

# 广西百色盆地干酪根的研究<sup>①</sup> ——兼探干酪根的演化与粘土矿物的关系<sup>②</sup>——

陆琦 刘惠芳 罗莉娟 雷新荣

(中国地质大学 武汉 430074)

**提 要** 本文用 X 射线、微区分析等方法对广西百色盆地那读三段泥岩中的干酪根进行了详细研究。该盆地干酪根的芳香度(Fa)为 0.28 至 0.37,芳香核厚度(Le)为 16.60 Å 到 20.76 Å,芳香片层数(n)为 5 到 6 层,证明属 I 型干酪根。在同一剖面,Fa 随深度增加而变大,表明了干酪根向成熟方向转化。在干酪根中碳元素的分布是不均匀的,一般中间含量高,向边部则含量变低,铁及硅元素也向中间聚集,多数情况下形成 FeS<sub>2</sub> 核,在核的周围分布有粘土矿物。干酪根成熟程度的变化趋势与粘土矿物的演化趋势在宏观上是一致的,即与蒙脱石转化为伊/蒙混层粘土矿物的趋势一致。并从化学键和能量方面对这种过程进行了一些探讨。

**关键词** 干酪根 百色盆地 伊/蒙混层 芳香度

**第一作者简介** 陆琦 男 53 岁 教授 粘土矿物

干酪根是沉积岩中不溶于有机试剂和无机酸的分散状有机质,是有机质赋存的主要形式,是生油的直接母质。对于干酪根的研究,目前主要是确定它的类型和成熟程度,这对评价生油是至关重要的。

笔者在研究广西百色盆地生油岩层——那读组泥岩中粘土矿物的同时,提取了部分泥岩样品中的干酪根,除进行了镜下观察、元素分析和红外光谱分析外,着重用 X 射线衍射和微区分析技术对干酪根进行了研究。

不少研究者认为,芳香核乃是煤的基本构造单元,用 X 射线分析技术确定芳香核水平方向的大小、垂直方向的堆积厚度,可以反映煤的成熟程度。把这一方法用于干酪根的研究后,发现在很多情况下,可用芳香核的含量和尺寸大小来划分干酪根的类型和成熟程度。本文除在这方面进行了详细的工作外,还通过对非成熟干酪根中碳元素及硫、铁等元素的分布状况的研究,提出了干酪根演化过程中有关元素迁移的一些看法,并结合该盆地中粘土矿物的研究,对干酪根的形成与粘土矿物演化的关系进行了初步的探讨。

① 国家自然科学基金资助项目 编号 4880082

② 此稿原载沉积学报 1993,11(2):124~132。因编排有错误,在编辑部改组后,特重新刊载,并向作者、读者一并致歉。

### 1 干酪根的特征

采集了百色盆地主要生油岩层——第三系那读组三段泥岩近百件,做了其中的粘土矿物定性分析,选择性地提取了12件干酪根。在光学显微镜下观察到这些干酪根呈片状、粒状、絮状及无定形状;孢粉及藻类仍十分清晰(见图版 I, 1)。把元素分析值投在 Vankevlen 图上(图 1),可看出该地区干酪根多属 I 型, H/C 和 O/C 比值都较高,属于埋深不大,演化程度较低的干酪根。与我国典型的陆相生油盆地——松辽、南阳盆地的干酪根类型基本一致,大约是由于

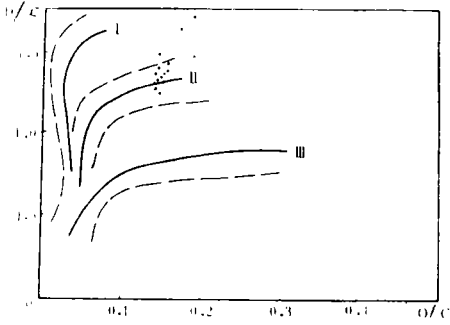


图 1 干酪根在 Vankevlen 图上的投影  
Fig. 1 Projection of the kerogen on the Vankevlen diagram

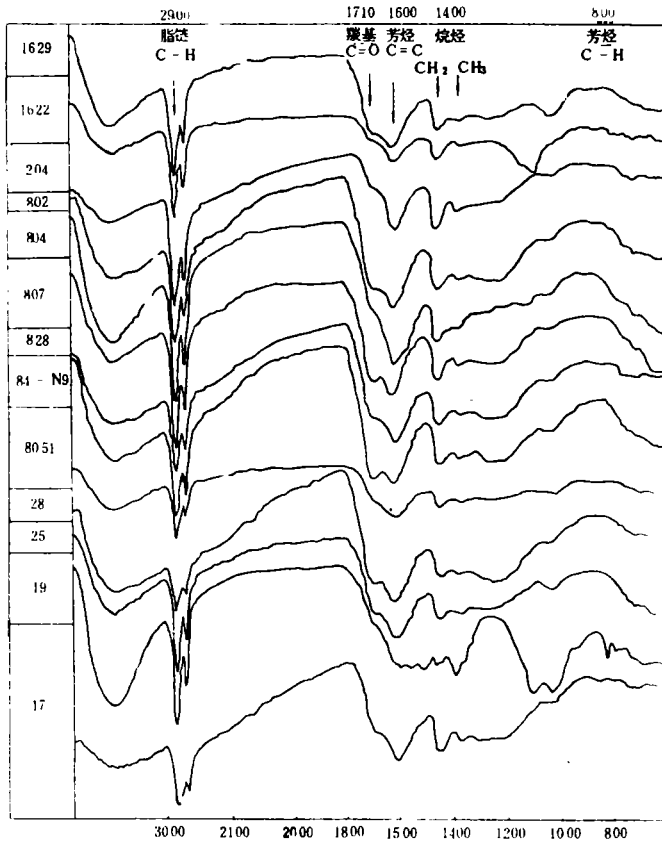


图 2 干酪根的红外光谱图  
Fig. 2 Infrared spectrum of the Kerogen

盆地大小及采样深度受到限制,成熟程度差一些。干酪根的红外光谱资料对比:烷基谱带的

$2900\text{cm}^{-1}$ 、 $2850\text{cm}^{-1}$ 、 $1450\text{cm}^{-1}$  的峰值均比较大,与芳核有关的  $1600\text{cm}^{-1}$  也有较强的显示,但表征芳烃结构的其他峰,如  $675\sim 900\text{cm}^{-1}$  没有显示,此外全部样品都有一个较大的 OH 吸收峰( $3500\text{cm}^{-1}$  左右)(图 2)。

## 2 干酪根的 X 射线研究

关于干酪根的结构目前尚没有统一的认识,但有两点被人们所确认:① III 型(腐殖型)干酪根基本结构与煤的结构类似,碳主要以芳香碳的形式存在。② I 型(腐泥型)干酪根中碳的存在形式以环状脂肪族碳骨架为主。不言而喻,II 型干酪根结构包含了上述两种干酪根的结构特征。用 X 射线研究干酪根结构信息主要在于干酪根中的碳骨架,即芳香族碳骨架和脂肪族碳骨架的类型、大小、有序无序等。晏德曼(J. G. Erdman, 1961)在研究美国绿河页岩干酪根时,提出了表征干酪根的一种结构参数—芳香度 Fa,用下式表示:

$$Fa = \frac{A(002)}{A(002) + Ar}$$

Fa 表示在干酪根中芳香环碳占总碳量的百分比。A(002)是指在(002)衍射峰的面积,代表了芳碳原子总的衍射强度;Ar 称作 r 峰的面积,它反映了脂碳原子的总衍射强度。不同类型的干酪根中芳碳原子和脂碳原子的含量是有差异的。I 型干酪根芳碳原子量约占 20%,而 III 型干酪根中占 50%以上。此外,同一类型的干酪根随着成熟程度的增加,其芳香环碳的含量也增加,因此可用芳香度来划分干酪根的类型及研究同一地区同一类型干酪根的成熟程度。

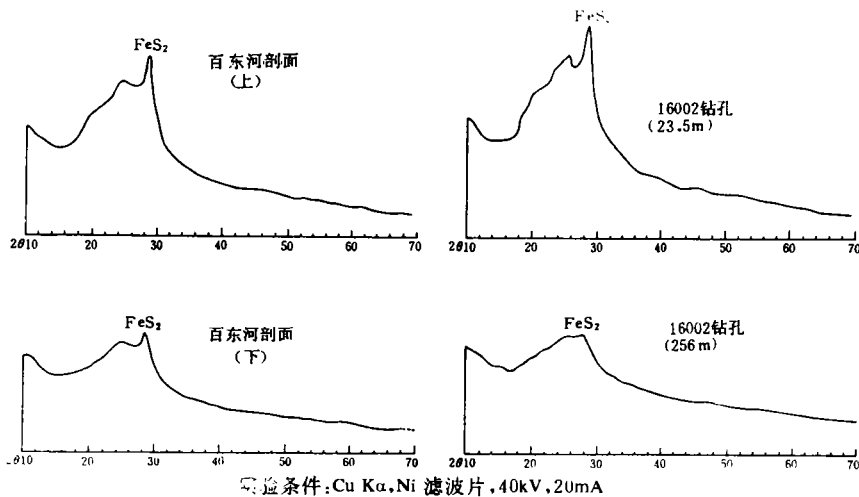


图 3 那读组三段泥岩中干酪根的 X 射线衍射图谱

Fig. 3 X-ray diffraction spectrum of the kerogen from the third section of Nadu mudstone

选择了两个典型的剖面中不同深度泥岩的干酪根做了 X 射线分析(图 3)。经强度几何校正,PL 因子校正,强度还原,最后换算成折合强度  $(A-C)/D$ 。其中 A 代表以电子单位表示的衍射强度,C 代表碳原子的康普顿散射强度,D 代表碳原子的独立相干散射强度,求得对应的曲线(图 4),然后用分峰法,分别求得  $\sin\theta/\lambda$  在 0.13 处的 A(002)面积和 0.10 处的 Ar

面积,最后求出  $F_a$ 。

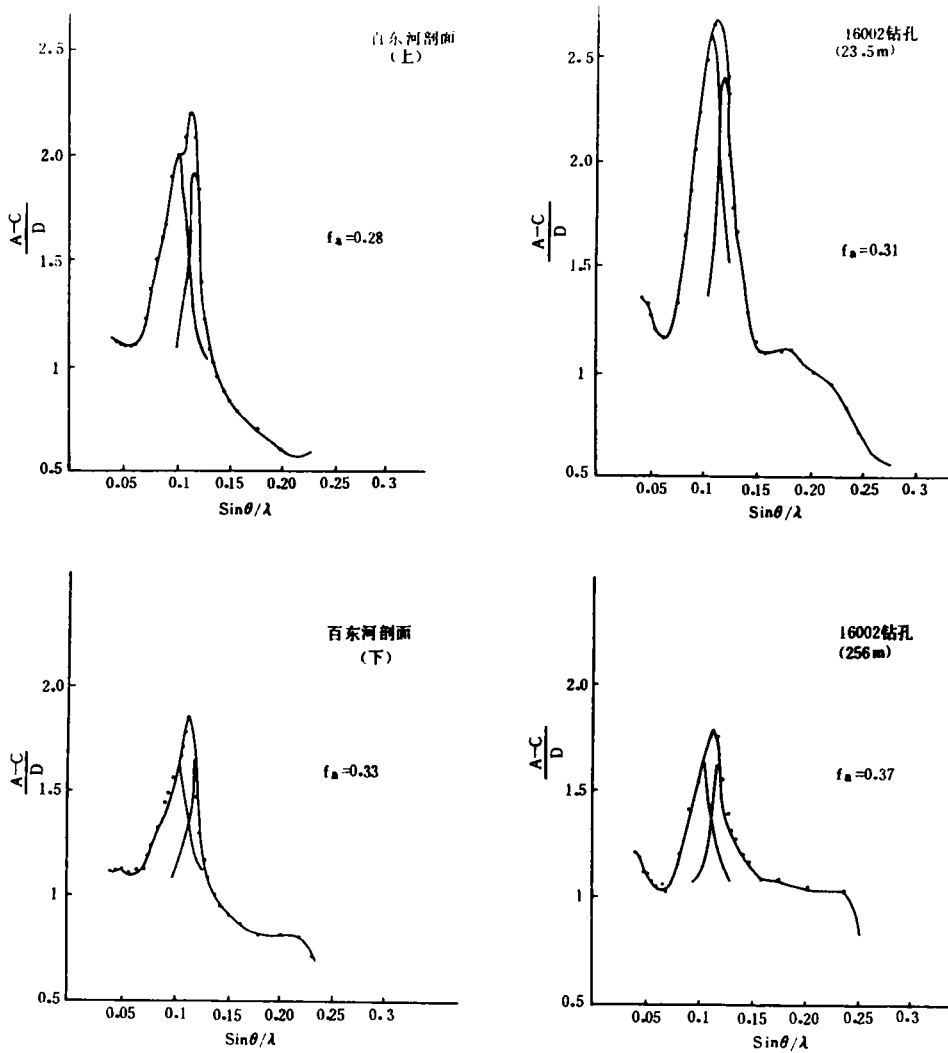


图 4 经换算的干酪根的 X 射线衍射图谱

Fig. 4 X-ray diffraction spectrum of the kerogen after calculation

表 1 那读组干酪根的  $F_a$ 、 $L_c$  值

Table 1  $F_a$  and  $L_c$  values of the kerogen from Nadu mudstones

样 品	A(002) 面积	$A_r$ 面积	$F_a$	$L_c(\text{Å})$ 芳香核厚	芳香片层 数(n)
16002 钻孔(23.5m)	153	337	0.31	16.60	5
16002 钻孔(256m)	54	91	0.37	20.76	6
百东河剖面(上)	70	184	0.28	16.60	5
百东河剖面(下)	50	101.5	0.33	16.60	5

表 1 中  $L_c$  值表示芳香核厚度,用下列公式求得

$$L_c = \frac{Kc\lambda}{\beta(002)\cos\theta 002}$$

其中  $Kc$  为形状因子,一般取 0.9,  $\beta$  为 (002) 峰之半高宽,用弧度表示。  $L_c$  也是衡量芳香核成熟程度的指数。当  $\beta(002)$  很窄时,  $L_c \rightarrow \infty$ , 表明碳环在 C 方向的叠置为无限厚,实际上,这时碳的分布具石墨型结构。用  $n$  表示芳香核碳原子网的层数。

$$n = (L_c + d) / (d + \varphi)$$

其中  $\varphi$  为碳原子网自身厚度,近似于碳原子直径  $1.54 \text{ \AA}$ ,  $d$  为面网间距。

从表 1 中可看到,那读组三段泥岩中干酪根的  $F_a$  为  $0.28 \sim 0.37$ , 平均  $0.32$ , 应属 II 型(混合型)干酪根,且成熟度不高。随着埋藏深度的增加,干酪根有向成熟度高的方向变化的趋势。另从图 4 中可见到(002)峰的峰位在 0.13 附近,即  $d$  值在  $3.8 \text{ \AA}$ , 与煤的 X 射线衍射峰对比,碳原子的分布呈现了相当的无序性。表明在这种未成熟的干酪根中芳碳原子所组成的芳香环、芳香片、芳香核被众多的长链取代基团及亚甲基桥等所架隔,这也是低成熟度的 I、II 型干酪根中芳烃聚集的主要结构特征。

### 3 干酪根演化过程的研究

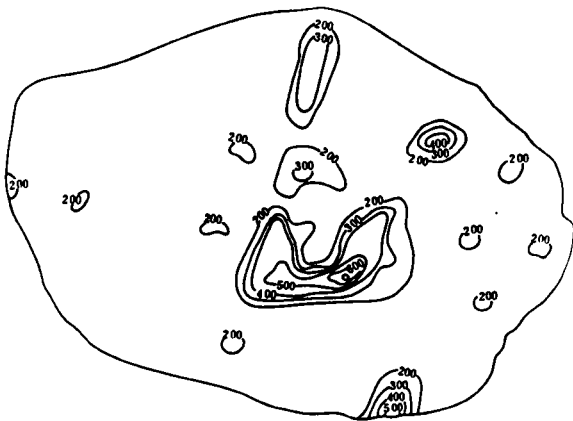


图 5 干酪根中 C 元素分布等值线图  
(数字以 CPS 计,小于 200cps)

Fig. 5 Isopleth isogram of C atom distribution in kerogen

碳在整个干酪根中是不均匀的,总体而言,中间暗色圆内碳分布较高,往外逐渐降低,但周围也有局部地方碳相对富集。根据探针分析,中心部分尚有 P、Si 等元素分布。

碳是有机生物的主要组成部分。随着缩聚作用的加深,水向外排出,在中间部分碳相对富集。干酪根形成初期,其成分和结构均是不均匀的,表明这个过程没有溶解作用,实际上是生物体的蛋白质、碳水化合物、脂肪发生分解后重新聚合,并伴随取代、加成等反应,逐渐的形成了带有 C-H 侧链的芳香环、脂肪环和 O、N、S 的杂环所组成的高分子聚合物—干酪根。

铁在海洋藻类(干体,下同)中含量为  $0.1 \sim 0.6\%$ ,在非海洋水生植物中为  $0.5\%$ ,苔藓

笔者在观察大量泥岩薄片的过程中,拍摄了生物缩聚成干酪根的早中期产物的显微镜和电子显微镜照片(图版 I, 2, 3)。该干酪根大小为  $220 \times 140 \mu\text{m}$ , 单偏光下呈灰棕色,有明显的分带现象。核的中心为一个不透明的  $\text{FeS}_2$  核,正交镜下一般不显光性,局部可见微弱的光性,缩聚作用产生的微裂纹十分清楚,对此干酪根的成份碳进行了电子探针分析。由于碳元素的电子探针定量分析有困难,采取  $10 \times 10 \mu\text{m}$  间隔对碳进行逐点计数,然后用相对计数强度(CPS)绘出了碳元素的分布等值线图(图 5),碳元素

类中铁质更高一些。在干酪根形成过程中,铁元素明显向中心迁移,往往以  $\text{FeS}_2$  的形式成为一个不透明的核。在笔者观察的大量干酪根单体中(经提取的分散状及薄片保留的),这种铁等元素的硫化物是常见的。硫的来源可以是有机质自身所具有,也可能是硫酸盐还原细菌所供给。

上述过程,在客观上与蒙脱石向伊利石转化的过程相对应。笔者认为有机质向干酪根转化发生的物理-化学反应所需要的能量主要可能来源于粘土矿物转化时释放的能量。

#### 4 有机质演化与粘土矿物演化的关系

国内外大量的油井及室内测试资料表明,含油盆地中的蒙脱石随着成岩作用的加深逐渐向伊利石转化,这一过程可简单表达为:蒙脱石 $\rightarrow$ 无序伊/蒙混层粘土矿物 $\rightarrow$ 部分有序型伊/蒙混层粘土矿物 $\rightarrow$ 伊利石。图6为前述四个干酪根所在泥岩的粘土矿物的X射线衍射图谱。从图中可见到,16002 钻孔浅部的样品中有大量的蒙脱石存在,至下部已转变为伊/蒙混层粘土矿物,在百东河剖面那读组三段上部泥岩中伊/蒙中伊晶层比较少,约为 55~60%,结构为元序型,往下则伊晶层含量增多,约为 70~75%,并出现部分有序化现象。这些与该生油岩中干酪根由浅往深成熟度增加的现象一致。

粘土矿物,特别是蒙皂石类粘土矿物,具较大的比表面(可达  $810\text{m}^2/\text{g}$ ),层间存在有交换性阳离子和大量的水,因此有很大的吸附和离子交换能力。

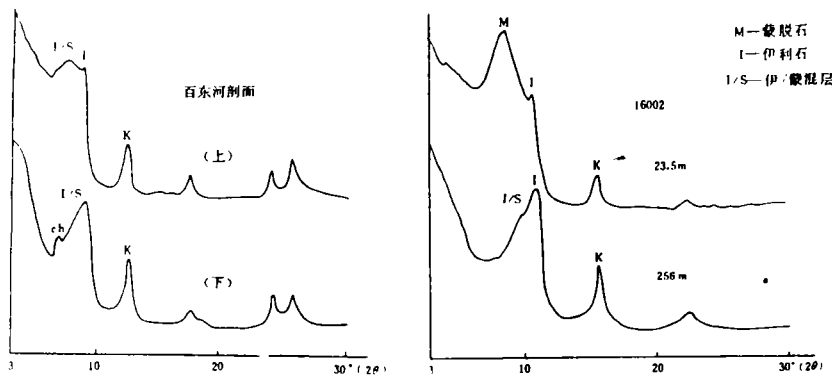


图6 那读组三段生油岩中粘土矿物X射线衍射图

Fig. 6 X-ray diffraction spectrum of clay minerals from oil-forming rocks in Third Stage of Nadu Series

蒙脱石是 2:1 型含水层状硅酸盐,在标准情况下晶体化学式可写为  $[\text{Na}, \text{Ca} \dots]_{0.33} [\text{Al}_{1.77}\text{Mg}_{0.03}] [\text{Si}_4\text{O}_{10}] (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , 即八面体中有  $1/3$  的 Al 被 Mg 替代,使构造单元层具 0.33 价负电荷,这时需 Na, Ca, K 等阳离子进入层间平衡此电荷。进行这种电荷平衡所需要的层间阳离子的数量远远低于云母类矿物。因此, Na, Ca, K 等阳离子必须带有一个水化外壳,由此使得两个构造单位层之间的距离由云母类矿物的  $2.5 \sim 3 \text{ \AA}$  扩大到  $7 \sim 9 \text{ \AA}$ ,层间的化学键包括似离子键(Na, Ca, K 与 O, OH 的化学键)、范德华力(分子键,包括构造单元层之间,构造单元层与水化阳离子之间,构造单元层与水分子之间)、氢键(构造单元层的惰性氧与层间水的  $\text{H}^+$  之间,构造单元层六方环中的  $\text{OH}^-$  与层间水的  $\text{H}^+$  之间)。

干酪根是一种非常复杂的有机物,其中具大量侧链性的脂肪族碳骨架和芳香族片状集合体的核被各种似链桥相连接。在侧链和链桥上发育有 $-OH$ , $-NH_2$ , $-CO$ , $-COOH$ , $-CH_2$ , $-CH_3$ 等基团。干酪根依靠这些基团既可以与粘土矿物的惰性氧层形成氢键和极性键,也可以与层间阳离子携带的水分子形成氢键,这些有机物还可以以离子的形式代替层间阳离子和水。有机分子和蒙脱石的这些结合方式是蒙脱石作为干酪根载体的表现形式。笔者在用X射线衍射分析富含有机质的天然蒙脱石时,发现其衍射峰非常宽化,有时甚至无明显的峰位,但这种样品经用双氧水除去有机质后,则出现敏锐的衍射峰,特别是(001)衍射峰变得很清晰,这说明干酪根与蒙脱石的结合是多种形式和不规则的。

随着成岩过程的延续,泥岩体系中有的矿物缓慢的溶解,如含K的碱性长石,有的矿物缓慢的生长,如石英、方解石、沸石等。整个体系由碱性(蒙脱石处于稳定状态)向偏酸性方向(蒙脱石开始不稳定)转化。蒙脱石结构中四面体片的部分Si被Al替代,使得层电荷增加,向伊利石方向转化,即出现大量的伊/蒙混层粘土矿物,层间阳离子逐渐的以K为主。原来被蒙脱石吸附或进入蒙脱石层间的干酪根在酸化条件下开始裂解,同时随蒙脱石层间所排出的层间水而离开蒙脱石。酸化条件可简单的理解为层间水和孔隙水中的 $H^+$ 的增加, $H^+$ 可促使碳链的断裂,这就是催化作用的内涵。

通过实验和计算得出,蒙脱石在 $100\sim 150^\circ C$ 时(常压)脱去层间水,1克分子量(220~240g)的蒙脱石将放出30~40g的水。据测量得蒙脱石的生成热约为6100kcal/mol,含少量水的白云母(可看作伊利石)生成热约为6000kcal/mol,当蒙脱石转化为伊利石时,将释放的能量 $\Delta E=100kcal/mol$ 。不言而喻,巨厚的含大量蒙脱石的生油泥岩在成岩过程中,由蒙脱石逐渐向伊利石转化的过程可释放的能量将是十分巨大的。地质过程是个极其漫长的过程,能量的释放和散发是同时进行的。宏观而言,往往是察觉不到的,但从微观( $\mu m$ 级或更小的数量级)来看,这种能量的释放就足以使包埋在粘土矿物间有机质的蛋白质、脂肪、碳水化合物发生分解、聚合及取代。这些是干酪根的烃类转化的能量来源和介质条件。

此外,在电子探针分析干酪根成分时,发现在干酪根内的局部地方有Si、Al、Mg、K、Ca等元素集中分布,用高倍显微镜观察,这些区域有微弱的光性。也许是由于测试手段所限,这些现象至今还不能认为是普遍现象。但它表明在微区范围内粘土矿物的转化与干酪根的形成往往交织在一起的,可以认为粘土矿物是有机质向烃类转化的载体和催化剂。

## 参 考 文 献

- [1] 中国科学院贵阳地球化学研究所,1981,铁的地球化学,科学出版社。
- [2] 陆琦,雷新荣,刘惠芳,1991,不规则伊/蒙混层粘土矿物的成因类型及晶体化学分类,矿物学报,11(2):97~104。
- [3] 林传山,白正华,张哲,1985,矿物及有关化合物热力学数据手册,科学出版社。
- [4] 秦匡宗,张秀义,劳永新,1987,干酪根的X射线研究,沉积学报,5(1):26~35。
- [5] 黄第藩,1984,陆相有机质演化和成烃机理,石油出版社。
- [6] Brindley G. W. and Brown G.,1984,Crystal Structure of Clay Minerals and Their X-ray Identification, London Press P. 197~247.
- [7] Yen T. F. Erdman J. G. and Pollack S. S.,1961,Analytical Chemistry,V. 33,N. 11,p. 1587~1594.

## Studies of Kerogen From Baise Basin, Guangxi— Also on Relationship of Evolution of Kerogen and Clay Minerals

Lu Qi Liu Huifang Luo Lijuan Lei Xinrong

(China University of Geosciences, Wuhan)

### Abstract

Kerogen is the direct original material of oil-forming. To determine the type and the mature degree of kerogen is one of the important works in petroleum geology. While studying the clay minerals of Baise Basin, Guangxi, the authors made some detailed work on the kerogen of this oil-forming region. The type, mature degree, and the evolution process of kerogen was determined through X-ray diffraction and micro-region analysis method, and also by microscopic, atom distribution and infrared work.

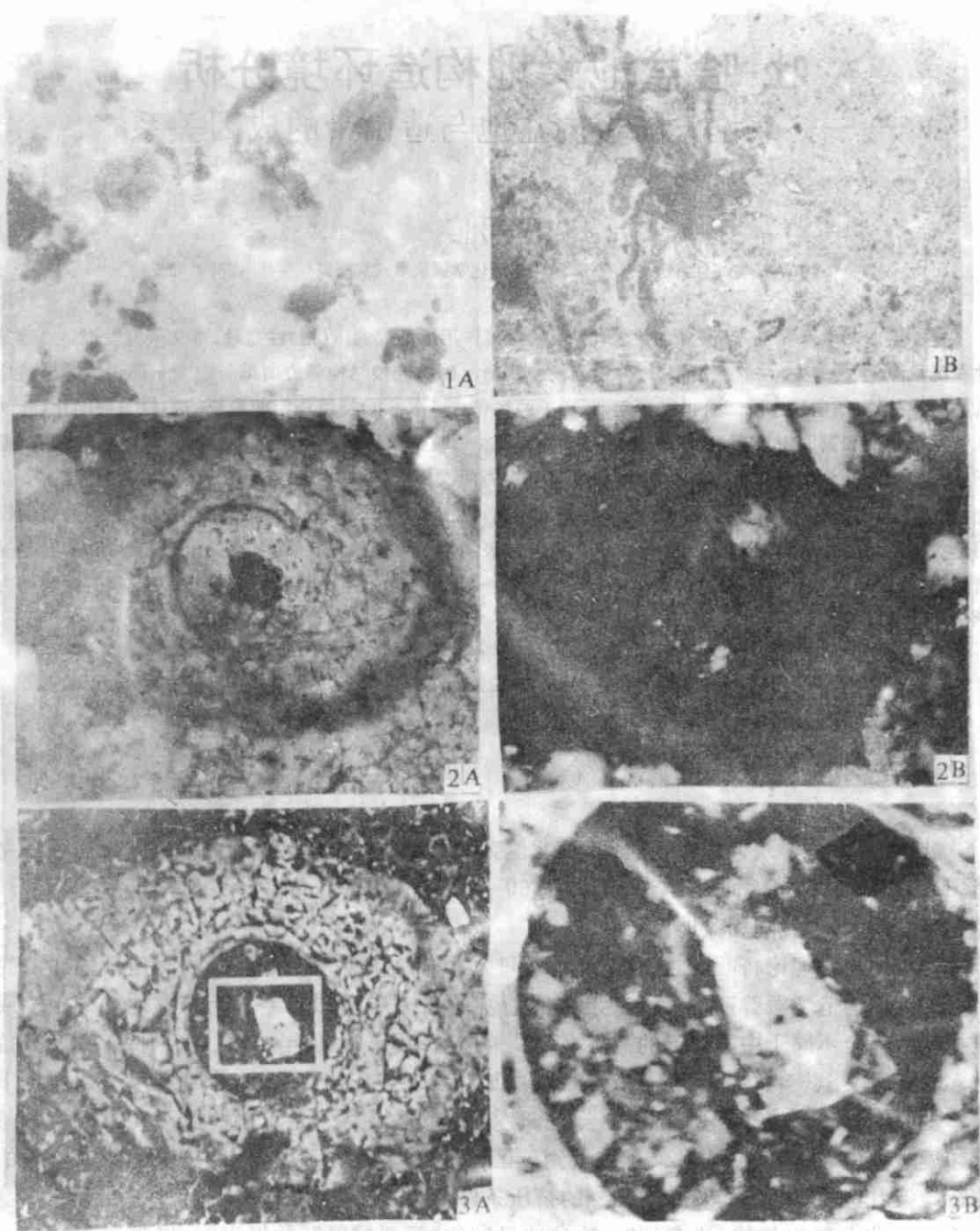
According to the results of X-ray analysis, the aliphatic degree (Fa) of the kerogen in this region is 0.28 to 0.37. On increasing of the depth in the same geological section, the Fa becomes higher, that is, the kerogen evolved to mature. By calculation, the height of aliphatic nuclei (Lc) is between 16.60 and 20.76 Å, the layer number (n) of them is 5 to 6. These are the characteristics of type I kerogen.

The evolution process of the kerogen in this region was studied using micro-region method, and also using some routine methods.

The lower matured kerogen was photoed by microscope, and the distribution of the atoms in it was analyzed by electronic probe. It is shown that the carbon atom in this kind of lower mature kerogen is not homogeneous, normally higher in the center, lower in the outer part. Iron and silica are also concentrated to the center. Most of the Kerogen have FeS<sub>2</sub> nuclei, and around the nuclei mainly are clay minerals.

The evolution trend of the mature degree of the kerogen is consistent with the evolution trend of the clay minerals, that is, montmorillonite evolved to illite/montmorillonite. The combining patterns of organic molecules and clay minerals were also discussed. According to the thermodynamics data and some experiments of transforming clay minerals, we quantitatively calculated the water and heat that produced by the montmorillonite to illite. It will let out 30 to 40 grams of water and 100 kal of heat by 1 mol montmorillonite transforming to illite. This may be the medium and dynamic power source of the formation, evolution, and decomposition of kerogen. It is concluded that the clay minerals were the catalytic promoter for organic material to evolve to hydrocarbon.





1. 干酪根的显微镜形态 1A: 经提取后的干酪根, 单偏光,  $\times 800$ , 中间为孢粉, 孢粉中有黄铁矿核 1B: 泥岩薄片, 单偏光,  $\times 400$ , 右边为一藻类干酪根 2. 干酪根的显微镜照片,  $400\times$  2A: 单偏光, 黑色者为黄铁矿颗粒 2B: 正交偏光, 不显光性(局部见光性, 为粘土矿物所致) 3. 干酪根的背影射成分相,  $400\times$  用照片2的薄片拍摄, 整个干酪根概分为三圈, 中圈主要为C、H组成; 过渡圈除C、H外还含较多Ca; 外圈稍暗, 主要由C、H组成, 并有Ca分布, 3B为3A的放大, 其中最亮者为黄铁矿, 灰色者为硅酸盐粘土矿物。