

· 专题 1: 矿物结构与矿物表面过程 ·

## 油气生成过程中黏土矿物的作用 ——基于矿物界面作用的思考

袁鹏<sup>1</sup>, 刘冬<sup>1</sup>, 刘红梅<sup>1</sup>, 卜红玲<sup>1,2</sup>, 宋弘喆<sup>1,2</sup>

1. 中国科学院 矿物学与成矿学重点实验室, 广东省矿物物理与矿物材料重点实验室, 中国科学院 广州地球化学研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049

自 20 世纪 40 年代发现黏土矿物能够催化生油母质转化为石油 (Grim, 1947; Brooks, 1949) 以来, “油气生成过程中黏土矿物的作用”及其相关问题引起了石油地质学、矿物学和催化化学等多个领域的广泛关注。通过几代研究者的努力, 在地层矿物组成影响生烃机理、黏土矿物热解生烃机制等方面取得了丰富的研究发现 (王行信, 2006; 袁鹏, 2012)。然而, 对油气生成中所涉黏土矿物微观界面作用机理, 所获研究认识还很有限, 制约了对黏土矿物参与油气生成机理的深入理解。诚如王行信等 (2006) 所指出: “油气形成中黏土矿物的催化作用, 长期以来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”。实际上, 不仅黏土矿物催化生烃问题, 在页岩气等新兴油气资源生成机理的研究中, 对黏土矿物作用的认识也仍处于“虽未忽略但说不清”的阶段。鉴于此, 本文试从黏土矿物界面作用的角度, 梳理该领域的一些基础性的问题, 简析其关键点、难点和可能的解决途径。

作为沉积岩中最主要的无机矿物, 黏土矿物的界面作用在油气生成环境中广泛发生。其中常见的包括黏土矿物-有机质、黏土矿物-水-有机质、黏土矿物-无机离子、黏土矿物-微生物 (Dong 等, 2009) 等界面作用。黏土矿物界面作用对油气生成-储运的重要影响或制约作用已被广泛报道。例如, 有机质热解行为在黏土矿物存在或不存在时表现迥异。对 CH<sub>4</sub> 等气态烃的吸附, 单纯黏土矿物或单纯有机质也与二者复合物的吸附行为有显著差异。总体上, 油气生成过程中的黏土矿物界面作用体系高度复杂, 若要阐释具体生烃条件下的黏土矿物作用机理, 须首先理解其中的基础界面作用, 解决所涉关键机

理问题; 再逐渐从简单的矿物界面作用模拟实验体系深入到实际生烃条件下的界面作用体系, 为揭示黏土矿物作用机理奠定基础。所述黏土矿物界面作用 (黏土矿物-微生物作用不在本文讨论之列) 及相关机理问题主要包括:

(1) 黏土矿物与有机质复合的形式、生成条件及其影响。黏土矿物与生烃环境中的有机质复合而成的复合体已得到大量研究关注 (蔡进功等, 2004)。对黏土-有机复合类型也已有研究涉及, 但主要是基于显微观察进行定性描述。尚未系统提出黏土-有机质不同类型复合方式的具体判别指标并应用于生烃体系。其中, 尽管已有不少研究提出“蒙皂石等层状矿物的层间域是有机质的重要赋存位”, 且黏土矿物学领域已开展了大量合成有机-黏土层间复合体的研究 (He 等, 2006), 但对沉积岩中天然黏土矿物层间有机复合体的研究还很少 (陆现彩等, 1999; 蔡进功等, 2004; Kennedy 等, 2014)。这主要是由于层间有机复合的观测 (如利用高分辨透射电镜等手段) 具有一定技术难度 (尤其对于层间碳质的确认), 而黏土岩样的 (001) 衍射通常与原始黏土差别较小 (层间复合多为有机小分子), 较难通过 X 射线衍射等方法探析复合体的层间结构。因此, 很有必要建立更为简明、具有可操作性的判别黏土-有机复合体 (尤其是层间复合体) 生成的量化指标, 以明确具体岩样中黏土-有机复合体的含量和类型。

探究黏土-有机复合体的生成和其形式, 还须充分考虑黏土矿物和有机质的复杂性。一方面, 不同生烃阶段的黏土矿物类型差异明显。以生烃过程最常见的蒙皂石-伊利石转化为例, 蒙皂石、伊利石和伊-蒙混层黏土 (比前 2 种矿物更为常见) 在结构

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41272059)

第一作者简介: 袁鹏 (1975-), 男, 研究员, 研究方向: 矿物表-界面作用. E-mail: yuanpeng@gig.ac.cn.

(如层间阳离子类型、层电荷等)和界面反应性(如阳离子交换性)上差别很大(洪汉烈等,2007;胡大千等,2009),导致它们与有机质复合特性产生差异;且伊利石化本身也受有机质复合方式变化的影响(Li等,2016)。即便是同种矿物,具体样品在固体酸性和微结构上的不同,也可能导致生烃产物的差异。因此,必须重视矿样性质“标化”问题;可通过合成同源黏土矿物样品(如用蒙脱石合成伊-蒙混层及伊利石)用于生烃实验,以提升机理分析的确切性。另一方面,干酪根或沥青质等天然有机质的成分非常复杂,直接将它们与矿物混合用于生烃实验,往往仅能获得某些“表观”规律,很难深入到界面反应层次探知微观机理。并且,不同类型有机物生烃机理的差异无法根据总体生烃数据获知。实际上,我们近期的工作表明,黏土矿物对其层间有机质的热解并非只具有催化促进作用,对于某些有机质,会因其主要反应路径的改变而产生催化抑制作用。因此,很有必要根据天然有机质的成分及演变特点,兼顾特征结构、特征基团及与之相关的代表性微观反应(脱羧、加氢等),划分不同系列的模型有机质,择其代表用于对比研究,以获得不同类型有机质热解生烃机理的基础数据。

(2)黏土矿物不同类型表面活性位在生烃作用中的角色和机理。一般认为,黏土矿物的催化生烃作用,主要基于其固体酸活性位(Brønsted酸位和Lewis酸位)。对于纯相黏土矿物,已实现通过单一探针分子探测表面不同类型固体酸位及其含量(Liu等,2011);采用计算模拟的方法,甚至已能划分出黏土矿物微结构(如端面)的固体酸位类型(Liu等,2013,2015,2016)。然而,在地层生烃环境条件下,不同类型固体酸位经历何种变化以及其如何影响生烃作用,相关研究还很缺乏。未来需开展系统、扎实的

的实验矿物学研究(如研究不同酸位在不同条件下酸位的变化)和模拟研究(用于获知某些难以通过实验获得的数据和机理),结合针对性设计条件的生烃实验研究,将生烃条件下黏土矿物固体酸位与有机质界面作用机理研究提升到更微观的水平。

(3)黏土矿物与水、有机酸等物质的界面作用及其影响。油气形成体系为多相-多因素的复杂体系。评估其中黏土矿物的界面反应性,须充分考虑水、有机酸、有机质甚至环境中金属离子等多种因素的影响。例如,黏土矿物对水具有明显的吸附作用,因此,有观点认为水在黏土矿物上的吸附会屏蔽黏土矿物表面催化位,造成催化性失活。对 $\text{CH}_4$ 等气态烃的吸附,也会由于水具有较强的吸附竞争能力,优先占据黏土矿物吸附位,从而导致黏土矿物对气态烃的实际吸附能力较弱。有机酸则可能使黏土矿物微结构发生改变,使其固体酸位类型和强度产生变化。为此,有必要开展多元界面作用(如黏土矿物-水-有机质)实验,探知多因素共同作用下的机理(例如,有机复合后的黏土矿物,其表面疏水性增强,可能减弱水的竞争吸附),而非局限于简单体系的研究认知。

综上,油气生成过程中的基础性黏土矿物界面作用机制问题,涉及诸多复杂因素,难以通过单纯矿物学或石油地质学方法加以解决。必须综合各相关学科的研究手段开展合作研究。矿物学长于实验矿物样品准备(如矿物合成)、实验体系搭建、结构性表征(如成分定量、固体酸性分析等)以及界面作用微观机理分析,未来若能结合石油地质学、有机地球化学等学科在地质特征、成岩作用、有机质性质等方面的研究优势,可望将“油气生成过程中黏土矿物的作用”这一重要问题的研究推向深入。