埋藏成岩作用的温压条件下, 白云岩溶解过程的实验模拟研究[®]

杨俊杰 张文正 黄思静^① 黄月明 刘桂霞 肖林萍^① (长庆石油勘探局,甘肃 庆阳 745101) ^③(成都理工学院沉积研究所,成都 610059)

提 要 埋藏成岩作用的温度与压力条件(75℃~130℃,20MPa~30MPa)下,乙酸对白云岩的溶蚀 实验证明,随着温度与压力的升高,白云岩的溶解速率迅速增大。Ca、Mg 释放合量由 75℃、20MPa 条件下的 32.98mg/L 增至 130℃、30MPa 条件下的 337.9mg/L,增加了一个数量级。在各种温压条件中,100℃、25MPa 溶蚀效果最好。实验结果说明,深埋藏条件下,白云岩溶解形成的次生孔隙将比其在浅部的表生环境中更为发育,因而 2000m 以下的深埋藏成岩环境中,白云岩储层比浅部地层更为发育。

关键词 实验模拟 埋藏成岩作用 温度和压力 白云岩溶蚀 次生孔隙 第一作者简介 杨俊杰 男 60岁 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,人们模拟近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,碳酸盐岩的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 CO_2 的近地表条件下,石灰岩的溶解作用与温度有关,40 $C\sim60$ C 的中等温度,最有利于碳酸盐岩的溶解。同时,在 60 C 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对岩石溶蚀作用的影响⁽⁴⁾。

关于温度和压力升高时,温度、压力与白云岩溶蚀速率的关系,国内外都研究较少,韩宝平^{(6) (7)}曾对此作了相当有益的尝试。他在 90°C、20MPa 的温压条件下,用 CO₂ 加油田水,对任丘油田震旦系白云岩进行了 6 小时的溶蚀实验,证明了白云岩的溶解速度比其在地表开放体系时高,这是相对高温高压条件下白云岩溶蚀实验得出的最为重要的结论。但仍然缺乏

① 本项研究得到(油气藏地质及开发工程国家重点实验室)资助。

埋藏成岩作用的温度压力条件下,温度、压力对白云岩溶解速率和离子释放量之间的各种定量关系。人们很想知道,究竟那种温度、压力,或那一段埋深区间,白云石的溶解速率最快,溶解效果最好,当温压条件超过90℃、20MPa时,白云岩的溶解速率是否继续显著增长。这方面的研究对查明埋藏成岩条件下,最有利于白云岩溶蚀的温度、压力及埋藏区间至关重要。因而我们模拟埋藏成岩过程的不同温度与压力,以油田水中最常见的有机酸类型一一乙酸作为溶解介质,进行了75℃、20MPa到130℃、30MPa条件下,微晶白云岩的溶蚀实验,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、实验条件及实验过程

1.1 实验样品

实验样品为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的微晶白云岩,从 X 射线衍射曲线求得的岩石组成(按照 Muller,1971 的方法)^[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	IC104	ID104	白云石	方解石	白云石	Ca/Mg
名	称	(CPS)	(CPS)	(%)	(%)	ID104(nm)	(重量比)
微晶	云岩	233	7788	98	2	0. 2886	1. 72

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

温度条件包括 75℃、20MPa,100℃、25MPa 和 130℃、30MPa,实验在封闭条件下进行。 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,溶液初始浓度为 0.00013*M*,25℃时的 *pH* 值为 4.32。

各实验的溶蚀对象、温度、压力及介质条件如表 2 所示。

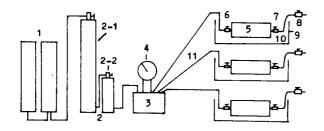
表 2 实验的溶蚀对象、温度、压力及溶解介质

Table 2 Experimental conditions for duplication of burial diagenesis

实 验	实 验对 象	温 度 (°C)	压力 (MPa)	实	验 质	介质浓度 (M)	介 质 pH值
实验 1	微晶云岩	75	20	۷	酸	0. 00013	4. 32
实验 2	微晶云岩	100	25	乙	酸	0. 00013	4. 32
实验	微晶云岩	130	30	乙	酸	0. 00013	4. 32

1.4 实验过程

- 1)将中间容器盛满乙酸溶液。
- 2)将被溶岩石放入反应压力容器内,封口后,从小针孔注入乙酸溶液,接好针形阀,按图 1 将实验装置连接好,打开针形压力阀,压力溶器倒立。
- 3)起动压力泵,压力使中间溶器的乙酸通过压力管线进入反应压力容器,以排除压力容器内的剩余空气。排气完成后,关闭针形压力阀 6、7 和 8。
- 4)恒温油浴锅中装满甘油,接上电源加热。将反应压力容器放入油浴中,分别加热到实验所需的温度。
- 5)恒温后,打开压力阀 6、7,将各反应压力容器内的压力分别加到所需数值,并与各自的温度对应,实验达到拟定的温压条件。
- 6) 先取一个 0 点水样,约为 10mL,关闭针形阀 7。再将压力分别打到实验所需压力,关闭针形阀 6 和压力泵。
 - 7)取 0点水样时,实验开始计时,计录实验起始时间。
- 8)以后按拟定的时间间隔采取水样(每次 10mL),每取完一个水样,都要将压力分别加到该实验所需数值上。
- 9)水样取出后,进行 Ca、Mg、SO₄ 离子的检测,首先用原子吸收分光光度计检测,再用化学滴定法验证,以确保其准确性。
- 10)实验到 264 小时结束后,从油浴中取出压力容器,冷却后打开压力容器,取出溶蚀后的碳酸盐岩样品,仔细观察其表面变化及进行扫描电镜观察和 X 射线衍射分析,并与原样进行比较(有关结果另文讨论)。



- 1. 往复柱塞平流泵,LP-05 型,40MPa; 2. 中间容器,35MPa,2-1、10000mL,2-2、1000mL; 3. 六涌阀门座;
- 4. 压力表,60MPa; 5. 反应压力容器,300mL,40MPa;6、7、8. 针形压力阀; 9. 恒温油浴锅; 10. 加热甘油; 11. 压力管线

图 1 白云岩埋藏条件模拟溶蚀实验的实验装置图

Fig. 1 Experimental device for dolomite dissolution under the condition of burial diagenesis

2 实验结果与讨论

2.1 温度和压力的升高与白云岩溶解过程的关系

2.1.1 温度和压力升高与白云岩溶解速率和离子溶出量之间的关系

在 $75 \, \text{C} \, \sqrt{20} \, \text{MPa} \sim 130 \, \text{C} \, \sqrt{30} \, \text{MPa}$ 的实验温度和压力范围内,当以乙酸作为溶解介质时,随着温度与压力的升高,白云岩的溶解速率迅速增大(表 3)。Ca、Mg 释放合量由 $75 \, \text{C} \, \sqrt{20} \, \text{MPa}$ 条件下的 32. $98 \, \text{mg/L}$ 增至 $130 \, \text{C} \, \sqrt{30} \, \text{MPa}$ 条件下的 337. $9 \, \text{mg/L}$ 增加了一个数量级。

Ca、Mg 合量的平均释放速率从 0.125mg/L/h,也增加了一个数量级。该数值已大大超过 pH 值与之类似的近地表酸性条件下开放体系中白云岩的溶解速率(0.18mg/L/h)①。因此,在封闭体系并存在有机酸的含油气盆地埋藏成岩条件下,同样可以象开放体系的近地表的酸性条件下那样发生白云岩的溶蚀作用,而且这种溶蚀作用比其在地表条件下更为强烈,并随着埋藏深度的增加、温压的升高而继续加强。因而深埋藏条件下由白云岩溶蚀形成的次生孔隙是完全存在的。

表 3	埋藏成岩作用的不同温压条件下	. 微晶云岩的溶解状况
-----	----------------	-------------

Table 3 Exeperimental results for dolomite dissolution under the condition of burial diagenesis

实验	实 验	T/P	离子释放速率(mg/L/h)		离子释放总量(mg/L)			Ca/Mg
号	岩石	(°C/MPa)	Ca	Mg	Ca	Ng	Ca+Mg	比值
实验1	微晶云岩	75/20	0. 094	0. 031	24. 8	8. 18	32. 98	3. 03
实验 2	微晶云岩	100/25	0. 57	0. 34	150. 5	89. 8	240.3	1. 67
实验 3	微晶云岩	130/30	0.83	0. 45	219. 1	118.8	377.9	1.84

2.1.2 白云岩溶蚀的最有利温度和压力区间

过去的实验[®]曾经证明,在没有外来离子干扰的条件下,白云石溶解效果最好,或者说在白云石溶解最完全的特征是溶出的 Ca/Mg 比值接近其化学计量组成,反之则其 Ca/Mg 比值大于其化学计量组成,这是由于白云石中 Ca 离子比 Mg 离子更容易释放溶出的缘故。表中数据显示,在 100℃、25MPa 的实验条件下,溶出离子的 Ca/Mg 比值接近其化学计量组成。在温压较低(75℃、20MPa)或温压更高的实验(130℃、30MPa)中,溶出离子的 Ca/Mg 比值均大于其化学计量组成。由于这个缘故,在 75℃、20MPa~100℃、25MPa 的温压区间中,白云岩溶解速率的增长较快,温度每增加 1℃,Ca、Mg 合量的平均释放速率增加 8. 29mg/L/h。当温压条件大于 100℃、25MPa(100℃、25MPa~130℃、30MPa 区间)的时候,白云岩溶解速率的增长反而较慢,温度每增加 1℃,Ca、Mg 合量的平均释放速率只增加 3. 25mg/L/h。这同样说明,100℃、25MPa 时是白云岩溶解的最好条件。

由于到目前为止,还没有可利用的白云石的热力学数据,我们无法对白云岩的溶解速率与温度,压力的这种关系从理论上进行合理的解释。大于 100℃、25MPa 附近是白云岩溶解速率减慢可能与温度过高,部分有机酸的分解有关。

从有机质热演化的角度来看,100℃附近的埋深也正是大量有机酸形成的时期,因而在 真实地层条件下,这种温度和压力也应对白云岩溶解和次生孔隙的形成极为有利。

结论与地质意义

1)对于不含膏的白云岩,随着温度和压力的升高,其溶解速率迅速增大,在 75 C、20MPa~130 C、30MPa 的温压区间,Ca、Mg 释放合量从 32. 98mg/L/h 增加到了 337. 9mg/

① 杨俊杰,黄思静等,1992,碎屑岩骨架组分和碳酸盐岩溶蚀成岩过程的实验模拟研究,内部资料。

L/h,增加了 10 倍以上,温度每变化 1°C, Ca、Mg 释放合量的平均释放速率增加约 0. 0044mg/L/h。

2)在以乙酸作为溶解介质时,白云岩溶解的最好温压条件是 100℃、25MPa,此时白云岩的溶解效果最好,溶出离子的 Ca/Mg 比值最低(为 1.67(已接近其化学计量组成)。白云岩溶解速率增加最大的温压区间是 75℃、20MPa~100℃、25MPa,埋藏成岩条件下白云岩溶解的形成次生孔隙的主要区间应在该温压范围的埋深中。当温压大于 100℃、25MPa(130℃、30MPa)时,尽管白云岩的溶解速率仍在继续增加,但增加速率显著降低,这可能与部分有机酸分解有关。

3)由于深埋藏(埋深大于 2000m)的温度与压力条件下,白云岩的溶解速率显著大于表生及浅埋藏成岩条件,因而我们可以预测,深埋藏条件下,白云岩的次生孔隙比其在表生与浅埋藏成岩作用条件下更为发育,大量白云岩储层中次生孔隙的形成应是在埋深大于2000m 的相对深埋藏成岩作用中形成的。

收稿日期:1994年2月26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。
- [6] 韩宝平,1988,任丘碳酸盐岩溶蚀实验研究,中国岩溶,7(4):81~88。
- [7] 韩宝平,1991,任丘油田热水喀斯特的实验模拟,石油实验地质,13(3):272~279。

Experimental Simulation for Dolomite Dissolution under the Conditions of Burial Temperature and Pressure

Yang Junjie Zhang Wenzheng Huang Yueming Liu Guixia Huang Sijing¹ and Xiao Linping¹

(Changqing Oil Field, Qingyang, Gansu 745101) (Chengdu Institute of Technology, Chengdu 610059)

Abstract

Experiment for dolomite dissolution by acetic acid has been run under the conditions of temperature and pressure of burial diagenesis ($75 \sim 130 \, \text{C}$, $20 \sim 30 \text{MPa}$). The result shows that Dissolution rate of dolomite increases quickly with the increase of temperature and pressure. From $75 \, \text{C}$, $20 \, \text{MPa}$ to $130 \, \text{C}$, $30 \, \text{MPa}$, the total releasing quantity of Ca^{2+} and Mg^{2+} increases from 32.

98 mg/L to 337.9 mg/L, increasing more than 10 times. The temperature of $100 ^{\circ}\text{C}$ and pressure of 25 MPa are the best condition for dolomite dissolution.

According to the result of experiment, We can predict that the secondary porosity formed by dolomite dissolution under deep burial diagenesis environment should be more common than that under epigenesis and shallow burial environment. So dolomite reservoir of deep burial strata should be more popular than that of shallow burial strata.

Key Words: Experimental simulation Burial diagenesis Temperature and pressure Dissolution of dolomite Secondary porosity