

# 有机溶质在蒙脱石中“原位”吸附的研究<sup>1</sup>

周炎如 童正火 于大森

(中国石油天然气总公司、中国科学院渗流流体力学研究所)

**提要** 本文应用自行设计组装的由微观动态吸附模拟与傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱合为一体的新型“原位”吸附测试系统, 研究孔隙介质中有机溶质在蒙脱石中一系列吸附行为。根据“原位”实验测试结果, 笔者揭示了一种新的吸附结构: 蒙脱石的晶格层间属三维空间孔穴体 (Cryptand), 构成具有催化性能的“微环境”, 促使吸附在晶格层间的有机溶质产生增溶, 从而形成层状胶束。它是蒙脱石-有机溶质复合体的重要模式, 同时为有机质在蒙脱石中的贮存和从蒙脱石脱水转化成伊利石过程中的运移提供了实验依据。

**关键词** “原位”测试 晶格层间吸附 三维空间孔穴体 “微环境”催化 FT-IR

**第一作者简介** 周炎如 男 55 岁 副研究员 渗流化学与波谱学

粘土矿物的结晶构造特征, 决定它的集合体具有极大的比表面, 良好的吸附性能和水敏膨胀性等。尤其是它对有机溶质的吸附特性已经引起了国内外地学和化学界的广泛重视。值得提出的是 Somasundaran 教授和他的同事 (1977, 1982) 在这方面进行了大量的实验研究, 研究了一系列的吸附等温线。Olphen (1977) 用扫描电镜研究证明, 全溶胶吸附在高岭石的边缘。Peacock 等 (1980) 的实验表明, 有些表面活性有机质的疏水链的末端与高岭石表面有吸附作用, 此外在高岭石-磺酸盐体系中, 随 pH 值上升而吸附量下降, 其原因是高岭石表面正电荷减少所致, 证明磺酸盐在高岭石上为静电吸附。

Levitz 等 (1984) 根据荧光灵敏物在胶束聚集体中灵敏度与单个分子状态不一样, 用荧光内探针测到临界胶束浓度下, 矿物表面确有聚集生成, 他认为半胶束。Chandar 等 (1987) 的研究工作证实, 孔隙介质和流体的矿化度等不同因素对表面活性有机质的相分配有着直接的关系。

综合前人的研究工作, 大多数学者的工作侧重研究有机溶质在粘土矿物上的吸附等温线、相分配、介质电性和表面静电吸附等物理现象, 鉴定测试方法多采用“离位”法, 如扫描电镜、荧光探针和紫外光谱等。

笔者在前人研究工作的基础上, 应用付里叶变换光谱 (FT-IR) 和衰减全反射 (ATR) 光谱新技术, 自行设计组装了一套动态吸附模拟实验和鉴定测试融为一体“原位”研究系统, 同时采用“原位”和“离位”对比研究法, 重点研究孔隙介质中有机溶质在蒙脱石中吸附的化学行为, 即有机溶质各功能基团的电子与蒙脱石晶体电子之间的化学键合形式。换句话说, 从吸附的化学结构去认识有机溶质在粘土矿物中的吸附本质, 剖析其吸附机理。从

<sup>1</sup> 本文 1989 年被在法国召开的 Announcing The 9th International Clay Conference 录用, 本文已收入 Proceedings International 4th BCEIA, 1991.

而为地学研究粘土矿物在成矿过程中的作用, 提供新的模拟实验结果和吸附理论.

## 一、吸附模拟实验

### 1. 动态吸附模拟“原位”FT-IR 测试系统

图 1 是自行设计组装的动态吸附模拟“原位”FT-IR 测试系统. 它由 FT-IR 干涉光学器件、孔隙介质动态吸附模拟装置和 FT-IR 检测器三部分组成.

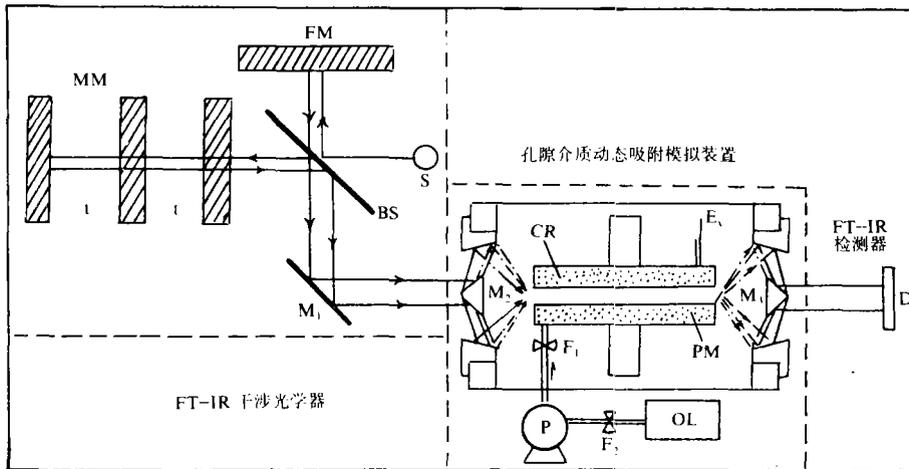


图 1 动态吸附模拟“原位”FT-IR 测试系统示意图

Fig. 1 Sketch diagram of dynamic adsorption simulation and FTIR measurement system

“原位”吸附研究是非常重要的, 因为它能直接观测孔隙介质中蒙脱石的吸附行为. 蒙脱石是键合在玻璃微珠的表面, 形成“云雾状”、“鳞片状”和“块状”等各种显微结构, 这种孔隙介质很类似富含粘土的砂岩.

为了用 FT-IR 光谱直接观测, 插入孔隙介质中的光学元件是一种惰性的高折射率的 ZnSe 晶棒, FT-IR 光谱的调制波光束是以一定的角度进入晶棒, 捕获在晶体中的 IR 光束作内全反射, IR 光束从晶棒的一端经过多次反射后至另一端, 然后到达检测器. 在晶体内的光束每次全反射并穿透在孔隙介质和晶体的接触界面, 产生一种损耗波. 如果孔隙介质中的蒙脱石和有机溶质吸收红外, 辐射能将会在晶棒中减弱 (某些频率峰衰减), 同时获得相应的 FT-IR 谱图.

## 二、结果与讨论

笔者通过动态吸附模拟“原位”实时观测结果与静态吸附模拟“离位”测试结果进行综合对比研究, 获得了蒙脱石对有机溶质具有选择性吸附、晶格层间吸附、胶束吸附和吸附的地质意义等四个方面的结果, 分别讨论如下:

### 1. 选择性吸附

将含石油磺酸盐的试液泵入键合蒙脱石的玻璃微珠孔隙介质模型中,“原位”观测到吸附后的 FT-IR 谱见图 2. 图中明显告诉我们,除了有蒙脱石的硅-氧-铝的 1091.7、1041.6 和 1010.4 $\text{cm}^{-1}$  以及硅-羟基的 794.7 $\text{cm}^{-1}$  的振动峰以外,还有石油磺酸盐的亲水磺基 1269.2、1168.9 和 883.4 $\text{cm}^{-1}$  的振动峰,疏水甲基 2970.4、2862.4 $\text{cm}^{-1}$  和亚甲基 2927.9 $\text{cm}^{-1}$  的振动峰. 结果表明石油磺酸盐是吸附在蒙脱石上.

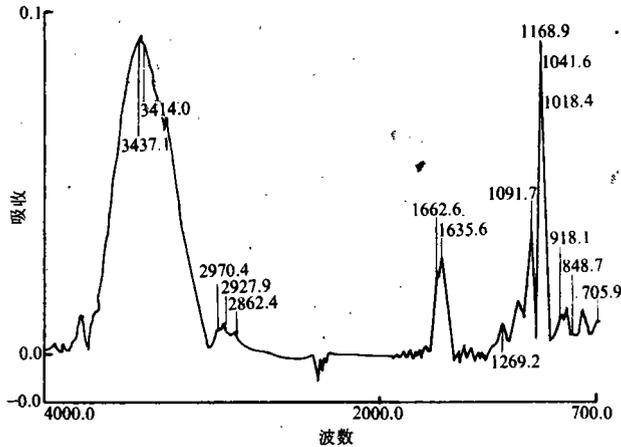


图 2 试液通过键合蒙脱石的玻璃微珠孔隙介质的吸附 FT-IR 谱

Fig. 2 FT-IR spectrum of adsorption of petroleum sulfonate in porous media of glass microballs with montmorillonites

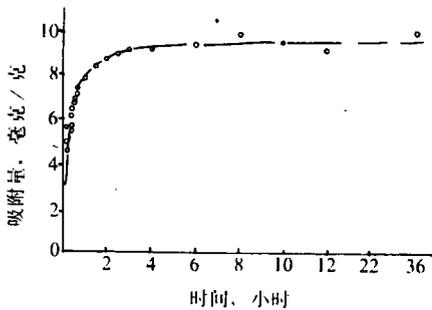


图 3 十二烷基磺酸盐在蒙脱石上的吸附动力学曲线

Fig. 3 Dynamic curve of adsorption of dodecyl sulfonate in montmorillonite

同样烷基磺酸盐在蒙脱石上的吸附动力学实验的“离位”测试也证实了上述事实. 其吸附动力学曲线见图 3. 曲线表明,随着吸附时间的增加,烷基磺酸盐在蒙脱石上的吸附也逐渐增加,4 小时后吸附量达到平衡饱和,曲线趋于平缓. 曲线还反映实验值与计算结果非常吻合.

蒙脱石的晶体结构及其所含的元素决定了它的吸附能力. 蒙脱石的外层是由硅氧四面体组成,氧原子上集中了大量的表面电荷,为被吸附的物质提供了吸电性场所. 蒙脱石含钙、镁、铁等多价离子,为离子交换提供了条件. 石油磺酸盐是离子型化合物,极易与价电离子结合,遇到蒙脱石被吸附则是必然的. 但是蒙脱石吸附试液中的有机溶质也不是不加选择的

例如试液中的尿素就没有被吸附. 图 2 的 FT-IR 谱没有尿素中的羰基和胺基的振动峰. 可

是在图 4 试液充满吸附模型的孔隙介质时,“原位”观测的 FT-IR 谱明显存在羰基  $1735.9\text{cm}^{-1}$  振动峰和胺基  $1492.9$ 、 $1454.3\text{cm}^{-1}$  振动峰. 这些峰在吸附后的 FT-IR 谱 (图 2) 都不存在. 实验表明蒙脱石吸附尿素是困难的. 这是因为尿素是非离子形分子, 其羰基氧原子又是强电负性, 与蒙脱石硅氧四面体的氧原子表面电荷相斥所致.

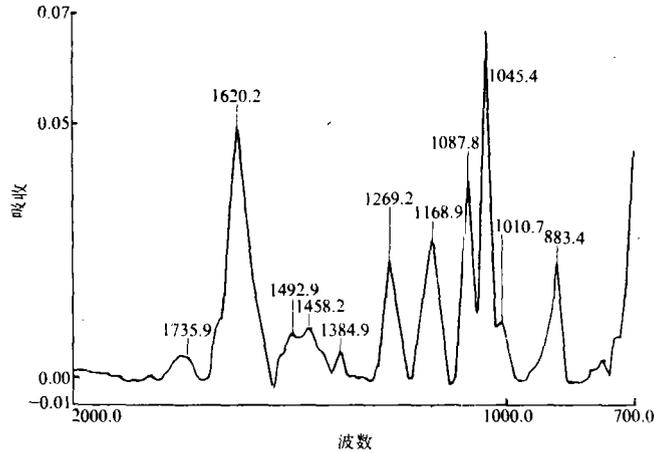


图 4 试液充满吸附模型的孔隙介质时 FT-IR 谱

Fig. 4 FTIR spectrum of test solution in porous media of glass microballs with montmorillonite

蒙脱石的选择性吸附,有力地说明了它对烷基和烃类化合物有机溶质具有强的吸附能力.

## 2. 晶格层间吸附

蒙脱石吸附石油磺酸盐是以什么形式? 这在“原位”观测系统中, FT-IR 谱峰频率位移的情况 (表 1) 反映得很清楚.

表 1 蒙脱石吸附石油磺酸盐前和后的“原位”FT-IR 数据

Table 1 *Situ*-FTIR data before and after adsorb petroleum sulfonate in montmorillonite

物质名称	功能基团	吸附前 FT-IR 谱峰 ( $\text{cm}^{-1}$ )	吸附后 FT-IR 谱峰 ( $\text{cm}^{-1}$ )	峰向低频 位移 ( $\text{cm}^{-1}$ )	峰向高频 位移 ( $\text{cm}^{-1}$ )
蒙脱石	Si-O-Si	1091.7	1087.4	4.3	
	Si-O-Al	1053.1	1041.6	11.5	
	Si-OH	922.0	918.1	3.9	
	H-O-H	1624.1	1635.6 1662.6		11.5 38.5
石油磺酸盐	RSO <sub>3</sub>	1269.2	1269.2		
		1168.9	1168.9		
		883.4	883.4		
	CH <sub>3</sub>	2974.2	2970.4	3.8	
		2877.8	2862.4	15.4	
CH <sub>2</sub>	2936.7	2927.9	8.8		

根据振动频率 ( $\nu_c$ ) 与键力常数 ( $K$ ) 的关系式:

$$\nu_c = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (4)$$

式中  $C$  为光速,  $\mu$  为双原子  $m_1$  和  $m_2$  的质量折合系数 ( $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ )。方程 (4) 表明简正频率 (波数)  $\nu_c$  与键力常数  $K$  成正比关系。双原子分子的键力常数除了与核力有关外, 还与双原子间形成键的电子云密度有关, 也就是说表 1 中的频率位移是原子间的电子云密度发生了变化的直接反映。通常认为, 在伸展振动中双原子之间的键力减弱 (即电子云外移) 峰向低频位移, 反之向高频位移; 而在弯曲振动中, 双原子之间的键力减弱, 峰向高频位移, 反之向低频位移。

根据上述理论, 表 1 中吸附引起振动峰频率位移, 均是功能基团键力减弱的结果, 因为表中除了蒙脱石的晶格水氢-氧-羟基  $1624.1\text{cm}^{-1}$  峰属弯曲振动外, 其它基团均属伸展振动。从表 1 可以看出, 蒙脱石晶格层间的硅氧铝四面体的振动吸收峰向低频位移的波数与石油磺酸盐的疏水基团 (甲基、亚甲基) 位移的波数非常相近, 可以认为: 石油磺酸盐进入蒙脱石晶格层间之后, 彼此交出了等量电子数组成吸附键 (称桥键)。笔者还注意到, 表 1 中蒙脱石的晶格层间水 (氢-氧-羟基) 弯曲振动峰, 不仅向高频位移的波数大 ( $38.5\text{cm}^{-1}$ ), 而且峰形加高加宽 (图 4); 同时由吸附前的单峰分裂成双峰, 因此可以认为: 是由于蒙脱石的晶格水的一部分羟基与石油磺酸盐中的亲水基 (磺基) 直接形成氢键; 另一部分羟基仍游离在晶格层间。石油磺酸盐在蒙脱石晶格层间的吸附称为蒙脱石-石油磺酸盐复合体。

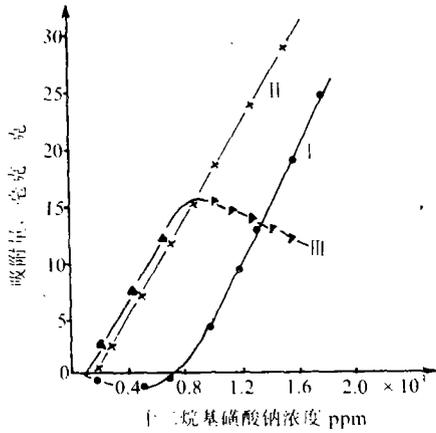
### 3. 胶束吸附

从表 1 中还可以看到一个特殊的现象, 所有的功能基团中唯独磺基的振动峰 ( $1269.2$ 、 $1168.9$  和  $883.4\text{cm}^{-1}$ ) 在吸附前后频率无任何变化, 这正反映了磺基中一个硫三个氧原子组成锥形结构的稳定性。笔者利用这种稳定性的峰值来表征吸附前后石油磺酸盐在量上的变化 (表 2)。

表 2 石油磺酸盐的磺基吸附前后的 FT-IR 谱峰强度及其比值

Table 2 Ratio of FTIR peaks intensity of sulfonic acid group before and after adsorb petroleum sulfonate in montmorillonite

吸附前 FT-IR 谱峰		吸附后 FT-IR 谱峰		$E_A / E_B$	平均值
波数 ( $\text{cm}^{-1}$ )	吸收值 $F_B$	波数 ( $\text{cm}^{-1}$ )	吸收值 $E_A$		
1269.2	0.0249	1269.2	0.0066	0.27	0.36
1168.9	0.0278	1168.9	0.0122	0.40	
883.4	0.0240	883.4	0.0102	0.42	



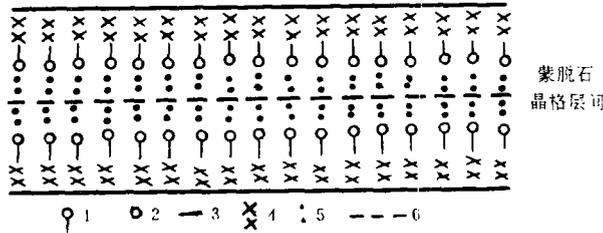
×原蒙脱石    ·钠蒙脱石    ▲原蒙脱石减钠蒙脱石  
固:液=1:3 恒温 28.0±0.5℃

图 5 烷基磺酸钠在蒙脱石上的吸附等温线

Fig. 5 Adsorbent isotherm of dodecyl sulfonate in montmorillonites

表 2 清楚地表明, 磺基吸附后谱峰强度 ( $E_A$ ) 与吸附前 ( $E_B$ ) 的比值等于 0.36. 换句话说, 试液通过孔隙介质后, 其中石油磺酸盐被蒙脱石吸附了 36%, 并且主要在晶格层间. 孔隙介质中蒙脱石的含量为 10%. 根据泵入的试液总体积和石油磺酸盐的含量计算得出, 200mg 的蒙脱石中吸附了近 60mg 的石油磺酸盐. 这个数字是相当惊人的, 其吸附形式又是什么? 让我们来看看静态吸收模拟实验“离位”的测试结果 (见图 5). 图 5 是烷基磺酸钠在蒙脱石上的吸附等温线, 其中 I 是原蒙脱石吸附等温线, II 是钠蒙脱石吸附等温线, III 是 I 减去 II 的吸附等温线. 钠蒙脱石与原蒙脱石的区别是前者以钠取代了后者的多价离子. 因为曲线 III 是原蒙脱石减去钠蒙脱石的吸附, 所以曲线 III 主要是多价离子引起的吸附. 随溶液中烷基磺酸钠浓度的增加, 吸附量也增加, 至 900ppm 时, 吸附量达到了极大值, 此后则随溶液中烷基磺酸钠浓度的增加而吸附量下降.

显然这是因为烷基磺酸钠进入蒙脱石晶格层间后, 多价阳离子, 特别是多价铁离子促成 (即催化) 烷基磺酸钠不以可溶性的钠盐存在, 而是与晶格层间水的羟基形成氢键存在, 达到局部胶束增溶, 从而出现曲线 III 极大值.



1.石油磺酸基 2.为亲水端 3.为亲油端 4.桥键 5.氢键 6.蒙脱石晶格层间水

图 6 石油磺酸基在蒙脱石晶格层间层状胶束吸附形态示意图

Fig. 6 Sketch diagram of adsorbent structure of micella layer of petroleum sulfonate between both lattice-layer of montmorillonite

综上所述吸收模拟“原位”观测和吸附等温线的结果, 可以构成图 6 所示的石油磺酸基在蒙脱石晶格层间层状胶束吸附形态, 即石油磺酸盐的亲油端与蒙脱石晶格层间的硅氧四面体以桥键相连; 其亲水端与晶格层间水的羟基以氢键相连, 形成层状吸附结构.

4.吸附的地质意义

上述模拟实验的数据和结果表明, 有机质在蒙脱石晶体层间与层间水成层状有序排列。众所周知, 蒙脱石 C 轴轴长为  $15.4\text{\AA}$ , 也就是说每  $15.4\text{\AA}$  的距离, 就有水和有机质被吸附在其层间。因此蒙脱石的吸附比面积比任何岩层的孔隙比面积都要大得多。从图 5 的实验数据也证实了这一点, 当地层水中仅含 0.15% 的有机质时, 每公斤蒙脱石中的有机质吸附量高达 30 克, 这个数量是很可观的。可见蒙脱石是有机质最巨大的蕴藏介质之一。

Hower 指出 (1976) 随着埋藏深度、温度和压力的增加, 会引起蒙脱石脱水, 与此同时也是加钾、加铝去硅的过程, 使蒙脱石转化为伊利石, 当这一转化发生时, 吸附在蒙脱石晶格层间并与水的羟基成氢键结合的有机质, 也会随水一道被排出蒙脱石晶格层间之外。

由于蒙脱石转化为伊利石, 使原来的晶格 C 轴轴长从  $15.4\text{\AA}$  缩短为  $10\text{\AA}$ , 也就是说蒙脱石结构的紧缩, 使泥质岩层产生微裂隙, 从而导致岩层的孔隙度和渗透率增加, 为原蒙脱石的层间水和吸附的有机质提供了运移通道, 当然晶格层间水便成了有机质的良好载体。

一般来说, 晶格层间水的密度要比自由水的密度大。蒙脱石脱水转化成伊利石, 也是高密晶格层间水向低密自由水的转化过程, 此过程要释放出能量, 它为有机质运移提供动势。因此被大量吸附在蒙脱石晶格层间的有机质, 才可能以层间水为载体, 沿着泥质岩层的微裂隙徐徐地运移到其它地层构造中去。

综上所述, 应用 FT-IR 研究“原位”动态吸附, 不仅把微观渗流模拟研究提高到分子级水平, 而且揭示了蒙脱石的晶格层间属三维空间孔穴体, 构成含多价过渡元素且具有催化性能的“微环境”, 促使吸附在晶格层间的有机质产生增溶, 以层状胶束的吸附结构存在。由于蒙脱石晶格层间的比面积大, 成为大量有机质堆积的蕴床。在一定的地质条件下, 蒙脱石脱水转化成伊利石, 并产生动能和收缩微裂隙, 使以层间水为载体的有机质, 获得运移的能量和通道。

本文曾得到中国科学院兰州地质研究所杨世倬和华保钦两位副研究员的指导和帮助, 谨此表示感谢。

收稿日期: 1991 年 2 月 11 日

## 参 考 文 献

1. Uchik M.O. and Somasundaran P., Sulfonate Precipitation Redissolution and Precipitation in Inorganic Electrolytes. Interfacial Phenomenon in EOR., V.79, p.212 (1982), ATCHE.
2. Hanna H.S. and Somasundaran P., Physical-Chemical Aspects of Adsorption at Solid-Liquid Interfaces. Improved Oil Recovery by surfactants and Polymer Flooding, p.253-274 (1977).
3. Von Olph: H., An Introduction to Clay Colloid Chemistry, 2nd Ed., Wiley, New York, p.94-114 (1977).
4. Peacock T.M. and Matijevic E., J. Colloid Interfacial Sci., V.77 N.2, p.548 (1980).
5. Levitz P., et al. Adsorption of Nonionic Surfactants at the Solid-Solution Interface and Micellization. A Comparative Fluorescence Decay Study, J. Colloid Interf. Sci., V.99, N.2, (1984).
- 6) Chandar P., Somasundaran P., et al., Fluorescence Probe Studies on the Structure of the Adsorbed Layer of Sodecyl Sulfonates at the Alumina-Water Interface, J. Colloid Interf. Sci., V.117, N.1, p.31-46 (1987).
- 7) John Hower and et al. Mechanism of Burial Metamorphism of Argillaceous Sediment: 1. Mineralogical and Chemical Evidence, Geological Society of America Bulletin, V.87, p.725-737 (1976).

## Study of *Situ*-adsorption of Organic Solutes in Montmorillonite

Zhou Yanru    Tong Zhenghuo    Yu Dasen

(Institute of Porous Flow & Fluid Mechanics)

### Abstract

The new *situ*-adsorption and measurement system consists of dynamic adsorbed simulation and Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrometer, the *situ*-adsorption study is particularly important, because it can observe directly adsorbing behaviour from the porous media with montmorillonite bonded on the glass microballs surface. The montmorillonites become various micro-structures of “cloud-sheer”, “scalelike”, and “assemble-hump” on the surface of glass microballs. The property of the porous media just may be similar to clayrich sandstones.

For observation by FTIR spectrometer, the optic element inserting into porous media is a ZnSe crystal of high refractive index and inertness, into which modulation wave beam from FTIR spectrometer is focused at such an angle that it enters the crystal and is internally reflected within it so that the IR beam is trapped. After many reflections the IR beam emerges from the opposite end of the crystal and passes to the detector. At each reflection within the crystal an evanescent wave is produced that penetrates into the porous media in contact with the crystal. If this porous media with montmorillonite and organic solutes absorb infrared, energy will be lost from the crystal (it is attenuated at certain frequency) and corresponding FT-IR spectra can be obtained.

Our experiment results of dynamic adsorption confirmed that a realtive organic solutes are significantly adsorbed into montmorillonites and there are both physical and chemical adsorptions on the porous media, simultanneosly. On the basis of *situ*-adsorbed FTIR spectra data of petroleum sulfoacid group (PSG) into montmorillonite, the high frequency shift  $12\text{--}39\text{ cm}^{-1}$  of the OH deforming band of montmorillonite on hydrogen bond formation is accompanied by an increase in intensity and a broadening and splitting double peaks of the band. However bridge bond formtion is low frequency shift  $15\text{ cm}^{-1}$  of  $\text{CH}_3$  stretching band of PSG. It is indicate that monovalent organic anion, PSG, most enter between both lattice-layers of montmorillonite, because hydrophilic group and hydrophobic group of PSG to conned become bridge bond and hydrogen bond with lattice water and silicon-oxygen group in montmorillorite, respectively. Demonstration a new interest in our experiments that by adequately choosing the PSG concentration (900–1600 ppm, the adsorption density can be substantially increase convert PSG into micelle. Therefore, as mentioned above experimental results, distinct adsorbed behaviour is *situ*-observed for PSG have a high degree of centralism between both lattice-layers of mintmorillonite to form layer-micelle. We would like to comment that the lattice-layers of montmorillonite is a cryptand of structure of three-dimensional space, that is a “micro-environment” with catalytic property.

The montmorillonites of edhydration will be accompanied with transport of organic substance from lattice-layers of montmorillonites when montmorillonites change into illites. Therefore, it has geological significance of very importance, because the results indicated causal relation which a great deal organic substances storage and transport from montmorillonites in the stratum.