00			25.00	0.75		4.25	
35-1		66.67		66.67	3.33	3.33	26.67		33.33
35-2	86	14		100.00					
35-3	10	88		98.00		2.00			2.00
3	65.68	6.00	0.35		19.23	6.99	1.75		
3-1				0	0	28.57	71.43		100.00
3-2	88	12		100.00	1.00				1.00
3-3	12	83		95.00			5.00		5.00
815	32.92				47.33	2.67	17.08		
815-1		51.28		51.28	2.56	2.56	43.59		48.72
815-2	97			97.00	3.00				3.00
815-3	0	100		100.00					
813	55.56				37.04	2.78	4.63		
813-1					38.89	27.78	33.33		100.00
813-2	75	20		95.00	4.00				4.00
813-3	46	49		95.00	2.00		3.00		5.00
831	11.11				66.67		22.22		
831-1				0	24.39	4.88	46.34	24.39	100.00
831-2	48	48		96.00	3.00				3.00
831-3	9	28		37.00	58.00	5.00			63.00

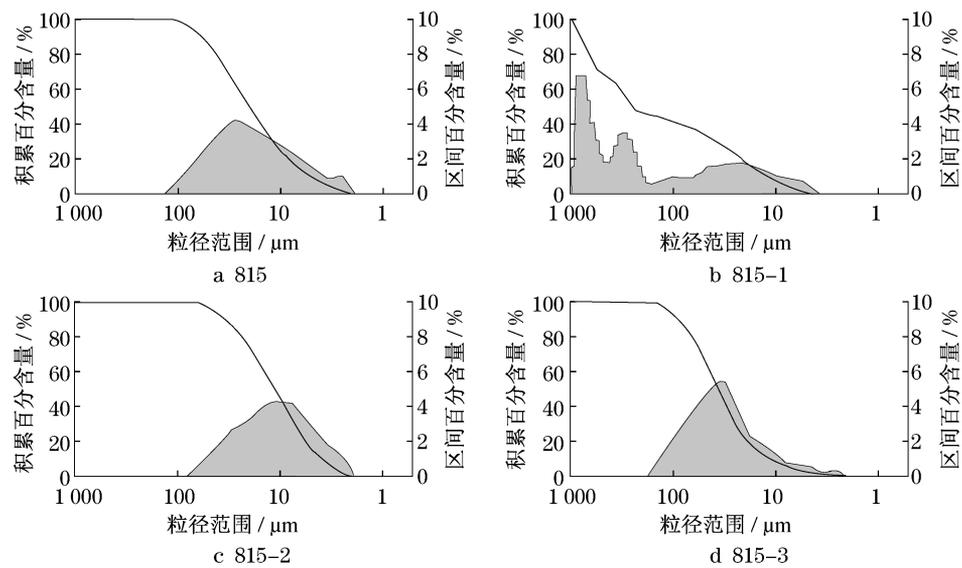


图3 各密度组分激光粒度特征

Fig.3 The characters of laser particles in different fractions

粒度表现出很大差异性.将孢粉、藻类、木质等作为形态组分端元,与颗粒无定形和海绵无定形构成三

端元图解,1组分中有机质多落于形态组分端元,说明该组分富集了全岩干酪根中的形态有机质,粒度

从接近 1 000 μm 到几 μm 均有分布,表现为大颗粒有机质占优势. 2 组分集中于颗粒无定形端元,孢粉相分析反映其有机质主要为大量的颗粒无定形,少量孢粉、藻类碎片,粒度为 10 μm 到几 μm 的有机质居主体; 3 组分多落在海绵无定形端元(表 2, 图 4), 包括内部无生物结构的海绵状有机质以及一些藻类聚合片,表面粘附大量黄铁矿,粒度在几十 μm 到 100 μm . 可以看出,密度分组使全岩干酪根中在显微组成和粒度上都发生了分异和富集,表现为全岩干酪根中粒度较大的形态有机质富集于轻密度组分中,粒度最小的颗粒无定形集中于中等密度组分,而颗粒较大的海绵无定形富集于高密度组分. 与各组分有机质相比,全岩样品中明显缺失 1 000 μm 附近的大颗粒组分,可能是由于海绵无定形结合了大量黄铁矿,导致其比重增大,有机质的重液浮选过程中残留在了矿物相的缘故.

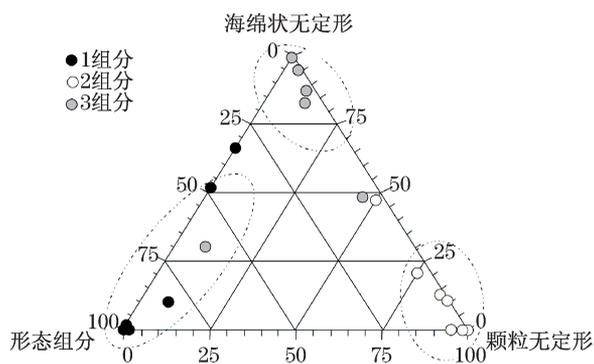


图 4 显微组分三角图解

Fig. 4 The trigangular diagram of organic micro-component



图 5 干酪根与密度分组样品的对应关系

Fig. 5 The relation between the kerogen and the organic micro-component in different density fractions

4 结语

通过密度分组的方法,获得了泥质烃源岩不同密度组分. 对各组分有机质进行分析,结果表明不同

3.2 干酪根中不同显微组分在岩石中的赋存状态

密度分组后, 1 组分以生物有机质为主, 矿物呈游离态; 2 组分有机质与粘土粒级矿物共生; 3 组分为一些表面及内部粘附和包裹粘土颗粒以及黄铁矿颗粒的团块有机质. 已有研究表明, 1 组分有机质主要是选择性保存的结果, 2、3 组分中有机质的保存与矿物成分, 尤其是粘土矿物的保护有密切关系^[18]. 本次对 2、3 组分有机质进行观察, 反映两个组分分别富集颗粒无定形和海绵无定形有机质, 说明这些无定形物质在岩石样品中与矿物成分紧密共生, 分别对应全岩分析中的矿物沥青基质组分和沥青质体^[19], 矿物成分中粘土的吸附保护作用是一些无定形有机质的主要赋存方式^[20]. 上述分析表明: 全岩干酪根中各种显微组分与密度分组得到的不同有机质赋存态具有如图 5 所示的对应关系.

研究表明, 无定形组分在各盆地重要生烃层位具有数量上的优势, 例如: 东营凹陷南坡沙四段低熟烃源岩是具有工业价值低熟原油的生油层, 其干酪根无定形含量在 40%~95% 之间, 并且其含量与矿物沥青基质正相关^[21]. 苏北盆地第三系烃源岩也具有以无定形为主的腐泥组含量占优势的特点^[22]. 通常无定形有机质具极高的产烃能力^[2], 它大量赋存于有机质与矿物共生组分中, 反映了该种有机质保存类型对烃源岩油气生成具有重要贡献.

密度组分有机质差异性明显, 全岩干酪根中具生物结构的有机质主要赋存于低密度 1 组分, 这类有机质与矿物无明显紧密结合关系, 依靠自身的稳定得以保存; 干酪根中的颗粒无定形和海绵状无定形有机质在 2、3 组分富集, 反映了其在全岩中与矿物(主

要是粘土矿物)紧密共生的保存特点.由于无定形有机质与重要生烃层位密切相关,也进一步反映了有机质与矿物共生的有机质保存形式与油气生成关系密切.探讨矿物成分在油气生成中的作用,对于泥质烃源岩生烃理论的深入研究,具有十分重要的意义.

参考文献:

- [1] Vandembroucke M, Largeau C. Kerogen origin, evolution and structure[J]. *Org Geochem*, 2007, 38: 719.
- [2] Thompson C L, Dembicki H J. Optical characteristics of amorphous kerogens and hydrocarbon-generating of source rocks [J]. *Intern J Coal Geol*, 1986(6): 229.
- [3] 李贤庆, 钟宁宁, 熊波等. 全岩分析与干酪根分析的对比研究[J]. *西南石油学院学报*, 1996, 18(1): 27.
LI Xianqing, ZHONG Ningning, XIONG Bo, et al. The comparative study between whole rock analysis and kerogen analysis[J]. *Journal of Southwest-China Petroleum Institute*, 1996, 18(1): 27.
- [4] 李贤庆, 钟宁宁, 熊波等. 全岩分析在烃源岩研究中的应用及与干酪根分析的比较[J]. *石油勘探与开发*, 1995, 22(3): 35.
LI Xianqing, ZHONG Ningning, XIONG Bo, et al. The application of whole rock analysis technique on source rock and a comparison with the result from kerogen analysis [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 1995, 22(3): 35.
- [5] 陈建平, 黄第藩. 烃源岩中矿物沥青基质成烃潜力探讨[J]. *地球化学*, 1997, 26(6): 18.
CHEN Jianping, HUANG Difan. Hydrocarbon generation potential of mineral-bituminous matrix in source rocks [J]. *Geochimica*, 1997, 26(6): 18.
- [6] 蔡进功. 泥质沉积物和泥岩中有机粘土复合体. 北京: 科学出版社, 2003.
CAI Jingong. *Organo-clay complexes in muddy sediment and muddy rock*[M]. Beijing: Science Press, 2003.
- [7] Curry J K, Bennett H R, Mayer M L, et al. Direct visualization of clay microfabric signatures driving organic matter preservation in fine-grained sediment [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2007, 71: 1709.
- [8] Arnarson S T, Keil G R. Organic-mineral interactions in marine sediments studied using density fraction and X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Org Geochem*, 2001, 32: 1401.
- [9] Pansu M, Gautheyrou J. Handbook of soil analysis-mineralogical[C] // *Organic and Inorganic Methods*, [S. l.]: Springer, 2006: 289-320.
- [10] 熊毅等. 土壤胶体—土壤胶体研究法. 北京: 科学出版社, 1985.
XIONG Yi. *Soil colloid—the study methods of soil colloid*[M]. Beijing: Science Press, 1985.
- [11] Wattel-Koekkoek E J W, Buurman P. Mean residence time of kaolinite and smectite-bound organic matter in Mozambican soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2004, 68, 154.
- [12] Turchenek L W, Oades J M. Fractionation of organo-mineral complexes by sedimentation and density techniques [J]. *Geoderma*, 1979, 21: 311.
- [13] Kiem R, Kogel-Knabner I. Refractory organic carbon in particle-size fractions of arable soils. II. Organic carbon in relation to mineral surface area and iron oxides in fractions <6 micro m[J]. *Organic Geochemistry*, 2002, 33: 1699.
- [14] 关平, 徐水昌, 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: 1556.
GUAN Ping, XU Shuichang, LIU Wenhui. Quality on Different preservation ways of organic matter in source rock[J]. *Chin Sci Bull*, 1998, 43: 1556.
- [15] 张永刚, 蔡进功, 许卫平, 等. 泥质烃源岩中有机质富集机制[J]. 北京: 石油工业出版社, 2007.
ZHANG Yonggang, CAI jingong, XU Weiping, et al. Accumulation mechanism of organic matter in muddy source rock[J]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2007.
- [16] 傅积平. 土壤结合态腐殖质分组测定[J]. *土壤通报*, 1983, 14: 36.
FU Jiping. Fractionation and measure on combined humus in soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1983, 14: 36.
- [17] 李建国, David J Batten. 孢粉相: 原理及方法[J]. *古生物学报*, 2005, 44: 138.
Li Jianguo, David J Batten. Palynofacies: theory and method [J]. *Acta Palaeontologica Sinica*, 2005, 44: 138.
- [18] 叶文青, 蔡进功, 樊馥, 等. 泥质烃源岩密度分级分离与有机碳分配[J]. *高校地质学报*, 2009, 15(4): 547.
YE Wenqing, CAI Jingong, FAN Fu, et al. Argillaceous hydrocarbon source rock density separation and distribution of organic carbon [J]. *Geological Journal of China University*, 2009, 15(4): 547.
- [19] 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]. *Org Geochem*, 2004, 35: 543.
- [20] M Boussafir, F Gelin, E LallierVerges, et al. Electron microscopy and pyrolysis of kerogens from the Kimmeridge Clay Formation, UK: Source organisms, preservation processes, and origin of microcycles [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59: 3731.
- [21] 李佩珍, 张学军, 黄蓉, 等. 低熟烃源岩的有机岩石学描述及研究[J]. *沉积学报*, 1997, 15(2): 169.
LI Peizhen, ZHANG Xuejun, HUANG Rong, et al. Description and study on organic petrology [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1997, 15(2): 169.
- [22] 李贤庆, 包建平, 熊波. 苏北盆地低熟烃源岩生烃组分割析[J]. *江汉石油学报*, 1999, 21(1): 22.
LI Xianqing, BAO Jianping, XIONG Bo. Hydrocarbon generating macerals of low mature source rocks in subei basin [J]. *Journal of Jiangnan Petroleum Institute*, 1999, 21(1): 22.