

## pH 值对长石溶解度及次生孔隙发育的影响

罗孝俊, 杨卫东, 李荣西, 高丽萍

(中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学开放研究实验室, 贵州 贵阳 550002)

**摘要:** 本文从长石溶解反应的机理及各离子形态在溶液中分布的热力学角度出发, 论述了 pH 值对三个长石端员及高岭石在流体中溶解度的影响。在此基础上, 进一步探讨了流体酸碱度对长石向高岭石转化和次生孔隙发育程度的制约, 并提出了衡量次生孔隙发育程度的参数——转化系数  $D$ 。

**关键词:** 长石; 溶解反应; pH 值; 次生孔隙

中图分类号: P578.968 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2001)02-0103-05

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, 尤其是对低粒间孔隙的砂岩储层具有重要的意义。此外, 在埋藏成岩的地质条件下, 长石往往向高岭石转化, 转化的实质是“原有矿物相的溶解和新生矿物相的形成”。长石向高岭石转化也是产生次生孔隙的一个重要因素。因此, 探讨成岩条件下各种因素对长石溶解或转化的影响具有重要意义。影响长石溶解或转化的因素是多方面的, 包括长石的成分、结构、反应的温度、流体 pH 值及其中有机酸的类型和含量等<sup>[1,2]</sup>。

对长石溶解反应机理的研究和反应速率的研究<sup>[3~9]</sup>, 使对于长石溶解的有关动力学问题了解得较为清楚。近年来关于长石溶解反应的研究主要集中在有机酸对其溶解度的影响上<sup>[2,10,11]</sup>。而有关长石溶解度影响因素的热力学分析研究相对薄弱, 这主要受制于对各长石类型与长石溶解后的溶液离子热力学性质的了解程度<sup>[12]</sup>。

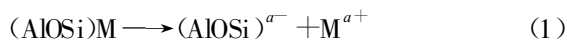
本文从热力学角度, 以长石溶解反应的机理及各离子形态在溶液中的分布为出发点, 论述了常温(25℃)常压(101 325 kPa)下, 无机介质中, pH 值对三个长石端员及高岭石在流体中溶解度的影响, 在此基础上, 进一步探讨了 pH 值对长石向高岭石转

化和次生孔隙发育程度的制约, 并提出了衡量次生孔隙发育程度的参数——转化系数  $D$ 。

## 1 长石溶解反应的机理

长石 3 个端员钾长石、钠长石、钙长石的化学结构式分别是:  $KAlSi_3O_8$ 、 $NaAlSi_3O_8$  和  $CaAl_2Si_2O_8$ 。它们是具有架状结构的铝硅酸盐, 其中的硅(铝)氧四面体通过共角顶在三度空间连接成骨架, 骨架中的大空隙为钾、钠、钙等阳离子所占据。在化学上, 硅(铝)氧四面体之间以桥键氧相联, 四面体与钾、钠、钙等阳离子之间以非桥键氧相接。长石在流体中的溶解反应, 主要发生在桥键氧和非桥键氧上。这包括一系列的复杂反应, 主要有<sup>[3~6,9]</sup>:

(1) 离子交换反应:



矿物表面的离子交换反应可看做一个解吸与吸附反应, 这里的  $(AlOSi)$  指的是一个交换单元, 可定义为铝和硅原子间的一个桥键氧。M 指的是钾、钠、钙等元素。

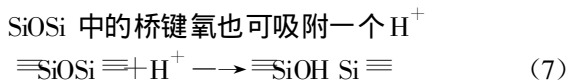
(2) 质子化反应:



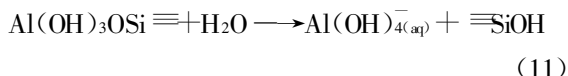
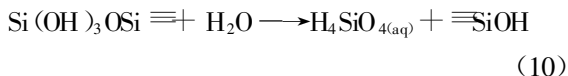
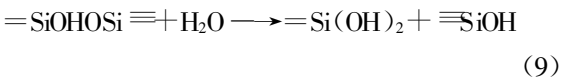
收稿日期: 2000-12-28 收到, 2001-02-19 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(49773179)

第一作者简介: 罗孝俊(1972—), 男, 在读硕士研究生, 从事储层地球化学研究。



(3)水解反应:



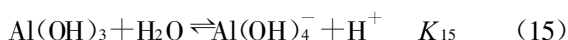
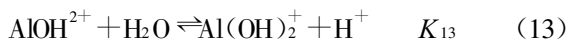
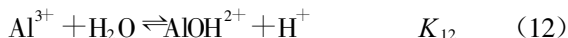
反应的最终结果是硅(铝)氧四面体中的硅、铝及硅(铝)氧四面体外的钾、钠、钙等从长石的骨架中脱离出来,进入溶液,而这些组分在溶液中的存在形式,则取决于溶液的 pH 值。

## 2 pH 值与溶液中各离子形态分布的关系

### 2.1 铝的离子形态分布随 pH 值的变化

考虑到长石溶解后,铝的总浓度较低,因此忽略多聚离子的存在,溶液中可能存在的铝离子形态有: Al<sup>3+</sup>、AlOH<sup>2+</sup>、Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>、Al(OH)<sub>3</sub>、Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> 等形式。

各形式间存在如下平衡:



上述离子形态在溶液中的浓度,取决于铝在溶液中的总浓度和其分布系数 λ,它们之间的关系为 Ci = λiC总。在定温定压下,λi 是 pH 的函数,对于多元弱酸(HnA)与弱碱,λi 与 pH 值的关系为<sup>[13]</sup>:

$$\lambda_{\text{H}_n\text{A}} = \frac{[\text{H}^+]^n}{([\text{H}^+]^n + K_1[\text{H}^+]^{n-1} + \dots + K_1K_2 \dots K_n)}$$

$$\lambda_{\text{H}_{n-1}\text{A}} = \frac{K_1[\text{H}^+]^{n-1}}{([\text{H}^+]^n + K_1[\text{H}^+]^{n-1} + \dots + K_1K_2 \dots K_n)}$$

$$\lambda_{\text{A}^{n-}} = \frac{K_1K_2 \dots K_n}{([\text{H}^+]^n + K_1[\text{H}^+]^{n-1} + \dots + K_1K_2 \dots K_n)}$$

这里 K<sub>1</sub>、K<sub>2</sub> 至 K<sub>n</sub> 指的是多元弱酸和弱碱的各级离解常数。根据以上关系,得出铝的各种离子形态的 λ<sub>i</sub> 在 25 °C 时与 pH 关系(图 1):

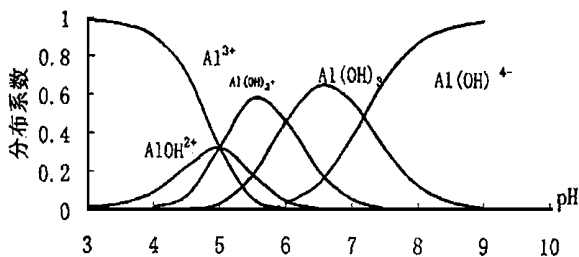
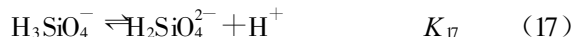
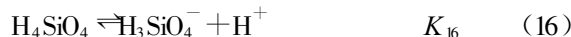


图 1 25 °C 时铝的离子形态分布随 pH 值的变化  
Fig 1 The distribution of Al aqueous species as a function of pH in 25 °C

由上图可知, pH < 5 之前,铝主要以 Al<sup>3+</sup> 形式存在; pH > 7.5 之后,则主要以 Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> 形式存在; pH 为 5 ~ 7, 铝主要以 Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> 和 Al(OH)<sub>3</sub> 的形式存在。在 pH > 6 后, Al<sup>3+</sup> 几乎消失, Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> 开始出现。

### 2.2 硅的离子形态分布随 pH 值的变化

同铝一样,只考虑硅离子的简单形式: H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。其间存在如下平衡:



用分布系数对 pH 值作图,得图 2。

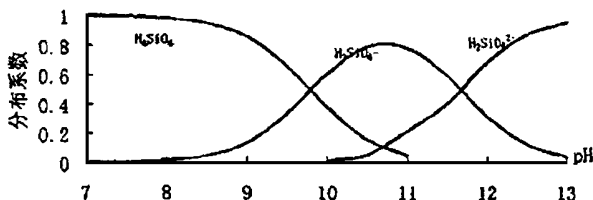


图 2 25 °C 硅的离子形态分布随 pH 值的变化  
Fig. 2 The distribution of Si aqueous species as a function of pH in 25 °C

从图 2 可以看出, pH < 9.8 时,溶液中硅主要以 H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 形式存在; pH > 11.6 时,硅主要以 H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 形式存在;二者之间硅主要以 H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup> 形式存在。

### 2.3 钙、钾、钠离子形态分布随 pH 值的变化

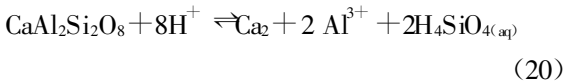
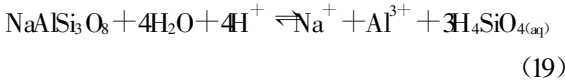
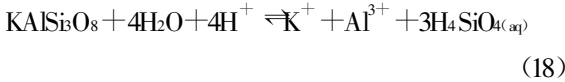
钙在溶液中与水反应的一级反应常数 pK<sub>1</sub> 为 12.85,在自然条件下,可以认为钙以离子形式存在;

对于钾和钠, 低温下其在水溶液中与羟基无络合, 也呈水合离子形态存在。

### 3 pH 值对长石溶解度的影响

根据上述反应机理和各离子形态分布随 pH 值的变化情况, 可得到如下的长石溶解反应方程式:

(1) 在酸性 (pH < 6) 条件下:



设各长石的溶解度为  $S$ , 则有:

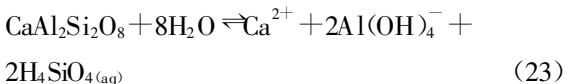
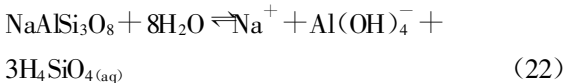
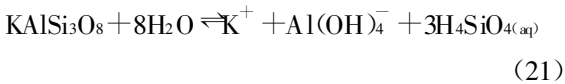
$$K_{18} = 27S^5 \lambda_{\text{Al}^{3+}} \lambda_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^3 / [\text{H}^+]^4$$

$$K_{19} = 27S^5 \lambda_{\text{Al}^{3+}} \lambda_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^3 / [\text{H}^+]^4$$

$$K_{20} = 16S^5 \lambda_{\text{Al}^{3+}}^2 \lambda_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^2 / [\text{H}^+]^8$$

$$\ln K = -\Delta G^\ominus / RT$$

(2) 中性和碱性 (6 < pH < 10) 条件下:



同样, 溶解度与反应平衡常数间存在如下关系:

$$K_{21} = 27S^5 \lambda_{\text{Al}(\text{OH})_4^-} \lambda_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^3$$

$$K_{22} = 27S^5 \lambda_{\text{Al}(\text{OH})_4^-} \lambda_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^3$$

$$K_{23} = 27S^5 \lambda_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}^2 \lambda_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^2$$

$$K_{21} = K_{18} K_{12} K_{13} K_{14} K_{15}$$

$$K_{22} = K_{19} K_{12} K_{13} K_{14} K_{15}$$

$$K_{23} = K_{20} (K_{12} K_{13} K_{14} K_{15})^2$$

pH > 10 后的情况, 自然条件下较少见, 这里不再讨论。

根据以上关系式和有关的热力学数据<sup>[14-16]</sup>, 可做出各长石溶解度随 pH 值的变化如图(图 3)。

从图 3 可以看出, 常温常压下, 三种长石溶解度随 pH 值变化的趋势是一致的。中性和弱碱性条件下, 3 种长石的溶解度最小, 强酸性和强碱性条件下, 随酸度和碱度的增加, 溶解度增加; 3 种长石中,

钙长石的溶解度变化幅度最大, 钾长石的最小。

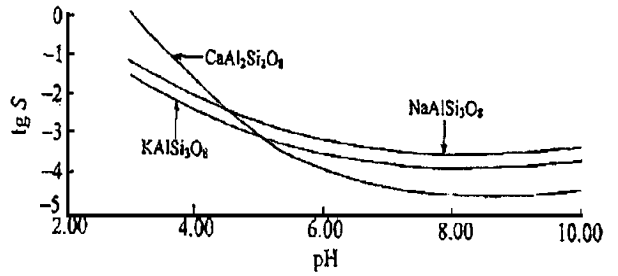
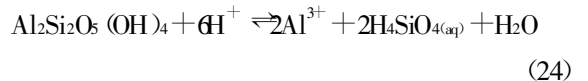


图 3 25°C 时钾、钠、钙长石溶解度随酸度的变化  
Fig. 3 The solubility of K, Na, Ca-feldspar as a function of pH in 25°C

在地质条件下, 长石会向高岭石转化; 而高岭石溶解度随 pH 值的变化, 与长石向高岭石的转化反应有关, 下面就高岭石溶解度随 pH 值的变化进行讨论。

### 4 pH 值对高岭石溶解度的影响

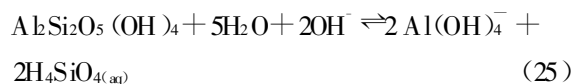
(1) 酸性 (pH < 6) 条件下:



溶解度  $S$  与反应平衡常数间关系:

$$K_{24} = 16S^4 \lambda_{\text{Al}^{3+}}^2 \lambda_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^2 / [\text{H}^+]^6$$

(2) 中性和碱性 (6 < pH < 10) 条件下:



溶解度  $S$  与反应平衡常数间关系:

$$K_{25} = 16S^4 \lambda_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}^2 \lambda_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^2 / [\text{H}^-]^2$$

根据以上关系式和相关热力学数据计算, 可得高岭石溶解度 (lg  $S$ ) 相对于 pH 值的变化情况(图 4)。

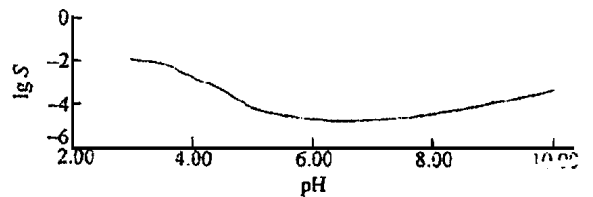


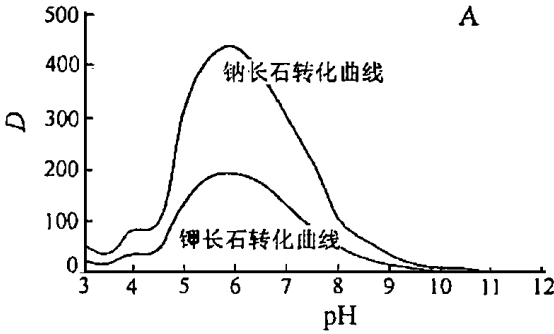
图 4 25°C 时高岭石的溶解度随 pH 值的变化  
Fig. 4 The solubility of Kaolinite as a function of pH in 25°C

从图 4 可以看出, 高岭石溶解度随 pH 值的变化趋势与长石的溶解度随 pH 值的变化趋势是一致的, 但在任何 pH 值的情况下, 长石的溶解度都大于

高岭石的溶解度。因此,从热力学的角度来看,常温常压下长石有向高岭石转化的趋势。

### 5 长石向高岭石转化的转化系数及其与孔隙度的关系

为探讨长石向高岭石的转化,现定义  $D$  为转化



系数:

$$D = (S_{\text{长石}} - S_{\text{高岭石}}) / S_{\text{高岭石}}$$

用  $D$  对  $\text{pH}$  作图(图 5):

从上图可看出,钾、钠长石的转化系数  $D$  随  $\text{pH}$  值呈抛物线形式变化,而钙长石的转化系数  $D$  随  $\text{pH}$  值呈指数形式下降。转化系数  $D$  的热力学意义

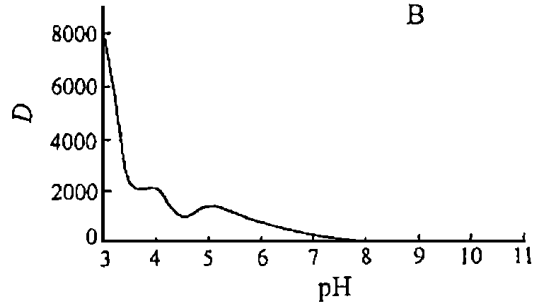


图 5 25℃时转化系数  $D$  随  $\text{pH}$  值的变化

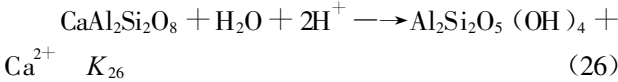
A: 钾长石和钠长石; B: 钙长石

Fig. 5 Coefficient of transformation ( $D$ ) as a function of  $\text{pH}$  in 25℃

A. K-feldspar and Na-feldspar; B. Ca-feldspar

可通过下面简单的推导得出。

对钙长石,以  $\text{pH} < 6$  为例,推导过程如下:式(20)减去式(24)得到钙长石向高岭石的转化反应式:



$$K_{26} = K_{20} / K_{24} = (16S_{\text{钙长石}}^5 \lambda_{\text{Al}^{3+}}^2 \lambda_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^2 / [\text{H}^+]^8) / (16S_{\text{高岭石}}^4 \lambda_{\text{Al}^{3+}}^2 \lambda_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^2 / [\text{H}^+]^6) = S_{\text{钙长石}}^5 / S_{\text{高岭石}}^4 [\text{H}^+]^2$$

而  $K_{26} = S_{\text{Ca}^{2+}} / [\text{H}^+]^2$ , 这里  $S_{\text{Ca}^{2+}}$  代表了长石向高岭石的转化量,两式合并可得到如下公式:

$$S_{\text{Ca}^{2+}} / S_{\text{高岭石}} = S_{\text{钙长石}}^5 / S_{\text{高岭石}}^4 = (D+1)^5$$

同样的方法可得出钾、钠长石向高岭石的转化量与转化系数  $D$  的关系:

$$S_{\text{转}} / S_{\text{高岭石}} = (27^2 / 4^5) (D+1)^{106}$$

从上面的两个公式可以看出,转化系数实质上代表了长石在向高岭石转化过程中,所生成的高岭石的量和被流体溶解运移的量的比例关系。 $D$  值越大,生成高岭石的比例就越高。就等量的长石而言,显然溶解运移所形成的次生孔隙,大于向高岭石转化所形成的次生孔隙。因此,根据转化系数  $D$  随  $\text{pH}$  值的变化关系,可以得到如下结论:就钾长石与钠长石而言,如果向高岭石的转化发生在酸度较大 ( $\text{pH} < 5$ ) 或者碱度较大 ( $\text{pH} > 8$ ) 的环境中,所形成的

次生孔隙度应大于近中性范围 ( $5 < \text{pH} < 8$ ) 内转化所形成的次生孔隙度;钙长石的转化在中性和碱性范围内所形成的次生孔隙要多于在酸性溶液中转化所形成的次生孔隙。

### 6 结 论

(1) 3 种长石端员中,钙长石在流体中溶解度变化幅度最大,钾长石溶解度最小。

(2) 3 种长石端员随  $\text{pH}$  的变化趋势是相同的,随着  $\text{pH}$  的增加,溶解度减小,溶液呈弱碱性后,随  $\text{pH}$  的增加,溶解度又开始增加。其中,钙长石溶解度在酸性范围内对  $\text{pH}$  的敏感性最大。

(3) 3 种长石端员向高岭石转化而形成的次生孔隙的多少,与转化时溶液的酸碱度有关。对钾长石和钠长石而言,在酸度或者碱度较大的流体中发生转化,所形成的次生孔隙要多于在中性范围内发生转化所形成的次生孔隙;对钙长石而言,在中性和碱性溶液中发生转化时形成的次生孔隙,多于在酸性溶液中转化所形成的次生孔隙。由此推论,富含碱性长石的砂岩储层,在较为酸性或较为碱性的介质中,均易发育次生孔隙;而富含斜长石(近钙长石端员)的砂岩储层,在偏碱性的介质中,才易发育次生孔隙。

## 参考文献:

- [1] 史基安, 晋慧娟, 薛莲花. 长石砂岩中长石溶解作用发育机理及其影响因素分析[J]. 沉积学报, 1994, 12(3): 65-75.
- [2] Gao Liping, Yang Weidong, Luo Xiaojun. Experimental studies of fluid-mineral interaction in low temperature[J]. Chinese Science Bulletin, 1999, 44(supp): 169-171.
- [3] Wolkast R, Chou L. Surface reactions during the early stages of weathering of albite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1992, 56: 3113-3122.
- [4] Schott J. Modeling of the dissolution of strained and unstrained multiple oxides; The surface speciation approach[A]. Stumm Wed. Aquatic Chemical Kinetics[C]. New York: John Wiley, 1990. 337-365.
- [5] Hellman R, Eggleston C M, Hochella M F, Crerar D A. The formation of leached layers on albite surfaces during dissolution under hydrothermal condition[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta 1990, 54: 1267-1281.
- [6] Oelkers E H, Schott J, Devidal J L. The effect of aluminum, pH and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reaction[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58: 2011-2024.
- [7] Schnoor J L. Kinetics of chemical weathering: A comparison of laboratory and field weathering rates [A]. Stumm Wed., Aquatic Chemical Kinetics[C]. New York: John Wiley, 1990. 337-365.
- [8] Gautiers J M, Oelkers E H, Schott J. Experimental study of K-feldspar dissolution rates as a function of chemical affinity at 150 °C and pH 9[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58: 68-88.
- [9] Susan L, Brantley, Lisa Stillings. Feldspar dissolution at 25 °C and low pH[J]. American Journal of Science, 1996, 296(2): 101-127.
- [10] Blake R E, Walter L M. Effects of organic acids on the dissolution of orthoclase at 80 °C and pH 6[J]. Chemical Geology, 1996, 132: 91-102.
- [11] Lisa L Stillings, James I Drever, Susan L. Rates of feldspar dissolution at pH 3-7 with 0-8 mM oxalic acid[J]. Chemical Geology, 1996, 132: 79-89.
- [12] Stefan Arnorsson, Andri Stefansson. Assessment of feldspar solubility constants in water in the range 0 °C to 350 °C at vapor saturation pressure[J]. American Journal of Science, 1999, 299(3): 173-209.
- [13] 武汉大学, 吉林大学. 分析化学[M]. 北京: 高教出版社, 1985.
- [14] 林传仙, 白正华, 张哲儒. 矿物及有关化合物热力学数据手册[M]. 北京: 科学出版社, 1985.
- [15] Jean Luc Devidal, Jean Louis Dandurand, Robert France. Gibbs free energy of formation of kaolinite from solubility measurement in basic solution between 60 °C and 170 °C[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60(4): 553-564.
- [16] Nagy K L, Blum A E, Lasaga A C. Dissolution and precipitation Kinetics of kaolinite at 80 °C and pH 3; the dependence on solution saturation state [J]. American Journal of Science, 1991, 291(9): 649-686.

## Effects of pH on the Solubility of the Feldspar and the Development of Secondary Porosity

LUO Xiao-jun, YANG Wei-dong, LI Rong-xi, GAO Li-ping

(Open Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, CAS, Guizhou Guiyang 550002, China)

**Abstract:** In this paper, based on the mechanism of dissolution of feldspar and the distribution of various aqueous ions, the effects of pH on the solubility of three endmembers of feldspar and Kaolinite in fluid were studied from the angle of thermodynamic. The influence of pH of the fluid on the transformation of feldspar to kaolinite and the development of secondary porosity in this process were further studied. coefficient of transformation ( $D$ ) was offered to estimate the degree of the development of secondary porosity.

**Key words:** feldspar; dissolution reaction; pH; secondary porosity