

# 生烃伴生酸性流体对碳酸盐岩储层改造效应的模拟实验

丁茜<sup>1,2,3</sup>, 何治亮<sup>1,3,4</sup>, 王静彬<sup>2,3,5</sup>, 朱东亚<sup>1,2,3</sup>

[1. 页岩油气富集机理与有效开发国家重点实验室, 北京 100083; 2. 中国石化石油勘探开发研究院, 北京 100083; 3. 中国石化石油勘探开发研究院 构造与沉积储层实验室, 北京 100083; 4. 中国石油化工股份有限公司, 北京 100728; 5. 中国地质大学(北京), 北京 100083]

**摘要:** 深层-超深层碳酸盐岩是目前油气勘探聚焦的重点领域, 其储层的形成和保持机制是制约深层储层预测的关键科学问题。为了明确埋藏溶蚀作用下酸性流体对碳酸盐岩储层物性的影响, 有必要开展烃源岩地层孔隙生烃模拟和溶蚀模拟实验(简称生烃及溶蚀模拟实验), 定性定量厘清中、深层埋藏环境下烃源岩与碳酸盐岩储层演化过程。采用自主研发设计的生烃模拟实验装置和溶蚀模拟实验装置, 以塔里木盆地奥陶系鹰山组灰岩和云南禄劝低成熟烃源岩为实验对象, 利用岩相学和地球化学相结合的分析手段, 查明中、深层埋藏环境下生烃热演化过程中伴生的复杂酸性流体改造碳酸盐岩储层的过程及其控制因素, 探索烃源岩生烃过程对碳酸盐岩围岩的改造规律。实验表明: 中、深层埋藏环境下烃源岩热演化过程中伴生的有机酸和  $\text{CO}_2$  等酸性流体对碳酸盐岩储层产生明显溶蚀作用, 扩大原有储集空间并提高孔隙度, 并且随着埋藏深度增加, 溶蚀作用明显减弱; 流体在运移过程中是否能够改善储层物性, 由流体中的碳酸钙饱和度、流体流速、水岩比以及原始孔隙结构等因素共同决定。此研究能够为深层-超深层碳酸盐岩优质储层的预测提供一定的理论基础。

**关键词:** 有机酸性流体; 埋藏溶蚀; 深层-超深层; 碳酸盐岩; 奥陶系; 塔里木盆地

中图分类号: TE122.2

文献标识码: A

## Simulation experiment of carbonate reservoir modification by source rock-derived acidic fluids

Ding Qian<sup>1,2,3</sup>, He Zhiliang<sup>1,3,4</sup>, Wang Jingbin<sup>2,3,5</sup>, Zhu Dongya<sup>1,2,3</sup>

[1. State Key Laboratory of Shale Oil and Gas Enrichment Mechanisms and Effective Development, Beijing 100083, China; 2. Petroleum Exploration & Production Research Institute, SINOPEC, Beijing 100083, China; 3. Laboratory of Structural and Sedimentological Reservoir Geology, Petroleum Exploration & Production Research Institute, SINOPEC, Beijing 100083, China; 4. China Petroleum & Chemical Corporation, Beijing 100728, China; 5. China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China]

**Abstract:** The deep and ultra-deep carbonate reservoirs are the major targets of exploration, but their prediction is quite complicated due to the poor understanding of their formation and maintenance mechanism. It is essential to perform hydrocarbon generation and dissolution simulation experiments to quantitatively and qualitatively clarify the evolution process of source rocks and carbonate reservoirs in deep layers. In this study, a series of experiments were conducted with the limestone samples from the Ordovician Yingshan Formation in the Tarim Basin, and the low maturity source rock samples from Luquan County, Yunnan Province, via self-designed hydrocarbon generation and dissolution simulation equipments. The controlling factors accounting for the alteration of carbonate reservoirs and dissolution modification process by the complex acidic fluids associated with hydrocarbon generation in medium-to-deep burial environments were investigated using petrographic and geochemical methods. In the meantime, the transformation mechanism of surrounding carbonate reservoirs during hydrocarbon generation process of source rocks was explored. The results show that: during

收稿日期: 2019-07-30; 修订日期: 2019-11-08。

第一作者简介: 丁茜(1987—), 女, 博士、高级工程师, 碳酸盐岩储层。E-mail: dingqian\_syky@sinopec.com。

通讯作者简介: 何治亮(1963—), 男, 教授级高级工程师, 油气地质。E-mail: hezhiliang@sinopec.com。

基金项目: 国家自然科学基金项目(41702134, U1663209, 91755211); 中国科学院 A 类战略性先导科技专项(XDA14010201)。

the medium-deep burial stage, acidic fluids including organic acid and  $\text{CO}_2$  associated with thermal evolution of source rocks could dissolve carbonate reservoirs, expanding their reservoir space, and thus improving porosity. Dissolution would decrease with the increasing burial depth. Whether the migrating fluids could improve the physical properties of reservoir largely depends on such factors as calcium carbonate saturation, fluid velocity, water/rock ratio, and original pore structure. The study can provide a theoretical basis for prediction of high-quality carbonate reservoirs in deep and ultra-deep formations.

**Key words:** organic acidic fluid, burial dissolution, deep-to-ultra-deep formation, carbonate rock, Ordovician, Tarim Basin

塔里木盆地轮探1井完成钻探井深8 882 m,成为亚洲陆上第一深井,突破此前完钻井深8 588 m的顺北鹰1井。塔里木盆地深度7 000 m以上超深井已近400口,尤其是顺北地区在特深层碳酸盐岩领域获得重大油气突破<sup>[1]</sup>。因此,深层-超深层碳酸盐岩领域将是未来寻找油气的重要方向,而深部是否存在优质的碳酸盐岩储层是制约深层-超深层油气勘探的关键问题<sup>[2]</sup>。

理论上,碳酸盐岩地层历经原始沉积到深埋藏的过程中,碳酸盐岩孔隙度总体上呈减小的趋势,由初始的40%降至10%乃至更低<sup>[3-5]</sup>。但是在深部(埋深大于5 000 m)碳酸盐岩地层中仍可能存在有效的孔隙,如TS1井8 407.56 m深处白云岩储层孔隙度大于9.0%,揭示深埋藏环境下仍存在有效储集空间<sup>[6-7]</sup>。埋藏过程中地质流体如有机酸、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 和热液等可与碳酸盐岩矿物发生水岩反应,产生大量次生溶蚀空间,从而极大改善碳酸盐岩储层孔隙度和渗透率<sup>[6-16]</sup>。典型实例包括塔里木盆地顺南4井中深部硅质热液活动作用下产生大量溶蚀孔隙和四川盆地三叠系飞仙关组白云岩经硫酸盐热化学还原作用(TSR)改造,孔隙度可提高1.6%<sup>[14-16]</sup>。水岩相互作用模拟实验是探索和预测碳酸盐岩储集性能的有效手段,近年来有关深层碳酸盐岩储层经流体改造的建设性作用机制已经得到模拟实验的证实<sup>[17-28]</sup>。从20世纪70年代开始,国内外学者已开展大量不同流体、温度、压力和流速等条件下的碳酸盐岩溶蚀模拟实验和数值模拟计算,实现了从低温低压到高温高压,单矿物到岩石,表面到内部以及宏观到微观等多种手段组合,逐步加深了成岩流体对碳酸盐岩储层溶蚀机理的认识<sup>[17-28]</sup>。

随着对深部含烃储层的进一步深入研究,与烃源岩演化过程中伴生的有机酸溶蚀碳酸盐岩的现象值得探索,当烃类进入碳酸盐岩储层后,抑制成岩作用(保孔),而有机酸和 $\text{CO}_2$ 等酸性流体与岩石发生水岩反应,促进孔隙发育(增孔)<sup>[29-31]</sup>。与烃源岩生烃演化

相关的地质流体往往是油、气、水和酸(有机酸、 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{S}$ )形成的复杂混合物,而迄今的溶蚀模拟实验主要采用实验室配置的酸性流体(乙酸或 $\text{CO}_2$ ),成分组成单一,与真实地质流体差异仍较大,并不明确含有多种酸性成分的烃源岩生烃伴生酸性流体在中、深层环境如何改造碳酸盐岩储层。因此需要能够更真实地模拟地质历史时期生烃伴生的酸性流体改造碳酸盐岩储层的溶蚀模拟实验,并结合实例探究生烃酸性流体改造碳酸盐岩储层的过程及该过程的控制因素。

因此,通过本单位自主研发设计的烃源岩地层孔隙生烃模拟实验装置和碳酸盐岩溶蚀模拟实验装置,开展了一系列不同温度和压力条件的烃源岩生烃裂解伴生的酸性流体和碳酸盐岩围岩相互作用的高温高压溶蚀模拟实验。

## 1 实验方法

为模拟中、深埋藏环境烃源岩生烃过程和碳酸盐岩溶蚀过程,设计常温常压到高温高压条件的一系列生烃及溶蚀实验,明确开放地质流体系统中烃源岩生烃过程产生的酸性流体对碳酸盐岩的溶蚀改造特征以及储层物性的变化规律。实验温度和实验压力参考塔里木盆地玉北地区寒武系和奥陶系埋藏热演化史和古地温等资料,其中地表温度为25℃,地温梯度为32℃/km<sup>[32]</sup>。生烃模拟和溶蚀模拟对应的实验温度和压力值模拟了中、深埋藏环境下从中温中压到高温高压变化的过程(表1)。按照地表到地层深度5 700 m(地温梯度32℃/km)匹配地层条件的温度和压力值,共设计4组实验。模拟生烃温度范围为330℃( $R_o = 0.90\%$ ),350℃( $R_o = 1.12\%$ ),375℃( $R_o = 1.39\%$ )和420℃( $R_o = 1.63\%$ ),分别对应模拟溶蚀温度为89,131,153和169℃,溶蚀压力范围为20~47 MPa(模拟生烃温度和模拟溶蚀温度及压力一一对应为一组生烃及溶蚀模拟实验的实验条件)。



表 1 塔里木盆地鹰山组柱塞样生烃及溶蚀模拟实验温度 – 压力参数

Table 1 Temperature and pressure parameters of hydrocarbon generation and dissolution simulation experiments of plunger-shaped samples from the Yingshan Formation, Tarim Basin

| 生烃模拟  |          |                                                      |                                |    | 溶蚀模拟  |                                                      |                          |              |    |
|-------|----------|------------------------------------------------------|--------------------------------|----|-------|------------------------------------------------------|--------------------------|--------------|----|
| 埋深/m  | $R_o/\%$ | 地温梯度/<br>( $^{\circ}\text{C} \cdot \text{km}^{-1}$ ) | 模拟生烃<br>温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 体系 | 埋深/m  | 温度梯度/<br>( $^{\circ}\text{C} \cdot \text{km}^{-1}$ ) | 溶蚀温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 溶蚀压力/<br>MPa | 体系 |
| 3 100 | 0.90     | 32                                                   | 330                            | 封  | 2 000 | 32                                                   | 89                       | 20           | 开  |
| 4 000 | 1.12     | 32                                                   | 350                            | 闭  | 3 300 | 32                                                   | 131                      | 33           | 放  |
| 4 900 | 1.39     | 32                                                   | 375                            | 体  | 4 000 | 32                                                   | 153                      | 40           | 体  |
| 5 700 | 1.63     | 32                                                   | 420                            | 系  | 4 700 | 32                                                   | 169                      | 47           | 系  |

表 2 云南禄劝泥盆系烃源岩地球化学特征

Table 2 Geochemical characteristics of the Devonian source rocks in Luquan County, Yunnan Province

| 样品<br>编号 | 岩性  | 层位 | TOC/<br>% | 有机质<br>类型      | $T_{\max}/^{\circ}\text{C}$ | HI/<br>( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) | 生烃<br>潜力 |
|----------|-----|----|-----------|----------------|-----------------------------|--------------------------------------------|----------|
| LQ-1-2   | 泥灰岩 | D  | 5.14      | Ⅱ <sub>1</sub> | 427                         | 377                                        | 好        |
| LQ-2-2   | 泥灰岩 | D  | 5.39      | Ⅱ <sub>1</sub> | 431                         | 435                                        | 好        |
| LQ-3-2   | 泥灰岩 | D  | 5.82      | Ⅱ <sub>1</sub> | 431                         | 413                                        | 好        |

1.1 实验样品

实验对象分别为云南禄劝地区泥盆系海相烃源岩和塔里木盆地奥陶系碳酸盐岩灰岩样品。岩石热解结果表明该烃源岩有机碳含量 (TOC) 接近 6.0%, 具有较高有机质丰度, 属于Ⅱ<sub>1</sub>型未熟的优质烃源岩(表 2), 可作为生烃及溶蚀模拟实验的理想烃源岩。

碳酸盐岩储层样品采自塔里木盆地巴楚地区奥陶系鹰山组灰岩, 显微镜下观察薄片鉴定岩性为含生物碎屑团块泥晶灰岩(图 1)。样品的 X-射线衍射全岩分析结果显示矿物主要由方解石(94.3%)、粘

土矿物(3.6%)和白云石(0.1%)等组成。灰岩样品中孔隙和微裂缝较为发育, 保证了实验流体可通过其内部。对钻取的 4 组灰岩柱塞样进行物性测定, 孔隙度范围为 0.76% ~ 3.47%, 渗透率范围为  $(0.693 \sim 1.300) \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 。

1.2 实验设备

生烃 – 溶蚀实验采用本单位自主研发设计的生烃模拟实验装置和溶蚀模拟实验装置(图 2), 可模拟深层环境下的高温高压环境和封闭/开放体系环境, 模拟不同有机质类型、成熟度、埋藏深度(对应温度/压力)、流速等条件下生烃酸性流体对碳酸盐岩储层的溶蚀改造作用及影响程度。

生烃模拟实验装置可模拟烃源岩在不同热演化阶段生成的酸性流体, 比实验室配置的单一酸性成分流体如乙酸溶液、二氧化碳溶液等更接近地质环境真实流体; 溶蚀模拟实验装置可比较不同烃源岩、热演化程度( $R_o$ )、温度、压力、流速等因素对碳酸盐岩溶蚀改造的影响程度。实验装置主要技术指标分别为: 生烃模拟装置温度范围为室温至 600  $^{\circ}\text{C}$ , 压力范围为常压至

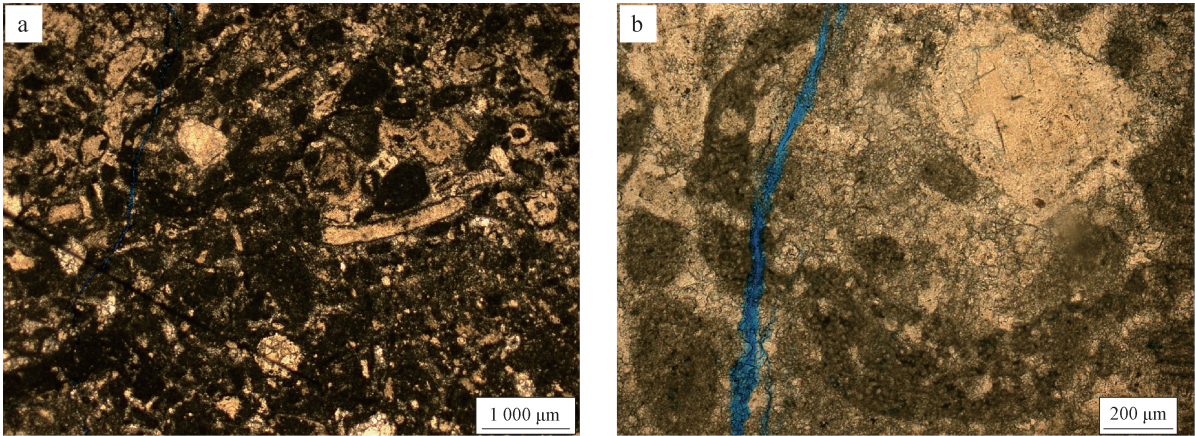


图 1 塔里木盆地南一沟剖面鹰山组柱塞样岩石镜下特征

Fig.1 Microscopical characteristics of the plunger-shaped rock samples from the Nanyigou outcrop, Tarim Basin  
a. 含生物碎屑团块泥晶灰岩; b. 微裂缝



图2 生烃模拟实验装置及溶蚀模拟实验装置

Fig. 2 The equipments of hydrocarbon generation and dissolution simulation experiment

120 MPa, 生烃反应釜可以装配粉状/块状烃源岩样品; 溶蚀模拟装置的岩心夹持器可装载直径 2.5 cm 的柱塞样样品, 温度范围为室温至 200 °C, 压力范围为常压至 100 MPa。

### 1.3 实验流程

为了量化表征生烃流体对碳酸盐岩溶蚀改造效应, 运用岩心纳米 CT、扫描电镜 (FIB-SEM)、X-射线衍射仪、电感耦合等离子光谱仪和多功能覆压气体渗透率分析仪等仪器进行溶蚀前后宏观和微观原位对比分析。具体实验步骤如下: ①挑选合适的实验样品: 对烃源岩进行有机地球化学分析, 确定其丰度、类型及成熟度。根据岩石薄片确定柱塞样岩性并测定矿物组分和含量, 将储层样品均分为 4 份直径 2.5 cm 的柱塞样, 使用去离子水超声清洗后在恒温 110 °C 的烘箱里烘干 24 h; ②实验前分析测试: 测定柱塞样反应前孔隙度、渗透率, 再用岩心纳米 CT 和扫描电镜确定宏观和微观的孔隙与裂缝特征; ③生烃模拟实验: 生烃实验前, 将烃源岩粉碎至 10~20 目, 每次加入等量的 230.7 g 烃源岩和 90 mL 去离子水, 以 1 °C/min 升温速率增至模拟温度, 恒温 48 h 后反应生烃产物沿管线进入后续溶蚀反应装置; ④溶蚀模拟实验: 首先将柱塞样烘干 24 h 后称取其质量  $m_1$ , 装入夹持器中, 设置温箱温度和恒定流速 (0.05 mL/min)。待反应体系平衡后 (30 min) 每隔 0.5~1 h 收集反应装置出口端的出口液 5 mL, 用于分析反应过程中流体内钙镁离子浓度变化, 每一组溶蚀实验反应时间为 6~8 h; ⑤实验后分析: 溶蚀模拟结束后收集反应油、气和流体 (水溶液), 测试有机酸组成。再将柱塞样进行超声清洗, 烘干 24 h 后称其质量  $m_2$ , 计算水岩比和质量损失率, 测试反应后孔隙度

和渗透率参数, 通过岩心纳米 CT 和扫描电镜观察对比同一位置的宏观和微观的孔隙、裂缝特征。完成一组生烃及溶蚀联合模拟实验后, 重复以上流程直至完成所有设计实验。

通过高分辨率质谱分析仪定性分析生烃流体中的酸性组分 (Bruker apex-9.4TFT-ICR MS, 中国石油大学, 北京); 电感耦合等离子体发射光谱仪分析流体中的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  离子含量 (Agilent 715 OES, 核工业研究所); X-衍射扫描仪分析样品矿物组成和含量 (Bruker D8, 核工业研究所); 通过扫描电镜观察岩样同一位置反应前后表面形貌的变化, 通过能谱对表面成分进行定性半定量测定 (Helios 650, 中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所); 通过岩心纳米 CT 扫描观察反应前后储集空间的变化 (Nano Voxel 3502E, 中科院力学所); 通过多功能覆压气体渗透率分析仪测定反应前后岩心样的物性 (3H-2000-MCUK, 中科院力学所), 通过岩石热解分析仪分析烃源岩 (Rock-Eval 6, 中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所)。

## 2 实验结果及讨论

按照设计的实验方案, 完成了一系列生烃及溶蚀模拟实验。从溶蚀率、溶出钙镁离子浓度、温度/压力以及物性变化, 宏观微观表面形貌变化, 储集空间形态变化等方面定性定量比较分析不同埋藏深度下烃源岩生烃过程伴生的酸性流体对不同深度碳酸盐岩储层的溶蚀-沉淀规律, 探索中、深埋藏环境下生烃流体与碳酸盐岩发生水岩反应的机制。

### 2.1 不同生烃/溶蚀温度下的溶蚀率变化

每一组生烃模拟实验产生的酸性流体体积约为 60~70 mL, 且每一组溶蚀模拟实验的反应时长约为 6~8 h。称量溶蚀前后的柱塞样质量, 并计算溶蚀质量损失率 [溶蚀质量损失率 = (反应前样品质量 - 反应后样品质量) / 反应前样品质量 × 100%] (表 3)。330 °C 生烃-89 °C 溶蚀实验的柱塞样, 溶蚀前后质量损失率为 0.49%; 350 °C 生烃-131 °C 溶蚀实验的柱塞样, 溶蚀前后质量损失率为 0.24%; 375 °C 生烃-153 °C 溶蚀实验的柱塞样, 溶蚀前后质量损失率为 0.05%; 420 °C 生烃-169 °C 的柱塞样, 溶蚀前后质量损失率为 0.03% (图 3)。这表明生烃伴生的酸性流体对碳酸盐岩产生明显溶蚀作用, 并随着生烃阶段及溶蚀阶段温度的上升, 柱塞样的质量损失逐渐减少。



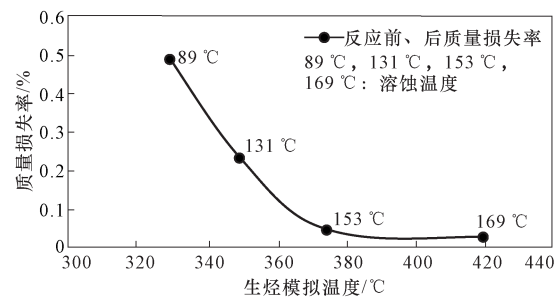


图 3 塔里木盆地鹰山组柱塞样溶蚀过程损失质量与温度变化趋势

Fig.3 Mass loss during carbonate rock dissolution under different temperatures in an open reaction simulation system, Yingshan Formation, Tarim Basin

其中溶蚀温度 169 ℃ 的柱塞样质量损失仅为溶蚀温度 89 ℃ 质量损失的 1/15,说明生烃流体对柱塞样的溶蚀强度明显减弱。

随着烃源岩热演化程度升高,干酪根裂解产生油的同时伴生大量气体(如 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S 和 CH<sub>4</sub>)和有机酸组分<sup>[7]</sup>。生烃过程伴生的酸性流体的主要成分是短链有机酸(甲酸、乙酸等)及弱酸 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,生烃流体 pH 值在 4.5 左右。从烃源岩低演化到高演化阶段,生烃流体中的有机酸含量先升高再逐渐减少<sup>[7]</sup>。这些伴生的 CO<sub>2</sub> 气体和有机酸溶于水中,具备溶蚀碳酸盐岩储层的能力,尤其是在生油高峰前后出现的 CO<sub>2</sub> 和有机酸生成高峰期。总体上,该烃源岩在热演化过程中( $R_o=0.90\% \sim 1.63\%$ ;  $T_{max}=330 \sim 420\text{ }^{\circ}\text{C}$ )裂解产生的 CO<sub>2</sub> 气体百分含量逐渐降低,溶蚀实验前 CO<sub>2</sub> 气体百分含量从 330 ℃ 的 58.68% 降至 420 ℃ 的 38.01%,实验后 CO<sub>2</sub> 气体百分含量从 330 ℃ 的 43.44% 降至 420 ℃ 的 34.74%。从 CO<sub>2</sub> 气体百分含量溶蚀实验前后损失率来看,随着生烃和溶蚀温度升高,其损失率逐渐降低,与柱塞样质量损失率变化趋势一致。这表

明随着生烃-溶蚀温度的升高,流体和气体成分中酸性成分的含量是逐渐减少的,并且直接导致了生烃流体溶蚀样品的程度逐渐减弱。本实验中溶蚀温度处于 89 ~ 169 ℃,和此前研究中开放系统下碳酸盐岩溶蚀窗的温度范围和变化规律进行比对,位于溶蚀窗体中的溶蚀下降趋势,在这一温度区间碳酸盐岩溶蚀强度随着温度增加而逐渐降低<sup>[2,21-22]</sup>。

2.2 不同生烃/溶蚀温度下的溶出钙、镁离子对比

依据每一组生烃及溶蚀模拟实验中溶蚀前后流体中的钙、镁离子含量,计算溶出钙、镁离子变化比值(反应后溶出钙、镁离子浓度-反应前溶出钙、镁离子浓度)/反应前溶出钙、镁离子浓度)。其中 330 ℃ 生烃-89 ℃ 溶蚀的柱塞样溶出的钙离子浓度、镁离子浓度以及钙、镁离子浓度和的前、后变化比值最为显著,反应后溶出钙、镁离子浓度和是反应前的 2.4 倍;随着生烃阶段温度以及溶蚀阶段温度的升高,阳离子溶出浓度随之下降,其中 420 ℃ 生烃-169 ℃ 溶蚀模拟实验的柱塞样反应后溶出钙、镁离子浓度和是反应前的 2.0 倍(图 4a)。另外,对每个生烃及溶蚀模拟实验连续取样的钙、镁离子总浓度求取平均值,从 330 ℃ 生烃-89 ℃ 溶蚀实验的平均值为 236 mg/L 逐渐降低到 420 ℃ 生烃-169 ℃ 溶蚀实验的 186 mg/L(表 4)。总体上,在每一组生烃及溶蚀实验中,随时间的变化钙、镁离子浓度之和逐渐上升(图 4b),与前人研究的变化规律相似<sup>[23,31]</sup>,表明了生烃酸性流体持续溶蚀碳酸盐岩,钙、镁离子持续积累。综合各个温度点溶出的钙和镁阳离子浓度可以得知,随着生烃阶段以及溶蚀阶段温度的升高,阳离子溶出浓度随之下降;同溶蚀质量损失率和 CO<sub>2</sub> 气体损失率随着溶蚀温度上升而下降的趋势相一致,对应中埋藏阶段的溶蚀强度大于晚期埋藏阶段溶蚀强度。

表 3 塔里木盆地鹰山组柱塞样溶蚀实验前、后质量、CO<sub>2</sub> 百分含量、阳离子含量及其变化率

Table 3 Contents and ratios of mass, CO<sub>2</sub> percentage composition, and cations (Mg<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup>) of the plunger-shaped samples before and after experiments from the Yingshan Formation, Tarim Basin

| 生烃<br>温度/<br>℃ | 溶蚀<br>温度/<br>℃ | 溶蚀实验前           |                        |                               |                  |                                        |                 | 溶蚀实验后              |                               |                  |                                        |       |                          | 溶蚀实验前、后变化率/%     |                  |                                        |  |  |
|----------------|----------------|-----------------|------------------------|-------------------------------|------------------|----------------------------------------|-----------------|--------------------|-------------------------------|------------------|----------------------------------------|-------|--------------------------|------------------|------------------|----------------------------------------|--|--|
|                |                | 溶蚀前<br>质量 $m_1$ | CO <sub>2</sub> /<br>% | 阳离子含量/(mg · L <sup>-1</sup> ) |                  |                                        | 溶蚀后<br>质量 $m_2$ | CO <sub>2</sub> /% | 阳离子含量/(mg · L <sup>-1</sup> ) |                  |                                        | 质量    | CO <sub>2</sub> 相<br>对含量 | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> +<br>Mg <sup>2+</sup> |  |  |
|                |                |                 |                        | Mg <sup>2+</sup>              | Ca <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> +<br>Mg <sup>2+</sup> |                 |                    | Mg <sup>2+</sup>              | Ca <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> +<br>Mg <sup>2+</sup> |       |                          |                  |                  |                                        |  |  |
| 330            | 89             | 34.734 38       | 58.68                  | 2.46                          | 87.7             | 90.16                                  | 34.562 87       | 43.44              | 9.09                          | 203.0            | 212.09                                 | 0.497 | 25.97                    | 2.70             | 1.31             | 1.35                                   |  |  |
| 350            | 131            | 37.173 29       | 43.05                  | 2.28                          | 55.4             | 57.68                                  | 37.085 78       | 36.42              | 6.12                          | 106.0            | 112.12                                 | 0.240 | 15.39                    | 1.68             | 0.91             | 0.94                                   |  |  |
| 375            | 153            | 40.961 26       | 37.57                  | 4.22                          | 93.9             | 98.12                                  | 40.940 60       | 34.16              | 9.63                          | 175.0            | 184.63                                 | 0.050 | 9.07                     | 1.28             | 0.86             | 0.88                                   |  |  |
| 420            | 169            | 46.957 84       | 38.01                  | 2.87                          | 16.2             | 19.07                                  | 46.943 57       | 34.74              | 6.05                          | 31.1             | 37.15                                  | 0.030 | 8.61                     | 1.11             | 0.92             | 0.95                                   |  |  |

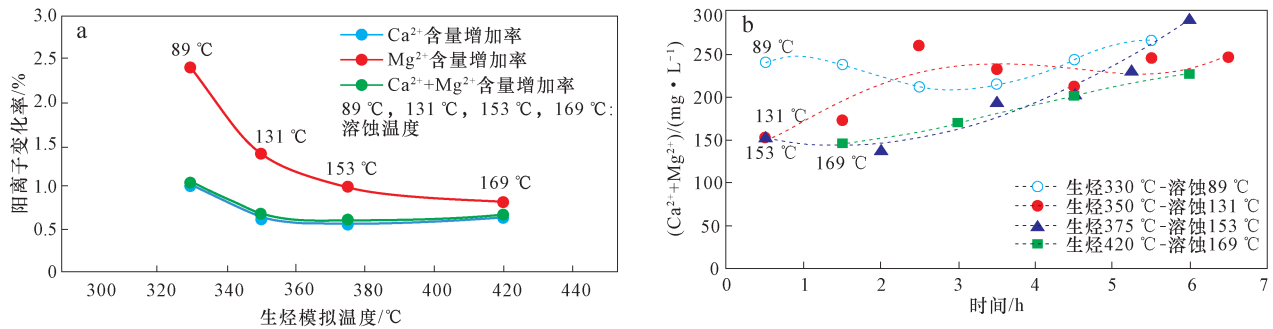


图 4 塔里木盆地鹰山组柱塞样开放体系下溶蚀实验前、后阳离子变化特征

Fig. 4 Characteristics of cation ratio before and after carbonate rock dissolution in an open reaction simulation system, Yingshan Formation, Tarim Basin  
a. 阳离子含量变化率与温度的关系; b. 阳离子含量随时间变化趋势

表 4 塔里木盆地鹰山组柱塞样生烃模拟实验中不同时间段阳离子 (Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup>) 含量  
Table 4 The concentration of Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup> cations of the plunger-shaped samples at different times during the simulation experiments, Yingshan Formation, Tarim Basin

| 离子含量/<br>(mg·L <sup>-1</sup> )         | 生烃温<br>度/°C | 溶蚀温<br>度/°C | 时间/h   |     |        |        |        |        |        |     |        |     |        |        |        |
|----------------------------------------|-------------|-------------|--------|-----|--------|--------|--------|--------|--------|-----|--------|-----|--------|--------|--------|
|                                        |             |             | 0.5    | 1.0 | 1.5    | 2.0    | 2.5    | 3.0    | 3.5    | 4.0 | 4.5    | 5.0 | 5.5    | 6.0    | 6.5    |
| Ca <sup>2+</sup> +<br>Mg <sup>2+</sup> | 330         | 89          | 240.42 | —   | 237.55 | —      | 211.12 | —      | 214.96 | —   | 242.81 | —   | 266.37 | —      | —      |
|                                        | 350         | 131         | 153.14 | —   | 172.64 | —      | 259.08 | —      | 231.73 | —   | 211.76 | —   | 245.42 | —      | 246.01 |
|                                        | 375         | 153         | 153.69 | —   | —      | 137.71 | —      | —      | 193.30 | —   | 200.90 | —   | —      | 291.40 | —      |
|                                        | 420         | 169         | —      | —   | 145.42 | —      | —      | 169.85 | —      | —   | 201.54 | —   | —      | 226.93 | —      |

注：“—”表示无数据。

2.3 溶蚀前、后表面形貌及储集空间对比

2.3.1 溶蚀前、后表面形貌对比

借助扫描电镜 (FIB-SEM) 原位表征生烃 - 溶蚀实验反应前后碳酸盐岩柱塞样的表面形貌变化 (图 5), 主要通过观察样品内部孔、洞和缝产状特征, 以及晶体表面微观形貌特征定性判断不同温度、压力条件下生烃及溶蚀实验对柱塞样的溶蚀改造过程和改造程度。

通过原位对比每组生烃及溶蚀模拟实验前后样品表面的形貌特征变化, 观察到溶蚀前样品内发育微裂缝和孔隙, 直径为几十到上百微米, 沿裂缝或孔隙内方解石具菱形晶面, 断面呈阶梯状, 表面晶体形貌完整, 晶体棱角平直, 晶体排列规则, 表面未见明显溶蚀现象, 仅局部发育一些极细针孔 (图 5a, c, e, g)。但在溶蚀后可见明显的溶蚀现象, 体现在微裂缝明显变化, 颗粒间缝和晶间缝扩大, 晶体表面棱角消失呈圆状弯曲, 晶体表面出现大量溶蚀孔 (图 5b, d, f, h)。

对比不同温度、压力条件下柱塞样溶蚀后的形貌特征, 330 °C 生烃 - 89 °C 溶蚀模拟实验点中溶蚀现象

最为显著, 溶蚀缝扩大最明显, 方解石晶体被溶蚀掉最多, 表面出现大量蜂巢状溶孔 (图 5b)。进一步对比 350 °C 生烃 - 131 °C 溶蚀实验前后的原位形貌特征表明, 溶蚀前后微形貌特征发生显著改变 (图 6), 可见明显的溶蚀特征, 溶蚀后颗粒表面明显缺失, 晶体间裂缝扩大, 同时在沿着裂缝和晶体解理方向出现新溶缝和孔隙, 可能是当酸性流体流经较大裂缝时, 沟通附近的节理, 在结构缺陷处进行溶蚀产生小孔缝。局部断面进一步放大仍可见典型的溶蚀特征 - 溶蚀前晶体表面光滑, 晶形完好, 晶体边缘平直 (图 6c), 溶蚀后晶体被破坏, 发育大量呈蜂窝状溶蚀孔 (图 6d)。但随着生烃 - 溶蚀温度的升高, 样品的溶蚀程度也依次减弱。其中 420 °C 生烃 - 169 °C 溶蚀模拟实验后的样品溶蚀现象最不显著, 晶体保存较好, 晶体外形较为完整, 仅发生微弱变化 (图 5h)。随温度升高, 原位微观溶蚀现象及强度的变化趋势与溶蚀溶出阳离子浓度和溶蚀质量损失率依次减弱的趋势相一致。

2.3.2 溶蚀前、后储集空间对比

使用纳米 CT 表征生烃 - 溶蚀反应前后柱塞样的



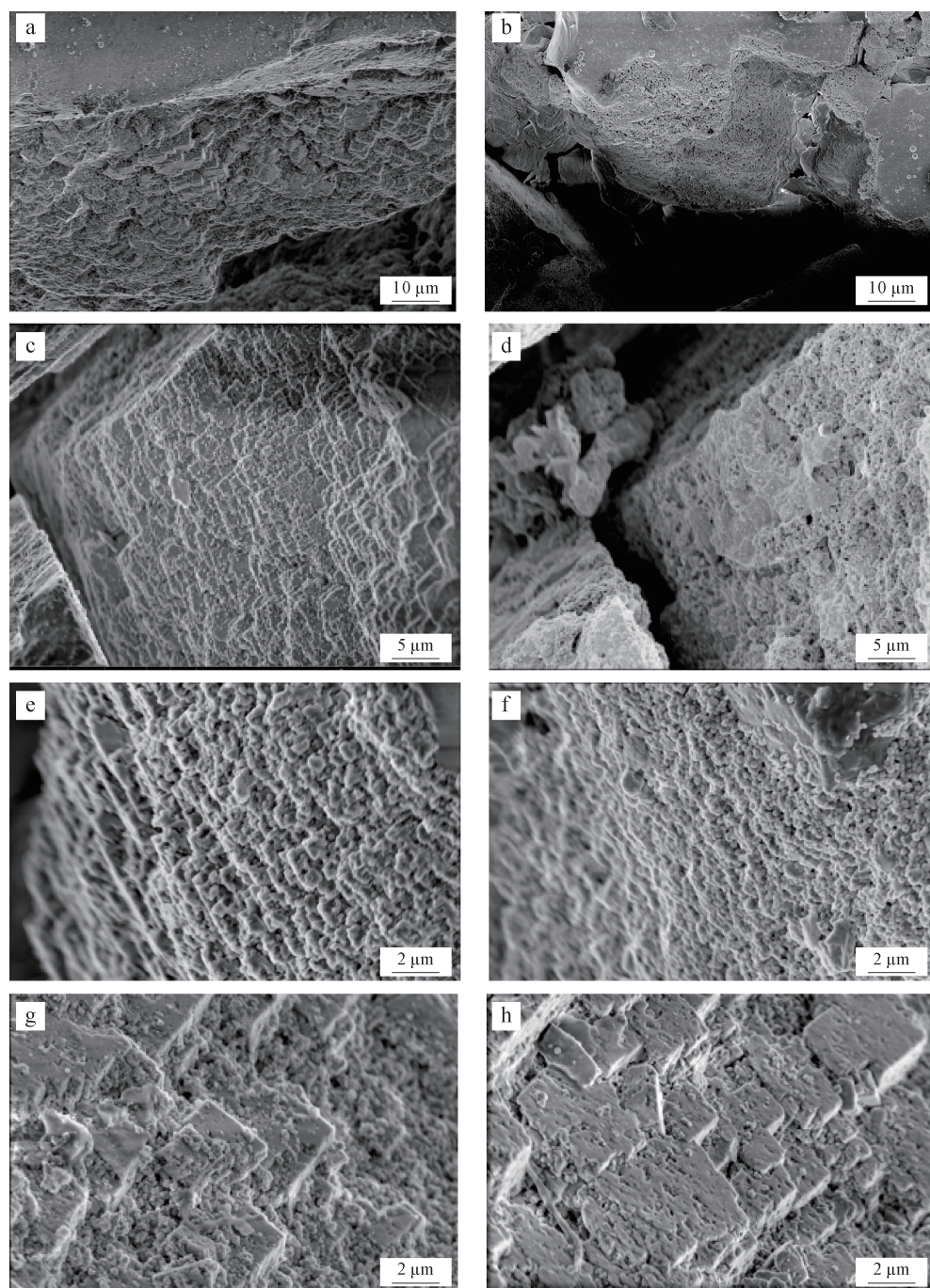


图5 塔里木盆地鹰山组柱塞样溶蚀前、后断面处微观形貌特征原位对比

Fig. 5 In-situ comparisons of micromorphology characteristics of the plunger-shaped samples at the section before and after simulation experiments, Yingshan Formation, Tarim Basin

a, c, e, g. 溶蚀前形貌特征; b, d, f, h. 溶蚀后形貌特征, 分别对应 330 °C 生烃 - 89 °C 溶蚀, 350 °C 生烃 - 131 °C 溶蚀, 375 °C 生烃 - 153 °C 溶蚀以及 420 °C 生烃 - 169 °C 溶蚀

储集空间变化特征, 主要通过总孔隙数、总喉道数、平均孔隙直径和平均喉道直径等参数判断反应前、后的储集空间体积变化, 通过对比反应前、后孔隙度与渗透率变化, 定量判断物性变化特征。

柱塞样孔隙度结果表明, 随着生烃阶段以及溶蚀阶段温度的升高, 每组实验的柱塞样孔隙度均有所

增加, 孔隙度变化率为 7.7% ~ 16.0%, 但其渗透率却严重降低, 最多可降低 88% (表 5)。每组样品的孔隙网络抽提结果也能反映其孔隙度和渗透率变化特征。350 °C 生烃 - 89 °C 溶蚀实验的柱塞样反应前总喉道数为 78 880 个, 平均喉道直径为 28.3 μm; 溶蚀反应后总喉道数为 44 586 个, 平均喉道直径为 37.1 μm。



平均孔隙直径由 41.2  $\mu\text{m}$  增加到 49.3  $\mu\text{m}$ ,孤立孔隙数由 5 925 个增加到了 6 398 个,总孔隙数从 57 955 个减少到 34 105 个。反应后的孔隙度较反应前增加了 7.7%(图 7a—d)。375  $^{\circ}\text{C}$  生烃 - 153  $^{\circ}\text{C}$  溶蚀实验的柱塞样总喉道数为 74 363 个,平均喉道直径为 30.8  $\mu\text{m}$ ;溶蚀反应后总喉道数为 54 480 个,平均喉道直径为 19.1  $\mu\text{m}$ 。平均孔隙直径由 43.2  $\mu\text{m}$  减少到了 41.3  $\mu\text{m}$ ,孤立孔隙数由 28 179 个增加到了 34 457 个,总孔隙数从 77 602 个减少到 75 845 个。反应后的孔隙度较反应前增加了 10%,但是渗透率降低 79%(图 7e—h)。420  $^{\circ}\text{C}$  生烃 - 169  $^{\circ}\text{C}$  溶蚀实验的柱塞样总喉道数为 41 849 个,平均喉道直径为 38.6  $\mu\text{m}$ ;溶蚀反应后总喉道数为 30 352 个,平均喉道直径为 30.1  $\mu\text{m}$ 。平均孔

隙直径由 46.8  $\mu\text{m}$  减少到了 44.6  $\mu\text{m}$ ,孤立孔隙数由 15 191 个减少到了 9 708 个,总孔隙数从 41 240 个减少到 30 953 个。反应后的孔隙度较反应前增加了 16%,但是渗透率降低了 88%(图 7i—l)。

综合比较以上 3 个柱塞样在反应前后孔喉参数的变化特征,350  $^{\circ}\text{C}$  生烃 - 89  $^{\circ}\text{C}$  溶蚀反应的柱塞样平均喉道直径和平均孔隙直径经溶蚀后均得到扩大(图 8)。但是总喉道数和总孔隙数都相应的减少,这说明了溶蚀作用使孔隙和喉道直径扩大或合并,导致数量减少,但总体的储集空间体积增加,因此反应后的孔隙度有所增加。其余两个温度的柱塞样反应前、后平均喉道直径、平均孔隙直径、总喉道数与总孔隙数都略有减少,有可能是经过溶蚀后喉道和孔隙都得

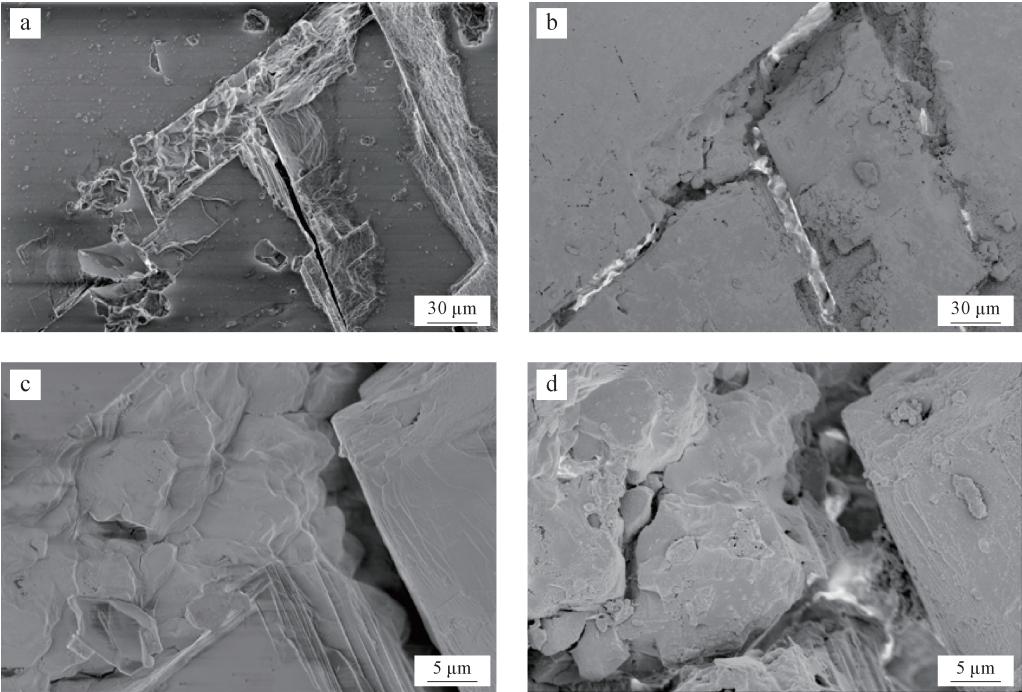


图 6 塔里木盆地鹰山组柱塞样 350  $^{\circ}\text{C}$  生烃 - 131  $^{\circ}\text{C}$  溶蚀模拟实验样品溶蚀前、后微观形貌特征原位对比  
Fig. 6 In-situ comparisons of micromorphology characteristics of the plunger-shaped samples at the section before and after 350  $^{\circ}\text{C}$  hydrocarbon generation - 131  $^{\circ}\text{C}$  dissolution simulation experiments, Yingshan Formation, Tarim Basin  
a, c. 溶蚀前特征; b, d. 溶蚀后特征

表 5 塔里木盆地鹰山组柱塞样生烃及溶蚀模拟实验温度、压力参数及样品孔隙度和渗透率  
Table 5 Temperature and pressure parameters in the source rock hydrocarbon generation and dissolution simulation experiments, and the porosity and permeability of the plunger-shaped samples taken from the Yingshan Formation, Tarim Basin

| 生烃温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 溶蚀温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 反应前孔隙度/ $\%$ | 反应前渗透率/ $(10^{-3} \mu\text{m}^2)$ | 反应后孔隙度/ $\%$ | 反应后渗透率/ $(10^{-3} \mu\text{m}^2)$ | 孔隙度变化率/ $\%$ | 渗透率变化率/ $\%$ |
|--------------------------|--------------------------|--------------|-----------------------------------|--------------|-----------------------------------|--------------|--------------|
| 330                      | 89                       | 1.49         | 1.300                             | —            | —                                 | —            | —            |
| 350                      | 131                      | 1.43         | 0.733                             | 1.54         | —                                 | 7.7          | —            |
| 375                      | 153                      | 1.00         | 0.740                             | 1.10         | 0.157                             | 10.0         | -79          |
| 420                      | 169                      | 0.89         | 1.082                             | 1.03         | 0.133                             | 16.0         | -88          |

到了扩大和合并,虽然喉道和孔隙平均直径减少,但总的储集空间体积得到了增加,因此总孔隙度还是有所增加,但是随着储集空间内原有碳酸盐岩矿物的溶解再沉淀,或者裂缝处垮塌堵塞了原先直径较小的孔喉和裂缝,降低了连通性,导致渗透率减少较为明显。

## 2.4 埋藏溶蚀对于储层的改造作用

埋藏溶蚀是碳酸盐岩在中、深埋藏阶段下受盆地深部流体、层间卤水、热液流体和热化学还原作用形成的酸性流体溶蚀改造的现象<sup>[7,30,33]</sup>。埋藏阶段碳酸盐岩原生孔隙的保存和次生孔隙的生成,进一步决定了碳酸盐岩储层的品质<sup>[11,34-35]</sup>。碳酸盐岩储层的品质由“五元控储”中的 5 种因素所控制,其中流体是改造

碳酸盐岩储层的主要因素<sup>[2,34-35]</sup>。埋藏溶蚀伴随烃源岩有机质热演化和生排烃过程,烃源岩热演化可以释放大量的短链有机酸,有机酸流体沿着沉积间断面与不整合面或者断裂裂缝运移至附近的上覆碳酸盐岩并对其溶蚀改造,从而形成溶蚀次生孔隙。埋藏溶蚀常见于各油气田深层地区,如普光气田的深部地层就经受了至少两期埋藏溶蚀的改造作用(图 9)<sup>[35]</sup>。其中第一期溶蚀的酸性流体来自有机质成熟裂解成为乙酸,乙酸进一步裂解成甲烷和二氧化碳气体。二氧化碳溶解于孔隙水之间形成碳酸溶液,与有机酸溶液共同溶蚀围岩或者沿裂缝运移溶蚀上覆地层。本研究模拟实验中烃源岩热演化之后的酸性气体及酸性流体经过高分辨质谱和气相质谱分析,主要酸性成分是短链有机酸、CO<sub>2</sub> 及 CH<sub>4</sub> 等。

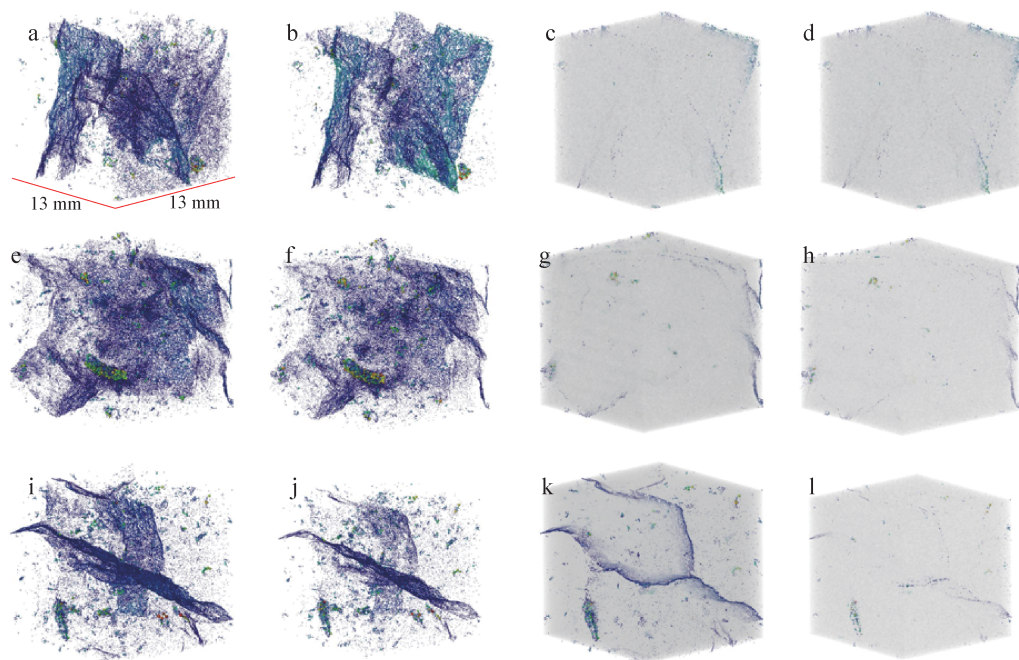


图 7 塔里木盆地鹰山组柱塞样纳米 CT 扫描提取的实验样品溶蚀前、后的储集空间

Fig. 7 Changes in storage space of the plunger-shaped samples revealed by nanometer CT scanning before and after simulated experiments, Yingshan Formation, Tarim Basin

a—d. 350 °C 生烃—131 °C 溶蚀样品; e—h. 375 °C 生烃—153 °C 溶蚀样品; i—l. 420 °C 生烃—169 °C 溶蚀样品; a, e, i, c, g, k. 各柱塞样反应前子区域孔隙网络抽提结果可视化结果; b, f, j, d, h, l 各柱塞样反应后子区域孔隙网络抽提结果可视化结果

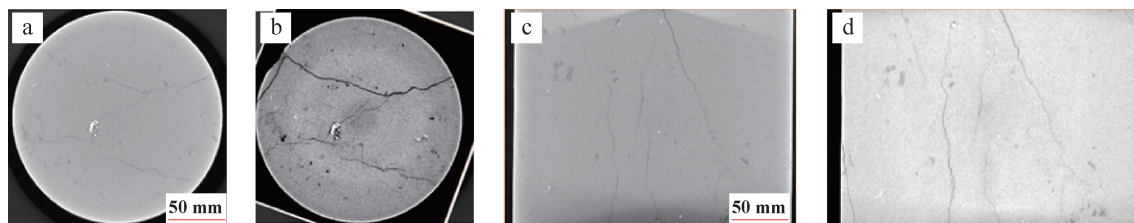


图 8 塔里木盆地鹰山组柱塞样 350 °C 生烃—89 °C 溶蚀反应的柱塞样(直径 2.5 cm)反应前、后 CT 切片对比

Fig. 8 Comparisons of CT images before and after simulated experiments at a temperature of 350 °C of the plunger-shaped samples

a diameter of 2.5 cm from the Yingshan Formation, Tarim Basin

a, b. 横截面溶蚀前、后对比; c, d. 纵切面溶蚀前、后对比



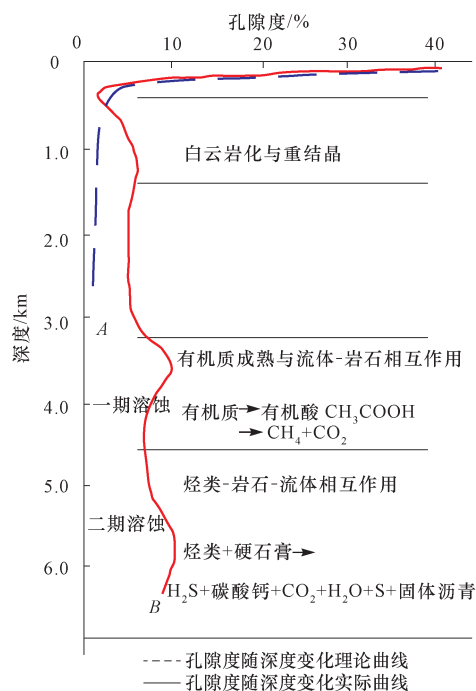


图9 普光气田白云岩两期溶蚀示意图(修改自文献[35])

Fig. 9 The schematic diagram of two-stage dissolution of dolomite samples from Puguang gas field(modified from reference [35])

Choquette 和 James<sup>[36]</sup> 研究认为,随着深度的增加,地层孔隙度变化可能经过了以下的几个过程:①灰岩正常的埋藏曲线(孔隙度随埋深增加呈指数递减);②大气淡水对孔隙度的破坏或促进作用;③晚埋藏期烃类裂解产物溶解碳酸盐岩矿物形成次生孔隙;④超压形成保存了一定的孔隙(图10)。Choquette 和 James 认为

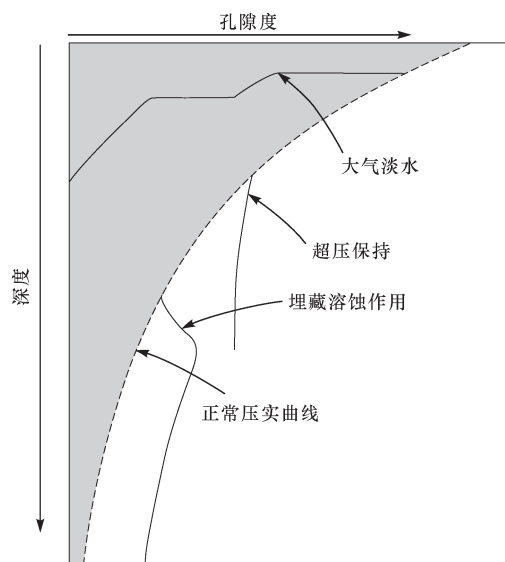


图10 碳酸盐岩埋藏深度-孔隙度理论曲线  
(修改自文献[36])

Fig. 10 The theoretical porosity-depth curves of carbonate rocks (modified from reference[36])

埋藏阶段酸性流体增加储层孔隙度,在晚埋藏阶段生烃裂解产物溶解了碳酸盐岩矿物,从而形成了次生孔隙。

但是目前对于埋藏溶蚀对储层改造的程度,还有一定的争论。通常认为碳酸盐岩储层的品质好坏最主要的决定因素仍是原始沉积相<sup>[2,28]</sup>。而碳酸盐岩经过一系列的建设性成岩(溶蚀、白云岩化)和破坏性成岩作用(胶结、压实等)之后,孔隙的保持和形成是非常复杂的演化过程。Jiang 等以四川飞仙关组为研究对象,定量模拟计算封闭体系中晚期埋藏溶蚀作用对储层的影响,认为埋藏溶蚀能够提高储层孔隙度约1.6%,同时储层渗透率翻倍<sup>[13]</sup>。

## 2.5 物性改变与流体改造的关系

碳酸钙矿物容易溶解,也非常容易沉淀。判断碳酸钙溶解沉淀趋势,主要是通过流体中碳酸钙离子积和该温度下的碳酸钙标准溶度积的比值饱和度 $\Omega$ 来判断<sup>[37]</sup>。

$$\Omega = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]/K_{\text{spCaCO}_3} \quad (1)$$

式中: $[\text{Ca}^{2+}]$ 为流体中 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度, mol/L;  $[\text{CO}_3^{2-}]$ 为流体中 $\text{CO}_3^{2-}$ 浓度, mol/L;  $K_{\text{spCaCO}_3}$ 为该温度下的碳酸钙标准溶度积。

碳酸盐岩-流体反应体系中,水岩比控制了开放程度<sup>[5]</sup>。开放体系碳酸盐岩地层中的流体不断流过岩石表面,存在持续的能量和物质的交换<sup>[10-22]</sup>,由于流体的极度不饱和,此时饱和度 $\Omega$ 远远小于1,所以反应持续向着碳酸钙矿物溶解的方向进行,微观表现为流体中的钙离子和碳酸根离子浓度持续增加,宏观表现为岩石表面微小的溶蚀孔洞缝逐渐连通,并且扩大为较为大型的溶蚀孔洞缝。当深层流体量极为有限的情况下,水岩比较低(约为3:1),流体中钙离子和碳酸根离子浓度迅速增加,饱和度 $\Omega$ 也随着增加直至过饱和状态,此时流体已经不再具备溶解更多矿物的能力,很容易沉淀出碳酸钙矿物堵塞小缝小洞。以上的流体运移及离子-矿物之间的动态平衡造成了宏观上大孔洞缝扩大,小孔洞缝收缩的现象。

利用模拟实验得到的孔隙度数据显示酸性流体对储层孔隙度有一定的改善性,但渗透率改善并不显著。这主要是因为实验体系中流体流速仅为0.05 mL/min,虽然碳酸盐岩矿物可被酸性流体溶蚀,但极慢的成岩流体流速,极小的水岩比导致流体中碳酸钙迅速饱和和沉淀,胶结了微小裂缝,造成储层局部致密化。余敏等对比了不同孔隙类型对碳酸盐岩溶蚀效应的影响程度,其中孔隙型储层经溶蚀以增加孔隙为主,裂缝型以增加渗透率为主<sup>[38]</sup>。彭军等也认为原岩储集空间及孔隙结构能够控制流体渗流特征,孔隙型岩石溶蚀后以孔隙的扩



溶为主<sup>[23]</sup>。本研究中的柱塞样较致密,孔隙度和渗透率都很小,经过酸性流体的溶蚀,表面原有孔洞进一步扩大,小型裂缝扩溶,更小的微裂缝被胶结物堵塞。因此流体流速(即水岩比)、碳酸钙饱和度和样品初始孔隙类型共同控制了反应后碳酸盐岩样品的物性变化趋势。

### 3 结论

1) 烃源岩地层孔隙生烃模拟实验装置和溶蚀模拟实验装置,能够模拟不同温度和压力条件下烃源岩生烃产物(油、气和有机酸等)对碳酸盐岩溶蚀改造的过程。

2) 实验明确了在中、深层埋藏过程中,烃源岩热演化过程中伴生的有机酸和CO<sub>2</sub>等,能够溶蚀碳酸盐岩储层,并且随着埋藏程度增加溶蚀程度减弱。主要成因是随着生烃温度的增加,生烃伴生流体中的酸含量减低,流体溶蚀能力下降导致。

3) 埋藏溶蚀优先沿着晶体边缘、裂缝以及节理方向发育,优先扩溶原有孔洞缝;溶蚀扩大了原有储集空间,提高孔隙度。极慢的成岩流体流速,极小的水岩比,可能会导致储层中原有微裂缝被胶结,从而降低渗透率。

4) 流体在运移过程中改善储层物性还是降低储层物性,主要由流体中的碳酸钙饱和度、流体流速、水岩比和原有孔隙结构等因素共同决定。流体中较低的碳酸钙饱和度,较快的流速,较高的水岩比以及孔洞缝发育的碳酸盐岩,是形成优质碳酸盐岩储层的有利因素。

### 参 考 文 献

- [1] 焦方正. 塔里木盆地顺北特深碳酸盐岩断溶体油气藏发现意义与前景[J]. 石油与天然气地质, 2018, 39(2): 5-14.  
Jiao Fangzheng. Significance of oil and gas exploration in NE strike-slip fault belts in Shuntuoguole area of Tarim Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2018, 39(2): 5-14.
- [2] 何治亮, 张军涛, 丁茜, 等. 深层-超深层优质碳酸盐岩储层形成控制因素[J]. 石油与天然气地质, 2017, 38(4): 633-644, 763.  
He Zhiliang, Zhang Juntao, Ding Qian, et al. Factors controlling the formation of high-quality deep to ultra-deep carbonate reservoirs[J]. Oil & Gas Geology, 2017, 38(4): 633-644, 763.
- [3] Schmoker J W, Halley R B. Carbonate porosity versus depth: A predictable relation for South Florida[J]. AAPG Bulletin, 1982, 66(12): 2561-2570.
- [4] Ehrenberg S N, Nadeau P H. Sandstone versus carbonate petroleum reservoirs: A global perspective on porosity depth and porosity-permeability relationships[J]. AAPG Bulletin, 2005, 89(4): 435-445.
- [5] Ehrenberg S N, Walderhaug O, Bjorlykke. Carbonate porosity creation by mesogenetic dissolution: Reality or illusion? [J]. AAPG Bulletin, 2012, 97(2): 345-345.
- [6] Zhu D Y, Meng Q Q, Jin Z J, et al. Formation mechanism of deep Cambrian dolomite reservoirs in the Tarim basin, northwestern China [J]. Marine & Petroleum Geology, 2015, 59(59): 232-244.
- [7] Hao F, Zhang X, Wang C, et al. The fate of CO<sub>2</sub> derived from thermochemical sulfate reduction (TSR) and effect of TSR on carbonate porosity and permeability, Sichuan Basin, China [J]. Earth-Science Reviews, 2015, 141: 154-177.
- [8] 朱光有, 张水昌, 梁英波, 等. TSR对深部碳酸盐岩储层的溶蚀改造——四川盆地深部碳酸盐岩优质储层形成的重要方式[J]. 岩石学报, 2006, 22(8): 2182-2194.  
Zhu Guangyou, Zhang Shuichang, Liang Yingbo, et al. Dissolution and alteration of the deep carbonate reservoir by TSR: An important type of deep-burial high-quality carbonate reservoirs in Sichuan Basin [J]. Acta Petrologica Sinica, 2006, 22(8): 2182-2194.
- [9] 朱东亚, 金之钧, 胡文瑄, 等. 塔里木盆地深部流体对碳酸盐岩储层影响[J]. 地质论评, 2008, 54(3): 348-354.  
Zhu Dongya, Jin Zhijun, Hu Wenxuan, et al. Effects of deep fluid on carbonate reservoir in Tarim Basin [J]. Geological Review, 2008, 54(3): 348-354.
- [10] 朱东亚, 张殿伟, 张荣强, 等. 中国南方地区灯影组白云岩储层流体溶蚀改造机制[J]. 石油学报, 2015, 36(10): 1188-1198.  
Zhu Dongya, Zhang Dianwei, Zhang Rongqiang, et al. Fluid alteration mechanism of dolomite reservoirs in Dengying Formation, South China [J]. Acta Petrologica Sinica, 2015, 36(10): 1188-1198.
- [11] Zhu D, Meng Q, Jin Z, et al. Fluid environment for preservation of pore spaces in a deep dolomite reservoir [J]. Geofluids, 2014, 15(4): 527-545.
- [12] Jia L, Cai C, Yang H, et al. Thermochemical and bacterial sulfate reduction in the Cambrian and Lower Ordovician carbonates in the Tazhong Area, Tarim Basin, NW China: Evidence from fluid inclusions, C, S and Sr isotopic data [J]. Geofluids, 2015, 15(3): 421-437.
- [13] Jiang L, Worden R H, Yang C. Thermochemical sulphate reduction can improve carbonate petroleum reservoir quality [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2018, 223: 127-140.
- [14] 尤东华, 王亮, 胡文瑄, 等. 从成岩-蚀变特征探讨塔深1井白云岩储层成因[J]. 岩石矿物学杂志, 2018, 37(1): 34-46.  
You Donghua, Wang Liang, Hu Wenxuan, et al. Formation of deep dolomite reservoir of Well TS1: Insights from diagenesis and alteration investigations [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2018, 37(1): 34-46.
- [15] Lu Z, Chen H, Qing H, et al. Petrography, fluid inclusion and isotope studies in Ordovician carbonate reservoirs in the Shunnan area, Tarim basin, NW China: Implications for the nature and timing of silicification [J]. Sedimentary Geology, 2017, 359: 29-43.
- [16] 李映涛, 叶宁, 袁晓宇, 等. 塔里木盆地顺南4井中硅化热液的地质与地球化学特征[J]. 石油与天然气地质, 2015, 36(6): 934-944.  
Li Yingtao, Ye Ning, Yuan Xiaoyu, et al. Geological and geochemical characteristics of silicified hydrothermal fluids in Well Shunnan 4, Tarim Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2015, 36(6): 934-944.
- [17] 范明, 胡凯, 蒋小琼, 等. 酸性流体对碳酸盐岩储层的改造作用[J]. 地球化学, 2009, 38(1): 20-26.  
Fan Ming, Hu Kai, Jiang Xiaoqiong, et al. Effect of acid fluid on carbonate reservoir reconstruction [J]. Geochimica, 2009, 38(1): 20-26.
- [18] 鲜强, 冯许魁, 刘永雷, 等. 塔中地区碳酸盐岩缝洞型储层叠前流

- 体识别[J]. 石油与天然气, 2019, 40(1): 196–204.
- Xian Qiang, Feng Xukui, Liu Yonglei, et al. Pre-stack fluid identification for fractured-vuggy carbonate reservoir in Tazhong area[J]. Oil & Gas Geology, 2019, 40(1): 196–204.
- [19] 贾晓静, 柯光明, 徐守成, 等. 超深层复杂碳酸盐岩滩相储层发育特征[J]. 石油地质与工程, 2019, 33(5): 5–10.
- Jia Xiaojing, Ke Guangming, Xu Shoucheng, et al. Development characteristics of ultra-deep complex carbonate shoal facies reservoirs[J]. Petroleum Geology and Engineering, 2019, 33(5): 5–10.
- [20] 寿建峰, 余敏, 沈安江. 深层条件下碳酸盐岩溶蚀改造效应的模拟实验研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2016, 35(5): 860–867.
- Shou Jianfeng, She Min, Shen Anjiang. Experimental simulation of dissolution effect of carbonate rock under deep burial condition[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2016, 35(5): 860–867.
- [21] 丁茜, 何治亮, 沃玉进, 等. 高温高压条件下碳酸盐岩溶蚀过程控制因素[J]. 石油与天然气地质, 2017, 38(4): 784–791.
- Ding Qian, He Zhiliang, Wo Yujin, et al. Factors controlling carbonate rock dissolution under high temperature and pressure[J]. Oil & Gas Geology, 2017, 38(4): 784–791.
- [22] He Z L, Ding Q, Wo Y J, et al. Experiment of carbonate dissolution: Implication for high quality carbonate reservoir formation in deep and ultradeep basins[J]. Geofluids, 2017, 8439259: 1–8.
- [23] 彭军, 王雪龙, 韩浩东, 等. 塔里木盆地寒武系碳酸盐岩溶蚀作用机理模拟实验[J]. 石油勘探与开发, 2018, 45(3): 415–425.
- Peng Jun, Wang Xuelong, Han Haodong, et al. Simulation for the dissolution mechanism of Cambrian carbonate rocks in Tarim Basin, NW China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2018, 45(3): 415–425.
- [24] 范明, 蒋小琼, 刘伟新, 等. 不同温度条件下 CO<sub>2</sub> 水溶液对碳酸盐岩的溶蚀作用[J]. 沉积学报, 2007, 25(6): 825–830.
- Fan Ming, Jiang Xiaoqiong, Liu Weixin, et al. Dissolution of carbonate rocks in CO<sub>2</sub> solution under the different temperature[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2007, 25(6): 825–830.
- [25] Pokrovsky O S, Golubev S V, Schott J, et al. Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circum-neutral pH, 25 to 150 °C and 1 to 55 atm p<sub>CO<sub>2</sub></sub>: New constraints on CO<sub>2</sub> sequestration in sedimentary basins[J]. Chemical Geology, 2009, 265(1–2): 20–32.
- [26] Elkhoury J E, Ameli P, Detwiler R L. Dissolution and deformation in fractured carbonates caused by flow of CO<sub>2</sub>-rich brine under reservoir conditions[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013, 16(Si): 203–215.
- [27] 杨云坤, 刘波, 秦善, 等. 基于模拟实验的原位观察对碳酸盐岩深部溶蚀的再认识[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2014, 50(2): 316–322.
- Yang Yunkun, Liu Bo, Qin Shan, et al. Re-recognition of deep carbonate dissolution based on the observation of in-situ simulation experiment[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2014, 50(2): 316–322.
- [28] Garcia-Rios M, Luquot L, Soler J M, et al. Influence of the flow rate on dissolution and precipitation features during percolation of CO<sub>2</sub>-rich sulfate solutions through fractured limestone samples[J]. Chemical Geology, 2015, 414: 95–108.
- [29] 赫俊民, 王小圭, 孙建芳, 等. 塔里木盆地塔河地区中-下奥陶统碳酸盐岩储层天然裂缝发育特征及主控因素[J]. 石油与天然气地质, 2019, 40(5): 1022–1030.
- Hao Junmin, Wang Xiao Jianfang, et al. Characteristics and maincontrolling factors of natural fractures in the Lower-to-Middle Ordovician carbonate reservoirs in Tahe area, northern Tarim Basin[J]. Oil & Geology, 2019, 40(5): 1022–1030.
- [30] 胡明毅, 蔡尧尧, 胡忠贵, 等. 塔中地区奥陶系碳酸盐岩深部埋藏溶蚀作用研究[J]. 石油天然气学报, 2009, 31(6): 49–54.
- Hu Mingyi, Cai Xirao, Hu Zhonggui, et al. Deep buried dissolution of Ordovician carbonates in Tazhong area of Tarim Basin[J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2009, 31(6): 49–54.
- [31] 余敏, 寿建峰, 贺训云, 等. 碳酸盐岩溶蚀机制的实验探讨: 表面溶蚀与内部溶蚀对比[J]. 海相油气地质, 2013, 18(3): 55–61.
- She Min, Shou Jianfeng, He Xunyun, et al. Experiment of dissolution mechanism of carbonate rocks: Surface dissolution and internal dissolution[J]. Marine Origin Petroleum Geology, 2013, 18(3): 55–61.
- [32] 倪斌, 汤良杰, 郭颖, 等. 塔里木盆地玉北地区埋藏史及热史分析[J]. 现代地质, 2017, 31(2): 151–160.
- Ni Bin, Tang Liangjie, Guo Ying, et al. Analysis of burial history and thermal history in Yubei area, Tarim Basin[J]. Geoscience, 2017, 31(2): 151–160.
- [33] 郑剑锋, 沈安江, 黄理力, 等. 基于埋藏溶蚀模拟实验的白云岩储层孔隙效应研究——以塔里木盆地寒武统肖尔布拉克组为例[J]. 石油实验地质, 2017, 39(5): 716–723.
- Zheng Jianfeng, Shen Anjiang, Huang Lili, et al. Pore effect of dolomite reservoirs based on burial dissolution simulation: A case study of the Lower Cambrian Xiaerbulake Formation in the Tarim Basin[J]. Petroleum Geology and Experiment, 2017, 39(5): 716–723.
- [34] 何治亮, 魏修成, 钱一雄, 等. 海相碳酸盐岩优质储层形成机理与分布预测[J]. 石油与天然气地质, 2011, 32(4): 489–498.
- He Zhiliang, Wei Xiucheng, Qian Yixiong, et al. Forming mechanism and distribution prediction of quality marine carbonate reservoirs[J]. Oil & Gas Geology, 2011, 32(4): 489–498.
- [35] 马永生, 蔡勋育, 赵培荣, 等. 深层超深层碳酸盐岩优质储层发育机理和“三元控储”模式——以四川普光气田为例[J]. 地质学报, 2010, 84(8): 1087–1094.
- Ma Yongsheng, Cai Xunyu, Zhao Peirong, et al. Formation mechanism of deep buried carbonate reservoir and its model of three element controlling reservoir: A case study from the Puguang oil field in Sichuan[J]. Acta Geologica Sinica, 2010, 84(8): 1087–1094.
- [36] Choquette P W, James N P. Diagenesis in limestones—(3). The deep burial environment[J]. Geoscience, 1987, 14(3): 30–35.
- [37] Zeebe R E, Wolf-G D. CO<sub>2</sub> in seawater: Equilibrium, kinetics, isotopes[M]. Amsterdam: Elsevier, 2001.
- [38] 余敏, 寿建峰, 沈安江, 等. 碳酸盐岩溶蚀规律与孔隙演化实验研究[J]. 石油勘探与开发, 2016, 43(4): 564–572.
- She Min, Shou Jianfeng, Shen Anjiang, et al. Experimental simulation of dissolution law and porosity evolution of carbonate rock[J]. Petroleum Exploration and Development, 2016, 43(4): 564–572.