

塔里木盆地地下寒武统底部高熟海相烃源岩中 有机质的赋存状态

于炳松¹, Hailiang Dong², 陈建强¹, 陈晓林¹, 梁世友¹, 林畅松¹

1. 中国地质大学岩石圈构造、深部过程及探测技术教育部重点实验室, 北京 100083

2. Department of Geology, Miami University, Oxford, OH 45056, USA

摘要: 近年来的研究证明, 中新生代未熟—低熟海相富含有机质泥质烃源岩中有机质是通过溶解在水中的分子规模的碳有机质以化学吸附的形式被吸附到矿物表面上和蒙脱石结构层内。然而, 对于高熟海相泥质烃源岩中有机质的赋存状态却少有报道。通过对塔里木盆地地下寒武统底部高熟海相泥质烃源岩的有机碳含量、矿物表面积、扫描电镜和透射电镜的综合分析, 得到了其有机质以细小的颗粒状保存于沉积物颗粒之间的结论。同时, 通过高熟海相烃源岩与现代未熟海相烃源岩有机质赋存状态的对比, 提出了值得进一步研究的有关科学问题。

关键词: 海相烃源岩; 有机质赋存状态; 塔里木盆地。

中图分类号: P618.1

文章编号: 1000-2383(2004)02-0198-05

收稿日期: 2003-09-02

Occurrence of High Mature Organic Matter in Marine Black Shale Source Rocks of Lower Cambrian from Northern Tarim Basin, China

YU Bing-song¹, Hailiang Dong², CHEN Jian-qiang¹, CHEN Xiao-lin¹, LIANG Shi-you¹,
LIN Chang-song¹

1. Key Laboratory of Lithospheric Tectonics Deep-Level Process and Exploration, China University of Geosciences, Ministry of Education, Beijing 100083, China

2. Department of Geology, Miami University, Oxford, OH 45056, USA

Abstract: More and more evidences indicate that the organic matter (OM) in immature organic-rich sediments and sedimentary rocks is chemically absorbed onto the external surfaces of minerals and into interlayer (internal) surfaces of smectitic clay minerals in the form of amorphous molecular scale carbon OM. But there are few reports about the occurrence of high mature OM in marine black shale petroleum source rocks. This paper studies the occurrence of high mature OM in the black shale of basal Cambrian from the northern Tarim basin. Based on the comprehensive analysis of total organic carbon contents (TOC), maximum thermolysis temperatures (T_{max}) of OM, mineral surface areas (MSA), scanning electronic microscope (SEM) and transmission electronic microscope (TEM) of the black shale, it concludes that the high mature OM in the marine black shale of the basal Cambrian from the basin occurs in the state of particulates ranging from 1 to 5 microns in diameter. The contrast of the existing state of the high mature OM in the black shale with that of the immature one in the modern marine continental margin sediments has brought some scientific problems, which are valuable to study in detail.

Key words: marine black shale petroleum source rock; occurrence of high mature organic matter; Tarim basin.

近年来,越来越多的证据证明海相泥质烃源岩中的有机质是通过溶解在水中的分子规模的碳有机

基金项目:国家自然科学基金项目(Nos. 40172042; 40228004); 国家“973”项目(No. G1999043304); 国家博士学科点专项基金项目(No. 200049107)。

作者简介:于炳松(1962—),男,教授,主要从事沉积和地球化学方向的研究。

质以化学吸附的形式被吸附到矿物表面上的(Keil and Hedges, 1993; Mayer, 1994a; Hedges and Keil, 1995; Hedges and Oades, 1997; Hedges and Keil, 1999). 他们发现:(1)现代海洋大陆边缘富有机质沉积物矿物表面积与总有机质碳含量(TOC)之间存在着很强的相关关系(Mayer, 1994b; Bergamashi *et al.*, 1997; Ransom *et al.*, 1998; Mayer, 1999; Bock and Mayer, 2000);(2)TEM 图像也显示了有机碳在矿物表面的不规则吸附包壳(Bishop *et al.*, 1992; Ransom *et al.*, 1997; Ransom *et al.*, 1998);(3)矿物粒度分离表明,沉积物中只有不到 10%的有机质呈颗粒状与矿物共生,现代海岸沉积物中被矿物吸附而稳定存在了数百年的沉积有机质一旦被解吸,很快就被喜氧细菌所降解(Keil and Hedges, 1993; Bergamashi *et al.*, 1997). 这说明了矿物表面对有机分子的吸附是海相黑色页岩中有机质保存的主要因素. 不稳定的有机组分通过单个矿物层间显微场所中的吸附而使其与外界环境隔离而得以保存(Bader *et al.*, 1970; Gordon and Millero, 1985; Heinrichs and Sugai, 1993; Keil and Hedges, 1993; Bishop and Phillip, 1994; Mayer, 1994a; Collins *et al.*, 1995; Hedges and Keil, 1995; Salmon *et al.*, 2000;). 最近, Kennedy *et al.* (2002)注意到, 2:1 型层状蒙脱石的外表面积类似于其他粘土矿物和细粒矿物,但是结构层内的表面积可比外表面积高 1 到 2 个数量级. 高岭石和石英粉砂通常有小于 $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的表面积,而蒙脱石可达到 $900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的表面积. 因此,若沉积物中有中等含量的蒙脱石,其总的矿物表面积中蒙脱石的内表面积将是主要贡献者. 其内表面提供了吸附有机碳组分的重要场所,其吸附的 TOC 含量可大于 15%. 因此,有机质的蒙脱石层内吸附为有机质的有效保存提供了一个良好的解释机制. 不过,目前国际上关于海相富有机质沉积物中有机质保存的研究均集中在有机质未成熟的现代大陆边缘沉积物和未熟到低熟的中新生代黑色页岩中,而尚未真正涉及到高有机质成熟度的古老海相富有机质黑色页岩中. 而中国海相泥质烃源岩中大多是有有机质高熟到过熟的烃源岩,对于这类烃源岩中有机质保存状态的研究,是摆在我们面前的一个难题. 抓住国际上研究的这一薄弱环节,充分利用我国广泛发育海相高熟有机质泥质烃源岩的特点,是我们提出有特色的海相高熟有机质泥质烃源岩中有机质

保存状态理论的极好切入点,同时也对我国广大的海相地层的油气勘探具有重要的理论指导意义.

1 样品的采集与测试

为了研究高有机质成熟度的海相烃源岩有机质的赋存状态,我们对塔里木盆地肖尔布拉克剖面下寒武统底部玉尔吐斯组 8.8 m 厚的海相富有机质烃源岩进行了系统的采样(图 1). 剖面露头条件好,岩石新鲜. 在该剖面中,下寒武统底部玉尔吐斯组与下伏震旦系厚层白云岩呈平行不整合接触. 该套黑色页岩层的底部为结核状磷块岩,下部为黑色页岩夹薄层硅质岩,中上部为厚层黑色页岩. 样品按岩性变化和一定间隔自下而上系统采集(图 1). 本次研究对采集的所有黑色页岩样品进行了有机碳含量、最高热解温度、矿物表面积、扫描电镜(SEM)和高分辨率透射电镜(TEM)的研究. 有机质含量和最高热解温度分析在中国石油勘探开发研究院实验中心完

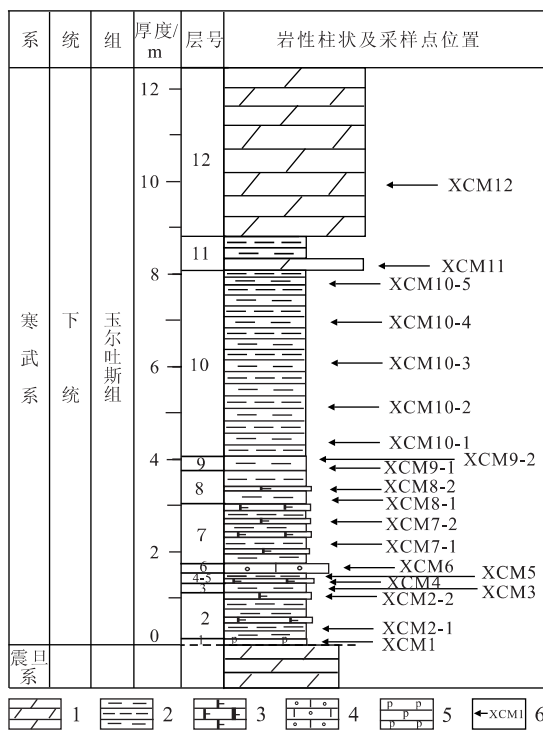


图 1 阿克苏肖尔布拉克寒武统底部柱状剖面及采样位置
Fig. 1 Column and sample locations of black shale at bottom of the Cambrian in Xiaerbulake outcrop section, Akesu area, Tarim basin
1. 白云岩; 2. 泥页岩; 3. 硅质岩; 4. 颗粒灰岩; 5. 磷块岩; 6. 采样点位置及编号

表 1 黑色页岩有机碳含量、最高热解温度和矿物表面积分析结果

Table 1 Analytical results of TOC, T_{max} and MSA in black shale

分析项目	XCM2-1	XCM3	XCM7-1	XCM8-1	XCM9-1	XCM9-2	XCM10-1	XCM10-2	XCM10-3	XCM10-4	XCM10-5	平均
$T_{max}/^{\circ}\text{C}$	515	510	503	494	461	453	468	497	503	522	525	495.5
TOC/%	3.93	5.34	9.33	7.50	5.89	6.60	8.56	9.80	7.05	5.45	6.56	6.91
MSA/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	2.90	8.93	8.89	2.92	5.93	1.75	0.50	0.80	0.53	0.59	2.04	3.25

成. 矿物表面积在美国 Miami 大学用 SA3100 比表面孔隙度仪测定. SEM 和 TEM 研究在美国 Michigan 大学完成.

2 有机质含量与矿物表面积的关系

塔里木盆地寒武统底部黑色富有机质烃源岩的有机碳含量、最高热解温度和矿物表面积的分析结果见表 1.

从表 1 中可见, 塔里木盆地寒武统底部黑色页岩有机质的最高热解温度在 500°C 左右, 反映其热演化已达很高的程度. 而有机质含量仍然很高, 平均达 6.91%. 在这类有机质高成熟的岩石中, 其有机质的赋存状态究竟如何呢?

我们首先考察了上述 11 个样品的有机碳含量与矿物表面积的关系(图 2), 发现这些样品中有机质的含量与矿物表面积之间并没有明显的相关关系. 说明在这些高熟的海相富有机质岩石中, 有机质的赋存状态并不像现代海相富有机质沉积物那样主要受矿物表面的吸附所控制.

3 有机碳赋存状态

对上述富有机质岩石样品的 SEM 分析可见, 岩石中 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 泥级的石英颗粒占了很大的比例, 含量可达 50%~60%, 而粘土矿物主要分布在细小的石英颗粒之间的孔隙中(图 3). 这一粒度分布特征与现代秘鲁海岸富有机质沉积物的组成极为相似(细粉砂级颗粒占到 84%)(Bergamashi *et al.*, 1997). 这一结构特征决定了这类岩石中矿物表面积相对较低, 因此, 难以通过矿物表面的吸附来保存如此高的有机质.

对这类样品的 TEM 研究发现, 这类高熟有机质烃源岩中, 大量的有机质呈颗粒状不均匀地分布在泥级颗粒之间(图 4). 这类有机质颗粒大小在 $0.2 \mu\text{m}$

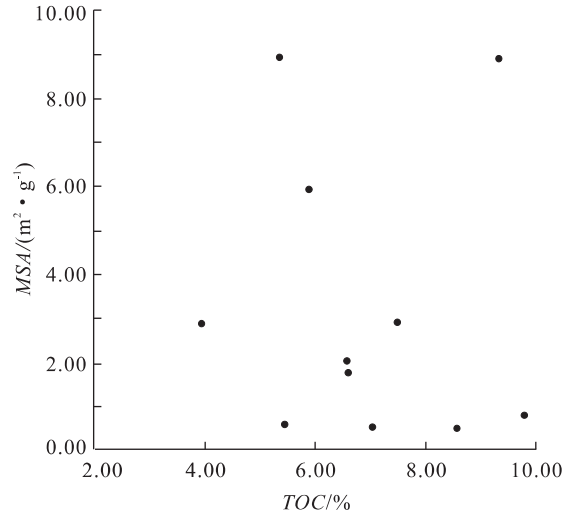


图 2 黑色页岩中有机碳含量与矿物表面积关系

Fig. 2 Correlativity between TOC in black shale and mineral surface area of minerals

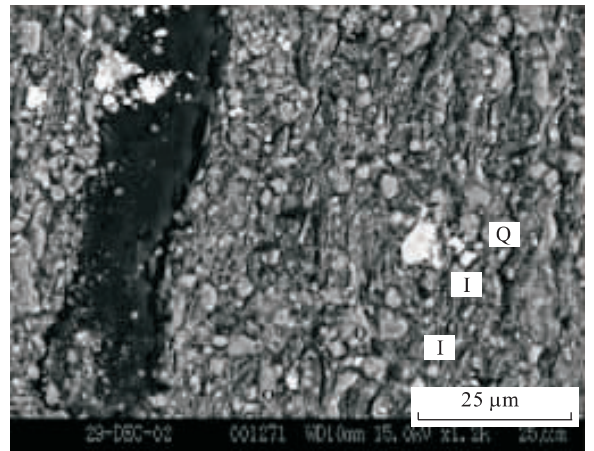


图 3 烃源岩的 SEM 图像

Fig. 3 SEM image of black shale

Q 石英; I 伊利石

左右, 具有一定的形态, 据高分辨率 TEM 能谱分析可知, 其成分为碳(图 5), 且在电子衍射图上显示为非晶质体(图 6), 证明是有机质无疑. 同时, 粘土矿物主要为自生伊利石和少量碎屑伊利石, 未见矿物表面的有机质包壳存在(图 7). 由于伊利石的结构

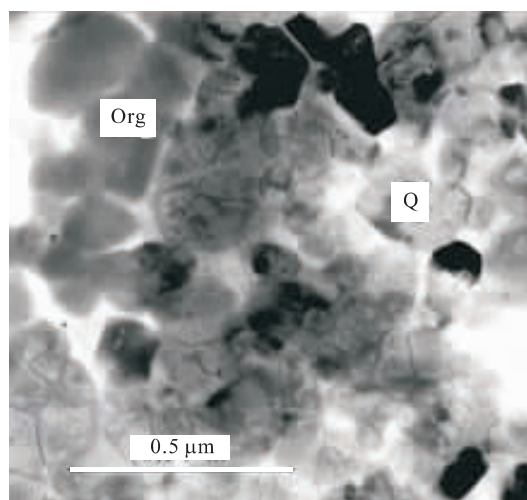


图4 颗粒状有机质的TEM图像

Fig. 4 TEM image of grainy organic matter
Org. 有机质; Q. 石英



图6 有机质TEM电子衍射图像

Fig. 6 TEM electronic diffraction image of organic matter
颗粒状有机质的电子衍射图上无晶格相,显示为非晶质体

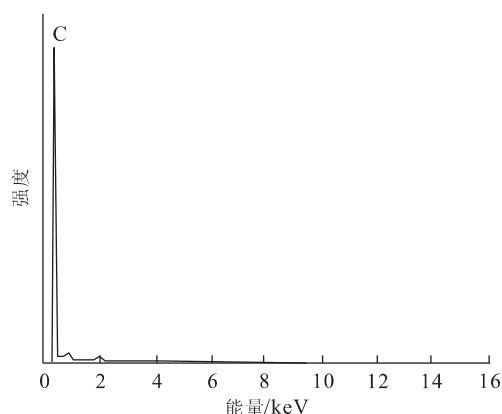


图5 有机质TEM能谱分析结果

Fig. 5 TEM energy dispersive spectroscopy of organic matter

颗粒状有机质的TEM能谱分析显示,只有一个碳成分峰,说明此颗粒的成分为碳有机质

层间距小,没有可以吸附有机质的结构层内表面存在,故这也是这类烃源岩矿物表面积较低的一个原因。

4 结论和讨论

通过上述对有机碳含量、矿物表面积、SEM和TEM的综合分析,我们认为,塔里木盆地寒武统底部海相高有机质成熟度烃源岩中有机质的赋存状态主要是以纳米—微米级颗粒状存在于矿物颗粒之间,未见矿物表面吸附的无定形有机质的存在。而现

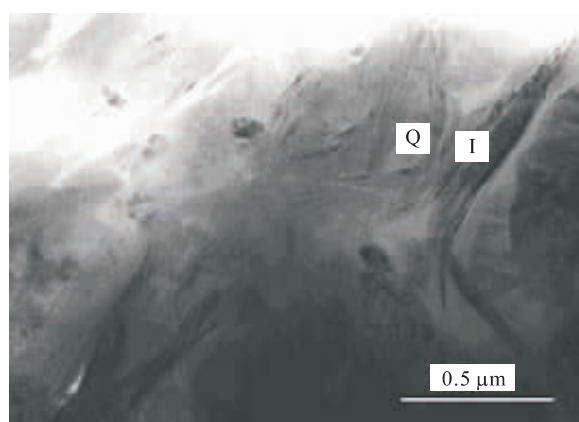


图7 自生伊利石TEM图像

Fig. 7 TEM image of autogenetic illite
Q. 石英; I. 伊利石. 未见自生伊利石边缘的有机质包壳

代海相未熟—低熟富有机质沉积物和沉积岩中有机质主要以矿物表面吸附状态存在,其中颗粒状有机质的含量不足10% (Bishop *et al.*, 1992; Mayer, 1994a; Hedges and Keil, 1995; Kennedy *et al.*, 2002). 此外,秘鲁海岸现代富有机质沉积物的粒度分离研究也证实了其中的颗粒状有机质的含量与矿物表面积之间没有相关关系 (Bergamashi *et al.*, 1997),说明颗粒状有机质的存在不受矿物表面吸附的控制。

从上述两者之间的差异看,海相高熟烃源岩中颗粒状有机质的成因,很可能是原始颗粒状有机质的残余,也有可能是原始吸附的无定形有机质在热演化过程中聚集而成。因此,诸如海相富有机质沉积

物成岩过程中,呈分子状吸附在矿物表面(包括内、外表面)的无定形有机质与颗粒状有机质在转化为烃类过程中的性状有何差异;矿物表面吸附的无定形有机质是否易于转化为烃类排放,而呈颗粒状存在的有机质在热演化过程中相对稳定而不易转化为烃类,从而更多地保存在高成熟的残余有机质中;高熟海相泥质烃源岩中颗粒状的有机质是原始富有机质沉积物中颗粒状有机质的残余,还是原始矿物表面吸附的无定形有机质在热演化过程中聚集而成等科学问题,对于正确认识海相富有机质烃源岩的生排烃机理和生烃潜力具有重要的理论意义,值得进一步深入探讨。

References

- Bader, R. G., Hood, D. W., Smith, J. B., 1970. Recovery of dissolved organic matter in seawater and organic sorption by particulate material. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 19: 236—243.
- Bergamashi, B. A., Tsamakis, E., Keil, R. A., et al., 1997. The effect of grain size and surface area on organic matter, lignin and carbohydrate concentration, and molecular compositions in Peru Margin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61: 1247—1260.
- Bishop, A. N., Kearsley, A. T., Patience, R. L., 1992. Analysis of sedimentary organic materials by scanning electron microscopy: The application of back scattered electron imagery and light element X-ray microanalysis. *Organic Geochemistry*, 18: 431—446.
- Bishop, A. N., Phillip, R. P., 1994. Potential for amorphous kerogen formation via adsorption of organic material at mineral surfaces. *Energy and Fuels*, 8: 1494—1497.
- Bock, M. J., Mayer, L. A., 2000. Mesodensity organo-clay associations in a near shore sediment. *Marine Geology*, 163: 65—75.
- Collins, M. J., Bishop, A. N., Farrimond, P., 1995. Sorption by mineral surfaces: Rebirth of the classical condensation pathway for kerogen formation? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 2387—2391.
- Gordon, A. S., Millero, F. J., 1985. Adsorption mediated decrease in the biodegradation rate of organic compounds. *Microbial Ecology*, 11: 289—298.
- Hedges, J. I., Keil, R. G., 1995. Sedimentary organic matter preservation: An assessment and speculative synthesis. *Marine Geology*, 49: 81—115.
- Hedges, J. I., Keil, R. G., 1999. Organic geochemical perspective on estuarine processes: Sorption reactions and consequences. *Marine Chemistry*, 65: 55—65.
- Hedges, J. I., Oades, J. M., 1997. Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments. *Organic Geochemistry*, 27: 319—361.
- Heinrichs, S. M., Sugai, S. F., 1993. Adsorption of amino acids and glucose by sediments of Resurrection Bay (Alaska): Functional group effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 823—835.
- Keil, R. G., Hedges, J. I., 1993. Sorption of organic matter to mineral surfaces and the preservation of organic material in coastal marine sediments. *Chemical Geology*, 107: 385—388.
- Kennedy, M. J., Pevear, D. R., Hill, R. H., 2002. Mineral surface control of organic carbon in black shale. *Science*, 295: 657—660.
- Mayer, L. M., 1994a. Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58: 1271—1284.
- Mayer, L. M., 1994b. Relationship between mineral surfaces and organic carbon concentration in soils and sediments. *Chemical Geology*, 114: 347—363.
- Mayer, L. M., 1999. Extent of coverage of mineral surfaces by organic matter in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63: 207—215.
- Ransom, B., Bennett, R. H., Baerwald, R., et al., 1997. TEM study of in situ organic matter on continental margins: Occurrence and the monolayer hypothesis. *Marine Geology*, 138: 1—9.
- Ransom, B., Dongseon, K., Kastner, M., et al., 1998. Organic matter preservation on continental slopes: Importance of mineralogy and surface area. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62: 1329—1345.
- Salmon, V., Derenne, S., Lallier-Verges, E., et al., 2000. Protection of organic matter by mineral matrix in a Cenomanian black shale. *Organic Geochemistry*, 31: 463—474.