

文章编号:1001-4810(2012)03-0234-06

塔中北斜坡鹰山组碳酸盐岩溶蚀的模拟实验研究

余 敏^{1,2}, 朱 吟^{1,2}, 沈安江^{1,2}, 郑兴平^{1,2}, 贺训云^{1,2,3}

(1. 中国石油杭州地质研究院, 浙江 杭州 310023; 2. 中国石油集团碳酸盐岩储层重点实验室, 浙江 杭州 310023;
3. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029)

摘 要:为了研究碳酸盐岩的微观溶蚀机理, 本文采用溶蚀实验和镜像观察的方法, 研究了塔中北斜坡鹰山组 3 种类型碳酸盐岩的溶蚀过程及微观溶蚀特征。结果表明: 在相同实验条件下, 亮晶生屑灰岩、云质灰岩和泥晶颗粒灰岩的溶蚀量基本一致。由于对物质成分和岩石微结构的选择性溶蚀, 它们的微观溶蚀特征存在明显差异。亮晶生屑灰岩和泥晶颗粒灰岩样表面整体被溶蚀降低。云质灰岩样表面方解石部分整体被溶蚀降低, 形成铸模孔, 白云石溶蚀成蜂窝状溶蚀孔, 并突出岩石表面, 白云石晶间缝溶蚀加大且相互连通, 这对油、气和地下水储渗具有重要意义。

关键词:碳酸盐岩; 油气储集空间; 溶蚀形态; 溶蚀机理; 溶蚀实验; 塔里木盆地

中图分类号:TE121.1

文献标识码:A

0 引 言

碳酸盐岩在地表和埋藏过程中形成的溶蚀次生孔隙和洞穴是重要的油气储集空间, 同时也是优质碳酸盐岩储层的重要表征之一。随着研究的深入, 地质工作者们越来越重视岩石表面形态的观察。因为一方面, 岩石表面形态记载了水-岩相互作用过程中的信息及其结果; 另一方面, 宏观现象是由微观现象组成的, 微观现象常常反映着宏观现象的本质特征。对微观现象进行深入系统地研究, 可以深化我们对宏观地质现象的认识。一直以来, 人们都用溶蚀实验和镜像观察的方法来研究碳酸盐岩的微观溶蚀机理。

Berner R A 根据实验监测和溶蚀实验的表面特征鉴别出: 由表面反应控制的岩样表面, 其溶孔、溶隙深、窄, 边壁尖、陡; 而扩散作用控制的溶蚀, 岩石表面溶孔、溶隙浅而且受水流快速扩散影响边壁圆滑^[1]。韩宝平利用高压釜对油田热水岩溶的机理进行了模拟实验。其研究结果表明, 岩石的溶蚀程度受岩石化

学成分、油田水化学组合、温度、二氧化碳的分压、搅拌速度和反应时间等诸因素控制; 在油田环境中, 白云岩受油田热水的强烈溶蚀可形成良好的油气储集空间^[2]。他在另一研究中还指出, 由于亮晶方解石晶间隙大, 利于水渗流, 同时菱形解理发育完善, 故在泥晶与亮晶并存时, 亮晶常为溶蚀选择的对象, 因此野外岩溶发育多在厚层亮晶灰岩层中^[3]。聂继红等用扫描电镜对碳酸盐岩试样的矿物特征、微观岩溶作用机理及岩溶孔隙类型进行系统观察后指出, 表面反应控制下的选择性溶蚀是微观岩溶作用的最本质特征, 碳酸盐矿物的菱形解理是选择性溶蚀的优势点, 岩石结构控制了岩溶孔隙的发育和演化^[4]。朱立军等利用 X 射线光电子谱(XPS)和扫描电镜(SEM)研究碳酸盐岩的溶蚀特征, 指出方解石表面化学成分、结构和状态及其分布的非均匀性特征, 使方解石表面化学反应活性增强, 控制着方解石表面的选择性吸附和溶蚀作用^[5]。刘海燕等进行了实验室 0.5 % HCl 条件下泥灰岩溶蚀特征研究, 根据显微镜观察溶蚀特征,

基金项目: 国家科技重大专项(编号: 2011ZX05004-002)

第一作者简介: 余 敏(1983—), 男, 2008 年毕业于中国地质大学(北京), 海洋化学专业, 现为中国石油杭州地质研究院工程师, 从事储层地球化学研究工作。E-mail: shem_hz@petrochina.com.cn.

收稿日期: 2012-05-29

指出泥灰岩的溶蚀作用受不同因素的影响,特别是受解理裂隙发育的影响,可以形成多种不同的溶蚀形态^[6]。

本文以塔中北斜坡鹰山组的亮晶生屑灰岩、云质灰岩、泥晶颗粒灰岩为研究对象,采用溶蚀实验和镜像观察的方法,比较了 3 种碳酸盐岩与 0.1 mol/L 盐酸溶液反应后的溶蚀量,研究各自表现出来的溶蚀特征。在此基础上,重点分析碳酸盐岩的微观溶蚀机制问题,探讨形成各种溶蚀形态的影响因素,为研究区碳酸盐岩溶蚀孔隙类型及成因研究提供实验依据。

1 地质概况

塔中隆起位于塔里木盆地中央隆起中部,面积 $2.75\times 10^4\text{ km}^2$,是一个长期发育的继承性古隆起,自北向南划分为塔中北斜坡带、中央断垒带、塔中南斜坡带 3 个二级构造单元。塔中地区钻遇第四系、新近—古近系、白垩系、三叠系、二叠系、石炭系、泥盆系、志留系、奥陶系和寒武系,缺失侏罗系。目前碳酸盐岩勘探主要集中在塔中北斜坡奥陶系,塔中北斜坡区中一下奥陶统鹰山组风化壳已成为塔中地区勘探的重点领域。

塔中北斜坡鹰山组岩性特征为灰岩、白云岩互层。以灰褐、浅灰、灰色中厚层—巨厚层泥晶—粉晶灰岩,泥晶—粉晶假鲕灰岩,亮晶砂屑灰岩,亮晶鲕粒灰岩,粉晶云质灰岩为主,与不等厚的泥晶—粉晶白云岩、粉晶灰质云岩互层,属浅海开阔台地—台地边缘—局限台地相沉积。颗粒灰岩约占 35%,灰岩和白云岩均较致密,孔隙不发育,含少量含燧石结核。鹰山组地层白云石化程度不均,多呈豹皮状和斑状团块或条带,裂缝和缝合线较发育,但裂缝多被泥质或方解石或褐黑色干沥青充填。塔中北斜坡层主要岩石类型为亮晶砂砾屑灰岩、白云质砂屑灰岩,局部发育优质白云岩储层。

2 碳酸盐岩的溶蚀实验

2.1 实验样品

实验样品采自塔中北斜坡鹰山组。薄片鉴定岩性分别为亮晶生屑灰岩、云质灰岩、泥晶颗粒灰岩,岩样矿物组成的 X 射线衍射分析结果如表 1 所示。

表 1 碳酸盐岩的 X 衍射全岩分析
Tab. 1 XRD analyses on carbonate rocks

岩 性	矿 物 含 量/%					
	方解石	白云石	石 英	斜长石	钾长石	黄铁矿
亮晶生屑灰岩	96.04	3.22	0.74	—	—	—
云质灰岩	60.19	38.32	1.49	—	—	—
泥晶颗粒灰岩	94.51	0.46	5.03	—	—	—

2.2 实验方法

为了在短时间内更好地模拟野外现场实际的溶蚀情况,故在室内溶蚀实验过程中,采用浓度为 0.1 mol/L 的盐酸水溶液。溶蚀实验在常温常压下进行,反应时间为 24 小时,共进行两组实验。具体实验内容和步骤如下:

- (1) 首先将岩石样品加工成圆柱体,样品直径为 2.5 cm,高度为 0.7 cm;
- (2) 扫描电镜观察岩石表面形貌和孔隙特征,记录、拍照,并进行详细描述;
- (3) 称量岩石样品重量,分别置于相同烧杯中;
- (4) 配制浓度为 0.1 mol/L 盐酸 150 mL 倒入烧杯中,观察并详细记录岩样的溶蚀变化情况;
- (5) 溶蚀作用进行 24 小时后,取出岩样,烘干并称重,利用扫描电镜观察岩石溶蚀后的表面形貌和孔隙特征,记录、拍照,并进行详细描述。

各实验的溶蚀对象、温度、压力及反应溶液条件如表 2 所示。

表 2 碳酸盐岩溶蚀实验条件
Tab. 2 Dissolution experiment conditions of carbonate rocks

实验号	岩石样品	温度/℃	压力/MPa	实验溶液	溶液 pH 值	反应时间
1-1	亮晶生屑灰岩	25	常压	0.1mol/L 盐酸	1.126	24h
1-2	云质灰岩	25	常压	0.1mol/L 盐酸	1.126	24h
1-3	泥晶颗粒灰岩	25	常压	0.1mol/L 盐酸	1.126	24h
2-1	亮晶生屑灰岩	25	常压	0.1mol/L 盐酸	1.120	24h
2-2	云质灰岩	25	常压	0.1mol/L 盐酸	1.120	24h
2-3	泥晶颗粒灰岩	25	常压	0.1mol/L 盐酸	1.120	24h

3 实验结果及其讨论

3.1 岩样溶蚀概况

实验过程中观察到 3 种岩石样品在浓度相同、溶液体积相同的烧杯中表现出不同溶蚀特征。岩样与酸反应时,岩石表面有气泡生成,随着溶蚀作用的进行,有酸不溶物从岩石表面脱落。其中亮晶生屑灰岩表面气泡最多且大,气泡包裹整个岩石表面,岩石表面缝隙处尤其显著;云质灰岩表面气泡分布呈两种特征,土黄色的方解石质表面气泡较多,而灰色白云石质表面气泡较少且小;泥晶颗粒灰岩表面见黑色的方解石颗粒边界线,气泡多沿此边界线分布且较大,边界线交织的中间部位气泡较少。

溶蚀实验后对岩样进行烘干、表面观察、称重和扫描电镜分析。通过对比观察,3 种岩石样品溶蚀后的形貌特征存在明显差异(图 1):亮晶生屑灰岩溶蚀后表面覆盖不连续的酸不溶物质,如鳞片状,呈土褐色,酸不溶物质中间的亮晶方解石光亮、洁净。云质灰岩溶蚀后呈疏松、砂状,其中方解石部分被溶蚀岩样表面降低,而白云石部分则不完全溶蚀并凸出于岩石表面。泥晶颗粒灰岩溶蚀后表面呈两种特征区域,一部分区域光滑且平整,手触有滑腻感;另一区域覆盖着连续层状酸不溶物质,呈土黄色。造成亮晶生屑灰岩、云质灰岩、泥晶颗粒灰岩具有不同溶蚀特征的是由 3 种岩石所含矿物成分及其结构组分的差异所致,具体内容见扫描电镜分析。



图 1 3 种碳酸盐岩溶蚀后特征

Fig. 1 Features of the three types carbonate rocks after being corroded

模拟实验结果如表 3 所示,在常温常压环境下,与同样体积 0.1 mol/L 盐酸溶液进行反应后,亮晶生屑灰岩、云质灰岩、泥晶颗粒灰岩的溶蚀量分别为 0.450 g、0.452 g 和 0.469 g;反应后 3 种生成溶液的 pH 值分别为 1.179、1.192 和 1.209。与同样体积 0.1 mol/L 盐酸溶液进行另外一组重复性实验的结果是,亮晶生屑灰岩、云质灰岩、泥晶颗粒灰岩的溶蚀量分别为 0.442 g、0.458 g 和 0.446 g;反应后 3 种生成溶液的 pH 值分别为 1.182、1.188 和 1.198。两组

实验数据表明:3 组岩石样品的溶蚀量和反应溶液 pH 值的变化量相差不大。

表 3 碳酸盐岩溶蚀实验结果

Tab. 3 Dissolution experiment results of carbonate rocks

实验号	样品	反应生成 溶液 pH 值	岩石反应 前质量/g	岩石反应 后质量/g	溶蚀量 /g
1-1	亮晶生屑灰岩	1.179	8.346	7.896	0.450
1-2	云质灰岩	1.192	9.589	9.137	0.452
1-3	泥晶颗粒灰岩	1.209	9.521	9.052	0.469
2-1	亮晶生屑灰岩	1.182	8.858	8.416	0.442
2-2	云质灰岩	1.188	9.729	9.271	0.458
2-3	泥晶颗粒灰岩	1.198	9.631	9.185	0.446

3.2 表面电镜特征

3.2.1 亮晶生屑灰岩

亮晶生屑灰岩与 0.1 mol/L 盐酸反应后,方解石被溶蚀降低,部分区域溶蚀残留酸不溶物质,能谱分析为硅质成分,见图 2 中 2-a 和 2-b。由图 2 中 2-c 可见,方解石晶间缝溶蚀加大,由于受到空间、解理控制,晶间溶孔、溶隙具有深、窄、边坡尖、陡特征,这与 Berner R A 描述的表面控制反应溶蚀特征非常吻合。

图 2-d 显示,3 个方解石晶体尖顶交汇处溶蚀扩大,形成溶蚀孔。研究认为,在矿物的结晶过程——自中心(晶核)向外生长的过程中,由于物质来源不足及结晶空间的限制,导致晶体边缘常结晶不完全,留下晶格空位或产生晶格畸变,使晶格更易溶蚀。由此可知,矿物晶体边缘边角处往往是选择溶蚀的有利部位。

图 2-e,溶孔表面边缘不规则,这是由多个细、粉晶方解石不规则堆垛所致;溶孔内见方解石晶体一边晶型完好,一边存在明显溶蚀残痕,说明在同一晶体中也存在溶蚀不一致现象。

由图 2-f 可知,部分方解石晶体见晶内溶孔,这些溶孔可能是在晶体内结晶空位基础上形成。晶体结晶空位呈多边形,如三角形或四边形等,边坡平直。由于多边形的尖角处于溶蚀的优势部位,溶蚀会导致多边形逐渐圆滑,甚至形成圆孔。图中溶孔内见微石,该形态形成可能经历两个过程,首先是方解石晶体沿生长层面与两组解理斜交溶蚀,之后由于溶孔内溶解反应产物不易扩散,导致水溶液处于过饱和,由此沉淀出微石,且石多垂直于孔隙壁生长。

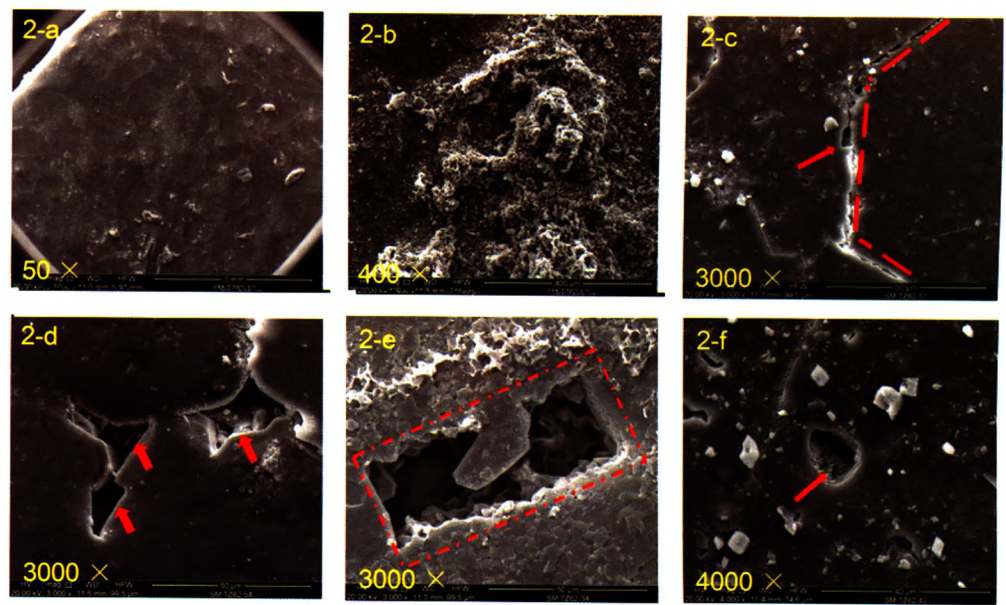


图 2 SEM 下亮晶生屑灰岩溶蚀形态

Fig. 2 Corroded morphs of the sparry bioclastic limestone under SEM

3.2.2 云质灰岩

云质灰岩与 0.1 mol/L 盐酸反应后,白云石晶体呈蜂窝状突出岩石表面,方解石质被溶蚀降低形成铸模孔(如图 3-a),造成该现象的原因是常温常压下云质灰岩中方解石的溶解速率远远大于白云石。关于蜂窝状白云石的成因,张之淦提出一个在 CO₂ 水作用下,通过非同比溶解形成自源蜂窝状白云岩的模型,并根据蜂窝状白云石形成过程指出,白云岩溶解总是伴随着白云石非同比溶解和方解石化^[7]。笔者通过扫描电镜中能谱仪分析,未发现蜂窝状白云石中

存在方解石,这可能与实验条件有关。本实验采用 pH 值≈1 的盐酸溶液,加之实验时间相对岩石漫长成岩史来说非常短暂,所以没有出现方解石交代白云石的现象。但实验中看到的蜂窝状白云石则可能是由于白云石晶体菱形解理发育,晶体内部出现选择性溶蚀,加之晶体溶蚀作用只进行到一定阶段,白云石晶体未完全溶解,基本晶型得以保存引起。对于油气存储来说,云质灰岩溶蚀发育的相互连通的蜂窝状溶孔和方解石铸模孔具有重要意义。

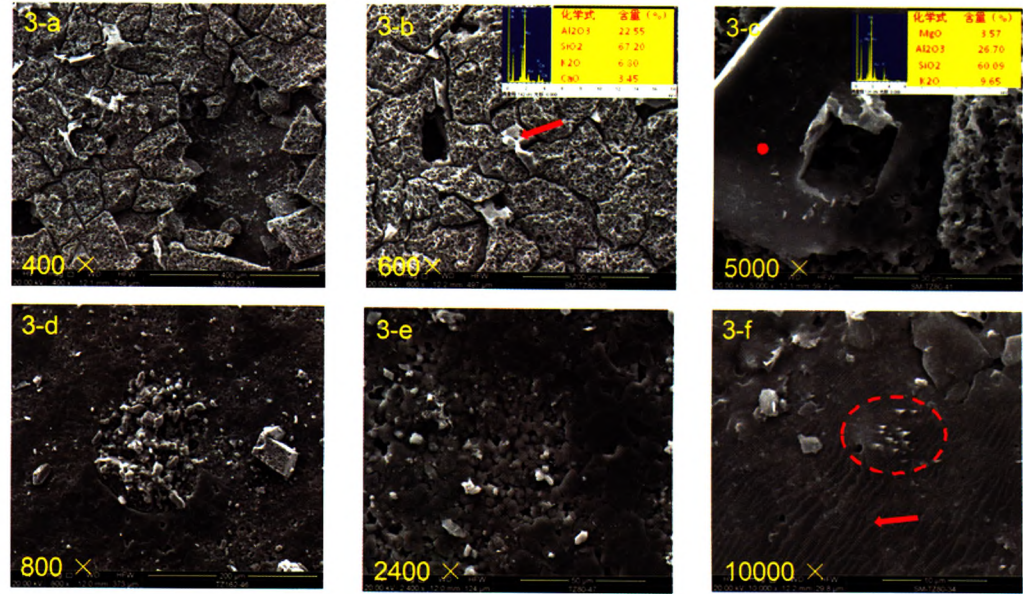


图 3 SEM 下云质灰岩的溶蚀形态

Fig. 3 Corroded morphs of the dolomitic limestone under SEM

由图 3-a 与 3-b 可, 岩石中白云石质区域溶蚀后, 一些粘土物质显露出来, 它们或是陷落在白云石晶体间或是存在于基质中。显露出的粘土没有脱离样品表面, 然而这些粘土的数量不足以形成连续层, 但是或许可以降低其下面白云岩颗粒的表面反应。图 3-c 表明, 个别白云石晶体表面有不可溶的层膜覆盖, 能谱分析为隐晶质硅质膜。在层膜不连续的薄弱部位首先溶蚀, 然后向周围掏蚀。

通过对岩石中方解石溶蚀区域观察发现(图 3-d 和 3-e), 岩石颗粒内部泥晶方解石的晶间溶孔要比颗粒边缘的亮晶方解石更为发育。韩宝平研究认为晶体大小对微观溶蚀特征具有较大影响, 岩石中的泥晶, 多为快速堆积形成, 晶粒微小, 晶型不好, 内部解理不发育, 所以遭受水流溶解时, 多沿粒缘渗流溶蚀为主; 亮晶方解石, 由于晶体粗大, 而且晶体解理发育, 便于选择性溶蚀进行, 而且可以晶间、晶内同时进行溶蚀, 所以溶蚀速度较快^[8]。笔者研究认为, 从单矿物角度考虑的话, 亮晶方解石要比泥晶方解石溶蚀速度更快。但是, 从岩石内孔隙形成角度考虑的话, 岩石中泥晶方解石区域也有可能比亮晶方解石区域

更易形成溶蚀孔, 原因是泥晶方解石晶间孔相对发育, 而亮晶方解石晶间非常致密。溶蚀实验前云质灰岩的铸体薄片和扫描电镜分析结果也证实了这一点。由此可见, 晶体大小固然对微观溶蚀特征具有控制作用, 而晶体产状和晶体间初始孔隙大小及其连通属性对其后期溶蚀作用的进行也有重要影响。

由图 3-f 可见, 方解石晶体溶蚀后, 表面出现台阶、阶梯、微孔等微形貌特征。这是由于晶体表面在结构、成分和状态等方面与其内部存在明显差异, 晶体表面不同部位具有不同的表面能, 而表面能较高部位其表面化学活性更强, 导致选择性溶解作用更容易发生。此外, 还发现方解石晶面部分区域沉淀出微形石牙(推断为方解石或文石), 这是由于该晶体所在区域溶解反应产物没能完全扩散, 局部过饱和所致。

3.2.3 泥晶颗粒灰岩

泥晶颗粒灰岩与 0.1 mol/L 盐酸反应后, 方解石被溶蚀降低, 部分区域溶蚀后残留大量酸不溶物质, 并形成连续覆盖层。能谱分析这些酸不溶物质主要为硅质成分, 有些是以颗粒形式存在, 见图 4-a 和 4-b。

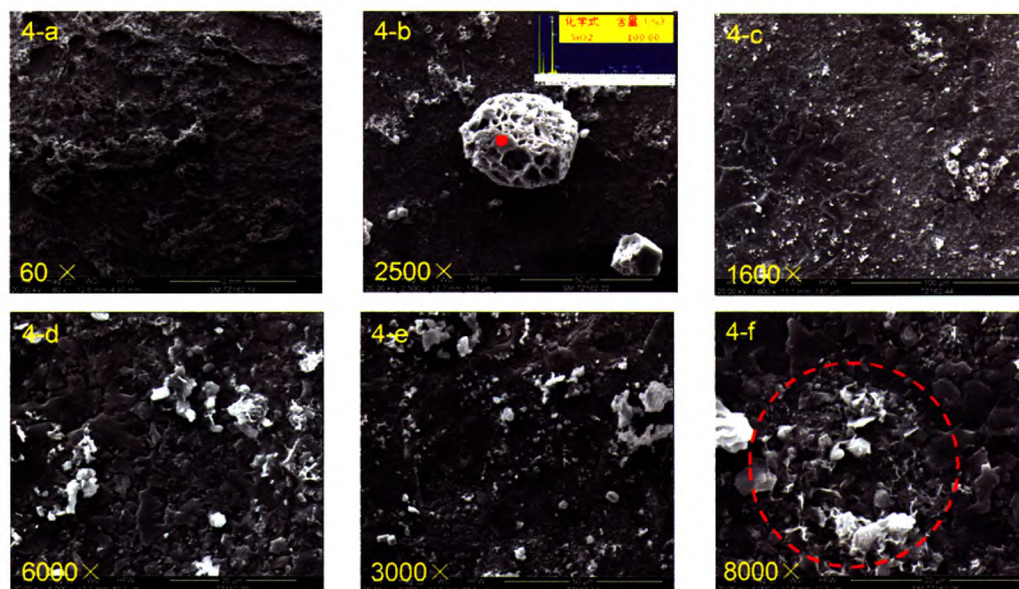


图 4 SEM 下泥晶颗粒灰岩的溶蚀形态

Fig. 4 Corroded morphs of the mud-crystal grain limestone under SEM

图 4-c 可见, 反应后泥晶方解石与亮晶方解石存在明显溶蚀差异。其中, 亮晶方解石发育晶间溶蚀缝, 呈锯齿状, 且局部溶蚀缝相互连通, 表明该溶蚀作用受控于晶体解理; 部分亮晶方解石发育晶内溶蚀孔。将图 4-c 的部分泥晶方解石区域放大(见图 4-d)可知, 泥晶方解石晶间孔、晶内孔均不发育。由此可见, 在晶体堆积同样致密以及相同溶蚀条件下, 亮晶方解石要比泥晶方解石更易溶蚀, 主要原因是亮晶方

解石体解理发育, 便于选择性溶蚀的进行, 以及晶间、晶内同时进行溶蚀, 所以溶蚀速度较快。

图 4-e 可见, 部分方解石晶体内部溶孔的发育具有明显方向性, 表明该溶蚀受解理控制。部分晶内溶蚀孔缺少方向性, 表现出相对独立、基本呈圆形等特征, 认为该类晶内溶蚀孔应是在晶体结晶空位基础上形成的, 比如晶格缺陷、位错等。图 4-f 与图 4-d 和 4-e 一样, 岩石颗粒内部泥晶方解石的晶间溶孔要比颗粒

边缘的亮晶方解石更为发育,这也应该是反应前该区域泥晶方解石晶间孔相对发育的缘故。

4 结 论

通过对塔里木盆地奥陶系3种碳酸盐岩的溶蚀实验以及溶蚀结果的微观特征分析,得出以下几点认识:

(1)根据常温常压下,亮晶生屑灰岩、云质灰岩和泥晶颗粒灰岩分别与0.1 mol/L盐酸反应24 h的模拟实验结果来看,3种类型碳酸盐岩的溶蚀量基本一致。由于对物质成分和岩石微结构的选择性溶蚀,它们在微观溶蚀特征上存在明显差异。

(2)在条件相同情况下,亮晶方解石溶解速度更快。如果泥晶方解石初始晶间孔隙比亮晶方解石的更为发育的话,则泥晶方解石更易溶蚀。由此可见,晶体大小固然对溶蚀速度具有控制作用,而晶体产状和晶体间初始孔隙大小及其连通属性对其后期溶蚀的影响更重要。

(3)溶蚀后,亮晶生屑灰岩和泥晶颗粒灰岩样表面整体溶蚀降低;云质灰岩样表面方解石被溶蚀降低,而白云石突出岩石表面,并形成相互连通的蜂窝状溶蚀孔。宏观上来说,亮晶生屑灰岩和泥晶颗粒灰岩溶蚀多发育成洞穴,而云质灰岩更有利于形成优质

储层。

本文主要以塔中北斜坡鹰山组3种类型碳酸盐岩为研究对象,在碳酸盐岩微观溶蚀机理方面得出了一些具体认识,对该地区碳酸盐岩储层成因的认识有一定的参考意义。但由于实验工作受样品和实验条件的限制,数据结果具有一定的局限性。另外室内实验条件与复杂的现场实际情况还存在一定差别,今后尚需进一步研究完善。

参考文献

- [1] Berner R A. Rate control of mineral dissolution under earth surface condition [J]. Amer. J. Sci., 1978, 278:1235-1252.
- [2] 韩宝平. 任丘油田热水喀斯特的实验模拟[J]. 石油实验地质, 1991, 13(3):272-280.
- [3] 韩宝平. 喀斯特微观溶蚀机理研究[J]. 中国岩溶, 1993, 12(2): 97-113.
- [4] 聂继红, 韩宝平, 裴宗平. 扫描电镜在喀斯特研究中的应用 [J]. 中国矿业大学学报, 1993, 22(增刊): 28-38.
- [5] 朱立军, 李景阳. 岩溶环境中岩-土界面方解石的表面化学特征及其反应机理[J]. 中国岩溶, 1997, 16(1):19-23.
- [6] 刘海燕, 李增学, 房庆华, 等. 实验室5% HCl条件下泥灰岩溶蚀形态特征分析——以四川奉节地区三叠系中统巴东组泥灰岩为例[J]. 中国岩溶, 2008, 27(4):377-381.
- [7] 张之淦. 岩溶发生学——理论探索[M]. 广西:广西师范大学出版社, 2006:148-150.
- [8] 韩宝平. 微观喀斯特作用机理研究[M]. 北京:地质出版社, 1998:21-30.

Simulation experiment for the dissolution of carbonate rocks of the Yingshan formation on the northern slope of Tazhong uplift

SHE Min^{1,2}, ZHU Yin^{1,2}, SHEN An-jiang^{1,2}, ZHENG Xing-ping^{1,2}, HE Xun-yun^{1,2}

(1. Hangzhou Institute of Geology, PetroChina, Hangzhou, Zhejiang 310023, China;

2. Key Laboratory of Carbonate Reservoir, CNPC, Hangzhou, Zhejiang 310023, China;

3. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Science, Beijing 100029, China)

Abstract: Dissolution experiment and microscopic observation are carried out to research micro-corrosion mechanism of carbonate rocks. The corrosion process and micro features of three types of carbonate rocks in the Yingshan formation on the northern slope of Tazhong uplift are studied in this paper. The results show that the dissolution quantities of three kinds of carbonate rocks, sparry bioclastic limestone, dolomitic limestone and mud-crystal grain limestone, are almost the same. Because of the selective dissolution for composition and microstructure of rocks, micro-corrosion characteristics of these three kinds of carbonate rocks are significantly different. The surface of sparry bioclastic limestone and mud-crystal grain limestone are overall reduced by corrosion. The calcites of dolomitic limestone are eroded and lowered to form mould pores. The dolomites of dolomitic limestone are eroded into honeycomb-like pores that protruding on the rock surface. The inter-crystal fractures of dolomite are enlarged by dissolution and become interconnected. That is of important significance for reservoir and permeability of oil, gas and groundwater.

Key words: carbonate rocks; reserving space of oil and gas; dissolution morph; dissolution mechanism; dissolution experiment; Tarim basin

(编辑:韦复才)