

有机粘土复合体与油气生成

王行信 王国力 蔡进功 包于进 著



石油工业出版社

有机粘土复合体与油气生成

王行信 王国力 蔡进功 包于进 著

石油工业出版社

内 容 提 要

本书系统阐述了土壤及河、湖、海不同水体和沉积物(岩)中粘土和有机质的组成特征,表明土壤、水体和沉积物(岩)中的有机质绝大部分都是以不同方式与粘土结合,以有机粘土复合体的形式存在。有机粘土复合体的形成和分布对有机质的富集和沉积有极重要的作用。用有机粘土化学观点阐述了地层条件下烃源岩不同粘土组分的催化特性对有机质生烃影响、烃源岩粘土矿物成岩作用与有机质生烃反应的成因联系,表明有机粘土化学应是导致烃源岩蒙皂石成岩变化和有机质生烃反应的内在原因,烃源岩粘土的催化活性大小是决定烃源岩生烃潜力大小的关键。

本书可供油气地质、沉积、土壤和海洋专业的技术人员及有关院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机粘土复合体与油气生成/王行信,王国力等著.

北京:石油工业出版社,2006.6

ISBN 7-5021-5295-4

I. 有…

II. ①王… ②王…

III. 石油生成-研究

IV. P618.130.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 131998 号

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址: www.petropub.com.cn

总 机: (010) 64262233 发行部: (010) 64210392

经 销: 全国新华书店

印 刷: 石油工业出版社印刷厂

2006 年 6 月第 1 版 2006 年 6 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本: 1/16 印张: 11.75

字数: 298 千字 印数: 1—1000 册

定价: 35.00 元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

前 言

粘土和有机质广泛分布在大气圈、水圈、地表土壤和沉积物（岩）中，是地球表面分布最广泛、含量最丰富的两类物质。它们大多数呈细分散胶体状态，具有很大的比表面积和表面活性，彼此有很大的亲和力，能相互吸引结合成有机粘土复合体。大量的研究表明，自然界中的有机质大部分均以有机粘土复合体的形式存在，它说明有机粘土化学反应是自然界广泛存在的一种重要现象，对它的重要性正如 Jack（1963）指出的：“有机质与矿物质相结合而形成有机矿质复合体是一种合成作用，它与光合作用一样是生命繁衍所必须的，可是我们对它的了解比光合作用要少得多。”

我国著名的土壤学家熊毅在 20 世纪 70 年代就指出：土壤中的无机胶体和有机胶体经常是用各种结合力紧密结合的，“洗净”的无机胶体和碱溶的有机胶体都不能代表真正的土壤胶体，只有研究土壤有机无机复合体的性质才能了解存在于土壤中的真实胶体情况。目前，有机地球化学对烃源岩的研究，也是把有机质从烃源岩中提取出来再进行分析研究，而且不研究矿物质。有机组分在样品制备和提取过程中不可避免地会发生某些组分的散失、富集和成分变化。大量的分析结果表明，同一块样品采用不同的提取液、不同的分析流程和分析方法，分析结果可以有很大的差别。黄第藩（2003）指出：“在我国，生油岩氯仿抽提物（氯仿沥青“A”）及其总烃含量长期以来被作为有机质丰度和质量的一项重要地球化学指标。尽管氯仿抽提物的组成与原油组成较为接近，但氯仿抽提率很低，得到的抽提物并不能代表真正意义的可溶有机质。”因此，有机地球化学家对烃源岩中有机质的真实组成和赋存状态并非了解的很透彻。

Tissot 等把有机质的生烃反应概括为“干酪根热降解”。温度成了影响有机质生烃的唯一因素，而且据此提出了生油门限温度（深度）的概念。虽然该理论与大多数含油气盆地有机质晚期成烃的现象吻合，被广大石油地球化学家所接受。但是，现象并不能保证理论的真理性。把温度作为影响有机质生烃的唯一因素，显然有失地球科学思维的整体性，偏离了有机质生烃的真实过程。干酪根热降解生烃理论至今无法解释严重缺氢的干酪根要生成含氢丰富的烃类（如 CH_4 ），那么氢从哪里来的？对这样一个至关重要的问题有机地球化学家们始终讳莫如深，未能为干酪根生油理论提供一块立足的基石。另外像粘土催化问题，虽然大量的试验结果证明，不同矿物对有机质生烃反应和反应产物（油气）组成有很大影响并且已成共识，但在目前所有的有机质生烃理论模型都未考虑粘土催化对有机质生烃的不同影响。

关于有机质烃反应与烃源岩矿物组成和成岩作用关系问题，世界含油气盆地的大量研究还表明，不仅世界上大多数含油气盆地烃源岩成岩以前的粘土矿物组成以富含蒙皂石为特征，不同地质时代的油气储量与其烃源岩中膨胀性粘土矿物的相对含量有着密切的关系；而且烃源岩成岩过程中蒙皂石伊利石化反应与有机质生烃反应，在同一剖面内两者有着相同的温度（深度）界线，这表明有机质的生烃反应与烃源岩膨胀性粘土的丰度和成岩变化有着密切的成因联系。干酪根热降解生油理论无法解释这一重要的地质现象。

煤成烃的发现打破了干酪根的生烃模式，未成熟烃的发现打破了干酪根生油门限，这些都是对干酪根热降解生油理论的挑战。研究已经证明，在成岩早期一些有机组分可以不经

干酪根阶段直接成烃，研究结果本身就对干酪根生油理论提出了质疑。有机地球化学家们由于在长期研究实践中形成了牢固的干酪根思维习性，面对如此严重的挑战和理论本身存在的诸多问题，他们还是用干酪根的方法去研究这些新的问题。正如王维（1996）所指出的：“就以往我国的科学（包括地球科学）研究而言，基本上是在引进国外现成的理论和技术方法来发展的，而且某种观念一旦为人们所接受，后人奉若圣明，就不敢超越。”

地球科学是一个充满创造性思维的科学领域。地球科学研究的关键是理论先行，因为观察需要依靠理论的把握，正如爱因斯坦所言“你能不能观察眼前的现象，取决于你运用什么样的理论，理论决定看你到底能够观察什么”。书中引用大量的有机地球化学研究成果，并且用有机粘土化学理论解释了烃源岩有机质生烃过程中氢的来源、粘土催化活性对烃源岩生烃潜力的影响以及有机质生烃反应与粘土矿物成岩变化之间的内在联系。

笔者在1979年首次对粘土矿物的成岩变化与有机质生烃关系进行了研究，运用有机粘土化学理论和研究方法，探讨了烃源岩中有机质与粘土矿物的相互作用，这对研究有机质生烃演化历程具有开创性的意义。正是在这种情况下，中国石油化工集团公司科技发展部于1999年10月决定把“沉积盆地成烃成藏基础理论研究”作为“十五”重大基础科研和重点科技攻关项目。笔者有幸参加了该项研究工作，重点对烃源岩中有机粘土复合体开展了研究，探讨烃源岩有机质的赋存形式和富集机制，并得到中国石油化工集团公司科技发展部的资金资助，从而确保了研究工作的顺利完成。在研究项目的开展过程中，除了进行分析检测方法和研究内容的探索外，项目组成员自1999年以来围绕地球科学的整体性和系统性，紧紧地抓住有机质与粘土矿物间的相互关系，调研了大量的国内外有关有机质与粘土矿物相互关系的文献，探索烃源岩有机质富集和有机质生烃研究的新思路。整个调研研究工作于2003年底完成，本书是在完成调研报告的基础上，经王行信、王国力、蔡进功和包于进等精炼、总结而成。

该书在完成了大量的调研工作基础上，先后对有机粘土化学的基本理论及发展状况，土壤中有有机质的特征以及与粘土矿物间的关系，海洋、湖泊和河流有机质的类型及沉积特征，泥质沉积物有机质的富集及分布特征，烃源岩中泥岩的成岩演化与有机质演化间的关系以及粘土矿物对有机质生烃催化作用进行了分析，在此基础上对油气生成理论提出思考，探讨新的研究思路和研究方法。第一章粘土与有机质由包于进编写，第二章有机粘土化学和有机粘土复合体由王行信、詹旭编写，第三章土壤中的粘土和有机质由王行信、蔡进功编写，第四章水体中的粘土颗粒和有机质由蔡进功、王国力编写，第五章沉积物中的粘土矿物和有机质由王国力、包于进编写，第六章烃源岩泥岩粘土矿物和有机质的成岩演化由王行信、蔡进功编写，第七章粘土矿物对有机质生烃的催化作用由王行信、詹旭编写，第八章对生油理论研究的思考由王行信、蔡进功、包于进编写。全书由王行信统稿。

中国石油化工集团公司石油勘探开发研究院的关德范教授、王捷教授，中国石油化工集团公司科技发展部的张永刚教授，同济大学海洋学院李从先教授，胜利油田地质院周自立教授、张林晔教授和徐金鲤高级工程师，中国海洋大学地质系郭志刚教授，对研究工作给予了关心和指导，对此表示衷心地感谢！

感谢杭州地质研究所韩守华高级工程师、张跃平高级工程师、陈志红工程师和徐利珍女士在资料收集和文字整理工作中的大力支持，他们的帮助使此书能顺利完成。

在本书出版之际，笔者特别感谢石油工业出版社谭忠心副编审，没有他的支持和鼓励，此书不可能现在就与大家见面。

有机粘土化学研究在 20 世纪 80 年代以来，在工农业生产、国防科技和环境保护等领域都得到快速发展，国外称它为“21 世纪的科学”，笔者真心希望它在 21 世纪的生油理论研究中也会有很大的发展。

目 录

第一章 粘土与有机质	(1)
一、粘土.....	(1)
二、有机质.....	(6)
三、有机质与粘土矿物的关系.....	(9)
第二章 有机粘土化学和有机粘土复合体	(12)
一、有机粘土化学的基本概念	(12)
二、有机粘土化学的反应机理	(14)
三、有机粘土复合体的分类	(15)
四、影响粘土和有机化合物相互作用的因素	(16)
五、不同粘土矿物对有机质的吸附作用	(22)
六、有机粘土复合体的性质	(29)
七、有机粘土化学的研究方法	(30)
第三章 土壤中的粘土和有机质	(35)
一、土壤粘土	(35)
二、土壤有机质	(36)
三、土壤有机粘土复合体	(41)
第四章 水体中的粘土和有机质	(50)
一、水体中的粘土	(50)
二、水体中的有机质	(52)
三、水体中的有机—粘土反应	(59)
四、生物化学反应对有机质和粘土矿物的影响	(62)
五、粘土和有机质的沉积作用	(64)
第五章 沉积物中的粘土矿物和有机质	(74)
一、沉积物（岩）中的粘土矿物	(74)
二、现代沉积物中的有机质	(75)
三、有机质的早期成岩作用	(82)
四、烃源岩中的有机质	(87)
第六章 烃源岩粘土矿物和有机质的成岩演化	(93)
一、烃源岩粘土矿物的成岩演化	(93)
二、烃源岩有机质的热演化	(99)
三、烃源岩粘土矿物成岩变化与有机质生烃的关系.....	(102)
四、烃源岩有机质生烃与粘土矿物成岩变化的有机—无机成岩反应特征.....	(107)
第七章 粘土矿物对有机质生烃的催化作用	(114)
一、催化反应与催化剂.....	(115)
二、粘土矿物的催化机理和影响因素.....	(116)

三、不同矿物对有机质热解和烃类组成影响的试验研究·····	(119)
四、地层条件下粘土矿物的催化作用·····	(126)
第八章 对生油理论研究的思考·····	(135)
一、干酪根生油理论有待完善·····	(135)
二、干酪根生油理论研究的几个问题·····	(137)
三、未熟—低熟油研究中的三个问题·····	(143)
四、对有机质生烃理论研究的两点认识·····	(151)
五、有机粘土化学理论在生油理论研究中的意义·····	(155)
参考文献·····	(159)

第一章 粘土与有机质

一、粘土

1. 粘土和粘土矿物的概念

粘土通常是指天然的、土状的细粒集合体，当它与少量的水混合时会产生可塑性，它的化学成分主要是氧化硅、氧化铝、水、少量铁、碱金属和碱土金属氧化物。在沉积岩的研究中，目前国际上多数趋向于把小于 $2\mu\text{m}$ 的颗粒作为粘土粒级的上限。但是，实际上不同的研究者所采用的粘土粒级上限并不相同，也有人采用小于 $1\mu\text{m}$ 或小于 $5\mu\text{m}$ 作为粘土粒级的上限。

由于粘土很细，除高岭石外一般在光学显微镜下很难见到它们的晶形，所以最早认为粘土是由高岭石或非晶质的胶体聚合物组成的。Hading (1923) 和 Rinner (1924) 分别用 X 射线分析矿物晶体结构的方法进行了粘土的 X 射线分析，揭示了粘土的主体都是由结晶物质组成的，人们把这种组成粘土主体的矿物称为粘土矿物。

粘土和粘土矿物是两个既有相互联系又有区别的概念，在粘土中除粘土矿物外，还包括以下组分：

- (1) 粘土粒级的碎屑矿物，常见的有石英、长石等；
- (2) 盐类矿物，常见的有各种碳酸盐（如方解石、菱铁矿、白云石）、硫酸盐（石膏、硬石膏等）、沸石类等矿物，水体中的自生碳酸盐颗粒一般粒度均小于 $1\sim 4\mu\text{m}$ ；
- (3) 非晶质组分，主要是硅、铝和铁的氧化物和氢氧化物胶体；
- (4) 有机质。

2. 粘土矿物的晶体结构特征

粘土矿物分晶质和非晶质的两大类。含油气盆地中的粘土矿物一般都是以结晶质的层状硅酸盐为主。常见的粘土矿物有伊利石、蒙皂石、绿泥石、混合层粘土（蒙皂石/伊利石、蒙皂石/绿泥石）和海绿石等。粘土矿物的晶体结构具有以下两大特征。

(1) 常见粘土矿物的基本结构单元都是由硅氧四面体和铝氧（氢氧）八面体按不同的方式叠合而成的。按四面体片和八面体片两种晶片配合比例的不同，可将常见的粘土矿物单元晶层分为 $1:1$ 和 $2:1$ 层型两大类。图 1—1 是常见粘土矿物的结构图，从图中可见，高岭石属 $1:1$ 型，无层间物质；蒙皂石属 $2:1$ 型，层间离子为钙、钠等水化离子或有机物质；伊利石亦属 $2:1$ 型，层间离子为 K^+ ；绿泥石属 $2:1$ 型，层间为一层 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ，因此也有人把绿泥石作为 $2:1:1$ 层型。不同粘土矿物晶体结构的差异在于单元晶层和层间物质组成的不同。

(2) 在晶体结构内广泛存在有序—无序的过渡结构和混合层结构。

研究表明，实际的粘土矿物结构要比这种理想结构复杂得多。在粘土矿物结构中广泛存在类质同象替换、单元晶层堆叠的无序和混合层结构，这是粘土矿物具有很大表面活性的一个重要原因。

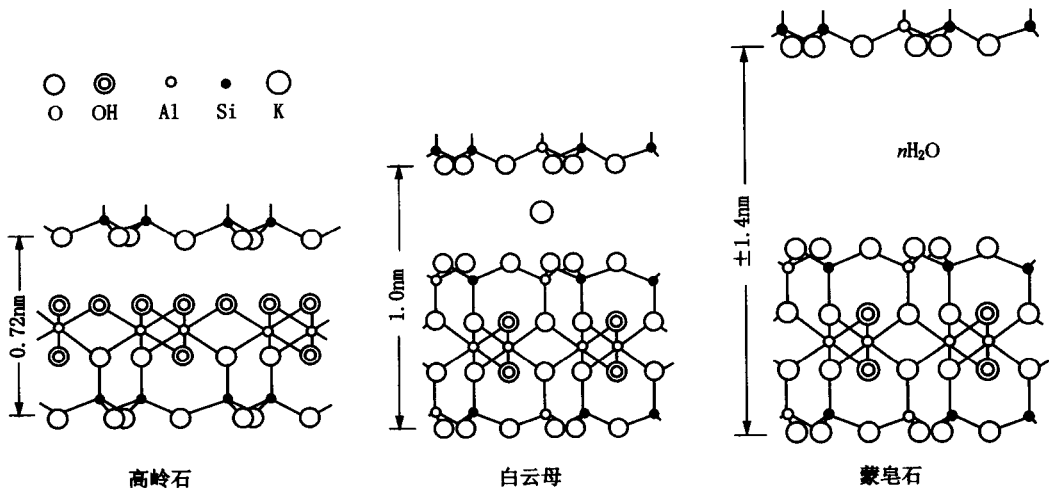


图 1—1 常见粘土矿物的晶体结构

3. 粘土和粘土矿物的理化性质

1) 粘土矿物的化学组成

地层中的粘土矿物都属于含水的铝硅酸盐，不同粘土矿物的主要成分都是 Al₂O₃、SiO₂ 和 H₂O，次要成分主要为含铁、镁、钙、钾、钠的氧化物。表 1—1 是常见粘土矿物的化学式。

表 1—1 常见粘土矿物的化学式

矿 物	化 学 式
高 岭 石	Al ₄ [Si ₄ O ₁₀] (OH) ₈
蒙 皂 石	(1/2Ca, Na) 0.66 (Al, Mg, Fe) ₄ [(Si, Al) ₈ O ₂₀] (OH) ₄ • nH ₂ O
伊 利 石	K _{1-1.5} Al ₄ [Si _{7-6.5} Al _{1-1.5} O ₂₀] (OH) ₄
绿 泥 石	(Mg, Al, Fe) ₁₂ [Si, Al] ₈ O ₂₀] (OH) ₁₆

2) 粘土胶体的比表面积和表面能

大多数粘土和粘土矿物均属胶体分散体系（1nm~1μm）。具有很大的比表面积是粘土和粘土矿物一个非常重要的性质，它是使粘土和粘土矿物具有很大表面活性的一个重要原因。表 1—2 表示常见粘土矿物的比表面积大小，从中可见，蒙皂石的比表面积远远大于其他粘土矿物。另外与其他粘土矿物不同的是，蒙皂石的比表面积主要分布在层间。

表 1—2 粘土矿物的比表面积

粘土矿物	内表面积 (m ² /g)	外表面积 (m ² /g)	总表面积 (m ² /g)
蒙皂石	750	50	800
蛭石	750	<1	750
绿泥石	0	15	15
高岭石	0	15	15
伊利石	0	30	30

3) 粘土矿物的电性

粘土矿物通常都带有负电荷。粘土矿物的电荷性质、大小和分布特征不仅直接影响它对无机和有机阳离子的吸附性和阳离子交换性质，而且也直接影响粘土胶体的分散和絮凝，影响粘土胶体的流变性，它是影响粘土一系列物理化学性质的重要原因。了解粘土矿物的电荷性质对粘土矿物体系特征研究具有重要的意义。

粘土矿物的电荷按其性质（或成因）可以分为两类，即永久负电荷（结构电荷）和可变电荷（表面电荷）。

永久负电荷（结构电荷）：是由于四面体和八面体内的高价阳离子被低价阳离子替换使粘土矿物晶层带有负电荷。这种负电荷的大小和分布与晶体中不等价离子置换的程度和粘土矿物的结晶度有关，决定于粘土矿物的晶体结构特征，与周围介质无关。由此产生的负电荷在粘土矿物基面上呈层状分布，在粘土矿物晶体结构内通过吸附各种层间阳离子而达到粘土矿物单元晶层的电荷平衡。

不同的粘土矿物由于晶格中的离子替换的情况不同，它们的结构电荷大小也不同。蒙皂石的阳离子置换多发生在八面体中，八面体中的 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 置换，这种置换的数量一般不超过 15%，每个单位晶胞约有 0.66 个剩余负电荷，相当于每 100g 蒙皂石具有 80~150mmol 的负电荷。

伊利石的阳离子替换主要发生在四面体中，四面体中有六分之一的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 置换，每个单位晶胞约有 1.8 个剩余负电荷。由于伊利石的晶层间吸附了部分难以交换的 K^{+} 离子，每 100g 伊利石仅有 10~40mmol 的负电荷。

早期认为高岭石晶胞中的正、负电荷是平衡的，晶体中不存在不等价的离子替换。但是近代对高岭石的研究结果表明，在高岭石的四面体中存在 Al^{3+} 置换 Si^{4+} 的现象，由此产生永久性负电荷的数量在每 100g 高岭石中为 2mmol 以上。

可变电荷：粘土矿物的可变电荷（表面电荷）分布在基面的侧缘断口上，它是由裸露在断口上的部分硅、铝离子和羟基中的氢离子未被公用而产生电荷不平衡，与粘土矿物表面的化学变化和离子吸附有关。由此产生的电荷多少与粘土的比表面积有密切关系，即决定于粘土矿物的细分散程度，粘土矿物的细分散程度越高，由此而来产生的电荷不平衡也越甚。

可变电荷的性质取决于介质 pH 值的大小。由于 Al 是一种两性元素，边缘裸露的 Al^{3+} 在不同的介质条件下， Al_2O_3 水解的性质不同：在碱性介质中， Al_2O_3 表现为弱酸性，这时粘土表面带负电；在酸性介质条件下， Al_2O_3 表现为弱碱性，这时粘土表面带正电。

Thiessen 做了一个有趣的试验。他把高岭石溶胶和负电性金溶胶混合，并且拍摄了混合物的电子显微镜照片。从照片中可见细小的负电性金颗粒好像专门吸附在高岭石大薄片的边缘表面上。这一现象支持边缘正电荷这个概念。另外，粘土在一定条件下显示一定的阴离子吸附量。例如，高岭石在微酸性环境中显示小的阴离子吸附量，但在碱性悬浮体中没有。这一事实也支持边缘正电荷的概念。

粘土的净电荷：是指粘土所带正负电荷的代数和。粘土颗粒一般在水介质中都是负电荷大于正电荷，所以它总是带负电荷的。

不同类型粘土矿物组成的粘土，它们所带的负电荷数量不同：高岭石 3~15mmol/100g，伊利石 10~40mmol/100g，蒙脱石 80~150mmol/100g，海泡石 20~45mmol/100g，凹凸棒石 5~20mmol/100g。同一种粘土矿物的负电荷量随粒度的变细增加。介质 pH 值的

变化可影响粘土的可变电荷，粘土颗粒的正电荷随 pH 值的降低而增大。但是 pH 值的变化不影响粘土永久（结构）负电荷的变化。

4) 粘土矿物的亲水性

粘土矿物是一种含水的铝硅酸盐。在粘土矿物中除了含有以羟基形式存在于结构内部的结晶水外，还有存在于粘土矿物单元晶层之间的层间水和吸附在粘土矿物表面的吸附水。高度的亲水性是粘土矿物极为重要的特征。粘土的许多物理化学性质，诸如膨胀、收缩、应变性质等都与粘土矿物的亲水性有密切关系。粘土矿物的亲水性特征主要与层间水和吸附水有关。

奥西波夫（1979）根据粘土矿物晶体化学结构和有关水的吸附作用的大量实验研究资料，在粘土矿物表面上可以分出四个能量不等的水吸附中心，这四个能量不等的水吸附中心，也即粘土矿物表面四个能量不等的活化（水化）中心，它们是：

- (1) 基面氧原子面复三角形晶胞中的水分子；
- (2) 与基面的氧原子和氢氧根结合的水分子；
- (3) 与交换性阳离子结合的水分子；
- (4) 与侧缘断口上化合价未饱和原子结合的水分子。

粘土表面的水化中心也就是粘土表面的活化中心。粘土表面存在不同能量的水化中心，它与粘土表面的结合特征不同，即使在粘土相同部位也存在不同能量的结合状态，由此就不难理解粘土与有机质结合状态的多样性和复杂性。

5) 粘土矿物的阳离子交换性

由于粘土矿物晶体内存在以低价阳离子替换高价阳离子的不等价离子交换以及晶体侧缘断口破键的存在和羟基中氢裸露的影响，导致粘土矿物表面的电荷不平衡，它可以从周围介质中吸附阳离子补偿电荷的不足。当介质条件发生变化时，这些被粘土吸附的阳离子又可与新介质中的阳离子进行交换，在上述交换过程中，粘土矿物的晶体结构特征不变，但是粘土矿物的动力学性质随着交换性阳离子的不同可发生明显的变化。阳离子的交换是粘土矿物十分重要的性质，对粘土矿物的动力学性质有着明显的影响。粘土矿物阳离子交换量的大小是衡量粘土矿物对周围环境敏感性的一种标志。

粘土矿物吸附交换阳离子能力（阳离子交换总量）的大小，用每 100g 粘土在 pH 等于 7 的介质条件下所能吸附的交换阳离子数（mmol/100g）来表示。表 1—3 表示几种常见的粘土矿物阳离子交换的大小，在 pH 等于 7 的条件下，多数粘土不存在或仅存在极少量的正电荷，此时粘土的阳离子交换所表示的负电荷就是其净电荷量。

表 1—3 粘土矿物的阳离子交换量

粘土矿物	蒙皂石	蛭石	伊利石	绿泥石	高岭石	埃洛石	海泡石	凹凸棒石
CEC (mmol/100g)	80~150	100~150	10~40	10~40	3~15	40~50	20~45	5~20

不同的粘土矿物不仅阳离子交换能力不同，而且交换性阳离子在粘土矿物中的分布特征也不同。蒙皂石的交换性阳离子主要分布在层间位置，约占交换阳离子总量的 80%，其余 20% 的交换阳离子则分布在侧缘的破键上。伊利石的交换性阳离子主要分布在它的外表面。高岭石的电荷不平衡主要是由晶体侧缘断口的破键引起的，所以它们的交换阳离子主要分布在侧缘断口上。值得提醒的是，由于粘土矿物侧缘断口的电荷具有两重性，因此其离子交换性也具有两重性。当介质的 pH 值由碱性变为酸性时，粘土矿物侧缘断口的性质也由吸附交

换性阳离子变为吸附阴离子。由于阴离子的水化能量较阳离子低得多，粘土矿物的这种变化会引起表面双电层的变化和亲水性的降低。

粘土矿物中最常见的交换性阳离子有 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 H^+ 。粘土矿物对不同阳离子吸附能力的大小是不同的，受化合价和质量作用定律的控制。在其他条件相同的情况下，离子的化合价越高，粘土矿物对它的引力越强，与粘土矿物结合后越不易被置换，常见的阳离子和阴离子置换能力的大小可按下列顺序排列：

阳离子： $\text{H}^+ > \text{Al}^{3+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Rb}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$

阴离子： $\text{OH}^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{P}_2\text{O}_4^{4-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{CNS}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-}$

从上述可见，在相同的浓度下，不同阳离子相互交换的一般规律是高价阳离子可以优先交换低价阳离子，在化合价相同的情况下，离子半径大的可以优先替换离子半径小的，只有 H^+ 是例外（它的性质很像二价阳离子）。因此，不同阳离子与粘土矿物发生离子交换的能力不同。据国外研究，当溶液中有 10% 的阳离子为 Ca^{2+} ，其余 90% 的阳离子为 Na^+ 时， Ca^{2+} 占据粘土矿物 40% 以上的交换位置；当 Ca^{2+} 和 Na^+ 的浓度各占 50% 时， Ca^{2+} 占据粘土矿物 95% 以上的交换位置。

阳离子的交换顺序还随着粘土矿物类型的不同而有差异。对同一种粘土矿物来说，不同阳离子的交换顺序还与阳离子的性质、浓度及阴离子的性质有关。例如对交换性阳离子 Ca^{2+} 来说，粘土表面上吸附的可交换性 Ca^{2+} 的浓度越小就越难交换；但是如粘土表面吸附的是可交换性阳离子 Na^+ ，则浓度越小就越容易交换。

粘土矿物表面可以吸附无机的阳离子和极性水分子以保持其晶体内部和侧面断键引起的电荷的平衡。同样理由，粘土矿物的这些阳离子交换点也可以吸附有机物质达到晶体内部电荷的平衡。被吸附的有机质与粘土矿物结合构成有机粘土复合体。

6) 絮凝与分散

絮凝和分散是粘土—水体系的重要特征。粘土胶体絮凝条件的研究对粘土的沉积作用和泥质沉积物微组构的特征和形成条件研究都具有重要意义。当粘土颗粒在水介质中趋于聚集成团块时，称粘土处于絮凝状态。当这些团块分裂散开时，则处于分散状态或反絮凝状态。Van Olphen (1963) 指出：稳定悬浮体和絮凝悬浮体在沉积微粒排列结构上不同，前者形成密实沉积，后者形成蓬松沉积。他在 1977 年还描述了微粒结合的多种模式，并指出当片状粘土微粒絮凝时微粒缔合的三种模式：面—面 (F—F)、边—面 (E—F) 和边—边 (E—E)。只有 EE 和 EF 缔合的聚集体称为絮凝体，而 FF 结合的称为集体。

影响粘土絮凝和分散的最主要因素是粘土—水体系电介质的类型和浓度，阳离子交换作用和水介质的 pH 值。

粘土颗粒侧缘断口的表面电荷性质随介质 pH 值的变化而变化，这是影响粘土胶体分散和凝聚的重要因素，如图 1—2 所示。在碱性介质中，由于粘土断口表面带负电荷，与基本面上的负电荷一致，使粘土颗粒的负电位增大，不同粘土颗粒相互排斥，有利于它们在分散体系中的稳定。在酸性介质中，粘土侧面断口表面带正电荷，与粘土基面上负电荷性质相反，这样不但降低了粘土颗粒负电位，并且由于带正电荷的断口与带负电荷的基面之间发生基面—断口型的偶极式相互作用，导致粘土分散体系稳定性的降低和粘土颗粒的凝聚。在钻井过程中，为了保持泥浆有好的稳定性，往往在泥浆中加入大量的碱，其目的就是为了使粘土的侧缘断口表面带负电荷，改善泥浆的分散性。

水介质中电介质的浓度和电价对粘土胶体的絮凝和分散也有重大的影响。当介质中带正

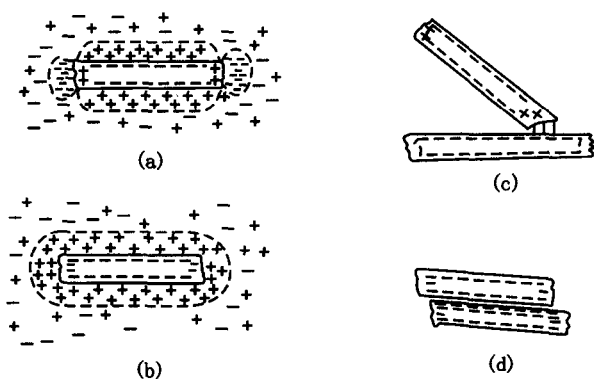


图 1—2 粘土颗粒在介质中的电荷状态及静电作用示意图 (据沈明道, 1993)

- (a) 粘粒在酸性介质的电荷状态; (b) 粘粒在碱性介质的电荷状态; (c) 两颗粒在酸性介质中的静电 (偶极) 相作用示意图; (d) 两颗粒在碱性介质中的静电作用示意图

电荷的平衡阳离子浓度增加时就会压缩双电层的厚度, 使粘土颗粒相互吸引而发生絮凝。

介质中不同阳离子的絮凝值不同。与颗粒电荷相反的离子的絮凝值主要决定于离子价而不是离子的种类。电荷相反的离子的价数越高, 其絮凝能力越强, 因而其絮凝浓度越低。单价离子为 $25 \sim 150 \text{ mM/dm}^3$, 二价离子为 $0.5 \sim 2.0 \text{ mM/dm}^3$, 三价离子为 $0.01 \sim 0.1 \text{ mM/dm}^3$ 。赵红挺、马毅杰 (1993) 的研究表明, 蒙皂石胶体的絮凝值都大于高岭石和伊利石。不同粘土矿物絮凝值的差异是影响沉积分异作用的重要因素。

另外, 当介质的介电常数降低时, 双电层的厚度减少。加入能与水互溶的有机溶剂如醇或丙酮到溶胶中, 可以大大减少双电层的厚度。这个理论解释了众所周知的多数极性溶剂使电介质絮凝能力提高的事实。

二、有机质

1. 有机质的概念

“有机”这一化学术语总是与生物体联系在一起的。随着有机化学的发展, 目前认为有机物是具有碳键的含碳化合物。不具碳键的含碳化合物 (甲烷、石墨、碳酸盐) 不属有机物。在石油地质界, “有机质”或“有机物质”是指直接或间接来源于生物有机体, 并且以单独或聚合物形式存在的有机分子组成的物质。地球上的有机化合物或有机质, 按其存在状态可以分为生物体和沉积物或沉积岩中的有机集合体两部分。

生物分子是生物体最重要的组成部分, 包括糖、脂、核酸和蛋白质等生物大分子, 是构成生命体和维持生命现象的最基本物质。不论是活的生物, 还是生物死亡后, 都形成蛋白质、碳水化合物、脂肪、木质素和丹宁, 以及剩余的生物残体, 它们组成了沉积物 (岩) 中有机质的总体。

对地壳中有机碳的调查表明, 生物体中的有机碳仅占地壳中有机碳的极少部分, 大部分的有机质以有机集合体的形式存在于沉积物和沉积岩中 (表 1—4)。

表 1—4 地壳中的有机碳 (据 Welte, 1970)

有机碳赋存场所	有机碳总量 ($\times 10^{15} \text{ t}$)
生物体中的和溶解的	0.003
沉积物	5.0
沉积变质岩 (占有变质岩的 80%)	1.4
有机碳总量	6.4

2. 生物分子的化学组成和结构特征

1) 生物分子的化学组成

构成生命体的生物分子氨基酸、蛋白质、核酸、碳水化合物和脂类、木质素和丹宁等虽然极其复杂多样，但它的化学元素组成却是十分简单的。所有生物体都是由水、无机离子和生物分子三类物质组成的。水约占生物体质量的三分之二，生物分子约占三分之一，无机离子约占百分之一。在各种生物体内目前只发现 28 种元素，C、H、O 和 N 是组成生命体的最基本的元素，这四种元素占了生物体系质量的 99% 以上。S、P、Cl、Ca、K、Na 和 Mg 七种元素也是组成生命体的最基本的元素，其中 S 是蛋白质的重要组成元素、P 是核酸和 ATP 的基本组成元素，Ca、K、Na 和 Mg 是生物体内存在的主要无机离子。各种生物分子主要都是由以上 4 到 11 种元素组成，其余 17 种元素都属生物体内的少量或微量元素。生物分子的这种化学组成特征与粘土矿物有些相似，每种粘土矿物都是由 4~6 种化学元素组成。

2) 生物大分子的结构特征

尽管生物大分子的组成千变万化，但其与粘土矿物一样，都具有轮廓清晰的结构外形，具有以下特征：

(1) 生物大分子的结构单元。像各种粘土矿物都是由 Si—O 四面体和 Al—O(OH) 八面体的结构单元组成一样，所有的生物大分子也都是由为数不多、结构简单的小分子以某种方式连接而成。这些小分子化合物被称为结构单元分子。不同生物分子的结构单元分子如表 1—5。

表 1—5 生物分子的结构单元

生物大分子	结构单元分子
蛋白质	20 种氨基酸
核酸	核苷酸
脂	甘油、脂肪酸和胆碱
糖	单糖

(2) 富含各种官能团。组成粘土矿物的 Si、Al、O 和 H₂O，在粘土矿物结构中往往以 Si—O、Al—O、Al—OH 和 OH 各种基团的形式存在，组成有机分子的 C、H、S、N、O 也是形成各种不同基团，如羟基、醛基、酮基、羧基、氨基、酚基、醌基等。生物大分子中一般都含有多个不同类型的基团，每个基团具有不同的性质和反应，生物大分子所含的基团种类和性质是生物分子具有生理功能的基础。

(3) 广泛存在结构异构和立体异构。粘土矿物结构中广泛存在类质同象替换、多型和混合层结构和结构单元堆叠无序的复杂现象。在生物大分子中，广泛存在着非常复杂的结构异构和立体异构现象。结构异构是指分子中原子相互连接的次序不同而产生的异构现象。生物大分子的立体异构是指一种分子中的原子或原子团互相连接的次序相同，但由于在三度空间的不同排列方式而引起的异构现象。这种立体异构现象包括几何异构现象和光学异构现象两种。在生物大小分子中，这种异构现象是非常复杂多样的，例如由系统经不同的排列顺序形成线形或环形分子的一级结构而言，由四种核苷酸构成的含有 8 个核苷酸单元的 DNA，可以有 4⁸ (65536) 个不同一级结构的分子 (异构体)。

3. 有机质的物理化学特征

1) 有机质的胶体性质

如表 1—4 所示, 地壳中有机碳主要以细分散状存在于沉积物和沉积岩中, 它们的粒度与粘土矿物一样都在 1~100nm 的胶体粒级范围。生物体中的和溶解的有机碳仅占地壳中有机碳总量的 0.05%。在这些生物分子中, 某些生物大分子的颗粒也在胶体粒级内。如多数蛋白质的颗粒直径在 1~100nm 范围, 因此, 这些有机质都有很大的比表面积。把这些有机质分散到溶液中时, 具有胶体溶液的典型特征。如布朗运动、丁道尔现象、电泳现象、不能透过半渗透膜以及具有吸附和被吸附能力。

2) 两性电离和等电点特征

有机分子中多种多样的结构和官能团是有机物质表面产生可变电荷的重要来源。有机质分子中的氨基酸、蛋白质和核酸等都是具有明显的两性电离和等电点特征。一个氨基酸分子由一个带有能放出质子的氨基— NH_3^+ 正离子和一个能接受质子的羧基— COO^- 负离子组成。核酸分子既含有酸性基团 (磷酸基), 也含有碱性基团 (氨基), 因而核酸也具有两性性质。由于核酸分子中的磷酸是一个中等强度的酸, 而碱基 (氨基) 是一个弱碱, 所以核酸表现为酸性, 它的等电点比较低, DNA 的等电点在 4.0~4.5, RNA 的等电点为 2~2.5。

在不同的 pH 值环境下, 两性有机分子的电学性质不同。以蛋白质为例, 在 pH 值大于等电点溶液中, 蛋白质粒子带负电荷, 在电场中向正极移动; 在 pH 值小于等电点溶液中, 蛋白质粒子带正电荷, 在电场中向负极移动。在等电点 pH 值条件下, 蛋白质不发生电泳现象。

3) 有机质的溶解性质

有机分子在不同溶液中的溶解性质决定于它们的化学组成特征。氨基酸、蛋白质和核酸等具有明显两性电离和等电点特征的有机质, 大多能溶于水, 并能溶于稀酸和稀碱中, 由于许多蛋白质分子的表面分布着大量氨基酸残基的极性基团, 在溶液中能和水作用形成水合分子而表现为亲水胶体。蛋白质胶体的稳定性与它的相对分子质量大小、所带的电荷和水化作用有关。改变溶液的条件, 将影响蛋白质的溶解性质。在适当的条件下, 蛋白质能够从溶液中沉淀出来。

糖类中的单糖和低糖可溶于水, 但是多糖大多数都不溶于水, 它们能经水解反应转化成水溶性的 C_5 和 C_6 的低糖。

4. 生物体内的水

水是生物体中含量最丰富的物质, 约占生物体总量的 70%。

水对于物体具有重要意义, 其功能主要表现在两个基本方面。一是作为营养传输、酶催化反应和生物能量的转换的介质; 二是影响生物分子的结构、性质。

水分子的特征对生物大分子结构和性质的影响主要表现在:

(1) 形成氢键。生物分子中含有大量能够与水分子形成氢键的基团。水分子与生物分子之间形成氢键对于生物分子的性质和功能有重要影响作用, 例如, 水分子与蛋白质分子形成蛋白质—水氢键, 降低了分子内氢键对蛋白质立体结构的稳定作用。

(2) 水化作用。水分子是良好的极性溶剂, 生物分子的许多极性基团在水溶液中能发生水化作用, 通过氢键的形成使生物分子溶解于水或形成特殊的亲水区域。

(3) 疏水缔合作用。非极性分子或基团在水溶液中不能溶解。在水分子作用下, 非极性分子或基团在水溶液中有缔合在一起的趋势。

某些分子既含有亲水性的极性基团, 也含有疏水性的非极性基团, 这类分子通常称为两亲性分子。例如, 脂肪酸、表面活性剂和磷脂, 它们在水分子的作用下, 两亲性分子可以形

成两个区域：亲水区和疏水区。磷脂分子在水溶液中能够形成双层脂膜，就是疏水缔合作用的典型例子。

疏水缔合作用主要能稳定生物大分子的构象及其立体构造（例如蛋白质折叠等）。

（4）亲核作用。水分子中的氧原子含有未配对电子，具有亲核性能。许多重要的生物化学反应（如水解反应）是由于水分子亲核进攻而引起的。在生理条件下（ $\text{pH} \approx 7$ ），水的亲核性能比较弱，所以很多由水的亲核进攻引起的反应，需要在催化剂或酶的作用下进行，如酶催化的脂水解反应。

综上所述，水分子对生物大分子结构和性质的影响，主要是通过非共价作用力。如氢键、极性分子离解产生的正负离子作用、疏水缔合以及范德华力等而实现的。

在水溶液中，虽单个的非共价作用力比较弱，但是生物大分子如蛋白质、核酸等分子中含有大量这种弱作用力，总的作用力是不容忽视的。这些作用力在稳定生物大分子的立体结构、诱导生物分子共价键发生极化或极变、稳定反应过渡状态以及形成稳定的超分子（复合物）等方面具有重要意义。

三、有机质与粘土矿物的关系

1. 生物活动和有机质分解产生的 CO_2 和有机酸是由原岩形成粘土矿物的必要条件

现代土壤粘土矿物的大量研究表明，成土过程不等于风化过程。在成土过程中，土壤粘土矿物由原岩硅酸盐矿物→伊利石（绿泥石）→蛭石→蒙皂石→高岭石→三水铝石的演变过程，不是单纯的物理和化学风化作用，也有生物作用。藻类和真菌等微生物能分解硅酸盐矿物被看成是块状岩石风化的先锋（傅积平，张敬森，1965）。植物根系不仅以机械作用破坏岩石，而且能分泌有机质分解矿物。土壤腐殖质促进矿物淋溶，对土壤剖面中粘土矿物的演化、铁铝的氧化起着重要的作用。绿泥石状的铝蛭石就是在生物化学作用参与下硅酸盐岩石风化形成的土壤特有的粘土矿物。室内试验表明，在室温下合成高岭石时加入一种黄色的植物栲精（ $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$ ）能促进高岭石形成。淋滤形成粘土矿物的过程中涉及到 K、Na、Ca、Mg 碱金属和碱土金属离子被淋滤带走，在此过程中必须有 H^+ 的参加， H^+ 来源于由有机质分解和生物活动产生的有机酸和 CO_2 的水解。因此地表的成土过程和土壤粘土的演变特征总是与地表生物发育和生物化学反应特征紧密相联系的。

现代砂泥岩成岩作用的大量研究表明，砂泥岩中自生粘土矿物的形成与地层条件细菌的生物化学反应，特别是烃源岩有机质的热演化过程中析出的大量有机酸和 CO_2 有着密切的关系。地层中，如果没有这些酸性流体的作用，就不能导致地层中硅酸盐矿物的分解形成新生粘土矿物。

在地球形成之初，尚未有生物发育的阶段，现在的试验研究表明，该阶段地球表面有有机酸生成。1953 年米勒（S. L. Miller）最早模拟原始大气的条件，将 $\text{H}_2 \cdot \text{CH}_4 \cdot \text{NH}_3$ 和 H_2O 置于密闭容器中，通过加热和线圈放电，在混合气体中形成了对生命有极端重要意义的各种氨基酸和氰化氢（HCN）。继米勒之后，1954 年阿贝尔松（P. H. Abeison）又做了类似的模拟试验，证明在地球早期还原性大气条件下通过放电可形成各种氨基酸。以后巴哈尔（K. Bahadur，1954）用阳光照射甲醛 $\text{KNO}_3 \cdot \text{FeCl}_3$ 的水溶液，形成天氨酸、丝氨酸、赖氨酸。多多诺娃和西德罗娃（1961）用 145~180nm 紫外线作用于 $\text{CH}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{CO}$ 及 H_2O 的混合物也得到 4 种氨基酸和乙胺、胍、尿素、甲醛等。原田馨和福克斯（S. W. Fox）把