

试论油气形成过程中粘土矿物的催化作用

李 忠

(中国地质大学, 武汉 430074)

矿物基质中的粘土矿物在有机质沉积、成岩和油气生成的演化过程中有着极为显著的意义。本文围绕粘土-有机复合体和催化活性等基本问题,对粘土矿物在油气生成及其次生改造的作用进行研究。研究表明,在有机质热解过程中($<125^{\circ}\text{C}$),粘土矿物催化作用应作为与时间、温度等相并重的基本控制因素。

关键词 粘土矿物 粘土-有机复合体 催化活性 油气形成

作者简介 李忠 男 27岁 博士研究生 石油地质

油气生成的主要母质是分散于矿物基质(包括水)中的。因此,在有机质热演化这样一个无机-有机综合反应系统中,矿物基质的影响是不可避免的。矿物基质中,粘土矿物有着特殊的结晶构造和化学反应性,因而对油气的生成、运移及次生改造起着重要的作用。

考察有机质沉积、成岩和油气生成的演化过程,我们发现粘土矿物的影响几乎是自始至终的。表1表明:(1)由于粘土-有机聚合物的构成,粘土矿物成为有机质的主要载体;(2)膨胀性粘土矿物的压实脱水和粘土矿物转化过程中脱水导致了一种流体释放和超压机制,同时粘土矿物的催化作用,这就为油气形成和运移提供了适宜的条件;(3)储集岩中高催化活性的粘土矿物的存在将对烃类的成熟和构成产生重要影响。

表1 油气形成与主要地球化学作用

阶段	重要环节	作用要素
有机质沉积作用	有机质的富集和保存,类型和丰度	沉积地球化学环境、粘土矿物凝聚作用
有机质成岩作用	分散有机质的分解和缩合,类型和丰度	微生物分解、地球化学缩合作用、粘土-有机复合体的构成
油气生成作用	有机-无机系统反应类型和化学动力学	温度、时间、压力,粘土-有机复合体及其反应性,热催化与热裂解反应
油气改造作用	油气的储集环境和保护	温度、时间、压力,储集层的矿物学,油气与接触介质的反应

显然,对粘土矿物的研究有着重要的油气地质学意义。对此本文选取了粘土-有机复合体和催化作用等基本问题展开讨论。

一、粘土-有机复合体

众所周知,沉积岩中具有层状结构的粘土矿物是主要的,如蒙脱石群、伊利石群和高岭

石群。一般地说,离子、水和盐类以及几乎所有有机物,在常温常压下都能够出入于这类粘土矿物层间,同时除离子以外,在层间能瞬时形成水分子层、盐类单分子层和有机分子层,并成为母体粘土矿物-水、粘土矿物-无机盐和粘土矿物-有机物的晶体(须藤俊男,1974),即所谓复合体。

粘土矿物-有机复合体大致可分为有机离子的和有机物的两类。前者是由离子交换反应而与粘土矿物相结合;后者为具有偶极矩的分子,且通过偶极矩与粘土矿物结合。研究表明,粘土-有机复合体的构成与粘土类型(包括交换性离子的种类)和有机质成分相关。目前发现的能形成复合体的粘土矿物包括蒙脱石群、蛭石群、埃洛石以及高岭石。其中有显著意义的是蒙脱石及蛭石群,这可能与它们的 CEC 值(阳离子交换容量)、层间离子类型及其相关性质(如吸附和离子交换性)有关(表2)。例如,粘土中一定的可交换金属离子的存在将能显著地改变其对有机分子的键合能力(Pinnavaia, T. J., 1986)。另一方面, L. Pauling 曾指出,氢的键合作用是平衡粘土结构所必需的,而有机质即具有这种键合作用。因此,或许可以认为电性的平衡是粘土-有机复合体的主要形成机理。

在有机质沉积过程中,粘土矿物的粘结、凝聚作用(包括使溶解有机质变为颗粒状的转化作用)对有机质的迅速沉积和保存有着重要影响(Tissot, B. P., 1984),同时粘土-有机复合体的构成又为有机质的催化裂解和油气生成准备了至关重要的地球化学条件。研究表明,有机物的分解温度在它们进入(intercalation)粘土矿物后将产生明显降低。

表2 主要粘土矿物的结晶构造和特性*

粘土类型	层间离子**	四面体离子	八面体离子	单位构造高度(Å)	$CEC(mc/100g)$	催化活性	粘土-有机复合体
蛭石群	(E)(H ₂ O)	Si, Al	Al, Mg	11.3	100~150	?	普遍
蒙脱石	(E)(H ₂ O)	Si	Al, Mg 少量	15.4	80~150	强	普遍
高岭石	无	Si	Al	7.15	3~15	有	有
云母群	K, Na	Si, Al	Al	10	10~40	强	?
埃洛石	(H ₂ O)	Si	Al	10	40~50	无	有
准埃洛石	无	Si	Al	7.2	5~10	无	无
绿泥石	Mg, Al(OH)	Si, Al	Mg, Al	14.3	10~40	弱	?

* 据 Grim(1972)、须藤俊男(1974)资料综合; ** (E)为交换性阳离子, (H₂O)为水分子层。

二、粘土矿物的催化作用

矿物基质对油气生成和改造过程的影响作用已有许多文献报道,其中 Jurg 和 Eisma, Shimoyama 和 Johns 等在实验和模拟研究方面, Weaver 等在石油的分布规律方面, Colombo 等(1963)在石油组份的改造方面都作了许多开拓性的研究。

众所周知,催化剂是通过改变反应机理来影响反应速度的。催化剂的存在降低了反应的活化能,使反应得以加速进行。Bell(1941)给出了具有动力学意义的催化定义:在均相体系的

反应中,如果一种物质的浓度出现在速率表达式中,其 n 次高于该物在反应计量方程式中出现的化学计量数,则该物质就叫做催化剂。理论与实验均表明,粘土矿物是一类重要的催化剂;它可使得有机物的热解反应速率呈上万倍的增加;有着显著的石油地质意义。

1. 催化机理

关于粘土的催化机理存在许多争论。其中主要由 Almon 及 Johns(1976、1977)和 Johns(1979)提出的观点值得重视,他们认为在粘土-有机反应中存在自由基和阳碳离子轨道,而后者被认为是碳键解离的重要条件。

常用的粘土矿物催化剂是纯的蒙脱石和伊利石。然而由蒙脱石-伊利石(S/I)混层转化引起的催化活度的改变,最近由 Johns 和 McKallip(1989)提出,粘土矿物的催化活度来源于质子酸(Bronsted acidity),它是与 S/I 中蒙脱石间层的交换性阳离子和互层伊利石片的外表面键合的水分子离解的结果。有关粘土矿物作为酸性催化剂的机理也有过不同程度的认识,Goldstein(1983)有关粘土矿物比催化活度(SCA)的测定和应用研究,为从化学动力学方面研究催化机理提供了重要基础。

一般认为,过渡态粒度、表面化学平衡和反应物对的相似性是影响间层粘土催化剂的反应性、选择性和专一性的三种基本因素。至于油气的形成,如下一些因素对粘土的酸性催化被认为有着重要作用:

(1)晶体化学结构和层间离子组成是决定粘土矿物是否具备催化活性的基本因素,迄今为止,蒙脱石、伊利石和蒙伊混层粘土矿物被认为具有显著的催化活性;

(2)蒙脱石和伊利石的 SCA 与它们的交换性阳离子的极化能力有关,并随极化能力的增大而增大,即有 $K < Na < Ca < Mg$ (一价阳离子 < 二价阳离子);

(3)研究证实,粘土矿物外表面阳离子晶位是催化活性源;

(4)在 S/I 混层系列中,SCA 的增大与层间电荷、四面体替代作用和具有高密度电荷外表的薄互层伊利石的增多有关。其中对于伊利石表面来说,由 Al^{3+} 对 Si^{4+} 的四面体替代形成的一个阳离子晶位,其活性将是相应八面体替代结果的40倍。研究表明,成岩伊利石可能具有比蒙脱石更强的酸性(Johns, et al., 1989);

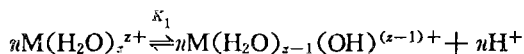
(5)水分的存在可能大大降低粘土矿物的催化活度。研究认为,低水分含量时水的离解常数是正常水份的 10^6 倍(Fripiat, 1970);此外,Johns 等在维也纳盆地的研究发现,浅部粘土(<2000m)异常高的 SCA 值与油田水中较高的 $(Ca^{2+} + Mg^{2+})/Na^+$ 比,即与高含量的二价可交换性阳离子有关。

在上述认识的基础上,应该指出,粘土矿物的催化作用是有条件的。因此以下的限定和说明对于完整认识粘土矿物的催化活性是必要的:

(1)在反应动力学方面,由于催化而导致的加速反应,相当于降低了初始态和产物之间的能垒,但并不改变初始态和产物的能级。换句话说,粘土的催化使得有机反应的时限大大缩减,但理论上反应的平衡位置并不变化;

(2)对于有机质的热演化来说,粘土矿物的催化活性和浓度并不是一个单一因素,与其包括温度、时间及压力在内的其它因素有密切联系。一般认为,热催化作用主要发生在中温区(<125℃),而更高温度下则以热裂解为主;

(3)与孔隙水中的酸性不同,Mortland 和 Raman 指出,蒙脱石层间水的有效酸性起因于可交换阳离子对层间水分子的极化和离解,这一过程曾由 Johns(1979)归结为:



这里所强调的是,上述反应是在相对平行的硅酸盐薄片之间的局部进行的,是一种“微区效应”,这可能就是为什么粘土矿物的酸催化功能能够在碱性环境中发挥作用的缘故;

(4)上述催化作用是以有机分子和粘土矿物之间强烈的相互接触关系为先决条件的。因此 Tissot 等认为这种接触在大部分干酪根和粘土矿物之间是不可能发生的,因为它们都是因态物质;而由于干酪根的非催化热分解所释放出来的游离油气混合物能够与粘土矿物表面接触,并能被粘土矿物所吸收,也才可能容易地发生催化反应。显然,热力条件是催化效应的前提,因此粘土矿物的催化准确地说是一种热催化作用。

2. 油气生成和改造意义

从有机地球化学角度考察,矿物基质类型、有机质类型、有机质含量或者说是矿物基质(尤矿物催化剂)与有机质的比率是决定油气生成的基本物质条件。另一方面,催化剂被认为在烃类形成的几个重要转化如脱基团、裂解、聚合、异构化和氢歧化反应中起着重要作用。因此粘土矿物的催化作用即是在有机质沉积之后并注定的,又是一个与时间、温度相等衡的控制油气生成的重要因素。

总结以往的研究,粘土矿物的催化作用对油气生成的意义主要表现在如下几个方面:

(1)烃的组成和结构实验表明,干酪根早期裂解生成的沥青或重烃可被蒙脱石、伊利石等粘土矿物吸附,从而抑制了其早期的运移。这部分沥青或重烃将随埋藏成岩作用和温度的升高得以进一步催化裂解而形成低碳数烃类(<C₁₅)。因此在富含粘土矿物的碎屑岩系中,有利于轻质油和气体的生成;相反,碳酸盐岩系由于缺乏这种催化和吸附作用,因而低成熟的重质油占有较大比重。在烃的结构方面,研究表明热催化反应通过形成正碳离子,使碳骨架发生重排,从而形成以支链烃为主的烃类;而单纯的 C—C 键热裂解则为自由基反应,并以形成直链烃类为主;

(2)烃的生成量在其它条件等同的情况下,由于不同粘土矿物的吸附性和催化效应的差异,因此不同岩系中烃的生成量是变化的。一般地,早期烃(以重烃为主)的生成量依粘土矿物的高岭石、蒙脱石和伊利石而顺序递减,即被吸附的烃量递增;而后期由于热催化作用,生成的烃量(以轻烃为主)则与上述顺序相反。当然,由于催化剂并不改变反应的平衡位置,因此理论上催化剂对烃的总生成量影响不大;但如考虑其它地质事件(如构造、埋藏)的时空因素,显然情况将大有不同;

(3)烃的运移和聚集基于上述粘土矿物的吸附和催化机理,一般地,早期富含粘土矿物(如蒙脱石、伊利石等)的岩系,烃的运移和聚集量较小;缺乏粘土矿物的岩系运移和聚集量则相对增大,但显然是有限的。相反,后期的热催化作用及叠加的流体释放机制将使富粘土矿物的岩系中轻烃的运移和聚集量显著提高,而缺乏粘土矿物的岩系就不可能这类的变化;

(4)烃的次生改造研究表明,储集岩中具有催化活性的粘土矿物(如成岩伊利石)的存在将有助于轻烃的生成和烃类组成的变化,因此储集岩中高成熟油气的赋存不仅受有机质的热演化史影响,也与储集岩本身的组成有关。

应该指出,粘土矿物研究不仅在油气生成而且在储层成岩作用等多方面也有着重要的

地质意义,因此,当我们强调要对无机-有机反应过程进行系统研究,以揭示完整的油气地质意义时,结合对粘土矿物的全面研究应该也可能成为一个突破口。

(收稿日期1990年8月20日)

参 考 文 献

- [1] 须藤俊男. 粘土矿物学,严寿鹤等译. 地质出版社,1974
- [2] Boles J R, et al. *J. Sed. Petrol.* 1979;49:55~70
- [3] Burst J F. *Bull AAPG* 1969;53:73~93
- [4] Drenth W, et al. 有机反应动力学,高等教育出版社,1980
- [5] Espitalie J, et al. *Bull AAPG* 1980;64:59~66
- [6] Johns W D, et al. *Bull AAPG* 1989;73:472~482
- [7] Goldstein T P. *Bull AAPG* 1983;67:152~159
- [8] Jurg J W, et al. *Science* 1964;144:103~125
- [9] Mortland M M, et al. *Clays and Clay Minerals* 1968;16:393~398
- [10] Pinnavaia T J, et al. *Cambridge University Press*
- [11] Sarkisyan S G. *Sedimentary Geology* 1972;7;
- [12] Shimoyama A, et al. *Nature* 1971;232:140~144
- [13] Sridharan O, et al. *Clays and Clay Minerals* 1990;38(1)
- [14] Tissot B P, et al. 石油形成与分布,石油工业出版社,1984
- [15] Weaver C E. *Bull AAPG* 1960;44:1505~1518

ON THE CATALYSIS OF CLAY MINERALS IN THE PROCESS OF OIL AND GAS GENERATION

Li Zhong

(China Geology University)

Abstract

Clay minerals in matrix play a significant role in the processes of the deposition of organic matter, diagenesis, the generation and evolution of oil and gas. Focusing on the foundmental topics concerning clay organic complex and catalytic activities, the author studied the function of clay minerals in the process of oil-gas generation and following secondary reworks. The results show that the catalysis of clay minerals should be regarded as a critical controlling factor over time and temperature during the pyrolysis of organisms.