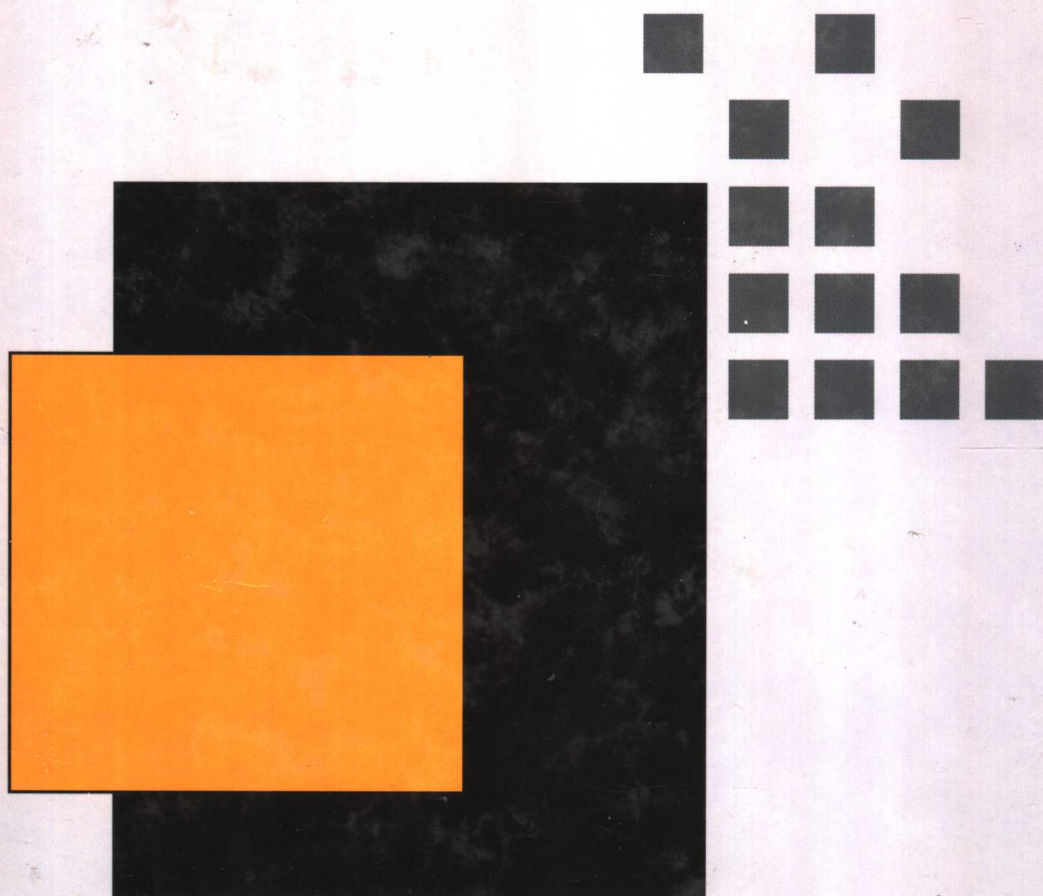


泥质沉积物和泥岩中 有机黏土复合体

蔡进功 著



科学出版社
www.sciencep.com

泥质沉积物和泥岩中 有机黏土复合体

蔡进功 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书以泥质沉积物和泥岩作为研究对象,依据有机黏土化学理论,采用不同的处理方法和分析技术手段,探讨泥质沉积物和泥岩中有机质与黏土矿物间的相互作用,有机质的保存类型和保存方式,以及不同类型有机质的排烃和排水特征。在自然界中虽然有机质与黏土矿物紧密共生,是一个有机的整体,但可以划分出黏土矿物层间有机质、聚合有机质和生物有机质三种类型,其中黏土矿物层间有机质和聚合有机质保存的主要是溶解有机质,这对深入地探讨有机质聚集、沉积和保存,特别是研究有机碳的循环具有重要的意义。泥质沉积物和泥岩中有机质和黏土矿物类型及性质的差异决定了它们相互作用和结合的复杂性,以及排烃特征的不同,这对认识有机质的生烃和油气成藏以及油气资源量计算都具有重要的意义。

本书可供石油地质、地球化学、油气勘探、采油与油田开发、海洋地质、环境保护、土壤学等专业技术人员、科研人员及院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

泥质沉积物和泥岩中有机黏土复合体/蔡进功著. —北京:科学出版社, 2004

ISBN 7-03-012171-6

I. 泥… II. 蔡… III. ①黏土岩—沉积物—研究 ②黏土岩—有机化合物—研究 IV. P588.22

中国版本图书馆CIP数据核字(2003)第085908号

责任编辑: 孙洪源 李 / 责任校对: 包志虹
责任印制: 魏玉芬 / 封面设计: 耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

新蕾印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2004年1月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2004年1月第一次印刷 印张: 13 1/4 插页: 4

印数: 1—1 600 字数: 302 000

定价: 50.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈新欣〉)

前 言

有机黏土复合体在自然界中普遍存在,并在农业土壤、石油工业、制药化学、环境保护等方面均得到广泛的应用和发展,取得了许多非常重要的研究成果(熊毅等,1983;王行信、周书欣,1991)。有机黏土复合体是联系有机与无机的桥梁,其研究涉及到晶体化学、有机化学、胶体化学、物理化学、海洋学、地质学、土壤学等多方面的科学知识,对一些相关学科的发展有着重要的影响。因此,有机黏土复合体的研究已经成为一门具有重要理论意义和实用价值的多学科交叉的科学(Theng, 1974, 1979, 1970; 邓友军等, 2000; 任子平、鲁安怀, 2000; 王行信等, 1991, 1993, 1996; 熊毅等, 1983; 金相灿等, 1992)。

在土壤学界对有机黏土复合体极为重视,分别从土壤黏粒(黏土矿物和氧化物)、土壤中的有机质以及二者间的相互关系进行了深入广泛的研究(Theng, 1974, 1979; Tamara Polubesova, 1999; Bradly, 1945; Weaver, 1960; Hendrick, 1961; Sheng, 1996; Mortland, 1986; 许冀泉, 1979; 熊毅等, 1974, 1983, 1990; 武玖玲、马毅杰, 1961, 1964; 袁可能, 1993, 1998),其研究成果广泛地应用于土壤改造和土壤肥力的保护等领域。在地质学领域,特别是在有机地球化学研究领域,人们研究的重点放在有机质上,对黏土矿物以及黏土矿物与有机质间关系的研究不够,未能充分地认识有机质与黏土矿物结合的类型、保存方式以及排烃特征的差异;未把水体、泥质沉积物和泥岩中的有机质作为一个相互关联的系统来研究;常常强调难溶有机质的作用,而忽略溶解有机质在沉积、保存和成烃中的重要作用。但是,随着低熟油的发现、干酪根结构的研究和大量的模拟实验和油气勘探实践经验,正不断地深化各项研究工作,把有机质与黏土矿物作为一个有机的整体,探讨有机质与黏土矿物间的相互作用,为寻找油气资源,提高油气勘探效益服务。

笔者选择了水体中水样、海洋和湖泊泥质沉积物和地层中的泥岩作为研究对象,以有机黏土化学理论为基础,抓住有机质和黏土矿物,特别是有机质和黏土矿物相互作用关系的研究主线,采用不同的处理方法和分析手段,逐步地揭示有机质,特别是溶解有机质在泥质沉积物和泥岩中赋存的方式和不同黏土矿物类型与有机质的结合关系,探讨有机质聚集、沉积和保存的规律,以及有机质可能成烃方式的差异,进行比较系统的研究,提出了有机黏土复合体在有机质保存和成烃中具有重要作用的新观点。

笔者有幸参加了中国石油化工总公司科技部组织的“沉积盆地成烃成藏基础理论”研究项目。由于本项研究工作自始至终得到中国石油化工总公司科技部的资金资助,从而确保了研究项目的顺利开展。该项研究工作始于1999年,历经3年。先后对海洋、湖泊水体中的有机质特征和类型,土壤中有机黏土复合体的研究成果和方法,低熟油的研究成果和泥质沉积物中有机质的研究成果等进行了调研;分别对水体、泥质沉积物和泥岩采集的1144块样品,开展了有机质染色、显微观察、颗粒分级、粒度测定、电子探针、扫描电镜、有机碳、氯仿“A”、干酪根镜检、热解分析、X衍射分析(XRD)、差热(DTA)和热失重

(TG)、色谱、色谱-质谱、差热-色谱分析和合成试验等,并对分析结果进行了系统的分析和整理,在此基础上,撰写完成了《泥质沉积物和泥岩中有机黏土复合体》这本专著。

在研究过程中,始终得到了李从先教授的悉心指导,提出许多颇有价值的建议,并对全书进行了认真修改。笔者在此谨向李从先老师致以崇高的敬意和诚挚的感谢!

中国石油化工总公司石油勘探开发研究院的关德范教授、王捷教授,中国石油化工总公司科技部的张永刚教授、王国立高级工程师对研究工作给予了关心和指导,对此表示衷心感谢!

感谢包于进、徐金鲤和郝运轻高级工程师协助完成了 XRD、颗粒分级和泥岩显微等工作及部分文字的编写工作;感谢郭志刚和孙军博士协助完成了海洋有机质和表层沉积物的分析工作;感谢郑乐平、陆建军和季俊峰教授、陈晓明博士及杨守业和王爱萍博士协助完成了湖泊表层沉积物和有机黏土复合体的部分分析工作;感谢王行信和周自立教授在有机黏土化学和水中有有机质等调研工作上的帮助。

感谢杨守业、范代读、王爱萍、邓兵和王德杰等博士,王慧中和吴国瑄教授对作者工作及课题的关心、鼓励和悉心指导。

感谢廖永胜、洪志华、张林晔、陈致林、李佩珍、王德坪、张守鹏和谢忠怀高级工程师,以及胜利石油管理局地质科学研究院地球化学实验室和地层古生物实验室的同仁为分析测试工作提供了方便。

最后特别要向我的家人表示衷心感谢!他们的理解和支持,他们在精神上的热情鼓励和生活上关心,共同分担各种艰难和困苦,共同享受成功的喜悦和幸福,使我能安心地完成本书的各项工作。

目 录

第一章 有机黏土复合体研究现状	(1)
第一节 问题的提出——烃源岩和有机黏土复合体	(1)
第二节 有机质与黏土矿物研究的简要回顾	(3)
一、有机质	(3)
二、黏土矿物	(3)
第三节 有机黏土复合体研究现状	(7)
一、有机黏土复合体的概念	(7)
二、有机黏土化学研究现状	(8)
三、土壤学科对有机黏土复合体的研究	(9)
四、海洋学科对有机质和黏土矿物的研究	(10)
五、地质学科对有机质和黏土矿物的研究	(11)
第四节 研究的主要内容和本书的结构	(12)
一、研究的主要内容	(12)
二、本书的结构	(13)
第二章 有机质的类型与有机黏土复合体	(15)
第一节 有机质的来源及性质	(15)
一、地球上的有机质	(15)
二、生物体的组分	(16)
三、有机质的物理化学特征	(16)
四、生物体内的水	(17)
第二节 水体中有机质的类型和性质	(18)
一、溶解有机质	(18)
二、胶体有机质	(22)
三、生物有机质	(25)
四、聚合有机质	(27)
第三节 有机质的类型与有机黏土复合体的关系	(30)
一、水体中有机质存在的基本形式	(30)
二、水体中有机质在有机黏土复合体形成中的意义	(31)
第三章 泥质沉积物中有机黏土复合体	(33)
第一节 悬浮体中的有机黏土复合体	(33)
一、悬浮体的组分	(33)
二、有机质特征	(35)

三、有机质与黏土矿物的关系	(35)
第二节 海洋表层沉积物中的有机黏土复合体	(37)
一、矿物特征	(37)
二、有机质特征	(38)
三、有机质与黏土矿物的关系	(40)
第三节 湖泊表层沉积物中的有机黏土复合体	(41)
一、样品来源和分析流程	(42)
二、沉积物颗粒的组成	(42)
三、沉积物颗粒的有机质	(45)
四、有机质与黏土矿物的关系	(46)
第四节 有机质的沉积作用	(51)
一、矿物与有机质的共生关系	(51)
二、有机质沉积作用探讨	(51)
第四章 泥岩中有机黏土复合体	(53)
第一节 泥岩矿物和岩相	(53)
一、样品来源及分析流程	(53)
二、矿物特征	(53)
三、岩相特征	(56)
第二节 有机质的赋存类型	(57)
一、有机碳和氯仿沥青“A”含量	(57)
二、干酪根显微组分	(57)
三、有机质赋存类型	(58)
第三节 有机质与泥岩的共生关系	(59)
一、泥岩岩相与有机质的关系	(59)
二、矿物与有机质的共生关系	(61)
第四节 有机质沉积和保存方式探讨	(65)
一、有机质与矿物的关系	(65)
二、泥岩中有机质的保存	(68)
第五章 有机黏土复合度	(70)
第一节 土壤的有机黏土复合度	(70)
一、有机黏土复合体	(70)
二、土壤的有机黏土复合度	(71)
第二节 泥质沉积物有机黏土复合度	(72)
一、样品来源	(72)
二、黏土矿物和有机质	(73)
三、有机黏土复合度	(74)
第三节 泥岩有机黏土复合度	(75)
一、样品来源	(75)

二、黏土矿物与有机质	(75)
三、有机黏土复合度	(77)
第四节 有机黏土复合度的重要性和相对性	(78)
第六章 黏土矿物层间有机质的研究方法	(80)
第一节 研究方法	(80)
一、研究思路	(80)
二、XRD 研究方法	(80)
三、TG 和 DTA 研究方法	(82)
四、差热-色谱研究方法	(82)
第二节 黏土矿物 XRD、TG 和 DTA 以及差热-色谱特征	(83)
一、XRD 特征	(83)
二、TG 和 DTA 特征	(87)
三、差热-色谱排水特征	(88)
第三节 人工合成有机黏土复合体的 XRD、TG 和 DTA 特征	(91)
一、XRD 特征	(91)
二、TG 和 DTA 特征	(92)
第四节 黏土矿物层间有机质研究方法	(93)
一、研究方法	(93)
二、黏土矿物层间有机质的判识标准	(93)
第七章 红色泥岩中黏土矿物层间有机质	(95)
第一节 黏土矿物和有机质特征	(95)
一、黏土矿物	(95)
二、有机质	(95)
第二节 红色泥岩中黏土矿物层间有机质	(96)
一、XRD 特征	(96)
二、排水特征	(99)
三、排烃特征	(102)
第三节 红色泥岩中黏土矿物层间有机质	(105)
一、黏土矿物层间有机质的特征	(105)
二、黏土矿物层间有机质的稳定性	(107)
第八章 泥岩中黏土矿物层间有机质	(108)
第一节 黏土矿物和有机质特征	(108)
一、黏土矿物	(108)
二、有机质特征	(109)
第二节 I 类泥岩黏土矿物层间有机质	(110)
一、XRD 特征	(110)
二、排水特征	(114)
三、黏土矿物层间有机质的存在	(117)

四、排烃特征	(122)
第三节 II 和 III 类泥岩中黏土矿物层间有机质	(130)
一、XRD 特征	(130)
二、排水特征	(133)
三、黏土矿物层间有机质的存在	(136)
第四节 泥岩中黏土矿物层间有机质	(142)
一、黏土矿物层间有机质的特征	(142)
二、泥岩中黏土矿物层间有机质发现的意义	(143)
第九章 泥岩中的聚合有机质	(145)
第一节 聚合有机质的研究方法	(145)
一、聚合有机质的概念	(145)
二、聚合有机质研究方法	(146)
第二节 聚合有机质的显微特征	(147)
一、聚合有机质的形态特征	(147)
二、聚合有机质的结构特征	(148)
三、聚合有机质的显微荧光特征	(150)
第三节 聚合有机质排烃特征	(150)
一、聚合有机质的成分	(150)
二、聚合有机质的排烃特征	(154)
第四节 聚合有机质的共性及研究的意义	(159)
一、聚合有机质的基本特征	(159)
二、研究聚合有机质的意义	(159)
第十章 有机黏土复合体在有机质保存和成烃中的作用	(161)
第一节 有机黏土复合体与有机质的保存	(161)
一、自然界中有机质的基本类型	(161)
二、有机质的保存方式	(162)
三、有机黏土复合体在有机质保存中的意义	(164)
第二节 黏土矿物与有机质的相互作用	(165)
一、黏土矿物与有机质紧密共生	(165)
二、有机黏土复合体的形成	(165)
三、黏土矿物与有机质相互作用的意义	(170)
第三节 有机黏土复合体的排烃特征	(171)
一、黏土矿物层间有机质的排水	(171)
二、黏土矿物层间有机质的排烃	(173)
三、黏土矿物层间有机质的排烃排水	(175)
四、有机黏土复合体排水和排烃的石油地质意义	(175)
参考文献	(178)
图版说明及图版	(205)

第一章 有机黏土复合体研究现状

有机黏土复合体重点研究的是黏土矿物与有机质间的相互作用和相互关系,在土壤肥力、环境保护、陶瓷、精细化工、航空航天等领域取得的众多成果(Theng,1982;Bujdak et al.,1992;Ogawa et al.,1989,1990,1991;钟远达等,1992;徐建民,1993;袁可能,1981;何宏平,1999;庞金华,1994;王行信等,1991,1993,1996;Oades et al.,1987;Bandosz et al.,1992;Schnitze et al.,1992;Schulten et al.,1996)。在石油地质学,特别是有机地球化学领域,前人已注意到油气的生成与黏土矿物间存在着密切的关系,认识到黏土矿物是有机质生烃过程中的催化剂,而且有机质的生烃高峰与黏土矿物排水高峰相一致(王行信等,1991,1993,1996),表明黏土矿物与有机质间有着密切的关系。在吸收前人研究成果的基础上,本书从有机黏土复合体的观点出发,把有机质与黏土矿物作为一个地质整体来考虑,探讨泥质沉积物和泥岩,特别是烃源岩中,有机质与黏土矿物相互间的关系以及在沉积、保存和油气生成中的贡献。

第一节 问题的提出——烃源岩和有机黏土复合体

在石油地质学领域强调烃源岩中的有机质是干酪根,而干酪根的热降解构成了晚期生油理论的核心(Durand,1979;Tissot,1978),在此理论指导下不论在海相,还是在陆相的油气勘探中都取得了成果(国外含油气盆地,1997)。最近几年来,有机地球化学界取得了众多的研究成果,如低熟油的发现及研究的深入(周光甲,1984;黄第藩,1987;王铁冠等,1995),对生油门限值提出了不同的标准;在低熟油中可溶有机质的贡献极大(张林晔等,1999),这拓宽了成烃有机质的范围;刘文汇(1999)探讨了压力在烃源岩形成中的作用,打破了热力场一统成油理论的局面;对世界上含油气盆地的烃源岩的调研,发现形成大型油气田的烃源岩主要为泥岩或含泥岩石(国外含油气盆地,1997),这些都预示着有机地球化学研究领域的活跃及对晚期生油理论的新探索。

干酪根是有机地球化学领域中研究的重点,在研究中利用各种处理液,消除掉无机矿物,提取干酪根(Durand,1979),再进行各种分析探讨有机质在地质历史中的演化历史。但是,有机质是地质体中的产物,而油气生成是在地质的作用过程中产生。因此,如何把有机质还原到地质体中,从地质学的角度考虑油气的成因至关重要。干酪根的组成和结构一直是有机地球化学研究中的重点,发现了大量的官能团,但对其化学结构等有关特征仍在进行不懈地探索(傅家谟等,1995),展现了干酪根结构的复杂性。在提取干酪根过程中,无论采用何种处理方法,仍能见到大量的黏土矿物和黄铁矿等与有机质紧密共生(Durand,1979),预示着干酪根的形成与无机矿物,特别是黏土矿物和含铁矿物间有着密切的关系。因此,把有机质和岩石矿物看作一个整体来考虑,探讨有机质与无机矿物间的相互作用和相互关系,值得深入地探索。

随着油气勘探的不断深入,越来越认识到生成油气的烃源岩主要是泥岩或含泥的碳酸盐岩,组成的主体是黏土矿物和有机质,而且油气生成的高峰期与黏土矿物的排水高峰是一致的(王行信等,1991,1993,1996)。在世界各地大量地发现低熟油(周光甲,1984;黄第藩,1987;王铁冠等,1995;张林晔等,1999),其最大特点是:①可溶有机质是低熟油成油的主体;②热成熟指标 R_o 值均在 0.5%~0.7% 以下;③不同的环境中,包括盐湖、淡水湖、海相环境中,都可以产生低熟油。这些现象向人们提出了问题,黏土矿物与有机质是以何种形式相互结合,可溶有机质如何保存于烃源岩中,可溶有机质的赋存状态如何,可溶有机质如何从黏土矿物中排出等,二者之间是否有必然联系和因果关系。

烃源岩中存在的干酪根有机质,包括可溶有机质的出现以及展现出的有机质与黏土矿物的关系并不孤立,必将溯源至泥质沉积物和水体中的有机质、黏土矿物以及二者间的关系,应从整体的、系统的角度来看待有机质的形成、聚集、沉积和保存以及有机质结合类型的差异。

在水体中,包括海洋、湖泊和河流等水体,大量出现的是生物体以及生物分泌物、排泄物和分解产物,如氨基酸、肽、单糖、多糖、类脂物、酚、酸酐、木质素等以及生物体(古练权,2000;熊毅,1983;Hunt,1984,1996;李学垣,2001),可以概括为蛋白质、碳水化合物、脂肪和木质素等四种化合物(Hunt,1984,1996;Tissot,1984),这表明水体中可能同时存在生物有机质、分解后的中间产物以及有机质相互结合而成的聚合物等。从物理、生物和分析化学角度将水中的有机质划分为颗粒相和溶解相(Goldberg,1952,1954;赵其渊,1989;Koike,1990;Wells,1991,1992,1994;Kepay,1994),展现了水体中溶解有机质、生物有机质等多样性特征。水体中如此丰富多彩的有机质,如何聚集、沉积和保存,特别是与烃源岩中所见的可溶有机质和干酪根有机质间的相互关系和成因联系,以及与黏土矿物的关系逐渐地引起了人们的重视,不断地纳入到研究视野。

泥质沉积物是有机质聚集和沉积的中间环节,也是联系水体中和烃源岩中有机质的纽带,一直是人们关注的焦点(Derenne et al.,1999;Baldock et al.,1999;Kaiser et al.,1999;Schmidt et al.,1999)。泥质沉积物矿物组成的主体是黏土矿物、碎屑矿物和自生矿物,特别是黏土矿物具有复杂的物理化学性质,如电荷性、比表面积、吸水膨胀性和胶体性等(格里姆,1963;熊毅,1983;须滕俊男,1974),据 Derenne 等(1999)、Baldock 等(1999)、Kaiser 等(1999)、Schmidt 等(1999)和 Salmon 等(2000)的研究,认为黏土矿物可以吸附有机质,明确地提出了有机黏土复合体在有机质的保存中的作用。但是,黏土矿物不仅物理化学性质复杂,而且类型多样和性质各异(格里姆,1963;熊毅,1983;须滕俊男,1974),面对水体中不同类型的有机质,特别是溶解有机质,不同类型黏土矿物与不同类型有机质结合方式的差异,是否对有机质的沉积、聚集和保存产生影响等,进而与烃源岩中不同类型有机质赋存方式的关系,以及烃源岩中不同类型有机质在地质埋藏中的演变和在油气生成过程中的贡献的差异,都值得深入地探讨。

自然科学的研究正由孤立分割性向全面的整体化方向发展,在有机质的研究中也不例外。因此,如何回归自然状态中把有机质与黏土矿物作为一个有机地质整体,把水体、泥质沉积物和泥岩三者作为一个相互联系的系统,从其成因联系上探讨黏土矿物与有机质的相互作用和相互关系、保存和存在方式以及在油气生成中演化特征和贡献差异,这对深化油气生成理论的认识,更科学地开展油气资源评价,探索油气勘探的新领域,探讨有

机碳循环和有机质的保存以及气候和旋回变化具有重要的意义。

第二节 有机质与黏土矿物研究的简要回顾

一、有机质

“有机”这一化学术语总是与生物体联系在一起的。化学界认为的有机物是具有碳键的含碳化合物。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机体部分的以单独或聚合物形式存在的有机分子所组成的物质。

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(Hunt, 1979, 1996; 古练权, 2000; Tissot, 1978, 1984; Durand, 1981)。在自然界中存在动物、植物、细菌等极其丰富的生物体,不论活的生物,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(Hunt, 1996)。蛋白质主要由氨基酸组成,包括甘氨酸、谷氨酸、鸟氨酸和赖氨酸,它们在地质环境中都有发现,这些组分在生物体中属含氮化合物。碳水化合物是个体糖和聚合体糖的总称,在生物体中广泛存在,包括单糖、双糖和多糖,从化学结构角度来看,碳水化合物属多羟基化合物。类脂类化合物主要包括脂肪物质,像动物脂肪、植物油等,脂肪的主要成分是各种甘油三酸酯的混合物,在化学分类上属于酯类,它们在氢氧化钠溶液中可以水解,形成脂肪酸,碳原子数为 16 和 18,在藻类中类脂化合物含量很高。类脂化合物中还有一种似类脂组分,化学上属于链状和环状的异戊间二烯化合物,动植物中出现各种各样的异戊间二烯化合物,在石油组分中也大量出现,是其标志性化合物。木质素和丹宁是两个相互有关的物质,它们都具有芳香族(酚)的结构特点,一般情况下动物不合成芳香族化合物,但在植物组织中普遍存在。木质素在结构上为网状,是一种高分子量聚酚;而丹宁分布广泛,介于木质素和纤维素之间,在芳香族结构上有羧基和酚基,主要出于高等植物中,在真菌和藻类中也有。

生物体中虽然由同类化学成分构成,但物质组成的化学性质差异较大,如蛋白质和碳水化合物都溶解于水中(古练权, 2000; Durand, 1981);脂肪一般不溶于水,可溶于氯仿、四氯化碳和乙醚等有机质溶剂;木质素和丹宁以及生物残体较稳定,因而,决定了自然界中有机质的多样性和复杂性,特别是泥质沉积物和泥岩(包括烃源岩)中有机质的多样性和复杂性。陈宗淇等(2001)认为有机质具有胶体性、电离性和溶解性等特征,表明有机质具有很强的化学活性,这奠定了有机质与黏土矿物相互结合的物理化学基础。

二、黏土矿物

1. 黏土矿物特征

黏土矿物是一种含水的,具有六边形网孔状硅酸盐结构层的硅酸盐矿物,包括层状、链层状以及非晶质和半晶质黏土矿物。根据层状黏土矿物结构中的硅氧四面体($\text{Si}-\text{O}$)片及金属阳离子八面体片的叠置排列方式,可分为 1:1 型、2:1 型 2:1:1 型三类(表 1-1),其中蒙皂石和伊利石在自然界最为常见。链层状黏土矿物主要有坡缕石、海泡石等,基本

结构是 Si—O 四面体连接成辉石型,这是与层状矿物的差异。非晶质和半晶质黏土矿物主要有水铝硅石、硅铁石等,由氧化硅、氧化铝和水组成的似胶状细粒。

表 1-1 层状硅酸盐的分类

(格里姆,1965;须藤俊男,1974; Martin et al., 1991)

层型	层间结构	族	八面体特征	种
1:1	无水或仅有水分子	蛇纹石-高岭石	三八面体	利蛇纹石、铁蛇纹石、克铁蛇纹石、镁铝蛇纹石
			二八面体	高岭石、迪开石、珍珠陶土、埃洛石
			三八-二八面体	铁云母
2:1	无水	滑石-叶蜡石	三八面体	滑石、镍滑石、杂蛇纹镁皂石、脂镍皂石
			二八面体	叶蜡石、铁叶蜡石
	含水的可交换的阳离子	蒙皂石	三八面体	皂石、锂皂石、锌皂石、斯皂石、Li-蒙脱石
			二八面体	蒙脱石、贝得石、富铬绿脱石
	含水的可交换的阳离子	蛭石	三八面体	三八面体蛭石
			二八面体	二八面体蛭石
	不含水的可交换的阳离子	云母(挠性的)	三八面体	黑云母、金云母、锂云母等
			二八面体	伊利石、白云母、海绿石、绿鳞石、钠云母石等
	不含水的可交换的阳离子	脆云母	三八面体	绿脆云母石、钡镁脆云母、锂
			二八面体	珍珠云母
	氢氧化物片	绿泥石	三八面体	斜绿泥石、鲕绿泥石、锰绿泥石、镍绿泥石、贝绿泥石
			二八面体	顿绿泥石
			三八-二八面体	柯绿泥石、须藤绿泥石
2:1	不同	规则层间	三八面体	柯绿泥石、滑间皂石、水黑云母、绿泥间滑石
			二八面体	累托石、托苏石

自然界常见的黏土矿物是蒙皂石、伊利石以及蒙皂石/伊利石间层矿物,对其基本特征进行重点介绍。

(1) 蒙皂石

蒙皂石(Smectite)属 2:1 型矿物,化学结构为 $(M_{x+y}^{+} \cdot nH_2O)(R^{3+}_{2-y}R_y^{2+})[(Si_{4-x}Al_x)O_{10}](OH)_2$,化学成分(wt%)为 $SiO_2:49\%$ 、 $Al_2O_3:23\%$ 、 $Fe_2O_3:0.3\%$ 、 $CaO:1.6\%$ 、 $MgO:2.9\%$ 、烧失量为 23%。蒙皂石层电荷数较低,为 0.2~0.6,在不同的介质中,层间水化的交换阳离子是 Ca、Mg、Na 等,也可以是其他阳离子或有机分子(Guven,1988),阳离子交换量为 80~150cmol/kg,蒙皂石的显著特点是层间能吸水膨胀,层间距增大 $d_{100} > 1.0nm$ (McBride,1994),失水收缩时 $d_{100} = 1.0nm$;在水中蒙皂石具有高度的分散性,形成极薄的片,内比表面积很大,约为 600~800m²/g,因而,有利于与有机质相互结合。

(2) 伊利石

伊利石(illite)属 2:1 型矿物,化学结构为 $K_{0.75}(Al_{1.75}R^{2+}_{0.25})Si_{3.50}Al_{0.50}O_{10}(OH)_2$ 。伊利石层电荷数小于 1,最大层电荷为 0.8(Bailey,1984)。伊利石层间因含 K⁺,键合力强,在水中不膨胀,层间距固定,其 $d_{100} = 1.0nm$,矿物呈片状,颗粒较大,比表面积约为

70~120m²/g,以外表面积为主,与蒙皂石明显不同。阳离子交换量为10~40cmol/kg,也明显低于蒙皂石,但在伊利石边缘的楔形开口处对K⁺、NH₄⁺等具有特殊的亲和力,与蒙皂石层间的化学性质活跃的特征差异较大,因而,在有机黏土复合体的形成过程中决定二者结合方式的差异。

(3) 伊利石/蒙皂石间层矿物

间层矿物(mixed-layer mineral)是由两种或两种以上矿物晶层相互重叠而成,包括规则间层和不规则间层二种类型。规则间层中各矿物层沿C轴方向规则地交替相间,周期性重复;不规则间层中各矿物层沿C轴方向杂乱堆叠,无周期性重复。自然界中间层矿物常见,如伊利石/蒙皂石、绿泥石/蒙皂石等间层矿物,其化学性质,主要与组成间层的矿物的含量、间层矿物的有序度等因素有关。

2. 物理化学性质

(1) 黏土矿物的电荷性

黏土矿物的电荷是黏土矿物具有一系列电化学性质的根本原因,并直接影响着黏土矿物的性质。黏土矿物的电荷可分为永久电荷和表面电荷两类(Vecde, 1985; 李学垣, 2001; 何宏平, 2001; 熊毅, 1983; 格里姆, 1965; 须藤俊男, 1974; Martin et al., 1991; Sato, 1992)。

永久电荷一般源于矿物晶格中的类质同象置换,但也可以由结构缺陷产生。大部分是分布在黏土矿物晶层的层面上,因而与环境参数,如pH值等无关,也称结构电荷。

表面电荷一般是由黏土矿物表面结构的变化而产生,也可以由表面离子的吸附作用而生成。与永久电荷不同,表面电荷不是产生于黏土矿物结构层的内部,而是产生于矿物的表面,它随硅酸盐矿物的结构、溶液的pH值和盐度变化而变化,又称为可变电荷(李学垣, 2001)。

黏土矿物的净电荷是其正负电荷的代数和。由于黏土矿物的负电荷一般都多于正电荷,因此黏土矿物一般都带有净负电荷。蒙皂石的净电荷主要来自Mg²⁺→Al³⁺, Fe²⁺→Al³⁺等离子的置换,分布在八面体片中,与层间的水合阳离子有一定的距离,因而,它们之间的吸引力也相对较弱,容易与其他离子发生交换反应。伊利石的净电荷分布在Si—O四面体中,K⁺是被直接吸附在硅氧四面体片上,吸引力相对较大,因而,不易发生离子交换反应。

(2) 黏土矿物表面类型

根据黏土矿物表面电荷的来源,黏土矿物表面可分为硅氧烷型和水合氧化物型两类(武玫玲, 1985)。

硅氧烷型表面由氧离子层组成,紧接着是硅离子层。这是一种非极性的疏水表面,不易解离,其电荷来源主要由类质同象置换作用引起,即四面体中的Si⁴⁺部分地为Al³⁺置换,八面体中的Al³⁺部分地为Mg²⁺、Fe²⁺等离子置换,因而,产生负电荷。2:1型层状铝硅酸盐矿物的顶底面以及1:1型层状铝硅酸盐矿物的Si—O基面均属此类,前者如蒙皂石、伊利石,后者如高岭石,其电荷量不随介质条件(如pH,介质浓度)而变化。但是,这类矿物颗粒边缘破裂处,含有硅氧醇基(Si—OH)和铝醇基(Al—OH),却属于水和氧化物型表面,但对表面的性质贡献较少,而对于伊利石则重要性增加。

水合氧化物型表面指的是以金属离子和氢氧基团组成的表面,其羟基(—OH)暴露于表面。层状硅酸盐矿物边缘由断键产生的铝醇(Al—OH),铁醇(Fe—OH)和硅醇(Si—OH),以及 1:1 型层状硅酸盐矿物的羟基铝层基面均属此类。水合氧化物型表面与层状硅酸盐矿物的硅氧烷型疏水表面不同,它是一种极性的亲水性表面,其表面羟基可通过氢键与吸附水结合,这与惰性的硅氧烷型表面有明显不同。这种表面电荷的产生是由于固相表面从介质中吸附离子或向介质中释放离子而引起的,其中最常涉及的是 H^+ 和 OH^- 。换言之,水合氧化物型表面电荷的来源是由于表面暴露的羟基(—OH^-)团中质子的解离和缔合。显然, H^+ 的解离和缔合,取决于溶液中 H^+ 的活度和电解质溶液的浓度,因此,这种表面电荷是一个变量。对于可变电荷表面来说,溶液的 pH 值愈低,表面正电荷的数量愈多;溶液的 pH 愈高,表面负电荷的数量愈多。

(3) 黏土矿物的比表面积

黏土矿物的颗粒大小一般小于 $10\sim 20\text{nm}$,大多数黏土和黏土矿物均属胶体分散体系($1\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$)(奥尔芬,1979)。粒度细以及比表面积和表面能大,是黏土和黏土矿物的一个非常重要的特性,是它们具有很大表面活性的重要原因。

表 1-2 表示常见黏土矿物的比表面积大小,从表中可见,蒙皂石的比表面积远远大于其他黏土矿物,而且,其他黏土矿物的表面积全部由颗粒外表面构成,而蒙皂石的比表面积 80% 分布在层间,因而在有机黏土复合体的性质上具有差异性。

表 1-2 黏土矿物的比表面积
(van Olphenhe and Fripiant, 1979)

黏土矿物	内表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	外表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	总表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
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

(4) 黏土矿物中的水

黏土矿物具有重要的亲水属性。黏土矿物的许多物理、化学性质都与黏土矿物和水的相互作用有关。

黏土矿物中的水按其存在状态可以分为四种类型。

1) 结构水(化合水)——以(OH)形式存在于构造内部的氢氧根,是黏土矿物晶体构造的组成部分。

2) 吸附水(束缚水)——由于分子间引力和静电引力,具有极性的水分子可以吸附到带电的黏土矿物表面上,在黏土矿物周围形成一层水化膜,并随黏土矿物颗粒一起运动,因此称为束缚水。

3) 层间水——包含在黏土矿物晶体层间域内的水。

4) 沸石水——存在于海泡石和坡缕石结构空洞中的水。

吸附水、层间水和沸石水均是以中性水分子 H_2O 的形式存在于黏土矿物之中的,随外界的温度、湿度等条件而变,一般在 $100\sim 250^\circ\text{C}$ 基本全部逃逸,但不引起黏土矿物晶格

的破坏。

结构水并不是真正的水分子,而是以 OH^- 或 H_3O^+ 的形式参与组成晶体结构,并有固定的配位位置和确定的含量比。结构水只有在高温($500\sim 900^\circ\text{C}$ 或更高)下,晶格破坏时,才能释放出来。

在自然界中黏土矿物以不同的类型出现,并且各自的物理化学性质也存在差异,因而,在与不同类型的有机质的结合中必将发生变化,形成不同的结合方式,这将对有机质的聚集、沉积、保存以及油气生成产生影响。

第三节 有机黏土复合体研究现状

一、有机黏土复合体的概念

有机黏土复合体研究的是黏土与有机质(分子、离子)的相互作用,狭义的有机黏土复合体是指有机阳离子及极性化合物进入膨胀性黏土矿物的层间而形成的复合体(van Olphen, 1976),而一般意义上有机黏土复合体指的是由有机质与黏土矿物通过化学键键合或相互吸附而形成的复合体,它包括黏土矿物表面吸附和层间键入有机质而形成的复合体。

自然界中有机质与黏土矿物的相互作用相当广泛,作用机理较为复杂,主要依赖于有机质的性质、黏土矿物表面交换离子的类型、反应体系中水的含量以及黏土矿物的特征等。黏土矿物可对有机质产生吸附离子交换反应,对有机物的合成与分解等反应起催化作用(Mortland, 1986),另外有机质也影响黏土矿物的分解和合成,对黏土的絮凝和分散也影响较大(Tan Huang, 1986)。自然界中绝大部分有机质与黏土结合,以复合体的形式存在(熊毅等, 1983; 王行信, 周书欣, 1991)。

由于有机质、沉积物(黏土)和重金属之间具有非常密切的关系,因此有机黏土复合体研究对于揭示它们之间的相互作用,了解有机污染和重金属污染物的迁移、转化均具有重要意义(金相灿等, 1992);同时黏土矿物形成的复合体,不仅可以保存大量的有机质,而且还可以把它保护起来,这些有机质一旦进入黏土矿物层间后在很大程度上就可以逃脱微生物对它的破坏作用,而各种有机质的保存和转化对探讨石油天然气成因具有重要意义(王行信, 周书欣, 1991),就有机黏土复合体本身而言,它又具有特殊的物理化学性质,如巨大的表面积和荷电特性,它们与材料的改性、地下水中有有机污染物运移及土壤肥力等密切相关(邓友军等, 2000; 任子平, 鲁安怀, 2000)。有机黏土复合体的研究成果在农业土壤、石油地质、制药化学、环境保护等方面均得到广泛的应用和发展,近十几年的相关研究取得了许多非常重要的成果。有机黏土复合体是联系有机与无机的桥梁,其研究涉及到晶体化学、有机化学、胶体化学、物理化学、海洋学、地质学、古土壤学等多方面的科学知识,对一些相关学科的发展有着重要的影响,因此有机黏土复合体的研究已经成为一门具有重要理论意义和实用价值的多学科交叉的科学。

二、有机黏土化学研究现状

从 20 世纪 40 年代开始,黏土矿物与有机质的相互作用便受到重视,随后获得了迅速发展,50 年代建立了有机黏土化学,这标志着有机黏土复合体的研究已初步成型(Mattson,1932;Grim,1953)。60 年代以来,国外在有机黏土复合体研究取得了一些重要进展(Grim,1962;Greenland,1965;Nahin,1963;Theng,1970,1971;Farmer,1971;Mortland,1970)。Theng 先后于 1974 年和 1979 年出版了《黏土-有机物反应化学》和《黏土-有机聚合物的形成和性质》两部著作,总结了各个领域内的各种研究成果,为有机黏土化学的进一步发展奠定了初步的理论基础。进入 20 世纪 80 年代,随着人们对土壤肥力、环境保护、陶瓷、精细化工、航空航天等领域发展的需要,有机黏土化学的研究领域不断扩宽,取得了许多重要成果(Theng,1982;Bujdak et al.,1992;Ogawa et al.,1989,1990,1991;钟远达等,1992;徐建民,1993;袁可能,1981;何宏平,1999;庞金华,1994;王行信等,1991,1993,1996;Oades et al.,1987;Bandosz et al.,1992;Schnitze et al.,1992;Schulten et al.,1996),综合前人的研究可以归纳为以下几个方面:

1. 黏土矿物和有机质相互作用

黏土矿物由于颗粒细小,具有较大的比表面积和荷电性,可以与各种物质相互结合与吸附,如对有机质产生吸附、离子交换,对其分解或合成起到催化作用。有机质可以分为两种(Theng,1974,1979),第一种属极性有机分子,主要是有机酸等,其数量较少;第二种属中性分子,主要是各种脂类化合物,其数量较大,它们可以以不同的方式与黏土矿物结合和吸附,同时也影响了黏土矿物的性质。总之,黏土矿物与有机质之间的关系是一种相互作用的关系。

2. 有机质-黏土矿物键合方式

有机黏土复合体的主要结合方式可以归纳为以下几种(熊毅等,1983):①氢键,②离子偶极力,③有机分子与水化阳离子之间的水桥成键,④阳离子交换,通过质子化的官能团在黏土矿物表面吸附,⑤范德华引力的作用,⑥有机阴离子与矿物边缘上的正电位的静电吸引,另外,也有配位键、 π 键等形式。研究发现极性有机分子或离子化的有机分子能够侵入到蒙皂石族、蛭石和高岭石的黏土矿物单元层中,形成有机黏土复合体。

目前黏土化学界开展了有机黏土复合体的合成实验(Armstrong et al.,1964;Greenland,1964,1970;Peretz Rodriguez,1977),如利用十四烷基胺与蒙皂石合成后,层间距达 4.5nm(Armstrong et al.,1964)。对黏土表面的吸附性研究发现,黏土表面覆盖了一层既具疏水基又具亲水基的有机化合物如烷基胺时,则可极大地增强对非极性或弱极性物质的吸附能力,特别值得注意的是对芳香化合物的吸附,以及对油脂的吸附,其吸油能力可达自身重量的 60%(Weiss,1963,1969)。

3. 有机黏土复合体的结合形态及稳定性

利用黏土矿物的模拟实验及各种测试手段,可以分析并推断有机质进入黏土矿物层