

油气形成过程中粘土矿物的催化作用：几点思考

袁鹏¹, 刘红梅^{1,2}, 刘冬^{1,2}, 吴大清¹

(1. 中国科学院 矿物学与成矿学重点实验室广州地球化学研究所, 广东 广州 510640;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

自 Grim (1947) 发现粘土矿物能够促进生油母质转化为石油, Brooks (1949) 发现酸化粘土能催化异构化等反应以来, “油气生成过程中粘土矿物的催化作用” 这一问题备受关注。经过几代研究者的努力, 已在两方面取得了广泛共识, 包括: ①生烃作用受烃源岩粘土矿物组成的显著制约。相关研究通过烃源岩粘土矿物组成与原油或储层有机质的性质对比, 发现有机质成熟度与成岩过程中粘土矿物的转化密切相关, 提出伊利石/蒙皂石 (I/S) 混层矿物可用作有机质熟化及地质催化作用的地质温度计; ②粘土矿物可催化生烃母质的热解。通过开展模拟生烃体系 (将矿物与干酪根、沥青质等混合制成) 的高温-压热解实验发现, 与单纯有机质的热解产物相比, 粘土矿物和生烃母质混合物的热解产物中普遍存在 “轻烃增加, 重烃减少; 烯烃减少, 饱和烃增加” 等现象, 证明粘土矿物具有催化作用。然而, 对于粘土矿物催化生烃的微观机理, 迄今已取得的研究认识还很有限。正如王行信等 (2006) 所总结: “油气形成过程中粘土矿物的催化作用问题, 长期以来一直是一个常常在各种石油地质专著和教科书中被人提起但又说不清楚和被人忽略的问题”。可以说, 这一石油成因理论中的重要难题, 还远未得到解决。本文试析该问题的几个研究难点, 并从粘土矿物界面作用的角度, 分析可能的突破方

向。这些难点主要包括:

(1) 天然烃源有机质的复杂性。干酪根或沥青质等生烃母质的成分非常复杂, 很难确切分析。将它们与矿物混合用于生烃实验, 仅能获得重烃分解为轻烃的某些 “总体” 规律, 对有机质催化裂解微观机理的了解较少。已有少数研究采用脂肪酸等纯相模型有机物用于生烃实验, 但主要关注反应量 (如产烃率) 等信息, 且由于所选有机物类型较单一, 其基团代表性和可提供的信息有限, 难以深入到特征有机基团的层次探悉反应机理。为此, 有必要根据天然有机质的成分及演变特点 (例如, 具高生油潜力的 I 型干酪根富含类脂化合物和直链烷烃; 类脂化合物水解形成脂肪酸; 脂肪酸可以分子态、盐类及酯类的形式存在), 兼顾特征结构、特征基团及与之相关的微观反应 (如脱羧、加氢等) 的代表性, 选择系列模型有机质, 开展基于生烃实验的对比研究, 以深化对有机质热解生烃机理的理解。

(2) 粘土矿物与有机质界面作用的复杂性。一般认为, 粘土矿物的催化生烃作用, 主要基于其固体酸活性位 (即 Brønsted 酸位和 Lewis 酸位), 但对粘土矿物的固体酸位的结构来源, 尤其是酸位与有机质特征基团的界面作用机理尚缺乏深入研究。一方面, 地层条件下, 粘土矿物表面的催化活性位与有机质的界面作用受水、有机酸等介

基金项目: 国家油气专项 (2008ZX05008-002-002) 之子课题

作者简介: 袁鹏, 男, 1975 年生, 研究员, 矿物学专业. E-mail: yuanpeng@gig.ac.cn

质的影响机制还不清楚。另一方面,关于烃源有机质与粘土矿物的结合方式,尽管有大量文献论及“蒙皂石等层状硅酸盐矿物的层间域是有机质的重要赋存位”,且粘土矿物化学等领域已开展了大量有机-粘土层间复合体的研究,但针对烃源岩粘土矿物层间有机质的研究却很少。其原因可能是:①石油地质学研究者对粘土矿物(主要是可膨胀性阳离子粘土)层间域容纳有机质(主要为可溶性有机质)的性质缺乏认识,在生烃实验中仅采用天然或模型有机质与粘土矿物简单混合,故实验结果并未涉及层间域的作用和机理;②对烃源岩中有机质的分离,大多数研究采用有机溶剂抽提(如氯仿抽提)法;但该方法难以分离粘土矿物的层间有机质,导致相关信息被忽略。陆现彩等(1999)针对东营凹陷低熟烃源岩的研究表明,用超临界流体法可提取出混层矿物的层间有机质,部分样品中层间有机质的含量甚至高达总提取量的50%。近期,我们采用12-氨基十二酸-蒙脱石层间复合物进行高温-压生烃实验,证明蒙脱石层间域对碳链裂解、异构化、烯烃加氢及脱羧等反应均具有显著的促进作用(详见本次会议刘红梅等人的摘要)。因此,在催化生烃研究中,必须充分考虑粘土矿物与有机质界面作用的特点,尤其要考虑其层间域对于界面反应的作用,并据此设计生烃实验体系。

(3)粘土矿物结构、性质的复杂性。已有的研究主要通过蒙脱石、伊利石、高岭石等矿物与烃源有机质混合物的生烃实验,比较上述矿物在催化生烃活性的差异。然而,许多研究对粘土矿物本身结构、性质的认识较薄弱(一些报道甚至

缺乏矿物结构和性质数据),导致相关结论的适用/约束条件不明,可比性差(如不同粘土矿物催化生烃活性的高低次序在不同研究报告中差异较大)。实际上,粘土矿物催化生烃为矿物界面微区反应,其受到矿物微结构和微区成分的强烈影响。蒙脱石、伊利石等矿物在结构(如层间阳离子类型、层电荷等)和性质(如阳离子交换性)上本身即具有显著差异,必然对其界面反应性产生直接影响。因此,欲比较不同粘土矿物的催化生烃活性,必须首先从上述矿物微结构和微区反应性的差异入手。此外,即便是同种矿物,具体样品在固体酸性和微结构上的不同,也会导致生烃产物的差异。因此,选择粘土矿物样品用于生烃机理研究,必须掌握其相关性质和结构的基础数据,综合评估样品对地层条件下粘土矿物的代表性。考虑到含油气盆地中粘土矿物随地层深度发生同源相变(如与生烃的关系最密切的蒙皂石-伊利石转化),可采用矿物合成的方法制备同源粘土样品(即用蒙脱石合成伊-蒙混层矿物及伊利石)用于生烃实验,以降低杂质等因素的影响。

综上,粘土矿物与烃源有机质的微观界面作用是研究其催化生烃反应的关键。必须从矿物微结构、微区成分入手,选取有代表性的粘土矿物和模型有机质,比较粘土矿物与有机质的不同结合方式对界面催化反应的影响(尤其需加强粘土矿物层间催化反应性的研究),并深入到粘土矿物表面活性位和有机质特征基团的水平开展催化机理研究,推动“油气生成过程中粘土矿物的催化作用”这一重要理论问题的解决。