

石膏对白云岩溶解影响的实验模拟研究^①

黄思静¹ 杨俊杰² 张文正² 黄月明² 刘桂霞² 肖林萍¹

¹ (成都理工学院沉积研究所, 成都 610059) ² (长庆石油勘探局, 庆阳 745101)

提 要 表生到埋藏成岩作用的温度与压力(40—130℃、常压—30MPa)条件下,含膏与不含膏白云岩的溶解实验证明:在表生与相对浅埋藏的温压条件(低于 75℃,20MPa)下,石膏(或硬石膏)的存在可不同程度地加速白云岩的溶解,随着实验温度和压力的升高,石膏(或硬石膏)对白云岩溶解的这种积极作用逐渐降低。在相对深埋藏的温压条件(高于 75℃、20MPa)下,石膏(或硬石膏)的存在显著阻止白云岩的溶解,随着实验温度和压力的继续升高,石膏(或硬石膏)对白云岩溶解的这种消极作用也逐渐增加。从实验的这种结果可以预测,在近地表条件下和埋藏成岩作用的早期阶段,由溶解作用造成的含膏白云岩地层的次生孔隙将比不含膏的白云岩地层更为发育,因而在经历了古风化作用的地层中,含膏白云岩层更易形成良好的储层;与之相反,在相对高温高压的深埋藏成岩阶段,不含膏的白云岩地层中将更容易因酸性水的溶解作用而形成次生孔隙。因而在非蒸发沉积环境中形成的白云岩体(如正常海沉积环境的灰岩中的白云岩透镜体)更易因深埋藏溶蚀作用而形成良好的储层。

关键词 实验模拟 表生和埋藏成岩作用 白云岩溶蚀 石膏 次生孔隙

第一作者简介 黄思静 男 45 岁 教授 沉积学

近年来的油气勘探证实,相当数量的油气储层(如陕甘宁盆地奥陶系储层)均与白云岩的表生溶解(喀斯特)和埋藏溶解作用有关,而这些白云岩往往都与石膏或硬石膏伴生。从近地表的常温常压到深埋藏的相对高温高压的整个成岩阶段中,石膏与硬石膏对白云岩溶解过程的影响如何,石膏与硬石膏本身的溶解习性如何,都与含膏白云岩地层次生孔隙的发育密切相关。为此,我们模拟近地表的酸性条件(以富含 CO₂ 的大气水为溶解介质)和埋藏成岩条件(以油田水中最常见的有机酸类型——乙酸作为溶解介质)下含膏白云岩的溶解状况,以探讨表生及埋藏成岩作用的温压条件下,石膏及硬石膏的存在对白云岩的溶解作用的影响,并由此预测不同成岩阶段次生孔隙的发育机理。

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粉-细晶云岩。模拟埋藏成岩条件的实验选用膏斑微晶云岩和微晶云岩,从 X 射线衍射曲线求得的岩石组成^①如表 1 所示。

^① 本项研究得到《油气藏地质及开发工程国家重点实验室》和《地矿部开放实验室》资助。

表 1 实验岩石的组成

Table 1 Components of the samples for experiment

岩石名称	白云石 (%)	方解石 (%)	白云石 $d_{104}(\text{nm})$	Ca/Mg (重量比)	青斑含量 (体积%)
鲕粒云岩	92	8	0.2888	1.98	0
粉-细晶云岩	96	4	0.2888	1.86	0
微晶云岩	98	2	0.2886	1.72	0
青斑微晶云岩	100	0	0.2886	1.67*	40

* 不含硬石膏中的 Ca

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 一直到 130℃、30MPa 的温度和压力,封闭体系。大致代表了渐进埋藏成岩过程中,从早成岩早期到晚成岩中期,有机质从未成熟、成熟到高成熟的温度和压力条件。

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。同时进行了两组对照实验,一组溶液中没有溶入石膏,而另一组溶入 600 mg/L 的石膏。

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 0.00013 mol/L,25℃时的 pH 值 4.32。

各实验的溶蚀对象、温度、压力及介质条件如表 2 和表 3 所示。

表 2 模拟表生条件实验的溶蚀对象、温度、压力及溶解介质

Table 2 Simulating experimental conditions of epigenesis

实验号	实验对象	温度 (℃)	压力	实验介质	介质浓度 (mol/L)	是否溶入石膏	溶液中石膏浓度	实验时间 (小时)
实验 1	鲕粒云岩	40	常压	碳酸	0.0596	是	600mg/L	约 300
实验 2	鲕粒云岩	40	常压	碳酸	0.0596	否	600mg/L	约 300
实验 3	粉-细晶云岩	40	常压	碳酸	0.0596	是	600mg/L	约 300
实验 4	粉-细晶云岩	40	常压	碳酸	0.0596	否	600mg/L	约 300

2 实验结果及讨论

2.1 表生条件

表 4 是在 40℃、常压的表生条件下,溶液中加入石膏与不加入石膏时,不同白云岩溶解状况的对比。实验结果说明:

1)当实验中没有加入石膏,即溶液中没有溶解 CaSO_4 存在时,白云岩的溶解效果极差,白云石中 Mg 离子不能释放,因而溶出离子的 Ca/Mg 比值大大高于被溶岩石。

表 3 模拟埋藏成岩条件实验的溶蚀对象、温度、压力及溶解介质

Table 3 Simulating experimental conditions of burial diagenesis

实验号	实验对象	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	压力 (MPa)	实验 介质	介质浓度 (mol/L)	介质 pH 值	实验时间 (小时)
实验 5	微晶云岩	75	20	乙酸	0.00013	4.32	264
实验 6	微晶云岩	100	25	乙酸	0.00013	4.32	264
实验 7	微晶云岩	130	30	乙酸	0.00013	4.32	264
实验 8	膏斑微晶云岩	50	15	乙酸	0.00013	4.32	264
实验 9	膏斑微晶云岩	75	20	乙酸	0.00013	4.32	264
实验 10	膏斑微晶云岩	100	25	乙酸	0.00013	4.32	264
实验 11	膏斑微晶云岩	130	30	乙酸	0.00013	4.32	264

2)当实验中加入石膏,即溶液中存在 600mg/L 的溶解 CaSO_4 时,白云岩的溶解效果显著改善,白云石中 Mg 离子得以释放,因而溶出离子的 Ca/Mg 比值接近被溶岩石,说明溶液中溶解 CaSO_4 的介入,可加速 Mg 离子的释放^[2]。

3)无论是鲕粒云岩还是粉-细晶云岩,在加石膏,即溶液中含有 CaSO_4 条件下,Ca 离子溶出速率略有降低(说明溶液中存在溶解 CaSO_4 时,可抑制 Ca 离子的释放^[2],而 Mg 离子的释放速率则显著增加,同时岩石 Ca、Mg 释放含量也显著增加。说明在近地表的温度与压力条件下,溶液中 CaSO_4 的介入,不会对白云岩的溶解造成阻碍并有利于白云岩的溶解。如果加上石膏溶解造成的化学溶解量和机械破坏量,含膏白云岩地层的溶蚀总量将大大超过不含膏的白云岩地层。因而在表生条件下,含膏白云岩的喀斯特作用和次生孔隙将比不含膏白云岩更为发育。

表 4 表生条件下,加石膏与无石膏条件下不同白云岩的溶解状况

Table 4 Comparison of dissolution of dolomite with CaSO_4 and without CaSO_4 under the condition of epigenesis

实验	岩性	实验条件	Ca 释放速率 (mg/L/h)	Mg 释放速率 (mg/L/h)	Ca、Mg 释放含量 (mg/L)	Ca/Mg 比值
2	鲕粒云岩	无石膏	0.141	0.042	61.24	3.15
1	鲕粒云岩	加石膏	0.136	0.076	64.27	1.62
4	粉-细晶云岩	无石膏	0.141	0.045	58.05	2.60
3	粉-细晶云岩	加石膏	0.139	0.075	65.72	1.62

2.2 埋藏成岩条件

2.2.1 75℃、20MPa 的温压条件

在 75℃、20MPa 的相对低温低压条件下,含膏云岩白云石中 Mg 的释放量增加,大于相同实验条件下不含膏的白云岩,Ca 的释放量相对减少,小于相同实验条件下不含膏的白云岩(表 5)。因而膏斑云岩的白云石溶出离子的 Ca/Mg 比值显著低于相同实验条件下不含膏的白云岩。膏斑云岩的这种溶解习性类似于其在近地表常温常压条件下的溶蚀状况。只是溶液中 Ca 离子和 SO₄ 离子的存在造成的白云石 Mg 离子相对释放速率增加和 Ca 离子相对释放速率降低不如其在近地表常温常压条件下显著而已,说明 CaSO₄ 的参与对白云岩溶解效果的改善随着温度的升高而有所降低。就 Ca、Mg 释放含量而论,膏斑云岩为 33.30mg/L(不包括硬石膏中溶出的 Ca),不含膏的微晶云岩为 32.98mg/L(表 5),膏斑云岩还略大一点,说明在这种温压条件下,当乙酸作为溶解介质时,硬石膏的存在对白云岩的溶解没有明显的阻碍作用。如果加上从硬石膏中溶出的 Ca 离子和 SO₄ 离子,含有硬石膏的白云岩的化学溶解量将大大超过不含硬石膏的白云岩,前者的 Ca+Mg+SO₄ 为 1162.4mg/L,后者则只有 32.98mg/L(表 5)。因而在相对浅的埋藏成岩作用阶段(大致相当于早埋藏成岩作用阶段的早期),硬石膏的存在对白云岩储层孔隙的发育仍是积极的。

表 5 埋藏成岩作用的不同温压条件下,微晶云岩与膏斑云岩溶蚀状况比较

Table 5 Comparison of dissolution results of dolomite with and without anhydrite under different temperature and pressure of burial diagenesis

实验号	实验岩石	T/P (C/MPa)	离子释放速率(mg/L/h)			离子释放总量(mg/L)				
			Ca*	Mg	SO ₄	Ca*	Mg	SO ₄	Ca+Mg*	Ca+Mg+SO ₄ **
实验 5	微晶云岩	75/20	0.09	0.031		24.8	8.18		32.98	32.98
实验 9	膏斑云岩	75/20	0.08	0.044	3.020	21.7	11.6	797.0	33.30	1162.4
实验 6	微晶云岩	100/25	0.57	0.34		150.5	89.8		240.3	240.3
实验 10	膏斑云岩	100/25	0.38	0.101	1.686	100.1	26.7	445.2	126.8	757.5
实验 7	微晶云岩	130/30	0.83	0.45		219.1	118.8		338.7	338.7
实验 11	膏斑云岩	130/30	0.11	0.081	0.963	29.04	21.4	254.3	50.4	410.7

* 已减掉用以平衡 SO₄ 的硬石膏中的 Ca 离子

** 含硬石膏中溶出的 Ca 离子

2.2.2 100℃、25MPa 的温压条件

在 100℃、25MPa 的温压条件下,膏斑云岩的溶解习性已显著不同于其在常温常压条件以及 75℃、20MPa 的温压条件的溶解状况。其 Ca、Mg 离子的平均释放速率和释放量均显著小于相同实验条件下不含膏的白云岩(表 5)。就 Ca、Mg 释放含量而论,膏斑云岩为 126.8mg/L(不包括硬石膏中溶出的 Ca),不含硬石膏的微晶云岩为 240.3mg/L(表 5)。虽然随着温度和压力的升高,两种白云岩的溶解速率都有大幅度的增长,但不含硬石膏的微晶云岩的增长速度更快,而且其 Ca、Mg 释放含量已超过含硬石膏的白云岩。说明在这种温度和压力条件下,当乙酸作为溶解介质时,硬石膏的存在显然阻止了白云岩的溶解。但加上从硬石膏中溶出的 Ca 离子和 SO₄ 离子,含有硬石膏的白云岩的化学溶解量仍大于不含硬石膏的

白云岩,前者的 $\text{Ca}+\text{Mg}+\text{SO}_4$ 为 757.5mg/L , 后者则只有 240.3mg/L (表 5)。因而总的说来,在 100°C 、 25MPa 的温压条件下硬石膏的存在对白云岩储层孔隙的发育仍然是有利的。

2.2.3 130°C 、 30MPa 的温压条件

在 130°C 、 30MPa 的温压条件下,膏斑云岩的溶解习性同样完全与其在常温常压条件以及 75°C 、 20MPa 的温压条件的溶解状况不同。其 Ca 、 Mg 离子的平均释放速率不但显著小于相同实验条件下不含石膏的白云岩(表 5)。而且还小于其 100°C 、 25MPa 温压条件下的膏斑云岩。就 Ca 、 Mg 释放含量而论, 130°C 、 30MPa 条件下膏斑云岩为 76.9mg/L (表 5,不包括硬石膏中溶出的 Ca),显著低于 100°C 、 25MPa 的温压条件下的 137.6mg/L 。与之相反,随着温度和压力的升高,不含硬石膏的微晶云岩的 Ca 、 Mg 释放含量仍继续显著的增长,从 100°C 、 25MPa 的 240.3mg/L 增至 338.7mg/L (表 5)。即使是加上膏斑云岩中从硬石膏中溶出的 Ca 离子和 SO_4 离子,含硬石膏的白云岩和不含硬石膏的白云岩的化学溶解量已相对接近,前者的 $\text{Ca}+\text{Mg}+\text{SO}_4$ 为 410.7mg/L ,后者已达到 338.7mg/L (表 5)。当然,硬石膏溶解时还会伴生很大的机械破坏量^[3],但是在深埋藏成岩条件下,这些机械碎屑很难被搬走,它们不会造成储层孔隙的有效增加。因而 130°C 、 30MPa 的晚成岩阶段早期,含硬石膏的白云岩溶解作用对储层孔隙的贡献不会显著大于不含石膏的白云岩,不含石膏白云岩地层的次生孔隙将更为发育。

2.3 温压升高对硬石膏溶解的影响

随着温度和压力的升高,硬石膏的溶解速率和离子释放量逐渐降低(表 6)而且显示出较好的线性关系。在 $50-100^\circ\text{C}$ 的温度区间降低最快,在该阶段,温度每升高 1°C 、 SO_4 离子的平均释放速率降低 0.041mg/L/h ;在 $100-130^\circ\text{C}$,降低速率减慢,温度每升高 1°C 、 SO_4 离子的平均释放速率降低 0.024mg/L/h 。就 $50-130^\circ\text{C}$ 的整个实验温度区间而论,温度每升高 1°C 、 SO_4 离子的平均释放速率降低 0.036mg/L/h ,释放量降低 9.52mg/L ;硬石膏中 Ca 的平均释效速率降低 0.015mg/L/h ,释放量降低 3.97mg/L 。相当于硬石膏的溶解速率降低 0.051mg/L/h ,释放量降低 13.48mg/L 。在 $50-130^\circ\text{C}$ 的整个实验温度区间中,硬石膏的溶解量从 1390.32mg/L 降到了 360.26mg/L (表 6)。因此,在深埋藏的成岩温度和压力条件下,硬石膏本身的溶解量也是有限的。如果埋深继续加大,温度和压力继续增加,其本身溶解提供的空间将会小于碳酸盐岩的溶解。

表 6 埋藏成岩作用的不同温压条件下膏斑云岩溶蚀状况

Table 6 Dissolution results of dolomite with anhydrite under different temperature and pressure of burial diagenesis

实验号	T/P ($^\circ\text{C}/\text{MPa}$)	离子释放速率(mg/L/h)			离子释放总量(mg/L)			
		Ca*	Mg	SO_4	Mg	Ca**	SO_4	$\text{Ca}+\text{SO}_4$ **
实验 8	50/15	0.04	0.046	3.717	12.0	408.92	981.4	1390.32
实验 9	75/20	0.08	0.044	3.020	11.6	332.08	797.0	1129.00
实验 10	100/25	0.38	0.101	1.686	26.7	185.50	445.2	630.70
实验 11	130/30	0.11	0.081	0.963	21.4	105.96	254.3	360.26

* 已减掉用以平衡 SO_4 的硬石膏中的 Ca 离子

** 指硬石膏中溶出的 Ca 离子

结论与地质意义

1)不同温度和压力条件下,地层中石膏(或硬石膏)的存在对白云岩溶解状况的影响是十分微妙的,体现在以下几个方面:

(1)从地表的常温常压到 75℃、15MPa 的温压区间,白云岩中石膏(或硬石膏)的存在可加速白云石的溶解,该温压区间含膏白云岩的中白云石的离子释放速率均大于相同条件下的不含膏白云岩。同时,该温压区间大量硬石膏的溶解还降低了白云石溶出离子的 Ca/Mg 比值,使更多的难溶 Mg 离子优先溶出,从而改善白云石的溶解效果。

(2)随着温度和压力的升高,石膏(或硬石膏)对白云岩溶解的积极作用逐渐降低,当温压条件大于 75℃、15MPa 的温压区间(100℃、20MPa 和 130℃、30MPa),白云岩中硬石膏的存在阻碍白云石的溶解,而且随着温度和压力的继续升高,这种阻碍作用逐渐加强;该温压区间含膏白云岩中白云石的离子释放速率均小于相同条件下的不含膏白云岩。

2)随着温度和压力的升高,硬石膏的溶解速率迅速降低,50℃、15MPa—100℃、25MPa 区间降低最快,温度每升高 1℃,SO₄ 离子的平均释放速率降低 0.041mg/L/h;在 100℃、25MPa—130℃、30MPa 区间。降低速率减慢,温度每升高 1℃,SO₄ 离子的释放速率降低 0.024mg/L/h。就 50℃、15MPa—130℃、30MPa 的整个实验温度区间而论,硬石膏的溶解量从 1309.32mg/L 降至了 360.26mg/L,因而在深埋藏的成岩温度和压力条件下,硬石膏本身的溶解也是有限的。如果埋深继续加大,温度和压力继续增加,其本身溶解提供的空间将会小于碳酸盐岩的溶解。

3)鉴于实验的这种结果,我们可以预测,在近地表条件下和埋藏成岩作用的早期阶段,由溶解作用造成的含膏白云岩地层的次生孔隙将比不含膏的白云岩地层更为发育,因而在经历过古风化作用的地层中,含膏白云岩层更易形成良好的储层;而在相对高温高压的深埋藏成岩阶段,不含膏的白云岩地层中将更容易因酸性水的溶解作用而形成次生孔隙,因而在非蒸发沉积环境中形成的白云岩体(如正常海沉积环境灰岩中的白云岩透镜体)更易因深埋藏溶蚀作用而形成良好的储层。

收稿日期:1994-8-2

参 考 文 献

- [1] Muller, G., Methods in sedimentary petrology, Wiley-interscience, U. S. A., 1971.
- [2] 黄思静,杨梭杰,张文正,黄月明,刘桂霞,白云石化作用机理的实验模拟探讨.成都地质学院学报,1993,20(4): 81-86.
- [3] 宋焕荣等,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,1990,171-181.

Effects of Gypsum (or Anhydrite) on Dissolution of Dolomite under Different Temperatures and Pressures of Epigenesis and Burial Diagenesis

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

¹ (Chengdu Institute of Technology, Chengdu 610059)

² (Changqing Oil Field, Qingyang, Gansu 745101)

Abstract

Experiments of dissolution for dolomite with and without gypsum (or anhydrite) have been made under different temperatures and pressures (40—130°C, normal atmospheric pressure—30MPa) of epigenesis and burial diagenesis conditions. The results show that the effect of presence of gypsum (or anhydrite) on dissolution of dolomite is positive when temperature is below 75°C and pressure below 20MPa, but it is negative when temperature is higher than 75°C and pressure higher than 20MPa. Based on the results we can predict that under the conditions of epigenesis and relatively shallow burial diagenesis the dissolution and formation of secondary porosity of dolomite with gypsum (or anhydrite) should be more common than that of dolomite without gypsum (or anhydrite), but under the deeper burial conditions the dissolution and formation of secondary porosity of dolomite without gypsum (or anhydrite) should be more common than that of dolomite with gypsum (or anhydrite).

Key Words: experimental simulation epigenesis and burial diagenesis dissolution of dolomite gypsum and anhydrite secondary porosity