

不同温度条件下乙酸对长石 溶蚀过程的实验研究

黄思静

(成都理工学院 成都 610059)

杨俊杰 张文正 黄月明 刘桂霞

(长庆石油勘探局 甘肃庆阳 745101)

提 要 本文报道了不同埋藏温压条件下乙酸对条纹长石溶蚀过程的实验研究。结果证明:1)在条纹长石溶蚀过程中,K、Na、Al 优先释放,Si 是最后释放的元素。2)在相对低温的条件下,长石溶出主要元素的比例远远偏离其化学组成,在相对高温的条件下,则接近其化学组成。3)在条纹长石中,钠长石比钾长石更容易分解。4)温度升高对条纹长石中 Si 的影响最大,其温度效应分别是 K、Al、Na 的 9.2、8.6 和 5.4 倍。5)不同温度区间 Si、Al 的温度效应存在显著的差别,Al 主要在小于 95℃ 区间释放,而 Si 主要在大于 95℃ 区间释放,此时将有约 2/3 的 Si 不能加入到高岭石中。因而在埋藏成岩过程中,自生 SiO₂ 矿物沉淀造成的孔隙封堵作用主要发生在地温大于 95℃ 的埋深中。6)相对高温高压的实验中获得了蛋白石等自生 SiO₂ 矿物的沉淀,进一步证明 Si 主要是在高温区间释放的。

关键词 成岩模拟 长石溶蚀 温度 K、Na、Al、Si 释放速率

第一作者简介 黄思静 男 43岁 副教授 沉积学

储层砂岩中次生孔隙的形成机理与长石等骨架颗粒在埋藏成岩过程中的溶蚀作用密切相关,为此,人们作了大量的工作以探讨控制长石溶蚀的因素,包括有机酸及其离子的类型^[1]以及 pH 条件^[2]等。然而,渐进埋藏过程是一个温压条件逐渐升高的过程,由长石溶蚀形成的次生孔隙也常常只发育在某一特定的埋藏深度中,说明温压条件(尤其是温度)也是控制长石溶蚀的一个重要因素。基于这样一点,我们设计了在相同有机酸类型和 pH 值、不同温度和压力的条件下长石的溶蚀实验,主要探讨温度对长石溶蚀过程的影响。

1 实验条件及溶蚀对象

1.1 实验条件

由于乙酸是油田水中常见的有机酸类型,因而我们选用乙酸作为溶剂。由于溶蚀对象是条纹长石,需要进行钠离子的检测,因而没有使用缓冲剂。乙酸初始浓度为 0.15M(25℃ 时的 pH 值为 2.78)。选择了 4 种不同的温压条件:a)65℃,20Mpa; b)75℃,30Mpa; c)95℃,30Mpa; d)130℃,30Mpa。大致代表了从早埋藏成岩早期到晚埋藏成岩早期以及有机质从低成熟、成熟到高成熟的温度条件。

实验压力容器为耐酸、耐腐蚀的特种不锈钢(1 Cr 18 Ni 9 Ti),在实验条件下的无矿物对应实验溶液中,K、Na、Al、Si 均在检测限以下。

1.2 溶蚀对象

溶蚀对象为采自伟晶岩中的单矿物条纹长石,这是储层长石砂岩中分布最广泛的长石类型之一。其X射线衍射曲线(图1)中钾长石201与钠长石201的强度比值约为3.4,因而估计该条纹长石中含有约1/3的钠长石出溶条纹^[3,4]。主要元素的化学分析结果如表1所示,K/Na比值也近于5/1(实际比值为5.19/1),与X射线衍射分析结果基本一致。

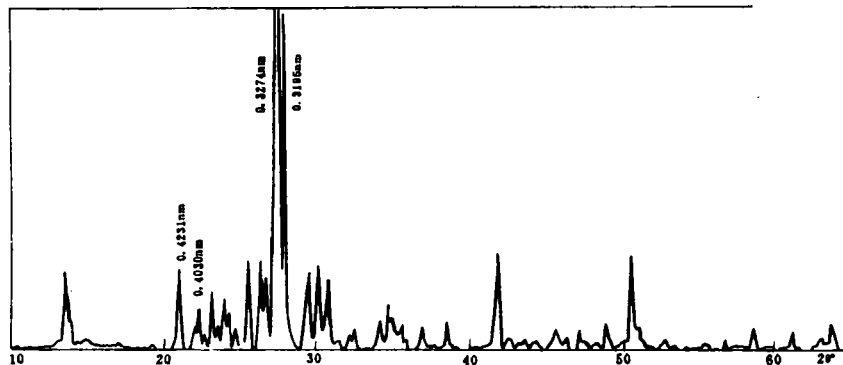


图1 用于溶蚀实验条纹长石的X射线衍射图

Fig. 1 XRD profile for dissolved feldspar

表1 溶蚀长石的化学分析结果

Table 1 Chemical composition of dissolved feldspar

元素	Si	Al	Fe	K	Na	P	Ti
含量(%)	29.1	9.9	0.2	10.2	1.9	0.04	0.30

2 实验过程及实验结果

将长石机械粉碎后过筛,获得0.25~0.5mm大小的颗粒,矿物与溶剂的初始比值为1/100(重量比),即3g矿物与300g溶剂反应。实验时间约为1150小时,平均水样采集时间间隔约为96小时。从实验开始到结束,采样时间间隔逐渐延长,开始约为70小时,最后约为100小时。每次取水样3g,取样后再自动补足到300g,因而实验实际上是一个近于动态的过程。整个实验过程中,pH值在一个不大的范围内变动(表2、3、4、5)。

水样取出后,进行K、Na、Al、Si离子检测,分析仪器为WYX-402型原子吸收分光光度计,K、Na检出限为0.003mg/l,Al为0.02mg/l,Si为0.05mg/l。

4个实验的水样分析结果分别列于表2、3、4和5中。图2、3、4、5分别为4个实验的K、Na、Al、Si释放曲线。

3 讨论

3.1 长石中K、Na、Al、Si的溶出习性

实验长石的主要化学组成为:Si:Al:K:Na=15:5:5:1,但实验1的第一个水样分析结果是:Si:Al:K:Na=1:1.9:2.1:3.1;实验9的第一个水样分析结果是:Si:Al:

表 2 实验 1 水样分析结果

Table 2 Aqueous sample compositions for Experiment 1

K(mg/l)	Na(mg/l)	Al(mg/)	Si(mg/l)	pH 值
3.30	4.77	2.91	1.55	2.77
1.55	1.95	3.49	1.78	2.78
1.80	2.27	3.49	2.15	2.77
1.38	0.92	6.67	4.24	2.76
1.90	1.50	7.78	5.89	2.81
1.86	1.52	8.20	5.80	2.87
2.24	1.28	7.57	5.69	2.90
1.80		5.42	7.38	2.97
1.96	3.05	6.27	6.67	2.97
1.88	3.32	6.44	8.53	3.01
2.92	1.92	6.86	5.78	2.95
2.62	1.60	8.22	8.89	2.93
1.85	1.70	7.45	4.88	3.04

表 3 实验 9 水样分析结果

Table 3 Aqueous sample compositions for Experiment 9

K(mg/l)	Na(mg/l)	Al(mg/)	Si(mg/l)	pH 值
1.35	1.75	4.58	2.32	2.90
2.35	2.15	6.35	3.02	2.81
2.40	2.65	3.99	3.40	2.83
2.81	2.21	6.35	8.47	2.82
3.41	2.64	7.73	11.95	2.78
4.29	4.00	10.21	14.75	2.89
4.06	2.36	8.04	12.24	2.88
4.20		6.65	16.39	3.02
4.28	7.48	9.91	20.28	3.14
5.80	3.47	7.88	20.37	2.88
5.80	8.97	9.40	20.46	2.83
4.60	3.58	11.70	15.399	2.83
4.52	3.26	11.73	17.60	3.08

表 4 实验 2 水样分析结果

Table 4 Aqueous sample compositions for Experiment 2

K(mg/l)	Na(mg/l)	Al(mg/)	Si(mg/l)	pH 值
1.35	1.30	9.73	2.37	2.88
2.40	2.65	10.19	3.57	2.85
2.85	2.67	9.21	5.04	2.93
3.79	8.1	11.64	12.40	3.00
4.00	3.49	13.79	14.98	3.03
3.94	3.49	13.44	15.05	3.11
4.15	3.85	12.17	17.52	3.14
4.00		12.12	22.88	3.23
4.68	6.10	12.35	23.33	3.30
6.60	7.77	12.48	25.58	3.26
5.40	6.00	17.02	30.85	3.18
1.00	4.00	14.14	33.00	3.10
4.46	4.96	14.78	24.37	3.33

表 5 实验 3 水样分析结果

Table 5 Aqueous sample compositions for Experiment 3

K(mg/l)	Na(mg/l)	Al(mg/)	Si(mg/l)	pH 值
4.75	3.75	11.68	8.37	2.94
8.15	7.25	17.20	13.62	2.97
6.85	6.16	12.92	13.86	3.06
7.06	6.18	17.20	39.72	3.10
7.37	6.54	15.35	43.52	3.12
8.60	7.64	20.90	48.96	3.21
8.16	6.33	10.58	40.35	3.21
7.60		14.70	53.4	3.35
7.60	10.00	14.80	51.92	3.38
12.54	10.46	15.11	52.78	3.23
8.12	10.69	15.48	60.53	3.20
8.12	11.30	14.88	58.36	3.30
7.22	9.36	13.80	47.28	3.43

K : Na = 1.7 : 3.4 : 1 : 1.3; 实验 2 的第一个水样分析结果是: Si : Al : K : Na = 1.8 : 7.2 : 1 : 1; 实验 3 的第一个水样分析结果是: Si : Al : K : Na = 2.2 : 3.1 : 1.3 : 1。都显示在

溶蚀的初始阶段,K、Na、Al得以优先释放。其中实验1和实验3是Na优先释放,K、Al次之;实验9和实验2是Al优先释放,K、Na次之。而无论哪一个实验,Si都是最后释放。因而在每个实验的初期,都有大量Si滞留于溶蚀残余物中。以后随着实验的进行,Si的溶出量显著增加,而K、Na、Al的增加则远远不如Si。在图2、3、4和图5中,K、Na、Al的释放曲线和Si相比,都相对接近水平。实验的这种结果再一次说明,无论何种温压条件下的长石溶蚀过程,K、Na等碱金属和Al都是优先溶出的元素,而Si则是最后溶出的元素。当K、Na、Al首先溶出时,溶液中的H取代了晶格中的K、Na和Al,结果在晶体表面形成一层无K、Na、Al的残余层,并阻止K、Na、Al进一步溶出^[5]。

关于条纹长石中Na、K之间的溶出关系,由于前人的实验中使用了NaAc缓冲剂,因而没有作Na离子检测,也没有讨论Na、K溶出习性之间的关系。在我们的实验中,Na、K的溶出量均在1:1附近,两者近于相等,其释放曲线的距离也始终很近(图2、3、4、5)。这与用于实验的条纹长石的化学组成中Na、K比值(1:5)大不相同。这说明条纹长石中Na的溶出速率大大高于K(按此次实验,大约是K的5倍)。即钠长石的分解速率大大高于钾长石。根据矿物的能量原理^[6]:

钠长石: $q \cdot \mu_n = 2848.99 \times 4 \quad 184\text{kJ/mol}$

钾长石: $q \cdot \mu_n = 2871.54 \times 4 \quad 184\text{kJ/mol}$

q —矿物能量系数, μ_n —矿物化为一个氧化物克分子的分子量。

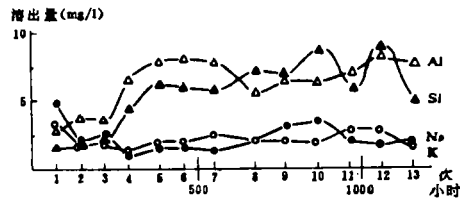


图2 实验1(65°C, 20Mpa)
K、Na、Al、Si释放曲线

Fig. 2 Concentrations of K, Na, Al, Si as a function of reaction time for Experiment 1(65°C, 20Mpa)

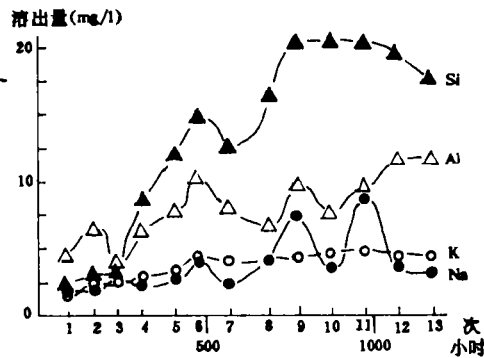


图3 实验9(75°C, 30Mpa)K、Na、Al、Si释放曲线

Fig. 3 Concentrations of K, Na, Al, Si as a function of reaction time for Experiment 9(75°C, 30Mpa)

表6 不同实验中K、Na、Al、Si的溶出总量(mg)

Table 6 Total released amount of K, Na, Al, Si in different experiments

实验	K	Na	Al	Si
1	0.81	0.75	2.97	2.11
9	1.81	1.39	4.45	6.81
2	1.84	1.94	5.90	9.39
3	3.10	3.67	5.95	19.04

表7 不同实验中K、Na、Al、Si的平均释放速率($\mu\text{g/h}$)

Table 7 Averagely released rates of K, Na, Al, Si in different experiments

实验	K	Na	Al	Si
1	0.702	0.650	2.574	1.828
9	1.547	1.188	3.803	5.821
2	1.604	1.991	5.144	8.187
3	2.700	3.197	5.188	16.585

钾长石的 $q \cdot \mu n$ 高于钠长石,也就是说,分解钾长石所需要的能量高于钠长石,那么在相同条件下,钠长石要比钾长石优先分解。这应是条纹长石中钠长石出溶条纹优先分解,Na 比 K 更易释放的原因。

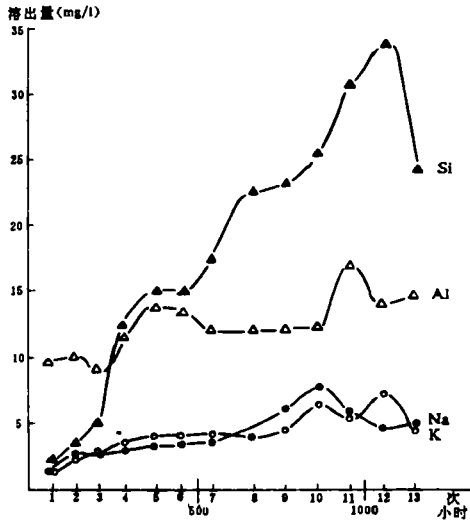


图 4 实验 2(95°C, 30Mpa) K、Na、Al、Si 释放曲线

Fig. 4 Concentrations of K, Na, Al, Si as a function of reaction time for Experiment 2(95°C, 30Mpa)

3.2 温度在长石溶解过程中作用

温度对条纹长石溶解速率和溶解量的影响是显而易见的,主要表现在这样几个方面:

1) 温度升高, K、Na、Al、Si 总溶出量(表 6)和平均释放速率(表 7)均不同程度地增加。

2) 温度对 K、Na、Al、Si 释放速率和释放量的影响存在显著的差别,图 6、7、8、9 分别为这 4 种元素在不同温压(主要是温度)条件下的释放曲线。尽管这 4 种元素的释放曲线都随温度升高而不同程度地向上移动,但移动量不同。其中以 Si 的移动量最大(图 9),说明温度对难溶出的 Si 的溶出量的影响最大。从图 6、7、8 来看,温度对 Al、K 和 Na 的释放曲线的影响是类似的。但它们的释放速率变化量(ΔV)和温度变化量(ΔT)的关系(图 10)仍存在一些差别,图 10 中 4 条曲线的回归方程为:

$$Si: Y=0.441X-1.180$$

温度变化 10°C, 释放速率变化 4.41 μ g/h

$$Al: Y=0.051X+1.030$$

温度变化 10°C, 释放速率变化 0.51 μ g/h

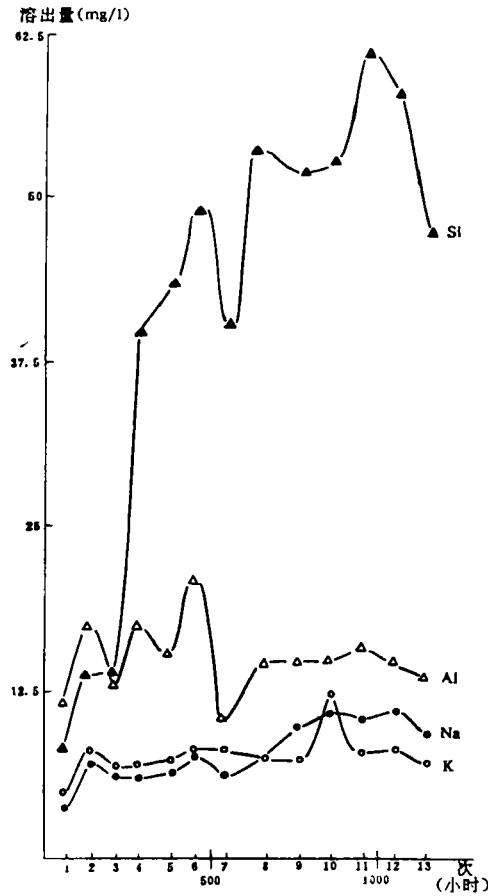


图 5 实验 3(130°C, 30Mpa) K、Na、Al、Si 释放曲线

Fig. 4 Concentrations of K, Na, Al, Si as a function of reaction time for Experiment 2(95°C, 30Mpa)

$$K: Y = 0.048X + 1.203$$

温度变化 10°C , 释放速率变化 $0.48\mu\text{g}/\text{h}$

$$Na: Y = 0.082X + 0.400$$

温度变化 10°C , 释放速率变化 $0.82\mu\text{g}/\text{h}$

这半定量地说明,在条纹长石溶蚀过程中,温度对 Si 的影响最大,其次是 Na,而受温度影响最小的是 Al 和 K。更确切地说, Si 的温度效应是 Al 的 8.6 倍, K 的 9.2 倍和 Na 的 5.4 倍。对钾长石而言,这刚好与它们在低温条件 (65°C) 下的溶出顺序相反。也就是说,在钾长石的溶蚀过程中,低温条件下越优先释放的元素,温度升高对其释放速率的影响越小。同时,由于 Si 的温度效应大大高于其余 3 种元素,因而可以认为,温度对条纹长石溶蚀作用的影响主要体现在 Si 的释放量上。

3) 在相对低温的情况下,长石溶出元素的比例远远偏离于其化学计量组成,如表 6 所示,在 65°C , 20Mpa 的条件下, K、Na、Al、Si 的总释放量是相对接近的,因而 4 种元素释放曲线的距离也非常接近(图 2),其溶出总量比值大致是 Si : Al : K : Na = 2.8 : 4.0 : 1.1 : 1.0,这与条纹长石组成的 Si : Al : K : Na = 15 : 5 : 5 : 1 相差甚远。但在温度升高的条件 (130°C , 30Mpa) 下, Si 与 K、Na、Al 的释放总量显示出显著的差别,与其余 3 个元素释放曲线的距离显著拉开(图 5),其溶出总量的比值大约是 Si : Al : K : Na = 6.1 : 1.9 :

1.0 : 1.2。Si、Al、K、Na 的这种关系已相对接近溶蚀长石的化学计量组成。造成这种现象的原因是在低温条件下,难溶出元素(如 Si)在溶蚀残留物中滞留更多所致。

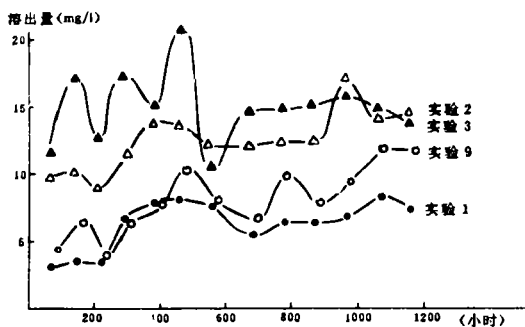


图 8 不同温压条件下条纹长石中 Al 的释放曲线
Fig. 8 Concentrations of Al as a function of reaction time for different experiment

成因自生石英的主要来源。它们是埋藏成岩过程中最重要的孔隙封堵物之一,因而查明 Si

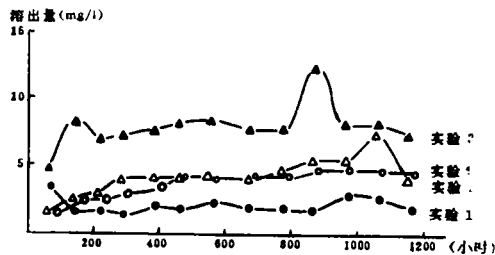


图 6 不同温压条件下条纹长石中 K 的释放曲线
Fig. 6 Concentrations of K as a function of reaction time for different experiment

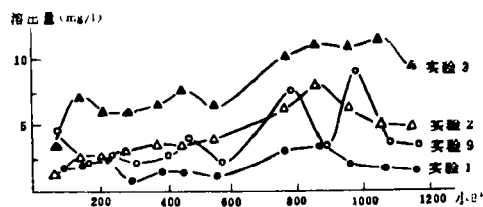
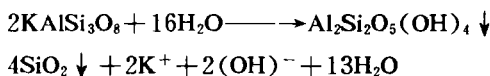


图 7 不同温压条件下条纹长石中 Na 的释放曲线
Fig. 7 Concentrations of Na as a function of reaction time for different experiment

3.3 长石溶蚀过程中, Si、Al 在不同温度区间温度效应的差异

在成岩地质记录中,钾长石溶蚀过程最重要的产物是高岭石,同时释放出 K 离子和多余的 Si,并导致自生 SiO_2 矿物的沉淀,一般的反应方程是:



释放的 K 加入到了粘土矿物中,包括蒙脱石向混层伊利石/蒙脱石和伊利石转化过程需要的 K 和粘土矿物中吸附的 K,而 Si 则是碎屑岩中碎屑加大石英和其他

释放的主要温度区间,推测其埋藏深度是储层岩石学最为关心的问题之一。钾长石的 $Si : Al = 3 : 1$,高岭石的 $Si : Al = 1 : 1$,如果按照化学计量过程,即两个钾长石转化成一个高岭石,Al 将全部耗尽,Si 则有 $2/3$,即 4 个 Si 游离出来。因而是否有多余的 Si 存在,其存在数量的多少,主要取决于释放元素中的 Si 和 Al 的相对比值。

在 K、Na、Al、Si 的释放速率变化量(ΔV)与温度变化量(ΔT)的关系曲线(图 10)中,虽然 Si、Al 曲线都显示出明显的两段式,但 Si 的曲线在小于 $95^{\circ}C$ 一段斜率相对较缓,而大于 $95^{\circ}C$ 一段较陡。Al 则与之相反,小于 $95^{\circ}C$ 一段较陡,而大于 $95^{\circ}C$ 一段较缓。我们用这两条曲线各段的直线回归方程来进行相对定量的描述:

Si: $T < 95^{\circ}C \quad Y = 0.237X + 1.627$

温度变化 $10^{\circ}C$, 释放速率变化 $2.37\mu g/h$ 。

$T > 95^{\circ}C \quad Y = 0.560X - 4.838$

温度变化 $10^{\circ}C$, 释放速率变化 $5.60\mu g/h$ 。

因此, Si 在大于 $95^{\circ}C$ 的温度效应是其在小于 $95^{\circ}C$ 的 2.4 倍。

Al: $T < 95^{\circ}C \quad Y = 0.134X - 0.112$

温度变化 $10^{\circ}C$, 释放速率变化 $1.34\mu g/h$ 。

$T > 95^{\circ}C \quad Y = 0.003X + 2.518$

温度变化 $10^{\circ}C$, 释放速率变化 $0.03\mu g/h$ 。

因此, Al 在大于 $95^{\circ}C$ 的温度效应是其在小于 $95^{\circ}C$ 的 0.02 倍,即 $1/50$ 。

这说明在温度大于 $95^{\circ}C$ 以后,长石中 Si 的释放速率显著增加,是其在小于 $95^{\circ}C$ 区间的 2.4 倍,而 Al 的释放速率不但没有增加,反而大大降低,只有其在小于 $95^{\circ}C$ 区间的 0.02 倍,即 $1/50$ 。从这两种元素在不同实验中的溶出总量(表 6)也可直观地看出:在实验温度为 $65^{\circ}C$ 的实验 1 中,Al 的释放量是 Si 的 1.4 倍,而在实验温度为 $130^{\circ}C$ 的实验 3 中, Si 的释放量是 Al 的 3.2 倍,出现显著的倒置关系。这进一步证明了长石中大量 Si 的释放是在相对高温的相对深埋过程中进行的。那么,在地温小于 $95^{\circ}C$ 的埋深中,与 Si 释放密切相关的自生石英的形成作用相对较少,长石主要表现为溶蚀(通过 Al、K、Na 和一部分 Si 的释放)和高

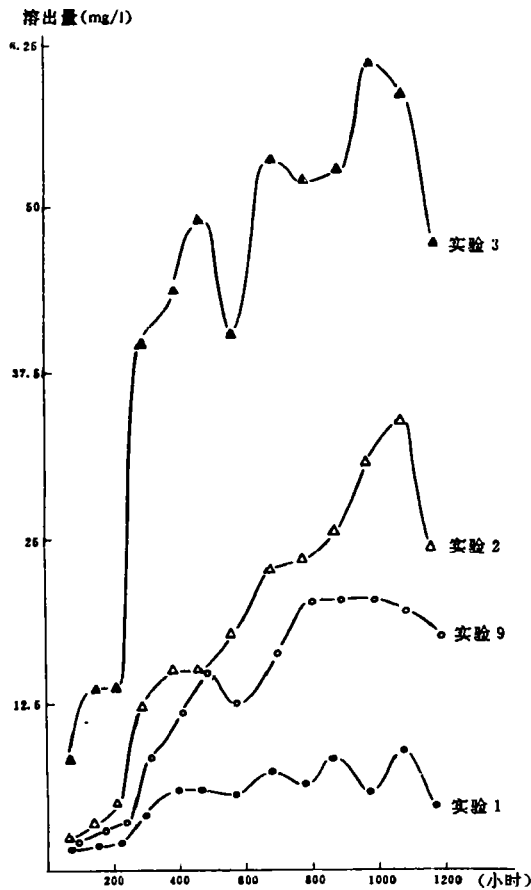


图 9 不同温压条件下条纹长石中 Si 的释放曲线
Fig. 8 Concentrations of Si as a function of reaction time for different experiment

岭石的沉淀。自生石英对溶蚀残存孔隙的封堵效应主要发生在地温大于 95℃ 的埋深中。

4 溶蚀过程中的新生成矿物

4 个实验结束并冷却至常温、常压后,我们对最后残存溶液进行了检测,除实验 3(130℃,30Mpa)的残存溶液中存在少量悬浮物外,其余 3 个相对低温的实验均未发现沉淀物。用离心沉降法获得实验 3 的悬浮物,经 X 射线衍射分析和扫描电子显微镜检测,确认悬浮物主要由蛋白石、石英、磁铁矿、钾长石和钠长石组成,并可能存在微量高岭石。除钾长石和钠长石是被溶矿物的微粒外,其余均为溶蚀过程中的新生成矿物。

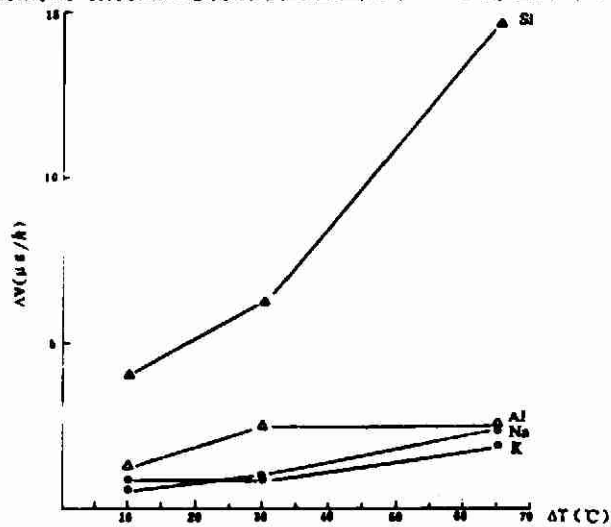


图 10 K、Na、Al、Si 释放率变化量(ΔV)和温度变化量(ΔT)之间的关系

Fig. 10 Relationship between ΔT and ΔV of K, Na, Al, Si

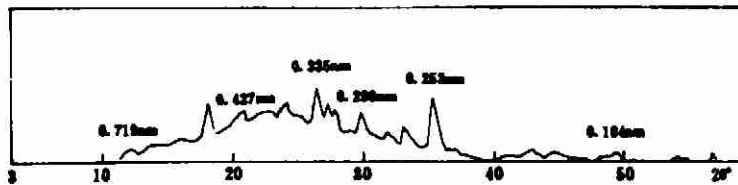


图 11 实验 3(130℃,30Mpa)残余溶液悬浮沉淀物 X 射线衍射图

Fig. 11 XRD profile for precipitates in Experiment 3(130℃, 30Mpa)

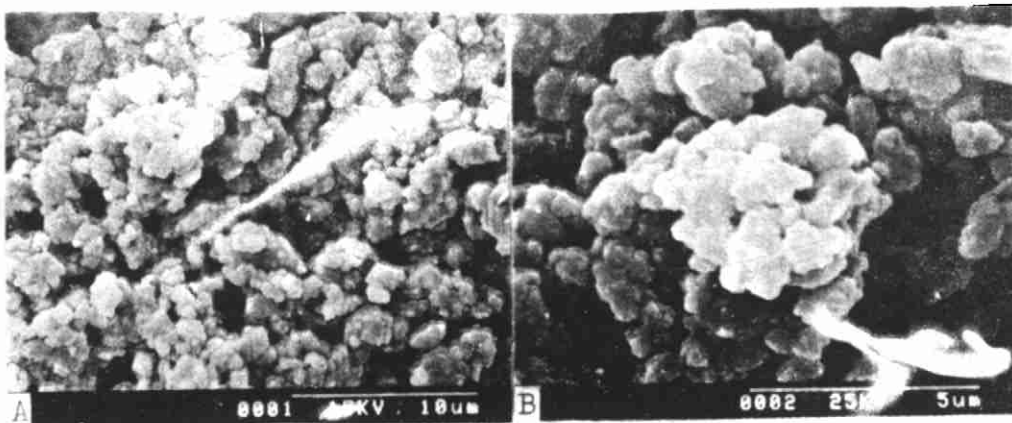


图 12 实验 3(130℃,30Mpa)残余溶液悬浮沉淀物的扫描电镜照片。B 为 A 的局部放大

Fig. 12 SEM photograph of precipitates in Experiment 3(130℃ 30Mpa)

沉淀物的 X 射线衍射分析结果如图 12 所示。在 22.5°(2 θ)约 0.4nm 附近存在一圆丘状的反射,这类似于 Jones 等(1977)^[7]A 型蛋白石,即放射蛋白石的衍射曲线,为典型的非晶

质结构,这是悬浮物最主要的组成,它们是溶液中 Si 离子冷却后过饱和的沉淀物。衍射曲线中的最强反射为 0.335nm,该反射也是被溶蚀条纹长石衍射曲线(图 1)中所没有的,这是石英 101 面网的反射。说明溶液中已有微晶石英生成。同时,0.427nm、0.184nm 反射也说明了石英的存在,它们分别是石英的 100 和 112 反射。0.325nm 和 0.320nm 则分别代表了钾长石和钠长石的 002 反射。0.253nm、0.298nm、0.162nm 反射说明悬浮物中有相当数量的磁铁矿微粒,这应是容器被腐蚀后的和生成物,尽管压力容器采用了耐腐蚀的特种不锈钢,但在低 pH 值和高温高压的条件下仍受到了腐蚀。由于在 $12.5^{\circ}(2\theta)$ 附近可识别出 0.719nm 反射,因而推测可能有微量的高岭石类矿物生成。

扫描电镜下,蛋白石呈粒径小于 $1\mu\text{m}$ 的球粒状,集合体呈葡萄状、凝胶状和絮状(图 12)。但没有找到明显结晶的石英、高岭石和磁铁矿晶体。

在实验结束时,实验 3 的溶液中 Si 离子的浓度已达 50mg/l ,大大高出其余 3 个实验。在常温、常压和低 pH 值(3.43)的酸性条件下有 SiO_2 矿物析出应是预料之中的事。其余 3 个实验尚未达到 SiO_2 的饱和点。

在地质记录中,钾长石溶蚀过程的主要生成物是高岭石和石英。但高岭石的沉淀需要将体系中 K 离子不断地移走,因而在有大量 K 离子存在的情况下,高岭石沉淀是十分困难的。尽管如此,衍射曲线中的 0.719nm 反射仍说明有微量高岭石存在。这可能与我们的实验溶液极低的 pH 值有关。

5 结论及地质意义

1) 乙酸对条纹长石的溶蚀过程中,钠长石出溶条纹比钾长石更容易溶蚀,因而在各种酸性条件的地质作用中,钠长石比钾长石更容易分解。那么富含长石的碎屑组分(如以花岗岩或花岗片麻岩作为母岩的沉积区)在经过风化、搬运、沉积以及同生成岩等沉积岩形成的早期阶段(均以酸性介质为主)以后,岩石的埋藏前组成中钾长石相对含量应高于其母岩,因为母岩中的一部分钠长石已被优先分解,Na 已以离子的方式移走。这应是岩浆岩的化学组成中是 Na_2O 大于 K_2O 而沉积岩中是 K_2O 大于 $\text{Na}_2\text{O}^{(8)}$ 的原因之一。

2) 在乙酸对条纹长石的溶蚀过程中,其主要组成元素 K、Na、Al、Si 的初始释放顺序是 K、Na 等碱金属元素和 Al 优先释放,而 Si 是最后释放的元素。对钾长石而言,其三种主要元素在相对低温的实验(65°C)中的初始释放顺序是 K、Al、Si,温度对这三种元素释放量影响程度的顺序是 Si、Al、K,两者刚好相反。即温度升高对 Si 释放量的影响最大,其次是 Al,对 K 释放量的影响最小。如果用温度效应来描述这种影响,则 Si 的温度效应是 Al 的 8.6 倍和 K 的 9.2 倍。说明低温条件下钾长石中越易释放的元素,其温度效应越低。此外,条纹长石中 Si 的温度效应还是 Na 的 5.4 倍。因此,我们可以这样结论,温度对条纹长石溶蚀作用的影响主要体现在对 Si 的释放作用上,对其余 3 种元素的影响是相对次要的。

3) 在我们的实验温度范围($65\sim 130^{\circ}\text{C}$)内和近于动态的实验条件下,条纹长石溶出的主要元素的化学组成始终没有达到和被溶矿物一致的化学计量组成。在相对低温的条件下,与化学计量组成相差甚远,但在相对高温的条件下,Si、Al、K、Na 的配比已相对接近被溶长石的化学计量组成。但溶蚀残余物中仍有一定数量的过量 Si 滞留。推测在温度进一步升高的情况下,滞留 Si 将得以释放。

4)在不同的温度区间内,条纹长石主要溶出元素中 Si、Al 之间的温度效应存在极其显著的差别, Si 在大于 95℃ 区间的温度效应只是其在小于 95℃ 区间的 2.4 倍,而 Al 在大于 95℃ 区间,温度效应只是其在小于 95℃ 区间的 0.02 倍,即 1/50。这定量地说明,对钾长石而言,温度在 95℃ 以后 Si 的释放速率出现显著的增长,而 Al 则显著降低,因而 Al 主要在小于 95℃ 的相对低温区间释放,而 Si 主要在大于 95℃ 的相对高温区间释放。

5)上述结论得到了溶蚀过程最后残存溶液中沉淀物的支持。实验温压条件最高(130℃, 30Mpa)的实验 3 中,我们从残存溶液中获得了蛋白石和石英的沉淀,其他三个相对低温的实验则没有沉淀的生成。说明将高温、高压的实验 3 恢复到常温、常压后, Si 的含量已达到 SiO_2 的饱和点。

我们将埋藏成岩过程中钾长石的溶蚀作用分为两个阶段:

①地温小于 95℃ 区间 钾长石中大部分 K、Al 和一部分 Si 释放,伴随高岭石的沉淀作用。虽然钾长石的 Si : Al = 3 : 1,而高岭石的 Si : Al = 1 : 1,但由于钾长石中多数 Si 并没有在这个阶段释放,而已释放 Si 中的大部分加入到了沉淀的高岭石中。因而该阶段剩余的游离 Si 和自生石英的沉淀是有限的。钾长石释放的 K 是该阶段蒙脱石和高岭石向伊利石及其混层矿物转化的主要化学因素,因而这些 K 主要加入到了伊利石及其混层矿物中。

②地温大于 95℃ 区间 钾长石的溶解相对接近其化学计量组成,因而溶出的 Si 中将有约 2/3 不能加入到高岭石中,从而造成大量游离 Si 的存在。碎屑石英的次生加大和其他形式的自生石英的沉淀作用主要发生在该阶段中。

③在地温小于 95℃ 的成岩阶段中,由于大部分 K、Al 和一部分 Si 的释放,被溶长石体积将发生显著变化,虽然有高岭石的沉淀作用,但钾长石转变成高岭石可产生 12.5% (体积百分数)的次生孔隙,因而该阶段仍可望有次生孔隙残留。在地温大于 95℃ 的成岩阶段中,由于游离 Si 的大量存在,造成碎屑石英的加大和其他自生石英的沉淀。加之更为强烈的压实作用,长石溶蚀造成的多余空间是相当有限的。因而长石的有效溶蚀作用应发生在地温小于 95℃ 的成岩阶段中。

此项研究得到长庆石油勘探局雍应新、裴弋、王经科、陈调胜、王晓方以及成都理工学院曾允孚教授、张锦泉副教授的支持与帮助,在此表示衷心感谢。

收修改稿日期:1993-7-20

参 考 文 献

- [1] Ronald K. Stoessell and Edward D. Pittman, 1990, Secondary porosity revisited; The chemistry of feldspar dissolution by carboxylic acids and anions. AAPG. (74), 1295~1806.
- [2] Bevan J. and D. Savage, 1988, The effect of organic acids on the dissolution of K-feldspar under conditions relevant to burial diagenesis. Min. Mag., (53), 415~425.
- [3] Ruellmer, F. J., 1960, X-ray intensity measurements on perthite inclusions. I. Data from natural alkali feldspars. Joor. Geol., (68), 307~323.
- [4] Jones, J. B., Nesbitt, R. W., Slade, P. G., 1969, The determination of the orthoclase content of homogenized alkali feldspars using the (201) X-ray method. Min. Mag., (77), 487~496.
- [5] Bngelhardt, W. V., 1977, The origin of sediments and sedimentary rocks. Translated by W. D. Johns, 2nd. John Wiley and Sons, New York.
- [6] 洪庆玉, 1992, 地能学说在地质地球化学中的应用, 成都: 成都科技大学出版社。

- [7] Jones, J. B. and Segnit, E. R., 1971, The nature of opal 1. Nomenclature and constituent phases. Geol. Soc. Australia, Jour., (18), 57~68.
- [8] 曾允孚, 夏文杰, 1986, 沉积岩石学, 北京: 地质出版社。

Experimental Study of Feldspar Dissolution by Acetic Acid at Different Burial Temperatures

Huang Sijing

(Chengdu Institute of Technology, Chengdu, 610059)

Yang Junjie, Zhang Wnzheg, Huang Yueming, Liu Guixia

(Changqing Oil Field, Qingyang, Gansu, 745101)

Abstract

In order to evaluate the effect of organic acids on the dissolution of feldspar at different burial temperatures, perthite dissolution by acetic acid experiments were run at 65°C, 20Mpa; 75°C, 30Mpa; 95°C, 30Mpa and 130°C, 30Mpa. The experimental results are as follows:

1) Potassium, sodium and aluminium were preferentially released, but silicon was last released in feldspar dissolution.

2) Under the conditions of relatively low temperature, the ratio of released cations was far from the chemical composition of dissolved feldspar, but when increasing temperature, it was gradually close to the composition.

3) In perthite, albite is more easily to be decomposed than K—feldspar.

4) Temperature effect of silicon is 5.4, 8.6 and 9.2 times as large as sodium, aluminium and potassium, respectively.

5) Compared with aluminium, most silicon released at relatively high temperature (more than 95°C). It implies that the precipitation of authigenic SiO₂ minerals which blocked up most of porosity occurred at the burial depth with geotemperature more than 95°C.