

低温条件下长石溶解模拟实验研究

张永旺¹⁾, 曾溅辉¹⁾, 郭建宇²⁾

1) 油气资源与探测国家重点实验室中国石油大学(北京)盆地与油藏研究中心, 北京, 102249;

2) 中国石油勘探开发研究院海外研究中心, 北京, 100083

内容提要: 为了研究有机酸和无机酸对长石的溶解能力以及不同有机酸对长石溶解能力的差异, 笔者等在80℃条件下, 在不同pH值(4、6和8)的分别含有盐酸、乙酸和草酸的溶液中, 对碱性长石和斜长石进行了溶解模拟实验研究。实验结果表明: 酸性(pH=4)和弱酸性(pH=6)条件下, 乙酸对两种长石的溶解能力大于草酸, 碱性条件(pH=8)下草酸的溶解能力最大, 无论在酸性或碱性条件下, 有机酸对长石的溶解能力均高于无机酸, 酸性(pH=4)条件下, 斜长石与碱性长石溶解量差别不大, 在弱酸性(pH=6)和碱性(pH=8)条件下, 斜长石的溶解量高于碱性长石。

关键词: 碱性长石; 斜长石; 静态实验; 溶解作用。

20世纪70年代以来, 有机-无机相互作用在油气储集岩(碎屑岩, 碳酸盐岩)中矿物组分溶蚀、自生矿物产生及次生孔隙形成过程中的重要性已越来越被国内外学者所重视, 并被逐步应用于油气储集层的次生孔隙评价等方面(杨俊杰, 1995)。

砂岩储层中次生孔隙是世界上很多油气田储层的主要储、渗孔隙。储层砂岩中次生孔隙的形成机理与长石等骨架颗粒在埋藏成岩过程中的溶蚀作用密切相关。长石作为砂岩储层的骨架颗粒, 其溶解形成的次生孔隙可提高砂岩储层的孔隙度和渗透率, 尤其是对深埋压实条件下的砂岩储层储渗条件的改善具有重要意义。同时长石的溶解作用在风化作用、成岩成矿和变质作用等地质过程中普遍存在, 所以长石的溶解动力学自然成为了矿物地球化学研究的重要内容, 并且是了解交代蚀变、地层伤害、矿物溶解迁移、岩石风化速率等水岩反应过程的关键问题(罗孝俊等, 2001; 向廷生等, 2004; 李汶国等, 2005)。

同时, 国内外研究者在静态反应器与流动体系中也开展了多种模拟实验, 对长石类矿物进行了大量的热力学和溶解动力学研究, 以探讨温压条件、流体的性质和长石的类型和结构对长石类铝硅酸盐矿物溶蚀的控制作用及其机理(陈传平等, 1993; 梁祥济等, 1994; 黄思静等, 1995; 雷怀彦等, 1996; 罗孝俊

等, 2001; 肖奕等, 2003; 向廷生等, 2004; 李汶国等, 2005; Chou et al., 1985; Knauss et al., 1986; Althaus et al., 1989; Blum et al., 1991; Casey et al., 1991; Muir et al., 1991; Nesbitt et al., 1991; Brantley et al., 1992, 1993; Emmanuelle et al., 1998; Blake et al., 1999)。目前长石的溶解作用研究, 主要集中在溶液的pH值、离子强度、温度及有机酸的含量对长石溶解速率的影响(史基安等, 1994; 罗孝俊等, 2001; 郭春清等, 2003; 赖兴运等, 2004; 张萌等, 2006), 然而有机酸和无机酸对长石溶解作用能力差异的比较模拟实验却很少。为了研究有机酸和无机酸对长石的溶解能力以及不同有机酸对长石溶解能力的差异, 笔者等在低温条件下, 在分别含有有机酸和无机酸的溶液里进行了长石类矿物溶解作用模拟实验。试图从不同实验条件下获得信息, 从而更深入地了解长石类矿物与流体之间的相互作用以及化学成分的转移过程, 以及长石流体相互作用机理。

1 过程和方法

1.1 实验目的

以碎屑岩储集层中常见矿物碱性长石和斜长石为研究对象, 主要研究: ①不同流体介质(含盐酸、草酸和乙酸溶液)对斜长石和碱性长石的溶解作用。

注: 本文为中国博士后科学基金资助项目(编号20070420492)和胜利油田公司资助项目的成果。

收稿日期: 2008-04-01; 改回日期: 2008-07-29; 责任编辑: 章雨旭。

作者简介: 张永旺, 男, 1975年生。博士后。主要从事沉积学和成岩作用研究。Email: zyw75@126.com。

表1 矿物样品的化学组成和化学分子式

Table 1 Chemical composition and formula of mineral samples

矿物样品	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻
碱性长石	69.83	0.003	16.45	0.76	0.03	0.10	0.10	5.50	5.90	0.01	0.70	0.10
斜长石	53.60	0.14	27.91	0.20	0.02	0.001	12.40	3.89	0.32	0.09	0.05	0.05
碱性长石	计算得:钾长石相 KAlSi ₃ O ₈ 占 34.9%; 钠长石相 NaAlSi ₃ O ₈ 占 46.5%; 石英占 15.3%; 暗色矿物约占 3%											
斜长石	计算得:钙长石端元 CaAl ₂ Si ₂ O ₈ 约占 65.1%; 钠长石端元 NaAlSi ₃ O ₈ 约占 34.9%; 即 Ab _{34.9} An _{65.1} , 为拉长石											

注:化学分析由中国地质大学(北京)地学实验中心完成。

② 有机酸和无机酸对碱性长石和斜长石溶解能力比较。

1.2 实验样品

实验所用样品采自河北大庙的斜长岩和肉红色花岗岩,将样品用粉碎机粉碎,取 10-20 目样过筛,在双目镜下挑颜色纯净、结晶完整、无明显杂质的碱性长石和斜长石矿物,实验前将样品再次粉碎、筛选,分离出粒度 0.1~0.2mm 和 0.2~0.3mm 的样品,将样品用去离子水清洗 3 遍,后超声波清洗 2 次(10min),除去表面的粉尘和杂质,样品放入干燥箱(110℃)干燥 10h 后放入玻璃瓶中。实验前对样品进行全岩化学成分测定,其化学组成和化学分子式列于表 1。流体样品为蒸馏水,并用盐酸、草酸、乙酸和氢氧化锂配制成各种不同 pH 值的反应溶液。

1.3 实验方法

将固体样品放入具塞三角瓶中,根据实验目的加入相应的反应溶液,其水/岩比分别为 1.5/50 和 1/50,容器密封后放入 80℃ 的恒温箱中加热,15min 开始计时。采用分批静态实验法,按照实验目的与时间进行取样分析,总实验时间 1500h。pH 值使用 Orion720 型 pH 值仪测定,精度 0.01,溶液中的 Ca、Mg、Fe、Si 等成分采用 ICP-AES 测定,精度 0.01μg/mL; K、Na 采用上海产 WGH-1 型光焰光度计进行测定,精度 0.1μg/L。实验方案列于表 2。

2 实验结果与讨论

2.1 不同类型溶液对碱性长石的溶解作用

(1) 同一 pH 值条件下,含不同类型酸的溶液对碱性长石的溶解构成不同的影响:① 在 pH = 4 时,乙酸溶液对碱性长石中的 Ca、Mg、Al、Na 和 Si 的溶解能力最强,草酸溶液对 Mg、Al、Na 和 Si 的溶解能

力较强,盐酸溶液对 Mg、Al、Na 和 Si 的溶解能力最弱,但盐酸溶液对 Ca 的溶解能力强于草酸溶液对 Ca 的溶解能力(图 1a)。其主要原因是由于草酸容易与 Ca²⁺ 形成草酸钙沉淀,从而降低了溶液中钙的浓度。② pH = 6 时,反应时间 1500h 后,含乙酸、草酸和盐酸溶液对碱性长石中的各种组分的溶解能力分别为最强、较强和弱(图 1b)。③ pH = 8 时,反应时间 1500h 后,除 Ca 外,其他组分溶出量的变化趋势基本相似,其中草酸的溶解能力最大(图 1c)。

(2) 同一酸性介质,不同 pH 值的溶液在反应时间 1500h 之后对碱性长石的溶解也构成不同的影响:① 对于含盐酸溶液, pH = 6 的溶液对大多数组分的溶解能力最大,只是对 Si 的溶解能力小于 pH = 4 和 pH = 8 溶液。pH = 4 的溶液对 Ca、Mg、Al、Na 和 Si 的溶出能力较大,而对 K、Fe 的溶出能力较小。pH = 8 的溶液对 Ca、K、Na 和 Si 的溶出能力较大,而对 Mg、Fe 和 Al 的溶出能力最小(图 2a)。

表2 实验方案

Table 2 Experimental scheme

实验矿物	实验编号	粒度 (mm)	温度 (°C)	初始 pH 值	酸类型	浓度 (mmol/L)	碱类型	水岩比
碱性长石	Rafk-1	0.2~0.3	80	4	盐酸			1:50
	Rafk-2	0.2~0.3	80	4	草酸	5		1:50
	Rafk-3	0.2~0.3	80	4	乙酸	5		1:50
	Tafk-1	0.1~0.2	80	6	盐酸			1.5:50
	Tafk-2	0.1~0.2	80	6	草酸	5		1.5:50
	Tafk-3	0.1~0.2	80	6	乙酸	5		1.5:50
斜长石	Tafk-4	0.1~0.2	80	8	盐酸		LiOH	1.5:50
	Tafk-5	0.1~0.2	80	8	草酸	5	LiOH	1.5:50
	Tafk-6	0.1~0.2	80	8	乙酸	5	LiOH	1.5:50
	Rafx-1	0.2~0.3	80	4	草酸	5		1:50
	Tafx-1	0.1~0.2	80	4	盐酸			1.5:50
	Tafx-2	0.1~0.2	80	4	乙酸	5		1.5:50
	Tafx-3	0.1~0.2	80	6	盐酸			1.5:50
	Tafx-4	0.1~0.2	80	6	草酸	5		1.5:50
Tafx-5	0.1~0.2	80	6	乙酸	5		1.5:50	
Tafx-6	0.1~0.2	80	8	盐酸		LiOH	1.5:50	
Tafx-7	0.1~0.2	80	8	草酸	5	LiOH	1.5:50	
Tafx-8	0.1~0.2	80	8	乙酸	5	LiOH	1.5:50	

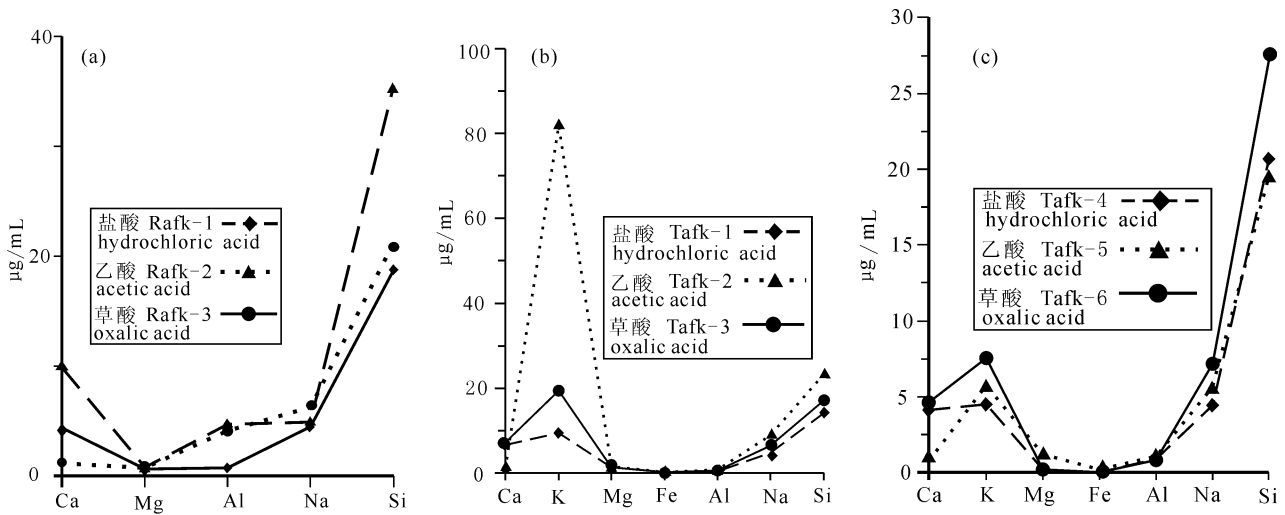


图 1 pH=4(a), pH=6(b)和 pH=8(c)时盐酸、乙酸和草酸对碱性长石溶解的影响

Fig. 1 Influence of hydrochloric acid, acetic acid and oxalic acid on dissolution of alkali feldspar when pH=4(a), pH=6(b) and pH=8(c)

② 对于含草酸溶液, pH=6 的溶液对大多数组分的溶解能力最大。pH=4 的溶液除了对 Al、Na 和 Si 的溶解能力较大外, 对其他组分的溶解能力均相对较弱, 而 pH=8 的溶液仅对 K、Na 和 Si 有较强的溶解能力(图 2b)。③ 对于含乙酸溶液, pH=4 的溶液对 Ca、Al、Na 和 Si 的溶解能力最大, 对 K 的溶解能力稍差, 而对 Mg、Fe 的溶解能力与其他溶液相差不大。pH 为 6 的溶液对 K 和 Mg 的溶解能力最大, 对 Ca、Al 和 Na 的溶解能力较大, 而对 Si 的溶解能力较小。pH=8 的含乙酸溶液, 除对 K、Na 和 Si 的溶解能力较大外, 对其他组分的溶解能力均较小

(图 2c)。

2.2 不同类型介质对斜长石的溶解作用

(1) 同一 pH 值, 不同酸性介质对斜长石溶解作用的影响: 经过 1500 h 的反应后, pH=4 时, 不同酸性介质对斜长石中各种组分的溶出能力差异较大。盐酸对 K 的溶出能力最强, 乙酸对 Ca、Mg、Na 和 Si 的溶出能力最强, 而对 Fe 和 Al 的溶解能力较弱; 草酸对 Fe、Al 溶出能力最强, 对 Na 和 Si 的溶出能力较强, 而对 Ca、K 和 Mg 的溶出能力较弱(图 3a), 但总的来说, 草酸对斜长石的溶解能力最强, 乙酸次之, 盐酸最弱。pH=6 和 8 时, 除对 Ca 的溶出能力

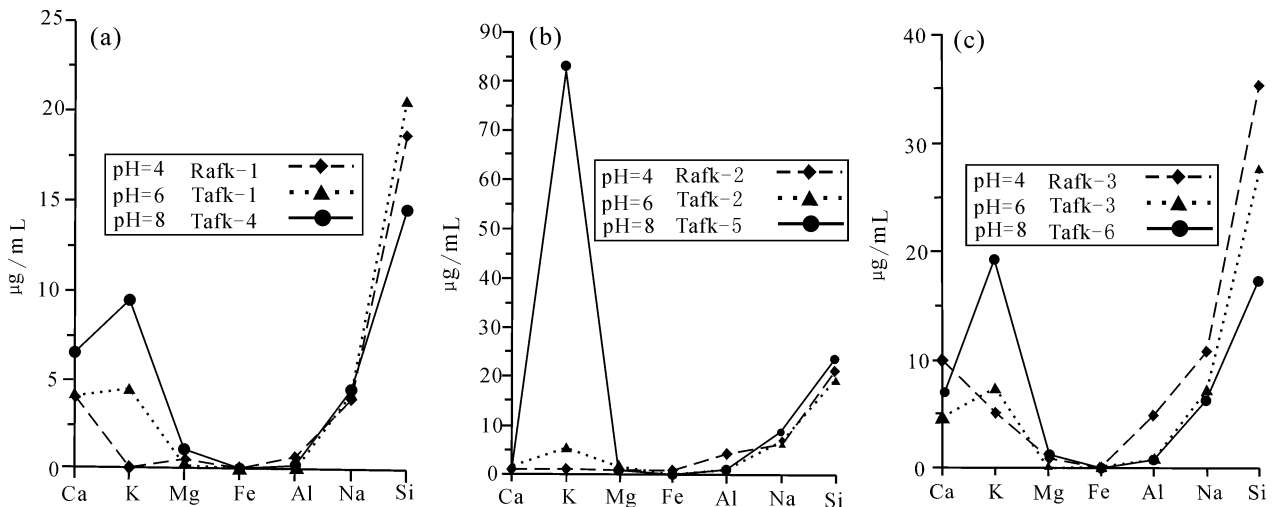


图 2 不同 pH 值条件下, 含盐酸(a)、草酸(b)和乙酸(c)溶液对碱性长石溶解作用的影响

Fig. 2 Influence of solutions containing hydrochloric acid(a), oxalic acid(b) and acetic acid (c) on dissolution of alkali feldspar under different pH conditions

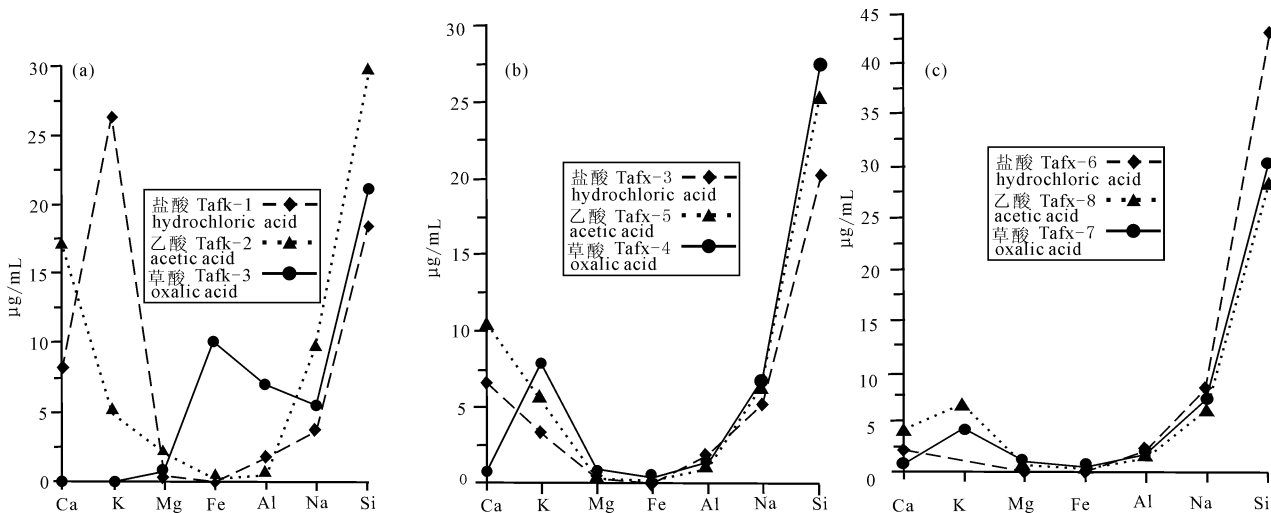


图3 pH=4(a),6(b)和8(c)时,盐酸、乙酸和草酸对斜长石溶解的影响
 Fig. 3 Influence of hydrochloric acid, acetic acid and oxalic acid on dissolution of plagioclase when pH=4(a), pH=6(b)和 pH=8(c)

差别较大外,这三种酸性介质对斜长石中各种组分的溶出量的变化非常相似(图3b,c),这似乎说明, pH值较大时,不同酸性介质对斜长石中各种组分的溶解趋势基本一致。

(2)相同酸性介质,不同pH值对斜长石溶解作用的影响:反应1500h后,对于含盐酸溶液,pH=4时的溶液对斜长石中的Ca和K的溶出能力较强,对Na和Si的溶出能力较差,pH=8的溶液对斜长石中的Na和Si具有较强的能力,但对Ca和K的溶出能力较差,而pH=6的溶液对Ca、K、Na和Si的

溶出能力介于这两者之间(图4a)。对于含草酸溶液,pH=4时,对斜长石中的Fe和Al具有最大的溶出能力,对Na和Si具有较大的能力,但对于Ca、K和Mg具有很小的溶出能力。pH=6时,对于Ca和K具有最大的溶解能力,对于Mg、Fe、Al具有最小的溶解能力。pH=8时,溶解对斜长石中的Na和Si具有最大的溶解能力,而对于Ca、Mg和Fe具较小的溶解能力(图4b)。对于含乙酸溶液,总体上与pH=6和pH=8的溶液相比,pH=4时溶液对斜长石中各种组分的溶解能力最大或较大,其次为pH=

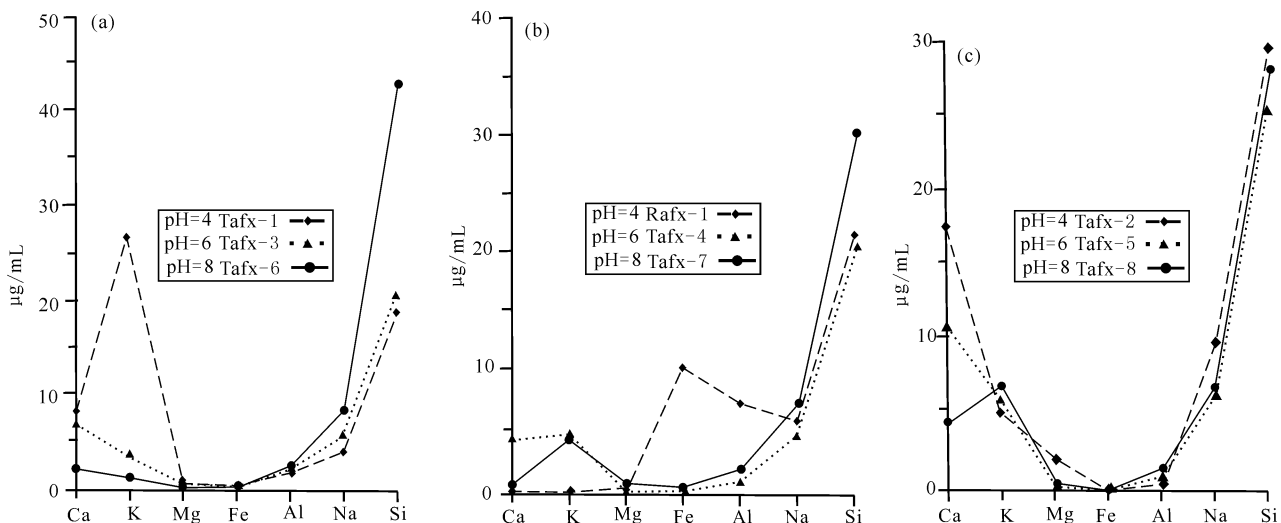


图4 不同pH值条件下,含盐酸(a)、草酸(b)和乙酸(c)溶液对斜长石溶解作用的影响
 Fig. 4 Influence of solutions containing hydrochloric acid(a), oxalic acid(b) and acetic acid (c) on dissolution of plagioclase under different pH conditions

6 的溶液, pH = 8 的溶液最差。因此对于含乙酸溶液, pH 值越低, 越有利于斜长石的溶解(图 4c)。

2.3 碱性长石和斜长石溶解能力比较

(1) pH = 4 时, 含草酸溶液对碱性长石和斜长石溶解作用的影响: 从图 5 可知, 随着反应时间的增加, 含草酸溶液对碱性长石和斜长石中的 Al、Na 和 Si 的溶出量的变化趋势基本相似, 即随着反应时间的增加, 碱性长石和斜长石中的 Al、Na 和 Si 的溶出量也逐渐增加, 但 Al 的溶出量增加缓慢, 并逐渐接近饱和状态, 另外斜长石中的 Al、Na 和 Si 的溶出量一般均大于碱性长石中的 Al、Na 和 Si 的溶出量。含草酸溶液对碱性长石和斜长石中的 Ca 和 Mg 的

溶出情况比较复杂。从实验开始至反应到 20h, 碱性长石和斜长石中的 Ca 快速溶出进入水中, 并且很快达到最大值, 随后多次出现增加或减少, 但均小于最大值, 因此总体上在整个反应时间内, Ca 先发生溶解作用随后再产生沉淀作用, 其中斜长石中的沉淀作用强度更大一些。从实验开始至 200h, 碱性长石中 Mg 的溶出量达到最大值, 随后 Mg 的含量多次出现增减, 但总体呈沉淀的趋势。斜长石中 Ca 的溶出量在大约 400h 达到最大值, 随后逐渐降低, 即发生沉淀。

(2) pH = 6 时, 不同酸性介质对碱性长石和斜长石溶解的影响: 反应 1500h 后, 含盐酸溶液对碱

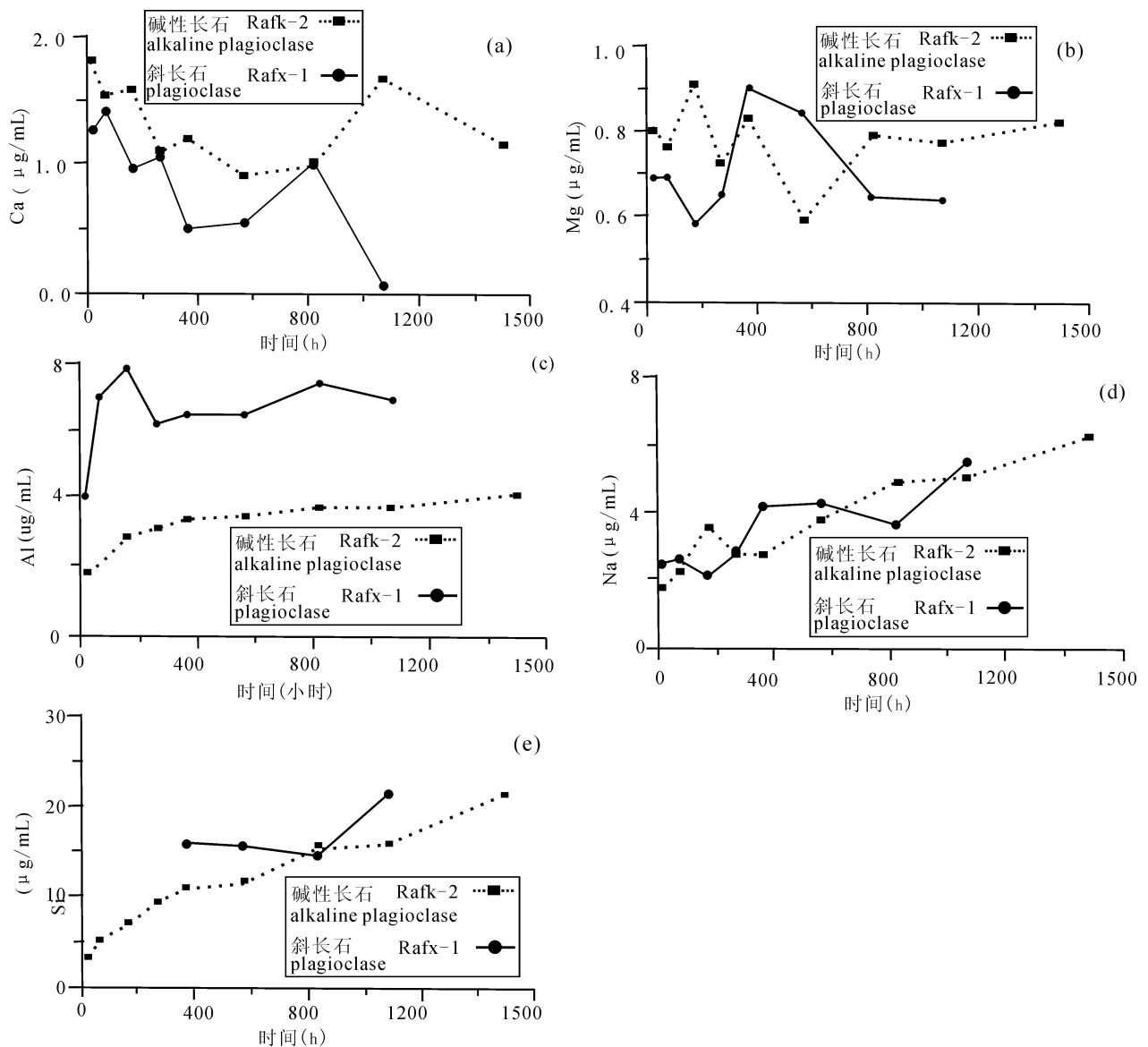


图 5 pH = 4 时, 含草酸溶液对碱性长石和斜长石各种化学组分溶出量影响

Fig. 5 Concentration change of Ca, Na, Mg, Si, Al on alkali feldspar and plagioclase in oxalic acid solution as a function of dissolution time when pH = 4

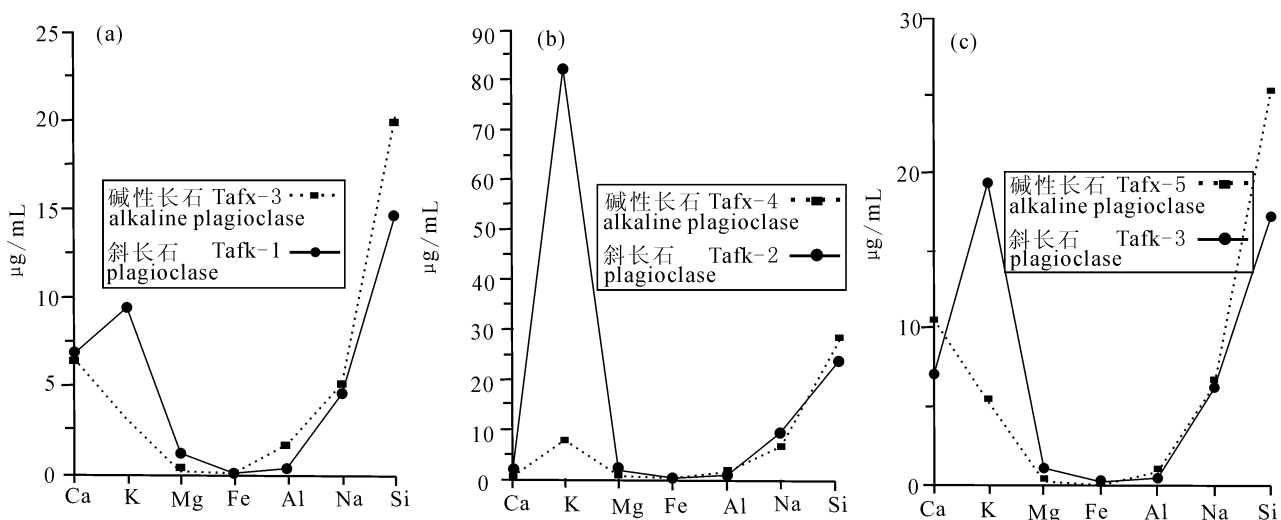


图6 pH=6 时,含盐酸(a)、草酸(b)和乙酸(c)溶液对碱性长石和斜长石各种组分溶出量影响

Fig. 6 Dissolved quantity influence of various components on alkali feldspar and plagioclase in hydrochloric acid (a), oxalic acid(b)and acetic acid(c) solution when pH=6

性长石中的 Al、Na 和 Si 的溶出量大于对斜长石的溶出量,而对碱性长石中的 K、Mg 的溶出量小于斜长石,其他组分相差不大。含盐酸溶液对碱性长石和斜长石中多种组分的溶出量的变化趋势基本相似(图 6a)。含草酸溶液对斜长石中 K 的溶出量远远大于碱性长石,其他组分溶出量相差不大,并且变化趋势相似(图 6b)。含乙酸溶液对斜长石中 K 的溶出量远大于碱性长石,但对斜长石中 Ca 和 Si 的溶

出量小于碱性长石,而对其他组分的溶出量相差不大(图 6c)。

(3)pH=8 时,不同酸性介质对碱性长石和斜长石溶解的影响:在整个实验过程中,含盐酸、草酸和乙酸溶液对斜长石和碱性长石各组分的溶出量的变化基本相近,只是含盐酸和草酸溶液对两种长石中 Si 的溶出量大小差异较大(图 7)。

实验结果表明无论在酸性还是碱性条件下,有

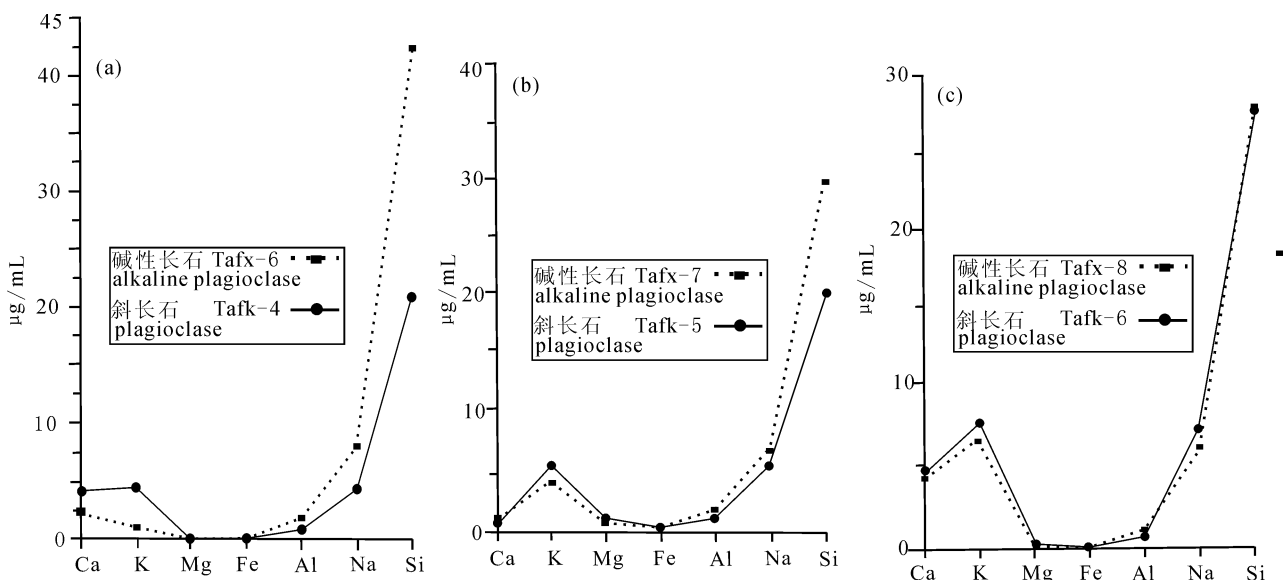


图7 pH=8 时,含盐酸(a)、草酸(b)和乙酸(c)溶液对碱性长石和斜长石各种组分溶出量的影响

Fig. 7 Dissolved quantity influence of various components on alkali feldspar and plagioclase in hydrochloric acid (a), oxalic acid(b)and acetic acid(c) solution when pH=8

机酸对长石的溶解能力均大于无机酸,这与前人的研究结果一致。有机酸对矿物稳定性的影响是通过提供 H^+ 、络合金属元素,来提高矿物的溶解度(Lind, 1975),而无机酸主要是通过 H^+ 的吸收和置换反应来提高长石的溶解度,所以在相同的 pH 值条件下有机酸对长石溶解能力比无机酸强。对同一种有机酸而言,铝的溶解度与有机酸的浓度成正比,而随溶液 pH 值的升高而降低,所以尽管溶液的 pH 值不同,但是由于有机酸的浓度相同,所以对长石溶解度的影响差异不大(图 2,图 4)。实验表明,铝的浓度在 pH 值为 4~6 时较大,当 pH 值大于 7 时,溶液很难达到一个较高的铝浓度。斜长石在 pH = 4 的溶液中释放的 Si^{4+} 和 Al^{3+} 均高于碱性长石,这意味着碱金属离子在酸性条件下可能对铝的释放起抑制作用。前人实验研究认为有机酸的络合作用可提高长石的溶解度几个数量级(Huang et al., 1970; Manning et al., 1991; Welch et al., 1996; Blake et al., 1999)。Blake(1999)采用不同浓度的草酸和柠檬酸盐溶液,在 $80^{\circ}C$ 、水岩比 60、pH = 6 的条件下对钙长石、钠长石和正长石三种矿物进行了溶解动力学实验,实验结果可以看出长石的溶解是一个非常缓慢的过程,在实验进行的 1600h 内,反应没有达到平衡状态,有机酸的加入使长石的溶解度大大高于缓冲溶液中(有机酸浓度为 0)的溶解度,其中 Al 的溶解度可以增加 1~2 个数量级。本次实验没有显示出有机酸络合作用可提高长石的溶解度 1~2 个数量级,其原因可能有两种:一是在实验过程中有机酸发生了分解,二是实验的密封条件不好,导致有机酸被氧化或散失。Palmer(1986)研究认为醋酸在 $150^{\circ}C$ 以下,草酸在 $100^{\circ}C$ 以下能稳定存在于地质体中。由于实验温度为 $80^{\circ}C$,所以乙酸和草酸在实验过程中不会发生分解。因此实验结果所显示的有机酸对长石溶解影响没那么大的原因就可能是实验过程中反应装置没有密封好,部分有机酸被氧化或以其他形式散失。向廷生(2003)在 $100^{\circ}C$ 、 $140^{\circ}C$ 下进行了微斜长石在浓度为 0.05 mol/L 的不同羧酸溶液中的溶解实验,反应时间 100h,实验结果表明在 pH = 4 和 6 的条件下,草酸比乙酸对微斜长石的溶解更为有利。本次实验研究表明在酸性(pH = 4)条件下乙酸对长石的溶解能力大于草酸,导致不一致的原因可能是由于实验时间和溶液成分不同所致。罗孝俊等(2001)利用热力学方法,分别计算了不同温度、酸度下钾长石在醋酸(0.05 mol/L)和草酸(0.0055 mol/L)溶液中的溶解度。结果

表明醋酸根与铝的络合作用只发生在偏酸性的溶液体系中,并且随温度升高要求酸度增加,实际的络合能力降低。草酸根与铝的络合作用发生在弱碱性至酸性条件下,温度升高,络合能力增加,草酸和醋酸对长石的溶蚀作用力度取决于流体的酸度及组成流体的缓冲体系。

长石的溶解速率与溶液的 pH 值成 U 型关系,即在酸性区域(一般 pH < 4.5)随 pH 增大而减小、中性区域(pH = 4.5~8)溶解速率低且受影响小、碱性区域(pH > 8)随 pH 增大而增大(Drever et al., 1997)。常温常压下,3 种长石端元随 pH 的变化趋势是相同的,随着 pH 的增加,溶解度减小,溶液呈弱碱性后,随 pH 的增加,溶解度又开始增加,其中,钙含量越高,长石溶解度在酸性范围内对 pH 的敏感性就越强(Oelkers, 1995; Hellmann, 1994)。实验结果显示斜长石的溶解量在 pH = 4 时比 pH = 6, 8 时要大,斜长石溶解量对 pH 的敏感性比碱性长石强。在 pH = 6 和 8 时乙酸和草酸对 Al 的溶解能力影响不大,而从反应后溶液中 Si 的浓度可以看出,乙酸和草酸提高了 Si 的溶解度,这种现象揭示出有富铝的粘土矿物相形成(Blake, 1999)。pH = 4 时,乙酸和草酸都增加了 Al 和 Si 的溶解度,而盐酸无论是酸性和碱性条件下,都会提高 Al 和 Si 的溶解度。实验现象说明有机酸在弱酸和碱性条件下,有利于生成粘土矿物。

碎屑岩在成岩过程中各种骨架颗粒(钾长石、钠长石、钙长石)都能在酸性溶液中发生溶解,除了环境变量(温度、压力、流体成分)外,长石本身的化学成分及结构也是制约其溶解过程的重要因素。在相同的成岩温压条件下,就 3 种长石而言,稳定性依次表现为:钾长石 > 钠长石 > 钙长石。斜长石中的钙组份最先溶解,其次才是钠长石组份的溶解。而且钠长石的溶解程度还受到斜长石中钙含量的影响,高钙斜长石的钠长石比低钙斜长石的钠长石更容易溶解,而低钙斜长石比纯钠长石易溶,相对来说,钾长石是长石类矿物中对地下水化学作用最稳定的矿物(赖兴运, 2004; 杨俊杰, 1995; Casey et al., 1991)。笔者等的实验主要讨论相同性质的流体对不同类型长石溶解度的影响,侧重于不同长石在溶液中溶解量的差别,在酸性(pH = 4)条件下,斜长石与碱性长石溶解量差别不大,在弱酸性(pH = 6)和碱性(pH = 8)条件下,斜长石的溶解量高于碱性长石。

在实际成岩过程中,由于溶液化学性质和离子

浓度的影响,有机酸对于长石溶蚀作用的影响很复杂,同时长石的溶蚀特征远比我们在实验模拟条件下复杂的多,长石溶解作用发育状况,除了受长石类型、成分以及温度效应影响外,还受孔隙流体性质、运动状况、沉积前蚀变程度和砂岩原始孔渗条件等多种因素控制。

3 结论

(1)在酸性介质($\text{pH} = 4$)中,斜长石与碱性长石的溶解量没有明显差别,但在近中性介质($\text{pH} = 6$)中,斜长石的溶解量高于碱性长石,在碱性介质($\text{pH} = 8$)中,斜长石的溶解量明显高于碱性长石。

(2)介质类型对矿物溶解有明显影响。在酸性($\text{pH} = 4$ 或 6)条件下,有机酸的存在有利于矿物的溶解;而在碱性($\text{pH} = 8$)条件下,有机酸的存在不利于斜长石的溶解。在酸性($\text{pH} = 4$)条件下,两种长石在乙酸下溶解量高于在草酸下的溶解量,而在近中性($\text{pH} = 6$)条件下,两种长石在草酸下溶解量高于在乙酸下的溶解量。

(3)介质 pH 值对两种矿物溶解的影响,情况比较复杂。对斜长石而言,在酸性($\text{pH} = 4$)条件下,溶解量最大,而在近中性($\text{pH} = 6$)和碱性($\text{pH} = 8$)条件下,溶解量相对减少。对碱性长石而言, pH 的影响没有明显的规律。

综上所述并结合油田地质的实际情况,可以总结出如下规律:①在酸性地质流体(如大多数油田水)与长石的低温作用过程中,有机酸(如草酸和乙酸)的存在有利于长石的溶解;②在酸性介质(如大多数油田水)中,斜长石与碱性长石的溶解量没有明显差别,但在碱性介质(如油田卤水)中,斜长石的溶解量明显高于碱性长石;③ pH 值对两种矿物的影响比较复杂,在不同介质中有不同的变化趋势。

参 考 文 献 / References

陈传平,梅博文,毛治超. 1993. 二元羧酸对硅酸盐矿物溶解的实验初步研究. *矿物岩石*, 51(13):103~107.

党志,侯英. 1995. 玄武岩-水相互作用的溶解机理研究. *岩石学报*, 11(1):9~15.

郭春清,沈忠民,张林晔,徐大庆,苗德玉,陆现彩. 2003. 砂岩储层中有机酸对主要矿物的溶蚀作用及机理研究综述. *地质地球化学*, 31(3):53~56.

雷怀彦,师良新. 1996. 铝硅酸盐矿物溶解铝活性研究. *沉积学报*, 14(2):151~154.

李汉国,张晓鹏,钟玉梅. 2005. 长石砂岩次生溶孔的形成机理. *石油与天然气地质*, 26(2):220~224.

梁祥济,乔莉,王福生. 1994. 低温低压下水岩反应动力学实验中一些主要元素的变化规律. *岩石矿物学杂志*, 13(1):10~18.

赖兴运,于炳松,陈军元,陈晓林,刘建清,梅冥相,靳卫广,程素华. 2004. 碎屑岩骨架颗粒溶解的热力学条件及其在克拉2气田的应用. *中国科学(D辑)*, 34(1):45~53.

罗孝俊,杨卫东,李荣西,高丽萍. 2001. pH 值对长石溶解度及次生孔隙发育的影响. *矿物岩石地球化学通报*, 20(2):103~107.

罗孝俊,杨卫东. 2001. 有机酸对长石溶解度影响的热力学研究. *矿物学报*, 21(2):183~187.

史基安,晋慧娟,薛莲花. 1994. 长石砂岩中长石溶解作用发育机理及其影响因素分析. *沉积学报*, 12(3):67~74.

孙占学,朱永刚,张文. 2004. 矿物-水反应的地球化学动力学研究进展. *东华理工学院学报*, 27(1):14~17.

向廷生,蔡春芳,付华娥. 2004. 不同温度、羧酸溶液中长石溶解模拟实验. *沉积学报*, 22(4):597~602.

肖奕,王汝成,陆现彩,高剑峰,徐士进. 2003. 低温碱性溶液中微纹长石溶解性质研究. *矿物学报*, 23(4):333~339.

杨俊杰,黄月明,张文正,刘桂霞. 1995. 乙酸对长石砂岩溶蚀作用的实验模拟. *石油勘探与开发*, 22(4):82~86.

张萌,黄思静,王麒翔,李剑,闻少华,刘荣睢,叶祥忠,林明坤. 2006. 碎屑岩成岩过程中各种造岩矿物溶解特征的热力学模型. *地球科学与环境学报*, 24(2):187~191.

Althaus E, Tirtadinata E. 1989. Dissolution of feldspar: the first step. In: Miles D L. ed. *Proc. 6th Int. Symp. Water - Rock Interaction*. Balkema, Rotterdam, 15~17.

Blake R E, Walter L M. 1999. Kinetics of feldspar and quartz dissolution at 70~80 °C and near-neutral pH : Effects of organic acids and NaCl. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, (13~14): 2043~2059.

Blum A E, Lasaga, A C. 1991. The role of surface speciation in the dissolution of albite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 2193~2201.

Brantley S L. 1992. Kinetics of dissolution and precipitation: experimental and field results. In: Kharaka Y K & Maest M A. ed. *Proc. 7th Int. Symp. Water - Rock Interaction*. Balkema, Rotterdam, 3~6.

Brantley S L, Veibel M A. 1993. Geochemical kinetics of mineral-water reactions in the field and the laboratory. *Chem. Geol.*, 105: 9.

Casey W H, Westrich H R, Holdren G R. 1991. Dissolution rates of plagioclase at $\text{pH} = 2$ and 3. *Amer. Mineral.*, 76: 211~217.

Chou L, Wollast R. 1985. Steady-state kinetics and dissolution mechanisms of albite. *Am. J. Sci.*, 285: 963~993.

Drever J I, Stillings L L. 1997. The role of organic acids in mineral weathering. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 120:167~181.

Emmanuelle S, Chardon. 1998. Reactions of feldspar surfaces with aqueous solutions. *Chemical Geology*, 151: 235~245.

Oelkers E H, Schott J. 1995. Experimental study of anorthite dissolution and the relative mechanism of feldspar hydrolysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 5039~5053.

Hellmann R. 1994. The albite-water system; Part I. The kinetics of dissolution as a function of pH at 100, 200, and 300 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 595~611.

Huang W L, Keller W D. 1970. Dissolution of rock-forming silicate minerals in organic acids: Simulated first-stage weathering of fresh mineral surfaces. *Am. Mineral.*, 55: 2076~2094.

Knauss K G, Wolery T J. 1986. Dependence of albite dissolution kinetics on pH and time at 25 °C and 70 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50: 2481~2497.

Lind C J, Hom J D. 1975. Effect of organic solutes on chemical reaction

- of aluminum: USGS Water-Supply Paper 1827-G, 1 ~ 83.
- Manning D A C, Rae E I C, Small J S. 1991. An exploratory study of acetate decomposition and dissolution and Pb-rich potassium feldspar at 150°C, 50 MPa (500 bar). *Mineral Mag.*, 55:183-195.
- Muir I J, Nesbitt H W. 1991. Effects of aqueous cations on the dissolution of labradorite feldspar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 3181 ~ 3189.
- Nesbitt H W, MacRae N D, Shotyky W. 1991. Congruent and incongruent dissolution of labradorite in dilute, acidic, salt solutions. *J. Geol.*, 99: 429 ~ 442.
- Palmer D A, Drummond S E. 1986. Thermal decarboxylation of acetate. Part I: The kinetics and mechanism of reaction in aqueous solution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50: 813 ~ 823.
- Welch S A, Ullman W J. 1996. Feldspar dissolution in acidic and organic solutions: Compositional and pH dependence of dissolution rate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 2939-2948.

Simulated Experimental Study of Feldspar Dissolution in Low Temperature

ZHANG Yongwang¹⁾, ZENG Jianhui¹⁾, GUO Jianyu²⁾

1) *State Key Laboratory of Petroleum Resource and Prospecting; Basin & Reservoir Research Center, Chinese University of Petroleum, Beijing, 102249;*

2) *PetroChina International Research Center, Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing, 100083*

Abstract : In order to study the differences between the abilities of dissolution to feldspar of organic acids and inorganic acids and the differences between the abilities of dissolution to feldspar of different organic acids. Under conditions in the 80 °C, Dissolution simulation study About alkali feldspar and plagioclase has been done in solution with different pH value (4,6 and 8), respectively, containing hydrochloric acid, acetic acid and oxalic acid. The experimental results show that: under the conditions of acid (pH = 4) and weak acid (pH = 6), the dissolution ability of acetic acid to two kinds of feldspar is greater than oxalic acid. Under Alkaline conditions (pH = 8), oxalic acid has the largest dissolution ability. Under either acid or alkaline conditions, the dissolution ability of organic acids to feldspar is greater than inorganic acid. Under acidic (pH = 4) conditions, dissolutions of plagioclase and alkaline plagioclase have little difference. Under the weak acid (pH = 6), and alkaline (pH = 8) conditions, dissolution of plagioclase is higher than alkaline plagioclase.

Key words: alkaline plagioclase; plagioclase; static Experiment; dissolution

