

文章编号: 1000-4734(2001)02-183-06

有机酸对长石溶解度影响的热力学研究

罗孝俊 杨卫东

(中国科学院 地球化学研究所 矿床开放实验室, 贵阳 550002)

摘要: 为明确认识有机酸(草酸、醋酸)对长石溶解度及储层次生孔隙发育的影响, 本文利用热力学方法, 计算了不同温度、酸度下钾长石在含有醋酸根 0.05 mol/L 、草酸 $0.005 \sim 5 \text{ mol/L}$ 的溶液中的溶解度及草酸和醋酸对溶液酸度的影响。计算的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。醋酸根的络合作用对长石溶解度的增加作用极其有限, 最高时不足一倍; 但醋酸能有效地缓冲溶液酸度, 从而提高长石溶解度。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。络合效应对长石溶出量的增加最多可达2个数量级以上。草酸的浓度太低无法通过缓冲溶液在较高的酸度下来促进长石的溶解。草酸和醋酸能否促进储层次生孔隙的发育取决于盆地流体的酸度及组成流体的缓冲体系。

关键词: 有机酸阴离子-铝络合物; 长石溶解; 次生孔隙; 热力学

中图分类号: P579

文献标识码: A

作者简介: 罗孝俊 男, 1972年生, 硕士, 储层地球化学。

长石溶解是次生孔隙发育的一个重要机制。有机酸, 特别是醋酸和草酸, 由于它们在盆地流体中具有较高浓度(醋酸质量浓度可高达 1% ^[1], 草酸可达 494×10^{-6} ^[2])和较高的热稳定性(醋酸在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下, 草酸在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下能稳定存在于地质体中^[3])。它们在长石溶解过程中的作用受到人们的特别关注。Surdan^[1]提出在沉积盆地的次生孔隙发育和矿物成岩过程中, 有机酸阴离子-金属的络合物可能扮演重要作用。但实验得出的结果并不一致, 特别是对于醋酸, 如 Gestsdóttir 和 Manning^[4]的研究表明在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 、pH 为6的情况下醋酸根浓度达到 1.0 mol/L 也未见钠长石溶解度的增加; Blake 和 Walter^[5]在 $70 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ 近中性条件下的实验表明醋酸根的存在并不能增加长石中铝在溶液中的溶解量; Hajash 等^[6]的研究表明在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 、pH 为4.7左右时, 醋酸根的存在可增加铝的溶解量达一个数量级以上; Franklin 等^[7]的实验表明浓度为 4×10^{-3} 左右的醋酸根能增加钠长石溶解度约两倍。Gao 等^[8]发现, 在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 、起始 pH 值为4的条件下, 相对于盐酸, 醋酸根的存在显著增加了铝的溶解量, 但草酸根的存在并未

导致长石溶解度的显著提高, 其对长石溶解度的增加还不及醋酸。其它关于草酸的实验结果相对较一致, 都认为草酸能显著提高长石溶解度^[1-7], 但大部分实验都在醋酸及其盐的缓冲体系中进行。特定酸度情况下的结论并不能代表普遍情况, 现有实验结果还不足以说明有机酸存在的条件下各种因素(酸度、温度、酸类型、浓度)对长石溶解度的影响。本文从热力学的角度, 以有机酸阴离子与铝的络合为基础, 讨论了不同温度、不同溶液酸度下, 醋酸及草酸对长石(以钾长石为例)溶解度的影响及它们对溶液酸度的影响。

1 溶液中存在的平衡关系及离子形态的分布

钾长石溶于醋酸或草酸后溶液中存在的物种有: Al^{3+} 、 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 AlAc^{2+} 、 AlAc_2^+ 、 Ac^- 、 HAc 、 H_2O_x 、 HOx^- 、 Ox^{2-} 、 AlOx^+ 、 AlOx_2^- 、 AlOx_3^{3-} 、 H_4SiO_4 、 H_3SiO_4^- 、 $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ 、 H_2O 、 H^+ 、 OH^- 、 K^+ 。各物种间的平衡关系及平衡常数见表1。

假定钾离子以水合离子形态存在, 不受溶液温度、酸度的影响。其它各离子的存在形态及多少则受制于溶液的温度与酸度。硅的各离子形态

收稿日期: 2000-12-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(批准号: 49773179)

表 1 溶液中存在的平衡关系及平衡常数

Table 1. The equilibrium relations and equilibrium constants in the solutions

反应式		平衡常数 pK			
		25 °C	75 °C	80 °C	150 °C
$H_2O = H^+ + OH^-$	(1)	13.92	12.63	12.6	11.57
$Al^{3+} + H_2O = AlOH^{2+} + H^+$	(2)	5.00	3.62	3.44	2.14
$AlOH^{2+} + H_2O = Al(OH)_2^+ + H^+$	(3)	4.95	4.02	3.92	3.04
$Al(OH)_2^+ + H_2O = Al(OH)_3 + H^+$	(4)	6.09	4.72	4.61	3.35
$Al(OH)_3 + H_2O = Al(OH)_4^- + H^+$	(5)	7.07	6.14	6.05	5.16
$H_4SiO_4 = H_3SiO_4^- + H^+$	(6)	9.8	9.06	8.94	8.80
$H_3SiO_4^- = H_2SiO_4^{2-} + H^+$	(7)	11.67	11.09	11.0	10.95
$HAc = Ac^- + H^+$	(8)	4.73	4.83		5.17
$Al^{3+} + Ac^- = AlAc^{2+}$	(9)	-1.84	-2.42		-3.68
$Al^{3+} + 2Ac^- = AlAc_2^+$	(10)	-4.56	-5.83		-8.12
$H_2O_x = H^+ + HO_x$	(11)	1.22		1.5	
$HO_x^- = H^+ + O_x^{2-}$	(12)	4.19		4.6	
$Al^{3+} + O_x^{2-} = AlO_x^+$	(13)	-6		-8.3	
$Al^{3+} + 2O_x^{2-} = AlO_x_2^-$	(14)	-11			
$Al^{3+} + 3O_x^{2-} = AlO_x_3^{3-}$	(15)	-15		-18.1	

注: 因 80 °C 时草酸根与铝的二级络合稳定常数数据空缺, 计算时只考虑了一、三级络合; 反应 1, 8, 9 和 10 的数据引自文献[9], 2, 3, 4 和 5 的数据引自文献[10], 反应式 6 和 7 的数据引自文献[11], 11 和 12 的数据引自文献[12], 13, 14, 15 在 25 °C 时的数据引自文献[13], 80 °C 时的数据引自文献[14].

及铝的各无机形态在溶液中的分布可看作多元酸各形态在溶液中的分布; 多元酸各形态分布分数计算公式如下:

$$\lambda_{H_m L^{(n-m)-}} = \frac{a_{H^+}^m \cdot \beta_{n-m}}{a_{H^+}^n + \beta_1 a_{H^+}^{n-1} + \beta_2 a_{H^+}^{n-2} + \dots + \beta_n}$$

这里 $\lambda_{H_m L^{(n-m)-}}$ 为 $H_m L^{(n-m)-}$ 形态的分布分数, a_{H^+} 为 H^+ 的活度, $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$ 分别为多元酸的

各级累积离解常数, m 取值范围为 0 至 n , β_0 为 1.

有机酸及铝的各形态在溶液中的分布可借助于络合平衡的处理方法求出, 对于任一的酸 $H_n L$ 定义酸效应系数为 $a_{H_n L}$, 定义铝离子的络合反应系数 a_{Al} , 则有:

$$a_{H_n L} = \frac{[L]_{总}}{[L^{n-}]} = \frac{[L^{n-}] + [HL^{(n-1)-}] + \dots + [H_n L]}{[L^{n-}]} = 1 + \beta_1 [H^+] + \beta_2 [H^+]^2 + \dots + \beta_n [H^+]^n$$

$$a_{Al} = \frac{[Al]_{总}}{[Al^{3+}]} = \frac{[Al^{3+}] + [AlOH^{2+}] + [Al(OH)_2^+] + [Al(OH)_3] + [Al(OH)_4^-]}{[Al^{3+}]} = 1 + K_2 [H^+]^{-1} + K_2 K_3 [H^+]^{-2} + K_2 K_3 K_4 [H^+]^{-3} + K_2 K_3 K_4 K_5 [H^+]^{-4}$$

这里 $[L]_{总}$ 代表未参与络合反应的有机酸阴离子总浓度, $[L^{n-}]$ 代表溶液中游离的有机酸阴离子浓度; $[Al]_{总} = [L]_{总}$, $[Al^{3+}] = [L^{n-}]$; $\beta_1,$

β_2, \dots, β_n 分别为有机酸的各级累积质子化常数, i 取值从 1 至 n .

定义各级表观稳定络合常数为:

$$K_{m 表观} = \frac{[AlL_m^{3-nm}]}{[Al]_{总} [L]_{总}} = \frac{[AlL_m^{3-nm}]}{a_{H_n L}^m [L^{n-}]^m a_{Al} [Al^{3+}]} = \frac{K_m}{a_{H_n L}^m a_{Al}}$$

这里 K_m 为有机酸阴离子与铝的 m 级络合稳定常数, $K_{m\text{表观}}$ 为有机酸阴离子与铝的 m 级表观络合稳定常数, m 的取值为 1 至有机酸阴离子

与铝络合的最大配位数(假定为 x)。通过上述表观稳定常数, 溶液中各种有机形态铝与无机形态铝的分布分数就可以求出, 公式如下:

$$\lambda_{\text{无机态}} = \frac{[A]_{\text{总}}}{[A]_{\text{总}} + [AlL^{3-n}] + \dots + [AlL_x^{3-nx}]} = \frac{1}{1 + K_{1\text{表观}}[L]_{\text{总}} + \dots + K_{x\text{表观}}[L]_{\text{总}}^x}$$

$$\lambda_{AlL_m^{3-nm}} = \frac{[AlL_m^{3-nm}]}{[A]_{\text{总}} + [AlL^{3-n}] + \dots + [AlL_x^{3-nx}]} = \frac{K_{m\text{表观}}[L]_{\text{总}}}{1 + K_{1\text{表观}}[L]_{\text{总}} + \dots + K_{x\text{表观}}[L]_{\text{总}}^x}$$

这里 $\lambda_{\text{无机态}}$ 、 $\lambda_{AlL_m^{3-nm}}$ 分别代表无机形态铝与 AlL_m^{3-nm} 络合形态的分布分数, m, x 的意义同上。铝的各无机形态的分数再次利用多元酸各形态分布公式求出。

考虑到盆地流体的实际情况, 我们给定流体中醋酸总浓度为 0.05 mol/L, 草酸总浓度为 0.005 5 mol/L 求出不同温度下的主要铝离子形态在溶液中的分布如图 1, 2。

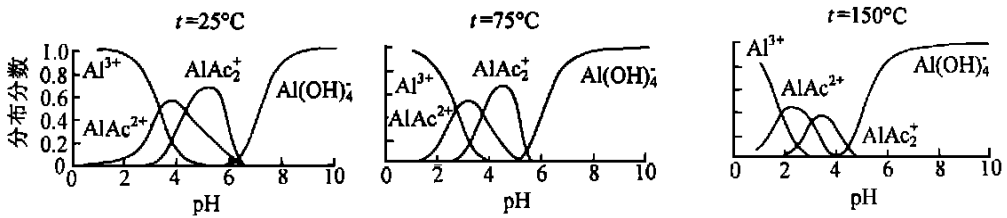


图 1 四种主要铝离子形态在 0.05 mol/L 醋酸溶液中随 pH 值变化的分布图

Fig. 1. Four main species of aluminums as a function of pH in 0.05 mol/L acetate-bearing solution at 25 °C, 75 °C and 150 °C.

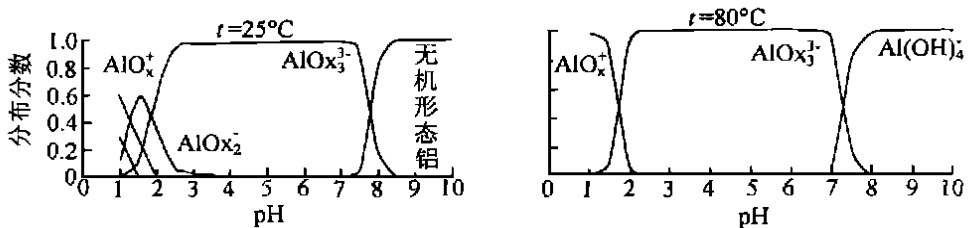


图 2 几种主要铝离子形态在 0.005 5 mol/L 草酸溶液中随 pH 值变化的分布图

Fig. 2. Main species of aluminums as a function of pH in 0.005 5 mol/L oxalate-bearing solution at 25 °C and 80 °C.

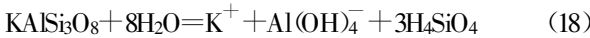
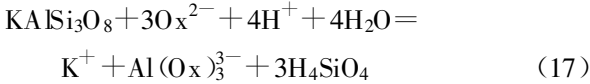
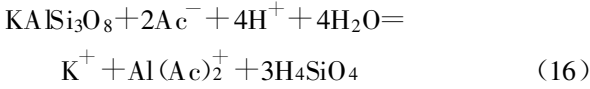
从图 1 和图 2 可以看出, 醋酸根与铝的络合只发生在相对较为酸性的溶液中, 起络合作用的酸度范围约有 5 个 pH 值, 随温度的增加这个值向酸性的方向移动。络合形态的铝在溶液中并不占绝对的多数, 且随着温度的增加, 络合形态所占比例减少。草酸溶液中, 虽然浓度小于醋酸, 但络合形态所占比例却远远高于在醋酸溶液中, 络合形态存在的 pH 值范围也广于在醋酸溶液, 约为 7

个 pH 值范围, 在中性及中等强度的酸性溶液中, 络合形态的铝几乎是溶液中铝的主要存在形式。随温度的增加, 络合发生的酸度范围略向酸性方向偏移, 络合物所占比例并不因温度的增加而降低。

2 溶解度的求算与无络合条件下溶解度的比较

根据溶液中铝的分布状态, 在不同的酸度区

间, 钾长石的溶解反应可用不同的方程式表示:



本文采用反应式(18)计算钾长石的溶解度, 把醋酸和草酸对长石溶解度的影响归结于其对 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 和 H_4SiO_4 在溶液中的分布系数的影响。这样做主要是基于该反应的平衡常数数据的

可靠性更好一些。反应(18)的平衡常数与温度的关系如下:

$$K_{18} = -78.594 + 311970/T^2 - 6068.38/T - 27.776 \times 10^{-6} \times T^2 + 30.308 \lg T^{15}$$

设钾长石的溶解度为 S , 则有:

$$K_{18} = S \times \lambda_{\text{Al}(\text{OH})_4^-} \times S \times (3 \times S \times \lambda_{\text{H}_4\text{SiO}_4})^3$$

$$5 \lg S = \lg K_{18} - \lg 27 - 3 \lg \lambda_{\text{H}_4\text{SiO}_4} - \lg \lambda_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}$$

式中的 λ 为各离子形态的分布分数。计算出钾长石在醋酸溶液和草酸溶液中的溶解度及与无络合条件下的溶解度之比, 结果如图 3 和图 4。

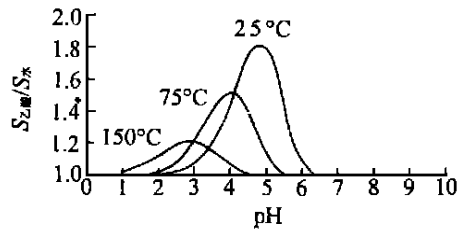
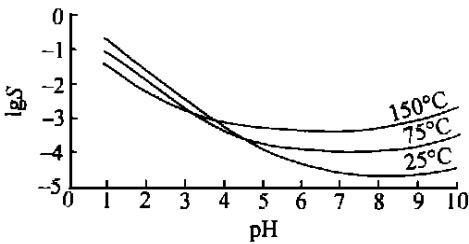


图 3 不同温度下, 醋酸浓度为 0.05 mol/L 时钾长石的溶解度及与无络合条件下的溶解度之比

Fig. 3. Calculated solubility of K-feldspar in 0.05 mol/L acetate aqueous solution at 25°C, 75°C, 150°C and the ratio of $S_{\text{acetate}}/S_{\text{no acetate}}$.

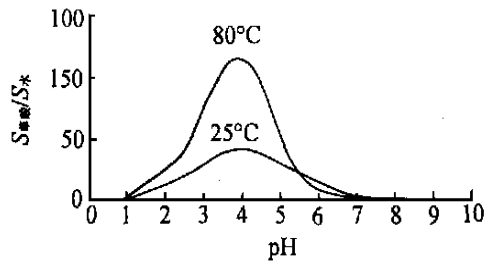
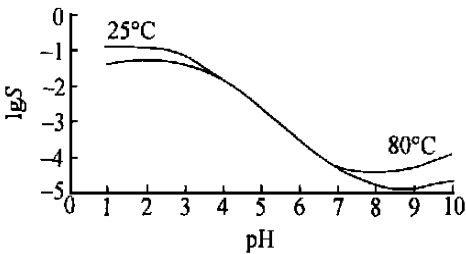


图 4 不同温度下, 草酸浓度为 0.0055 mol/L 时钾长石的溶解度及与无络合条件下的溶解度之比

Fig. 4. Calculated solubility of K-feldspar in 0.0055 mol/L oxalate-bearing solution at 25°C, 80°C and the ratio of $S_{\text{oxalate}}/S_{\text{no oxalate}}$.

从图 3 和图 4 可以看出, 草酸、醋酸的络合作用对长石溶解度有影响, 但强烈地受溶液酸度、温度的制约。只在特定的酸度范围下, 有机酸阴离子才能通过络合作用提高长石的溶解度。草酸的作用要显著高于醋酸, 随温度的增加, 醋酸的作用减弱, 而草酸的作用更明显。

3 有机酸对溶液酸度的影响

有机酸进入溶液后会对溶液的酸度产生影响, 而酸度对长石的溶解作用及有机酸阴离子与铝的络合作用又有直接的关联。有机酸进入溶液后对溶液酸度的影响表现在两方面, 一是增加溶液酸度, 二是缓冲体系酸度。下表列出 0.05 mol/L

L 醋酸及 0.005 5 mol/L 草酸对溶液酸度的影响 情况。

表 2 有机酸对溶液酸度的影响

Table 2 The effect of organic acid on the acidity of aqueous solution

酸类型	各自浓度下的 pH 值	不同酸度下的缓冲容量/(mol/L)		不同酸度下长石溶解耗 H ⁺ 量/(mol/L)	
		pH=4.5	pH=6	pH=4.5	pH=6
醋酸	3	0.025	0.006 8	0.000 7	0.000 14
草酸	2.32	0.003 1	0.000 47	0.06	0.004

注: 醋酸为 75℃ 时的计算值, 草酸为 80℃ 时的计算值; 计算时采用的浓度: 醋酸 0.05 mol/L, 草酸 0.005 5 mol/L.

计算表明, 虽然草酸在溶液中的浓度远小于醋酸, 但它对溶液酸度的增加要大于醋酸。草酸进入溶液后, 会造成溶液酸度的急剧上升, 导致周围长石的大量溶解; 但是考虑到长石的溶解是一个降低溶液酸度的过程, 有机酸进入溶液后的高酸度能不能得到维持则要考虑有机酸体系对溶液酸度的缓冲作用。草酸是一个二元酸, 这里只考虑其二级缓冲。表 2 的计算结果表明, 由于草酸在溶液中浓度太低, 无法缓冲由于长石溶解所造成的溶液酸度的降低, 因此, 已经溶解的长石会因酸度的降低而重新沉淀。而醋酸则不存在这个问题, 计算表明在酸性及近中性溶液中, 醋酸都能对溶液进行有效的缓冲, 从而保持溶液的高酸度环境, 加大长石的溶解量。通过以上的简单计算可以看出: 就通过影响溶液酸度而对长石溶解产生的影响而言, 醋酸的作用远比草酸要强。

4 结果与讨论

钾长石溶解度在中性和近中性的 pH 值溶液中最小, 在酸性或碱性溶液中, 随酸度或碱度的增加溶解度增加。在强酸性溶液中, 温度增加溶解度下降; 在碱性溶液中, 温度升高溶解度增加。

醋酸根与铝的络合只发生在偏酸性条件下,

有限的 pH 值范围内; 络合作用对长石溶解度的贡献有限, 最高时增加不足一倍, 且随温度的增加而下降。但其对溶液的酸度有较好的缓冲作用, 能通过对酸度的影响增加长石的溶解度。从而对次生孔隙的发育造成影响。

草酸根与铝在中性及酸性条件下都能发生有效的络合, 通过络合作用能显著地提高长石的溶解度。在能发生络合作用的酸度范围内, 温度增加对草酸提高长石溶解度的作用更明显。但由于其在流体中的浓度太低, 无法通过影响溶液酸度来影响长石的溶解度。

醋酸、草酸能否对储层次生孔隙的发育产生较大的影响, 取决于盆地流体的 pH 值及组成流体的缓冲体系。只有在偏酸性的流体中, 醋酸和草酸才能对次生孔隙的发育有较大贡献。在碱性流体中, 从热力学角度而言, 即使有较高的草酸根和醋酸根浓度也不会对次生孔隙的发育产生大的影响。

以上的结论是建立在热力学的基础之上的。要全面把握醋酸和草酸对储层砂岩次生孔隙发育的影响还必须考虑他们对长石溶解机理的影响, 从动力学的角度作进一步研究。

参 考 文 献

- [1] Surdam R C, Boese S W and Crossey L J. The chemistry of secondary porosity [J]. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Mem.*, 1984, 37: 127 ~ 151.
- [2] MacGowan D B and Surdam R C. Difunctional carboxylic acid anions in oilfield waters [J]. *Org. Geochem.*, 1988, 12: 245 ~ 259.
- [3] Palmer D A and Drummond S E. Thermal decarboxylation of acetate. Part I: The kinetics and mechanism of reaction in aqueous solution [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1986, 50: 813 ~ 823.
- [4] Gestdtiv K and Manning D A C. An experimental study of the dissolution of albite in the presence of organic acids [A]. Kharaka and Maest. *Water-Rock Interaction* [C]. Rotterdam: Balkema, 1992. 315 ~ 318.
- [5] Blake R E and Watter L M. Kinetics of feldspar and quartz dissolution at 70 ~ 80 °C and near neutral pH: effect of organic and NaCl [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, 63: 2043 ~ 2059.

- [6] Hajash A, Franklin S P and Reed C L. Experimental feldspar dissolution in acetic and oxalic acids at 100 °C [A] . *Kharaka and M aest. Water-Rock Interaction* [C] . Rotterdam; Balkema, 1992. 315 ~ 318.
- [7] Franklin S P, Hajash A and Thomas A, *et al.* The role of carboxylic acids in albite and quartz dissolution; An experimental study under diagenetic conditions [J] . *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, 58; 4259 ~ 4279.
- [8] Gao Liping, Yang Weidong and Luo Xiaojun, *et al.* Experimental studies of fluid-mineral interaction in low temperature [J] . *Chinese Science Bulletin*, 1999, 44(supp): 169 ~ 171.
- [9] Oelvers E H, Helgeson H C and Shock E, *et al.* Summary of the apparent standard of partial molal gibbs free energies of formation of aqueous species: minerals and gas at pressures 1 to 5000 bar and temperatures 25 to 1000 °C [J] . *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1995, 24(4): 1419 ~ 1552.
- [10] Castet S, Dandurand J L, Schott J and Grout R. Boehmite solubility and aqueous aluminum speciation in hydrothermal solution (90 ~ 150 °C); experimental study and modeling [J] . *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, 57; 4869 ~ 4884.
- [11] Naumou J D, Ryhzenko B N and Khodakovskiy I L. *Handbook of Thermodynamic Data* [M] . VSGS Rep, 1974. 226 ~ 722.
- [12] Kettler R M, Palmer D A and Wesolowski D J. Dissociation quotients of oxalic acid in aqueous sodium chloride [J] . *J. Socn. Chem.*, 1991, 20; 905 ~ 927.
- [13] Sjöberg S and Ohman L O. Equilibrium and structural studies of silicon (IV) and aluminum (III) in aqueous solution (Part B). A potentiometric and Al nuclear magnetic resonance study of speciation and equilibria in the aluminum (III)-oxalic acid-hydroxide system [J] . *Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 1985; 2665 ~ 2669.
- [14] Fein J B and Hestrin J E. Experimental studies of oxalate complexation at 80 °C; Gibbsite amorphous silica and quartz solubilities in oxalate-bearing fluids [J] . *Geochimica. Cosmochim. Acta*, 1994, 58(22); 4817 ~ 4829.
- [15] Amörsson S and Stefánsson A. Assessment of feldspar solubility constants in water in the range of 0 ~ 350 °C at vapor saturation pressures [J] . *American Journal of Science*, 1999, 299(March); 173 ~ 209.

THE EFFECT OF ORGANIC ACID ON FELDSPAR SOLUBILITY: A THERMODYNAMIC STUDY

Luo Xiaojun Yang Weidong

(Open Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

Abstract: To understand the effect of acetate on the solubility of feldspar and the development of secondary porosity, the solubility of K-feldspar has been calculated in 0.05 mol/L acetate-bearing solution and 0.005 5mol/L oxalate-bearing solution at different temperatures over a wide pH range, and the effect of both acetic acid and oxalic acid on the acidity of solution was also estimated. The result shows that Al-acetate complex only occurs in slightly acidic aqueous solution. With increasing temperature, the pH complex-ion decreased and the ability of acetate to complex aluminum decreased, too. Al-acetate complex's contribution to the solubility of feldspar is negligible. But acetate acid can buffer pH to improve the dissolution of feldspar. On the contrary, Al-oxalate complex occurs in weakly alkaline and acidic solutions. With the rise of temperature, the ability of oxalate to complex aluminum increased. Al-oxalate complexion can significantly enhance the solubility of feldspar by 1 ~ 2 orders of magnitude at proper pH. Due to low contents in solution, oxalic acid can't improve the solubility of feldspar by buffering pH to a low value. Whether acetic and oxalic acids can promote secondary porosity development depends on the pH and buffer system of fluids in the basin.

Key words: Al-organic anion-complex; feldspar dissolution; secondary porosity; thermodynamics.