

烃源岩中黏土与可溶有机质相互作用研究展望

蔡进功, 卢龙飞, 丁飞, 樊馥

(同济大学 海洋地质国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 黏土吸附可溶有机质在沉积物和烃源岩中普遍存在, 它将在烃源岩的研究中扮演重要的角色. 烃源岩中可溶有机质与不可溶有机质都与黏土共存, 但黏土吸附的可溶有机质在烃源岩中占有较大的比重, 其形成贯穿于有机质的聚集、沉积、保存和成岩的全过程, 可能是烃源岩中油气生成的一种天然母质. 可溶有机质赋存于黏土矿物微孔隙、表面和层间, 以多种键合方式结合形成了有机黏土复合体, 具有自己独特的性质, 这与烃源岩中的不可溶有机质——干酪根的特征完全不同. 采用不同有机溶剂抽提得到的可溶有机质的量存在差异; 不同类型的黏土矿物吸附有机质方式和数量也存在差异, 展现了烃源岩中可溶有机质—黏土的关系极其复杂. 因此, 从黏土—可溶有机质的相互作用角度开拓烃源岩研究的思路, 对有机质生烃机理的研究以及油气资源量的计算都具有重要的意义.

关键词: 烃源岩; 可溶有机质; 黏土; 研究思路

中图分类号: P 593

文献标识码: A

Significance of Interaction Between Soluble Organic Matter and Clay Minerals in Muddy Source Rocks

CAI Jingong, LU Longfei, DING Fei, FAN Fu

(State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Sorption of soluble organic matter (OM) to clay minerals occurs ubiquitously in sediments and sedimentary rocks. Soluble and insoluble OM associate with clay minerals closely in hydrocarbon source rocks, and the former holds the great proportion. The formation of soluble OM-clay complexes runs through out the whole process of aggregation, deposition, preservation and diagenesis, and may be one important nature parent material of hydrocarbon. Soluble OM occurs in the micropores and on the external and internal surface of clay minerals, forming organo-clay complexes via multiple

interaction mechanism, which is quite different from insoluble macromolecular-kerogen. The amounts of soluble OM by various organic solvent extractions are different, and its emergence and amounts vary with types and nature of the clay minerals, showing a rather complicated associations of soluble OM with clay minerals in hydrocarbon source rocks. Study from soluble OM-clay interaction, therefore, explores a new way for hydrocarbon source rocks research, which has a great significance in the study of mechanism of hydrocarbon generation and calculation of oil and gas resource extent.

Key words: hydrocarbon source rocks; soluble organic matter; clay minerals; research mentality

传统观点认为干酪根是烃源岩中有机质的主体^[1-2], 但干酪根是在实验室中利用各种处理剂除去无机矿物后得到的产物, 它破坏了有机质与无机矿物间的赋存关系, 且结构也不稳定^[3]. 烃源岩中有机质可分为不可溶有机质, 如腐殖体、镜质体、壳质体和惰质体等^[1-2], 以及可溶有机质, 如饱和烃、芳烃、非烃和沥青质等; 并且来自非干酪根的可溶有机质形成了低熟油^[4-5], 表明可溶有机质在油气的生成中也具有重要的意义. 烃源岩由无机矿物和有机质两部分组成, 属不可分割的地质整体, 那么, 烃源岩中无机矿物与有机质间的关系, 特别是可溶有机质的赋存方式是值得关注的问题. 本文综合国内外的研究成果, 从黏土—有机相互作用的角度, 探讨烃源岩中可溶有机质的保存特征, 试图从全新的角度开拓烃源岩研究的新思路.

1 有机质与黏土的共存性

对地壳中有机碳的调查表明约 95% 的有机质赋

收稿日期: 2008-10-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40872089, 40672085); 中国石油化工有限公司科技局基金资助项目(P08039); 石油大学(北京)国家油气重点实验室资助项目

作者简介: 蔡进功(1961—), 男, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为海洋沉积学与石油地质学. E-mail: jgcai@tongji.edu.cn

存于泥质岩中^[6]. 在土壤中有 50% 以上的有机质与黏土矿物复合, 并随黏土含量增加而增加^[7]. 沉积物中仅有 10% 左右的有机质呈颗粒态与矿物共生^[8-9], 其余绝大部分与黏土矿物相结合, 而且大多以有机黏土复合体的形式存在. 在海洋中比表面积较大的泥质沉积物中, 其有机碳含量高, 二者呈线性相关^[10], 后来的研究不断地证实这一观点^[11]. 在烃源岩中的有机质常以分散状、顺层富集状、局部富集状和生物残体等形式与黏土矿物共存^[12], 对烃源岩有机质赋存差异性的关注, 提出了烃源岩中有机质富集层^[13]和分散有机质的概念. 由此可见, 自然界中黏土与有机质共生是普遍存在的不容忽视的事实.

2 可溶有机质的抽提特征

在烃源岩中将有机质分为可溶有机质和不可溶有机质 2 种^[1-2]. 不可溶有机质是利用各种酸碱处理剂, 除去无机矿物后得到有机质混合物——干酪根^[1], 认为它是沉积有机质中分布最广泛、数量最多的一类, 约占地质体中有机质 90%~95%, 是油气生成的母质.

可溶有机质常采用氯仿、甲醇-丙酮-氯仿 (MAC) 三元混合溶剂的索式抽提获得, 近年来采用 CS₂/NMP 混合溶剂以及 CO₂ 流体超临界抽提的方法^[14]. 采用各种抽提方法获得的可溶有机质的量, 具有较大的差异性^[15]. 可溶有机质的饱和烃、芳烃、非烃和沥青质等族组份的量也存在变化^[4-5]. 对烃源岩中提出 <2 μm 的有机黏土复合体组分, 进行氯仿和 CO₂ 超临界抽提以及色谱分析, 结果显示超临界抽提物以 C₁₆—C₂₀ 相对较轻的饱和烃为主, 很少有 C₂₂ 以上的有机分子, 而氯仿抽提集中于 C₂₂—C₃₇^[16]. 济阳拗陷半咸-咸水湖相烃源岩的氯仿、MAC 三元溶剂及 CS₂/NMP 混合溶剂抽提结果显示, 部分样品中游离态和结合态可溶有机质含量占烃源岩有机质的 63%, 说明了可溶有机质是半咸-咸水湖相未熟烃源岩有机质的主要赋存形式^[17].

早在 60 年代, 在沉积物、泥碳、干酪根和烃源岩中都分离出脂肪酸^[18-19], 证明了可溶有机质-脂肪酸在沉积物和岩石中广泛存在. 脂肪酸是生物体和沉积物有机质中的重要组分, 它们在生物体中的数量、来源以及相对的不稳定性, 使其成为追溯沉积物中有机质母质来源和成岩变化的理想物质^[20-21], 在海洋学界研究应用及其广泛^[22]. 在细粒级的黏土中发现脂肪酸大量地富集, 并以结合态的形式存

在^[23]. 进一步的研究显示, 黏土矿物极易吸附极性有机分子, 特别是对脂肪酸具优先吸附性, 而脂肪酸与蒙皂石的结合受比表面积、物质极性、溶解度、含量和温度等条件的控制^[24], 影响了脂肪酸与黏土结合的位置, 如吸附于黏土矿物表面或是进入黏土矿物层间等. 在烃源岩中也发现大量的饱和一元酸和二元酸脂肪酸^[25], 以及以多种键合方式的结合有机质^[26]. 进一步研究认为可溶有机质具有不同的结合态, 如游离态和结合态有机质等^[17,27].

由此看来, 在自然界中不论是表层沉积物, 还是烃源岩中, 黏土结合的可溶有机质也是普遍存在的, 并且有多种结合形式.

3 可溶有机质的赋存状态

在现代海洋表层和浅层沉积物中, 有机碳均与沉积物表面积间存在良好的线性关系, 其变化范围为 0.5~1.0 mg·cm⁻². 对北美陆架钻孔岩芯和土壤样品的表面积和有机碳含量关系研究, 发现矿物表面多数由 <10 nm 的微孔隙组成, 90% 以上的有机质存在于微孔隙中, 并计算出矿物表面积每平方米的有机质吸附量为 0.86 mg, 进而提出了有机质的“单层被覆”假设, 即有机质以单分子层的形式均匀地覆盖于矿物表面或填充在矿物颗粒间的微孔隙中^[28]. 同样, 在沉积物和土壤中有有机质存在于黏土的微孔隙中, 或与黏土矿物相结合而得以保存^[29], 认为黏土矿物的微孔隙是保存有机质的重要方式之一.

从烃源岩中提出 <2 μm 的有机黏土复合体, 采用 XRD (X 射线衍射) 和热分析等方法进行检测. 发现蒙皂石在 250 °C 时由于层间水的排出, 衍射峰 (d001) 应移动至 1.0 nm, 但烃源岩中蒙皂石的衍射峰 (d001) 则停留在 1.3~1.4 nm 处, 直至 550 °C 时, 才移动至 1.0 nm 处. 差热分析在 250~550 °C 升温过程中伴随着大量的放热反应, 热解-色谱在该温度范围内检测到大量有机质的排出. 这些充分证明了烃源岩中蒙皂石层间存在有机质^[30], 并且认为蒙皂石能很好地保存有机质使其富集^[31]. 可见黏土矿物层间也是有机质保存的重要方式之一.

对赖氨酸-蒙皂石复合体的合成实验结果反映, 当达到最大浓度时, 赖氨酸仅置换约三分之一的原始层间阳离子, 伴随着更多的赖氨酸进入层间, 水被排出, 蒙皂石-赖氨酸复合体的层间距从 1.2 nm 增加到 2.1 nm^[32], 吸附有机质的含量及分子量的大小影响着蒙皂石的层间距, 同时也影响着有机质在层

间的排列方式.单链、双链和三链的烷基氨盐与钠蒙皂石进行的合成实验中,XRD 衍射结果清晰地反映出随着吸附有机物的分子量及吸附量的增加,有机质在层间的排列方式也由平卧转变为倾斜,由单层转变为双层.利用黏土与不同类型的有机质的合成实验显示^[32],黏土结合的有机质既有低碳数,也有高碳数;不同类型的黏土矿物结合有机质的量有差异性,在不同的条件下有机质与黏土矿物的结合方式也有差异性^[33].这些都表明黏土矿物与有机质结合方式的差异,具有普遍性和现实性.

有机黏土化学研究表明,无机矿物和有机质都具有较强的化学活性,二者之间可以通过氢键、离子偶极力、阳离子交换和范德华力等键合方式结合成有机黏土复合体^[34].当有机质与黏土矿物发生复合以后,其表面性质将不再是有机质和黏土的简单总和,对于阳离子交换量与表面积来说往往小于总和值.这表明有机黏土复合体的物理和化学性质也会发生重大变化.可以说黏土复合体是既不同于黏土矿物,也不同于有机质,包括干酪根,它是一种具有独自特征的物质.由此看来,有机质与黏土不仅仅是简单的互存关系,相互之间具有键合关系.这也从理论上支持了黏土矿物与可溶有机质在结合的方式和性质上存有差异.

综合前人对沉积物、烃源岩以及人工合成实验的研究成果,结合有机黏土化学理论,认为烃源岩中有机质具有 2 种富集方式^[30]:一是黏土吸附的可溶有机质,结合在黏土矿物的表面和层间,形成有机黏土复合体,烃源岩中的有机质呈分散状分布;二是有机质间的聚集和有机质碎屑的堆积,形成了烃源岩中的有机质富集层.不论是黏土结合的有机质,还是聚集而成的有机质,都具有生烃的能力.这些特征显示,烃源岩中有机质与黏土矿物的共存关系是极其复杂的.

4 黏土—可溶有机质关系与烃源岩研究

4.1 黏土是可溶有机质富集的重要载体

可溶和不可溶有机质与黏土矿物共存,已是不争的事实.但是,黏土矿物与可溶和不可溶有机质间的关系,孰重孰轻,这对烃源岩是至关重要的.对泥质沉积物进行颗粒分级分离后发现^[35],在大于 66 μm 以上粗颗粒中以长石、石英等为主,有机碳和氯

仿沥青“A”含量均较高,它与丰富的生物残体和碎屑有机质含量有关;而在小于 66 μm 以下细颗粒中以黏土矿物为主,有机碳和氯仿沥青“A”含量均较高,特别是在 $\Phi 5$ 颗粒中,氯仿沥青“A”含量和分配比例的急剧增加,表明黏土矿物对可溶有机质具有富集作用.类似现象在土壤中也发现^[36],与粗颗粒相比,细颗粒保护有机质的量更多.对海洋质沉积物的研究,认为 80% 的有机质与黏土矿物紧密结合^[28].这些都显示黏土是可溶有机质富集的重要载体.

利用比重分组法对法国西南松树林及临近的农业区土壤进行黏土粒级组分重液分离,得到密度小于 $1.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的自由有机质,密度在 $1.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 $2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 之间的有机黏土复合体,以及密度大于 $2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的自由矿物颗粒.各组分进行有机碳含量测定表明,有机黏土复合体中有机碳含量达样品总有机碳的 80% 以上^[7].对年轻的钙质土壤有机质稳定性分析,利用相同的方法将样品分离为不同的密度组分,研究结果表明碳含量主要存在于密度为 $1.6 \sim 2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和大于 $2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的重组分中^[37].对美国西部晚白垩纪海相地层的黑色页岩相分析表明,高比表面积的黏土矿物含量最终决定了有机质的富集,其中 85% 的有机质都与黏土矿物相关,海洋中独立沉积的有机质质量分数甚至小于 10%^[38].从烃源岩中提出 $< 2 \mu\text{m}$ 的有机黏土复合体^[39],测得 TOC(总有机碳)质量分数高达 0.70%~9.78%,加入 H_2O_2 消除碎屑有机质的影响后,再进行测定,TOC 仍高达 1.47%~3.40%,表明黏土富集的有机质不易破坏,且比较稳定.利用土壤学测定有机无机复合度方法,对烃源岩进行分离及有机无机复合度测定,发现其平均值高达 81.28%,表明黏土结合有机质在烃源岩中占有重要地位.

Weiss^[40]报导过 1 t 蒙皂石最大可吸附 620 kg 脂类化合物.土壤研究显示 1 t 蒙皂石可吸附 870 kg 腐殖质^[41].根据已测定的黏土矿物比表面积与 Mayer^[28]统计的单位面积吸附有机质数量的结果推算,1 t 非膨胀型黏土矿物可吸附 25.8~60.2 kg 有机质,1 t 膨胀型黏土蒙皂石可吸附 600 kg 有机质.这些实验和计算都展现了黏土吸附有机质的巨大潜力.

不论采用颗粒分级分离和比重分组方法,还是采用特殊处理及有机无机复合度的测定方法,都表明土壤、沉积物和烃源岩中黏土结合有机质是有机质富集的重要方式,其数量相当可观.

4.2 黏土结合的可溶有机质的意义

将可溶有机质与不可溶有机质——干酪根进行对比,可以看出二者间的差异. ①黏土结合的可溶有机质在水体的悬浮体以及表层沉积物中都有发现^[35,42],是自然界中原始的有机质赋存的一种形式,在烃源岩中出现是继承演化的结果;这与经各种处理剂处理后所得的干酪根具有明显的不同^[1]. ②可溶有机质赋存于黏土的微孔隙、黏土矿物表面或层间,这在抽提分析、分级分离以及重液分组中都已得到验证^[16-17,26-27],是以非共价键连接起的有机质与黏土矿物的组合体;这与以共价键连接的有机质-干酪根是不同的,在其演化和生烃机理上存有差异. ③通过合成实验以及分级分离和重液分组分析,发现黏土结合有机质的量相当可观,会对有机质生烃产生贡献;干酪根虽然反映了烃源岩中有机质的总量,但它是破坏了有机质原始赋存的结构特征所获得的,因而,在有机质生烃机理的研究上可能会产生一些误导,值得关注. ④利用海水和 KCl 溶液对表层沉积物进行处理^[43],发现有 20%~50% 有机质被溶解和释放,而黏土结合的有机质保存完好,并不易被喜氧细菌分解破坏;对烃源岩中有机黏土复合体利用氯仿、苯和 H_2O_2 等处理剂处理后^[39],仍有黏土结合有机质的存在,表明有机黏土复合体可以进入地层,并与有机质生烃同步演化. ⑤从烃源岩中提出 $<2\ \mu\text{m}$ 的有机黏土复合体^[39],进行热解-色谱分段升温检测,发现在 250~550℃ 蒙皂石层间排出的是 C_{10} — C_{30} 有机质组分,这与烃源岩的热解-色谱及氯仿抽提物的色谱检测结果相似,表明蒙皂石层间结合的可溶有机质能生成与原油成分相似的烃类物质.

黏土结合的可溶有机质贯穿于有机质的聚集、沉积、保存和成岩的全过程,是自然界中普遍存在的一种物质形式. 黏土与有机质是非共价键的形式相结合,并有不同的赋存方式,具有一定的稳定性,并与有机质生烃同步演化,且能生成烃类物质,可能是烃源岩中油气生成的一种母质,但对它的诸多特征目前了解尚欠深入,是今后深入研究的方向.

4.3 烃源岩研究思路的更新

4.3.1 关注无机矿物

黏土对有机质保存起重要作用,这已不容置疑. 但是,烃源岩中黏土矿物成分差异较大,其化学性质也不相同. 如蒙皂石较伊利石具更大的活性,含油气盆地中随着埋深的增加,蒙皂石不断地向伊利石转化,表现在干酪根的生油门限深度与蒙皂石脱水的

深度比较接近^[44],并且在不同地质历史时期的油气储量与蒙皂石含量密切相关^[6]等. 这些都彰显了黏土矿物与有机质相互作用的关系,二者是不可分割的整体. 因此,在研究烃源岩的思路要从整体出发,不但要研究有机质的特征,也要关注无机矿物——黏土矿物等特征,而重点应关注黏土——有机质相互作用的特征,特别是在有机质生烃过程中应考虑有机质和黏土矿物双变量的演化特征,这样才能更准确地把握油气生成的规律.

4.3.2 开辟新的分析方法

干酪根代表了烃源岩中有机质的总量,但它是以破坏了岩石中有机质的原始赋存状态为代价的,因此,探索新的分析方法是极其必要的. 从目前来看,开展烃源岩的颗粒分级分离、重液分组以及黏土结合有机质的分解分离等方法的探索,还原有机质原始赋存状态,研究烃源岩中可溶有机质与不可溶有机质的相互关系,特别是干酪根与有机黏土复合体间的相互关系,是当务之急. 这有利于认清烃源岩中有机质的本质特征,更全面地认识有机质的演化特征.

4.3.3 关注结构及生烃机理

黏土矿物以物理吸附和化学吸附方式与可溶有机质相结合. 物理吸附以分子间引力为主,有机质常存在于黏土表面的超微孔隙中;而化学吸附通过离子替代或水解作用而导致剩余净电荷形成的化学键而吸附有机质,可以有不同的结合方式,如配位交换、阳离子桥、水桥、离子偶极和阴阳离子交换等^[33],结合位置包括黏土矿物表面和内部层间域. 黏土与有机质的吸附受多种因素的影响,如有机质的相对比例和金属阳离子浓度(多价离子, Al^{3+} 和 Ca^{2+} 等),当溶液中有多种有机质时,表现出吸附的选择性和优先性. 土壤学家研究发现,有机质可通过 Ca^{2+} , Mg^{2+} 和 Fe^{3+} , Al^{3+} 为键桥与黏土矿物复合,以 Ca^{2+} , Mg^{2+} 为键桥的复合体稳定性较低,而以 Fe^{3+} , Al^{3+} 为键桥的复合体稳定性较高^[45]. 这些均说明了黏土结合有机质的键合和结构特征极其复杂,它会影响到有机质生烃演化的控制因素和排出量. 因此,深入研究黏土与有机质的结构特征,探索有机黏土复合体的生烃机理,对建立烃源岩评价的新指标以及提高油气资源评价水平具有重要的意义.

5 结语

烃源岩中的有机质(包括可溶和不可溶)与黏土

含量具有很好的线性关系,但黏土吸附的可溶有机质在烃源岩中占有较大的比重,并且可溶有机质赋存于黏土微孔隙、表面和层间,并以非共价键形式结合形成了有机黏土复合体,具有自己独特的性质,这与烃源岩中的不可溶有机质——干酪根的特征完全不同,因此,黏土吸附的可溶有机质可能是烃源岩中油气生成的一种天然母质.黏土与可溶有机质的相互作用贯穿于可溶有机质的聚集、沉积、保存和成岩的全过程,如有机质生烃与黏土矿物演化的一致性;同时不同类型黏土矿物与可溶有机质相互作用间存在差异,展现了烃源岩中可溶有机质与黏土的关系极其复杂.故在烃源岩的研究中,除了关注不可溶有机质外,还应从黏土——有机质的相互作用角度关注可溶有机质,特别要重视烃源岩中黏土吸附可溶有机质的分析方法探索、黏土矿物的特征;以及黏土——可溶有机质间的结构特征的研究,这对深入认识烃源岩中可溶有机质在沉积和埋藏演化过程中的变化规律,以及有机质生烃机理的研究和油气资源量的计算都具有重要的意义.

参考文献:

- [1] Durand B. Kerogen—insoluble organic matter from sedimentary rocks[M]. Paris: Technip, 1980: 1-70.
- [2] Tissot B P, Welte D H. 石油的形成与分布[M]. 徐永元, 徐谦, 郝石生, 等, 译. 北京: 石油工业出版社, 1989. Tissot B P, Welte D H. Petroleum formation and occurrence [M]. Translate by XU Yongyuan, XU Lian, HAO Shisheng, et al. Beijing: Petroleum Industry Press, 1989.
- [3] 傅家谟, 秦匡宗. 干酪根地球化学[M]. 广州: 广东科技出版社, 1995. FU Jiamo, QIN Kuangzong. Kerogen geochemistry [M]. Guangzhou: Guangdong Science & Technology Press, 1995.
- [4] 黄第藩, 张大江, 王培荣, 等. 中国未成熟石油成因机制和成藏条件[M]. 北京: 石油工业出版社, 2003: 79-179. HUANG Difan, ZHANG Dajiang, WANG Peirong, et al. Genitic mechanism and accumulation condition of immature oil in China [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2003: 79-179.
- [5] Garcette-Lepecq A, Largeau C, Bouloubassi I, et al. Lipids and their modes of occurrence in two surface sediments from the Danube delta and northwestern Black sea; implications for sources and early diagenetic alternation I: Carboxylic acids[J]. Organic Geochemistry, 2004, 35: 959.
- [6] Weave C E. Possible uses of clay minerals in research for oil [J]. AAPG Bull, 1960, 44(9): 1505.
- [7] Chenu C, Plante A F. Clay-sized organo-mineral complexes in a cultivation chronosequence: revisiting the concept of the primary organo-mineral complexes[J]. European Journal of Soil Science, 2006, 57: 596.
- [8] 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.
- [9] Bergamaschi B A, Tsamakis E, Keil R G, et al. The effect of grain size and surface area on organic matter, lignin and carbohydrate concentration, and molecular compositions in Peru Margin sediments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61: 1247.
- [10] Tanoue E, Handa N. Differential sorption of organic matter by various sized sediment particules in recent sediment from the Bering Sea[J]. Journal of the Oceanographic Society of Japan, 1979, 35: 199.
- [11] Mayer L M, Schick L L. Organic matter in small mesopores in sediments and soils [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, 68: 3863.
- [12] 苗建宇, 祝总祺, 刘文荣, 等. 泥质岩有机质的赋存状态及其对泥岩封盖能力的影响[J]. 沉积学报, 1999, 17(3): 1. MIAO Jianyu, ZHU Zongqi, LIU Wenrong, et al. Occurrence of organic matter and its effect on sealing ability of argillaceous rock[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1999, 17(3): 1.
- [13] 张林晔, 孔祥星, 张春荣, 等. 济阳坳陷下第三系优质烃源岩的发育及其意义[J]. 地球化学, 2003, 32(1): 35. ZHANG Linye, KONG Xiangxing, ZHANG Chunrong, et al. High-quality oil-prone source rocks in Jiyang Depression[J]. Geochimica, 2003, 32(1): 35.
- [14] 郭绍辉, 李术元, 陈志伟, 等. 低熟烃源岩的超强混合溶剂抽提及其地球化学意义[J]. 石油大学学报, 2000, 24(3): 50. GUO Shaohui, LI Shuyuan, CHEN Zhiwei, et al. Development of a new type of metal passivators and correspond mechanisms of passivating nickel[J]. Journal of the University of Petroleum, China, 2000, 24(3): 50.
- [15] 张林晔, 宋一涛, 王广利, 等. 济阳坳陷湖相烃源岩有机质化学组成特征及其石油地质意义 [J]. 科学通报, 2005, 50(21): 2392. ZHANG Linye, SONG Yitao, WANG Guangli, et al. Organic compositions of lacustrine sourcerocks in Jiyang super-depression and its implication to petroleum geology[J]. Science Bulletin, 2005, 50(21): 2392.
- [16] 陆现彩, 胡文宣, 符琦, 等. 烃源岩中可溶有机质与黏土矿物结合关系——以东营凹陷沙四段低熟烃源岩为例[J]. 地质科学, 1999, 34(1): 69. LU Xiancai, HU Wenxuan, FU Qi, et al. Study of combination pattern of soluble organic matters and clay minerals in the immature source rocks in Dongying Depression [J]. China Scientia Geologica Sinica, 1999, 34(1): 69.
- [17] 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]. Science Bulletin, 2005, 50(14): 1531.
- [18] Geoffrey Eglinton, Douglas A G, Maxwell J R, et al. Occurrence of isoprenoid fatty acids in the Green River shale[J]. Science, 1996, 153(3740): 1133.
- [19] Versteegh G J M, Blokker P, Wood G D, et al. An example of oxidative polymerization of unsaturated fatty acids as a

- preservation pathway for dinoflaellate organic matter [J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35: 1129.
- [20] Mao J, Fang X, Schmodt K Rohr, et al. Molecular-scale heterogeneity of humic acid in particle-size fractions of two Iowa soils[J]. *Geoderma*, 2007, 140: 17.
- [21] Niggemann J, Schubert C J. Fatty acid biogeochemistry of sediments from the Chilean coastal upwelling region: source and diagenetic changes [J]. *Organic geochemistry*, 2006, 37 (5): 626.
- [22] 段毅, 崔明中, 罗斌杰, 等. 我国海洋沉降颗粒物质的有机地球化学研究——I. 有机质通量及烃类化合物和脂肪酸分布特征[J]. *中国科学: D*, 1997, 27(5): 442.
DUAN Yi, CUI Mingzhong, LUO Binjie, et al. Organic geochemical studies of sinking particulate material in China sea area I—Organic matter fluxes and distributional features of hydrocarbon compounds and fatty acids[J]. *Science in China Series D*, 1997, 27(5): 442.
- [23] Jeng W, Chen M. Grain size on bound lipids in sediments off Northeastern Taiwan [J]. *Organic Geochemistry*, 1995, 23 (4): 301.
- [24] Freitas A F, Mendes M F, Coelho G L V. Thermodynamic study of fatty acids adsorption on different adsorbents[J]. *J Chem Thermodynamics*, 2007, 39: 1027.
- [25] 史继扬, 向明菊, 屈定创, 等. 氨基酸、脂肪酸对过渡带气, 低熟原油形成的意义[J]. *沉积学报*, 1995, 15(2): 84.
SHI Jiyang, XIANG Mingju, QU Dingchuang, et al. Significance of amino acids and fatty acids for the formation on the biotermocatalytic transition zone gases[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1995, 15(2): 84.
- [26] GUO Shaohui, LI Shuyuan, QIN Kuangzong. CS₂/NMP extraction of immature source rock concentrates [J]. *Org Geochem*, 2001, 31: 1783.
- [27] 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.
GUAN Ping, XU Yongchang, LIU Wenhui. Occurrence of organic matter in source rocks and quantitative estimation[J]. *Science Bulletin*, 1998, 43(14): 1556.
- [28] Mayer L M. Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58: 1271.
- [29] Hedges J I, Keil R G. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis[J]. *Marine Chemistry*, 1995, 49: 81.
- [30] CAI Jingong, BAO Yujin, YANG Shouye, et al. Research on preservation and enrichment mechanisms of organic matter in muddy sediment and mudstone[J]. *Science in China series D: Earth Science*, 2007, 50(5): 765.
- [31] Williams L B, Canfield B, Voglesonger K M, et al. Organic molecules formed in a “primordial womb”[J]. *Geology*, 2005, 33(11): 913.
- [32] Anita Parbhakar, Javier Cuadros, Mark A, et al. Adsorption of L-lysine on montmorillonite [J]. *Colloids and Surfaces*, 2007 (307): 142.
- [33] Yariv S, Cross H. *Organic-clay complexes and interaction*[M]. New York: Marcel Dekker, 2002: 39–174.
- [34] Theng B K. *Formation and properties of clay-polymer complexes*[M]. Amsterdam: Elsevier, 1979: 1–154.
- [35] 蔡进功, 徐金鲤, 杨守业, 等. 泥质沉积物颗粒分级及其有机质富集的差异性[J]. *高校地质学报*, 2006, 12(2): 234.
CAI Jingong, XU Jinli, YANG Shouye, et al. The size fraction of muddy sediments and organic matter enrichment among size classes[J]. *Geological Journal of China University*, 2006, 12 (2): 234.
- [36] Hassink J, Whitmore A P, Kubat J. Size and density fractionation of soil organic matter and the physical capacity of soil to protect organic matter [J]. *European Journal of Agronomy*, 1997, 7: 189.
- [37] Gritta Grunewald, Klaus Kaiser, Reinhold Jahn. Organic matter stabilization in young calcareous soils as revealed by density fraction and analysis of lignin-derived constituents[J]. *Organic Geochemistry*, 2006(37): 1573.
- [38] Kennedy M J, Pevear D R, Hill R H. Mineral surface control of organic carbon in black shale[J]. *Science*, 2002, 295: 657.
- [39] 蔡进功. 泥质沉积物和泥岩中有机黏土复合体[M]. 北京: 中国科学出版社, 2004.
CAI Jingong. *Organo-clay complexes in muddy sediments and rocks*[M]. Beijing: Science Press, 2004.
- [40] Weiss. *Organic derivatives of clay minerals, zeolites, and related minerals*[C] // *Organic Geochemistry, Methods and Results*. New York: [s. n.] 1969: 739–775.
- [41] Ruehrwein R A, Ward D W. Mechanism of clay aggregation by polyelectrolytes[J]. *Soil Science*, 1952, 73: 484.
- [42] Verdugo P, Alldredge A L. The oceanic gel phase: a bridge in the DOM-POM continuum[J]. *Marine Chemistry*, 2004, 92: 67.
- [43] Keil R G, Montlucon D B, Prahl F G, et al. Sorptive preservation of labile organic matter in marine sediments[J]. *Nature*, 1994, 370: 549.
- [44] Seewald J S. Organic-inorganic interactions in petroleum-producing sedimentary basins[J]. *Nature*, 2003, 426(20): 327.
- [45] 徐建民, 侯惠珍, 袁可能. 土壤有机矿质复合体研究Ⅷ: 分离钙键有机矿质复合体的抽提剂——硫酸钠[J]. *土壤学报*, 1998, 25: 468.
XU Jianmin, HOU Huizhen, YUAN Keneng. Study on organo-mineral complexes in soil-sodium sulphate as extractant to separate calcium-bound organo-mineral complexes in soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1998, 25: 468.