

深埋藏条件下鲕粒灰岩的热水交代实验研究

曹 洁¹ 张永生¹ 龚庆杰² 王俊涛¹ 刘思宇²

(1. 中国地质科学院 矿产资源研究所, 北京 100037; 2. 中国地质大学, 北京 100083)

摘要: 在相对静岩压力 40 MPa、地温 150℃(大体相当于 4 000 m 深埋条件) 用时 15 d 的条件下, 对灰色中厚层状鲕粒灰岩进行深埋藏热水交代白云化实验研究。结果表明: 反应前后岩石的结构发生了轻微变化, 尾液中的主要化学成分 Ca^{2+} 浓度从 0 mg/L 增加到 337 mg/L, Mg^{2+} 浓度从过饱和溶液降低到 2 830 mg/L。电子探针分析结果表明, 固体样 CaO 含量由 61.000% 降为 60.830%, 而 MgO 则由 0.296% 升到 0.350%。可见, 参与实验的固、液样品反应前后主量元素 Ca、Mg 有一定的变化。但根据样品的宏观观察、镜下鉴定、扫描电镜及 X 衍射图谱的综合对比, 认为在该实验条件下, 尚未产生明显的白云化现象。

关键词: 鲕粒灰岩; 深埋藏条件; 热水交代; 白云化

中图分类号: P589.1; P588.24⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2010)04-0397-06

The hydrothermal metasomatic experiment on oolitic limestone under the condition of deep burial

CAO Jie¹, ZHANG Yong-sheng¹, GONG Qing-jie², WANG Jun-tao¹ and LIU Si-yu²

(1. Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2. China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to probe into the dynamic mechanism of the oolitic limestone under the deep burial condition, the authors designed a high-pressure pump controlled device to simulate the process of dolomitization. The dolomitization experiment on oolitic limestone was conducted under the 40 MPa comparative lithostatic pressure and 150℃ geothermal temperature (equivalent to the condition of 4 000 m deep burial) for 15 days. The results show that the rock structure was slightly changed, the content of Ca^{2+} , the main component of the tail liquid, increased from 0 mg/L to 337 mg/L, and Mg^{2+} decreased to 2 380 mg/L. Meanwhile, electron microprobe analyses show that the content of CaO in solid sample decreased from 61.000% to 60.830%, while the content of MgO increased from 0.296% to 0.350%. It is considered that the main elements Ca and Mg in solid and liquid samples experienced growth-and-decline changes before and after the reaction. An integrated comparative analysis was conducted by means of microscope observation, scanning electron microscope, stereoscopic microscope, electron microprobe analysis and X-ray diffraction analysis. Although the experiment failed to produce dolomitization, the result could provide constraints and experimental data support for further understanding of the conditions of dolomitization.

Key words: oolitic limestone; deep burial condition; hydrothermal metasomatism; dolomitization

白云石的形成机理一直是国际沉积学界的热点和难点问题。半个世纪以来,人们相继提出了诸多白云化模式,如毛细管浓缩(Friedman and Sanders,

1967)蒸发泵模式(Hsü and Siegenthaler, 1969)正常海水白云化模式(Sibley, 1980; Pleydell *et al.*, 1990)回流渗透白云化模式(Deffeyes *et al.*, 1965)混合水

收稿日期: 2009-12-02; 修订日期: 2010-02-01

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金资助项目

作者简介: 曹 洁(1982-), 女, 陕西人, 在读博士研究生, 矿产普查与勘探专业, 电话: 13581621253, E-mail: caojie0420@126.com

白云化模式(Badiozamani, 1973)调整白云化模式(Goodell and Garman, 1969)生物白云化模式(Morrow and Ricketts, 1988)埋藏白云化模式(Machel, 1988; Machel and Lonnee, 2002)等。近年来,国内外许多盆地中的成岩块状白云岩被认为是埋藏热水交代白云化成因(何幼斌等, 1996; 王运生, 1997; 冯增昭等, 1998; 张永生, 2000; 顾家裕, 2000; Lonnee and Al-Aasm, 2000; Boni *et al.*, 2000; 谢庆宾等, 2001; 张传禄等, 2001; Machel and Lonnee, 2002; Coniglio *et al.*, 2003; Hood *et al.*, 2004; 李振宏等, 2005; Kirmaci and Akdag, 2005; 何莹等, 2006; 张学丰等, 2006; 韩林, 2006; Wierzbicki *et al.*, 2006; Davies and Smith, 2006)。如 Lonnee 和 Al-Aasm(2000)通过岩石学、地球化学特别是包裹体均一温度测试, 推断加拿大 Clarke Lake 气田中泥盆统 Slave Point 组中的大套白云岩储层为埋藏热水白云化成因; 何幼斌等(1996)认为四川盆地下二叠统细-粗晶白云岩属埋藏白云化成因; 金振奎等(1999)对滇东-川西下二叠统白云岩提出“玄武岩淋滤白云化”模式, 亦属于埋藏白云化; 冯增昭等(1998)、张永生(2000)通过岩石学、地球化学和流体包裹体的综合研究, 推断鄂尔多斯地区奥陶系马家沟群中部厚层块状白云岩体为深埋藏热水交代白云化的产物。

但是, 以上关于准同生后白云化模式的提出及国内外研究实例主要是基于对已有白云岩的产状和地球化学分析所作的推论, 目前尚无直接的成岩白云化动力学实验依据提供支持。本次实验试图为当前白云岩研究的国际热点问题——深埋藏条件下热水交代白云化提供直接的实验参数约束, 了解深埋藏条件下白云化作用的过程。

1 实验条件及过程

1.1 样品采集

实验样品采自四川省绵竹市汉旺镇观音岩马鞍塘组(T_3m)灰色中厚层状鲕粒灰岩。野外岩性特征: 中厚层鲕粒灰岩, 风化表面呈灰白色、新鲜面呈灰色, 具鲕粒结构, 鲕粒直径约 0.5~1 mm, 滴稀盐酸后剧烈起泡。

1.2 实验设备

实验主要在有温度和压力控制的高温高压反应釜中进行, 流体介质通过传输泵进入实验系统, 实验温度压力可以调节, 选择符合实验要求的温度压力

进行实验。

1.3 样品预处理

鲕粒灰岩样品去表皮切 6 mm×7 mm 截面柱, 剩余样粉碎后过 10~20 目筛, 用去离子水清洗 3 次, 超声波清洗 10 min, 再次用去离子水清洗, 放入 50℃ 烘箱 5 h 后备用。共 7 个立方柱体, 其中 2、3 号为参考样, 未放入反应釜中, 1、4、5、6 和 7 号样放入反应釜参与反应。

1.4 实验参数选择

为解读深埋条件下的热水交代白云化动力过程, 本实验采用大体与 4 000 m 埋深相对应的静岩压力及地温, 即温度为 150℃、压力 40 MPa, 反应时间为 15 d。流体介质选择去离子水, 釜中加入 $MgCl_2$ 、 $MgSO_4$ 形成 Mg^{2+} 过饱和溶液。

1.5 实验过程

将制备好的样品置于反应釜中, 利用传输泵将流体介质送入反应体系, 流速由速度调节阀控制。调节好预设温度和压力开始实验。实验流程见图 1。

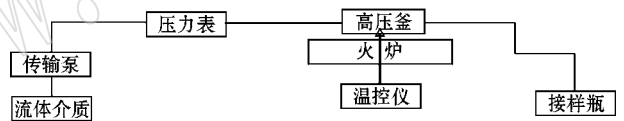


图 1 模拟实验设计流程简图

Fig. 1 Flow chart of the simulation experiment

2 实验结果

2.1 反应前后宏观样品观察对比

将反应前后的柱体进行对比, 其中 7 号样一端的表面发生变化, 表现为颜色变浅, 粒感增强; 1 号样沿裂隙附近也有类似变化(图 2), 由于 7 号样宏观变化较为明显, 本文其他对比研究主要针对 7 号样品进行详细阐述。

2.2 反应前后显微镜下观察对比

反应后的样品在单偏光镜下观察, 未发现明显的变化, 没有白云石晶体产生。略感前后鲕粒稍有变化: 反应前的鲕粒轮廓清晰, 可见放射状或同心圈层结构(图 3a); 反应后的鲕粒轮廓多变得模糊, 部分鲕核出现明显的微晶集合体并部分交代了同心层(图 3b 右上鲕粒)。

2.3 反应前后扫描电镜对比

对扫描电镜下照片仔细观察对比, 反应前后并无明显的变化, 只是鲕粒之间的填隙物稍有溶蚀(图 4)。

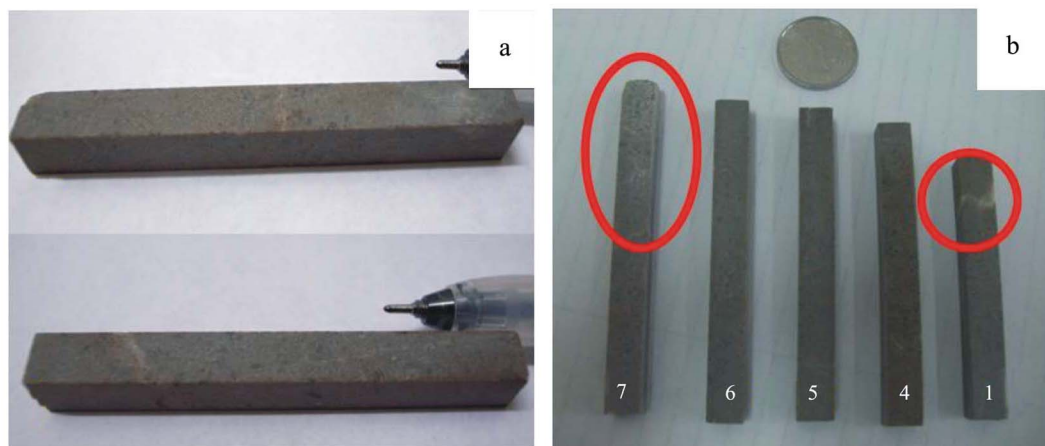


图 2 反应前(a)后(b)鲕粒灰岩样品

Fig. 2 Oolitic limestone samples before(a) and after(b) the reaction

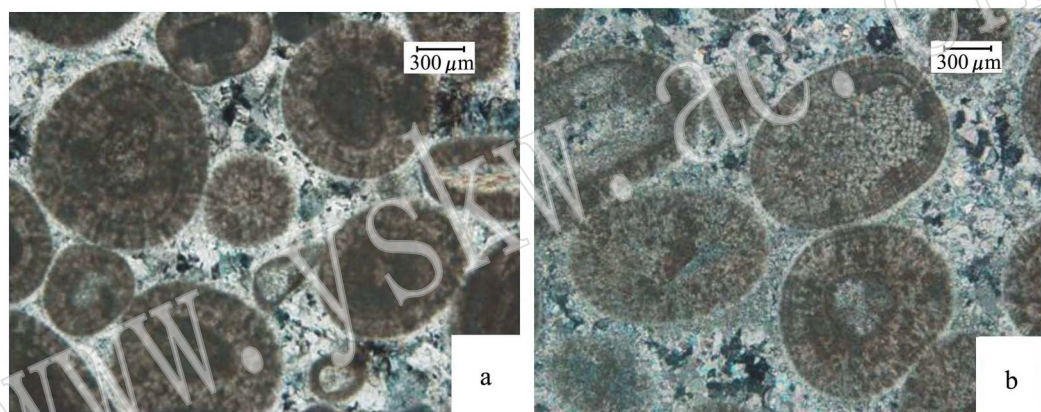


图 3 反应前(a)后(b)鲕粒灰岩(7号样)单偏光下显微照片

Fig. 3 Microphotograph of oolitic limestone sample(No. 7) before(a) and after(b) the reaction

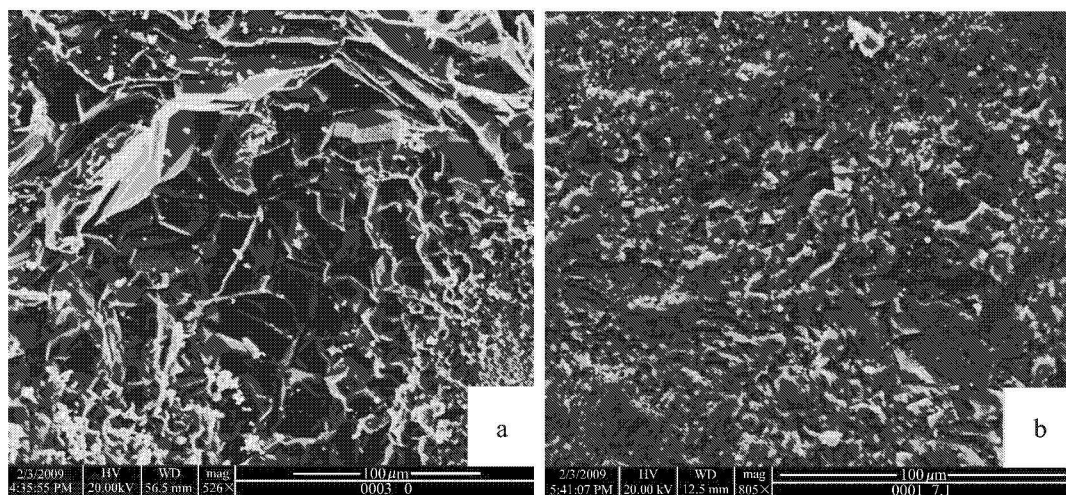


图 4 反应前(a)后(b)扫描电镜下鲕粒灰岩(7号样)特征

Fig. 4 SEM characteristics of oolitic limestone sample(No. 7) before(a) and after(b) the reaction

2.4 反应前后实体镜下观察对比

反应后样品表层有明显的溶蚀,但未见有白云石晶体析出;反应前后样品内部结构无明显变化(图5)。在实体镜下观察发现,溶蚀发生在颗粒间的填

隙物上,鲕粒边缘似有溶蚀,内部不明显,且溶蚀大多发生在较为疏松的部位,如样品表面的微裂缝中,之前在扫描电镜照片中证实了这一点。并且反应前后确实粒感明显增强,较宏观样品观察更为显著。

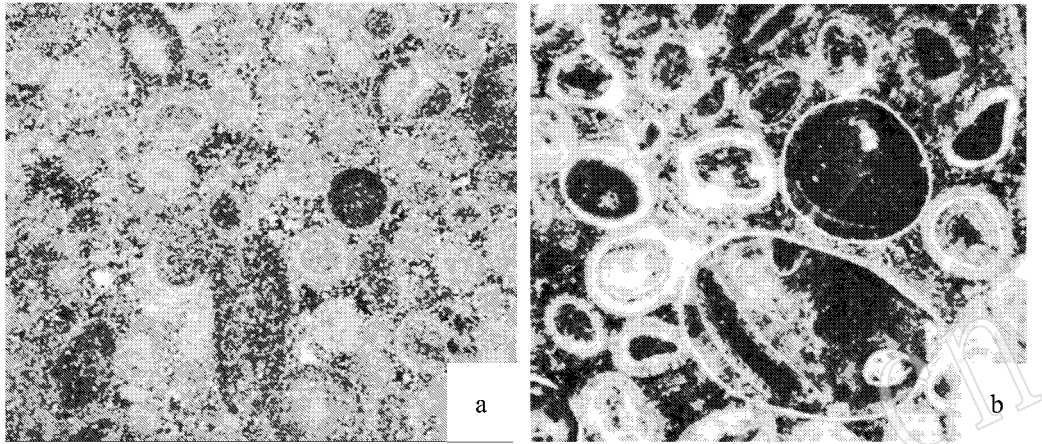


图5 反应前(a)后(b)实体显微镜下鲕粒灰岩(7号样)特征

Fig. 5 Stereomicroscopic characteristics of oolitic limestone sample (No. 7) before (a) and after (b) the reaction

2.5 反应前后X衍射谱图对比

从图6可以看出,1号谱线为反应前样品的X衍射图谱,2号谱线为反应后样品的图谱,经对比,二者形状仍相当吻合,无明显变化,未出现白云石的特征衍射峰,也说明没有白云石晶体的产生。

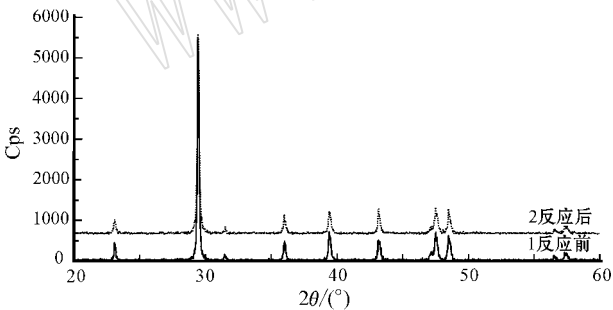


图6 反应前后鲕粒灰岩X衍射谱图

Fig. 6 X-Ray diffraction spectra of oolitic limestone before and after the reaction

2.6 反应前后岩石中主要氧化物含量变化

表1是反应前后岩石中主要氧化物电子探针分析值,根据表1作出相应的各氧化物含量变化折线

图。从表1和图7可以看出,固体样反应后岩石的主成分CaO含量由61.000%降为60.830%,而MgO则由0.296%升至0.350%。固体中镁和钙含量反应前后的消长变化说明岩石中有一定的镁-钙离子置换作用发生。

2.7 反应前后流体介质中Ca²⁺、Mg²⁺含量的对比

表2是尾液中主量元素Ca²⁺、Mg²⁺含量的分析结果。由表2可以看出,流体介质中主要化学成分发生了一定的变化,其中Ca²⁺从0 mg/L增高到337 mg/L, Mg²⁺从过饱和溶液降为2 830 mg/L。从表1和表2的对比可以看出,反应后固样和尾液中主量元素Ca²⁺、Mg²⁺含量呈互为消长的变化关系, Mg²⁺部分置换了Ca²⁺,但可能尚未达到白云石晶体析出的最低置换值。

3 讨论与结论

为了解读深埋藏状态下颗粒灰岩向白云岩转化的动力机制的国际沉积学领域的前沿热点难题,

表1 反应前后电子探针分析氧化物含量对比表

Table 1 Electron microprobe analyses of oxide content before and after the reaction

元素	SiO ₂	FeO	MnO	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MgO	Cr ₂ O ₃	NiO	Na ₂ O	K ₂ O	Total
反应前	0.274	0.014	0.020	0.074	61.000	0.019	0.296	0.013	0.026	—	0.020	61.758
反应后	0.135	0.057	0.051	0.096	60.830	—	0.350	—	0.003	0.030	0.010	61.564

w_B/%

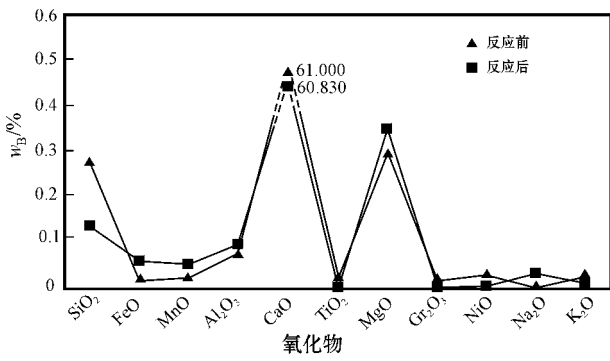


图7 反应前后岩石中各氧化物含量变化折线图

Fig. 7 Line graph of oxide content change before and after the reaction

表2 流体介质中Ca²⁺、Mg²⁺含量对比表 mg/LTable 2 Content of Ca²⁺ and Mg²⁺ in fluid media

分析项目	反应前	反应后
Ca ²⁺	0	337
Mg ²⁺	过饱和溶液	2 830

并提供可靠的实验数据支持,本实验尝试在相对静岩压力 40 MPa、地温 150℃,大体相当于 4 000 m 埋深条件下,对鲕粒灰岩进行热水交代白云化实验研究。实验结果表明:

(1) 样品反应前后,岩石宏观结构部分发生轻微变化,如 7 号样的一端颜色变浅,粒感明显变粗,但未达到出现白云岩的条件。

由于反应时间较短,仅为 15 天,加之实验仪器因素,只能在静态条件下进行实验(流体介质流速为零)。该实验本应由多组条件下的一套系统实验,但在实验室条件下,灰岩白云岩化的主要控制因素有温度、压力、时间及流体等众多因素所控制,则应遵循控制变量的原则,保证其他变量不变的情况下,分别改变其中一项因素,最终对比研究哪种因素在灰岩白云岩化过程中起到了主要作用,或者每种因素所起作用的权重如何。

(2) 固体样反应后 CaO 含量由 61.000% 降为 60.830%,而 MgO 则由 0.296% 升至 0.350%;反应尾液中主要化学成分 Ca²⁺ 从 0 mg/L 增高到 337 mg/L, Mg²⁺ 从过饱和溶液到 2 830 mg/L。

基于灰岩与白云岩的区别主要在于方解石和白云石的区别,即白云岩中含有而 Mg²⁺,反应后,固样和尾液中主要元素 Ca²⁺、Mg²⁺ 含量呈互为消长的变化关系表明, Mg²⁺ 部分置换了岩石中 Ca²⁺,但可能在很短的时间内,有限的静态成岩介质与鲕粒灰岩进行水岩交换反应,产生的镁-钙交换尚未达到白云

石晶体析出的最低置换值,故镜下并未看到白云石晶形的出现。可见,成岩交代白云岩的形成是浓度、温度、压力、时间、成岩环境的循环流通性等多种复杂因素协调作用的产物。

(3) 该实验条件下,虽没有出现明显的白云化现象,但这对进一步认识深埋藏条件下颗粒灰岩热水交代白云化过程的动力机制提供了相应的量化物理化学条件制约范围,也为后人进行相关研究起到抛砖引玉的作用。

深埋条件下的白云化动力过程研究尤为重要。设计高压泵操纵下的可控白云化动力系统循环流动实验装置,模拟深埋藏环境的温压条件,对鲕粒灰岩进行白云化模拟对比实验,了解白云化其动力学特征机制,查明白云岩形成的内在主控因素。这对进一步了解白云岩储层形成的溶解动力学过程和特征,探究高孔渗性优质白云岩储层形成的主控因素和动力机制具有重要意义。

致谢 中国地质科学院郝梓国研究员对实验结果的归纳总结给予悉心指导,中石化西南录井公司张明工程师对现场样品的采集给予大力支持,在此一并致谢!

References

- Badiozamani K. 1973. The dorag dolomitization model-application to the middle Ordovician of Wisconsin[J]. *Sediment Petrol.*, 43 : 965~984.
- Boni M, Parente G, Bechstädt T, et al. 2000. Hydrothermal dolomites in SW Sardinia (Italy): Evidence for a widespread late-Variscan fluid flow event[J]. *Sedimentary Geology*, 131 : 181~200.
- Coniglio M, Zheng Q and Carter T R. 2003. Dolomitization and recrystallization of middle Silurian reefs and platformal carbonates of the Guelph Formation, Michigan Basin, southwestern Ontario[J]. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 51 : 177~199.
- Davies G R and Smith Jr L B. 2006. Structurally controlled hydrothermal dolomite reservoir facies: An overview[J]. *AAPG Bulletin*, 90 : 1 641~1 690.
- Deffeyes K S, Lucia F J and Weyl P K. 1965. Dolomitization of recent and Plio-Pleistocene sediments by marine evaporate waters on Bonaire, Netherlands Antilles[A]. Pray L C and Mur-ray R C. *Dolomitization and Limestone Diagenesis*[C]. *Spec. Publ. SEPM*, 13 : 71~88.
- Friedman G M and Sanders J E. 1967. Origin and occurrence of dolostone[A]. Chilingar C V, Bissel H J and Fairbridge R W. *Carbonate Rocks*[C]. Elsevier, Amsterdam : 267~348.
- Feng Zengzhao, Bao Zhidong, Zhang Yongsheng, et al. 1998. Stratigraphy, Lithofacies and Palaeogeography of Ordo[M]. Beijing : Geological Publishing House (in Chinese with English abstract).

- Goodell H G and Garman R K. 1969. Carbonate geochemistry of super-ordeep test well, Andros Island, Bahamas [J]. Bull. AAPG., 53 : 513~536.
- Gu Jiayu. 2000. Characteristics and Origin Analysis of Dolomite in Lower Ordovician of Tarim Basin [J]. Xinjiang Petroleum Geology, 21 (2): 120~122 (in Chinese with English abstract).
- Hood S D, Nelson C S and Kamp P J J. 2004. Burial dolomitisation in a non-tropical carbonate petroleum reservoir: the Oligocene Tikorangi formation, Taranaki Basin, New Zealand [J]. Sedimentary Geology, 172 : 117~138.
- Hsü K J and Siegenthaler C. 1969. Preliminary experiments on hydrodynamic movement induced by evaporation and their bearing on the dolomite problem [J]. Sedimentology, 1~2, 11~25.
- Han Lin. 2006. Study Actuality and Trend on Classification of Dolomite Origin [J]. West China Petroleum Geoscience (in Chinese with English abstract).
- He Ying, Bao Zhidong, Shen Anjiang, et al. 2006. The Genetic Mechanism of Dolostones of the Cambrian-Lower Ordovician in Yaha-Yingmaili Region, Tarim Basin: dolomitization through deep buried hydrothermal fluid [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 24 (6): 806~818 (in Chinese with English abstract).
- He Youbin and Feng Zengzhao. 1996. Origin of Fine-to Coarse-grained Dolostones of Lower Permian in Sichuan Basin and its 8 Peripheral Regions [J]. Journal of Jianhan Petroleum Institute, 18 (4): 15~20 (in Chinese with English abstract).
- Jin Zhenkui and Feng Zengzhao. 1999. Origin of Dolostones of the Lower Permian in East Yunnan-West Sichuan—Dolomitization through Leaching of Basalt [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 7 (3): 383~389 (in Chinese with English abstract).
- Kirmaci M Z and Akdag K. 2005. Origin of dolomite in the Late Cretaceous-Palocene limestone turbidites, Eastern Pontides, Turkey [J]. Sedimentary Geology, 181 : 39~57.
- Lonnee J S and Al-Aasm L S. 2000. Dolomitization and fluid evolution in the middle Devonian Sulphur Point formation, Rainbow South Field, Alberta: petrographic and geochemical evidence [J]. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 48 : 262~283.
- Li Zhenhong, Yang Yongheng and Zheng Congbin. 2005. Origin and Reservoir Characteristics of Dolostone in Northern Tianhuan Depression, Ordos Basin [J]. Marine Origin Petroleum, 10 (3): 19~24 (in Chinese with English abstract).
- Machel H G and Lonnee J. 2002. Hydrothermal dolomite—a product of poor definition and imagination [J]. Sedimentary Geology, 152 : 163~171.
- Machel H G. 1988. Pervasive subsurface dolomitization of the nisku formation in central Alberta [J]. Journal of Sedimentary Petrology, 59 : 891~911.
- Morrow D W and Ricketts B D. 1988. Experimental investigation of sulfate inhibition of dolomite and its mineral analog [A]. Shukla V and Baker P A. Sedimentology and Geochemistry of Dolostones [C]. SEPM Spec. Publ., 43 : 25~38.
- Pleydell S M, Jones B, Longstaffe F J, et al. 1990. Dolomitization of the Oligocene-Miocene Bluff Formation on Grand Cayman, British West Indies [J]. Can. J. Earth Sci., 27 : 1098~1110.
- Sibley D F. 1980. Climatic control on dolomitization, Seroe Domi Formation (Pliocene), Bonaire N A [A]. Zenger D H, Dunham J B and Ethington L. Concepts and Models of Dolomitization [C]. SEPM Spec. Publ., 28 : 247~258.
- Wierzbicki R, Dravis J J, Al-Aasm I, et al. 2006. Burial dolomitization and dissolution of upper Jurassic Abenaki platform carbonates, Deep Panuke reservoir, Nova Scotia, Canada [J]. AAPG Bulletin, 90 : 1843~1861.
- Wang Yunsheng and Jin Yizhong. 1997. The Formation of Dolomite and Paleokarst of The Lower Permian Series in Sichuan Basin and The Relation to The Emei Taphrogenesis [J]. Journal of Chengdu University of Technology, 24 (1): 8~16 (in Chinese with English abstract).
- Xie Qingbin, Han Dexin, Chen Fanghong, et al. 2001. Origin and Reservoir of Sanshanzi Dolomite in Lower Paleozoic of Ordos Basin [J]. Journal of The University of Petroleum, China (Edition of Natural Science), 25 (6): 6~12 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Chuanlu, Zhang Yongsheng, Kang Qifa, et al. 2001. Dolomite Genesis of Ordovician System in Formation Malu, Southern Ordos Basin [J]. Acta Petrolei Sinica, 22 (3): 22~26 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Yongsheng. 2000. Mechanism of Deep Burial Dolomitization of Massive Dolostones in the Middle Majiagou Group of the Ordovician, Ordos Basin [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 18 (3): 425~430 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Xuefeng, Hu Wenxuan and Zhang Juntao. 2006. Critical Problems for Dolomite Formation and Dolomitization Model [J]. Geological Science and Technology Information, 25 (5): 32~38 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 冯增昭, 鲍志东, 张永生, 等. 1998. 鄂尔多斯奥陶纪地层岩石岩相古地理 [M]. 地质出版社.
- 顾家裕. 2000. 塔里木盆地地下奥陶统白云岩特征及成因 [J]. 新疆石油地质, 21 (2): 120~122.
- 韩林. 2006. 白云岩成因分类的研究现状及相关发展趋势 [J]. 中国西部油气地质.
- 何莹, 鲍志东, 沈安江, 等. 2006. 塔里木盆地牙哈—英买力地区寒武系—下奥陶统白云岩形成机理 [J]. 沉积学报, 24 (6): 806~818.
- 何幼斌, 冯增昭. 1996. 四川盆地及其周缘下二叠统细—粗晶白云岩成因探讨 [J]. 江汉石油学院学报, 18 (4): 15~20.
- 金振奎, 冯增昭. 1999. 滇东—川西下二叠统白云岩的形成机理——玄武岩淋滤白云化 [J]. 沉积学报, 7 (3): 383~389.
- 李振宏, 杨永恒, 郝聪斌. 2005. 鄂尔多斯盆地天环北段白云岩体成因及储集性 [J]. 海相油气地质, 10 (3): 19~24.
- 王运生, 金以钟. 1997. 四川盆地地下二叠统白云岩及古岩溶的形成与峨眉地裂运动的关系 [J]. 成都理工学院学报, 24 (1): 8~16.
- 谢庆宾, 韩德馨, 陈方鸿, 等. 2001. 鄂尔多斯盆地地下古生界三山子白云岩体成因及储集性 [J]. 石油大学学报 (自然科学版), 25 (6): 6~12.
- 张传禄, 张永生, 康祺发, 等. 2001. 鄂尔多斯南部奥陶系马家沟群马六组白云岩成因 [J]. 石油学报, 22 (3): 22~26.
- 张学丰, 胡文瑄, 张军涛. 2006. 白云岩成因相关问题及主要形成模式 [J]. 地质科技情报, 25 (5): 32~38.
- 张永生. 2000. 鄂尔多斯地区奥陶系马家沟群中部块状白云岩的深埋白云石化机制 [J]. 沉积学报, 18 (3): 425~430.