

水溶液中硅质絮状沉淀物的实验研究^{*}

陈传平 梅博文 马 亭 蔡春芳

(江汉石油学院, 湖北荆沙市 434102)

有机酸对硅酸盐矿物溶解后的实验水溶液和玻璃容器内存放的有机酸水溶液在常温常压下放置后, 中性水溶液中出现絮状沉淀物, 为二氧化硅的凝聚物。不同的酸溶液酸度增加, 有利于水溶液中二氧化硅的稳定存在。与二氧化硅形成稳定环状络合物的低分子量有机酸, 可阻止二氧化硅的凝聚。

关键词 硅质沉淀物 低分子量有机酸 pH值 水-岩相互作用

第一作者简介 陈传平 男 30岁 讲师 储层地球化学

水-岩相互作用近年来是地球化学领域十分活跃的课题。已知有机酸, 特别是二元羧酸, 能与一些难溶成矿元素如硅、铝形成有机酸/无机元素络合物, 使它们在水中溶解度增加, 迁移性增强, 导致储集层矿物发生溶蚀, 造成孔隙加大^[1], 并对连通喉道进行改造^[2]。

按照物料衡算原理, 通常地层水中元素的溶解和沉淀是同时进行的。当条件有利于矿物溶解, 流体能及时将溶解元素迁移, 则岩石中某些元素不断进入水溶液。反之, 如果流体流动受阻滞缓, 这些元素的含量超过了该条件下的饱和溶解度, 就会凝聚、沉淀, 使孔隙性质发生变化, 从而增大流体阻力。甚至发生封堵。因此, 研究成矿元素在水溶液中溶解, 胶结的过程与控制因素具有实际意义^[1,3]。

一、样品来源及其组成分析

笔者曾用不同 pH 的 0.10mol/L 草酸及其钠盐水溶液与架状硅酸盐石英和长石分别共热, 观察到了岩石的溶蚀, 水溶液中硅、铝等元素含量增加^[2]。实验结束后, 将澄清透明水溶液在室温条件下放置月余, 其中中性水溶液中出现了球形絮状沉淀物, 酸性溶液中则未发现 (图 1)。将其中白色絮状物分离、自然干燥, 进行了电子探针分析^{**}, 元素定性结果为 Si、Al、Na、K、Ca、Mg (量太少无法定量), 并进行了电子扫描显微镜观察, 发现沉淀物中存在棱柱状自生石英微晶, 纵断面上条纹清晰。此外, 还可见六边形片状, 不规则丝状、柱状等物, 可能为自生粘土化合物 (图 2)。

用玻璃器皿盛放 0.10mol/L 柠檬酸、己二酸等溶液于一段时间后, 发现溶液中也出现了白

^{*} 国家“85”攻关课题, 次生孔隙成因机制研究中的一部分

^{**} 由武汉工业大学测试中心完成

收稿日期: 1994-01-26 改回日期: 1994-05-24

色絮状沉淀物(图3)。对柠檬酸溶液中沉淀物分离干燥后进行红外光谱分析,发现其特征吸收峰与天然石英基本重合(图4),说明柠檬酸溶液中,存在硅质絮状物。在此水溶液中还检测有 9.8×10^{-6} 的 H_2SiO_4 ,可能是存放过程中,有机酸对硅质玻璃器壁溶蚀进入水溶液中的。

二、沉淀控制因素讨论

1. pH 值

溶解正长石的溶液,酸性溶液中含 Si 30.95×10^{-6} (折算成 H_2SiO_3 80×10^{-6}),中性溶液中 Si 为 3.45×10^{-6} (H_2SiO_3 8.7×10^{-6})^[2],二者几乎相差一个数量级;但高浓度的 Si 在酸性有机酸溶液中并未

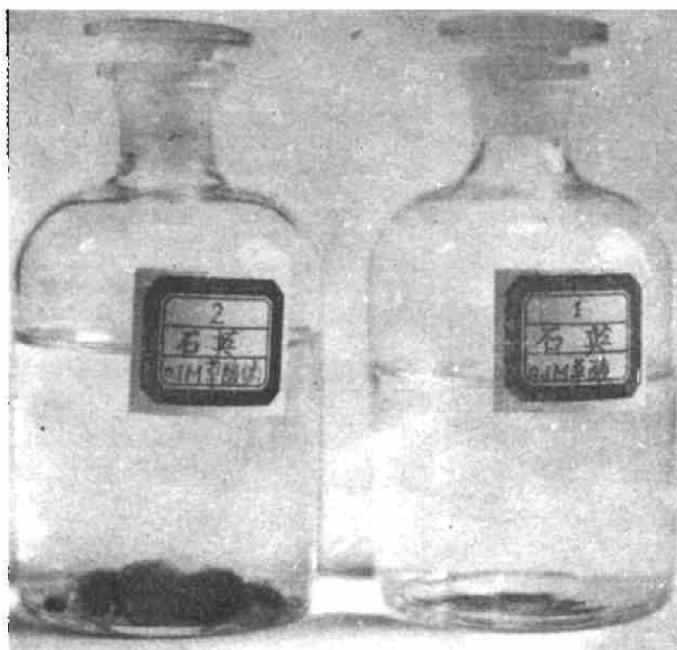


图1 中性与酸性水溶液中的不同反应
左边中性草酸钠溶液中球形絮状沉淀物, Si 浓度为 3.45×10^{-6} ,
右边酸性草酸溶液中无沉淀物, Si 浓度为 30.95×10^{-6}

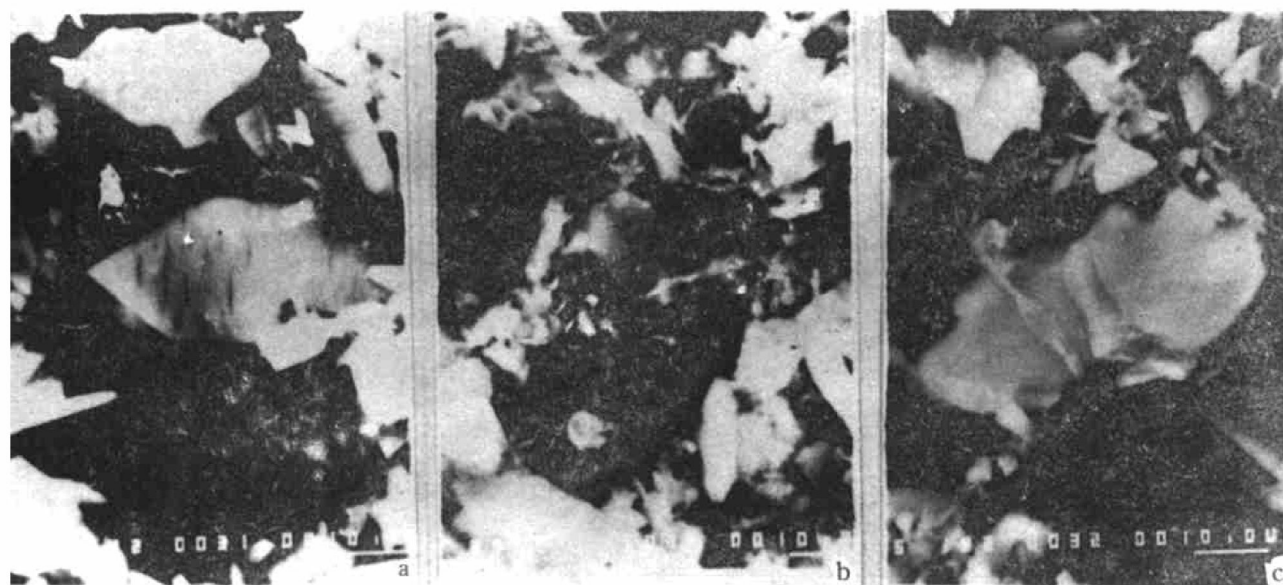


图2 中性草酸钠溶液中沉淀物的显微探针照片

a—自生石英微晶和片状高岭石, b—微晶自形石英的晶纹, c—自生高岭石

沉淀,而较低浓度的中性溶液中却出现了硅质沉淀,说明低的 pH 值对硅酸在水溶液中的稳定存在有利,而与 Si 的含量并无直接联系。

硅在水中多以真溶液的硅酸或半硅酸形式存在。硅酸是极弱的酸,电离度很小, $K_1 \approx 10^{-9}$,



图3 柠檬酸水溶液中白色絮状沉淀物, Si 浓度 2.79×10^{-6}

3. 静置, 观察白色雾状混浊出现, 并将记录时间列于表1。

由表1可见, 加入无机酸的溶液比加入有机酸的要先出现沉淀; 而加入柠檬酸的溶液又比加入草酸的先出现沉淀。加入同一种酸的溶液, 随pH下降沉淀时间增加, 反映较高的酸度有利于硅酸在水溶液中的稳定存在。加入草酸能明显阻止硅酸的聚合沉淀, 当溶液中 $\text{pH} < 3$ 时, 硅酸能永久稳定保存。实验现象与矿物溶解水溶液中出现硅质沉淀是一致的。同时, 实验还说明不同酸根离子对溶液中硅酸稳定性影响程度是有差异的。

2. 不同类型的有机酸阴离子

水溶液中有机酸阴离子能与矿物岩石发生有机-无机反应, 生成水溶性有机酸/无机成矿元素络合物, 从而对岩石产生溶蚀, 形成次生孔隙^[1]。但不同的有机组分对矿物的作用程度有较大差异。通常, 二元羧酸对矿物的溶蚀速率大于一元羧酸。这是因为二元羧酸使Al、Si的迁移能力大于一元羧酸几个数量级。Bennett^[5]指出, 具有邻近含氧基团的多官能团有机酸能加速石英溶解。不同有机酸的反应性序列为: 柠檬酸 > 草酸 >> 水杨酸 > 乙酸。反应的过程是邻近含氧多官能团有机酸与

$\text{K}_2 \approx 10^{-12}$, 在水中难以电离形式存在。即使在pH很高的条件下(如 $\text{pH} = 10$), 硅酸也只有约一半离解, 当pH为中性 and 弱碱性时, 实际上所有溶于水的硅酸处于不离解的状态^[4]。可见, SiO_2 在水中的稳定性不仅仅依赖于硅酸阴离子的多少。

为了证实上述结论, 我们进行了不同pH值对水溶液中硅酸稳定性影响的实验。

实验方法如下: 取50 ml 烧杯15只, 各加入0.10 mol/L 硅酸钠水溶液5.0 ml。在磁力搅拌器搅拌下, 用数字式酸度计指示溶液pH变化, 加入0.10 mol/L 草酸, 0.10 mol/L 柠檬酸、0.20 mol/L 盐酸, 并用相应酸溶液调节5只烧杯中溶液pH值分别为7、6、5、4、

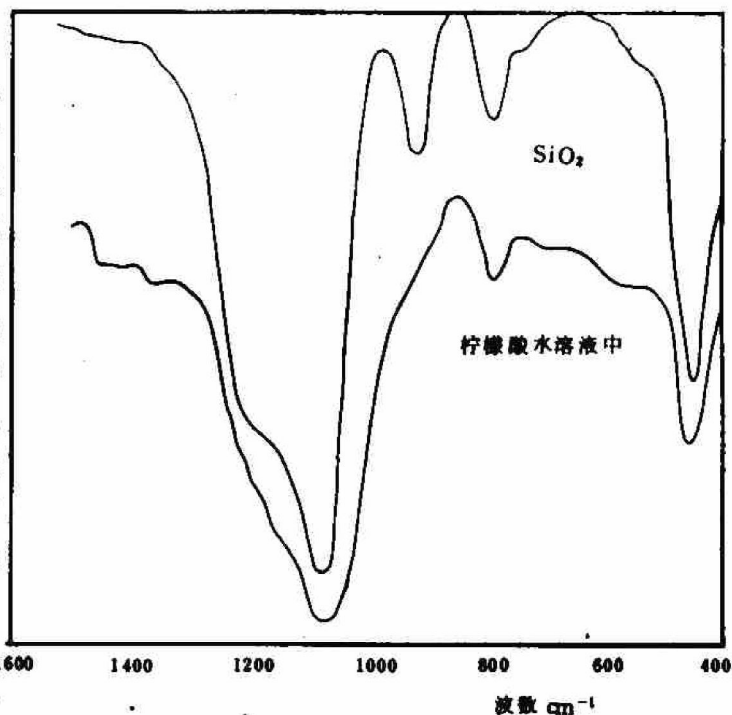


图4 纯净 SiO_2 和水中硅质絮凝物红外光谱图

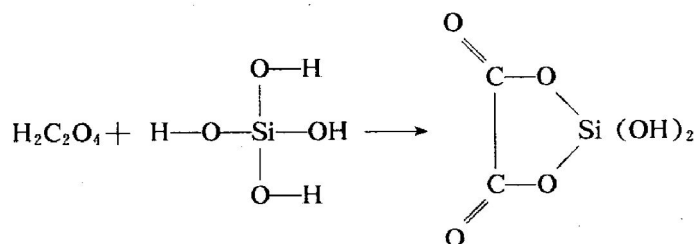
硅酸中的羟基生成氢键或者是化学键形成了环状化合物。

表1 不同 pH 值下出现雾状混浊沉淀的时间

酸	时 间 (h)				
	pH=7	pH=6	pH=5	pH=4	pH=3
0.20mol/L 盐酸	0.1	0.2	0.5	1.5	2
0.10mol/L 柠檬酸	0.2	1	3	5	12
0.10mol/L 草酸	0.5	3	10	150	∞

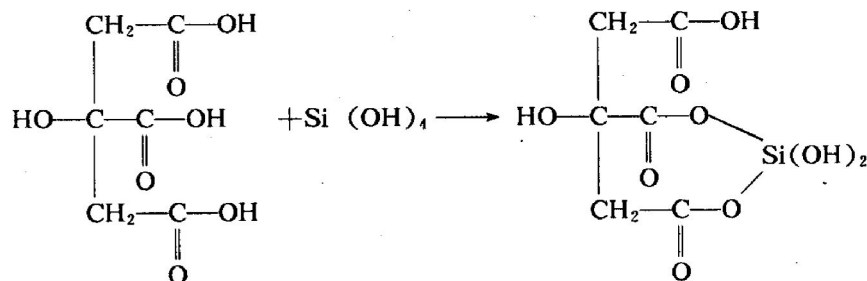
就环状化合物稳定性而言,通常以五员环或六员环化合物为最稳定。此外,还要求环上原子所连接的基团在空间上体积不得过大,以减少由色散力而引起的环的张力。

草酸与 H_4SiO_4 形成下列环状结构的化合物:

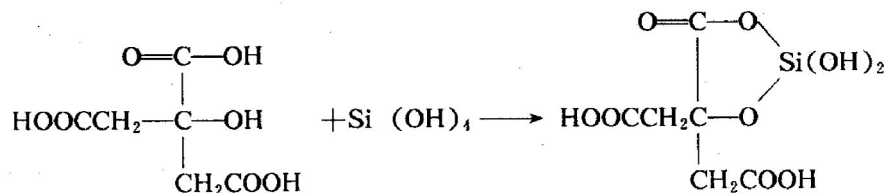


产物为一五员环。环上的碳原子连接两个氧原子,按分子轨道理论计算,两个氧原子与环共处于同一平面,各相邻原子之间具有最大距离,即静电斥力最小,因此是稳定的结构。

柠檬酸是含有一个羟基的三元羧酸,与硅酸可通过两种途径成环。一种是相邻两个羧基:



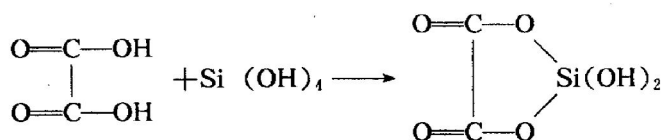
产物为一个七员环;另一种是羟基和一个羧基。



产物尽管是一个六员环,但环上同一碳原子上连接有两个较大的基团。上述两种途径生成的产物都是不稳定的。

我们进行了草酸和柠檬酸对溶液中硅酸稳定性影响的实验,其结果证实了上述假设。分别是用 0.10mol/L 草酸和 0.10mol/L 柠檬酸与 0.10mol/L 硅酸钠等体积混合,摇匀后静置。结果两个混合溶液均出现沉淀和凝聚现象,这是因为硅氧四面体上只形成了一个环,硅原子上仍连有两个羟基,它们可作为亲核基团对硅原子亲核进攻,形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键,而使硅聚合^[6]。

改用两体积的 0.10mol/L 草酸和 0.10mol/L 柠檬酸与一体积的 0.1mol/L 硅酸钠混合, 静置。加入柠檬酸的溶液仍有凝聚现象, 而加入草酸的溶液不再出现沉淀。理论上, 两倍的化学式量的草酸与一化学式量的硅酸反应, 可形成下列化合物:



产物中硅原子为两个五员环所包围, 再没有羟基, 不易受到其它亲核基团进攻, 也没有与其它硅原子反应的亲核基团, 因此, 硅酸在这样的体系中是稳定的。

实验结果表明, 在动力学上, 柠檬酸由于含有多个邻近含氧基团 (即有效反应浓度高), 对溶解硅酸盐岩是有利的, 但在热力学上, 溶解后形成的产物是不稳定的体系。用玻璃器皿盛放柠檬酸溶液, 硅质器壁受到柠檬酸侵蚀, 使硅元素不断进入水溶液中。但由于产物不稳定, SiO_2 又重新聚结而沉淀。这个过程的持续进行, 使溶液中出现了白色硅质凝聚物 (图 3)。

这一现象可能有助于解释煤系中低孔渗砂岩储集层的成因。煤系沉积有机质中含大量腐殖组分, 酚酸和木质素等, 多含有邻近含氧多官能团, 它们对硅质的就地搬迁, 就地胶结起了重要作用。

三、结 论

(1) 硅酸是极弱酸, 水溶液中存在的稳定性不单纯取决于电离硅酸阴离子的多少, 低的 pH 对其稳定性有利。

(2) 能与硅酸形成稳定环状络合物的邻位多官能团化合物, 无论是动力学上还是热力学上, 都能有效地阻止水溶液中二氧化硅的凝聚和沉淀。

参 考 文 献

- 1 Surdam R C, Crossey L J, Svenhagen E, et al. Organic-inorganic interactions and sandstone diagenesis *AAPG Bull.*, 1989, 73 (1): 1-23
- 2 陈传平, 梅博文, 毛志超. 二元羧酸对硅酸盐矿物溶解的实验初步研究. *矿物岩石*, 1993, 3 (1): 103-107
- 3 潘钟祥. 石油地质学. 北京: 地质出版社 (第二版), 1987. 206
- 4 李学礼编. 水文地球化学. 北京: 原子能出版社, 1982. 22
- 5 Bennett P C. Quartz dissolution in organic-rich aqueous systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55: 1781-1797
- 6 甘兰若. 无机化学. 南京: 江苏科学技术出版社, 1981. 58

EXPERIMENTAL RESEARCHES ON DOWNY SILICEOUS PRECIPITATE IN AQUEOUS SOLUTIONS

Chen Chuanping Mei Bowen

Ma Ting Cai Chunfang

(Jiangnan Petroleum Institute, Jingsha, Hubei)

Abstract

Downy precipitate appeared in several aqueous solutions under ambient condition for some time. These solutions were organic acids contained in glass vessels and experimental aqueous samples gotten with silicate rock grains dissolved in organic acid solution. The main composition of the precipitate was known as cement of silica after analysis. The research results show that the stability of silica in the liquid increases with the increase of acidity of the liquid, and some low-molecular-weight organic acids which could form stable ring complexes with silica could stop the cementation of silica in liquid.