

# 烃源岩 $<2\ \mu\text{m}$ 黏土粒级组分可溶有机质的测定及意义

丁飞<sup>1</sup>, 蔡进功<sup>1</sup>, 徐兴友<sup>2</sup>, 杨妍<sup>1</sup>

(1. 同济大学 海洋地质国家重点实验室, 上海 200092; 2. 中国石化胜利油田有限公司地质科学研究院, 山东 东营 257000)

**摘要:** 通过对烃源岩中提取 $<2\ \mu\text{m}$ 黏土粒级组分进行总有机碳(TOC)测试、氯仿抽提和族组成分析, 探讨了烃源岩中可溶有机质与细粒级黏土矿物的关系, 与传统烃源岩全岩可溶有机质研究对比得出: 与细粒级黏土矿物结合是烃源岩全岩可溶有机质的重要赋存方式之一; 黏土粒级组分可溶有机质产率高于全岩, 70%以上样品产率在 $100\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上; 产率变化与全岩同步, 但高峰期较全岩滞后, 在生烃不同阶段黏土粒级组分对可溶有机质都有重要贡献。 $<2\ \mu\text{m}$ 黏土粒级组分是烃源岩中可溶有机质的主要载体, 两者形成的复合体是一种潜在生烃母质, 而且贯穿于有机质生烃的全过程, 在油气研究中应予以足够重视。

**关键词:** 烃源岩;  $<2\ \mu\text{m}$ 黏土粒级组分; 可溶有机质; 有机质保存; 有机质生烃

**中图分类号:** P 593

**文献标识码:** A

## Characteristics of Soluble Organic Matter Combined with $<2\ \mu\text{m}$ Clay Size Fraction of Source Rocks and Its Significance

DING Fei<sup>1</sup>, CAI Jingong<sup>1</sup>, XU Xingyou<sup>2</sup>, YANG Yan<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Geological Scientific Research Institute, Shengli Oil Field Company, Sinopec, Dongying 257000, China)

**Abstract:** In order to investigate the relationship between soluble organic matter (SOM) and clay size fraction, SOM extracted from source rock and  $<2\ \mu\text{m}$  clay size fraction (separated by a physical approach from source rock) were analyzed. The results show that a large amount of SOM are combined with clay minerals and it is an important occurrence in source rocks. The rate of SOM production is higher in clay size fraction compared with that in source rock, and  $<2\ \mu\text{m}$  clay size fraction plays an important role in each period of hydrocarbon generation. The composition of SOM in clay size fraction exhibits

as domination in non-hydrocarbon and asphaltene groups and depleted in polar lipid fractions including saturated hydrocarbon and aromatic components compared with SOM extracted from source rocks. It can be concluded that organo-clay mineral is a potential material of oil generation throughout the whole progress of hydrocarbon generation.

**Key words:** source rocks;  $<2\ \mu\text{m}$  clay size fraction; soluble organic matter; preservation of organic matter; hydrocarbon generation

纵观沉积有机质研究, 其富集与保存机制一直是有机地球化学研究的核心问题。在有机质沉积过程中, 高生产力、合适的沉降速率、缺氧的沉积环境是有机质保存的有利条件, 提出了有机质缩聚保存机制、选择性保存机制、硫化保存机制等<sup>[1-3]</sup>。近年来, 细粒级黏土矿物的吸附作用在有机质保存过程中的意义逐渐被认识到<sup>[4]</sup>, 无论在陆地土壤沉积物、海洋表层沉积物和湖相泥质烃源岩中, 有机质与黏土矿物共生, 两者密不可分, 两者可以通过氢键、离子偶极力、阳离子交换和范德华力等键合方式形成有机黏土复合体<sup>[5-6]</sup>, 在油气勘探过程中, 也发现油气生成高峰期与黏土矿物排水高峰有一致性<sup>[7]</sup>, 因此, 在有机质研究中黏土矿物不可忽视。

前人对有机质研究主要通过镜下检测、X射线衍射等手段探讨有机质与黏土矿物间的关系, 对可溶有机质关注度较低。可溶有机质不仅是形成低熟油的物质基础<sup>[8]</sup>, 而且可溶有机质中提取的生物标志化合物在探讨烃源岩有机质来源、演化降解程度, 油源对比和油气运移研究中都有着重要应用。传统烃源岩抽提将可溶有机质作为一个整体而笼统考虑, 忽视了可溶有机质在烃源岩中的不同赋存状态,

收稿日期: 2010-09-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40672085, 40872089); 国家油气重大专项基金(2008ZX05006-003); 中国石油化工有限公司科技局基金(P08039)石油大学(北京)国家油气重点实验室项目资助(P08026)

第一作者: 丁飞(1982—), 男, 博士生, 主要研究油气地球化学。E-mail: dingf2007@163.com

通信作者: 蔡进功(1961—), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究海洋沉积学与石油地质学。E-mail: jgcai@tongji.edu.cn

特别是与细粒级黏土矿物的关系未见报道.从有机质内在组成以及原始赋存状态出发,以反映有机质特征的最基本参数对有机质进行研究有助于从本质上认识有机质的各种规律,因此,深入认识和了解烃源岩中细颗粒黏土矿物组分与可溶有机质的关系,不仅可以了解有机质在沉积、埋藏以及保存中的变化规律,对有机质生烃机理的研究和油气资源量计算等方面也有着重要现实意义.本文以东营凹陷数十块烃源岩中分离出 $<2\ \mu\text{m}$ 黏土粒级组分为研究对象,进行有机碳测试、可溶有机质抽提和族组份分离试验,从与全岩对比的角度出发,探讨 $<2\ \mu\text{m}$ 黏土粒级组分与烃源岩全岩的可溶有机质特征差异.

## 1 样品与实验

### 1.1 样品来源

烃源岩样品主要采集于胜利探区勘探较为精细的东营凹陷古近纪沙河街组与孔店组,埋深 1 000~4 200 m(石化 2 井为 285 m),属于一套河流-湖泊相沉积,岩性以泥岩和油页岩为主,烃源岩干酪根类型包括 I 型和 II<sub>1</sub>、II<sub>2</sub> 型.

### 1.2 方法与流程

(1) 将净化处理后烃源岩全岩样品粉碎,用蒸馏水浸泡,采取搅拌和超声分散方法使各颗粒充分分散.待样品充分分散后,将悬浮液移入烧杯中,用玻璃棒搅拌至充分悬浮,按照 Stokes 沉降法则,室温下(20℃),8 h 后采取沉降虹吸分离法提取 10 cm 深度以上的悬浮液,每次提取后,向烧杯中加入等量蒸馏水,再搅动至颗粒充分悬浮,如此反复多次.抽出的悬液经自然沉淀后倒掉上层清水,剩余部分采取离心沉淀方法去除多余水分,得到细颗粒组分样品放置于烘箱内,在低于 40℃ 条件下烘干待分析用.

(2) 分别将干燥后的烃源岩全岩与黏土粒级组分样品磨碎过筛至 $<180$ 目,以氯仿为抽提剂在 60℃ 水浴条件下,进行索氏抽提 72 h,抽提后所得可溶有机质经浓缩、过滤加入正己烷静置沉淀沥青质后,用硅胶-氧化铝柱色层,分别以正己烷、二氯甲烷和甲醇作为冲洗剂,得到饱和烃、芳香烃和非烃馏分,经自然风干后准确称取得到各组分质量.

(3) 仪器型号:CS-444 测试条件:氧气为 0.17 MPa,燃烧时为 0.055 MPa.将样品粉碎后,徐徐加入 5% 盐酸,浸泡 12~15 h,反复检查直至加入盐酸不起泡为止,除去无机碳.用蒸馏水冲洗样品并烘干.在高温下将样品燃烧氧化,将有机碳转化成 CO<sub>2</sub>,用碳硫分析仪测试.

## 2 结果与分析

### 2.1 黏土粒级组分与全岩有机碳(TOC)对比

黏土粒级组分与全岩 TOC 含量(即 TOC<sub>全岩</sub>,为质量百分数,下同)变化趋势类似(图 1),全岩 TOC 变化幅度大,最低值 0.06%,最高值 10.34%;黏土粒级组分变化幅度相对较小,从 0.08% 到 5.41%.通过估算黏土粒级组分有机碳占全岩有机碳百分含量 $[(\text{TOC}_{\text{黏土}} \cdot \text{全岩中黏土百分含量})/\text{TOC}_{\text{全岩}}]$ 发现,绝大多数黏土粒级组分有机碳占全岩有机碳的 30% 以上(图 2),接近 40% 的样品黏土粒级有机碳占全岩有机碳的 50% 以上,平均值为 41.3%.有机质除了与细颗粒黏土矿物结合形成复合体保存外,仍有约 10% 有机质以生物碎屑和聚合有机质的形式存在<sup>[9]</sup>,另外,方解石、白云石等碳酸盐矿物对烃源岩有机质也有一定保存作用<sup>[10]</sup>,这些不同方式赋存的有机质与全岩中石英等碎屑矿物的含量变化是导致全岩与黏土粒级组分 TOC 变化的主要原因,尽管两者 TOC 存在一定差别,但细颗粒的黏土矿物对非生物碎屑态有机质的富集作用是显而易见的.

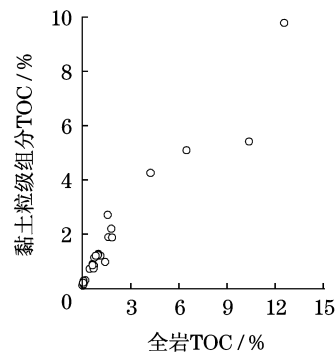


图 1 黏土粒级组分与全岩 TOC 关系图

Fig.1 Correlation of TOC of clay fraction and source rock

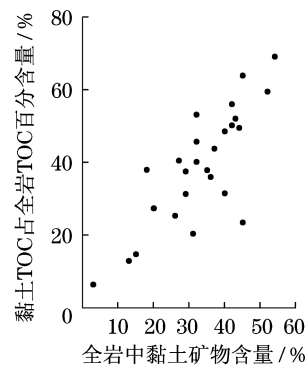


图 2 黏土粒级组分有机碳占全岩比例与黏土矿物含量关系图

Fig.2 Correlation of proportion of TOC combined with clay fraction and content of clay minerals in source rock

2.2 黏土粒级组分与全岩可溶有机质差异

黏土粒级组分与全岩氯仿沥青“A”含量与有机碳变化规律相似(表 1,A 表示样品中可溶有机质的质量百分数). 大多数样品黏土粒级组分氯仿沥青“A”含量高于全岩,最高值 1.85%,最低值 0.013%,

平均值 0.33%;全岩氯仿沥青“A”含量分布在 0.004%~1.01%之间,平均值为 0.23%. 黏土粒级组分氯仿沥青“A”较之相应烃源岩全岩的高含量表明了烃源岩中细颗粒黏土矿物对可溶有机质具有一定富集作用.

表 1 黏土粒级组分与全岩基本参数  
Tab.1 Ulk organic geochemical parameters of clay fractions and source rocks

样品 编号	井号	井深/m	岩性	黏土矿物 含量%	TOC/%		A/%		A/TOC(mg·g <sup>-1</sup> )		TOC <sub>黏土</sub> / TOC <sub>全岩</sub> /%
					全岩	黏土	全岩	黏土	全岩	黏土	
S3	F8	3816.87	深灰色钙质泥岩	31	1.46	0.96	0.10	0.13	70.14	136.56	20.38
S5	F8	4060.45	深灰色石膏质泥岩	29	0.76	0.82	0.06	0.33	79.74	401.10	31.29
S6	F8	4182.89	灰黑色泥质砂岩	32	1.62	2.69	0.04	0.21	25.93	77.84	53.14
S17	W46	3393.2	泥岩	52	0.07	0.08		0.02		286.25	59.43
S18	W46	4205.1	泥岩	42	0.87	1.16		0.04		35.09	56.00
S19	W46	4113.5	泥岩	27	0.06	0.09		0.02		185.56	40.50
S20	W46	4203.1	泥岩	45	0.79	1.12		0.04		35.63	63.80
S21	FS2	5580.2	泥岩	54	0.18	0.23		0.02		69.13	69.00
S22	FS2	5543.3	泥岩	32	0.49	0.70		0.04		50.71	45.71
502	SH2	285~286	砂质粘土	43	0.24	0.29	0.00	0.01	16.25	43.79	51.96
506	Y18	1880~1900	灰绿色泥岩	44	1.67	1.88	0.07	0.14	41.32	72.71	49.53
508	Y18	2045~2046	灰绿色含粉砂质泥岩	35	0.12	0.13	0.03	0.03	290.00	225.38	37.92
510	Y18	2185~2190	深灰色泥岩	36	1.18	1.18	0.04	0.06	31.61	48.81	36.00
512	Y18	2301~2372	深灰色粉砂质泥岩	29	0.68	0.88	0.02	0.15	33.24	171.82	37.53
513	Y18	2454~2456	深灰色泥岩	40	1.04	1.26	0.06		53.46		48.46
514	N38	2790~2800	深灰色泥岩	42	1.02	1.22	0.03	0.06	33.63	46.64	50.24
516	N38	3175	深灰色泥岩	43	1.37		0.13	0.16	97.81		
518	FS1	3439-3445	深灰色页岩	37	1.85	2.19	0.45	0.41	242.81	186.48	43.80
326	Y161	1294	深色泥岩	53	12.49	9.78	1.01	1.85	80.86	188.92	41.50
810	Y161	1415	浅灰色白云质泥岩	3	0.12	0.26	0.03	0.07	284.44	281.87	6.50
814	B433	1582	深灰色泥岩	18	0.09	0.19	0.04	0.04	448.15	196.05	38.00
818	B166	1855	深灰色泥岩	26	0.74	0.72	0.06	0.07	79.37	91.87	25.30
821	Y14	1994	深灰色油页岩	40	6.46	5.08	0.53	0.90	81.79	176.44	31.46
827	Y14	2215	深灰色油页岩	15	1.88	1.86	0.33	0.19	176.81	101.95	14.84
829	Y23	2523	深灰色油页岩	13	4.26	4.24	0.53	0.53	702.37	124.88	12.94
831	N38	2792	深灰色泥岩	20	0.87	1.19	0.15	0.12	168.28	102.52	27.36
835	N38	3109	深灰色泥岩	32	0.67	0.84	0.18	0.10	270.35	118.30	40.12
839	N38	3357	深灰色油页岩	45	10.34	5.41	0.88	1.71	85.47	315.19	23.54

无论全岩还是黏土粒级组分可溶有机质含量都随着 TOC 含量的增加而增大(图 3),全岩 TOC 含量小于 2%时,氯仿沥青“A”含量变化没有明显规律,几个样品 TOC 含量虽然小于 2%,但氯仿沥青“A”含量却高于 0.3%,说明在烃源岩全岩中可溶有机质的量与总有机碳并非完全具有一致性,可能与烃源岩中多种有机质类型共存有关. 黏土粒级组分 TOC 含量在 2%以下时,氯仿沥青“A”含量小于 0.4%,TOC 含量大于 2%时,氯仿沥青“A”含量迅速增加,甚至

高达 1%以上. 黏土粒级组分 TOC 含量小于 2%时,有机质可能以某种较为稳定的赋存方式与黏土矿物结合,在较弱外力作用下不容易分离;当 TOC 含量大于 2%以后,部分有机质将通过物理方式赋存在黏土矿物表面或孔隙中,有机质与黏土矿物结合不牢固,在氯仿抽提过程中被抽提出来. 黏土粒级组分 TOC 含量与氯仿沥青“A”关系好于全岩,表明在黏土粒级组分中可溶有机质是总有机质的重要组成部分,且占有相当比例.

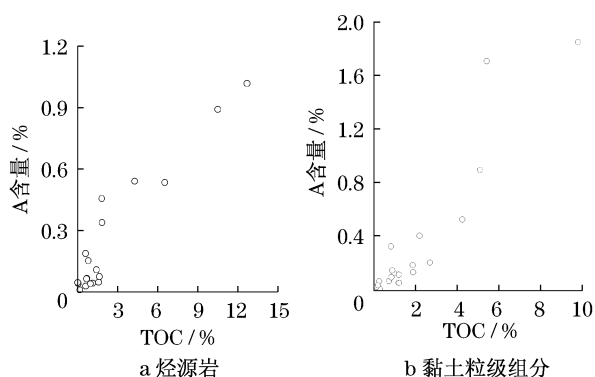


图 3 烃源岩与黏土粒级组分的氯仿  
沥青“A”与 TOC 关系图

Fig.3 TOC vs chloroform bitumen “A” of source  
rocks and clay fraction

### 2.3 黏土粒级组分与全岩可溶有机质产率对比

黏土粒级组分与全岩的可溶有机质产率(以 1 g 有机碳的抽出物量为计量标准)变化具有一致性(表 1),黏土粒级组分可溶有机质产率分布在  $50\sim 400\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  之间,70%以上样品大于  $100\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;全岩可溶有机质产率最低在  $20\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  以下,最高可达  $400\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  以上,大于  $100\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  的仅占 40%。同时,全岩可溶有机质产率在  $100\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  以下时,黏土粒级组分可溶有机质产率都大于相应全岩,表明在烃源岩全岩中,黏土粒级组分是可溶有机质的主要赋存载体,特别是烃源岩全岩中可溶有机质含量较低时,可溶有机质可能将优先以与细颗粒黏土矿物结合的形式赋存于全岩中。

全岩和黏土粒级组分都存在两个可溶有机质产率高高峰期(图 4)。第 1 个高峰约在 1 500~2 000 m 左右,全岩产率高峰先于黏土粒级组分,而且产率较黏土粒级组分高;第 2 个高峰约在 3 000~3 500 m 左右,全岩产率高峰先于黏土粒级组分,但产率明显低于黏土粒级组分。从有机质生烃角度出发,赋存于黏土粒级组分中的有机质和全岩有机质相比有一定差异。埋深 1 500 m 左右,全岩与黏土粒级组分都开始大量产生可溶有机质,尽管全岩可溶有机质产率最大值高于黏土粒级组分,但在 1 500~2 500 m 段黏土粒级组分可溶有机质产率平均值高于全岩,表明此阶段细颗粒黏土矿物组分所结合的可溶有机质有较大贡献。此阶段是东营凹陷地层中蒙脱石向伊利石转化的主要时期,而且是形成未熟-低熟油的主要深度,体现了细颗粒黏土矿物组分所结合有机质对未熟-低熟油的形成有重要意义。埋深达到 3 500 m 时,全岩达到第 2 次可溶有机质生成高峰,但本次可

溶有机质产率较第 1 次高峰期产率低;埋深大于 3 500 m 时,黏土粒级组分达到第 2 次可溶有机质生成高峰,而且本次产率峰值大于第 1 次高峰期峰值,与烃源岩全岩第 1 次高峰期可溶有机质产率相当,表明第 2 次高峰期可溶有机质主要来自于细颗粒黏土矿物组分所结合有机质。

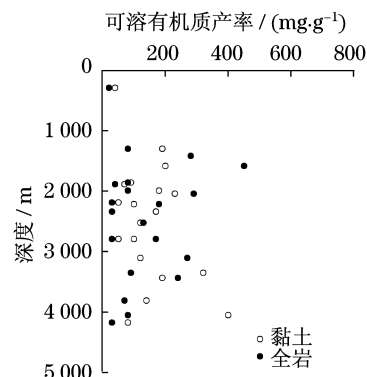


图 4 黏土粒级组分与全岩可溶有机质产率随深度变化图  
Fig.4 Productivity of soluble organic matter  
of clay fraction and source rocks

### 2.4 黏土粒级组分与全岩族组成差异

黏土粒级组分样品族组成与全岩相似,表明与黏土粒级组分结合是全岩可溶有机质的重要赋存方式之一,但不同极性组份在全岩中赋存方式有差别。饱和烃属于极性最弱组份,全岩中该组份含量高,平均值在 30%以上;黏土粒级组分可溶有机质的饱和烃含量平均值仅为 20%。芳香烃除个别样品外全岩与黏土粒级组分量含量相差不大,都在 10%左右。对于极性较大的非烃以及沥青质组份,黏土粒级组分样品含量都在 40%以上,普遍高于全岩。可溶有机质族组份三角图展现出全岩数据点向饱和烃端员发散(图 5),黏土粒级组分数据点主要集中在非烃与沥青质端员,表明黏土粒级组分所结合可溶有机质主要

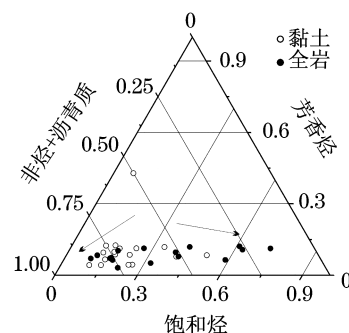


图 5 黏土粒级组分与全岩族组份三角图  
Fig.5 Group composition of clay  
fraction and source rock

为极性较大的非烃以及沥青质组份,而极性较弱的饱和烃组份相对较少.沥青质在一定的外界条件下,可以进一步分解形成烃类,非烃是可溶有机质中沥青质向烃类转化的中间产物,而其载体就是细颗粒黏土矿物,因此,黏土矿物与有机质形成的复合体是一种潜在的生油母质.

### 3 结论与认识

对从烃源岩中提取出 $<2\ \mu\text{m}$ 的黏土粒级组分与全岩 TOC 测试以及抽提所得可溶有机质特征对比主要得出以下结论:(1)在泥质烃源岩中,黏土粒级组分对有机质的保存作用显著,40%以上的有机质通过与黏土矿物相结合的形式保存于烃源岩中.(2)与细粒级黏土矿物结合是烃源岩全岩可溶有机质的重要赋存方式之一, $<2\ \mu\text{m}$ 黏土粒级组分可溶有机质产率大于 $100\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 的样品占总数 70%以上,是烃源岩全岩可溶有机质的主体,特别是在沙质泥岩中.(3)黏土粒级组分可溶有机质产率高于全岩,特别是全岩可溶有机质产率在 $100\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下时,黏土粒级组分结合有机质是烃源岩可溶有机质的主要贡献者.黏土粒级组分存在两个可溶有机质生成高峰,较烃源岩全岩高峰时间滞后,但各阶段都有贡献,在埋深较大地层中尤为突出.(4)黏土粒级组分所结合可溶有机质以低饱和烃、芳香烃,高非烃、沥青质为主要特征,高含量的非烃以及沥青质组份也表明 $<2\ \mu\text{m}$ 黏土粒级组分与有机质所形成的复合体在后续生烃中有更重要意义.

综上所述,烃源岩中细颗粒黏土矿物组分可以结合相当数量的有机质,尤其对可溶有机质富集作用明显,与黏土粒级组分结合是烃源岩全岩可溶有机质的重要赋存方式,可以有效保存和保护可溶有机质,这在有机质向油气转化的过程中有着重要意义.与黏土矿物结合可溶有机质族组分以非烃和沥青质为主要组成,有后续生烃潜力,是一种潜在的生烃母质,不同于传统的干酪根有机质,具有独特的生烃机理,在烃源岩生油机理研究中应予以足够重视.

### 参考文献:

- [1] Tissot B P, Welte D H. Petroleum formation and occurrence, seconded[M]. New York: Springer - Verlag, 1984.
- [2] Boussafir M, Lallier-Vergès E. Accumulation of organic matter in the Kimmeridge Clay Formation (KCF): an update fossilization model for petroleum source-rocks[J]. Marine and Petroleum Geology, 1997, 14: 75.
- [3] Boussafir M, Gelin F, Lallier-Vergès E, et al. Electron microscopy and pyrolysis of kerogen from the Kimmeridge Clay Formation, UK: source organisms, preservation processes and origin of microcycles[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59: 3731.
- [4] 蔡进功, 卢龙飞, 丁飞, 等. 泥质烃源岩中可溶有机质与黏土矿物相互作用研究的意义[J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2009, 37(12): 1679.  
CAI Jingong, LU Longfei, DING Fei, et al. Significant of interaction between soluble organic matter and clay minerals in muddy source rocks[J]. Journal of Tongji University: Natural Science, 2009, 37(12): 1679.
- [5] Arnaron T S, Kel R G. Mechanisms of pore water organic matter adsorption to montmorillonite[J]. Marine Chemistry, 2000, 71: 309.
- [6] Yariv S, Cross H. Organic-clay complexes and interaction[M]. New York: Marcel Dekker, 2002. 39 - 174.
- [7] 王行信. 用有机粘土化学研究生油理论[J]. 海相油气地质, 1996, 1(4): 33.  
WANG Xingxin. Study on oil generation theory applying organic clay chemistry[J]. Marine Origin Petroleum Geology, 1996, 1(4): 33.
- [8] 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.  
SONG Yitao, LIAO Yongsheng, ZHANG Shouchun. Quantification and implications of two types of soluble organic matter from brackish to saline lake source rocks[J]. Chinese Science Bulletin, 2005, 50(14): 1531.
- [9] Keil R G, Hedges J I. Sorption of organic matter to mineral surfaces and the preservation of organic matter in coastal marine sediments[J]. Chemical Geology, 1993, 107: 385.
- [10] 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 Universities, 2009, 15(4): 547.