

文章编号: 1001-1986(2008)02-0006-04

海相烃源岩有机显微组分的样品前处理方法

刘文斌^{1,2}, 胡 凯¹, 蒋小琼², 李志明², 张 蓓², 秦建中²

(1. 南京大学地球科学系, 内生金属矿床成矿机制国家重点实验室, 江苏 南京 210093;
2. 中石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214151)

摘要: 常规的干酪根处理方法对烃源岩样品中有机质有一定的破坏作用, 特别是对含大量浮游生物和动物碎屑的海相烃源岩更是如此, 从而对烃源岩中显微组分成因的判识造成人为的困扰。通过反复实验, 并对比分析常规干酪根和全岩光薄片处理效果, 发现在海相烃源岩干酪根处理过程中将烃源岩样品手工简单破碎, 采用弱酸处理, 可以较大限度地保持海相烃源岩中有机质的完整性, 对有机岩石学研究较为合适。

关键词: 海相烃源岩; 样品前处理; 干酪根; 全岩光薄片

中图分类号: P618. 1; P585 **文献标识码:** A

The sample preparation way for organic maceral analysis of marine hydrocarbon source rock

LIU Wen-bin^{1,2}, HU Kai¹, JIANG Xiao-qiong², LI Zhi-ming², ZHANG Bei², QIN Jian-zhong²

(1. State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi 214151, China)

Abstract: Traditional preparation way of kerogen samples would damage partly the organic matter of source rock, especially marine hydrocarbon source rock which contain organic matter from plankton and animal clastics. This makes it difficult to distinguish organic maceral of the source rock. Taken many experiments, and compared with normal isolation of kerogen and with polished rock slice, the best way of isolation of kerogen is to crash marine hydrocarbon source rock with hammer and then destroy the minerals with non-oxidant acid. The organic matter has been protected perfectly, and is favorable for organic petrology.

Key words: marine hydrocarbon source rock; sample preparation; kerogen; polished rock slice

烃源岩中有机显微组分是烃源岩有机岩石学的研究对象, 有机显微组分的特征、成因和分类是其重要的研究内容。各种有机显微组分的准确判识对确定有机质类型和评价烃源岩的生烃潜力, 具有重要的意义。通常采用全岩分析和干酪根分析两种方法研究有机显微组分。全岩分析方法保存了有机显微组分的原始形貌和结构特征, 但不能直接研究无定形部分; 干酪根分析方法可将烃源岩中各种有机显微组分富集起来, 是低丰度烃源岩有机岩石学研究的主要手段, 弥补了全岩方法的不足, 但干酪根分离过程往往破坏了烃源岩中原始组分的结构与形貌, 造成对显微组分成因的判识困难^[1-2]。前人通过物理和化学方法, 采用各种分离技术进行干酪根的分离, 极大地促进了源岩有机岩石学的研究^[3-7]。

我国于 2003 年颁布实施了《沉积岩中干酪根分离方法》标准^[8]。该方法对用于干酪根镜下鉴定的岩样, 要求破碎至粒径为 1.0 ~ 0.5 mm, 然后用 HCl-HF 进行处理。这个标准方法自颁布实施以来, 对我国烃源岩有机质类型研究、烃源岩的确定以及石油勘探事业的发展发挥了重要作用。

随着我国南方油气勘探的深入, 高演化海相烃源岩的研究面临越来越多的困难。烃源岩有机显微组分的研究也遇到挑战。在生产实践中, 用于有机显微组分研究的样品的前处理方法, 如用于全岩分析的切片的方向, 用于分离干酪根的岩石样品破碎的粒度等, 对分析测试结果有着重要的影响。针对这一问题, 笔者选择热演化程度低的志留纪烃源岩样品作为研究对象, 探讨前处理方法对有机显微组分研究结果的影响。

收稿日期: 2007-06-27

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(2005CB422102)

作者简介: 刘文斌(1966—), 男, 安徽霍山人, 高级工程师, 博士研究生, 有机岩石学专业。

1 样品特征和实验方法

1.1 样品特征

样品分黑色页岩和黑色笔石页岩。黑色页岩属于沙特志留系热页岩(夹粉砂岩薄层),其沥青反射率为 0.67 % , TOC 为 2.5 % , H/C 原子比为 1.15 , O/C 原子比为 0.26 , 烃源岩中富含几丁虫化石^[9] , 有机质类型属 型^[10] ; 黑色笔石页岩采自城口地区的下志留统龙马溪组 , TOC 为 6.02 % , 沥青反射率为 1.63% ~ 1.72%。

1.2 样品处理与实验

1.2.1 干酪根分离

把样品分成 2 份 , 一份按标准方法破碎成 0.42 ~ 0.84 mm(即 40 ~ 20 目)的粉末 ;另一份用地质锤将其简单破碎成块样 , 以对比样品充分破碎后处理和块样处理两者之间的差异。干酪根分离过程,按标准方法上描述的步骤操作。块样处理过程中,第 1 次加 HCl 浸泡的时间以样品被泡成泥糊状为准。

1.2.2 干酪根薄片与全岩光薄片的制作

干酪根薄片的制法 : 用牙签蘸取适量的丙三醇于载玻片上 , 用牙签取干酪根样品与丙三醇混和、搅匀 , 用尖头镊夹取适量的石蜡颗粒放在样品与丙三醇混和物的周围 , 将载玻片放在电热板上(温度为 80) , 待石蜡熔化 , 用尖头镊子夹盖玻片从一边压在石蜡、丙三醇与样品的混和物上 , 轻压盖玻片至石蜡固化。

全岩光薄片分 2 种 , 一种为垂直层理面的光片或光薄片 , 另一种为平行层理面的光薄片。

1.2.3 有机显微组分分析

干酪根薄片、全岩光薄片的有机显微组分分析是在 MPV 上完成的 ; 干酪根薄片透射光加荧光 , 荧光光源为 100 W 汞灯 , 紫光激发 ; 光薄片采用油浸反光加透射光加荧光进行分析。扫描电镜的条件是飞利浦 XL30 型高真空扫描电镜 , 喷金 , 加速高压为 10 kV。

2 结果与讨论

2.1 干酪根薄片鉴定

2.1.1 标准方法处理的干酪根

显微镜下观察用标准方法处理的黑色页岩的干酪根薄片 , 绝大部分颗粒小于 5 μm , 按《透射光-荧光显微镜下干酪根显微组分鉴定及类型》标准的要求,仅能判断到无定形或碎屑之类 , 无法进一步判断 , 因此 , 定量分析时认为是 100% 的腐泥无定形

(表 1)。

2.1.2 块样处理的干酪根

显微镜下观察用块样处理的黑色页岩的干酪根薄片 , 不仅可见到团块状的无定形、动物或植物碎片 , 还可以见到完整的几丁虫(图版 1a)、笔石胞管(图版 1b)、疑源类(图版 1c)等以及颗粒较大的笔石碎片。疑源类种类较为丰富 , 且具有较强的荧光(图版 1d) , 疑源类的突起为中空型 , 有的呈长的刺状 , 有的具有多级分叉 , 有的不具有突起。笔石的纺锤层以及皮层表面的孔都清晰可见 , 与瑞典哥特兰岛志留纪笔石的扫描电镜下观察到的结构一致^[12]。这些组分的准确识别对干酪根类型的确定、生烃母质的确定、有机质成熟度的初步判别 , 以及对烃源岩生烃潜力的认识都具有重要的意义。定量统计分析结果 : 无定形占 45% , 有机碎屑占 25% , 疑源类占 6% , 几丁虫占 9% , 笔石碎片及胞管占 14%(表 1)。

表 1 样品特征及分析结果对比表							
Table 1 Character of samples and results of analysis							
岩性	层位	处理 方法	有机显微组分 w _B /%				
			无定形	疑源类	几丁虫	笔石	有机碎屑
黑色页岩	志留系	标准方法	100	—	—	—	—
		块样	45	6	9	14	25
黑色笔石页岩	志留系	标准方法	100	—	—	—	—
		块样	40	10	15		35

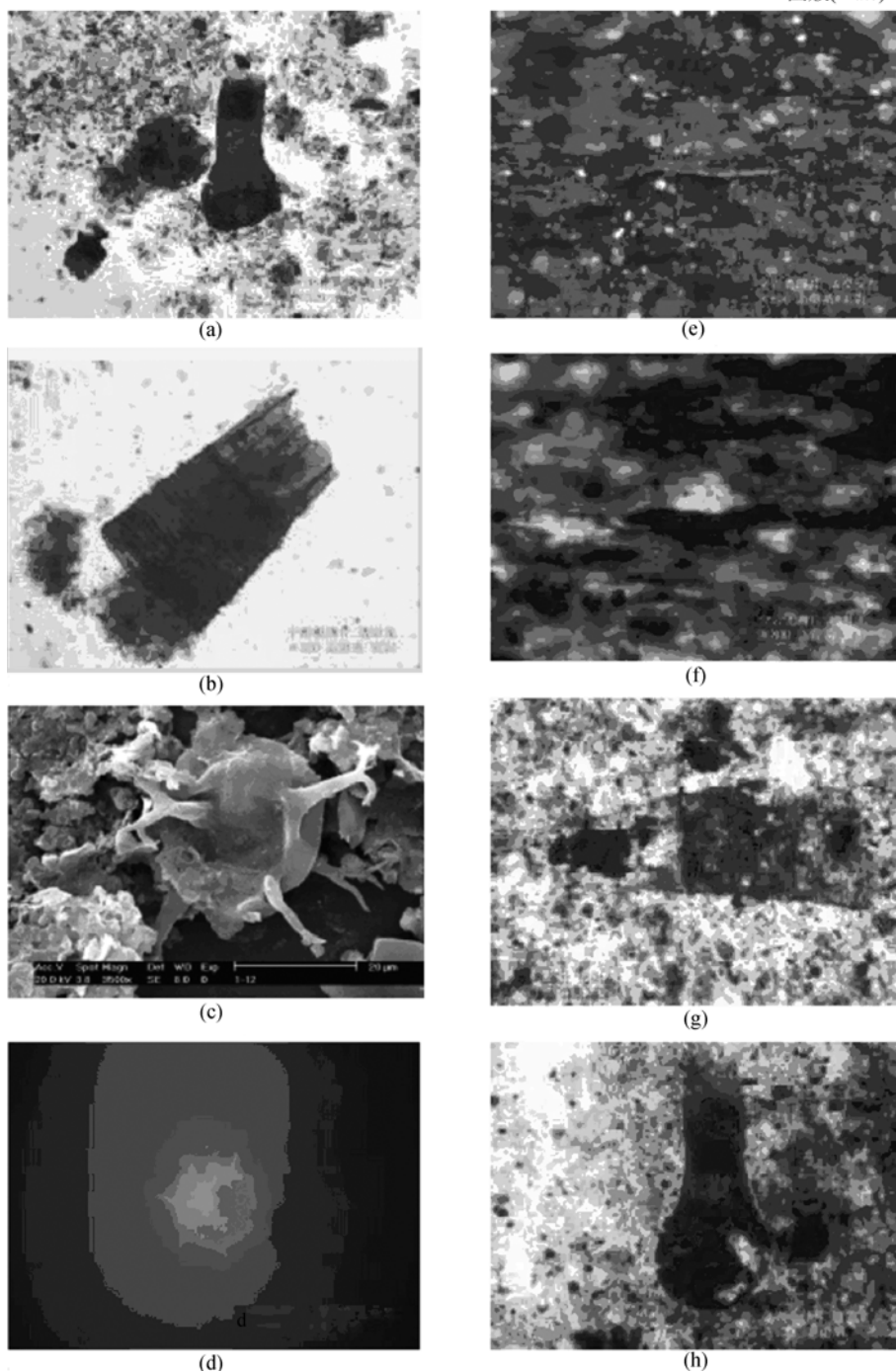
2.2 全岩光薄片分析

垂直层理面切片的镜下观察 : 油浸反光下 , 有机质呈条带状平行层理展布(图版 1e) , 往往把它们定成沥青 , 且估算的有机质含量偏低。图版 1f 是与图版 1e 同一视域的透射光照片 , 定量分析时 , 有机质含量明显偏高。从光学特征和形态上只能将它们定成沥青。

在平行层理面的切片中 , 透射光下能观察到与干酪根薄片观察到的形态完全一致的几丁虫、笔石胞管和笔石碎片(图版 1g 和图版 1h)。然而 , 油浸反光下 , 却看不出有机质的特征 , 有机显微组分定量时往往忽略这一部分。因此 , 在做有机显微组分定量分析时 , 使用垂直和平行层理面切片的光薄片 , 结合透射光和反射光的特征 , 才能更加接近于实际。

全岩光薄片下鉴定的有机显微组分和动物碎屑的结构 , 在块样方法处理出来的干酪根中基本上都有显示 , 而在常规的干酪根处理方法中却无法辨认。

图版(Plate) 1



图版说明: Plate explanation

a—几丁虫, 干酪根薄片, 透射光, $S \times 320$; b—笔石胞管, 干酪根薄片, 透射光, $S \times 320$; c—疑源类, 干酪根, 扫描电镜, $S \times 3500$; d—疑源类, 干酪根薄片, 荧光, $S \times 800$; e—垂直层理面光薄片, 油侵反光, $S \times 800$; f—垂直层理面光薄片, 透射光, $S \times 800$; g—笔石胞管, 平行层理面光薄片, $S \times 320$; h—几丁虫, 平行层理面光薄片, $S \times 512$

2.3 讨论

2.3.1 常用的干酪根分离方法

干酪根分离所采用的方法包括物理方法和化学方法。

物理方法主要有浮选法、电磁法、超声波法和静电法等。这些方法获得的有机质没有发生化学变化, 但灰分含量高, 有机质的回收率低, 且回收部

分的有机组成很难代表整个样品的有机成分; 若连续研磨并多次重复操作, 易造成工作流程时间长、需要样品量大, 这对样品量较少的岩心来说不太现实, 因此, 这些方法效果不好, 缺乏通用性^[3]。

在石油地质领域, 通常采用化学方法, 即用盐酸溶解碳酸盐、硫化物、硫酸盐、氧化物和氢氧化物, 然后用氢氟酸溶解硅酸盐等。从理论上讲, 化

学方法的目的是使矿物相溶解而分离出干酪根,同时又使有机质化学组成的变化尽可能小^[3-5,8]。但化学方法也存在一些缺陷:a.并不是所有的矿物都能溶解,常见的难溶矿物有硫化铁、某些重金属氧化物(如锆石、金红石、锐钛矿、板钛矿等)、电气石和重晶石等;b.氢氟酸处理时,往往形成复杂的氟化物;c.有机质包裹阻止了酸对矿物的化学作用。边立曾等(2005)用硝酸处理干酪根,硝酸属有氧酸,往往对有机质产生氧化或不完全氧化,这种方法只适用于特殊研究对象。

2.3.2 适于有机岩石学研究的方法

有机岩石学家利用干酪根薄片在显微镜下辨认有机碎屑和显微组分并进行定量分析,从而确定有机质的类型。他们希望各显微组分的形态尽可能的被保存、颗粒尽可能大。如果化学处理之前的岩石样品颗粒较大,酸溶解的速度就相对较慢。为了兼顾这两个方面,2003年颁布的沉积岩中干酪根分离的标准方法中作了明确规定:粗粒级样品的粒径为1.0~0.5 mm;细粒级样品的粒径<0.18 mm。按标准方法,粗粒级样品分离出的干酪根将用于干酪根镜鉴、干酪根光片制作及相关分析。粗粒级样品的岩样被破碎到0.5~1.0 mm(即筛网目为35~18目),而通常为0.42~0.84 mm(即40~20目),这样既可以缩短样品处理的时间,又可以满足有机岩石学家研究的需要。

然而,近年来,生产中遇到大量的海相烃源岩,用标准方法获取的干酪根,镜下鉴定结果往往与其他地化指标之间存在差异。如沙特志留系样品,用标准方法获取的干酪根显微组分颗粒小于5 μm,鉴定为Ⅱ型有机质,而其他指标均显示Ⅲ型有机质特征^[10]。试着用块样处理所得干酪根镜下鉴定为Ⅲ型有机质,其中的疑源类直径为31.25 μm,突起长为12.5 μm(图版1c)、几丁虫高为172.8 μm(图版1a)、笔石长达340 μm(图版1b)。按标准方法把岩样破碎成0.5~1.0 mm的颗粒,再进行化学处理,理论上这些微体化石都应该得到完好的保存,至少在显微镜下能找到这样的组分,但显微镜下看到的是小于5 μm的细小有机颗粒。这可能是由于在岩石中,有机质与无机矿物的结合本身就弱,在破碎过程中首先分离,在随后的破碎过程中较大的有机质颗粒遭到撞击,成为细小的颗粒。

2.3.3 实例

分别采用标准方法和块样处理方法对四川城口地区志留纪黑色笔石页岩样品进行对比研究。该样品的有机碳为6.02%,沥青反射率为1.63%~1.72%,干酪根碳同位素¹³C_{PDB}为28.94%。标准

方法分离出的干酪根显微镜下看到的是小于5 μm的细小颗粒,定量分析结果为100%的无定形。而用块样分离出的干酪根,大部分颗粒大于5 μm,结构清晰,均质,半透明,褐红色或具褐红色边缘(成熟度较高的原因),干酪根光片也可清楚辨认其网状结构。定量分析结果表明,无定形占40%,藻类体占10%,有机碎屑占35%,动物碎片15%,其有机类型为Ⅱ型,这与同位素分析结果一致。

3 结论

a. 用于干酪根镜鉴分析的海相烃源岩样品,在进行干酪根分离时,应根据样品的实际情况确定其破碎的颗粒大小。一般进行简单破碎,采用弱酸处理,可最大限度地保持海相烃源岩中有机显微组分的完整性。

b. 干酪根镜鉴时,应将干酪根薄片和全岩光片结合使用,最好采用光薄片形式,这样可以互相对照和验证,以确保鉴定的正确性。

致谢

在研究过程中,南京大学地球科学系的陆现彩教授和边立曾教授曾给予指导,中科院南京古生物研究所的王兰高工、无锡石油地质研究所的胡明霞高工和熊玉文高工均给予帮助,在此一并表示衷心感谢!

参考文献

- [1] 金奎励. 有机岩石学研究——以塔里木为例[M]. 北京: 地震出版社, 1997.
- [2] 李贤庆, 钟宁宁, 熊波, 等. 全岩分析在烃源岩研究中的应用及与干酪根分析的比较[J]. 石油勘探与开发, 1995, 22(3): 30-33, 40.
- [3] DURAND B, NICAISE G. Procedures for kerogen isolation [M]// DURAND B. Kerogen. Paris: Graham & Trotman Ltd, 1980: 35-53.
- [4] THOMAS L R, BURTRON H D. Comparison of the HF-HCl and HF-BF₃ maceration techniques and the chemistry of resultant organic concentrates[J]. Org. Geochem, 1993, 20(2): 249-255.
- [5] VANDENBROUCKE M, LARGEAU C. Kerogen origin, evolution and structure[J]. Org. Geochem, 2007, 38: 719-833.
- [6] GÉLINAS Y, BALDOCK J A, HEDGES J I. Demineralization of marine and freshwater sediments for CP/MAS ¹³C NMR analysis[J]. Organic Geochem, 2001, 32: 677-693.
- [7] ACHOLLA F V, ORR W L. Pyrite removal from kerogen without altering organic matter: the chromous chloride method[J]. Energy and Fuels, 1993, 7: 406-410.
- [8] 王汇彤, 林鹏, 王兰生, 等. GB/T 19144-2003 沉积岩中干酪根分离方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.

文章编号: 1001-1986(2008)02-0010-05

陈家山矿煤中微量元素和稀土元素地球化学特征

杨磊¹, 刘池洋¹, 李洪英²

(1. 西北大学大陆动力学国家重点实验室, 地质学系, 陕西 西安 710069;
2. 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037)

摘要:通过对陈家山煤矿中下侏罗统延安组 4[#]主采煤层中微量元素和稀土元素的测试分析, 发现煤中富集亲花岗岩的钨钼族元素 W、Mo、Bi、Sn、Ba、Sr 和 Li, 说明该区煤系形成期间的陆源碎屑主要来自花岗岩和花岗片麻岩等中、酸性岩石。4[#]煤中 Σ REE 平均值为 98.2×10^{-6} , 稀土元素分布模式十分相似, 呈左高右低的宽缓“V”型曲线, Eu 负异常明显, 反映出稀土元素与陆源碎屑岩关系密切, 成煤期间稀土元素来源一致, 陆源物质的供应相对稳定。

关键词: 煤; 微量元素; 稀土元素; 陈家山煤矿

中图分类号: P618.11; P595 **文献标识码:** A

Geochemistry of trace elements and rare earth elements of coal in Chenjiashan coal mine

YANG Lei¹, LIU Chi-yang¹, LI Hong-ying²

(1. State Key Laboratory of Continental Dynamics, Department of Geology, Northwest University, Xi'an 710069, China; 2. Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: The trace elements and rare earth elements of No. 4[#] coal seam of mid-lower Jurassic Yanan Formation in Chenjiashan coal mine are analyzed in this paper. It is found out that the concentrations of W, Mo, Bi, Sn, Ba, Sr and Li are higher. It is indicated that the source rocks of Jurassic coal measures in Chenjiashan coalfield are acid rocks such as granite and gneissic granite. The mean value of rare earth element (REE) in No. 4[#] coal seam is as much as 98.2×10^{-6} . The chondrite-normalized distribution patterns of REE in No. 4[#] coal are very similar and they are smooth curves like “V”, and the negative abnormal of Eu is apparent which indicates that the REE is closely related to terrigenous clastic rocks and during the deposition of No. 4[#] coal seam the terrigenous material derived from relatively acid rocks deposited in a stable condition.

Key words: coal; trace element; rare earth element; Chenjiashan coal mine

研究煤中微量元素和稀土元素的富集和成因, 不仅可以为煤层的形成提供地球化学依据, 而且对合理利用煤炭资源、实现可持续发展具有重要的理论和现实意义。煤中微量元素的富集是多种地质因素、多期次综合作用的结果, 但在不同的含煤区或成煤时代, 总有一种或几种因素对元素的富集起主导作用。研究表明, 成煤环境、成煤植物、沼泽水

介质、古土壤、岩浆热液、地下水、煤层围岩等均可造成煤中微量元素的富集^[1-3]。陕西铜川地区煤炭资源丰富, 开采时间较长, 而煤中微量元素含量及分布规律的研究, 迄今尚无全面、详细的报道。笔者拟通过研究铜川陈家山煤矿4[#]主采煤层中36种微量元素和14种稀土元素含量的分布规律, 全面探讨该区煤中微量元素和稀土元素的成因、来源、富

收稿日期: 2007-05-18

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973计划)项目(2003CB214607); 教育部长江学者和创新团队发展计划项目(IRT0559)

作者简介: 杨磊(1979—), 男, 新疆克拉玛依人, 博士研究生, 从事油气田地质与开发研究。

- [9] PARIS F, VERNIERS J, AL-HAJRI S, et al. Biostratigraphy and palaeogeographic affinities of Early Silurian chitinozoans from central Saudi Arabia[J]. Review of Palaeobotany and Palynology, 1995, 89: 75-90.
- [10] LÜNING S, CRAIG J, LOYDELL D K, et al. Lower Silurian 'hot shales' in North Africa and Arabia: regional distribution and depositional model[J]. Earth-Science Reviews, 2000, 49: 121-200.
- [11] 曹庆英, 涂建琪, 刘庆, 等. SY/T 5125-1996 透射光—荧光干酪

- 根显微组分鉴定及类型划分方法[S]. 北京: 石油工业出版社, 1997.
- [12] BATES D E B. The ultrastructure of a Silurian dendroid from Gotland (Sweden)[J]. Geobios, 1997, 20: 27-37.
- [13] 张毅. 岩石矿物分析[M]. 北京: 地质出版社, 1986.
- [14] 边立曾, 张水昌, 张宝民, 等. 河北张家口下花园地区新元古代下马岭组油页岩中的红藻化石[J]. 微体古生物学报, 2005, 22(3): 209-216.