

深部超临界地热条件下钾长石的溶解特征

郜世隆, 许天福, 袁益龙, 钟承昊, 封官宏

(吉林大学地下水与环境教育部重点实验室, 吉林长春 130021)

摘要: 超临界地热资源是一种潜力巨大的可再生清洁能源, 其形成和开发过程伴随着强烈的水岩化学反应。本研究通过开展300~500°C和25~50 MPa条件下钾长石在纯水中的溶解实验, 明确了亚临界至超临界地热条件温度和压力变化对钾长石溶解度的影响, 揭示了其溶解行为的演变机理。结果表明: ① 亚临界和超临界地热条件下温度和压力均是影响钾长石溶解度的重要因素; ② 在400°C条件下, 钾长石溶解度与压力保持着正相关关系; 压力为35 MPa时, 钾长石溶解度随温度增加先上升、后下降、再上升, 表现出涨落现象; ③ 钾长石溶解度变化特征与水在亚临界和超临界地热条件下水的性质(密度、氢键、介电常数)急剧变化有关。研究结果有助于更好地了解超临界地热系统中的水文地球化学过程。

关键词: 超临界地热; 钾长石; 高温高压; 水岩反应; 溶解度

中图分类号: P578.968; P589.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2025)03-0611-08

Dissolution law of potassium feldspar under deep supercritical geothermal conditions

GAO Shi-long, XU Tian-fu, YUAN Yi-long, ZHONG Cheng-hao and FENG Guan-hong

(Key Laboratory of Groundwater Resources and Environment of Ministry of Education, Jilin University, Changchun 130021, China)

Abstract: Supercritical geothermal resource is a kind of renewable and clean energy with great potential. Its formation and development process is accompanied by strong water-rock chemical reaction. By conducting dissolution experiments of potassium feldspar in pure water at 300~500°C and 25~50 MPa, this study clarified the influence of temperature and pressure changes on the solubility of potassium feldspar under sub-critical to supercritical geothermal conditions, and revealed the evolution mechanism of its dissolution behavior. The results show that: ① Both temperature and pressure are important factors affecting the solubility of potassium feldspar under subcritical and supercritical geothermal conditions. ② At 400°C, the solubility of potassium feldspar is positively correlated with the pressure. When the pressure is 35 MPa, the solubility of potassium feldspar increases first, then decreases and then increases with the increase of temperature, showing a fluctuation phenomenon. ③ The variation characteristics of the solubility of potassium feldspar are related to the sharp changes in the properties of water (density, hydrogen bond, dielectric constant) under sub-critical and supercritical geothermal conditions. The results contribute to a better understanding of hydrogeochemical processes in supercritical geothermal systems.

Key words: supercritical geothermal; potassium feldspar; high temperature and pressure; water-rock reaction; solubility

收稿日期: 2024-05-15; 接受日期: 2025-01-26; 编辑: 尹淑萍

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(42130303, 42372283)

作者简介: 郜世隆(2000-), 男, 硕士研究生, 高温高压条件下水-岩热力学实验研究方向, E-mail: shilong_gao@qq.com; 通讯作者:

袁益龙(1990-), 男, 教授, 博士, 主要从事地下复杂环境热-水-应力-化学耦合模拟程序开发及应用研究, E-mail: yuanyl14@mails.jlu.edu.cn。

Fund support: National Natural Science Foundation of China (42130303, 42372283)

长石是地壳岩石中最为丰富的矿物 (Yuan *et al.*, 2019)。其中,钾长石是长石矿物中的主要类别,为硅氧四面体组成架状晶体结构的含钾铝硅酸盐矿物,具有四面体的曲轴结构(Brown, 1983)。超临界地热资源是一种具有巨大潜力的可再生清洁能源,该地热资源通常指温度和压力均超过纯水的临界点(374°C, 22.1 MPa)(许天福等, 2021),纯水在不同温度和压力下的相态如图1所示。

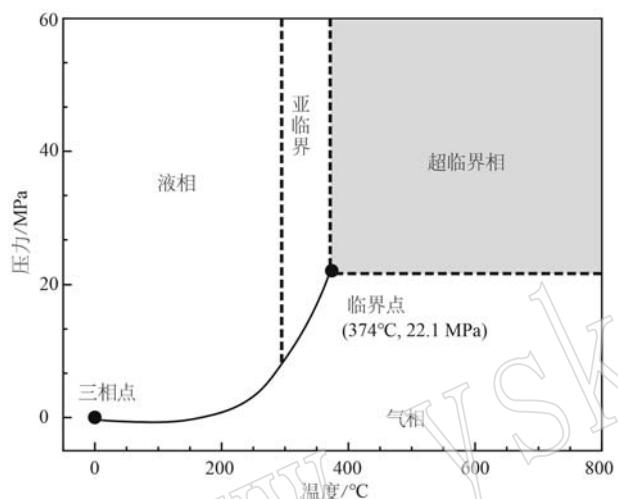


图1 纯水的相态与温度和压力的关系图(据钟承昊等, 2024)

Fig. 1 The relationship between the phase state of pure water and temperature and pressure (after Zhong Chenghao *et al.*, 2024)

超临界地热流体在形成与运聚过程中,地层中的钾长石等矿物会与流体产生强烈的水岩化学作用。一方面,超临界地热流体向地表上升过程中,钾长石的溶解/沉淀可能显著地影响地层的水力和力学特性(Li *et al.*, 2018);另一方面,超临界地热开采过程中,长石溶蚀会产生再分配的次生孔隙,降低岩石的渗透率(Surdam and Crossey, 1987; Yuan *et al.*, 2019),从而造成地热系统的产能下降。因此,研究超临界地热条件下钾长石及其他地热储层组成矿物(如石英、斜长石等)在纯水中的溶解度,对于分析超临界地热流体运聚规律及评价超临界地热资源开采潜力具有重要意义。

Arnorsson(1999)根据已知的热力学数据推导了长石矿物(高钠长石、低钠长石、微斜长石)在0~350°C的平衡常数。结果表明,钾长石溶解度在

0~350°C逐渐增大,与温度呈现正相关。然而,受限于高温条件下热力学数据的缺失,需要进一步开展超临界地热条件钾长石溶解度相关实验研究;此外,基于理论推导的结果忽略了压力的影响,在亚临界和超临界(图1)条件下变的不再适用。实验研究方面,钾长石在高温流体中主要表现为界面溶解-再沉淀控制的溶解机制(Hellmann *et al.*, 2003)。钾长石的溶解受到长石晶体结构、Al—Si排列的有序性、环境的pH值、温度和压力、长石的表面积和溶解过程中次生矿物沉淀等多种因素的综合影响(Yuan *et al.*, 2019)。其中,温度和压力是影响钾长石溶解行为的最重要因素。然而,目前鲜有研究探讨亚临界和超临界地热条件下钾长石溶解度及其热力学行为,特别是在亚临界区(300~374°C)和超临界区(>374°C)。这一研究对于分析超临界地热流体运聚规律及评估资源开采潜力至关重要。

本研究基于HYSR-II型超临界高温高压水岩反应釜,开展300~500°C和25~50 MPa条件下钾长石与纯水的静态水岩反应实验。采用快速淬火实验方法(Manning, 1994; Li *et al.*, 2018; Zhong *et al.*, 2024)测试钾长石在纯水中的溶解度值,揭示亚临界和超临界地热条件下钾长石在纯水中溶解度的变化特征,在此基础上探讨了温度和压力变化对钾长石溶解度的影响机理。研究结果可为地球深部水-热-化学耦合模型建立提供基础数据支撑,有助于预测超临界地热开采过程中储层渗透率、地热流体溶质组分变化规律。

1 样品及实验

1.1 实验样品

水岩反应实验采用的岩样为购买的高纯度钾长石。分别对钾长石样品进行X射线衍射(XRD)和X射线荧光光谱(XRF)分析测试,以确定实验样品的矿物组成和各氧化物含量。XRD测试结果表明,样品的主要组成矿物为钾长石($KAlSi_3O_8$)和钠长石($NaAlSi_3O_8$),其中 $KAlSi_3O_8$ 质量分数为68%, $NaAlSi_3O_8$ 为32%。XRF分析测试结果表明,矿物样品主要组分为 SiO_2 ,质量分数为65.62%,其次是 Al_2O_3 和 K_2O ,分别为18.52%和11.49%,其他组分含量较少。实验前将岩石样品进行切割,选取尺寸

为1~2 cm大小的岩石样品,进行打磨平滑,并使用超声波水浴冲洗2~3次以去除样品颗粒表面粉尘和污染物,最后进行烘干以供实验使用。溶解实验中所使用的水为实验室超纯水机制备的超纯水(电阻

率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.2 实验装置

使用HYSR-II型超临界高温高压水岩反应釜开展钾长石在水中的溶解实验(图2)。该实验装置主

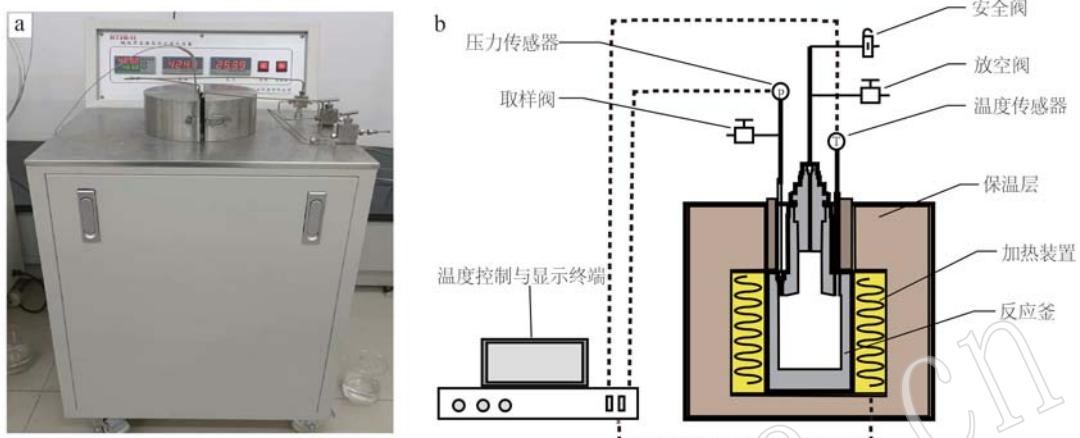


图2 HYSR-II型超临界高温高压水岩反应装置(a)和结构示意图(b)

Fig. 2 The HYSR-II type supercritical high-temperature high-pressure water-rock reaction device (a) and structure diagram (b)

要分为5部分:反应釜装置、加热系统、温度监测控制系统、压力监测系统和排压系统。反应釜采用耐腐蚀、耐高温的GH4169合金钢材制作,有效容积为550 mL,在反应釜上留有放空阀和取样阀,用于反应釜内压力的控制和反应溶液的取样。加热系统包括加热装置和保温层,从而实现对反应釜的均匀加热。温度监测系统精度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$,压力监测系统精度 $\pm 0.02 \text{ MPa}$ 。根据温度监测系统反馈调节加热温度,根据压力监测系统反馈并通过排液,实现对压力的控制,也可以使用三通阀注入 CO_2 、 N_2 等进行多组分水-岩-气反应实验。实验装置的温度控制范围0~600℃,压力控制范围0~55 MPa,可以满足亚临界至超临界地热条件下的静态水岩反应实验。

1.3 实验方案

根据世界范围内钻获的高温地热储层温度和压力结果(Reinsch *et al.*, 2017; Friðleifsson *et al.*, 2017),重点开展亚临界($300\sim 374^\circ\text{C}$)至超临界($374\sim 500^\circ\text{C}$)温度范围及高压($25\sim 50 \text{ MPa}$)条件下钾长石溶解实验,以获得不同温压条件下钾长石的饱和溶解度,并分析在跨越临界态前后钾长石的溶解行为。在探究压力变化对钾长石溶解行为影响时,选取温度400℃,共设计6组压力方案($25, 30, 35, 40, 45, 50 \text{ MPa}$);在探究温度变化对钾长石溶解行为影响时,选取压力35 MPa,共设计8组温度方案($300, 325, 350, 375, 400, 425, 450, 500^\circ\text{C}$)。此外,还额外设计了几组实验进行实验结果的准确性和可重复性验证。采用称重法确定钾长石溶解反应前后的质量损失,以获得不同方案中钾长石的溶解量,天平分析精度为0.1 mg。为尽可能减少淬火过程中钾长石样品表面发生溶解再沉淀现象导致的实验误差,待反应结束后,采用高温条件下分离钛丝网中岩石样品与高温流体,避免淬火时岩石样品与高温流体接触,从而避免淬火过程中发生岩石样品表面的溶解再沉淀的现象。

为确定钾长石在纯水中达到饱和溶解的时长,选取300℃和35 MPa的温压条件分别独立进行12、24、36、48、60、72 h的溶解实验(图3)。根据实验结果对比,当反应时长达到48 h时,后续钾长石溶解变化不超过5%,在允许误差范围内钾长石的溶解质量基本趋于稳定。为保证所有实验组的反应尽可能达到平衡,正式实验时选取60 h作为反应时间。

1.4 实验步骤与溶解度计算

正式实验前使用超纯水冲洗整个反应釜和实验管路,并将高温高压反应釜相关管线按照流程连接,对实验系统进行密封性检查,使实验系统满足密封性要求。使用超纯水对岩石样品进行清洗,清除岩石样品表面黏附粉末,置于烘干箱, 70°C 烘干12 h,并称取质量 m_1 。烘干后的样品装入钛丝网后装入

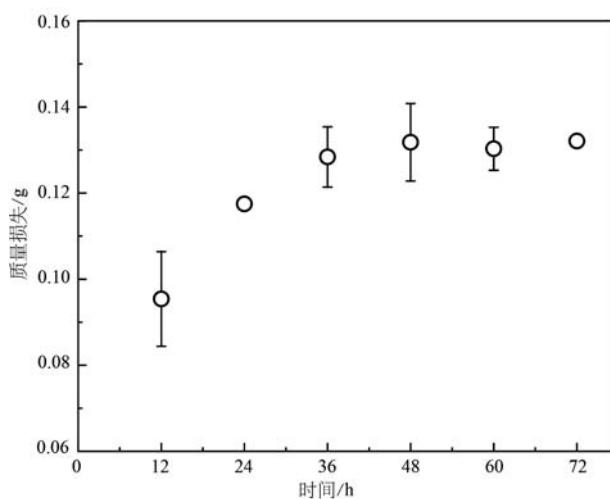


图3 不同反应时长岩石样品的质量损失

Fig. 3 Mass loss of rock samples at different reaction time

反应釜，并将超纯水装入反应釜，保证反应釜内溶液填充达到100%，避免反应釜内残余空气带来的影响。将反应釜快速升温至实验设计温度，通过放空阀控制反应釜内部压力，当温度和压力达到指定目标并稳定后，进行60 h的水岩反应实验。反应平衡后对反应釜排压，将携带溶解样品的高温流体快速排出，实现高温流体与钛丝网中岩石样品的分离，避免在后续淬火过程中钾长石样品表面发生溶解再沉淀，最后将反应釜连接管线拆除，使用夹持工具将反应釜置于冰水混合物中实现对反应釜的快速淬火。反应釜冷却以后取出钛丝网中的岩石样品，冲洗，烘干，称取质量 m_2 。实验完成以后，使用纯水对反应釜和实验管路进行冲洗，以备下组实验使用。

根据溶解实验前后钾长石的质量损失和实验条件下水的密度(樊莉等, 2001; 黄羸等, 2017)，计算出单位体积质量损失与总溶解度的变化。单位体积质量损失如下式所示：

$$\Delta w = (\Delta m_{K-feldspar}) / V = (m_1 - m_2) / V \quad (1)$$

式中， Δw 是单位体积钾长石的质量损失(mg/L)； $\Delta m_{K-feldspar}$ 是钾长石溶解反应前后质量变化(mg)； m_1 、 m_2 分别为钾长石溶解反应前后称取的质量(mg)； V 是反应条件下水的体积(L)，在本次实验中等同于反应釜的有效容积(L)。钾长石的溶解度计算公式如下：

$$S = (\Delta m_{K-feldspar}) / m_{H_2O} = (\Delta m_{K-feldspar}) / (\rho_{H_2O} V) \times 1000 \quad (2)$$

式中， S 是钾长石的溶解度(mg/kg)； m_{H_2O} 是反应

釜内水的质量(kg)； ρ_{H_2O} 是给定温度和压力条件所对应的水的密度(kg/m^3)。

2 实验结果

2.1 实验结果有效性验证

表1总结了实验中测定的钾长石溶解度值(组-1)，其中组-2和组-3为重复性实验结果。

表1 不同温度和压力条件下钾长石溶解度实验数据与标准差

Table 1 Experimental data and standard deviation of solubility of potassium feldspar under different temperature and pressure conditions

温度 /°C	压力 /MPa	溶解度/(mg·kg⁻¹)			平均值	标准差
		组-1	组-2	组-3		
300	35	312.66	-	-	-	-
325	35	385.75	372.74	405.89	388.13	-
350	35	416.33	436.75	448.06	433.72	-
375	35	310.93	-	-	-	-
400	35	262.63	-	-	-	14.17
425	35	213.61	-	-	-	-
450	35	165.90	-	-	-	-
475	35	165.00	-	-	-	-
500	35	179.01	141.19	165.14	161.78	-
400	25	179.05	173.59	204.16	185.60	-
400	30	200.32	-	-	-	-
400	35	262.63	-	-	-	14.67
400	40	333.85	-	-	-	-
400	45	350.55	374.16	388.91	371.21	-
400	50	376.08	385.20	411.01	390.76	-

-表示未测。

由于所有实验组采用相同的实验方法，包括实验所用到的实验样品材料、实验仪器和数据分析方法，因此可以认为实验中所有的随机误差来源相似(Manning, 1994)。为了验证实验结果的有效性和可重复性，选取多组温度和压力条件开展了重复性实验(表1)，并计算了不同组实验结果的标准差：

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1} (S_i - \bar{S}_1)^2 + \sum_{j=1}^{N_2} (S_j - \bar{S}_2)^2 + \dots + \sum_{k=1}^{N_n} (S_k - \bar{S}_n)^2}{(N_1 + N_2 + \dots + N_n)}} \quad (3)$$

式中， σ 为标准差； S_s 为给定温度和压力条件钾长石的溶解度(mg/kg)； \bar{S}_n 为给定温度和压力条件的平均溶解度(mg/kg)； N_n 为给定温度和压力条件下的实验次数。

在设定的实验温度(300~500°C)和压力(25~50 MPa)范围内，共开展了12组重复性实验。实验

结果显示,35 MPa 实验组的标准差为 14.17 mg/kg, 400℃实验组的标准差为 14.67 mg/kg, 全部重复实验组的标准差为 14.42 mg/kg。相对于 400℃ 和 35 MPa 实验条件下的溶解度测试结果(262.63 mg/kg), 全部重复实验组的相对标准偏差为 5.49%, 可以看出实验结果具有较好的可重复性。

2.2 温度对钾长石溶解度的影响

图 4 展示了固定压力条件下(35 MPa)钾长石溶解度随温度的变化特征。在 350℃之前, 钾长石溶解度随温度升高而增大。在 350℃附近钾长石溶解度达到峰值, 约为 416.33 mg/kg, 此时反应体系处于亚临界即将进入超临界状态。在纯水的超临界温度点附近(375℃), 钾长石溶解度出现迅速下降, 并在 475℃左右达到溶解度最低值。随温度进一步升高, 钾长石的溶解度有继续升高的趋势。当温度从 475℃升高到 500℃时, 钾长石溶解度从 165.00 mg/kg 升高到 179.01 mg/kg。可以看出, 与石英在超临界水中的溶解行为相似 (Manning, 1994; Zhong *et al.*, 2024), 钾长石在超临界水中也表现出随温度逆行溶解行为。此外, 在亚临界温度点以下, 钾长石溶解度也随着温度的升高而增加。以上实验结果表明, 超临界地热条件下温度是影响钾长石溶解度的关键因素。

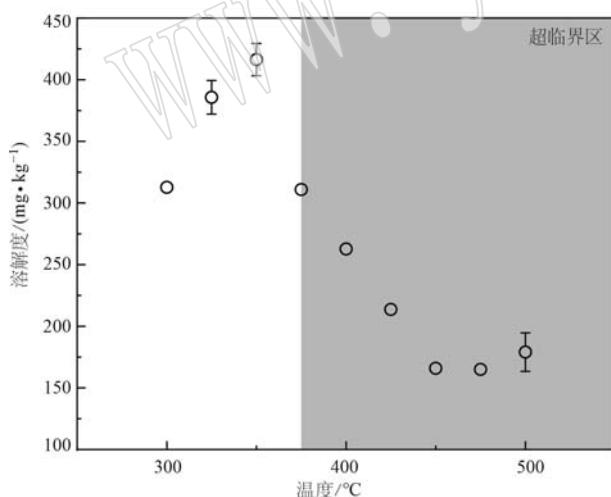


图 4 固定压力(35 MPa)条件下钾长石溶解度随温度变化特征

Fig. 4 The solubility of potassium feldspar varies with temperature under constant pressure (35 MPa)

2.3 压力对钾长石溶解度的影响

图 5 展示了固定温度条件下(400℃), 钾长石溶解度随压力的变化特征。可以看出, 在超临界温度和 50 MPa 实验上限压力条件下, 钾长石在水中的溶

解度随着压力升高而增加。当实验压力从 25 MPa 分别增加到 40 MPa 和 50 MPa 时, 钾长石溶解度从 179.05 mg/kg 增加到 333.85 mg/kg 和 376.08 mg/kg。此外, 超临界地热条件下钾长石在水中的溶解度随着压力升高呈现出非线性增加特征。以上实验结果表明, 超临界地热条件下压力同样是影响钾长石溶解度的关键因素。

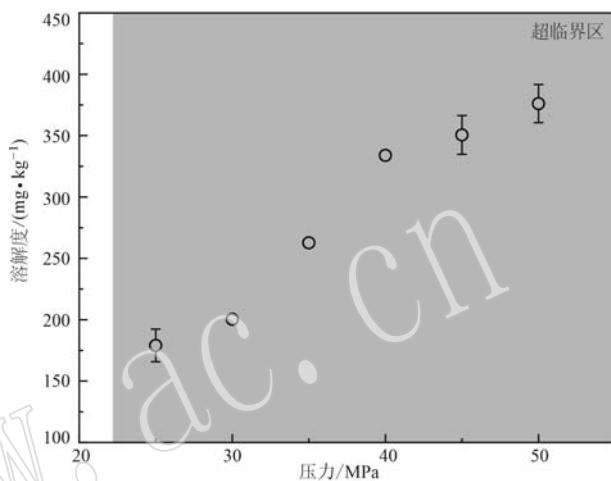


图 5 固定温度(400℃)条件下钾长石溶解度随压力变化特征

Fig. 5 The solubility of potassium feldspar varies with pressure under constant temperature (400°C)

3 讨论

3.1 钾长石溶解行为的控制机制

关于温度和压力对钾长石溶解行为的控制机制, 在不同的温压条件下, 热液流体物性参数的变化与矿物在热液流体中的溶解度的变化存在紧密的联系, 探讨二者在不同温压条件变化的相似性与差异性, 从而推断温度和压力对钾长石溶解行为的控制机制。基于计算水与蒸汽热力学性质的工业标准公式“IAPWS-IF97”的程序计算水和水蒸气在不同温度和压力条件下的密度(黄瀛等, 2017), 显示出温度和压力的改变使得水的密度在亚临界区和超临界区发生急剧变化(图 6), 进而导致水的介电常数和分子间氢键改变(赵保国等, 2007), 且水的密度与介电常数和氢键基团总数之间存在明显的相关关系(Shi, 2020)。

一定压力条件下, 随着温度不断升高超临界水进入低密度区会导致水的介电常数显著降低, 但在固定温度, 不同压力条件下介电常数又与压力保持

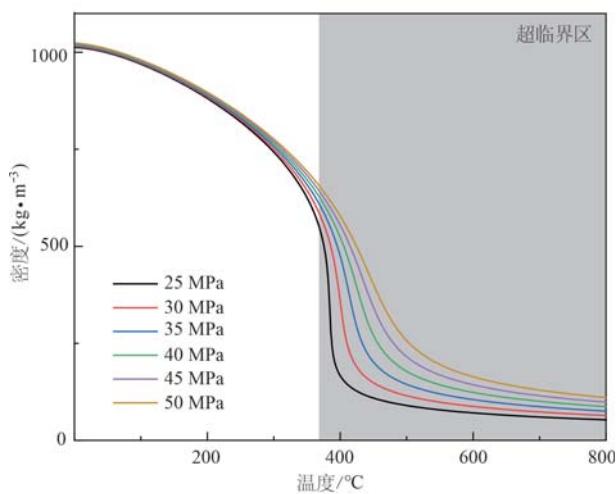


图 6 不同温度和压力条件下纯水密度变化
Fig. 6 The density of pure water varies under different temperature and pressure conditions

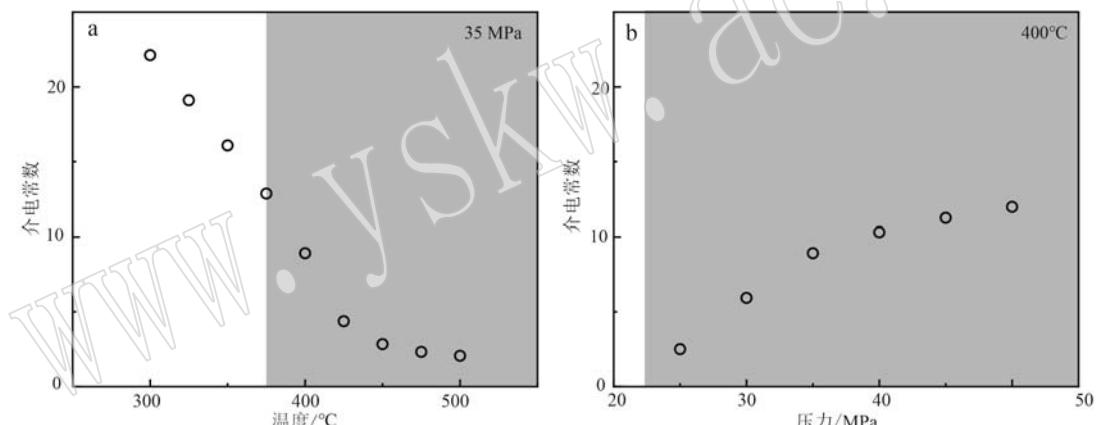


图 7 不同温度(a)和压力(b)条件下纯水的介电常数
Fig. 7 Dielectric constant of pure water at different temperature (a) and pressure (b)

375°C时溶解度310.93 mg/kg,在临界点处钾长石溶解度处于一个快速下降的阶段。在临界点处,温度与溶解度的变化趋势呈负相关。对比图4和图7a,在350°C之后钾长石的溶解度与纯水的介电常数随着温度增加的变化趋势十分相似,因此可以通过分析水的介电常数变化特征来揭示钾长石的溶解行为。35 MPa条件下,温度从300°C升高至500°C,水的介电常数由22.12降低到2.06。一方面,超临界水会经历从中等极性到无极性的转变,当超临界水在无极性状态时的溶解能力更趋向于有机溶剂,此时超临界水对无机化合物的溶解能力会下降(Quist and Marshall, 1968; 田宜灵等, 2002),进而影响钾长石中离子的溶出,这导致钾长石的溶解在超临界

着正相关关系(图7),数据根据水和蒸汽的介电常数基于温度和压力的函数表(Fernández et al., 1995, 1997),介电常数对温度的偏导数为:

$$(\partial\epsilon/\partial T)_p = (\partial\epsilon/\partial T)_p - (\partial\epsilon/\partial p)_T (\partial p/\partial T)_p (\partial\epsilon/\partial p)_T \quad (4)$$

恒定温度下介电常数对压强的偏导数为:

$$(\partial\epsilon/\partial p)_T = (\partial\epsilon/\partial p)_T (\partial p/\partial p)_T \quad (5)$$

式中: ϵ 相对介电常数; T 为绝对温度(K); p 为压力(Pa); ρ 为物质的量浓度(mol/L)。水的介电常数是反映水在静电场作用下介电性质和极化性质的主要参数,会直接影响溶液中溶质的溶解行为。

在钾长石溶解度的峰值处,此时系统的温压条件为350°C、35 MPa,介电常数为16.09;相同压力条件下,在临界温度点附近的375°C,介电常数为12.86,此时介电常数下降斜率较大,对比两者的溶解度变化也可以发现350°C时溶解度为416.33 mg/kg,

区受到抑制。另一方面,在亚临界区和超临界区,当温度升高,水的介电常数下降导致水屏蔽离子电荷的作用减弱,超临界水溶液中溶质的缔合作用会逐渐增强,更容易形成离子对进而阻碍离子迁移,离子缔合作用的增强也是抑制钾长石中阳离子溶出的重要原因(Patrick and Golden, 1985)。

对比图5和图7b可以发现,在超临界区钾长石溶解度与介电常数随着压力增加的变化趋势也十分相似。这是由于在超临界区压力升高引起水的密度、氢键数目和介电常数显著上升。此外,在实验温度(300~500°C)和压力(25~50 MPa)范围内,压力变化对介电常数的影响小于温度变化对介电常数的影响,这一结果与实验中观察到的钾长石溶解度变

化趋势一致: 在这个温压范围内, 压力变化要低于温度变化对钾长石溶解度的影响。

综上分析可知, 钾长石在亚临界区和超临界区的溶解行为是钾长石结构特点、水密度、氢键和介电常数共同作用的结果。在亚临界和超临界区, 温压变化引起水的介电常数和氢键出现显著改变, 进而影响水的溶解能力和钾长石溶解度。此外, 钾长石溶解度变化在近临界区存在类似于石英溶解度逆行行为(Zhong et al., 2024), 受温度影响呈现先升高后下降, 而与压力呈现正相关关系。

3.2 钾长石溶解形式与溶解机制

对钾长石在临界区溶解行为的探讨, 在温度和压力对流体物性参数影响的基础上, 需要进一步了解钾长石在高温热液流体中的溶解形式以及溶解机制的变化。长石的溶解反应一般认为存在4种溶解机制, 钾长石在高温热液中的溶解反应主要表现为界面耦合的溶解再沉淀机制(Hövelmann et al., 2010; Hellmann et al., 2012), 该机制表现为钾长石表面原位生成无定形二氧化硅的蚀变层, 钾长石中的阳离子和框架元素(K、Al、Si、O等)从原始流体-矿物界面释放到溶液中, 释放的元素在原生钾长石表面的蚀变层中以次生矿物的形式析出(Yuan et al., 2019)。蚀变层的出现在一定程度上抑制了钾长石的进一步溶解。长石界面的蚀变层随长石溶解而逐渐发育, 蚀变层的形成受到多种因素的控制(Lasaga et al., 1984)。

钾长石在高温热液流体中发生的溶解的化学反应方程式:



反应式中 K^+ 、 Al(OH)_4^- 、 H_4SiO_4^0 这3种组分在热液流体中随温度变化经历从非全等溶解到全等溶解再到非全等溶解, 根据前人的实验研究, 在300℃之前, 水的高介电常数更容易破坏Al—O键, K^+ 和 Al(OH)_4^- 更容易从长石矿物中溶出, 从300℃开始, Si元素的溶出占比逐渐升高(Ronghua et al., 2000)。根据钾长石在高温热液中的溶解机制, 在300℃之后, 钾长石表面的以无定形二氧化硅为组分的蚀变层更容易形成, 造成 K^+ 和 Al(OH)_4^- 难以溶出, 加上水的低介电常数带来的影响从而造成了钾长石在近临界区逆行溶解行为。

此外, 不同钾长石矿物的具体化学组分并不完全相同, Al—Si结构的有序性也不相同(Liu and Zhai, 2021), 这些因素都会对钾长石的溶解行为产

生影响。本次实验研究并没有分析这些因素对钾长石溶解行为的影响, 今后需要进一步探究。超临界地热流体是具有复杂溶解成分的流体(Friðleifsson et al., 2017), 其临界温度和压力通常高于纯水。本文只讨论了钾长石在纯水中的溶解行为, 并不能准确揭示钾长石在超临界地热流体中的溶解行为。为了进一步探索高温地热系统中钾长石与超临界地热流体的相互作用, 克服超临界地热系统地球化学建模的局限性, 需要收集更多的超临界地热流体水化学数据, 并开展不同岩石(矿物)与超临界地热流体(考虑不同水化学组分、pH值等)的水岩化学反应(Zhong et al., 2024), 扩展适用于超临界地热系统的水岩化学反应数据库。

4 结论

给定温度条件下(400℃)钾长石溶解度与压力呈正相关关系, 当压力从25 MPa增加到50 MPa时, 钾长石溶解度从179.05 mg/kg增加到376.08 mg/kg, 增加了约210%。

给定压力条件下(35 MPa)钾长石溶解度随温度增加先上升、后下降、再上升, 表现出涨落现象。钾长石的最大峰值溶解度出现在350℃, 为416.33 mg/kg。

高温条件下矿物溶解机制与形式的变化, 临界区附近水极性转变以及离子缔合作用的增强, 共同影响着钾长石在近临界区和超临界区的溶解变化行为。

References

- Arnórsson S. 1999. Assessment of feldspar solubility constants in water in the range of 0 degrees to 350 degrees C at vapor saturation pressures [J]. American Journal of Science, 299(3): 173~209.
- Brown W L. 1983. Feldspars and Feldspathoids: Structures, Properties and Occurrences[M]. D. Reidel Publishing Company, 137: 541.
- Fan Li, Fan Quangui and Sun Wei. 2001. Calculation and analysis of thermophysical properties of water and steam [J]. Journal of North China Electric Power University, 28(4): 43~46 (in Chinese with English abstract).
- Fernández D P, Goodwin A R H, Lemmon E W, et al. 1997. A formulation for the static permittivity of water and steam at temperatures from 238 K to 873 K at pressures up to 1 200 MPa, including Derivatives and Debye-Hückel coefficients[J]. Journal of Physical and Chemical

- Reference Data, 26(4): 1 125~1 166.
- Fernández D P, Mulev Y, Goodwin A R H, et al. 1995. A database for the static dielectric constant of water and steam[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 24(1): 33~70.
- Fridleifsson Ó G, Elders W A, Zierenberg R A, et al. 2017. The ice-land deep drilling project 4.5 km deep well, IDDP-2, in the seawater-recharged Reykjanes geothermal field in SW Iceland has successfully reached its supercritical target[J]. Scientific Drilling, 23: 1~12.
- Hellmann R, Penisson J M, Hervig R L, et al. 2003. An EFTEM/HR-TEM high-resolution study of the near surface of labradorite feldspar altered at acid pH: Evidence for interfacial dissolution-reprecipitation [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 30(4): 192~197.
- Hellmann R, Wirth R, Daval D, et al. 2012. Unifying natural and laboratory chemical weathering with interfacial dissolution-reprecipitation: A study based on the nanometer-scale chemistry of fluid-silicate interfaces[J]. Chemical Geology, 294~295: 203~216.
- Hövelmann J, Putnis A, Geisler T, et al. 2010. The replacement of plagioclase feldspars by albite: Observations from hydrothermal experiments [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 159(1): 43~59.
- Huang Ying and Luo Xianxi. 2017. Design of query software for thermodynamic properties of water and steam based on Matlab[J]. Electronic Science and Technology, 30(3): 83~85, 90 (in Chinese with English abstract).
- Lasaga A C, Kirby S H and Scholz C H. 1984. Chemical kinetics of water-rock interactions[J]. Journal of Geophysical Research, 89(B6): 4 009~4 025.
- Li T, Li H P and Xu L P. 2018. An experimental study of interaction between pure water and alkaline feldspar at high temperatures and pressures[J]. Acta Geochimica, 37(1): 60~67.
- Liu S K and Zhai Y Y. 2021. Degree of Al-Si order in K-feldspar and its effect on K-feldspar's dissolution [J]. Periodico di Mineralogia, 90(3): 359~369.
- Manning C E. 1994. The solubility of quartz in H_2O in the lower crust and upper mantle[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 58(22): 4 831~4 839.
- Patrick R and Golden D M. 1985. The temperature dependence of ion-molecule association reactions[J]. The Journal of Chemical Physics, 82(1): 75~79.
- Quist A S and Marshall W L. 1968. Electrical conductances of aqueous sodium bromide solutions from 0 to 800° and at pressures to 4 000 bars[J]. The Journal of Physical Chemistry, 72(6): 2 100~2 105.
- Reinsch T, Dobson P, Asanuma H, et al. 2017. Utilizing supercritical geothermal systems: A review of past ventures and ongoing research activities [J]. Geothermal energy, 5(1): 1~25.
- Ronghua Z, Shumin H and Xuetong Z. 2000. Kinetics of hydrothermal reactions of minerals in near-critical and supercritical water[J]. Acta Geologica Sinica, 74(2): 400~405.
- Shi B L. 2020. Connection between dielectric constant and total number of hydrogen-bond groups per cation-anion pair in ionic liquids[J]. Journal of Molecular Liquids, 299: 112216.
- Surdam R C and Crossey L J. 1987. Integrated diagenetic modeling: A process-oriented approach for clastic systems[J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 15(1): 141~170.
- Tian Yiling, Feng Jijun, Qin Ying, et al. 2002. Properties of supercritical water and its application in chemical reactions[J]. Chinese Chemical Bulletin, 65(6): 396~402 (in Chinese with English abstract).
- Xu Tianfu, Wang Yu and Feng Guanhong. 2021. Research progress and development prospect of deep supercritical geothermal resources[J]. Natural Gas Industry, 41(3): 155~167 (in Chinese with English abstract).
- Yuan G H, Cao Y C, Schulz H M, et al. 2019. A review of feldspar alteration and its geological significance in sedimentary basins: From shallow aquifers to deep hydrocarbon reservoirs[J]. Earth-Science Reviews, 191: 114~140.
- Zhao Baoguo and Liu Yueyun. 2007. Properties and oxidation principle of supercritical water[J]. Shanxi Chemical Industry, 27(4): 13~17 (in Chinese with English abstract).
- Zhong C, Xu T, Yuan Y, et al. 2024. An experimental study on quartz solubility in water under supercritical geothermal conditions [J]. Journal of Hydrology, 630: 130663.
- Zhong Chenghao, Xu Tianfu, Yuan Yilong, et al. 2024. Evolution characteristics of pure water resistance and conductance under deep supercritical geothermal conditions[J]. Progress in Geophysics, 39: 490~497 (in Chinese with English abstract).
- ### 附中文参考文献
- 樊 莉, 樊泉桂, 孙 伟. 2001. 水与蒸汽热物理特性的计算与分析 [J]. 华北电力大学学报, 28(4): 43~46.
- 黄 羚, 罗先喜. 2017. 基于 Matlab 的水与蒸汽热力学性质查询软件设计[J]. 电子科技, 30(3): 83~85, 90.
- 田宜灵, 冯季军, 秦 颖, 等. 2002. 超临界水的性质及其在化学反应中的应用[J]. 化学通报, 65(6): 396~402.
- 许天福, 汪 禹, 封官宏. 2021. 深部超临界地热资源研究进展及开发前景展望[J]. 天然气工业, 41(3): 155~167.
- 赵保国, 刘玉存. 2007. 超临界水的性质及氧化反应原理[J]. 山西化工, 27(4): 13~17.
- 钟承昊, 许天福, 袁益龙, 等. 2024. 深部超临界地热条件下纯水的电阻和电导演变特征[J]. 地球物理学进展, 39: 490~497.