

文章编号 :1000-0550(2000)02-0319-05

含油气岩系中含铵矿物研究现状与前景^①

薛莲花¹ 陈国俊¹ 朱玉双² 张晓宝¹

1(中国科学院兰州地质研究所 兰州 730000) 2(西北大学地质系 西安 710069)

摘要 研究表明,在含油气岩系中,当有机质发生热演变而成熟,并逐渐向烃类转变的整个过程中,氮主要以 NH_4^+ 的形式释放出来而进入孔隙流体与周围介质(成岩矿物)相互作用,最重要的机制是 NH_4^+ 可取代粘土矿物(如伊利石、I/S 混层矿物等)层间的 K^+ 而参与成岩作用,形成含铵矿物,这一过程中氮的地球化学性质发生了重要变化,含铵矿物中固定 $-\text{NH}_4$ 的富集状况与有机质成熟度及烃类运移有关。通过研究成岩和油气生成、运移、聚集过程中氮的岩石地球化学行为及其控制因素,可将固定 $-\text{NH}_4$ 作为有机质成熟度和油气运移路径的一种新的、有意义的示踪剂。

关键词 氮 固定 $-\text{NH}_4$ 含铵矿物 取代作用 有机质成熟度 油气

第一作者简介 薛莲花 女 1964 年出生 副研究员 油气地质学

中图分类号 P618.130.1 **文献标识码** A

1 引言

有关含氮化合物和含铵矿物的研究在石油天然气地质学中的应用是一项尝试性的、富有创新精神的工作,正引起国内外有关学者的浓厚兴趣和关注。目前国外一些学者先后曾做过这方面的工作,并取得了一定的成果和新的进展,而国内在这方面的研究十分欠缺,特别是对含油气岩系中含铵矿物的研究至今无人问津。

目前,对有机质热演变机理和成岩作用的研究主要侧重于盆地沉积物埋藏过程中有机与无机之间的相互作用,以及碳、氧等元素的地球化学性质演变。由于氮特定的物理和化学性质,长期以来人们对氮在成岩和油气形成中的作用并未予以足够的重视,在我国此项研究工作尚属空白。最近 15 年来,随着分析测试手段和勘探技术的不断提高,人们越来越认识到氮及其化合物在有机质成熟、油气形成和成岩作用过程中发生了重要的变化,同时也包含了许多重要的地球化学信息,可作为有机质成熟状况和油气运聚路径的一种新的、有意义的示踪剂。

从目前的研究现状来看,含油气岩系中含铵矿物主要是指某些层状粘土矿物,如伊利石、伊/蒙混层矿物(I/S)等。而含氮有机化合物是原油和烃源岩中的一种非烃组分,以芳香稠环形式存在,主要有碱性吡啶类和非碱性吡咯类(如吡啶类),二者之比约为 1/3~1/4。吡咯类含氮化合物具有显著的油气运移分馏效应,可作为油气运移的示踪指标^[1,2];国内学者刘洛夫

等^[3,4]、朱扬明等^[5]、李素梅等^[6]先后进行过吡咯类含氮化合物在烃类运移中的应用探讨,并取得了可喜的成果。然而,他们的研究大多仅限于有机相(原油、干酪根等)含氮化合物中,而对无机相(如各种粘土矿物)及二者之间的关系并未涉足。本文介绍和综述了这方面的研究现状及亟待解决的问题和应用前景。

2 氮的成岩变化及含铵矿物的形成

2.1 氮的来源及含铵矿物的形成机制

愈来愈多的研究表明,有机质在热演化过程中能释放出大量的氮。氮可能来自成岩或早期浅变质作用中有机质的分解或其它一些过程以及烃类成熟的残留物,在煤和有机质成熟过程中能释放出 NH_3 是完全可以肯定的^[7]。氮是构成有机分子所必需的部分,大多数氮是以蛋白质中的氨基酸形式存在,并在一定条件下可降解产生活性氮化合物。植物中的叶绿素生物碱也可向原始碎屑物提供杂环氮^[8],它们随着沉积物沉积并埋藏于盆地中。

氮首先经历的成岩变化是 NH_4^+ 吸附在沉积粘土矿物上。早期有机质的脱氮作用和吸附作用产生的 NH_4^+ 都可与阳离子进行交换,有机质中氮的含量决定着溶液中 NH_4^+ 的富集程度。粘土矿物的类型影响着 NH_4^+ 的吸附量,层间负电荷高的粘土矿物(如伊利石、蛭石)比层间负电荷低的粘土矿物(如蒙脱石、高岭石)更能有效地吸附 NH_4^+ 。

随着温度和压力的升高,有机质逐渐成熟并向烃类转变。根据这种观点,Tissot 等建立了油气形成的

① 国家自然科学基金项目(批准号:49872049)资助

收稿日期:1999-10-12 收修改稿日期:1999-12-16

经典模式^[9]。当温度达到 50~150℃,压力为 30~150MPa 时,从有机质中释放出来的 NH₃ 在退化阶段达到最大值^[10]。这一过程是随着干酪根在热演化过程中结构逐渐破裂成较小单元进行的。在退化作用初始时,干酪根的结构主要是一种多芳香核组成的、随机分布的缩聚网状化学结构。随着退化作用的进行,芳香族及脂肪族间的 C—C 键断裂,最后脂肪族内部的 C—C 键和 C—H 键也断裂,同时伴随有像 NH₃ 这样的分子逸散出来,在适宜的成岩温度和 pH 值中低条件下,NH₃ 与 H⁺ 相互作用而导致孔隙流体中富集 NH₄⁺。随着 NH₄⁺ 浓度的增加,NH₄⁺ 逐渐被粘土矿物吸附,在各种成岩作用进行的同时,二者开始混合。例如蒙脱石层向伊利石层转变,同时晶体体积也增大,随着电荷增大蒙脱石逐渐向伊利石转变,同时更多的 NH₄⁺ 被吸附在伊利石层中,伊利石晶体结构中的 K⁺ 被 NH₄⁺ 取代,从而形成含铵伊利石。取代的原因是因为吸附作用、交换作用以及由于层间的高电荷造成的结构变化^[10]。

2.2 研究实例

Williams 等^[10,11]通过研究美国路易斯安娜州 Hurricane Creek 和 Fordoche 两个油田始新统 Wilcox 群证明,在成岩和有机质成熟阶段,氮可以从有机相(原油、如干酪根)转变至无机相(如铵硅酸盐)中。随着烃类的生成和成岩环境的逐渐变化,氮主要以铵离子(NH₄⁺)的形式存在,当它进入孔隙流体时就可以与周围介质发生化学反应,从而参与成岩作用,形成含铵矿物。NH₄⁺ 的富集与成岩自生粘土矿物的形成时间是吻合的。

Cooper 等^[12]通过研究美国得克萨斯海湾 Montana 玄武岩丘接触变质带氮元素的特征得出结论:① NH₃ 是由有机质释放的;② 含 NH₄⁺ 流体曾发生过长距离运移;③ 运移流体释放的 NH₄⁺ 可被自生矿物(如伊利石)吸附。通过详细研究美国科罗拉多州 Walsen 岩丘南翼上白垩统 Pierre 页岩中的氮,Williams 等^[13]认为,有机质在热成熟过程中能释放出大量的氮,释放出的氮可与自生矿物进行成岩反应,形成含铵矿物。随着 I/S 混层矿物向伊利石的转变,NH₄⁺ 在自生伊利石中的含量也逐渐增高,其最大值位于有机质迅速裂解时期。不仅如此,在烃的整个成熟和运移过程中都可以释放出氮^[14]。

3 铵的固定作用及有关几个概念

正如上述,在有机质热成熟过程中氮可最终以 NH₄⁺ 的形式释放出来。由于 NH₄⁺ 和 K⁺ 具相似的水

化半径(1.33Å 与 1.48Å)和电荷,因此在适宜的条件下 NH₄⁺ 可取代含钾矿物中的 K⁺。在法国^[15]和英格兰西南部^[16]也发现了与富含有机质变泥质岩伴生的含铵云母,在各种黑色页岩、大型块状硫化物沉积^[17]和富含有机质的金矿沉积物中^[18]均发现有含铵矿物存在。

在含油气岩系中,从有机质中释放出的 NH₄⁺ 进入孔隙流体后便可以与周围介质(如伊利石、I/S 混层矿物等)发生化学反应,进行物质交换,最重要的过程和机制就是 NH₄⁺ 可取代粘土矿物中 K⁺ 的层间位置。取代后因 NH₄⁺ 的赋存状况不同其性质各不相同,这一点从图 1 中可清楚地显示出来。当 NH₄⁺ 进入粘土矿物层间并取代 K⁺ 后,便变得相对稳定,不易从层间释放或被其它阳离子取代,这种 NH₄⁺ 称之为“固定-NH₄”(图 1)。而那些位于粘土表面或边缘的 NH₄⁺ 称之为“交换-NH₄”,这种 NH₄⁺ 性质不稳定,易与孔隙流体发生相互作用,孔隙中交换-NH₄ 的变化使得孔隙流体中 NH₄⁺(称之为“溶解-NH₄”)含量发生变化^[10],同时由于它受到局部化学条件改变,包括从表面迁移时蒸发而易发生变化^[19]。有机氮组分(例如 C_nH_{2n+1}NH₃⁺)有时也可被吸附于粘土矿物表面,在某种情况下也可参与离子交换反应。

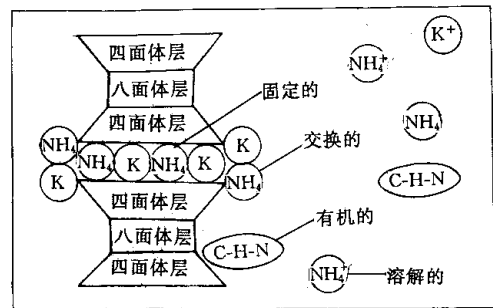


图 1 伊利石结构中氮的赋存形式示意图

Fig. 1 Schematic diagram showing forms of nitrogen in the structure of illite

由于固定-NH₄ 主要是在成岩阶段形成的,在正常成岩条件下不易释放或交换,NH₃ 释放的最低温度为 400℃^[20],含铵泥岩在温度低于 600℃ 时是稳定的^[21],因此,自生矿物中的固定-NH₄ 记录和反映了 NH₄⁺ 来源消失后的成岩环境的地球化学特征^[12],它也是含油气岩系中对无机氮进行探索的突破口和重点所在。固定-NH₄ 的含量与有机质热演化状况、矿物岩石学特征、烃类的生成和运移等诸因素有关。

4 固定-NH₄ 与有机质成熟度关系

在有机质热成熟过程中释放出的氮以 NH₄⁺ 的形

式进入层状粘土矿物,形成含铵粘土矿物。在泥质岩中,由于它们的孔渗性很差,因此原始沉积物中氮的含量决定着粘土单位体积中固定-NH₄⁺的相对含量;但在砂质岩中,由于孔渗性好,孔隙流体相对得以畅通循环,有机质及烃类中的氮可以转换、释放,从而导致NH₄⁺在孔隙流体中富集,富含NH₄⁺的孔隙流体与自生粘土矿物相互作用加剧了固定-NH₄⁺的富集程度^[10]。

Williams 等^[10]对美国南路易斯安娜州始新统 Wilcox 群进行了详细研究后发现,该群是一套富含有机质的浅-半深海相的泥岩和砂岩的互层沉积序列,对气井、油井和干井均进行了采样分析。通过研究其矿物学及其成岩变化^[22]和有机质的演化^[23]可知,样品的深度平均在 3 600~4 800 m 之间,温度变化范围为 80~140℃(表 1),泥岩和有机质均已达到或接近成熟,从表 2 可以看出,该区固定-NH₄⁺含量与有机质

表 1 不同井岩心的固定-NH₄⁺、总有机碳含量及热成熟度(据 Williams 等^[10])

Table 1 Fixed-NH₄⁺ concentrations relative to TOC and organic matter maturity in different wells

		干 井	油 井	气 井
井 深/m		3 658~4 740	4 008~4 206	4 023~4 206
温 度/℃		80~140	113~120	114~120
T _{max} /℃		445	436	436
总有机碳/% (平均值)	泥岩	0.93±0.38(n=27)	0.84±0.54(n=18)	-
	砂岩	0.18±0.18(n=15)	0.28±0.21(n=10)	0.20±0.05(n=6)
固定-NH ₄ ⁺ (mg/kg·clay) 平均值	泥岩	1 600±300(n=27)	1 600±200(n=18)	-
	砂岩	1 900±600(n=15)	2 300±700(n=10)	3 660±300(n=6)

n = 样品数

类型无明显的关系,但随成熟度的升高而逐渐增加。

从表 1 还可以看出,尽管不同井之间砂泥岩中的有机质含量(即总有机碳含量)无规律可循,有机质含

430℃,伊利石化程度为 20%~35%,伊利石层中 NH₄⁺的取代作用达到最大(图 2),而此时有机质也完全成熟,因此,固定-NH₄⁺含量与有机质成熟度的演变趋向在时间和空间上都是一致的。

表 2 固定-NH₄⁺含量(mg/kg·clay)

与有机质类型和成熟度的关系^[9]

Table 2 Fixed-NH₄⁺ concentrations(mg/kg·clay)

relative to organic matter type and maturity

有机质类型	有机质成熟度升高→					
	NSJ 样品		RLW 样品		RLM 样品	
	T _{max} = 436℃		T _{max} = 445℃		T _{max} = 449℃	
	含量	n	含量	n	含量	n
II	1 580±170	9	1 620±200	15	1 850±110	7
III	1 460±90	4	1 680±310	8	1 830±200	12

n = 样品数

量与固定-NH₄⁺含量之间也无明显的相关关系,但固定-NH₄⁺含量在不同井中各异,大体上有气井>油井>干井的变化趋势,而且随井深的增加而增加。这进一步说明了固定-NH₄⁺的富集与有机质的热成熟度和烃类的运移密切相关。

Williams 等^[13]对美国科罗拉多州 Walsen 岩丘的 Pierre 页岩进行热演化和生烃机理的研究表明,距岩丘愈近,页岩的热演化程度愈高。在距岩丘约 10~22 m 是其“生油窗”的范围,在这个区间内生烃潜力(S₁+S₂)达到最大,R_o = 0.5%~1.0%,T_{max} = 429~

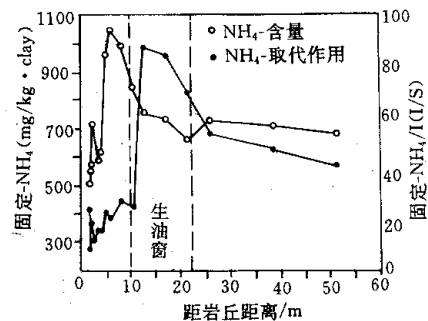


图 2 粘土级组份中固定-NH₄⁺含量和取代作用与岩丘距离之间的关系^[13]

Fig. 2 Fixed-NH₄⁺ concentrations in clay-sized fractions and levels of NH₄⁺-substitution, [fixed-NH₄]/[I/(S)], versus distance from the dike

5 固定-NH₄⁺与油气的关系

5.1 固定-NH₄⁺含量与伊利石化作用和生油窗

如上所述,有机质随沉积物沉积、埋藏后,经成岩作用和热演化作用的改造逐渐向烃类转化的整个过程

中都可以释放出氮,并多以固定 $-\text{NH}_4$ 的形式保存于粘土矿物中,因此固定 $-\text{NH}_4$ 与油气的形成和运移之间必然存在着一定的关系。

埋藏成岩作用和矿物学研究表明,烃类形成的高峰期与蒙脱石的伊利石化是一致的,而且这种转变对烃类的生成具有催化作用。关于这一问题国内外学者已有不少的试验证据和研究成果。Cooper等^[24]对美国得克萨斯海湾深井中粘土矿物的固定 $-\text{NH}_4$ 含量进行了大量的测试,发现在伊/蒙混层矿物中,随伊利石含量从45%增加到75%,固定 $-\text{NH}_4$ 的含量也相应增加。从图3可以看出,粘土中固定 $-\text{NH}_4$ 的含量与伊利石化具有相似的变化趋势,在10~22m的生油窗范围内,自生伊利石层中 NH_4^+ 取代作用最大(图2),同时这也说明,在生烃的高峰期,粘土矿物中固定 $-\text{NH}_4$ 的含量也达到最高。成熟泥岩的固定 $-\text{NH}_4$ 含量高于非成熟泥岩,在Fordoche油田,含油气地方的固定 $-\text{NH}_4$ 含量通常高达4 000~6 000 mg/kg·clay^[10]。

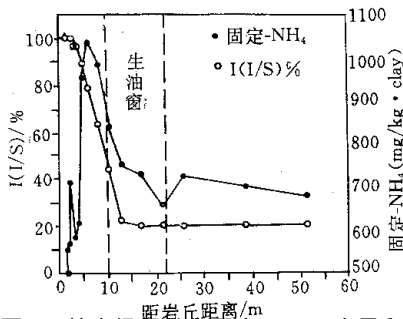


图3 粘土级组份中固定 $-\text{NH}_4$ 含量和伊利石化程度(% I/S)与岩丘距离之间的关系^[13]

Fig. 3 Fixed- NH_4 concentrations in clay-sized fractions and % I(S) versus distance from the dike

5.2 固定 $-\text{NH}_4$ 含量与油气运移

从烃类生成到运移至圈闭的整个过程中烃都不断地变化、释放出多种元素(如氮、硫等),当温度达到石油形成所需的温度时(80~120℃),从有机物中释放出的氮也达到最多^[11],因此,位于运移通道中的粘土矿物可捕获更多的氮,造成固定 $-\text{NH}_4$ 的异常富集。而这种粘土矿物结构中的 NH_4^+ 在正常成岩环境下十分稳定,不易被释放或交换,因此,异常高的固定 $-\text{NH}_4$ 常常暗示着油气的运移路径及其圈闭,含油气岩系中沿着流体运移路径寻找潜在的油气藏是完全可行的。

综观以上分析可以看出,有关氮及其化合物在含油气岩系中的研究在国外尚属探索和起步阶段,含铵矿物的研究在国内基本上还未开展。虽然人们已知在有机质成烃过程中能形成可观的 NH_4^+ ,且能与某些自

生矿物作用形成含铵矿物,但由于氮元素大约分别仅占干酪根和原油的2%和0.5%(重量百分比),对生烃环境的氮地球化学研究还很肤浅,与自生矿物结合的 NH_4^+ 是否完全来自烃类生成过程也不能完全肯定,对油气生成、运移过程中有机氮与无机氮的相互作用机理及所造成的同位素变化,影响固定 $-\text{NH}_4$ 的各种因素等诸如此类的问题尚需进一步的研究。尽管如此,随着人们对含铵矿物、流体-岩石相互作用的深入研究和分析技术的日益提高,相信这方面的研究成果将不断涌现,必定会在这一领域取得突破性的创新成果,以便更好地为油气勘探服务。

参考文献

- Li M, Larter S R, Stoddart D, Bjory M. Fractionation of pyrrolic nitrogen compounds in petroleum during migration—Derivation of migration related geochemical parameters [A]. In: Rbitt J M, England W A, eds. The Geochemistry of Reservoirs [C], Geological Society Special Publication, 1995 (86):103~123
- Chen M. Response of pyrrolic and phenolic compounds to petroleum migration and in reservoir processes [R]. Ph. il. Thesis. University of Newcastle upon Tyne. U. K. 1995K, 32~140
- 刘洛夫, 塔里木盆地群4井原油吡咯类含氮化合物地球化学研究 [J]. 沉积学报, 1997(a), 15(2):184~187
- 刘洛夫, 徐新德, 毛东风等. 吡唑类化合物在油气运移研究中的应用初探 [J]. 科学通报, 1997(b), 42(4):620~622
- 朱扬明, 傅家谟, 盛国英等. 塔里木盆地不同成因原油吡咯类化合物的地球化学意义 [J]. 科学通报, 1997, 42(23):2 528~2 530
- 李素梅, 王铁冠, 张爱云等. 原油中吡咯类化合物的地球化学特征及其意义 [J]. 沉积学报, 1999, 17(2):312~317
- d'Amore F, Nuti S. Notes on the chemistry of geothermal gases [J]. Geothermics, 1977, 6:39~45
- Williams L B, Ferrell R E, Hutcheon I, Bakel A J, Walsh M M, Krouse H R. Nitrogen isotope geochemistry of organic matter and minerals during diagenesis and hydrocarbon migration [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59(4):765~779
- Tissot B P, Welte D H. Petroleum Formation and Occurrence [M]. New York, Springer, 1984. 223~224
- Williams L B, Wilcoxon B R, Ferrell R E, Sassen R. Diagenesis of ammonium during hydrocarbon maturation and migration, Wilcox Group, Louisiana, U. S. A. [J]. Applied Geochemistry, 1992, 7:123~134
- Williams L B, Ferrell R E, Chinn E W, Sassen R. Fixed-ammonium in clay associated with crude oil [J]. Applied Geochemistry, 1989, 4:605~616
- Cooper J E, Raabe B A. The effect of thermal gradient on the distribution of nitrogen in a shale [J]. Texas Journal of Science, 1982, 34:175~182
- Williams L B, Ferrell R E. Ammonium substitution in illite during maturation of organic matter [J]. Clays and Clay Mineral, 1991, 39(4):400~408
- Durand B. Diagenetic modifications of kerogens [C]. Phil. Trans.

- Roy. Soc. London ,1985 ,315A :77~90
- 15 Duit W ,Jansen J B H , Van Breeman A , et al. Ammonium micas in metamorphic rocks as exemplified by Dome de L'Agout , France[J]. Am. J. Sci. ,1986 ,286 :702~732
- 16 Hall A. The distribution of ammonium in granites from South - West England[J]. J. Geol. Soc. London ,1988 ,145 :37~41
- 17 Williams L B ,Zantop H ,Regnolds R C. Ammonium silicates associated with sedimentary exhalative ore deposits : a geochemical exploration too[J]. J. Geochem. Explor. ,1987 ,51 :1775~1779
- 18 Bloomstein E I. Ammonia alteration is a geochemical link in gold deposits of the Carlin - Midas belt (abstract [J]. J. Geochem. Explor. ,1986 ,25 :239
- 19 Rosenfeld J K. Ammonium adsorption in nearshore anoxic sediments. Limnol. Oceanogr. . 1979 ,24 :356~364
- 20 Kydd R A , Levinson A A. Ammonium halos in lithochemical exploration for gold at the Horse Canyon carbonate - hosted deposit Nevada , U. S. A. :use and limitations[J]. Applied Geochemistry ,1986 ,1 :407~417
- 21 Hallam M , Eugster H P. Ammonium silicate stability relation[J]. Contrib. Miner. Petrol. ,1976 ,57 :227~244
- 22 Wilcox B R. Depth and facies related diagenesis in the Wilcox Group , Hurricane Creek Field , Allen Parish , Louisiana. Louisiana State University ,1989 ,(Unpublished Masters thesis)
- 23 Sassen R. Lower Tertiary and Upper Cretaceous source rocks in Louisiana and Mississippi : implications to Gulf of Mexico crude oil [J]. AAPG ,1990 ,74 :857~878
- 24 Cooper J E , Abedin K Z. The relationship between fixed ammonium - nitrogen and potassium in clay from a deep well on the Texas Gulf Coast[J]. Texas Journal of Science ,1981 ,33 :103~111

Current Situation and Development in Study on NH_4 - bearing Minerals in Oil and Gas - bearing Rocks

XUE Lian-hua¹ CHEN Guo-jun¹
ZHU Yu-shuang² ZHANG Xiao-bao¹

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

(Department of Geology , Northwest University , Xian 710069)

Abstract

Nitrogen like carbon and oxygen is one of important elements in Organic matter molecule In the oil and gas - bearing rocks , with the maturation and formation of into hydrocarbon from organic matters , nitrogen is released into pore fluids to form NH_4^+ and interacts with diagenetic minerals(e. g. authigenic clay minerals). The most important mechanism that is NH_4^+ substitutes for K^+ in interlayer sites of clay minerals(e. g. illite , ilite/ smectite) and forms the NH_4 - bearing minerals. The significant changes of the geochemical properties of nitrogen have taken place during the diagenetic process. The concentrations of fixed - NH_4 in the NH_4 - bearing minerals is closely related to maturation of organic matter and migration of hydrocarbon. The fixed - NH_4 concentration of authigenic clay minerals increase gradually with the organic maturation. The diagenetic clay minerals along the hydrocarbon migration pathways were able to " catch " more NH_4^+ during hydrocarbon migration and accumulation , and thus its fixed - NH_4 concentration is higher than other places. By means of many studies of the nitrogen litho-geochemistry and its influenced factors during diagenesis and hydrocarbon formation , migration as well as accumulation , it shows that the new and potential use of fixed - NH_4 concentration as an indicator of organic maturity and hydrocarbon migration pathways.

Key words nitrogen fixed - NH_4 NH_4 - bearing minerals substitution organic maturation oil and gas