

泥页岩中有机质-黏土复合体微结构研究进展

李晓霞¹, 谷渊涛^{1*}, 万泉², 杨曙光²

1. 河南工程学院 资源与环境学院, 郑州 451191;
2. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081

摘要: 黏土矿物和有机质是泥页岩的两大重要组成部分, 二者在沉积演化过程中形成的有机质-黏土复合体是油气生成的天然母质, 对泥页岩中有机质的富集和保存有重要作用。目前关于泥页岩中有机质-黏土复合体的研究主要集中于有机质与黏土矿物的结合关系及黏土矿物对有机质生烃的催化作用。本文综述了有关泥页岩中有机质和黏土矿物的相互关系及黏土矿物对有机质生烃的催化作用和原理的研究成果, 剖析了有机质-黏土复合体在热演化过程中的组成和结构特征。在此基础上, 本文提出了目前尚待解决的科学问题, 并就该研究未来的发展方向进行了展望。

关键词: 泥页岩; 有机质-黏土复合体; 相互关系; 催化作用; 热演化

中图分类号: P59 文章编号: 1007-2802(2020)03-0663-08 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2020.39.029

Research Advance on Microstructures of the Organic-Clay Composite in Mud Shale

LI Xiao-xia¹, GU Yuan-tao^{1*}, WAN Quan², YANG Shu-guang²

1. School of Resource and Environment, Henan University of Engineering, Zhengzhou 451191, Henan, China; 2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China

Abstract: Clay minerals and organic matters, two important components of mud shale, could form the organic-clay composite in mud shale during the sedimentary evolution. The organic-clay composite plays an important role in the hydrocarbon generation and the enrichment and preservation of organic matters in mud shale. Presently, studies about the organic-clay composite in mud shale focused mainly on the relationship between organic matters and clay minerals, as well as the catalysis effect of clay minerals on the hydrocarbon generation from organic matters. By summarized previous studies, this paper briefly reviewed the relationship between organic matters and clay minerals in mud shale, discussed the catalysis effect of clay minerals on hydrocarbon generation from organic matters, and analyzed compositional and structural characteristics of the organic-clay composite during the thermal evolution. On this basis, several scientific problems, which are still to be solved, are put forward. In addition, we provide some suggestions for future researches in this research field.

Key words: mud shale; organic-clay composite; interrelationship; catalysis; thermal evolution

0 引言

泥页岩作为页岩油气的储集层, 是最常见的烃源岩。泥页岩往往含有较多的有机质, 调查显示地壳中约95%的有机质赋存于泥质岩中(Weaver, 1960)。泥页岩中的有机质主要由生物有机质如蛋白质、碳水化合物、类脂化合物及木质素等转化形成, 通常具有溶解性、电离性及胶体性等特点, 易与黏土矿物等无

机质结合, 并能影响黏土矿物的转化及表面、层间性质(Mortland, 1970; Huang, 1986)。除有机质外, 泥页岩主要由黏土矿物(如蒙脱石、伊利石、高岭石等)、碎屑矿物(如石英、长石、方解石等)及自生矿物(如铁、铝、锰的氧化物与氢氧化物等)组成(Aplin and Macquaker, 2011; 姜在兴等, 2013)。其中, 黏土矿物颗粒细小并具有荷电性、吸附性、层间可收缩性及较大的比表面积, 这些特性使其能够与多种物质结合或

收稿编号: 2019-192 2019-11-08 收到 2019-12-10 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41802143)

第一作者简介: 李晓霞(1988-)女, 讲师, 博士, 研究方向: 细粒沉积学. E-mail: lixiaox88@163.com.

* 通信作者简介: 谷渊涛(1990-)男, 讲师, 博士, 研究方向: 非常规油气储集层. E-mail: guyuantao@haue.edu.cn.

相互作用,如对有机的吸附、催化、容纳等作用(蔡进功,2003;徐敏,2013;袁鹏,2018)。有机质和黏土矿物作为泥页岩的两大重要组成部分,在沉积演化过程中能够结合(Theng,1974;熊毅,1983;Theng et al.,1986;王行信和周书欣,1991;王行信和万玉兰,1993;蔡进功,2003)。

泥页岩中的有机质一般分为不可溶有机质(如腐殖体、镜质体、壳质体及惰质体等)和可溶有机质(如饱和烃、芳烃、非烃及沥青质等)两类(Durand,1980;Tissot and Welte,1984)。这两类有机质在泥页岩中的赋存形式有较大差异:前者多以颗粒有机质形式存在(即干酪根),后者则多与黏土矿物相互作用形成结合体(关平等,1998;陆现彩等,1999)。近年来,国内外相关研究将泥页岩中有机质与黏土矿物的结合体称之为有机质-黏土复合体(Kennedy et al.,2002,2014;蔡进功等,2007;Kennedy and Wagner,2011;卢龙飞等,2013;Löhr and Kennedy,2014),其形成贯穿于有机质的聚集、沉积、保存及成岩的全过程,是烃源岩中油气生成的一种天然母质(蔡进功等,2013;卢龙飞等,2013;Kennedy et al.,2014)。

目前关于泥页岩中有机质-黏土复合体的研究主要聚焦于有机质和黏土矿物的关系及黏土矿物的催化生烃两个方面。本文在综述这两方面研究进展的基础上,对有机质-黏土复合体在热演化过程中的组成和结构特征变化进行了分析,以期深刻理解泥页岩的成岩演化过程,并为页岩油气的生成、储集、运移、赋存形式及碳的地球化学循环过程研究提供新的思路和方向。

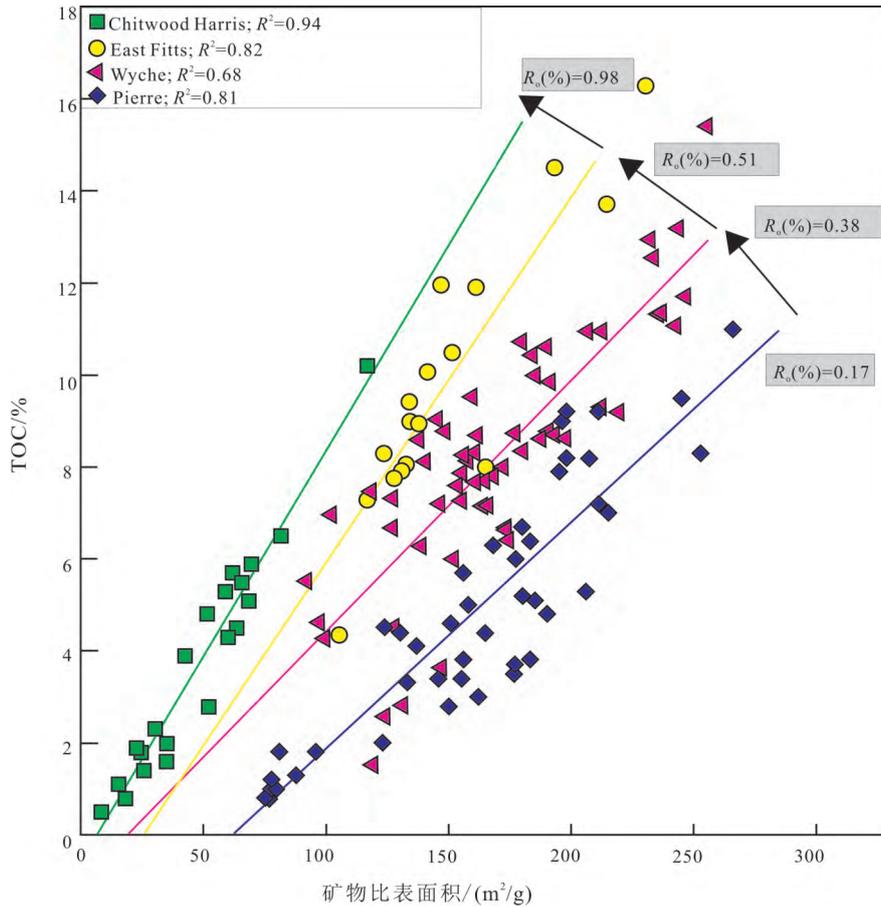
1 泥页岩中有机质和黏土矿物的结合关系

国内外学者对泥页岩中有机质与黏土矿物的结合关系开展了大量研究(Theng,1979;关平等,1998;陆现彩等,1999;Yariv and Cross,2002;Kennedy et al.,2002,2014;蔡进功等,2007;Kennedy and Wagner,2011;徐敏,2013;杨燕等,2015;Bu et al.,2017)。黏土矿物和有机质均具有较强的物理化学活性,二者能够以氢键、离子偶极力、静电作用和范德华力等方式结合(Theng,1979;Yariv and Cross,2002)。Kennedy等(2014)对泥页岩的高分辨率透射电镜观察及能谱分析结果显示,大量有机质被黏土矿物表面吸附或进入黏土矿物层间而形成稳定的有机质-黏土复合体;通过乙二醇-乙醚(EGME)化学吸附法对低成熟泥页岩的矿物比表面积测定,发现有机碳含量与黏粒级矿物比表

面积之间具有强的正相关性;并且随热成熟度的增加,二者的拟合直线斜率有明显增加趋势(图1)。斜率的增加表明矿物比表面积随热成熟度增加有减小的趋势,这与泥页岩中蒙脱石的伊利石化过程十分一致。也就是说,比表面积的减小很可能是由于热演化过程中蒙脱石发生了伊利石化,从而导致层间空间的坍塌(Meunier and Velde,1989;Lanson et al.,2009)。蒙脱石的这一转化过程往往伴随着有机质和黏土矿物的重组,进而改变有机质-黏土复合体的结构特征(Kennedy et al.,2014;Berthonneau et al.,2016)。

根据有机质在泥页岩中赋存形式的稳定性,可将泥页岩中的有机碳分为活性有机碳(mobile-OC, MOC)和稳定有机碳(stable-OC, SOC),活性有机碳进一步分为物理活性有机碳(Physical mobile-OC, PmOC)和化学活性有机碳(Chemical mobile-OC, CmOC)(Zhu et al.,2016)。其中,PmOC主要聚集在孔隙或黏土矿物层间的边缘部位,CmOC主要吸附在黏土矿物的外表面,SOC主要吸附在黏土矿物的内表面。有机质与黏土矿物的结合关系在一定程度上决定了有机质-黏土复合体的稳定性。例如,以物理作用吸附于黏土矿物表面的有机质易于被有机溶剂抽提,以化学作用吸附于黏土矿物表面的有机质由于较强的键合作用相对难以被抽提,而黏土矿物层间有机质由于晶体结构的保护及更强的键合作用具有更好的稳定性(图2)(于炳松等,2012;卢龙飞等,2013;Zhu et al.,2016)。有机质-黏土复合体的这种稳定性体现了黏土矿物对有机质的保护作用(Kennedy et al.,2002,2014;蔡进功等,2007;卢龙飞等,2013)。有机质在水体中的沉积是十分缓慢的,这个过程往往有大量黏土矿物的加入,这些黏土矿物能够减缓沉积物中的氧化和水解作用(Berthonneau et al.,2016),使有机质得以大量保存。由于微生物对矿物晶体结构的破坏能力有限,有机质-黏土复合体的存在使得细菌等微生物对有机质的降解十分有限(于炳松等,2012),有机质一旦脱离黏土矿物很快就会被喜氧细菌所降解(Keil and Hedges,1993;Bergamaschi et al.,1997)。此外,有机分子在黏土矿物层间和表面的定向排列具有结晶学的对称意义,稳定性较强,这也使得其中的有机质能够抵抗生物降解(蔡进功,2003)。

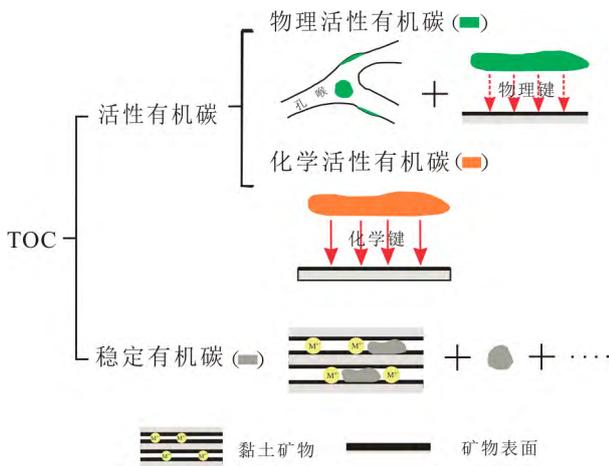
综上所述,泥页岩中有机质和黏土矿物的结合是有机质重要的富集和保存机制。在泥页岩后期演化过程中,有机质和黏土矿物的结合关系会随演化程度的增加而改变。有机质在黏土矿物中分布



据 Kennedy 等(2014)

图1 不同热成熟度条件下矿物比表面积与总有机碳的关系

Fig.1 The relationship between specific surface area of minerals and TOC under increasing thermal maturity



据 Zhu 等(2016)

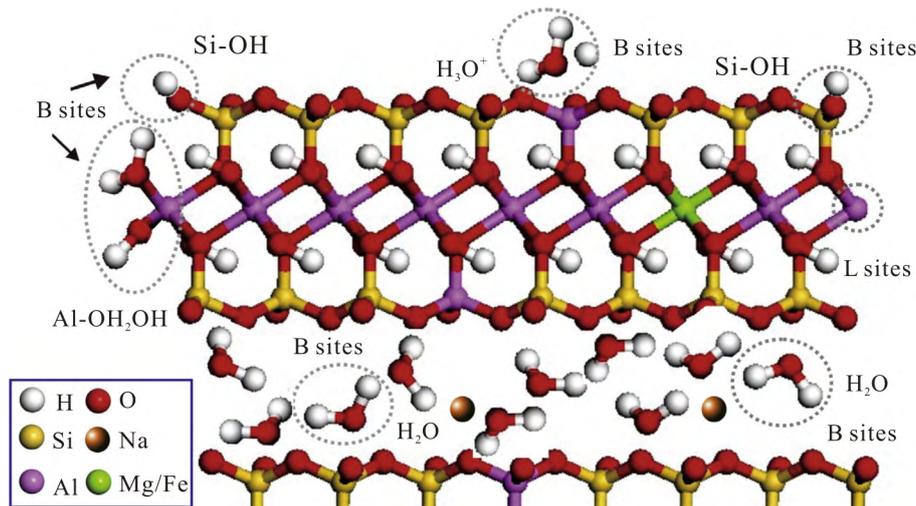
图2 有机碳分类及可能的存在形式

Fig.2 Schematic of OC classification and possible occurrence forms of different OCs

位置的差异对其稳定性有重要影响,二者形成的有机质-黏土复合体使得有机质能够较好地保存下来,从而为后期生烃奠定物质基础。

2 泥页岩中黏土矿物对有机质的催化生烃作用

天然黏土的催化活性一般较小,前人研究表明,经过弱有机酸或无机酸处理后多数没有活性的黏土能够获取催化活性(王行信等,2006)。而泥页岩中的有机质在热演化过程中能够生产大量的有机酸,有机质与黏土之间存在质子和电子迁移,黏土通过对水分子的吸附和解离为有机质加氢裂解提供 H⁺,而有机质在热演化过程中生成的有机酸激活了黏土的催化活性(王行信等,2006)。作为低成熟度烃源岩的重要无机组分,蒙脱石的催化活性主要来源于其结构中的固体酸活性位(袁鹏,2018)。其中 B 酸位源于层间阳离子对层间水的极化,硅氧四面体上负电荷吸附的 H³O⁺以及晶层边缘的羟基(Rupert et al.,1987; Liu et al.,2013,2015)。L 酸位则主要源自于晶层边缘的 Al³⁺/Fe³⁺ 断键(Newman,1987)。当黏土矿物表面吸附水脱失时,B 酸位向 L 酸位转化,这两种酸位均对有机质的热



B sites 指 B 酸位; L sites 指 L 酸位。据 Bu 等(2017)

图3 蒙脱石表面可能的固体酸性来源示意图

Fig.3 Schematic representation of the possible sources of solid acid sites of Mt

解生烃具有催化作用(袁鹏, 2018)(图3)。

黏土矿物对有机质生烃具有催化作用,这主要体现在有机质-黏土复合体在热演化过程中的蒙脱石的伊利石化过程(王行信等, 2006; 李颖莉和蔡进功, 2014; 蔡进功等, 2017)。这个矿物转化过程可导致黏土矿物层电荷的升高和结构的变化,从而使黏土的催化活性增强(王行信等, 2006; 袁鹏, 2018)。泥页岩中蒙脱石的伊利石化是在深埋藏条件下进行的(Hower et al., 1976),与干酪根生油的埋深和温度范围一致(Abid and Hesse, 2007),且随着热演化程度的增加,混层矿物(伊蒙混层)中伊利石的含量逐渐增加(王行信等, 2006; 李颖莉和蔡进功, 2014; Berthonneau et al., 2016)。这表明泥页岩中有机质-黏土复合体在演化过程中,不仅发生了有机质生烃,同时也发生了蒙脱石的伊利石化。相比于颗粒有机质,有机质-黏土复合体的存在使得有机化合物和带有表面电荷的黏土矿物之间有了更大的接触面积,这种紧密接触有利于促进烃类的生成(Rahman et al., 2018)。

3 泥页岩中有机质-黏土复合体的热演化

泥页岩中有机质-黏土复合体结构上的特殊性和复杂性为其演化过程研究造成了一定的困难。首先,由于黏土矿物层间距在几个埃到几个纳米之间(Bergaya et al., 2006),而有机质分布于黏土矿物层间,对有机质-黏土复合体的微观特征分析需在纳米级甚至是分子层面进行。在此尺度下的显微观察分析对样品的制备及成像技术要求较高,对有机

质-黏土复合体微观特征进行系统的观察分析困难较大。因此尽管成像分析是微观特征最直接的表征手段,但仍有很多研究采用间接方法来表征有机质-黏土复合体,如矿物表面积与有机碳含量的关系(Mayer, 1999; Bock and Mayer, 2000; Kennedy et al., 2002; Kennedy and Wagner, 2011)。其次,有机质-黏土复合体的稳定性使有机质和黏土矿物难以被分离,即使利用有机溶剂也不能完全萃取其中的有机质(蔡进功, 2003; 蔡进功等, 2007),因此有机质-黏土复合体必须作为一个整体来表征,这也为有机质-黏土复合体的结构与性质研究造成了一定的困难。第三,有机质-黏土复合体是有机质与黏土矿物通过多种方式结合形成的,其结合演化过程对其结构、组成及性质等的影响较为复杂。

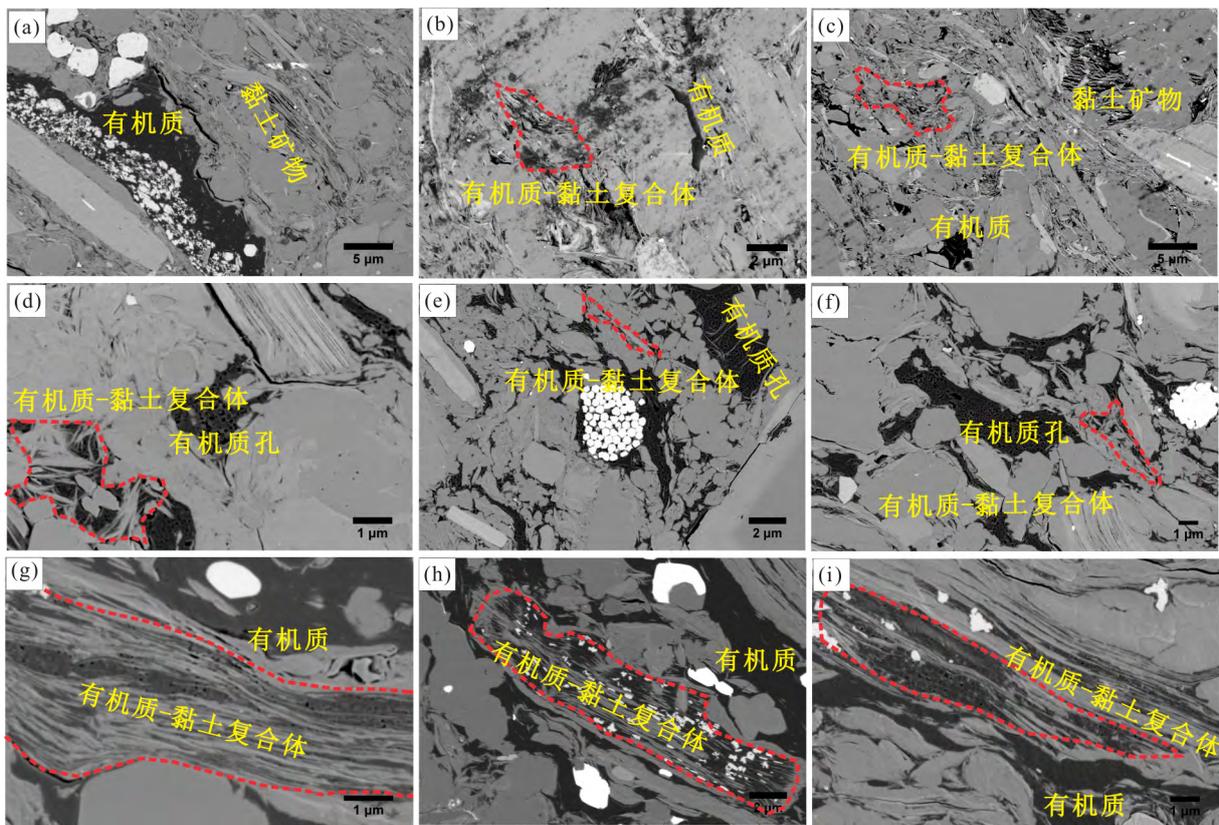
部分学者通过人工合成与模拟的方式探索了有机质与黏土矿物的结合演化过程(徐敏, 2013; 杨燕等, 2015; Bu et al., 2017)。例如, Bu 等(2017)通过将蒙脱石和不同类型有机质进行人工复合研究,发现有机质和黏土矿物间的复合严重影响了有机质的热解反应,黏土矿物的固体酸位和有机质的结构对烃类的产率和组成有重要影响。也有少数学者对一定热成熟度泥页岩中的有机质-黏土复合体进行了微观结构分析(Berthonneau et al., 2016),发现在低熟泥页岩中有机质和蒙脱石片层可以形成表面复合体,也可以形成一些层间复合体;而随着热成熟度的增加,层间复合体中的有机质和黏土片层趋向于分离,这一变化是由蒙脱石的伊利石化造成的,导致了有机质和黏土片层间的键合关系发生改变。另外,蒙脱石的伊利石化也产生了一些自

由硅,因此在一定位置可形成微粒石英,从而增强了岩石的脆性,有利于提高地层压裂效率(Berthonneau et al., 2016)。这些研究均证实有机质-黏土复合体的组成及结构特征在较大程度上受限于热演化。

需要指出的是,泥页岩中发育有大量的纳米级孔隙,这些孔隙作为页岩油气的主要赋存空间,对油气的储集、运移、赋存及勘探开发有重要影响(Loucks et al., 2009; 张雪芬等, 2010; 邹才能等, 2011; Chalmers et al., 2012; Curtis et al., 2012; 焦堃, 2015; 曹清古等, 2016; 姜振学等, 2016; 琚宜文等, 2016; Gu et al., 2017, 2018)。有机质和黏土矿物作为泥页岩中的重要组成部分,是孔隙的重要载体(Slatt and O'Brien, 2011; Loucks et al., 2012; Yang et al., 2016)。前人通过对泥页岩中有机质孔隙的大量研究认为有机质孔隙是在热演化过程中形成的,并伴随着烃类的产生,是游离气和吸附气的主要储集空间和运移通道(韩双彪等, 2013; Chen and Xiao, 2014; Kuila et al., 2014; Li et al., 2015; Yang et al., 2016)。由于黏土片层结构具有较大的比表面积,黏土矿物中的孔隙对烃类有

较强的吸附作用,在有机质含量较低的泥页岩中对吸附气有一定的储集作用,但黏土矿物的水敏性和易膨胀性会引起孔隙的堵塞,从而降低储层的渗透性和孔隙连通性(陈尚斌等, 2011; 吉利明等, 2012; 杨峰等, 2013; 琚宜文等, 2014)。上述研究表明,有机质孔隙和黏土矿物孔隙因各自赋存介质特性的不同对油气的储集、运移及赋存形式等的影响有较大差异,而发育在有机质-黏土复合体中的孔隙由于存在位置特殊,其形成演化更为复杂。

我们前期关于泥页岩中有机质和黏土矿物的微结构演化研究发现,低演化程度的泥页岩(延长组)中有机质-黏土复合体发育相对较少,有机质多以颗粒形态存在(图4a~4c),黏土矿物粒间孔隙发育。高演化程度泥页岩(龙马溪组)中的有机质-黏土复合体形态多样,没有方向性,其中的黏土矿物为伊蒙混层,孔隙较为发育,且多为介孔和大孔(图4d~4f)。高-过演化程度泥页岩(牛蹄塘组)中的有机质-黏土复合体往往具有方向性,并且多为透镜体状,其黏土矿物主要由伊利石组成,其中的孔隙多为较小的介孔和微孔(图4g~4i)(Gu et al., 2020)。此外,龙马溪组泥页岩的有机质-黏土复合体中的孔



(a) (b) (c) 低熟页岩(延长组); (d) (e) (f) 高熟页岩(龙马溪组); (g) (h) (i) 高-过熟页岩(牛蹄塘组)。修改自 Gu 等(2019)

图4 不同热成熟度泥页岩中有机质和黏土矿物的微结构特征

Fig.4 Microstructure characteristics of organic matters and clay minerals in mud shale with different thermal maturities

隙比牛蹄塘组泥页岩具有更好的连通性,这可能是由于牛蹄塘组泥页岩中的有机质-黏土复合体在储层的演化过程中,受地层压力作用逐渐形成了透镜体形状,这种两端尖灭的透镜体形状及黏土片层的保护作用会导致有机质-黏土复合体中的孔隙不易与外界连通,从而抑制孔隙中的烃类排出。我们推测这种形态结构特征上的差异很大程度上是由储集层的热演化造成的(Gu et al., 2020)。由此可见,有机质-黏土复合体中的孔隙特征研究也是探索有机质和黏土矿物演化机制的重要途径之一。

4 结语

黏土矿物和有机质作为泥页岩的两大重要组成部分,在沉积演化过程中形成的有机质-黏土复合体是油气生成的天然母质。一方面黏土矿物能够对有机质形成较好的保护机制,并且促进有机质的生烃过程,另一方面有机质生烃对黏土矿物的转化也有一定影响。二者之间的这种关系随着热成熟度的增加也会发生变化,并且影响储集层性质(如可压裂性)。因此,在进行泥页岩生烃和储集层评价研究中,应考虑有机质-黏土复合体在热演化过程中对储集层产生的影响。

尽管关于泥页岩中有机质-黏土复合体的结构研究已有上述重要发现,然而部分问题仍亟待解决:(1)有机质-黏土复合体对烃类的赋存状态有何影响;(2)考虑到黏土矿物的水敏性和易膨胀性,有机质-黏土复合体对页岩气的勘探开发是否有不利影响;(3)随着热演化的进行,有机质-黏土复合体的最终归趋如何,即有机质-黏土复合体的演化机制和演化模式。对这些问题的研究必将为油气的勘探开发提供支撑,并为泥页岩的成岩演化及碳循环研究奠定基础。

参考文献(References):

Abid I, Hesse R. 2007. Illitizing fluids as precursors of hydrocarbon migration along transfer and boundary faults of the Jeanne d'Arc Basin offshore Newfoundland, Canada. *Marine and Petroleum Geology*, 24(4): 237-245

Aplin A C, Macquaker J H S. 2011. Mudstone diversity: Origin and implications for source, seal, and reservoir properties in petroleum systems. *AAPG Bulletin*, 95(12): 2031-2059

Bergamaschi B A, Tsamakidis E, Keil R G, Eglinton T I, Montluçon D B, Hedges J I. 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(6): 1247-1260

Bergaya F, Theng B K G, Lagaly G. 2006. *Handbook of clay science*.

Amsterdam Boston: Elsevier, 765-787

Berthonneau J, Grauby O, Abuhaikal M, Pellenq, R J M, Ulm F J, Van Damme H. 2016. Evolution of organo-clay composites with respect to thermal maturity in type II organic-rich source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 195: 68-83

Bock M J, Mayer L M. 2000. Mesodensity organo-clay associations in a near-shore sediment. *Marine Geology*, 163(1-4): 65-75

Bu H L, Yuan P, Liu H M, Liu D, Liu J Z, He H P, Zhou J M, Song H Z, Li Z H. 2017. Effects of complexation between Organic Matter (OM) and clay mineral on OM pyrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 212: 1-15

Chalmers G R, Bustin R M, Power I M. 2012. Characterization of gas shale pore systems by porosimetry, pycnometry, surface area, and field emission scanning electron microscopy/transmission electron microscopy image analyses: Examples from the Barnett, Woodford, Haynesville, Marcellus, and Doig Units. *AAPG Bulletin*, 96(6): 1099-1119

Chen J, Xiao X M. 2014. Evolution of nanoporosity in organic-rich shales during thermal maturation. *Fuel*, 129: 173-181

Curtis M E, Sondergeld C H, Ambrose R J, Rai C S. 2012. Microstructural investigation of gas shales in two and three dimensions using nanometer-scale resolution imaging. *AAPG Bulletin*, 96(4): 665-677

Durand B. 1980. *Kerogen-insoluble organic matter from sedimentary rocks*. Paris: Technip

Gu Y T, Li X X, Yang S G, Wan Q. 2019. Microstructure evolution of organic matter and clay minerals in shales with increasing thermal maturity. *Acta Geologica Sinica-English Edition*, 94(02): 280-289

Gu Y T, Wan Q, Qin Z H, Luo T Y, Li S S, Fu Y H, Yu Z B. 2017. Nanoscale pore characteristics and influential factors of Niutitang formation shale reservoir in Guizhou province. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 17(9): 6178-6189

Gu Y T, Wan Q, Yu W B, Li X X, Yu Z B. 2018. The effects of clay minerals and organic matter on nanoscale pores in Lower Paleozoic shale gas reservoirs, Guizhou, China. *Acta Geochimica*, 37(6): 791-804

Hower J, Eslinger E V, Hower M E, Perry E A. 1976. Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment: 1. Mineralogical and chemical evidence. *GSA Bulletin*, 87(5): 725-737

Huang P M. 1986. *Interactions of soil minerals with natural organics and microbes*. Madison: The Soil Science Society of America, 1-28

Keil R G, Hedges J I. 1993. Sorption of organic matter to mineral surfaces and the preservation of organic matter in coastal marine sediments. *Chemical Geology*, 107(3-4): 385-388

Kennedy M J, Löhr S C, Fraser S A, Baruch E T. 2014. Direct evidence for organic carbon preservation as clay-organic nanocomposites in a Devonian black shale; from deposition to diagenesis. *Earth and Planetary Science Letters*, 388: 59-70

Kennedy M J, Pevear D R, Hill R J. 2002. Mineral surface control of organic carbon in black shale. *Science*, 295(5555): 657-660

Kennedy M J, Wagner T. 2011. Clay mineral continental amplifier for marine carbon sequestration in a greenhouse ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*,

- 108(24): 9776-9781
- Kuila U, McCarty D K, Derkowski A, Fischer T B, Topór T, Prasad M. 2014. Nano-scale texture and porosity of organic matter and clay minerals in organic-rich mudrocks. *Fuel*, 135: 359-373
- Lanson B, Sakharov B A, Claret F, Drits V A. 2009. Diagenetic smectite-to-illite transition in clay-rich sediments: A reappraisal of X-ray diffraction results using the multi-specimen method. *American Journal of Science*, 309(6): 476-516
- Li J J, Yan X T, Wang W M, Zhang Y N, Yin J X, Lu S F, Chen F W, Meng Y L, Zhang X W, Chen X, Yan Y X, Zhu J X. 2015. Key factors controlling the gas adsorption capacity of shale: A study based on parallel experiments. *Applied Geochemistry*, 58: 88-96
- Liu X D, Lu X C, Cheng J, Sprik M, Wang R C. 2015. Temperature dependence of interfacial structures and acidity of clay edge surfaces. *Geochim. Geochimica et Cosmochimica Acta*, 160: 91-99
- Liu X D, Lu X C, Sprik M, Cheng J, Meijer E J, Wang R C. 2013. Acidity of edge surface sites of montmorillonite and kaolinite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 117: 180-190
- Löhr S C, Kennedy M J. 2014. Organomineral nanocomposite carbon burial during oceanic anoxic event 2. *Biogeosciences*, 11(18): 4971-4983
- Loucks R G, Reed R M, Ruppel S C, Hammes U. 2012. Spectrum of pore types and networks in mudrocks and a descriptive classification for matrix-related mudrock pores. *AAPG Bulletin*, 96(6): 1071-1098
- Loucks R G, Reed R M, Ruppel S C, Jarvie D M. 2009. Morphology, genesis, and distribution of nanometer-scale pores in siliceous mudstones of the Mississippian Barnett shale. *Journal of Sedimentary Research*, 79(12): 848-861
- Mayer L M. 1999. Extent of coverage of mineral surfaces by organic matter in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(2): 207-215
- Meunier A, Velde B. 1989. Solid solutions in I/S mixed-layer minerals and illite. *American Mineralogist*, 74(9-10): 1106-1112
- Mortland M M. 1970. Clay-organic complex and interactions. *Advances in Agronomy*, 22: 75-117
- Newman A C D. 1987. Chemistry of clays and clay minerals. New York: Wiley, doi: 10.1180/claymin.1987.022.4.12
- Rahman H M, Kennedy M, Löhr S, Dewhurst D N, Sherwood N, Yang S Y, Horsfield B. 2018. The influence of shale depositional fabric on the kinetics of hydrocarbon generation through control of mineral surface contact area on clay catalysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 220: 429-448
- Rupert J P, Granquist W T, Pinnavaia T J. 1987. Catalytic properties of clay minerals. In: Newman A C D (ed.). *Chemistry of Clays and Clay Minerals*. Harlow, Essex: Longman Scientific, 275-318
- Slatt R M, O'Brien N R. 2011. Pore types in the Barnett and Woodford gas shales: Contribution to understanding gas storage and migration pathways in fine-grained rocks. *AAPG Bulletin*, 95(12): 2017-2030
- Theng B K G, Churchman G J, Newman R H. 1986. The occurrence of interlayer clay-organic complexes in two New Zealand soils. *Soil Science*, 142(5): 262-266
- Theng B K G. 1974. The chemistry of clay-organic reactions. London: Hilger
- Theng B K G. 1979. Formation and properties of clay-polymer complexes. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company
- Tissot B P, Welte D H. 1984. Petroleum formation and occurrence. 2nd ed. New York: Springer-Verlag
- Weaver C E. 1960. Possible uses of clay minerals in research for oil. *AAPG Bulletin*, 44: 1505-1578
- Yang F, Ning Z F, Wang Q, Liu H Q. 2016. Pore structure of Cambrian shales from the Sichuan Basin in China and implications to gas storage. *Marine and Petroleum Geology*, 70: 14-26
- Yariv S, Cross H. 2002. Organo-clay complexes and interactions. New York: Marcel Dekker
- Zhu X J, Cai J G, Liu W X. 2016. Occurrence of stable and mobile organic matter in the clay-sized fraction of shale: Significance for petroleum geology and carbon cycle. *International Journal of Coal Geology*, 160-161: 1-10
- 蔡进功, 包于进, 杨守业, 王行信, 范代读, 徐金鲤, 王爱萍. 2007. 泥质沉积物和泥岩中有机质的赋存形式与富集机制. *中国科学: 地球科学*, 37(2): 234-243
- 蔡进功, 李颖莉, 朱晓军, 杜佳宗, 包于进, 刘菲. 2017. 泥页岩中蒙脱石伊利石化对有机质演化的意义. *中国矿物岩石地球化学学会第16届学术年会文集. 中国·西安*
- 蔡进功, 宋明水, 卢龙飞, 包于进, 丁飞, 徐金鲤. 2013. 烃源岩中有机黏土复合体——天然的生烃母质. *海洋地质与第四纪地质*, 33(3): 123-131
- 蔡进功. 2003. 泥质沉积物和泥岩中的有机黏土复合体. 博士学位论文. 上海: 同济大学
- 曹清古, 曹涛涛, 刘光祥, 宋之光, 宋叙, 王思波. 2016. 扬子地台下寒武统页岩微观孔隙及吸附性能. *矿物岩石地球化学通报*, 35(6): 1298-1309
- 陈尚斌, 朱炎铭, 王红岩, 刘洪林, 魏伟, 方俊华. 2011. 四川盆地南缘下志留统龙马溪组页岩气储层矿物成分特征及意义. *石油学报*, 32(5): 775-782
- 关平, 徐永昌, 刘文汇. 1998. 烃源岩有机质的不同赋存状态及定量估算. *科学通报*, 43(14): 1556-1559
- 韩双彪, 张金川, 杨超, 林腊梅, 朱亮亮, 陈永昌, 薛冰. 2013. 渝东南下寒武统页岩纳米级孔隙特征及其储气性能. *煤炭学报*, 38(6): 1038-1043
- 吉利明, 邱军利, 夏燕青, 张同伟. 2012. 常见黏土矿物电镜扫描微孔隙特征与甲烷吸附性. *石油学报*, 33(2): 249-256
- 姜在兴, 梁超, 吴靖, 张建国, 张文昭, 王永诗, 刘惠民, 陈祥. 2013. 含油气细粒沉积岩研究的几个问题. *石油学报*, 34(6): 1031-1039
- 姜振学, 唐相路, 李卓, 黄何鑫, 杨佩佩, 杨潇, 李卫兵, 郝进. 2016. 川东南地区龙马溪组页岩孔隙结构全孔径表征及其对含气性的控制. *地学前缘*, 23(2): 126-134
- 焦堃. 2015. 煤和泥页岩纳米孔隙的成因、演化机制与定量表征. 博士学位论文. 南京: 南京大学
- 据宜文, 卜红玲, 王国昌. 2014. 页岩气储层主要特征及其对储层改造的影响. *地球科学进展*, 29(4): 492-506
- 据宜文, 孙岩, 万泉, 卢双舫, 何宏平, 吴建光, 张文静, 王国昌, 黄骋. 2016. 纳米地质学: 地学领域革命性挑战. *矿物岩石地球*

- 化学通报, 35(1): 1-20
- 李颖莉, 蔡进功. 2014. 泥质烃源岩中蒙脱石伊利石化对页岩气赋存的影响. 石油实验地质, 36(3): 352-358
- 卢龙飞, 蔡进功, 刘文汇, 腾格尔, 王杰. 2013. 泥岩与沉积物中黏土矿物吸附有机质的三种赋存状态及其热稳定性. 石油与天然气地质, 34(1): 16-26
- 陆现彩, 胡文宣, 符琦, 苗德玉, 周光甲, 洪志华. 1999. 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. 地质科学, 34(1): 69-77
- 王行信, 蔡进功, 包于进. 2006. 黏土矿物对有机质生烃的催化作用. 海相油气地质, 11(3): 27-38
- 王行信, 万玉兰. 1993. 有机黏土复合体在石油生成中的意义. 中国海上油气(地质), 7(2): 27-33
- 王行信, 周书欣. 1991. 有机黏土化学在油气生成研究中的意义. 地质地球化学, (5): 3-8
- 熊毅. 1983. 土壤胶体(第一册: 土壤胶体的物质基础). 北京: 科学出版社
- 徐敏. 2013. 黏土矿物与有机质的复合及其稳定性研究. 硕士学位论文
- 文. 南京: 南京大学
- 杨峰, 宁正福, 胡昌蓬, 王波, 彭凯, 刘慧卿. 2013. 页岩储层微观孔隙结构特征. 石油学报, 34(2): 301-311
- 杨燕, 雷天柱, 邢蓝田, 蔡进功, 吴应琴, 斯贵才. 2015. 不同类型有机黏土中化学结合态有机质生油能力差异性研究. 石油实验地质, 37(4): 487-493
- 于炳松, 董海良, 韩彭彦. 2012. 微生物降解蒙脱石层间吸附有机质的实验研究. 岩石学报, 28(3): 949-960
- 袁鹏. 2018. 纳米结构矿物的特殊结构和表-界面反应性. 地球科学, 43(5): 1384-1407
- 张雪芬, 陆现彩, 张林晔, 刘庆. 2010. 页岩气的赋存形式研究及其石油地质意义. 地球科学进展, 25(6): 597-604
- 邹才能, 朱如凯, 白斌, 杨智, 吴松涛, 苏玲, 董大忠, 李新景. 2011. 中国油气储层中纳米孔首次发现及其科学价值. 岩石学报, 27(6): 1857-1864

(本文责任编辑: 刘莹; 英文审校: 肖保华)

• 亮点速读 •

地幔冷却导致大气成分逐渐还原

直到24亿年前左右的大氧化事件发生之前, 大气中的氧气含量可以忽略不计。但是, 已有的地质证据表明在大氧化事件数亿年之前光合作用已经开始。因此, 对于触发大氧化事件的原因目前还存在争论。一种观点认为, 火山气体随着时间的演化变得逐渐氧化是大氧化事件的触发因素。而地幔的长期冷却不仅可以影响热力学平衡, 也可以改变火山喷发的还原性和氧化性气体的比例。

为了研究地幔长期冷却对火山气体成分的影响, 美国科学家们开展了模拟计算研究。他们模拟了氧化还原

条件的两种端元情况: 一种情况考虑火山气体与熔体平衡, 并发生物质交换; 另一种情况考虑火山气体处于密闭系统, 不与熔体发生反应。为了定量评估氧源/氧汇的比值, 该模型考虑了光合作用产生的氧气, 有机物和黄铁矿的掩埋作为氧源通量等因素, 并假设地幔开始冷却时的温度为 2 000 K, 氧逸度范围为 ΔQFM 至 $\Delta QFM - 1.5$ 。计算表明, 在火山气体与熔体反应的条件下, 氧源/氧汇的比值在冷却过程中呈阶梯状下降。在火山气体处于密闭系统的条件下, 地幔冷却在相

对氧化的条件下 ($\Delta QFM = 0 \sim -0.5$) 会增加氧源/氧汇的比值, 在相对还原的条件下 ($\Delta QFM_{2000} = -1 \sim -1.5$) 会降低氧源/氧汇的比值。假设上地幔的氧逸度保持不变(例如 $\Delta QFM = -0.5$), 地幔长期冷却会降低氧源/氧汇的比值, 从而使大气变得更为还原, 这导致地幔长期冷却并不会触发大氧化事件。因此, 作者认为需要考虑其他过程对大气氧化还原环境造成的影响, 例如地幔的长期氧化和/或氢逃逸到太空在塑造地球的氧化还原演化过程中占据了主导地位。

[以上成果发表在国际著名地学期刊 *Geochemical Perspective Letters* 上: Kadoya S, Catling D C, Nicklas R W, Puchtel I S, Anbar A D. 2020. *Geochemical Perspective Letters* 13, 25-29]

(夏群科 编译)