

铝硅酸盐矿物溶解作用铝活性研究^①

雷怀彦 师育新

(中国科学院兰州地质研究所, 兰州 730000)

提 要 现在愈来愈多的研究表明: 硅酸盐、特别是铝硅酸盐矿物在有机质成熟热演化过程中发生溶解形成大量次生孔隙, 将是砂岩储集体次生孔隙形成的重要现象之一。有机质成熟热演化发生脱羧作用, 进而增强了孔隙水溶液中的有机酸阴离子浓度^[1], 有机酸促进铝硅酸盐矿物溶解, 溶解的实质是铝活性问题。本文通过实验分析了有机质与无机矿物的相互作用, 讨论了有机酸对不同矿物的溶解性, 查明了铝活性动力学因素, 并对铝硅酸盐矿物次生孔隙形成机理进行了探讨。

关键词 铝硅酸盐矿物 有机酸 溶解 次生孔隙 铝活性

第一作者简介 雷怀彦 男 36 岁 副研究员 沉积岩石学及矿物学

1 样品与实验

对辽河盆地第三系储层砂岩进行单矿物分离, 获得石英、正长石、方解石、白云石矿物, 实验备用; 蒙脱石和伊利石采自北京西山, 高岭石采自江西景德镇, 经 X-衍射分析, 它们纯度均达到 97% 以上; 原油和地层孔隙水采自辽河盆地第三系储层, 地层水特征见表 1; 环己烷、氯仿、氢氟酸、乙酸三丁酯等各种有机酸均为化学分析纯。

实验 1: 将石英、正长石、方解石、白云石、蒙脱石、高岭石、伊利石与原油和地层水 (pH = 5.7—6.5) 置于旋转密闭式可加温的 Teflon 压力反弹容器中混合, 常压下搅拌 24 小时, 然后用离心法分离, 再用环己烷+氯仿对持留在不同矿物表面上的有机质进行抽提、分析。

实验 2: 分别将 pH=5 和 pH=7 的 0.1M 草酸溶液与正长石和石英进行溶解实验, 在密闭条件下恒温 80℃ 回流一个星期, 然后在扫描电镜下观察溶解过程, 并测定矿物溶解前后重量变化。

实验 3: 把上述粉砂级矿物和粘土矿物 1—20g 加入乙酸三丁酯 5ml; 然后混合在 98℃ 温度下搅拌和回流, 产生的异丁烯对卤水进行交代, 对该交代作用进行测定, 并将测定值作为时间的函数作图, 根据曲线中线性关系段的斜率求得比催化活度 (SCA), 用 X 衍射法和阳离子交换法测定溶液中铝的活性。

2 结果与讨论

2.1 不同温度下原油在各种矿物表面残留量

沉积物中的无机矿物在埋藏成岩历史过程中与赋存在其中的有机质发生相互作用, 然

① 国家自然科学基金资助项目 (49473194)

表1 辽河盆地沙河街组地层水中的有机酸阴离子和无机离子组成

Table 1 Organic acids and nonorganic anions composition from Sahejie group strata water in Liaohe Basin

样品号	层位	井段 (m)	pH	Na ⁺ +K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻
				甲酸	乙酸	丙酸	丁酸	戊酸	乙二酸	总有机酸
1	S ₁	1417-1460	6.5	829.15	6.08	20.04	1143.59	38.42	244.08	15
				31.5	109	1050	ND	ND	57.8	1250
2	S ₂	2233-2252	6.5	1209.80	19.46	22.04	265.95	110.47	2654.37	60.02
				40.1	520	82.0	ND	ND	61.5	703.9
3	S ₃	3195-3199	6.0	239.20	7.30	38.08	115.25	43.23	503.42	15
				8.5	2230	3270	16.2	23.8	18.9	5572.3
4	S ₃	3323-3365	6.0	292.10	9.73	68.14	203.90	67.24	594.95	0
				17.5	216	2410	ND	ND	49	2640
5	S ₃	3447-3518	5.7	274.85	6.08	30.06	221.63	81.65	305.10	30
				4.2	8.0	7.39	ND	ND	16.1	767

ND—未检测,无机离子单位为 mg/L,有机酸单位为 ppm。

而不同矿物对有机质的持留情况如何?它们随着成岩温度升高与有机质成熟度演化关系怎样?通过实验1把上述7种矿物(经单矿物分离获得)各10g和沙三段的原油50mg-1g与沙三段1升pH=5.7的地层水充分混合,对分离产物进行分析(表2),从表2可以看出:

表2 原油残留在矿物表面上的有机质数量

Table 2 Crude oil remnant content on varies mineral surface

温度	矿物 残留量 (mg/g)	石英	高岭石	方解石	白云石	伊利石	正长石	蒙脱石
		50℃	1.86	7.87	23.12	11.40	14.51	88.32
75℃	1.78	6.96	19.67	8.96	12.66	80.12	96.43	
100℃	1.20	4.02	15.16	5.61	8.57	50.41	47.84	
125℃	0.84	2.81	10.43	3.22	6.43	30.65	18.61	
150℃	0.67	1.64	6.72	2.45	3.78	18.22	9.33	
175℃	0.49	0.86	3.84	1.93	1.89	6.78	2.47	
损失率%		74	89	83	83	87	92	98

铝硅酸盐蒙脱石、高岭石、伊利石、正长石矿物对有机质持留量最大,其次是碳酸盐矿物方解石和白云石。而且随着温度升高铝硅酸盐矿物中赋存的有机质损失量最大,把各矿物加热到175℃与50℃有机质含量相比较,蒙脱石损失率达98%,正长石为92%,高岭石为89%,伊利石为87%,方解石和白云石均为83%,石英损失率最小,为74%。说明铝硅酸盐矿物作用于有机质部分形成了烃类物质,这与雷怀彦(1995)^[2]用铝硅酸盐粘土矿物催化过渡带烃源岩形成气态烃的结果一致。MacGowan指出^[3],烃类物质生成将会增加溶液中的羧酸阴离子,表1中,随埋深增加,有机质成熟热演化作用加强,羧酸阴离子浓度不断增加,也说明了有机酸能使铝硅酸盐矿物发生溶解形成次生孔隙。

2.2 有机酸对矿物的溶解作用

用不同 pH 的草酸溶液分别与石英和正长石矿物混合,溶解的结果见表 3,从表 3 可以看出:

表 3 矿物在草酸溶液中的溶解作用

Table 3 Minerals dissolution in the oxalic acid solution

样品与条件	石英+0.1M 草酸		正长石+0.1M 草酸	
	pH=5	pH=7	pH=5	pH=7
重量变化				
原重(mg)	255	255	255	255
现重(mg)	252.4	221	169.2	251.3
失重(mg)	2.6	34	85.8	4.7

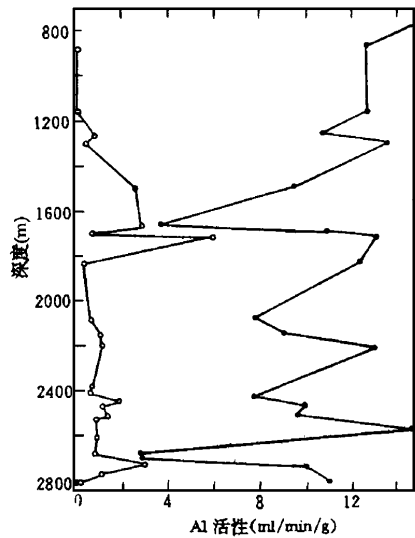
石英在中酸性溶液(pH=7)比在酸性溶液中的溶解作用强,正长石却相反。说明在酸性溶液条件下有机酸使铝硅酸盐矿物比在硅酸盐矿物溶解作用强,这与(雷怀彦,1995)研究辽河盆地储层中有机酸作用于铝硅酸盐矿物形成大量的次生孔隙的地质事实相吻合。Mac-Gowan(1988)^[3]认为随着有机质热演化成烃作用不断进行,孔隙流体中的有机酸阴离子也相应增加,其中二元羧酸阴离子易与 Al³⁺ 和 Si⁴⁺ 形成较稳定的有机金属络合物,使 Al³⁺ 和 Si⁴⁺ 能远距离迁移并保留在溶液中,这种条件下次生孔隙易形成和保存。

2.3 铝硅酸盐矿物铝活性与动力学因素

将含粘土粉砂岩和不含粘土粉砂岩分别加入乙酸三丁酯进行交换反应,按实验 3 求得各自反应后溶液中铝的比催化活性,再把含粘土和不含粘土粉砂岩的比催化活性随深度变化作成图(图 1)。从图中看出,含粘土铝硅酸盐矿物比不含粘土者催化活度的大,比催化活度大者相应铝活性强。溶液中活性铝迁移的动力学驱动力来自于粘土矿物成岩转化晶间存在大量的铝替代硅作用^[4],因此,高含铝硅酸盐粘土的砂岩易形成较为发育的次生孔隙,这一结果和 Curtis^[4]研究铝活性与次生孔隙分布的规律一致。

3 结语

实验分析证实了成岩作用过程中长石淋滤的实质是铝硅酸盐矿物的溶解过程,有机质成烃脱羧形成的各种有机酸能使铝硅酸盐矿物溶解,铝硅酸盐矿物溶解的实质是孔隙溶液中要有足够可迁移的活性铝,而粘土矿物成岩转化晶间 Al³⁺ 替代 Si⁴⁺ 成为溶液中活性铝的化学驱动力,由此可



● 含粘土铝硅酸盐矿物 ○ 不含粘土
图 1 含粘土与不含粘土铝硅酸盐骨架颗粒矿物比催化活性比较
Fig. 1 Aluminosilicate Catalytic mobility Comparison with clay Aluminosilicate sklonton mineral's

见,含粘土矿物的铝硅酸盐矿物有利于次生孔隙的形成和发育。

收稿日期:1996年3月12日

参 考 文 献

- [1] Surdam, R. C., Organic-inorganic interaction and sandstone diagenesis: A. A. P. G. 1989, 73:1-23.
- [2] 雷怀彦等,粘土矿物对形成过渡带气的催化作用研究,沉积学报,1995,13(2):14-22.
- [3] MacGowan, D. B. and Surdam, R. C., Difunctional carboxylic acids in oil field waters: Org. Geochem. 1988, 12:245-259.
- [4] 雷怀彦等,铝硅酸盐矿物成岩演化对形成过渡带气的影响,沉积学报,1995,13(2):22-32.
- [5] Curtis, c. D., Link between aluminum mobility and destruction of secondary porosity: A. A. P. G. 1983, 67:380-383.

Aluminium Mobility Research of Aluminosilicate Minerals Dissolution

Lei Huaiyan and Shi Yuxin

(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy Sciences, 730000)

Abstract

More and more research results indicate that secondary pores of sandstone develop during dissolution of silicate, especially aluminosilicate minerals, instead of carbonate cements. Decarboxylation of organic matter in the process of maturation increases the anion density of organic acid in pore water solution, and promotes the dissolution of aluminosilicate minerals. The essence of dissolution is mobility of aluminium. Based on experiments, this paper studied the organic-inorganic interaction, solubility of different minerals under the effect of organic acid, and pointed out the dynamics factor which influence the mobility of aluminium. The authors discussed the forming mechanism of secondary pores as well.