

表生和埋藏成岩作用的温压条件下不同 组成碳酸盐岩溶蚀成岩过程的实验模拟^①

¹杨俊杰 ²黄思静 ¹张文正 ¹黄月明 ¹刘桂霞 ²肖林萍

¹ (长庆石油勘探局, 甘肃 庆阳 74101) ² (成都理工学院沉积研究所, 成都 610059)

提 要 表生到埋藏成岩作用的温度与压力(40~100℃, 常压~25MPa), 方解石、白云石相对含量不同的碳酸盐岩的溶蚀证明, 在表生与相对浅埋藏的温压条件(低于 75℃、20MPa)下, 方解石的溶解速率大大超过白云石, 随着温度和压力的升高, 两者溶解速率的差值变小。在相对深埋藏的温压条件(高于 75℃、20MPa)下, 白云石的溶解速率已超过方解石, 在 100、25MPa 的温压条件下, 微晶白云石(白云石/方解石=98/2)的溶解速率已是含云灰岩(白云石/方解石=16/84)的 2 倍, 造成这种现象的原因是白云石的温度、压力效应大大超过方解石之故。根据实验的结果可以预测: 表生与相对浅埋藏的温压条件下, 石灰岩的岩溶作用较白云岩发育; 但在深埋藏阶段, 由溶解作用造成的白云岩次生孔隙应比方解石更为发育, 这是埋藏深度大于 2000m 的地层中, 白云岩储层多于石灰岩的重要原因。

关键词 实验模拟 表生和埋藏成岩作用 白云岩溶蚀 碳酸盐岩的矿物组成 次生孔隙

第一作者简介 杨俊杰 男 60 岁 教授级高级工程师 石油地质

前 言

碳酸盐岩溶蚀形成的次生孔隙是重要的油气储集空间。80 年代以来, 人们模拟地表环境碳酸盐岩的溶蚀过程作了大量的实验工作, 以探讨碳酸盐岩溶解的控制因素, 得出了如下主要结论。

1) 在近地表的酸性条件下, 碳酸盐岩的溶解作用受岩性控制, 其溶蚀速率随岩石中方解石(或 CaO)含量的增加而增加, 白云石(或 MgO)含量的增加而降低, 即方解石的溶解速率高于白云石^{[2][3]}。

2) 在富含 CO₂ 的近地表条件下, 石灰岩的溶解作用与温度有关, 40~60℃ 的中等温度, 最有利于碳酸盐岩的溶解。同时, 在 60℃ 以下的温度条件下, 石灰岩的溶解速率远大于白云岩^[5]。

3) 碳酸盐岩的结构组分与其溶蚀作用, 尤其是物理破坏作用有关, 但其在溶蚀过程中的意义, 远不如碳酸盐岩的矿物成分或化学成分^[4]。

近年来, 随着世界范围内油气勘探的不断进行, 大量的深埋白云岩中油气储层的不断发

① 本研究得到《油气藏地质及开发工程国家重点实验室》资助。

现,人们又提出了一些新的问题,其中最重要的一点是在相对高温高压的埋藏成岩作用下,碳酸盐岩的矿物组成与其溶解速率的关系如何,是否也象地表条件那样,岩石中方解石含量越高,溶解速率越快;或者说,在埋藏条件下,到底是方解石溶解快,还是白云石溶解快。为何深埋藏条件下,多数油气储层均为白云岩而不是石灰岩。针对这个问题,我们以油田水中最常见的有机酸类型—乙酸作为溶解介质,模拟埋藏成岩作用的不同温度和压力条件,进行了不同组成(方解石和白云石相对含量不同)的碳酸盐岩的溶蚀实验,企图能对此作出较为明确的回答,并为深埋藏白云岩油气储层评价提供有用的参数。

1 实验样品及实验条件

1.1 实验样品

所有实验样品均采自陕甘宁盆地中部地区现今埋深约 3000m 的奥陶系马家沟组第五段地层中。模拟近地表表生条件的实验选用鲕粒云岩和云灰岩。模拟埋藏成岩条件的实验选用微晶云岩和含云灰岩,从 X 射线衍射曲线求得的实验岩石组成⁽¹⁾如表 1 所示。

表 1 实验岩石的组成

Table 1 Composition of the samples for experiments

岩石名称	IC104 (CPS)	ID104 (CPS)	白云石 (%)	方解石 (%)	白云石 d104(nm)	Ca/Mg (重量比)
鲕粒云岩	594	5458	92	8	0.2888	1.98
微晶云岩	233	7788	98	2	0.2886	1.72
云灰岩	10523	9905	50	50	0.2891	5.17
含云灰岩	24525	7972	26	84	0.2884	19.4

IC₁₀₄: 岩石中方解石 104 面网强度; ID₁₀₄: 岩石中白云石 104 面网强度

1.2 温度、压力

模拟近地表表生条件的实验为 40℃、常压,开放体系。埋藏成岩作用的温压条件从 75℃、20MPa 到 100℃、25MPa,封闭体系,该温压条件大致代表了渐进埋藏成岩过程中,从早成岩早期到晚成岩早期,有机质从未成熟、低成熟到成熟的温压条件。

1.3 介质

由于富含 CO₂ 的大气水是近地表表生条件下白云岩最为重要的溶解介质,因而我们选用碳酸作为模拟近地表表生条件实验的溶解介质,25℃时的 pH 值为 4.18。在相同条件下进行了两组不同组成的碳酸盐岩的对照实验。

由于乙酸是埋藏成岩过程油田水中最常见的有机酸类型,因而我们选用乙酸作为模拟埋藏成岩条件实验的溶解介质,溶液初始浓度 0.00013M,25℃时的 pH 值为 4.32。在两种温压条件下进行了两种不同组成的碳酸盐岩的对照实验。

各实验的溶蚀对象、温度、压力及介质条件如表 2 所示。

表 2 各实验的溶蚀对象、温度、压力及溶解介质

Table 2 Experimental conditions for duplication of epigenesis and burial diagenesis

实验号	实验对象	温度(°C)	压力(MPa)	实验介质	介质浓度(M)	介质pH值	实验时间(小时)
实验 1	鲕粒云岩	40	常压	碳酸	0.0596	4.18	约 300
实验 2	云灰岩	40	常压	碳酸	0.0596	4.18	约 300
实验 3	微晶云岩	75	20	乙酸	0.00013	4.32	264
实验 4	含云灰岩	75	20	乙酸	0.00013	4.32	264
实验 5	微晶云岩	100	25	乙酸	0.00013	4.32	264
实验 6	含云灰岩	100	25	乙酸	0.00013	4.32	264

3 实验结果与讨论

3.1 模拟表生成岩作用的溶蚀实验

实验结果如表 3 所示,在近地表的温压条件下,当以碳酸水作为溶解介质时,岩石中方解石含量为 8% 的鲕粒云岩的 Ca、Mg 释放含量是 61.24mg/L,而岩石中方解石含量 50% 的云灰岩的 Ca、Mg 释放含量是 199.87,mg/L,后者是前者的 3 倍以上,而且后者溶出的 Ca、Mg 含量中,Ca/Mg 比值是 39.05,几乎全由方解石中溶出的 Ca 组成。说明在近地表的温压条件下,碳酸盐岩的溶解速率与其矿物组成显著相关,岩石中方解石含量越高,其溶解速率越快,即方解石的溶解速率大于白云石。这与前人实验得出的结果是类似的。

表 3 模拟表生条件的实验(40°C,常压)中,碳酸盐岩矿物组成与其溶解状况的关系

Table 3 Dissolution results of dolomite with different contents of calcite under the conditons of epigenesis

实验号	岩石名称	岩石组成(C/D)*	Ca、Mg 释放含量(mg/L)	Ca 释放量(mg/L)	Mg 释放量(mg/L)	释放离子的 Ca/Mg
1	鲕粒云岩	8/92	61.24	46.48	14.76	3.15
2	云灰岩	50/50	199.87	194.88	4.99	39.05

* C. 方解石 D. 白云石,以下各表意义相同

3.2 模拟埋藏成岩作用的溶蚀实验

为了探讨埋藏成岩作用的温压条件下碳酸盐岩矿物组成与其溶解速率的关系,我们对两种方解石与白云石相对含量不同的碳酸盐岩分别在 75°C、20MPa 和 100°C、25MPa 的温压条件下进行了对照实验,结果如表 4 所示。现讨论如下。

3.2.1 75°C、20MPa

在 75°C、20MPa 的温压条件下,岩石中方解石含量 84% 的含云灰岩的 Ca、Mg 释放含量是 39.78mg/L,岩石中方解石含量 2% 的微晶云岩的 Ca、Mg 含量的释放含量是

32.98mg/L,显然含云灰岩较低。同时,含云灰岩溶出的Ca、Mg含量的Ca/Mg比值高达220,而微晶云岩只有3.03,即含云灰岩中溶出的Ca离子是Mg离子的220倍,其溶出的Ca、Mg含量几乎全由Ca离子组成。实验的这种结果说明:在75℃、20MPa的温压条件下,碳酸盐岩中方解石含量越高,其溶解速率越快,即方解石的溶解速率仍然高于白云石,但与近地表的常温常压条件相比,含云灰岩和微晶云岩的Ca、Mg释放含量已相当接近,说明二者的溶解速率已相当接近。

表4 埋藏成岩作用的不同温压条件下碳酸盐岩矿物组成与其溶解状况的关系

Table 4 Dissolution results of dolomite with different contents of calcite under different temperatures and pressures of burial diagenesis

实验号	实 验 岩 石	岩石组成 (C/D)	T/P (℃/Mpa)	离子释放速率(mg/L/h)		Ca、Mg 含量 (mg/L)	释放离子的 Ca/Mg 值
				Ca	Mg		
实验 3	微晶云岩	2/98	75/20	0.094	0.031	32.98	3.03
实验 4	含云灰岩	84/16	75/20	0.15	0.00068	39.78	220
实验 5	微晶云岩	2/98	100/25	0.57	0.34	240.3	1.67
实验 6	含云灰岩	84/16	100/25	0.31	0.116	112.4	2.67

3.2.2 100℃、25MPa

在100℃、25MPa的温压条件下,当含云灰岩的Ca、Mg释放含量增至112.4mg/L(Ca/Mg比值降至了2.67,说明白云石溶解已对Ca、Mg含量有较大贡献)的时候。微晶云岩的Ca、Mg释放含量却达到了240.3mg/L(Ca/Mg比值为1.67,该数值接近白云石的化学计量组成。因而Ca、Mg含量主要由白云石溶解所致)。说明在100℃、25MPa的温压条件下,碳酸盐岩中方解石含量越高,其溶解速率越低,换句话说,此时白云石的溶解速率已高于方解石。方解石和白云石的溶解过程出现了与地表条件相反的数量关系。

表5 75℃、20MPa~100℃、25MPa 区间不同组成的碳酸盐岩的溶蚀速度变化率

Table 5 Dissolution rate of the carbonate rock with different compositions in the range from 75℃、20MPa to 100℃、25MPa

岩 性	岩石组成(C/D)	Ca(mg/L/h℃)	Mg(mg/L/h℃)	Ca、Mg 含量(mg/L/h℃)
含云灰岩	84/16	0.0064	0.0064	0.011
微晶云岩	2/98	0.0200	0.0130	0.033

3.2.3 不同温压区间不同组成的碳酸盐岩的溶蚀速度变化率

表5反映了在75℃、20MPa~100℃、25MPa区间不同组成的碳酸盐岩的溶蚀速度变化率。说明在75℃、20MPa到100℃、25MPa的温压区间中,对于微晶云岩来说,温度每变化1℃,其Ca、Mg释放含量的溶解速率增加0.033mg/L/h,而含云灰岩的溶解速率只增加0.011mg/L/h。因此,在75℃到100℃的温度区间中白云岩溶解速率的增加量是含云灰岩的

3 倍之多,在该阶段的末期,白云石的溶解速率已显著高于方解石。由于该温度区间相当于埋藏成岩作用的整个早成岩期和部分晚成岩的早期,跨越了有机质从未成熟、低成熟到成熟的全过程,是石油生成的最重要阶段和有机酸最为活跃的时期,因而白云岩在该阶段的溶解导致的次生孔隙的形成作用在石油生成运移及储集等方面都将有着十分重要的理论与实际意义。

结论与地质意义

1)无论是常温常压的近地表条件还是相对高温高压的埋藏成岩条件,碳酸盐岩的溶解速率都与其矿物组成(化学组成)有关,但在不同的温压区间中,呈现出完全不同的相互关系:

(1)在近地表的温压条件(40℃、常压)下,碳酸盐岩中方解石含量越高,其溶解速率越快,即方解石的溶解速率大于白云石,因而在近地表的同生有表生条件下,无膏盐沉积(有膏盐沉积时将是另一种情形,将另文讨论)的石灰岩地层的喀斯特较白云岩更为发育。

(2)在 75℃、20MPa 的温压区间,碳酸盐岩的溶解过程仍是岩石中方解石含量越高,其溶解速率越快,即方解石的溶解速率大于白云石,这与模拟近地表条件的实验结果类似,但方解石与白云石之间溶解速率的差值已大大小于近地表温压条件的实验。尽管如此,在没有膏盐沉积的浅埋藏条件下的碳酸盐岩中,石灰岩的溶解及由此形成的次生孔隙仍较白云岩发育。

(3)大于 75℃、20MPa 的相对深埋藏成岩温压区间,碳酸盐岩中方解石含量越高,其溶解速率越低,方解石的溶解速率大大小于白云石,因而在没有膏盐的埋藏成岩作用条件下,白云岩的溶蚀作用比石灰岩更为发育,白云岩比石灰岩更容易在埋藏成岩条件下形成次生溶蚀孔隙。

2)造成上述现象的原因是白云岩的温度、压力效应显著大于石灰岩,以白云岩/方解石=1/1 的云灰岩和白云石/方解石=3.4/1 微晶云岩为例,在 75℃、20MPa~100℃、25MPa 的温压区,对于前者,温度每变化 1℃,其 Ca、Mg 释放含量的溶解速率增加 0.011mg/L/h;而对于后者,温度每变化 1℃,其 Ca、Mg 释放含量的溶解速率增加 0.033mg/L/h,因而白云岩的温度、压力效应是云灰岩的 3 倍之多。

3)从实验的这种结果可以预测,在 2000m 以下埋深的地层中,白云岩的次生孔隙应较石灰岩更为发育,白云岩储层应大大多于石灰岩。

收稿日期:1994 年 4 月 20 日

参 考 文 献

- [1] Muller, G., 1971, *Methods in sedimentary petrology*, Wiley—interscience, U. S. A. 1971.
- [2] Rauch, H. W. and White, W. B., 1977, Dissolution kinetics of carbonate rocks, 1, Effects of lithology on dissolution rate, *Water Resources Research*, 13, 181~194.
- [3] 宋焕荣等,1990,喀斯特发育过程中的化学溶解和物理破坏作用,喀斯特地貌与洞穴研究,北京:科学出版社,171~181.
- [4] 翁金桃,1987,桂林岩溶与碳酸盐岩,重庆:重庆出版社。

〔5〕 黄尚瑜等,1987,碳酸盐岩的溶蚀与环境温度,中国岩溶,6(4):287~296.

Experimental Simulation of Dissolution for Carbonate with Different Composition under the Conditions from Epigenesis to Burial Diagenesis Environment

¹Yang Junjie ²Huang Sijing ¹Zhang Wenzheng ¹Huang Yueming
¹Liu Guixia and ²Xiao Linping

¹ (Changqing Oil Field, Qingyang, Gansu 745101)

² (Chengdu Institute of Technology, Chengdu 610059)

Abstract

Experiments of dissolution for carbonate with variable contents of calcite and dolomite have been performed under the temperature and pressure of epigenesis to burial diagenesis (40°C~100°C, normal atmospheric pressure ~25MPa). In the Experiments under the condition of simulating epigenesis and relatively shallow burial (T<75°C, P<20MPa), calcite dissolved much more quickly than dolomite. With the increase of temperature and pressure, the difference of dissolution rate between the two minerals decreases. When temperature is more than 75°C and pressure more than 20MPa, the dissolution rate of dolomite exceeds calcite. Under the conditions of 100°C, 25MPa, the dissolution rate of dolomite (dolomite/calcite = 98/2) is two times of limestone (dolomite/calcite=16/86). The reason is that the temperature and pressure effect on dolomite being greater than that on calcite. Based on the results of experiments, it can be predicated that under the conditions of epigenesis and relatively shallow burial environment limestone dissolution must develop more greatly than that of dolomite, but under the deep burial conditions, dolomite must have dissolved more quickly than that of calcite. This is one of the most important reasons for that there are more dolomite reservoir with secondary porosity than limestone in the strata deeper than 2000m.

Key Words: Experimental simulation Epigenesis and burial diagenesis Dissolution of dolomite Composition of carbonate Secondary porosity