

# 低熟湖相泥质烃源岩中不同赋存状态 可溶有机质的地球化学特征

潘银华<sup>1,2,3\*</sup>, 黎茂稳<sup>2</sup>, 孙永革<sup>1</sup>, 李志明<sup>2</sup>, 蒋启贵<sup>2</sup>, 廖玉宏<sup>3</sup>

(1. 浙江大学 地球科学系, 浙江 杭州 310027; 2. 中国石油化工股份有限公司 石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 页岩油气富集机理和有效开发国家重点实验室, 江苏 无锡 214126; 3. 中国科学院 广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640)

**摘要:** 烃源岩的矿物组成可能会对可溶有机质的赋存状态产生显著的影响, 进而影响烃源岩的生排烃行为以及页岩油资源的勘探开发。本文对东营凹陷沙河街组两个低熟湖相泥质烃源岩进行了分级抽提实验, 获取了烃源岩中不同赋存状态的可溶有机质, 依次为: 呈游离态的和以物理吸附在干酪根或矿物表面的可溶有机质(氯仿沥青“A”)、与碳酸盐矿物紧密结合或被其包裹的可溶有机质(氯仿沥青“C”)、与硅酸盐矿物或干酪根紧密结合的可溶有机质(氯仿沥青“E”)。通过气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)和傅里叶变换-离子回旋共振质谱(FT-ICR MS)等分析手段, 研究了各种赋存状态可溶有机质族组成、饱和烃以及极性化合物的组成及分布特征。结果显示: 两种烃源岩的氯仿沥青“A”都约占总可溶有机质的 90%左右, 且氯仿沥青“A”和氯仿沥青“E”含量可能与总有机碳含量有关。不同赋存状态可溶有机质在族组成上存在明显的差异: 自氯仿沥青“A”至“C”再至“E”, 饱和烃和芳烃含量依次下降, 而胶质和沥青质的含量依次上升, 这可能与不同矿物基质对可溶有机质的选择性吸附或富集作用差异有关。FT-ICR MS 分析结果显示: 中性含氮化合物主要富集在氯仿沥青“A”中, 而氯仿沥青“C”和“E”中的极性化合物主要为各种强极性的含氧化合物。本工作对揭示低熟湖相泥质烃源岩中可溶有机质的富集机理具有重要意义。

**关键词:** 泥质烃源岩; 可溶有机质; 分级抽提; 赋存状态; 傅里叶变换-离子回旋共振质谱

中图分类号: P593; P599 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2018)04-0335-10

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2018.04.002

## Geochemical characterization of soluble organic matter with different existing states in low-maturity argillaceous source rocks of lacustrine facies

PAN Yin-hua<sup>1,2,3\*</sup>, LI Mao-wen<sup>2</sup>, SUN Yong-ge<sup>1</sup>, LI Zhi-ming<sup>2</sup>, JIANG Qi-gui<sup>2</sup> and LIAO Yu-hong<sup>3</sup>

1. Department of Earth Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. SINOPEC Key Laboratory of Petroleum Accumulation Mechanisms, Wuxi Institute of Petroleum Geology, SINOPEC Petroleum Exploration and Production Research Institute, Wuxi 214126, China;

3. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

**Abstract:** The composition of minerals may have some remarkable effects on the physical state of soluble organic matter in hydrocarbon source rocks, and thus influences hydrocarbon generation and expulsion of the source rocks, as well as exploration and production of shale oils. In this study, a sequential extraction experiment of two low-maturity argillaceous source rocks from the Shahejie Formation in the Dongying Depression was performed to obtain soluble organic matter with different states in the source rocks. This soluble organic matter was assigned to organic matter that is free and physically adsorbed onto the surface of minerals or kerogen (namely bitumen “A”), organic matter that is firmly combined with or occluded within carbonates (namely bitumen “C”), and organic

收稿日期(Received): 2017-09-26; 改回日期(Revised): 2017-10-28; 接受日期(Accepted): 2017-11-09

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2014CB239101); 有机地球化学国家重点实验室开放基金(SKLOG-201601); 中国科学院战略性先导科技专项(B类)子课题(XDB10010301)

作者简介: 潘银华(1987-), 男, 博士后, 地球化学专业, 油气地球化学方向

\* 通讯作者(Corresponding author): PAN Yin-hua, E-mail: lulupyh@163.com; Tel: +86-20-85291567

matter that is closely combined with silicates or kerogen (namely bitumen "E"). A combination of gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS) was employed in the analysis of oil fractions, saturates, and polar compounds in the soluble organic matter. The results reveal that bitumen "A" accounts for approximately 90% of the total soluble organic matter in the two source rocks, and that both bitumen "A" and "E" may be relevant to total organic carbon. Moreover, there were significant differences in the compositions of soluble organic matter within different physical states. In the sequence of bitumens "A", "C", and "E", both saturated and aromatic fractions gradually decrease, while resin and asphaltene fractions progressively increase. This may be attributed to selective adsorption or differential enrichment of the mineral matrix to soluble organic matter. FT-ICR MS analysis of the soluble organic matter also shows that neutral nitrogen-containing compounds are prevalent in bitumen "A" but absent in bitumens "C" and "E", and that polar compounds in both bitumens "C" and "E" are dominated by oxygen-containing compounds with stronger polarity. This study is of great significance in the exploration of the enrichment mechanism of soluble organic matter in low-maturity argillaceous source rocks of lacustrine facies.

**Key words:** argillaceous source rock; soluble organic matter; sequential extraction; existing state; FT-ICR MS

## 0 引言

烃源岩中除了含有不可溶固体有机质(干酪根)外,还有以不同状态赋存于烃源岩中的可溶有机质。国内外很多研究根据可溶有机质与不同矿物的赋存关系将烃源岩中的可溶有机质做进一步划分,并通过对比烃源岩的分级抽提实验获取不同赋存状态的可溶有机质<sup>[1-7]</sup>。例如,1984年, Spiro<sup>[2]</sup>通过分级抽提结合分步溶解碳酸盐矿物和硅酸盐矿物,将获得的可溶有机质划分为游离的、碳酸盐矿物结合的和硅酸盐矿物结合三类可溶有机质;其研究结果显示这三类可溶有机质在含量和化学组成上具有明显的差异。研究烃源岩中不同赋存状态有机质对于评价有机质生烃过程和生烃潜力、有机质-矿物相互作用、有机质的全球碳循环过程以及探讨烃源岩初次运移等诸多方面具有十分重要的意义<sup>[2,5,8-12]</sup>。例如,2000年王兆云等<sup>[6]</sup>研究了碳酸盐岩中不同赋存状态有机质的地球化学特征,并探讨了碳酸盐岩的生烃特征和成烃演化模式。1999年陆现彩等<sup>[10]</sup>通过采用氯仿索氏抽提和超临界萃取,结合X射线衍射(XRD)和傅里叶变换红外光谱(FT-IR)等光谱学分析手段,对东营凹陷低熟烃源岩中黏土与可溶有机质结合关系进行了探讨,发现烃源岩中可溶有机质除了吸附于矿物表面外,还吸附于黏土矿物层间。黏土矿物有助于催化形成低熟油气<sup>[5]</sup>,而目前关于低熟泥质烃源岩中不同赋存状态可溶有机质的全序列化学组成表征的研究较少。

受物源和沉积环境等诸多方面因素的影响,湖相泥质烃源岩层系通常沉积相变频繁,非均质性较强,其矿物组成也存在很大的差异。由于不同矿物类型对有机质的富集作用存在差异<sup>[6,12,13]</sup>,因此对烃源岩中不同赋存状态可溶有机质化学组成的精细刻画可为可溶有机质的赋存机理研究提供证据。常规的油气地球化学分析方法如族组分分析和后续的色谱-质谱分析能够对原油中的轻、重有机质分布以及化学组成等提供详细的信息。但由于常规质谱缺乏足够有效的色谱分离和质量分辨率,对研究高分子量化合物(分子量大于400),特别是含杂原子化合物非常局限。此外,低熟烃源岩中的可溶有机质常具有低饱和烃、低饱/芳比、高非烃的组成特征<sup>[14]</sup>。电喷雾电离源(ESI)与傅里叶变换-离子回旋共振质谱(FT-ICR MS)相结合可有效地分析原油中的极性化合物,是目前石油组学研究的最先进手段之一<sup>[15-16]</sup>。电喷雾电离源可以从高浓度复杂烃类基质中选择性地电离石油组分中少量的杂原子极性化合物<sup>[17]</sup>,其中,负离子模式ESI可以选择性地电离石油中微量的酸性化合物<sup>[18-19]</sup>,中性含氮化合物如咪唑类也可以电离<sup>[20]</sup>。为此,本研究通过对济阳拗陷东营凹陷低熟湖相泥质烃源岩的分级抽提实验,结合族组分分析、GC-MS和负离子ESI FT-ICR MS分析,分别研究不同赋存状态可溶有机质中族组分分布、饱和烃以及极性化合物的化学组成和分布情况,为探讨低熟湖相泥质烃源岩中可溶有机质的富集机理提供有效的证据。

## 1 样品与实验

### 1.1 样品

样品采自渤海湾盆地济阳拗陷东营凹陷樊页 1 井的 2 个泥页岩岩芯, 地层层位为古近系沙河街组沙三段下。2016 年, Xie *et al.*<sup>[21]</sup>详述了这些泥页岩样品的地质背景和有机岩石学特征, 其结果表明 FY1 井泥页岩层系沉积相变频繁, 具有较强的非均质性。2 个泥页岩样品的矿物组成存在较明显的差异(表 1), 其中, FY1-2 的碳酸盐矿物含量明显高于 FY1-11。如表 2 所示, 2 个泥页岩样品的有机碳含量分别为 3.36% 和 5.65%, 有机质类型均为 I 型; 它们的镜质组反射率( $R_o$ )分别为 0.50% 和 0.65%, 结合岩石热解  $t_{max}$  和产率指数( $I_p$ )显示这 2 个泥页岩样品均处于低成熟阶段。

### 1.2 分级抽提实验

为了减少偶然误差以及考察实验方法的稳定性, 对 2 个泥页岩样品分别进行平行实验。分级抽提实验的具体流程以及可溶有机质(即氯仿沥青“A”、“C”和“E”)的定义参考关平等<sup>[5]</sup>。首先, 取 100 g 样品于 50 °C 真空烘干后手工研磨至 150 目(粒径约 0.1 mm), 再用氯仿索氏抽提 72 h, 获得的可溶有机质称为氯仿沥青“A”; 对抽提后的样品残渣真空干燥后, 称质量并置于烧杯中, 缓慢加入 50% 盐酸水溶液(体积比为 1 : 1), 在 70 °C 水浴条件下加热 3 h。待冷却后转移至塑料离心瓶中, 离心去除水溶液, 加入超纯水反复冲洗至溶液呈中性。将样品酸解后的残渣进行冷冻干燥后, 用氯仿索氏抽提 72 h, 获得的可溶有

机质称为氯仿沥青“C”; 将残余的岩样用 HF + HCl 混合溶液(HF 与 50% HCl 体积比为 1 : 2)反复处理并在 70 °C 水浴条件下加热 3 h, 使岩样中的硅酸盐矿物彻底溶解。酸解后的样品残渣冷冻干燥后, 用氯仿索氏抽提 72 h, 所获得的可溶有机质称为氯仿沥青“E”。其中, 氯仿沥青“A”是呈游离态的和以物理吸附在干酪根或矿物表面的可溶有机质, 氯仿沥青“C”和“E”则分别是与碳酸盐矿物和硅酸盐矿物或干酪根通过化学吸附紧密结合或包裹的, 呈束缚态的可溶有机质<sup>[1,2,5,7,11,22]</sup>。

对泥页岩进行分级抽提获得的氯仿沥青取部分进行沉淀沥青质, 之后在氧化铝-硅胶层析柱上使用正己烷、二氯甲烷-正己烷(体积比为 3 : 1)、二氯甲烷-甲醇(体积比为 2 : 1)依次洗脱饱和烃、芳烃和胶质组分。其中, 氯仿沥青的饱和烃组分用于 GC-MS 分析。将由分级抽提实验获得的氯仿沥青抽提物使用甲苯溶解制备成 10 mg/mL 母液, 取 20  $\mu$ L 母液再溶于 1 mL 甲苯-甲醇(体积比为 1 : 3)混合溶液, 并加入 15  $\mu$ L 氨水, 轻轻振荡使其混合均匀, 用做负离子 ESI FT-ICR MS 分析。

### 1.3 GC-MS 分析

饱和烃 GC-MS 分析采用的是 Thermo Scientific Trace GC Ultra 气相色谱与 DSQ II 质谱联用系统。色谱条件: 色谱柱为 DB-5 型毛细管色谱柱(60 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  0.25  $\mu$ m); 升温程序为初始温度 40 °C, 恒温 2 min, 以 4 °C/min 的速率升至 290 °C 并恒温 20 min; 载气为氦气, 流量 1.2 mL/min。质谱条件: 电子轰击(EI)离子源(70 eV); 离子源温度 260 °C, 传输线温度 280 °C; 质量扫描范围  $m/z$  50~650, 扫描周期 80 ms。

表 1 东营凹陷樊页 1 井 2 个泥页岩样品的全岩矿物组成  
Table 1 Mineral composition of two argillaceous source rock samples in Well FY1 of the Dongying Depression

样品编号	岩性	硅酸盐矿物 (%)			碳酸盐矿物 (%)		其他 (%)
		黏土矿物	石英	长石	方解石	白云石	黄铁矿
FY1-2	深灰色块状灰质泥岩	32	16	3	41	3	3
FY1-11	深灰色层状灰质泥岩	25	31	6	25	5	4

表 2 东营凹陷樊页 1 井 2 个泥页岩样品基本信息及岩石热解参数  
Table 2 Basic information and rock pyrolysis parameters of two argillaceous source rock samples from Well FY1 in the Dongying Depression

样品编号	深度 (m)	层位	$R_o$ (%)	TOC (%)	$S_1$ (mg/g)	$S_2$ (mg/g)	$I_p$	$t_{max}$ (°C)	$I_H$	$I_O$
FY1-2	3078.36	沙三下	0.50	3.36	2.88	16.19	0.15	445	482	7
FY1-11	3178.35	沙三下	0.65	5.65	5.19	23.51	0.18	445	416	4

注:  $R_o$  - 镜质体反射率; TOC - 总有机碳含量;  $I_p$  - 产率指数,  $I_p = S_1/(S_1 + S_2)$ ;  $I_H$  - 氢指数;  $I_O$  - 氧指数。

## 1.4 负离子 ESI FT-ICR MS 分析

高分辨率质谱分析所用仪器为中国科学院广州地球化学研究所的 solariX XR 型 FT-ICR MS, 配置了磁场强度为 9.4 T 的冷冻式超导磁体。离子源为负离子模式电喷雾电离源(ESI)。FT-ICR MS 的主要仪器参数: 进样速率 180  $\mu\text{L/h}$ , 射极电压 4.0 kV, 毛细管入口电压 4.5 kV, 毛细管出口电压 240 V; 样品离子在氩气填充碰撞池中的贮集时间 1 s, 进入回旋池的飞行时间 0.7 ms。采样点数 4 M, 扫描谱图叠加 128 次以提高信噪比。

质谱图中的质谱峰以脂肪酸出峰校准后, 将信噪比大于 6 的质谱峰导出到 Excel 表中, 并通过中国石油大学(北京)开发的软件进行计算处理。详情参见文献[23]。

## 2 结果与讨论

### 2.1 低熟泥质烃源岩中不同赋存状态可溶有机质含量

根据可溶有机质与矿物和干酪根之间的赋存关系, 对烃源岩的分级抽提实验可将可溶有机质划分为氯仿沥青“A”、氯仿沥青“C”和氯仿沥青“E”。它们对原岩进行归一化后的含量如表 3 所示。2 个泥质烃源岩样品均以氯仿沥青“A”为主(约占 90%), 其次为“E”(约占 9%), 而“C”的含量最少(分别为 3.6%和 1.7%)。这与 2015 年杨燕等<sup>[7]</sup>对滨浅湖相泥质烃源岩中不同赋存状态可溶有机质的研究结果一致。这些样品的平行实验结果显示实验重复性良好, 说明该实验方法是可靠的有效的。

2 个泥质烃源岩样品 FY1-2 和 FY1-11 的 TOC

含量分别为 3.36%和 5.65%(表 2), 它们对应的氯仿沥青“A”含量分别为 6.77 mg/g 和 11.21 mg/g (表 3)。将氯仿沥青“A”含量对 TOC 进行归一化后, 显示 FY1-2 和 FY1-11 样品的氯仿沥青“A”/TOC 比值很接近, 说明低熟泥质烃源岩的氯仿沥青“A”含量可能与总有机碳(TOC)含量有关。1997 年, 高岗等<sup>[9]</sup>对碳酸盐岩的各种有机质含量关系及其成烃演化特征进行了探讨, 并推测在各种生排烃、成熟度等条件相近的情况下可溶有机质与有机碳含量应具有良好的相关关系。FY1-2 和 FY1-11 的氯仿沥青“C”含量分别为 0.28 mg/g 和 0.21 mg/g, 分别占总可溶有机质总量的 3.6%和 1.7%(表 3)。氯仿沥青“C”主要是赋存于碳酸盐矿物包裹体或其晶间的可溶有机质<sup>[5,24]</sup>。由于碳酸盐矿物封裹或牢固结合有机质的能力有限, 因此泥质烃源岩中氯仿沥青“C”的相对比例较低。氯仿沥青“E”是在硅酸盐矿物被溶解后对样品残渣进行氯仿索氏抽提获得的可溶有机质, 这部分可溶有机质既包括化学吸附在黏土上的可溶有机质, 还包括了部分与干酪根相互作用的可溶有机质<sup>[25-26]</sup>。2010 年 Sondergeld *et al.*<sup>[27]</sup>认为烃类分子以吸附状态附着于矿物和干酪根表面, 或包络于固体有机质内部, 从而形成滞留。1998 年关平等<sup>[5]</sup>的研究也表明, 低演化阶段烃源岩中与黏土矿物复合的不可溶有机质(主要是干酪根)占总有机碳很大比例。因此, 对低熟泥质烃源岩而言, 干酪根对可溶有机质的富集作用(如干酪根大分子包络、干酪根与烃类互溶等)也是值得关注的。表 3 显示 FY1-2 和 FY1-11 样品的氯仿沥青“E”含量分别为 0.65 mg/g 和 1.13 mg/g。与氯仿沥青“A”的情况相似, 2 个烃源岩样品的氯仿沥青“E”/TOC 比值以及百分比含量均较接近, 说明低熟泥质烃源岩的氯仿沥青“E”含量也可能与 TOC 有关。

表 3 东营凹陷樊页 1 井 2 个泥质烃源岩中不同赋存状态可溶有机质含量

Table 3 The contents of soluble organic matter with different physical states in two argillaceous source rock samples from Well FY1 of the Dongying Depression

样品编号	氯仿沥青含量 (mg/g)			氯仿沥青/TOC (mg/g)			氯仿沥青百分比含量 (%)		
	“A”	“C”	“E”	“A”	“C”	“E”	“A”	“C”	“E”
FY1-2	a 组	6.53	0.36	0.78					
	b 组	7.02	0.20	0.52					
	平均值	6.77	0.28	0.65	201.5	8.3	19.3	88.0	3.6
FY1-11	a 组	11.37	0.20	1.24					
	b 组	11.06	0.23	1.02					
	平均值	11.21	0.21	1.13	198.5	3.7	20.0	89.3	1.7

## 2.2 低熟泥质烃源岩中不同赋存状态可溶有机质的化学组成特征

### 2.2.1 族组成分布

图 1 展示了 2 个低熟泥质烃源岩样品中不同赋存状态可溶有机质的族组成含量, 可以看出这 2 个低熟泥质烃源岩在同一赋存状态可溶有机质的族组成分布上具有相似性, 但对于不同赋存状态可溶有机质则存在明显的差异。低熟泥质烃源岩中氯仿沥青“*A*”均以高饱和烃含量, 芳烃和胶质次之, 而沥青质含量最低为特征。其中, 饱和烃组分的相对含量在 60% 左右, 而沥青质组分的相对含量低于 3%; 在氯仿沥青“*C*”中, 各族组分相对含量由高至低依次为饱和烃、胶质、芳烃和沥青质组分, 取 2 个烃源岩样品的平均值, 它们的相对含量分别为 45%、32%、21% 和 1%; 而在氯仿沥青“*E*”中, 胶质组分的相对含量最高, 为 61%, 其次为沥青质、饱和烃和芳烃, 其相对含量分别为 18%、12% 和 8%。

对不同低熟泥质烃源岩而言, 同一赋存状态可溶有机质在族组成分布上基本一致, 说明可溶有机质化学组成的分配与其赋存状态具有密切的关系, 即主要取决于可溶有机质与矿物或干酪根之间的赋存关系; 而不同赋存状态可溶有机质在族组成上的差异则反映了不同矿物类型对有机质的富集作用的差异<sup>[6,12,13]</sup>。例如, 有机质和黏土矿物具有较强的化学活性, 通过形成氢键、离子键和范德华力等形式, 有机质不仅可以吸附于矿物表面外, 还可以结合于黏土矿物层间, 由此造成黏土矿物对有机质的富集<sup>[10,12,28,29]</sup>。沥青质组分和胶质组分的极性较强、分子量较大, 易于与黏土矿物和(或)干酪根相结合, 因此在氯仿沥青“*E*”中这两个族组分占很大比例。此外, 在氯仿沥青“*C*”中胶质组分也占较大比例, 说明

碳酸盐矿物也相对富集胶质组分。2015 年杨燕等<sup>[7]</sup>的研究也表明碳酸盐矿物易于富集胶质组分, 硅酸盐矿物则易于富集胶质和沥青质等重质组分。胶质组分和沥青质组分中的化合物往往含有大量极性官能团, 相对于烃类化合物更易于通过离子键或氢键等形式分别与无机矿物或干酪根相结合; 而烃类组分主要以弱极性或非极性的化合物为主, 则主要以游离态或较弱的物理吸附方式赋存于氯仿沥青“*A*”中。

### 2.2.2 饱和烃分布特征

图 2 展示了 2 个低熟泥质烃源岩样品中不同赋存状态可溶有机质的饱和烃分布情况。2 个低熟泥质烃源岩样品 FY1-2 和 FY1-11 的饱和烃分布很相似, 但不同赋存状态可溶有机质中饱和烃分布特征存在明显的差异(表 4)。以 FY1-2 样品为例, 氯仿沥青“*A*”中正构烷烃的主峰碳为  $C_{15}$ , 碳数分布范围为  $C_{11}\sim C_{36}$ , 低碳数同系物占优势; CPI 值和 OEP 值分别为 1.10 和 1.08, 奇偶优势不明显, 显示出成熟烃源岩的特征。氯仿沥青“*C*”中正构烷烃呈双峰型, 主峰碳分别为  $C_{16}$  和  $C_{25}$ , 碳数分布范围为  $C_{12}\sim C_{38}$ , 以高碳数正构烷烃为主; CPI 值和 OEP 值分别为 1.23 和 1.20, 在  $C_{23}\sim C_{30}$  正构烷烃之间具有较弱的奇碳优势, 所显示的成熟度要稍低于氯仿沥青“*A*”。氯仿沥青“*E*”中正构烷烃主峰碳为  $C_{16}$ , 碳数分布范围为  $C_{13}\sim C_{31}$ , 以低碳数同系物为主; CPI 值和 OEP 值分别为 1.11 和 0.69, 在  $C_{15}\sim C_{21}$  正构烷烃之间具有较明显的偶碳优势, 这可能与较强烈的还原环境有关。

比较 2 个烃源岩不同赋存状态的可溶有机质饱和烃的分布特征可以发现, 氯仿沥青“*C*”中高碳数正构烷烃的相对丰度较氯仿沥青“*A*”和“*E*”的更高。氯仿沥青“*A*”是游离态或物理吸附在干酪根或矿物

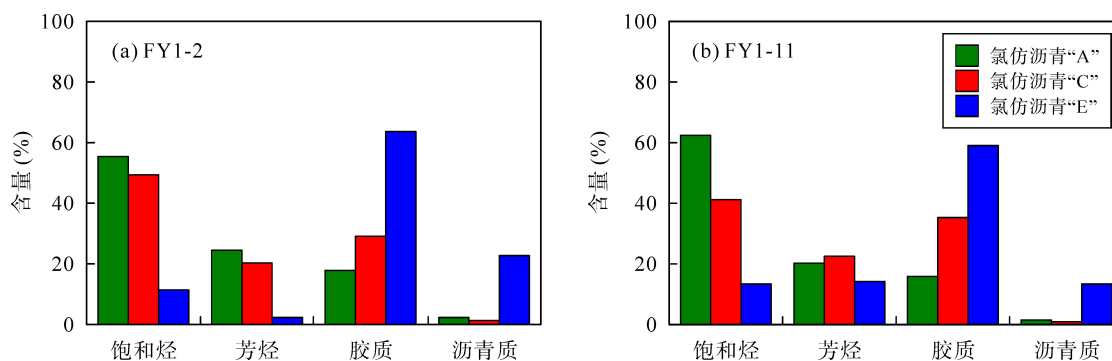


图 1 东营凹陷樊页 1 井 2 个泥质烃源岩样品中不同赋存状态可溶有机质的族组成含量

Fig.1 The contents of group fractions of soluble organic matter with different physical states in two argillaceous source rock samples from Well FY1 of the Dongying Depression

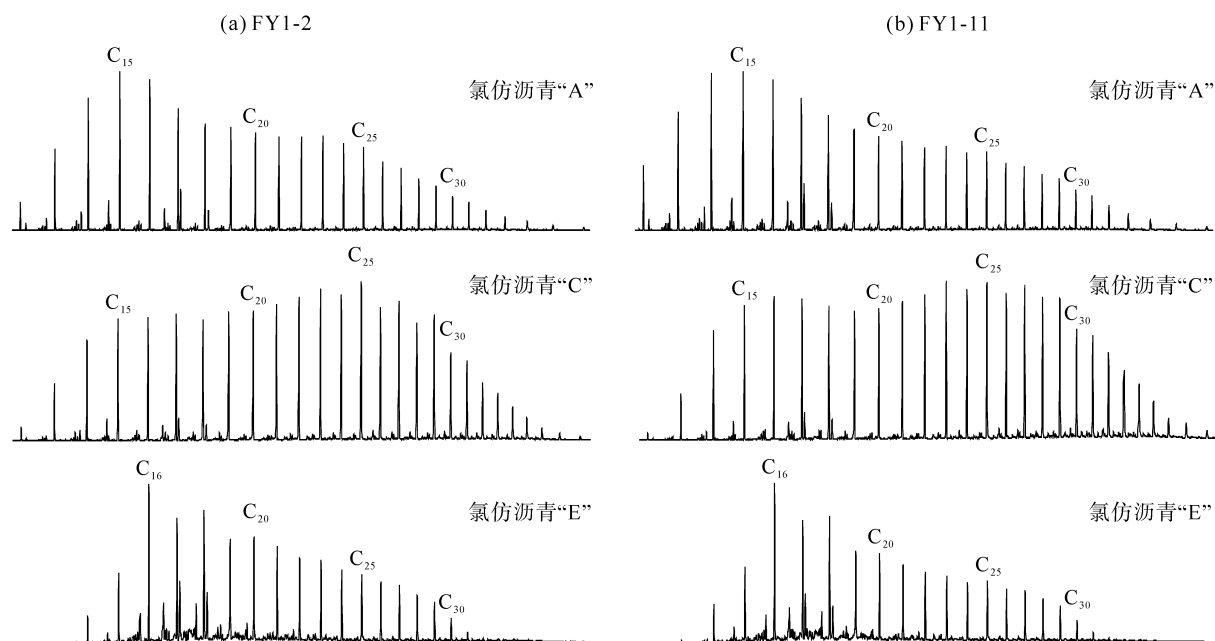


图2 2个泥质烃源岩样品中不同赋存状态可溶有机质的饱和烃组分( $m/z$  57)质量色谱图

Fig.2 Mass chromatograms of the saturated fractions in soluble organic matter with different physical states from argillaceous source rocks

表4 2个泥质烃源岩样品不同赋存状态可溶有机质饱和烃色谱参数

Table 4 Geochemical parameters of the saturated fractions of soluble organic matter with different physical states in two argillaceous source rocks

样品编号	可溶有机质类型	主峰碳	峰型	$(C_{21}+C_{22}) / (C_{28}+C_{29})$	$C_{21}-/C_{22}+$	Pr/Ph	CPI	OEP
FY1-2	“A”	C <sub>15</sub>	单峰	1.96	1.43	2.02	1.10	1.08
	“C”	C <sub>25</sub>	双峰	1.03	0.61	1.47	1.23	1.20
	“E”	C <sub>16</sub>	单峰	1.93	1.45	1.26	1.11	0.69
FY1-11	“A”	C <sub>15</sub>	单峰	1.99	1.44	2.03	1.11	1.08
	“C”	C <sub>25</sub>	双峰	0.94	0.56	1.40	1.15	1.13
	“E”	C <sub>16</sub>	单峰	1.67	1.53	1.24	1.10	0.72

表面的可溶有机质, 而饱和烃组分中主要以弱极性或非极性的化合物为主, 因此氯仿沥青“*A*”中饱和烃组分的相对含量也最高。氯仿沥青“*C*”主要是被碳酸盐矿物包裹的有机质, 其 CPI 值和 OEP 值所反映的成熟度要略低于氯仿沥青“*A*”和“*E*”。近年来的研究也表明, 它们在同一源岩中通常保存了早期油气的地球化学特征, 且具有较低的成熟度<sup>[2,5,6,9]</sup>。1984年 Spiro<sup>[2]</sup>认为矿物基质对于成熟度指标的异构化反应具有重要的影响。换句话说, 碳酸盐矿物对有机质的熟化迟缓效应以及对各种构型化合物间转化的催化作用较泥岩弱<sup>[6]</sup>, 因此, 其中的可溶有机质(即氯仿沥青“*C*”)所反映的成熟度也相对偏低。氯仿沥青“*E*”则是与硅酸盐矿物或干酪根紧密结合的可溶有机质。1999年陆现彩等<sup>[10]</sup>的研究表明, 吸附于黏土矿物尤其是蒙皂石层层间的可溶有机质主要以碳数相对较低的饱和烃类为主。此外, 氯仿沥青“*E*”

中胶质和沥青质组分含量很高, 可吸附一些弱极性或非极性分子。因此, 氯仿沥青“*E*”中的饱和烃类也主要以低碳数为主。总体而言, 由于受控于矿物或干酪根的化学吸附和(或)包裹的能力, 以及饱和烃类本身的物理和化学性质, 氯仿沥青“*C*”和“*E*”中饱和烃组分含量要比氯仿沥青“*A*”低很多, 这也直接反映在前文已提到的不同赋存状态可溶有机质含量及其族组成分布特征上。

### 2.2.3 极性化合物的分布特征

FT-ICR MS 能够非常精确地测定极性化合物的分子量, 从而通过元素配比计算来确定化合物的分子式。将鉴定出的化合物从元素组成上按照“类”和“组”划分, 即含有相同的杂原子组合的化合物为一类, 同类化合物分子中缩合度(double bond equivalents (DBE), 即环数和双键数之和)相同者为一组, 以便能够更直观地进行数据的比较和分析。

图 3 展示了 2 个泥质烃源岩样品氯仿沥青“A”、“C”和“E”中极性化合物的相对丰度百分比堆积条形图, 可以看出, 不同赋存状态可溶有机质在含杂原子极性化合物类型及其相对丰度上具有明显的差异。氯仿沥青“A”中的含杂原子极性化合物类型主要为  $N_1$ 、 $N_1O_1$ 、 $N_1O_2$ 、 $N_1O_3$ 、 $O_1$ 、 $O_2$ 、 $O_3$ 、 $O_4$ 、 $O_5$  和  $O_6$ , 氯仿沥青“C”中含杂原子极性化合物类型以  $O_2$ 、 $O_3$ 、 $O_4$  和  $O_5$  为主, 而氯仿沥青“E”中的含杂原子极性化合物类型主要为  $N_2O_1$ 、 $O_2$ 、 $O_3$ 、 $O_4$ 、 $O_5$  和  $O_6$ 。相比之下, 氯仿沥青“A”比氯仿沥青“C”和“E”中含有更多极性化合物类型, 且以含氮化合物为主, 其相对丰度占 57%~63%。这可能说明含吡咯环结构的极性化合物主要以弱的物理吸附方式存在。氯仿沥青“C”和氯仿沥青“E”中含有的杂原子极性化合物类型相似, 它们均以  $O_4$  类化合物为主, 其相对丰度占 56%~68%。除此之外, 氯仿沥青“E”中还含有少量的  $N_2O_1$  和  $O_6$  类化合物。

羧酸类化合物是原油或源岩抽提物中酸性最强的酸性化合物。在负离子 ESI 模式下, 羧酸比其他酸性较弱的化合物(如酚类和醇类等)更易于发生去质子化而电离。另外, 中性含氮化合物如吡咯类也能够在该模式下被电离<sup>[30]</sup>。如图 4 所示, FY1-2 和 FY1-11 样品中的含氮化合物具有相似的分布。氯仿沥青“A”中的中性含氮化合物类型主要为  $N_1$ 、 $N_1O_1$ 、 $N_1O_2$  和  $N_1O_3$  类, 它们的缩合度(DBE)分布范围均在 7~20。其中,  $N_1$  类化合物以缩合度以 9、12 和 15 为

主, 分别对应于咪唑类、苯并咪唑类和二苯并咪唑类化合物。 $N_1O_1$ 、 $N_1O_2$  和  $N_1O_3$  类化合物与  $N_1$  类化合物具有相似的分子结构, 而其中的氧原子主要以酚羟基形式存在。此外, 在氯仿沥青“E”中也检测到少量的  $N_2O_1$  类含氮化合物, 其缩合度分布范围在 13~19, 说明它们的分子结构中应该含有两个吡咯环结构(图 4)。杂环芳烃中杂环数或芳环数越多, 芳香度越高且分子极性也相应更强。具有更强极性的  $N_2O_1$  类含氮化合物更趋向于以氢键缔合在干酪根大分子上, 这可能是仅在氯仿沥青“E”中检测到  $N_2O_1$  类化合物的原因。

氯仿沥青“C”和“E”中的极性化合物以含两个氧原子以上的酸性化合物为主, 其中  $O_4$  类的相对丰度最高。图 5 展示了 FY1-2 和 FY1-11 样品的不同赋存状态可溶有机质中不同缩合度  $O_4$  类化合物的百分比含量分布情况。氯仿沥青“A”中  $O_4$  类化合物的缩合度分布范围在 1~14, 且它们的百分比含量平均占 10%左右; 氯仿沥青“C”中  $O_4$  类化合物以缩合度等于 1 为主, 它们在 FY1-2 和 FY1-11 样品中的百分比含量分别为 66%和 44%; 而氯仿沥青“E”中  $O_4$  类化合物则以缩合度等于 2 为主, 它们在 FY1-2 和 FY1-11 样品中的百分比含量分别为 30%和 62%。缩合度为 1 的  $O_4$  类化合物是带有两个羟基/醚键的一元羧酸, 而缩合度为 2 的  $O_4$  类化合物更可能是二元羧酸。具有更高缩合度的  $O_4$  类化合物则说明其结构中可能含有若干个脂肪环或含氧杂环。由于具有羧基官能团的含氧化合物极性较强, 它们更易于通过离子键

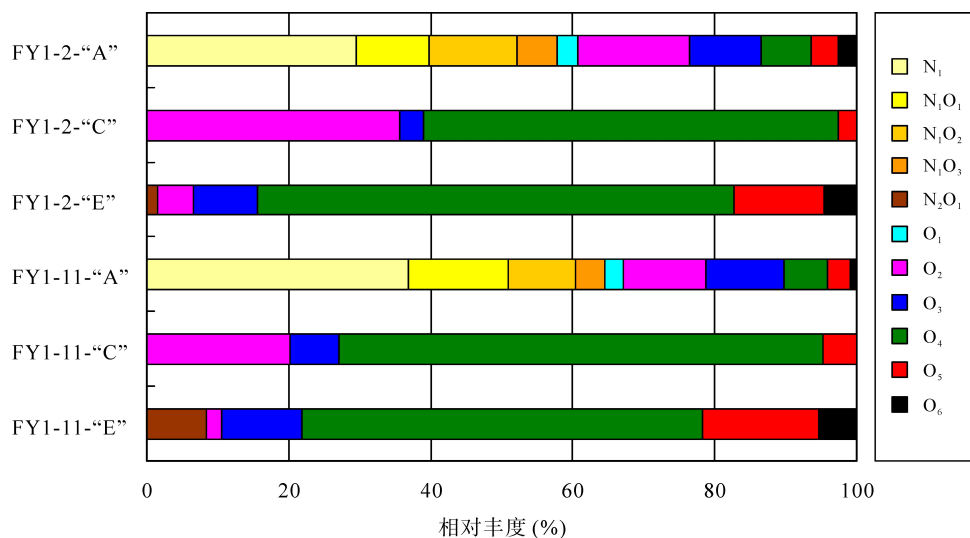


图 3 2 个泥质烃源岩样品不同赋存状态可溶有机质中极性化合物的相对丰度百分比堆积条形图

Fig.3 Stacked bar chart representing the relative abundance of acidic and neutral nitrogen-containing compounds in soluble organic matter with different physical states



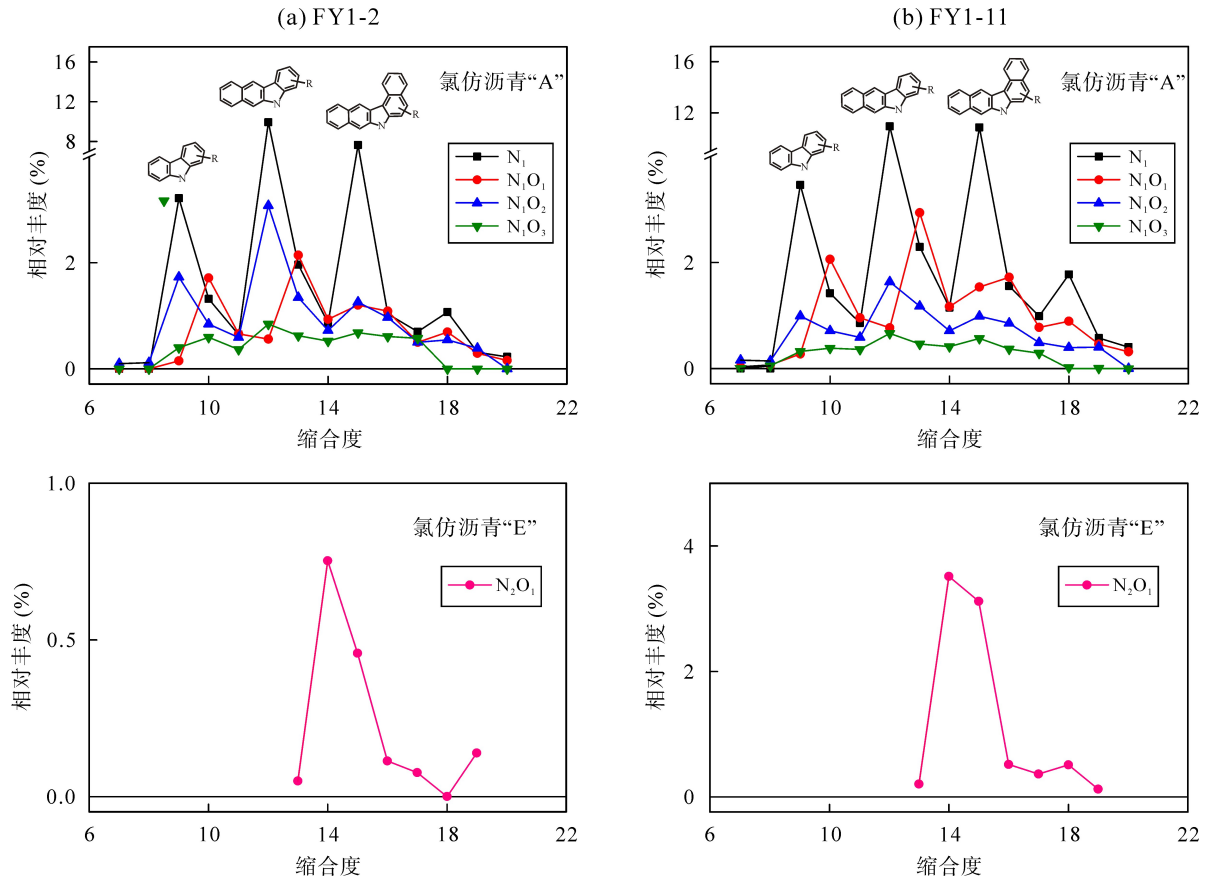


图4 2个泥质烃源岩样品的氯仿沥青“A”和“E”中不同缩合度含氮化合物的分布

Fig.4 Distribution of nitrogen-containing compounds with different DBE values in bitumens “A” and “E” from source rock samples

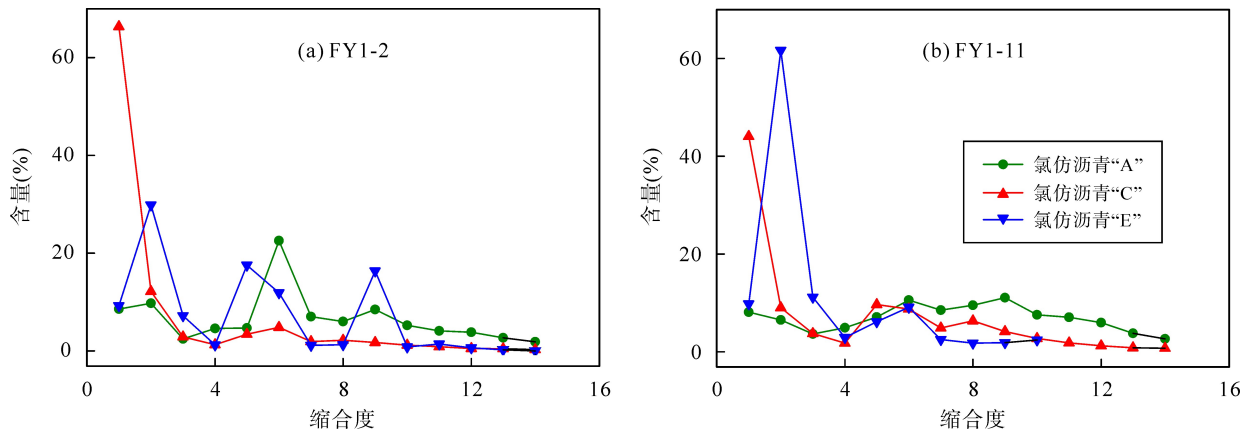


图5 2个泥质烃源岩样品中不同缩合度 O<sub>4</sub> 类化合物的百分比含量

Fig.5 The percentage of O<sub>4</sub> compounds with different DBEs in source rock samples FY1-2 and FY1-11

或氢键等与矿物或干酪根相结合，因此更倾向于在氯仿沥青“C”和“E”中相对富集，这与族组成分布所获得的结论是一致的。此外，由于2个烃源岩样品的矿物组成以及TOC值存在差异，使得不同缩合度的O<sub>4</sub>类化合物在不同赋存状态可溶有机质中的百分比含量也存在差异。

### 3 结论

本研究中，根据有机质与不同矿物/干酪根的赋存关系的不同，将低熟湖相泥质烃源岩中可溶有机质划分为氯仿沥青“A”（呈游离态的和以物理吸附在



干酪根或矿物表面的可溶有机质)、氯仿沥青“C”(与碳酸盐矿物紧密结合或被其包裹的可溶有机质)、氯仿沥青“E”(与硅酸盐矿物或干酪根紧密结合的可溶有机质)三类,并对这三类可溶有机质进行了研究,得出如下结论。

(1) 对低熟湖相泥质烃源岩而言,可溶有机质以氯仿沥青“A”为主,占总可溶有机质的90%左右,其次为氯仿沥青“E”,约占9%;氯仿沥青“A”和氯仿沥青“E”的含量可能与总有机碳含量有关。由于碳酸盐矿物封裹或牢固结合有机质的能力有限,因此泥质烃源岩中氯仿沥青“C”的相对比例较低。

(2) 不同赋存状态可溶有机质在化学组成上存在明显的差异。从氯仿沥青“A”、氯仿沥青“C”到氯仿沥青“E”,饱和烃和芳烃含量依次下降,而胶质和沥青质的含量依次上升。其中,饱和烃类分布特征显示氯仿沥青“A”和“E”以低碳数饱和烃为主,而氯仿沥青“C”则以高碳数饱和烃为主且具有相对较低的成熟度。具有弱极性或非极性的饱和烃、芳烃和中性含氮化合物主要以游离态或弱的物理吸附方式存在,因此在氯仿沥青“A”中相对富集;而胶质和沥青质组分中含有大量的极性较强的含氧化合物(如羧酸类),易于与无机矿物或干酪根通过形成离子键和/或氢键等方式结合,因而更倾向于在氯仿沥青“C”和“E”中富集。

由衷感谢中国科学院广州地球化学研究所田彦宽工程师、刘卫民博士在实验分析中给予的帮助。

#### 参考文献(References):

- [1] Spiro B. Thermal effects in “oil shales”, naturally occurring kaolinite and metakaolinite organic associations [J]. *Chem Geol*, 1978, 25(1/2): 67–78.
- [2] Spiro B. Effects of the mineral matrix on the distribution of geochemical markers in thermally affected sedimentary sequences [J]. *Org Geochem*, 1984, 6: 543–559.
- [3] Sajgo C, Maxwell J R, Mackenzie A S. Evaluation of fractionation effects during the early stages of primary migration [J]. *Org Geochem*, 1983, 5(2): 65–73.
- [4] Price L C, Clayton J L. Extraction of whole versus ground source rocks: fundamental petroleum geochemical implications including oil-source rock correlation [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1992, 56(3): 1213–1222.
- [5] 关平, 徐永昌, 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(14): 1556–1559.  
Guan Ping, Xu Yongchang, Liu Wenhui. Quantitative estimates of different existing state organic matter in source rocks [J]. *Chinese Sci Bull*, 1998, 43(14): 1556–1559 (in Chinese).
- [6] 王兆云, 程克明. 碳酸盐岩中不同赋存状态有机质地球化学特征对比及对成烃的贡献[J]. *沉积学报*, 2000, 18(4): 600–605.  
Wang Zhao-yun, Cheng Ke-ming. The organic geochemical characteristics comparison and contributors of different existing state organic matter in carbonate rocks [J]. *Acta Sedimentol Sinica*, 2000, 18(4): 600–605 (in Chinese with English abstract).
- [7] 杨燕, 雷天柱, 关宝文, 田春桃, 吴应琴. 滨浅湖相泥质烃源岩中不同赋存状态可溶有机质差异性研究[J]. *岩性油气藏*, 2015, 27(2): 77–82.  
Yang Yan, Lei Tian-zhu, Guan Bao-wen, Tian Chun-tao, Wu Ying-qin. Differences of solvable organic matters with different occurrence states in argillaceous source rocks of coastal shallow-lake facie [J]. *Lithol Reserv*, 2015, 27(2): 77–82 (in Chinese with English abstract).
- [8] Schwark L, Stoddart D, Keuser C, Spitthoff B, Leythaeuser D. A novel sequential extraction system for whole core plug extraction in a solvent flow-through cell-application to extraction of residual petroleum from an intact pore-system in secondary migration studies [J]. *Org Geochem*, 1997, 26(1/2): 19–31.
- [9] 高岗, 王飞宇, 刚文哲, 郝石生. 碳酸盐岩有机质赋存形式及成烃特征[J]. *海相油气地质*, 1997, 2(2): 45–48.  
Gao Gang, Wang Fei-yu, Gang Wen-zhe, Hao Shi-sheng. Organic occurrence forms and hydrocarbon-generating characteristics in carbonate rock [J]. *Mar Origin Pet Geol*, 1997, 2(2): 45–48 (in Chinese with English abstract).
- [10] 陆现彩, 胡文宣, 符琦, 苗德玉, 周光甲, 洪志华. 烃源岩中可溶有机质与粘土矿物结合关系——以东营凹陷沙四段低熟烃源岩为例[J]. *地质科学*, 1999, 34(1): 69–77.  
Lu Xian-cai, Hu Wen-xuan, Fu Qi, Miao De-yu, Zhou Guang-jia, Hong Zhi-hua. Study of combination pattern of soluble organic matters and clay minerals in the immature source rocks in Dongying depression, China [J]. *Sci Geol Sin*, 1999, 34(1): 69–77 (in Chinese with English abstract).
- [11] Pan C C, Feng J H, Tian Y M, Yu L P, Luo X P, Sheng G Y, Fu J M. Interaction of oil components and clay minerals in reservoir sandstones [J]. *Org Geochem*, 2005, 36(4): 633–654.
- [12] 蔡进功, 包于进, 杨守业, 王行信, 范代读, 徐金鲤, 王爱萍. 泥质沉积物和泥岩中有机质的赋存形式与富集机制[J]. *中国科学(D辑)*, 2007, 37(2): 234–243.  
Cai Jingong, Bao Yujin, Yang Shouye, Wang Xingxin, Fan Daidu, Xu Jinli, Wang Aiping. Research on preservation and enrichment mechanisms of organic matter in muddy sediment and mudstone [J]. *Sci China (D)*, 2007, 37(2): 234–243 (in Chinese).
- [13] 张永刚, 蔡进功, 许卫平, 王国力, 宋明水, 卢龙飞. 泥质烃源岩中有机质富集机制[M]. 北京: 石油工业出版社, 2007: 26–108.  
Zhang Yong-gang, Cai Jin-gong, Xu Wei-ping, Wang Guo-li, Song Ming-shui, Lu Long-fei. Enrichment Mechanisms of Organic Matter in Argillaceous Rocks [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2007: 26–108 (in Chinese).
- [14] 洪志华, 周光甲. 中国低熟原油的分布及其地球化学特征[J].

- 复式油气田, 1997 (2): 33–36.
- Hong Zhi-hua, Zhou Guang-jia. The distribution of low maturity and its geochemistry characteristics in China [J]. Multi Oil Gas Field, 1997 (2): 33–36 (in Chinese with English abstract).
- [15] Marshall A G, Rodgers R P. Petroleomics: The next grand challenge for chemical analysis [J]. *Acc Chem Res*, 2004, 37(1): 53–59.
- [16] Rodgers R P, Schaub T M, Marshall A G. Petroleomics: MS returns to its roots [J]. *Anal Chem*, 2005, 77: 21–27.
- [17] Zhan D, Fenn J B. Electrospray mass spectrometry of fossil fuels [J]. *Int J Mass Spectrom*, 2000, 194(2): 197–208.
- [18] Qian K, Robbins W K, Hughey C A, Cooper H J, Rodgers R P, Marshall A G. Resolution and identification of elemental compositions for more than 3000 crude acids in heavy petroleum by negative-ion microelectrospray high-field Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. *Energy Fuel*, 2001, 15(6): 1505–1511.
- [19] Hughey C A, Rodgers R P, Marshall A G, Qian K, Robbins W K. Identification of acidic NSO compounds in crude oils of different geochemical origins by negative ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. *Org Geochem*, 2002, 33(7): 743–759.
- [20] Hughey C A, Hendrickson C L, Rodgers R P, Marshall A G. Kendrick mass defect spectrum: A compact visual analysis for ultrahigh-resolution broadband mass spectra [J]. *Anal Chem*, 2001, 73(19): 4676–4681.
- [21] Xie X M, Li M W, Littke R, Huang Z K, Ma X X, Jiang Q G, Snowdon L R. Petrographic and geochemical characterization of microfacies in a lacustrine shale oil system in the Dongying Sag, Jiyang Depression, Bohai Bay Basin, eastern China [J]. *Int J Coal Geol*, 2016, 165: 49–63.
- [22] Pan C C, Yang J Q, Fu J M, Sheng G Y. Molecular correlation of free oil and inclusion oil of reservoir rocks in the Junggar Basin, China [J]. *Org Geochem*, 2003, 34(3): 357–374.
- [23] Shi Q, Pan N, Long H Y, Cui D C, Guo X F, Long Y H, Chung K H, Zhao S Q, Xu C M, Hsu C S. Characterization of middle-temperature gasification coal tar. Part 3: Molecular composition of acidic compounds [J]. *Energy Fuel*, 2013, 27(1): 108–117.
- [24] 解启来, 周中毅, 陆明勇. 碳酸盐矿物结合有机质——一种重要的成烃物质[J]. *矿物学报*, 2000, 20(1): 59–62.
- Xie Qi-lai, Zhou Zhong-yi, Lu Ming-yong. Organic matter enclosed in carbonate minerals – A kind of important hydrocarbon producing matter [J]. *Acta Mineral Sinica*, 2000, 20(1): 59–62 (in Chinese with English abstract).
- [25] Pepper A S. Estimating the petroleum expulsion behavior of source rocks: A novel quantitative approach [J]. *Geol Soc London Spec Pub*, 1991, 59(1): 9–31.
- [26] Sandvik E I, Young W A, Curry D J. Expulsion from hydrocarbon sources: The role of organic absorption [J]. *Org Geochem*, 1992, 19(1/3): 77–87.
- [27] Sondergeld C H, Newsham K E, Comisky J T, Rice M C, Rai C S. Petrophysical considerations in evaluating and producing shale gas resources [C]//SPE Unconventional Gas Conference, Pittsburg: Society of Petroleum Engineers, 2010.
- [28] Mayer L M. Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments [J]. *Geochem Cosmochim Acta*, 1994, 58(4): 1271–1284.
- [29] Mortland M M. Clay-organic complexes and interactions [J]. *Adv Agron*, 1970, 22: 75–117.
- [30] Pan Y H, Liao Y H, Shi Q, Hsu C S. Acidic and neutral polar NSO compounds in heavily biodegraded oils characterized by negative-ion ESI FT-ICR MS [J]. *Energy Fuel*, 2013, 27: 2960–2973.