

高温高压条件下碳酸盐岩溶蚀过程控制因素

丁茜^{1,2}, 何治亮^{1,2}, 沃玉进^{1,2}, 张军涛^{1,2}, 范明^{1,3}, 岳小娟⁴

[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 无锡石油地质研究所, 江苏, 无锡 214151; 4. 中国石油大学(北京), 北京 102249]

摘要:近年来的油气勘探实践表明深层-超深层碳酸盐岩具有良好的勘探潜力, 地层深部碳酸盐岩储层溶解-沉淀过程是制约深层-超深层碳酸盐岩优质储层预测的关键科学问题, 对于该过程的研究有助于深入了解油气储集空间孔隙发育机理。通过开展溶蚀-沉淀模拟实验, 利用岩相学和地球化学相结合的分析手段查明常温常压到高温高压条件下(~200 °C ~70 MPa) 温度、压力、水岩比、溶液离子等因素对碳酸盐岩溶解-沉淀过程的影响程度和作用机制。实验得到开放系统碳酸盐岩溶蚀窗温度范围为75 ~150 °C, 间歇性开放系统碳酸盐岩溶蚀窗温度范围为120 ~175 °C。在开放系统, 0.3% CO₂ 溶液中, 方解石溶蚀率明显高于白云石。在半开放系统, 0.3% CO₂ 溶液中, 云质灰岩溶蚀率最高。在开放系统, 稀硫酸流体中, 当温度超过175 °C 时白云岩溶蚀量超过灰岩, 高温条件下硫酸根离子和矿物晶体表面阳离子的络合过程促进了白云岩的溶解。

关键词:白云岩; 硫酸根; 溶解-沉淀; 表面络合物; 深层-超深层; 碳酸盐岩储层

中图分类号: TE122.2

文献标识码: A

Factors controlling carbonate rock dissolution under high temperature and pressure

Ding Qian^{1,2}, He Zhiliang^{1,2}, Wo Yujin^{1,2}, Zhang Juntao^{1,2}, Fan Ming^{1,3}, Yue Xiaojuan⁴

[1. State Key Laboratory of Shale Oil and Gas Accumulation Mechanism and Effective Development, Beijing 100083, China; 2. Petroleum Exploration & Production Research Institute, SINOPEC, Beijing 100083, China; 3. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, Petroleum Exploration & Production Research Institute, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214151, China; 4. China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China]

Abstract: In recent years, deep and ultra-deep carbonate reservoirs have shown great potential in petroleum exploration. However, prediction of high quality deep and ultra-deep carbonate reservoirs is constrained by understanding of the mechanism of carbonate dissolution/precipitation. The study on this process could provide insight into the pore development mechanism of petroleum reservoir space. In this study, we conducted dissolution-precipitation experiments simulating surface to deep burial environments. The effects of temperature, pressure, water-rock ratio and dissolved ions on the carbonate dissolution-precipitation process were investigated under conditions from normal temperature and pressure to high temperature and pressure (~200 °C ~70 MPa) with a series of petrographic and geochemical analytical methods. The results show that the dissolution window curve occurs between 75 ~150 °C in the open system, and 120 ~175 °C in the semi-open system. In the open system with 0.3% CO₂ solution, the dissolution capacity of calcite is significantly higher than that of dolomite, while in the semi-open system with 0.3% CO₂ solution, dolomitic limestone has the highest dissolution capacity. In the open system with diluted H₂SO₄ solution, the dissolution capacity of dolomite surpasses that of limestone when the temperature is over 175 °C due to surface-complexation processes of sulfide and cation.

Key words: dolomite, sulfate, dissolution-precipitation, surface complexation, deep-ultra-deep, carbonate rock reservoir

随着油气勘探工作的不断推进, 进入地球的更深处寻找油气, 成为未来油气勘探的趋势之一^[1-5]。过

去的勘探实践已在深层碳酸盐岩领域取得了重要的勘探成果。深层油气主要是指埋深在4 500 m 以下的油

收稿日期: 2017-02-12; 修订日期: 2017-07-10。

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

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

气资源,深部储层通常是指埋深大于4 000 m或4 500 m的储层,但由于各个盆地的地温梯度不同,各自的生油主带和生气主带的深度范围也有很大不同,各国学者对各盆地的深层划分也不相同^[2-3]。在我国,深层油气主要是指地层埋深一般在4 000~4 500 m以下的油气资源^[6-9];超深层油气被认为是埋深在6 000 m以下的油气资源^[7,10]。

碳酸盐岩中的油气储量占世界油气总储量的60%,其中多半油气储量来自白云岩储层^[11-13]。对世界范围352个碳酸盐岩油气藏进行的统计结果表明,随着埋深的增加和地质时代的变老,白云岩油气藏所占的比重大幅度增加,古老时代白云岩占据了超过90%的岩石体积,通常厚度数百米,宽逾数百千米^[10]。在深层碳酸盐岩油气藏勘探中,白云岩储层占有极其重要的地位。在我国目前发现的5个海相大油气田中(塔河、靖边、普光、元坝、磨溪-高石梯),与白云岩储层有关的就有4个。鄂尔多斯盆地的靖边气田,储层为下奥陶统马家沟组白云岩^[14],探明地质储量为 $6\,910.05 \times 10^8 \text{ m}^3$;四川盆地的普光气田,储层为上二叠统长兴组生物礁白云岩和下三叠统飞仙关组鲕白云岩,探明地质储量为 $4\,121.73 \times 10^8 \text{ m}^3$ ^[15-16]。另外,我国四川盆地的威远气田其储层为时代最老的震旦系灯影组孔洞缝型白云岩,探明储量为 $408.16 \times 10^8 \text{ m}^3$ ^[17];近期发现的磨溪-高石梯特大气田储层为震旦系-寒武系龙王庙组白云岩,探明储量 $4\,403.83 \times 10^8 \text{ m}^3$ ^[18],显示了白云岩储层独特的油气勘探潜力。

随着地层深度的增加,相较于灰岩储层,白云岩储层更易产生裂缝、孔隙度相对更高。对比南佛罗里达台地白云岩和灰岩的平均孔隙度与深度关系,当地层深度超过1 700 m,白云岩的孔隙度超过灰岩的孔隙度,并且随着深度的增加,白云岩孔隙度与灰岩孔隙度之间的差值增大^[19]。我国普光地区长兴组和元坝地区长兴组的孔隙度分布也显示,随着白云石含量的增加,孔隙度随之增加。沉积-成岩环境中酸性流体对岩石的溶蚀作用能够改善原生孔隙或形成次生孔隙,不同岩性岩石的溶蚀性能存在一定差异性。深部岩层经过酸性流体或热液的溶蚀作用,能够提高碳酸盐岩储层的孔渗,提高生产效率^[20-27]。

借助开展模拟地层条件的模拟实验以及数值模拟计算,可以厘清灰岩和白云岩的溶蚀过程与温度、压力、流体之间的关系,明确碳酸盐岩溶解的反应机制。前人开展了相应的研究,Busenberg和Plummer, Sjöberg等^[28-30]考察了 a_{H^+} (活度), p_{CO_2} (压力)和温度等因素

对方解石、白云石溶解速度的影响;肖林萍和黄思静^[31]对碳酸盐矿物(方解石、白云石)溶蚀作用进行了实验室模拟,定量计算埋藏成岩过程不同温压条件下碳酸盐岩溶解反应的吉布斯自由能变量;范明等^[32-33]考察了乙酸溶液、 CO_2 溶液、 H_2S 溶液对不同种类碳酸盐岩的溶蚀特征,提出了“溶蚀窗”的概念,认为超过150℃灰岩与白云岩溶蚀效率基本相同;朱东亚等^[34]通过热力学计算也认为随着温度的增加,碳酸盐岩的溶蚀性能逐渐增强再下降;余敏^[35-36]通过柱塞实验认为深埋条件下白云岩溶解速率趋近于泥晶灰岩。这些研究从不同层面上加深了碳酸盐岩储层演化规律的认识,但是前人研究多关注碳酸盐岩室温-中温条件下在弱酸性流体中的溶解速率以及溶解控制因素^[37-39],对于深层超深层对应的高温高压条件下碳酸盐岩在特定流体作用体系中的溶蚀特征,特殊离子存在条件下的溶蚀机理还不明确。为了查明深层超深层碳酸盐岩储层中,灰岩和白云岩的溶蚀强度与温度压力流体之间的关系,我们设计了一系列模拟实际地层环境的碳酸盐岩高温高压溶蚀实验。

1 实验方法

设置不同的温压条件及开放/间歇性开放的系统条件,在 CO_2 溶液、 H_2SO_4 溶液中,考察温度、压力、pH、特殊离子等因素对方解石/白云石/灰岩/白云岩的溶解/沉淀过程的影响。

1.1 实验样品

实验所采用的碳酸盐岩样品包括方解石矿物标样,白云石矿物标样以及鄂尔多斯盆地奥陶系马家沟组及背锅山组的样品,样品的矿物组分及含量由X-射线衍射分析仪测定(表1)。显微镜下薄片鉴定岩性分别为泥晶灰岩、云质灰岩、细晶白云岩(图1)。

按照实验仪器样品管所能容纳的最佳尺寸将样品碎为直径2.8 mm至4.2 mm的颗粒,经去离子水超声清洗后,在烘箱中105℃条件下烘干24 h。酸性流体介质选择 CO_2 水溶液和硫酸水溶液。 CO_2 和 H_2S 是地层流体中较为常见的酸性气体, CO_2 和孔隙水结合形成碳酸, H_2S 和孔隙水结合经氧化形成 H_2SO_4 ^[24]。 CO_2 溶液中 CO_2 质量分数浓度为0.3%,pH为4.2左右;稀硫酸溶液由浓硫酸(98%)稀释至浓度为10%的稀硫酸,再将其进一步稀释为pH约为4.2的稀硫酸溶液。

表 1 样品信息及矿物组分含量
Table 1 Samples and mineral components

样品编号	岩性	地层层位	方解石/%	白云石/%	石英/%	黄铁矿/%	粘土矿物/%
C1	方解石	—	100	—	—	—	—
D1	白云石	—	—	100	—	—	—
S1	泥晶灰岩	奥陶系背锅山组	93.5	—	2.3	—	4.2
S4	云质灰岩	奥陶系马家沟组	72.0	18.9	3.5	—	5.6
S5	细晶白云岩	奥陶系马家沟组	—	94.1	2.2	1.2	2.5

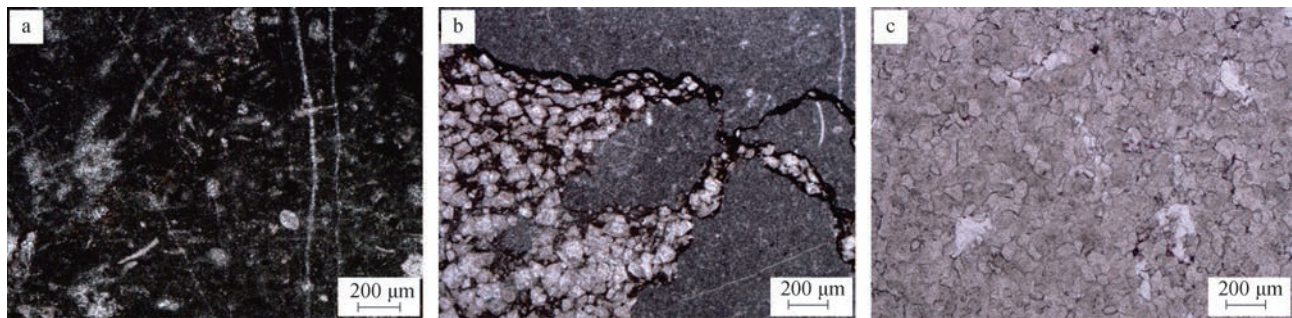


图 1 鄂尔多斯盆地奥陶系碳酸盐岩样品岩性类型

Fig. 1 Microscopic characteristics of Ordovician carbonate samples in Ordos Basin

a. 泥晶灰岩,背锅山组;b. 云质灰岩,马家沟组,鄂 33 井-5-2,埋深 3 969 m;
c. 细晶白云岩,马家沟组,苏 45-6-2,埋深 3 791 m

1.2 实验设备

本次实验采用流动法实验,实验采用本单位自主研发设计的碳酸盐岩储层溶蚀率测定仪^[32-33,40]。反应流体在储液罐中经加压后由管路流入高温高压反应釜,该反应釜中可放置 6 个石英反应管,流体流入反应管与岩样反应,反应后进入后续管路。由电加热套加热反应釜,反应釜中的温度传感器(Pt100)及温控仪器实现反应釜温度检测与控制,设备的温度压力设计值为 250 ℃,70 MPa。反应系统的压力和流体流速由恒压恒流泵控制。实验结果分析与测试在国家页岩油气富集与有效机理实验室完成。

1.3 实验流程

按照地表到地层深度 7 000 m(地温梯度 25 ℃/km)匹配地层条件的温度和压力值,温度范围为 25~200℃,压力范围为 1~70 MPa。通过温控仪器以 5 ℃/min 的速度加热反应釜至设定温度值,通过恒温恒压泵控制反应系统的压力和流体流速。实验中流体流速设置为 1 mL/min 及 0 mL/min,分别对应开放地质流体系统和间歇性开放地质流体系统。整个反

应系统的温度每个温度压力点对应的实验时间长度为 3~4 h,流体中钙镁离子浓度不再变化后继续反应 2 h 以确保水岩反应达到平衡。反应完毕后测试分析液体中的钙镁离子浓度,称量样品质量损失计算溶蚀率。

通过电感耦合等离子体发射光谱仪分析溶液中的 Ca²⁺,Mg²⁺ 离子含量(电感耦合等离子体光谱仪,Agilent,715 OES);通过比表面积分析(BET)样品反应前后比表面积值;通过 X-射线衍射扫描仪分析样品矿物组成和含量(XRD 衍射扫描仪,Bruker D8);通过扫描电镜观察岩样反应前后表面形貌的变化,通过能谱对表面微区成分进行定性定量测定(扫描电镜 Zeiss,EVO MA 10)。

2 实验结果

按照设计的实验方案,完成了一系列溶蚀实验,包括开放体系的变温变压溶蚀实验以及间歇性开放体系的变温变压溶蚀实验。从溶出浓度,溶蚀率,温度,压力等因素衡量和比较不同体系中不同岩性的碳酸盐岩的溶蚀-沉淀特点与规律,探索溶蚀过程的反应机制。

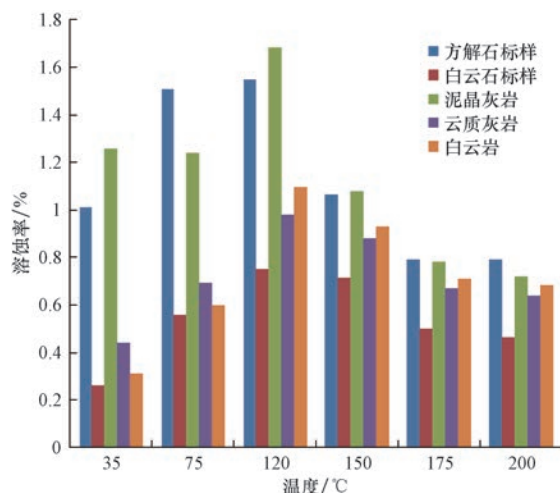


图2 开放体系不同种类碳酸盐岩溶蚀率-温度变化关系

Fig. 2 Mass loss from carbonate dissolution vs. temperature in the open system

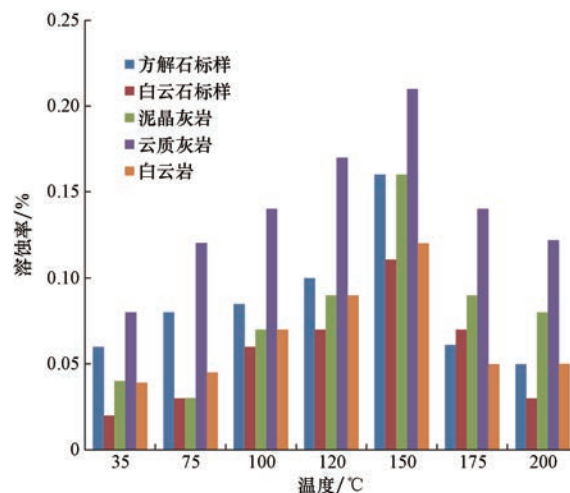


图3 间歇性开放体系不同种类碳酸盐岩溶蚀率和温度关系

Fig. 3 Mass loss from carbonate dissolution vs. temperature in the semi-open system

2.1 不同体系的溶蚀率对比

2.1.1 开放体系不同种类碳酸盐岩溶蚀率

反应流体为 0.3% CO_2 溶液,反应温度为 35 ~ 200 °C,压力和温度同步变化,开放系统水岩比为 1:30,流体流速为 1 mL/min。对比各样品的溶蚀率,方解石、灰岩大于白云石标样、白云岩(图2)。样品的溶蚀率呈现先上升,后下降的趋势的“溶蚀窗”规律^[30-31,38],溶蚀窗体出现的温度范围是 35 ~ 150 °C。方解石标样溶蚀率在 35 ~ 100 °C 持续上升并达到峰值,100 °C 之后缓慢下降,溶蚀高峰出现在 100 °C。白云石标样溶蚀率在 35 ~ 125 °C 持续上升并达到峰值,125 °C 之后缓慢下降,溶蚀高峰出现在 125 °C。白云石的溶蚀高峰对方解石出现较晚,对温度变化响应较慢。方解石标样的溶蚀率峰值是白云石标样溶蚀率峰值的 2 倍。以上结果说明在开放环境下,方解石溶蚀能力明显优于白云石。范明等^[41]在 CO_2 流体、开放体系,30 ~ 165 °C 的实验结果也表明灰岩整体溶蚀率都高于白云岩。

2.1.2 间歇性开放体系不同种类碳酸盐岩溶蚀率

间歇性开放体系对应的水/岩比为 1:1,流体进入体系后随即封闭的实验系统。反应流体为 0.3% CO_2 溶液,流体流速为 0 mL/min,反应温度为 35 ~ 200 °C,压力和温度同步变化。

对比各样品的溶蚀率,半开放系统中云质灰岩的溶蚀率最高;方解石标样的溶蚀率在实验温度范围内超过白云石标样,灰岩和白云岩的溶蚀率在 35 ~

125 °C 差异不大,超过 125 °C 后灰岩的溶蚀率大于白云岩。所有样品的溶蚀率峰值都出现在 150 °C,其中方解石标样的溶蚀率峰值是白云石标样溶蚀率峰值的 1.5 倍左右。溶蚀窗体出现的温度范围是 120 ~ 175 °C。间歇性开放体系,碳酸盐岩均在温压较高的范围出现了溶蚀窗(图3)。

实验中观察到云质灰岩对方解石标样、白云石标样以及其他种类碳酸盐岩具有较高的溶蚀率,Taylor 等^[42]比较 Kluff 组地层中八个具有不同白云石含量的碳酸盐岩岩心在常温常压、1M 盐酸中的溶解动力学特征也发现相同现象,认为白云石含量在 30% ~ 40% 时云质灰岩溶解最快。Davis^[43]认为白云石溶出的 Mg^{2+} 破坏了解析石内部晶体结构,促进方解石的溶解。野外也可观察到白云岩化灰岩储层的溶蚀孔洞缝一般比较发育。

2.2 不同流体对溶蚀过程的影响

为了确认流体性质对溶出浓度、溶出速率的影响程度,开展了稀硫酸溶液为流体介质的溶蚀实验,样品设置和 CO_2 流体系统溶蚀实验相同,温度和压力值范围上延至 220 °C。

实验结果显示,当温度低于 175 °C 白云岩的溶蚀率和灰岩溶蚀率相近;当温度超过 175 °C,白云岩的溶蚀率逐渐超过灰岩,并且差距幅度拉大(图4)。当温度达到 220 °C,白云岩和灰岩的溶蚀率相差最大,溶蚀率相差 14%。根据现有趋势推断,有可能随着温度压力的升高,白云岩和灰岩溶蚀率的差别将会继续扩大。根据谢淑云等人的实验结果,白云岩和灰岩的溶蚀高

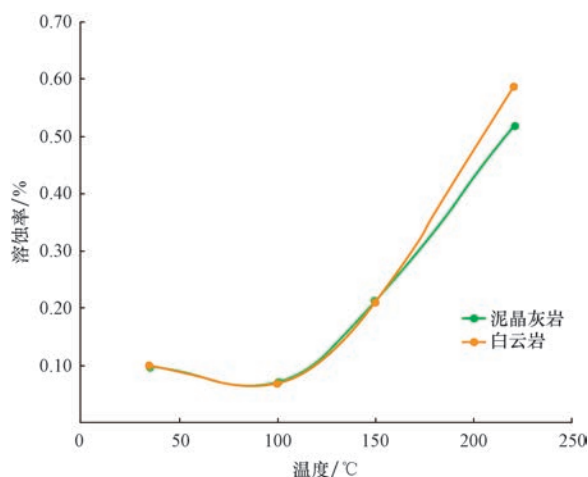


图4 硫酸溶液中碳酸盐岩的溶蚀率

Fig. 4 Mass loss from carbonate dissolution vs. temperature in diluted H_2SO_4 solution

峰出现在 200 °C 左右,并且此时两者溶蚀率差距最大,随着温度升高,溶蚀率差距变小,在 275 °C 时趋于一致。

3 讨论

3.1 开放体系和间歇性开放体系的对比

开放体系碳酸盐岩地层中的流体与外界存在持续的能量和物质的交换,主要发生在地层长期暴露的沉积成岩的准同生作用期或构造抬升时的表生作用期,地层和大量流体如大气淡水、河流水接触。大量流体不断流过岩石表面,由于流体的极度不饱和,因此水岩反应持续向着岩石溶解的方向进行,岩石表面微小的溶蚀孔逐渐连通扩大为大型的溶蚀洞,溶蚀缝也进一步得到了扩大。溶蚀孔洞缝体系的扩大也进一步提供了更多的反应界面,利于溶蚀作用的范围进一步扩大加深。

间歇性开放体系实验接近深层超深层相对较为封闭的地质环境,随着断裂的开放,少量流体进入断裂,和周围的岩石反应。由于流体量相对于岩石量很小,流体迅速饱和,溶蚀和沉淀趋于平衡。这一短暂的反应过程对于岩石整体孔隙度的改变并不大。这种体系对于深层碳酸盐岩增孔造孔的贡献较小,但是从保持的角度而言,可以有效的保持地表时期的孔隙,避免孔隙因为胶结物的充填而丧失。

开放体系实验中,范明等^[33]认为灰岩和白云岩等的溶蚀窗都出现在 75 ~ 130 °C。本研究显示灰岩先出现了溶蚀高峰,并且灰岩的溶蚀窗出现于 75 ~ 120 °C;白

云岩的溶蚀窗出现于 120 ~ 150 °C,白云岩在较高温的区域溶蚀速率加快。溶蚀窗窗体的出现说明随着温度压力增高,碳酸盐岩溶蚀强度随着变强。间歇体系同样也出现了溶蚀窗,但是由于流体总量有限,因此溶蚀强度相对较弱。因此水岩比是不同体系溶蚀窗的分布范围和形态的主要控制因素之一。

3.2 温度是溶蚀过程的主要控制因素

反应过程中温度的提高,能够直接改变碳酸盐岩的溶解动力学。温度的提高,增加了反应系统中的总能量,使得系统中分子碰撞反应的几率提高,促使更多的活化分子参与到反应中,宏观上反应速率加快。碳酸盐岩溶蚀速度和温度的关系可通过阿伦尼乌斯方程描述:

$$k = A \exp \frac{-E_a}{RT} \quad (1)$$

式中: k 为反应速率常数; E_a 为表观活化能, J/mol; A 为指前因子; T 为热力学温度, K; R 为摩尔气体常数, 8.314 J/(mol · K)。 E_a 表观活化能和温度、pH 有关。

这个计算式说明温度越高,溶解速度越快,溶解速率直接决定了溶蚀率的变化。低温-中温阶段,反应体系的控制因素以温度为主; E_a 活化能基本不变,反应体系温度的上升,导致体系总能量,活化分子数目增加,反应速率也相应增加。在高温阶段, E_a 活化能值上升的幅度超过温度上升幅度,导致反应速率下降。因此在低温和中高温阶段,随着温度的增加,碳酸盐岩的溶蚀率随之提高,随着温度进一步提高溶蚀率下降,白云岩和灰岩都出现了类似的溶蚀规律。两者溶蚀率峰值出现的温度范围不同,白云岩相对于灰岩滞后 30 ~ 50 °C,其对于高温的溶蚀响应更为敏感,溶蚀速率也在高温区域提升较快。

随着压力的增加,岩样中白云岩溶蚀率改变的幅度最小,说明白云岩比灰岩具有更强的抗压性,有利于保存原生孔隙。灰岩在压力的作用下出现了压溶现象,损失了一定的原始孔隙。因此白云岩相对灰岩更容易保持原始孔隙。Amthor^[44]认为在埋藏条件下,白云岩一旦形成,相对于灰岩而言,它们保存孔隙的能力更强,这是因为白云石对压实溶解作用更不敏感,白云岩对埋藏成岩的孔隙丧失有更大的抵抗作用(例如物理压实和化学压实作用)^[19,21,45-46],白云石菱面体担当了支撑格架,有利于岩石孔隙的保存。

3.3 硫酸根对于溶蚀过程的促进作用

实验中观察到稀硫酸溶液中,白云岩的溶蚀率得

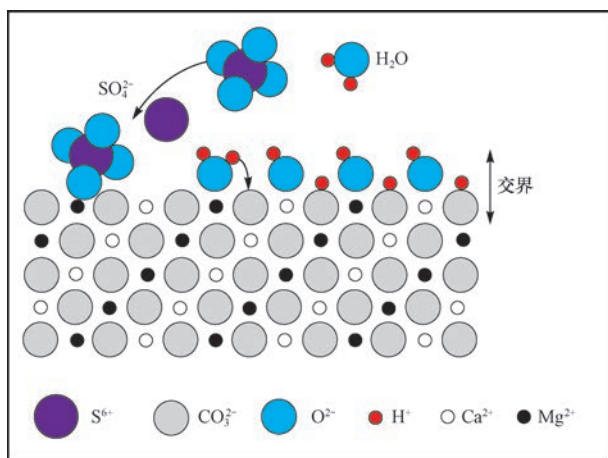


图5 SO_4^{2-} 和水分子竞争 Mg^{2+} , 打破晶体表面的络合物 $\text{Mg}^{2+} - \text{H}_2\text{O}$ 膜

Fig. 5 Competition between SO_4^{2-} and H_2O for Mg^{2+} breaks the surface complexation ($\text{Mg}^{2+} - \text{H}_2\text{O}$) membrane

到了明显的提高。首先硫酸电离过程是完全电离过程,温度增加导致电离过程的平衡常数增大,电离出更多的 H^+ , 水岩反应界面的 H^+ 浓度增加。根据 Plummer^[28] 等人提出的 PWP 理论,碳酸盐岩的溶解速率跟扩散边界层中的 H^+ 浓度呈正比, H^+ 越高,溶解速率越快,因此溶蚀反应持续向矿物溶解的方向进行。因此温度的增加能够促进硫酸溶液系统中碳酸盐岩溶蚀。

硫酸流体参与的溶蚀实验中,当温度超过 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$,白云岩溶蚀率超过灰岩。这一现象可能由溶液中的 SO_4^{2-} 提高了白云岩的溶蚀程度导致。表面络合机制可以从矿物溶解界面离子络合的角度解释这一现象。从矿物的表面构成来说,白云石由 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 通过离子键和碳酸根结合。 Mg^{2+} 相较于 Ca^{2+} , 离子半径小 40%, Mg^{2+} 电性更强,更容易结合溶液中的水分子形成络合物 $\text{Mg}^{2+} - \text{H}_2\text{O}$ ^[25]。溶液体系中的 SO_4^{2-} 会跟水分子竞争 Mg^{2+} , 导致晶体表面的 $\text{Mg}^{2+} - \text{H}_2\text{O}$ 水合物膜被打破。温度的升高加速了这一过程的进行,并促进 Mg^{2+} 离开晶体表面,造成了宏观上的溶蚀现象(图5)^[39,47]。

王小林等人的研究结果表明^[47], Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 的络合作用非常复杂,不但形成简单的双离子的离子对,还会形成 3 离子相互络合的离子对甚至链状聚合物,这对于正确认识 SO_4^{2-} 对 Mg^{2+} 的束缚作用具有重要意义。但需要指出所发现的 MgSO_4 聚合物只有在高温条件下才会出现,在低温条件下 SO_4^{2-} 可能主要还是以自由离子和简单离子对的形式存在。结合之前的工作,我们认为 SO_4^{2-} 尽管与 Mg^{2+} 会形成各种各样复杂

的离子对,但是这种络合作用在低温、低浓度条件下是非常弱的。因此高温高压条件下 MgSO_4 聚合物有利于白云石晶体中 Mg^{2+} 的溶出,加强了白云石的溶解过程。

4 结论

1) 开放系统和间歇性开放系统出现溶蚀窗的温度范围和强度不同,前者出现溶蚀窗温度范围为 $75 \sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 间歇性开放系统碳酸盐岩溶蚀窗温度范围为 $120 \sim 175\text{ }^{\circ}\text{C}$, 水岩比和反应温度共同控制了溶蚀窗的温度范围和溶蚀强度。

2) 碳酸盐岩溶蚀窗范围对应碳酸盐岩从沉积到深埋的过程中存在相对的强溶蚀区, $2\,500 \sim 4\,000\text{ m}$ 是灰岩的溶蚀有利深度; $4\,000 \sim 8\,000\text{ m}$ 是白云岩的溶蚀有利深度;处在有利深度的碳酸盐岩,需要频繁以及具有一定规模的流体活动,才能够形成优质的碳酸盐岩储层。

3) 高温条件 SO_4^{2-} 和白云岩表面 Mg^{2+} 的络合作用有利于 Mg^{2+} 离开晶体表面,加速白云岩溶解。含膏地层中的硫酸根离子能够促进溶蚀,有利于深部碳酸盐岩储层尤其是白云岩储层形成次生孔隙,从而改善储层的储集性能。

参 考 文 献

- [1] 史斗,刘文汇,郑军卫. 深层气理论分析和深层气潜势研究[J]. 地球科学进展, 2003, 18(2): 236-244.
Shi Dou, Liu Wenhui, Zheng Junwei. Theory analysis on deep seated gas and its potential study [J]. Advance in Earth Sciences, 2003, 18(2): 236-244.
- [2] Zhao W, Zhang S, Wang F, et al. Gas accumulation from oil cracking in the eastern Tarim Basin: A case study of the YN2 gas field [J]. Organic Geochemistry, 2005, 36(12): 1602-1616.
- [3] 白国平,曹斌风. 全球深层油气藏及其分布规律[J]. 石油与天然气地质, 2014, 35(1): 19-25.
Bai Guoping, Cao Binfeng. Characteristics and distribution patterns of deep petroleum accumulations in the world [J]. Oil and Gas Geology, 2014, 35(1): 19-25.
- [4] 史斗,郑军卫. 天然气: 21 世纪我国国民经济新的增长点[J]. 地球科学进展, 2001, 16(4): 533-539.
Shi Dou, Zheng Junwei. Natural gas: the new growth point of Chinese national economy in 21st century [J]. Advance in Earth Sciences, 2001, 16(4): 533-539.
- [5] 何治亮,金晓辉,沃玉进,等. 中国海相超深层碳酸盐岩油气成藏特点及勘探领域[J]. 中国石油勘探, 2016, 21(1): 3-14.
He Zhiliang, Jin Xiaohui, Wo Yujin, et al. Hydrocarbon accumulation characteristics and exploration domains of ultra-deep marine carbonate in China [J]. China Petroleum Exploration, 2016, 21(1): 3-

- 14.
- [6] 周世新,王先彬. 深层油气地球化学研究新进展[J]. 天然气地球科学,1999,10(6):9-15.
Zhou Shixin, Wang Xianbin. New advances in deep oil and gas geochemistry [J]. Natural Gas Geoscience, 1999, 10(6): 9-15.
- [7] 石昕,戴金星,赵文智. 深层油气藏勘探前景分析[J]. 中国石油勘探,2005,10(1):1-10.
Shi Xin, Dai Jinxing, Zhao Wenzhi. Analysis of deep oil and gas reservoirs exploration prospect [J]. China Petroleum Exploration, 2005, 10(1): 1-10.
- [8] 吴富强,鲜学福. 深部储层勘探、研究现状及对策[J]. 沉积与提斯地质,2006,26(2):68-71.
Wu Fuqiang, Xian Xuefu. Current state and countermeasure of deep reservoirs exploration [J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 2006, 26(2): 68-71.
- [9] 庞雄奇. 中国西部叠合盆地深部油气勘探面临的重大挑战及其研究方法意义[J]. 石油与天然气地质,2010,31(5):517-534.
Pang Xiongqi. Key challenges and research methods of petroleum exploration in the deep of superimposed basins in western China [J]. Oil and Gas Geology, 2010, 31(5): 517-534.
- [10] Warren J. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations [J]. Earth-Science Reviews, 2000, 52(1): 1-81.
- [11] Beydoun Z R. Arabian plate oil and gas: Why so rich and so prolific? [J]. Episodes, 1998, 21(2): 74-81.
- [12] Burchette T P. Carbonate rocks and petroleum reservoirs: a geological perspective from the industry [J]. Geological Society London Special Publications, 2012, 370(1): 17-37.
- [13] Machel H G, Borrero M L, Dembicki E, et al. The grosmont; the world's largest unconventional oil reservoir hosted in carbonate rocks [J]. Geological Society London Special Publications, 2012, 370(1): 49-81.
- [14] 何自新,郑聪斌,王彩丽,等. 中国海相油气田勘探实例之二: 鄂尔多斯盆地靖边气田的发现与勘探[J]. 海相油气地质, 2005, 10(2): 37-44.
He Zixin, Zheng Congbin, Wang Caili, et al. Case of discovery and exploration of marine fields in China: Jingbian gas field, Ordos Basin [J]. Marine Origin Petroleum Geology, 2005, 10(2): 37-44.
- [15] 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.
- [16] 马永生,牟传龙,郭旭升,等. 四川盆地东北部长兴期沉积特征与沉积格局[J]. 地质论评, 2006, 52(1): 25-29.
Ma Yongsheng, Mu Chuanlong, Guo Xusheng, et al. Characteristic and framework of the Changxingian sedimentation in the northeastern Sichuan Basin [J]. Geological Review, 2006, 52(1): 25-29.
- [17] 罗志立,刘顺,徐世琦. 四川盆地震旦系含气层中有利勘探区块的选择[J]. 石油学报, 1998, 19(4): 1-7.
Lou Zhili, Liu Shun, Xu Shiqi. Selection of favorable area of exploration in Sinian bearing gas formation of Sichuan Basin [J]. Acta Petrolei Sinica, 1998, 19(4): 1-7.
- [18] 杜金虎,邹才能,徐春春,等. 川中古隆起龙王庙组特大型气田战略发现与理论技术创新[J]. 石油勘探与开发, 2014, 41(3): 268-277.
Du Jinhu, Zou Caineng, Xu Chunchun, et al. Theoretical and technical innovations in strategic discovery of a giant gas field in Cambrian Longwangmiao Formation of central Sichuan paleo-uplift, Sichuan Basin [J]. Petroleum Exploration and Development, 2014, 41(3): 268-277.
- [19] Schmoker J W, Halley R B. Carbonate porosity versus depth: A predictable relation for South Florida [J]. AAPG Bulletin, 1982, 66(12): 2561-2570.
- [20] Moore C H. Carbonate reservoirs: porosity evolution and diagenesis in a sequence stratigraphic framework [M]. Amsterdam: Elsevier, 2001.
- [21] Scholle P A, Halley R B. Burial diagenesis: out of sight, out of mind! [M]. Schneidermann N, Harris P M. Carbonate Cements. Tulsa: SEPM Special Publication, 1985: 309-334.
- [22] James N P, Choquette P W. Diagenesis 9: Limestones—The meteoric diagenetic environment [J]. Carbonate Sedimentology and Petrology, 1984, 11(4): 35-74.
- [23] Surdam R C, Dunn T L, MacGowan D B, et al. Conceptual models for the prediction of porosity evolution with an example from the Frontier Sandstone, Bighorn Basin, Wyoming [M]. Coalson E B, Kaplan S S, Keighin C W, et al. Sandstone reservoirs. Colorado: Rocky Mountain Association of Geologists, 1989: 7-28.
- [24] Mazzullo S J, Harris P M. Mesogenetic dissolution: its role in porosity development in carbonate reservoirs [J]. AAPG Bulletin, 1992, 76(5): 607-620.
- [25] Esteban M, Taberner C. Secondary porosity development during late burial in carbonate reservoirs as a result of mixing and/or cooling of brines [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2003, 78(3): 355-359.
- [26] Lund K, Fogler H S, Mccune C C. Acidization—I. The dissolution of dolomite in hydrochloric acid [J]. Chemical Engineering Science, 1973, 28(3): 691-700.
- [27] 田雷,崔海峰,冯晓军,等. 麦盖提斜坡奥陶系热液溶蚀流体对内幕白云岩储层的改造作用[J]. 石油与天然气地质, 2014, 35(3): 402-408.
Tian Lei, Cui Haifeng, Feng Xiaojun, et al. Reconstruction effect of the Ordovician hydrothermal dissolution fluid on interior dolomite reservoirs in Maigaiti slope, Tarim Basin [J]. Oil and Gas Geology, 2015, 36(3): 402-408.
- [28] Plummer L N, Wigley T M L, Parkhurst D L. The kinetics of calcite dissolution in CO₂-water systems at 5 to 60 °C and 0.0 to 1.0 atm CO₂ [J]. American Journal of Science, 1978, 278(2): 179-216.
- [29] Busenberg E, Plummer L N. The kinetics of dissolution of dolomite in CO₂-H₂O systems at 1.5 to 65 °C and 0 to 1 atm pCO₂ [J]. American Journal of Science, 1982, 282(1): 45-78.
- [30] Sjöberg E L. Kinetics and mechanism of calcite dissolution in aqueous solutions at low temperature [M]. Stockholm: Almqvist and Wiksell, 1978.

- [31] 肖林萍,黄思静. 方解石和白云石溶蚀实验热力学模型及地质意义[J]. 矿物岩石, 2003, 23(1): 113–116.
Xiao Linping, Huang Sijing. Model of thermodynamics for dissolution of carbonate and its geological significances [J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2003, 23(1): 113–116.
- [32] 范明,蒋小琼,刘伟新,等. 不同温度条件下 CO₂ 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 CO₂ solution under the different temperature [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2007, 25(6): 825–830.
- [33] 范明,何治亮,李志明,等. 碳酸盐岩溶蚀窗的形成及地质意义[J]. 石油与天然气地质, 2011, 32(4): 499–505.
Fan Ming, He Zhiliang, Li Zhiming, et al. Dissolution window of carbonate rocks and its geological significance [J]. Oil and Gas Geology, 2011, 32(4): 499–505.
- [34] 朱东亚,金之钧,胡文瑄. 塔中地区热液改造型白云岩储层[J]. 石油学报, 2009, 30(5): 698–704.
Zhu Dongya, Jin Zhijun, Hu Wenxuan. Hydrothermal alteration dolomite reservoir in Tazhong area [J]. Acta Petrolei Sinica, 2009, 30(5): 698–704.
- [35] 余敏,朱吟,沈安江,等. 塔中北斜坡鹰山组碳酸盐岩溶蚀的模拟实验研究[J]. 中国岩溶, 2012, 31(3): 234–239.
She Min, Zhu Yin, Shen Anjiang, et al. Simulation experiment for the dissolution of carbonate rocks of the Yingshan formation on the northern slope of Tazhong uplift [J]. Carsologica Sinica, 2012, 31(3): 234–239.
- [36] 余敏,寿建峰,沈安江,等. 从表生到深埋藏环境下有机酸对碳酸盐岩溶蚀的实验模拟[J]. 地球化学, 2014, 43(3): 276–286.
She Min, Shou Jianfeng, Shen Anjiang, et al. Experimental simulation of dissolution for carbonate rocks in organic acid under the conditions from epigenesis to deep burial environments [J]. Geochimica, 2014, 43(3): 276–286.
- [37] Morse J W, Arvidson R S. The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals [J]. Earth-Science Reviews, 2002, 58(1): 51–84.
- [38] Pokrovsky O S, Golubev S V, Schott J. Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25 °C and 0 to 50 atm pCO₂ [J]. Chemical Geology, 2005, 217(3): 239–255.
- [39] 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 pCO₂: New constraints on CO₂ sequestration in sedimentary basins [J]. Chemical Geology, 2009, 265(1–2): 20–32.
- [40] 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 and Gas Geology, 2011, 32(4): 489–498.
- [41] 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.
- [42] Taylor K C, Nasr-El-Din H A, Mehta S, et al. Anomalous acid reaction rates in carbonate reservoir rocks [J]. SPE, 2006, 11(4): 488–496.
- [43] Davis K J, Dove P M, Yoreo J J D. The role of Mg²⁺ as an impurity in calcite growth [J]. Science, 2000, 290(5494): 1134–1137.
- [44] Amthor J E, Mountjoy E W, Machel H G. Regional-scale porosity and permeability variations in Upper Devonian Leduc buildups: implications for reservoir development and prediction in carbonates [J]. AAPG Bulletin, 1994, 78(10): 1541–1558.
- [45] Scholle P A, Bebout D G, Moore C H. Carbonate depositional environments; AAPG Memoir 33 [M]. Tulsa: AAPG Bulletin, 1983.
- [46] Kurtzman D, Jennings J W, Lucia F J. Dissolution vugs in fractured carbonates: A complication? Or perhaps a key for simplifying reservoir characterization [J]. Geophysical Research Letters, 2007, 34(20): 161–172.
- [47] Wang X, Chou I M, Hu W, et al. Kinetic inhibition of dolomite precipitation: Insights from Raman spectroscopy of Mg²⁺–SO₄^{2–} ion pairing in MgSO₄/MgCl₂/NaCl solutions at temperatures of 25 to 200 °C [J]. Chemical Geology, 2016, 435: 10–21.

(编辑 张亚雄)