

粘土矿物对形成过渡带气的催化作用研究*

雷怀彦 关平 房玄

(中国科学院兰州地质研究所, 兰州 730000)

提 要 本文分析了有机质在粘土矿物中的赋存状态,测定了粘土矿物的表面酸、实验模拟了低演化程度的烃源岩及其抽提物干酪根+不同粘土矿物的催化机制、并通过粘土催化醇脱水反应对粘土过渡带有机质成气机理进行了探讨。研究表明,过渡带气的形成主要是受蒙脱石粘土矿物的催化所致,其原因是成岩过程中蒙脱石向混层矿物转化在蒙脱石晶间发生大量的铝代硅,因此在粘土表面产生电荷不平衡而形成酸性,并以路易斯酸和布朗酸作用于有机质,使碳-碳键发生断裂以形成气态烃。

关键词 粘土矿物 催化机理 过渡带气

第一作者简介 雷怀彦 男 34岁 副研究员 沉积岩石学

1 有机质在粘土矿物中的赋存形式及粘土矿物的表面酸性

1.1 有机质在粘土矿物中的赋存形式

有机质与粘土矿物结合受多种因素影响,其中最主要的是粘土矿物结构和组成、有机质组成和性质、介质条件。

不同粘土矿物由于其结构和成分、矿物的表面化学性质及其交换阳离子决定了它对有机质的吸附能力和结合的方式,如高岭石、伊利石和绿泥石均以晶体边缘不饱和的铝、铁和氧原子活性位置与有机分子相结合;蒙脱石不仅具有较大的外表面和晶体边缘的活性位置吸附有机质,而且更主要的是有机分子可以进入到蒙脱石层间,大大增强了蒙脱石矿物的吸附能力。粘土矿物比表面积大小高岭石为 $15\text{m}^2/\text{g}$,伊利石为 $90\text{m}^2/\text{g}$,蒙脱石为 $800\text{m}^2/\text{g}$ (王行信, 1990),由此可见蒙脱石矿物具最大的吸附能力。

组成和性质不同的有机质,其分子大小、电荷性和极性的大小不同,也决定了它与粘土矿物的结合方式不同,一般腐殖型有机质通过高价无机离子和解离的羟基与粘土矿物表面连续构成粘粒—M—OOC形式,而无机阳离子(M)可以是交换性阳离子。

有机质和粘土矿物反应的介质场——孔隙水的环境也影响有机质在粘土矿物中的赋存状态,如中性或碱性介质条件下,腐殖质通过稳定的阳离子键桥固定在粘土表面;酸性介质条件下,它们不仅可以发生在表面结合,也可以通过阳离子键桥来结合,部分还可出现在晶层间。

综上所述,沉积物中的有机质大部分是以有机-粘土复合体的形式沉积、搬运,其主要的结合方式为:①以交换性阳离子形式置换粘土矿物外表面或晶层间的氧、硅、铝等原子以配位方式结合。②以有机阳离子复合物的形式与粘土矿物结合。③以极性有机分子取代粘土矿物晶间阳离子,在晶层间呈定向排列。

* 本文系“八五”国家重点科技攻关项目 85-102-15-01-02 研究成果之一。

1.2 粘土矿物的表面酸性

固体表面酸度的含义指固体表面将吸附的中性基转化为同根酸的能力,一谈到酸必然就涉及到布朗酸和路易斯酸的问题。Bronsted - Lowry 酸理论定义酸是质子给体,碱是质子受

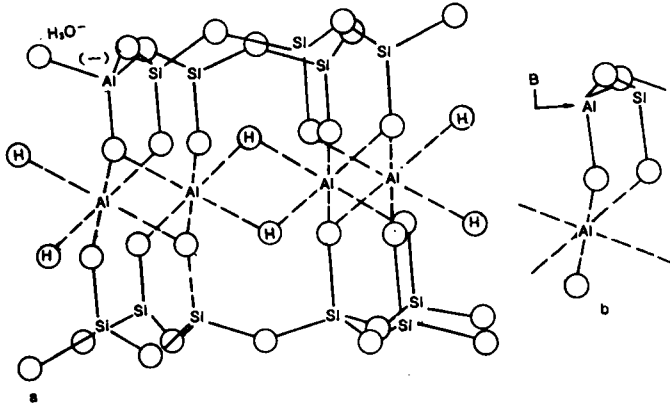


图 1 二八面体 2:1 粘土矿物中可能的 L、B 酸位图

Fig. 1 The possible L and B acid sites in dioctahedron 2:1 clay minerals

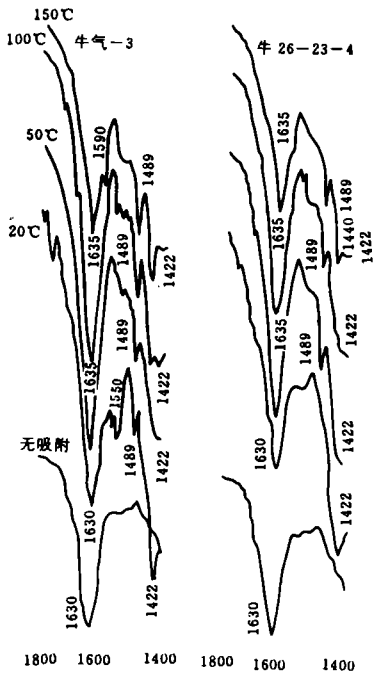


图 2 吸附吡啶前后样品的红外光谱比较
Fig. 2 Infrared spectrum comparison of samples before and after absorbing pyridine

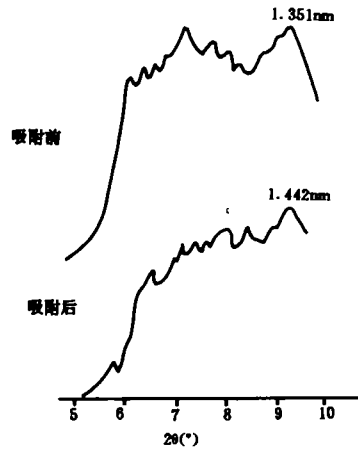


图 3 吸附前后 5°-10° 之间峰形的变化
Fig. 3 Change of peaks between 5°-10° 2θ before and after absorbing pyridine

体,要想粘土矿物表面有酸性,必须在其表面存在活跃的质子或负电荷,即在粘土矿物中存在电荷不平衡现象(Almon,1974)。这种情况的出现很明显的途径就是粘土矿物晶格内存在铝替代硅时,产生一个负电荷,未平衡,为使之平衡,必须缔合一个H(用氢键的形式),使层间显示酸性,形成Bronsted酸位,图1a是简化了形式。当这一位置没有H的补充时,显示如图1b的情形,形成Lewis酸的作用(Brono lamson,1992)。

我们将Wright(1972)吡啶解析法进行了改进并测试了辽河盆地粘土矿物的酸度。测试前后的样品红外光谱进行比较(图2)。

图2中最下一条均为吸附吡啶前样品的红外光谱,与上四条对比发现出现了如 1489cm^{-1} , 1550cm^{-1} 等新的吸收峰,图上发现 $5^\circ-10^\circ$ 之间的峰形有变化,强度较高,峰向低角度移动,预示因有机子进入层间而使d值加大(图3)。

纵向观察图2发现,随温度升高 1422cm^{-1} 吸收峰减弱最终消失,这是因为物理吸附的吡啶高温解吸或部分转化为Lewis酸位上的吡啶,致使 1440cm^{-1} , 1590cm^{-1} , 1489cm^{-1} 峰增强。与Bronsted酸位结合的吡啶随温度升高而增多(1489cm^{-1} , 1636cm^{-1} , 1550cm^{-1}),说明温度升高增强了结构中子的活性。而层间水(1636cm^{-1})是逐渐减少的,到 150°C 减少迅速。成岩作用研究表明,蒙脱石向混层矿物转化时,即蒙脱石矿物的晶间发生 $\text{Al}^{3+}\rightarrow\text{Si}^{4+}$ 作用,对过渡带的粘土矿物蒙脱石和蒙脱石转化为伊/蒙混层后的矿物进行了扫描能谱分析(表1),表明蒙脱石未向伊/蒙混层矿物转化前,其铝的含量相对较低,硅的含量相对较高。当蒙脱石转化为伊/蒙混层矿物后,铝的含量明显增高,硅的含量相对降低,这说明蒙脱石向伊/蒙混层矿物转化期间发生过铝替代硅,其结果增强了蒙脱石铝硅酸盐矿物的催化活性。

表1 蒙脱石、伊/蒙混层矿物主要元素能谱分析

Table 1 Energy spectrum analysis of main elements in montmorillonite and I/M minerals

元素 样号	深度 (m)	矿物中的主要元素 (%)							
		Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Mg	Na
LM-5 M I/M	1544	13.36 (10.02)	68.56 (59.70)	3.24 (10.60)	0.62 (0.32)	1.27 (2.89)	12.33 (7.47)	/	/
LM-7 M I/M	1788	15.66 (18.18)	57.16 (52.73)	3.08 (3.26)	1.91 (1.48)	2.19 (2.09)	17.01 (16.78)	1.98 (5.09)	1.11 (0.48)
LM-10 M I/M	2156	13.98 (24.56)	66.29 (61.19)	9.02 (1.14)	0.35 (1.29)	1.59 (0.98)	8.77 (10.86)	/	/
LM-15 M I/M	2509	16.69 (19.92)	62.26 (57.78)	3.02 (3.80)	2.10 (1.37)	1.24 (1.22)	11.96 (12.91)	1.70 (2.82)	/
LM-17 M I/M	2633	13.15 (19.79)	70.55 (56.15)	2.25 (3.18)	0.54 (0.49)	1.48 (1.58)	10.35 (16.15)	1.39 (2.22)	0.31 (0.54)

注:M—未转变前的蒙脱石 I/M—转变后的伊/蒙混层矿物

2 烃源岩、干酪根、干酪根+粘土矿物热解特征

2.1 烃源岩热解特征

埋藏深度在1400—2900m的烃源岩热解产物的特征(图4a)为:①同一样品均具有低温阶段($<300^\circ\text{C}$),甲烷的生成量迅速增加,当温度升高到 250°C 左右达到一个峰值,然后逐渐下降,说明 250°C 左右将是甲烷低温阶段的第一个生气高峰;当温度从 300°C 逐渐升高到 450°C —

500℃高温阶段,甲烷的生成量又达到一个高峰,随着温度进一步升高到 650℃,生成甲烷量逐渐减少。②不同样品随着深度由浅到深在低温阶段生成的甲烷量逐渐减少,高温阶段与之相反。③不同样品随着深度由浅到深生成 C₁₋₄总量逐渐减少,说明深埋藏烃源岩生成碳四以前的轻烃潜力降低(图 4b)。

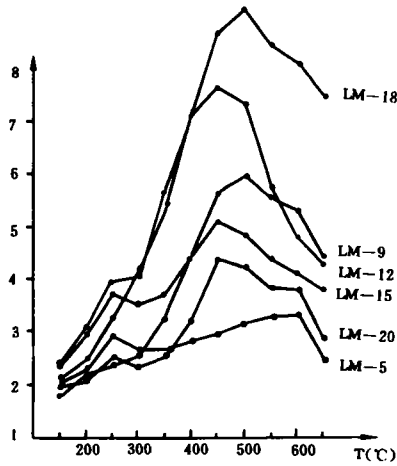
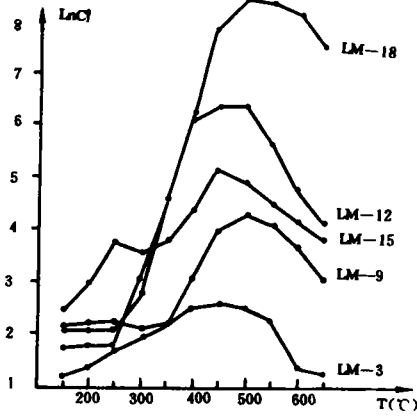


图 4a 烃源岩热解产物 CH₄ 特征

图 4b 烃源岩热解产物 C₁₋₄特征

Fig. 4a Methane distribution of the pyrolysed product from hydrocarbon source rocks

Fig. 4b C₁₋₄ distribution of the pyrolysed product from hydrocarbon source rocks

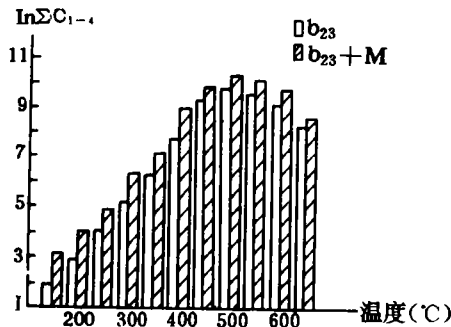
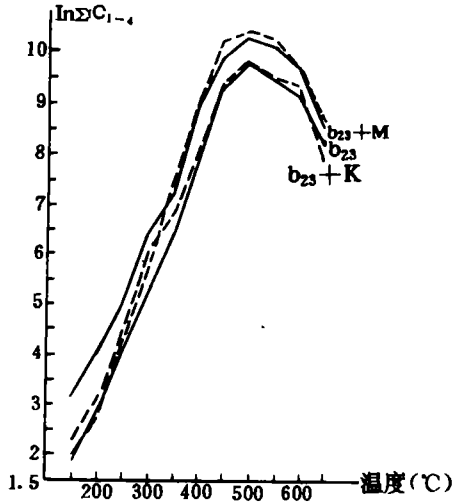


图 4c 干酪根与干酪根+不同粘土矿物热解产物 C₁₋₄对比

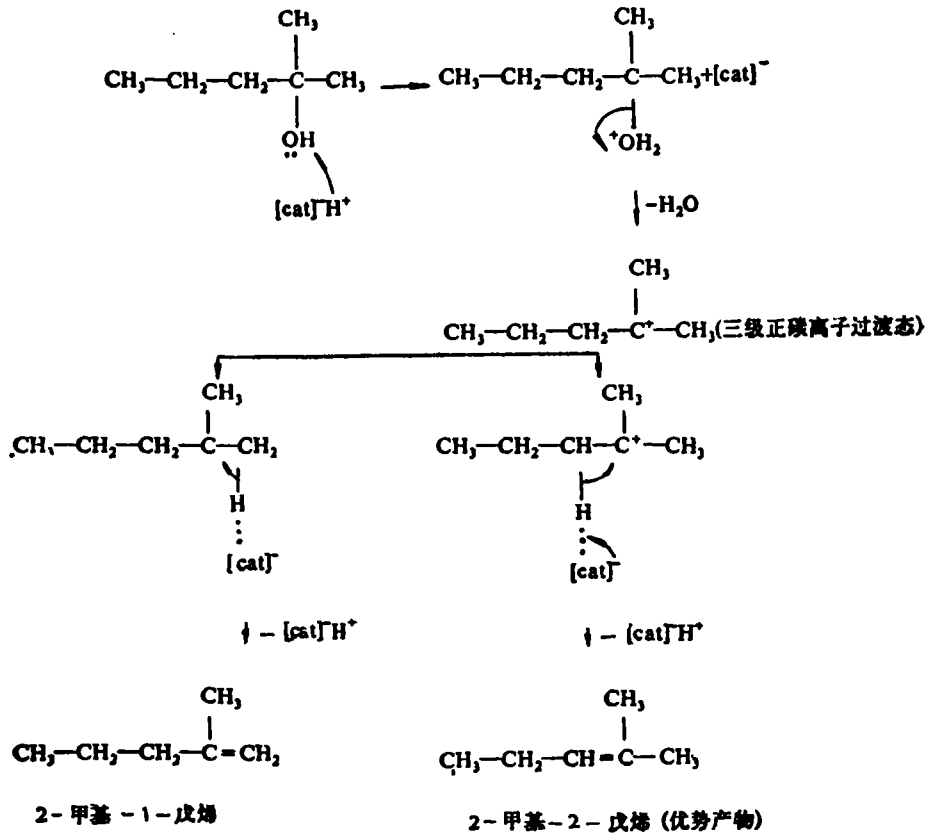
图 4d 干酪根与干酪根+蒙脱石热解产物 C₁₋₄的对比

Fig. 4c Comparison of the pyrolysed product C₁₋₄ from kerogen and kerogen mixed with different clay minerals

Fig. 4d Comparison of the pyrolysed product C₁₋₄ from kerogen and kerogen mixed with montmorillonite

成的优势产物是 2-甲基-2-戊烯,气相色谱证明两者比例大致为 2:1。

反应中粘土矿物(写作 $[\text{cat}]^{-}\text{H}^{+}$)起着质子源的作用,当吸附到醇时放出质子使醇羟基质子化;当过渡态正碳离子出现时,又作为负离子夺回质子恢复自己的本来面目催化剂。



从这一简单的过程可知,粘土矿物可作为催化剂促使形成正碳离子,由此可见,粘土矿物可催化以正碳离子为过渡态的复杂反应,促使有机质碳—碳键发生断裂,从而形成气态烃。

3.2 粘土矿物催化有机质成气的机理讨论

从前论述可知,粘土矿物的存在改变了反应历程,使之通过正碳离子过渡态经过一条崭新的途径而实现。作为粘土矿物本身反应前后未发生大的变化(图6),只是因层间有机溶剂的加入而使 d_{001} 值有所提高(1.420→1.524nm)。反应前后催化剂只是物理性状发生了变化,即对有机溶剂在层间的吸附,改变了孔隙度,富含蒙脱石的烃源岩作为催化剂有它的特殊选择性,蒙脱石对正碳离子为过渡态的反应极为有利,但其层间距对反应物分子等吸附分子的大小和形状有所限制,蒙脱石作为催化剂质子来源于蒙脱石向混层矿物转化,即晶层间 Al^{3+} 替代硅产生电荷不平衡,导致表面酸性,酸性质子作用于有机质长链烃形成正碳离子过渡态,进而发生碳—碳键断裂形成气态烃,这与前述成岩、热解作用研究结果一致。

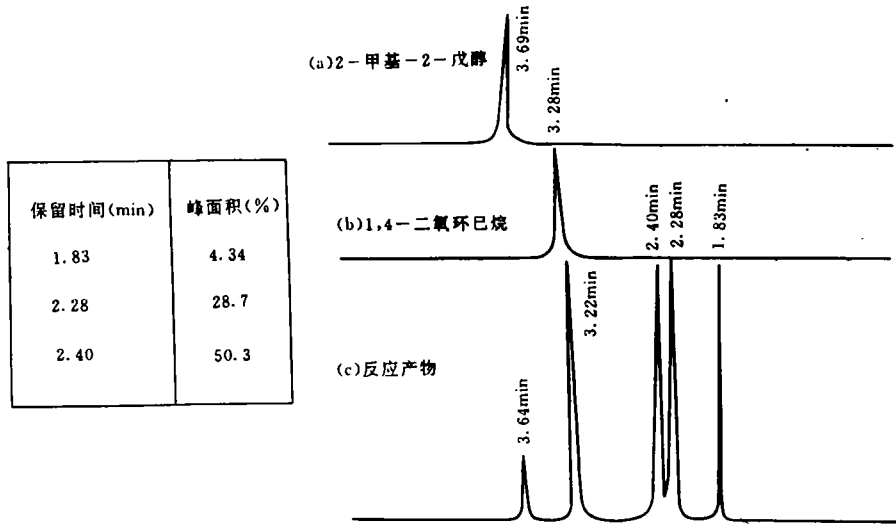


图5 气相色谱图

Fig. 5 GC spetragram

事实上,以大面积、大厚度存在的粘土岩作为催化剂,特别是蒙脱石无论是在量上还是在质上都具优势,在地质历史过程中催化有机质形成生物-热催化过渡带气作用巨大(朱扬明,1991)。

4 几点认识

(1) 生物-热催化过渡带气(埋藏1000—2800m)是处在活跃的成岩作用阶段,特别是在孔隙水参与下粘土矿物的频繁转化,对晶间发生阳离子交换、表面形成酸性质子极为有利。

(2) 粘土矿物中蒙脱石的吸附性最强、表面酸最大、低温阶段的催化作用最强,因此,过渡带气形成主要受蒙脱石催化作用。

(3) 催化的动力是蒙脱石向混层矿物转化,在蒙脱石晶间发生大量的Al-Si,从而在其表面产生酸性(李作俊,1990),蒙脱石矿物作为酸性质子源,使有机质形成正碳离子过渡态,进而碳-碳键的断裂形成气态烃。

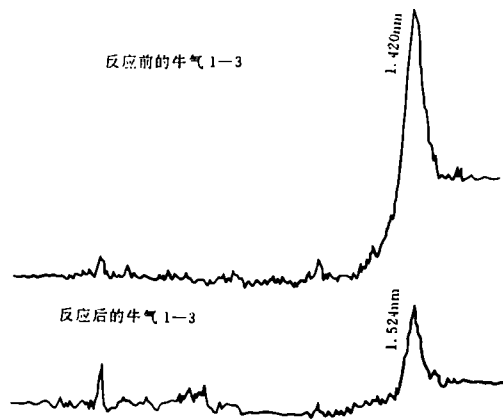


图6 反应前后牛气1-3样品的XRD对比图谱

Fig. 6 XRD spectrum comparision of Niouqi 1-3 samples before and after reaction

收稿日期:1994年10月15日

参 考 文 献

- [1]王行信,1990,有机粘土化学在油气生成研究中的意义,石油地质译文集,北京:石油工业出版社。
- [2]张义纲等,1991,天然气的生成、聚集和保存,南京:河海大学出版社。
- [3]朱扬明,1991,矿物质对有机质演化影响的研究,地球化学,(3):306~311。
- [4]李作俊,多相催化反应动力学基础,北京大学出版社。
- [5]Almon, W. R., 1974, Petroleum-forming reaction; clay catalyzed fatty acid decarboxylation, Ph. D. Thesis Univ. Missouri-Columbia, 135(Diss. Abs. Int, 36(1): 129,13,1975)。
- [6]Bruno Lanson, 1992, characterization of the end of semectite-to-illite transformation, clay and clay minerals, 40(1): 40-52.

Research of Clay Minerals Catalysis on the Formation of Transitional Zone Nature Gas

Lei Huaiyan Guan Ping Fang Xuan

(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, 730000)

Abstract

In this paper the existence style of hydrocarbons in the clay minerals has been analysed and the surface acid of clay minerals has been determined. Meanwhile, the simulating experiment has been carried out by mixing low-mature source rock and its kerogen extracts with different clay minerals. Through the experiment of alcohol dehydration reaction catalysed by clay minerals, the clay mineral catalysis of hydrocarbons to produce transitional zone nature gas has been discussed. The chief conclusions are as follows:

Montmorillonite is the main catalyst for the formation of transitional zone nature gas because there are large amounts of Al^{3+} replacing Si^{4+} in its crystal layers when M \rightarrow I/M transition occurs during diagenesis. As a result, the electric charge balance on the surface of montmorillonite is destroyed to form surface acids such as Bronsted and Lowes acids which cause long chain hydrocarbons broken to produce light hydrocarbons with short chain.