

碳酸盐岩溶蚀机制的实验探讨: 表面溶蚀与内部溶蚀对比

余敏^{1,2}, 寿建峰^{1,2}, 贺训云^{1,2}, 王莹^{1,2}, 朱吟^{1,2}, 王永生^{1,2}

(1 中国石油杭州地质研究院; 2 中国石油集团碳酸盐岩储层重点实验室)

摘要 通过表面溶蚀和内部溶蚀两种实验方式,分别对六种类型碳酸盐岩用 0.2% 乙酸溶液进行溶蚀实验,对比研究了从表生环境到深埋藏环境下有机酸与不同类型碳酸盐岩的溶蚀作用机制。对比研究表明:(1) 在近地表环境下(25℃, 1.0 MPa), 泥灰岩和含生物碎屑泥晶灰岩的溶解速率大于细晶白云岩, 前者约为后者的 2~3 倍; 随着温压的增加, 泥灰岩、含生物碎屑泥晶灰岩和细晶白云岩的溶解速率均相应增加, 但细晶白云岩的溶解速率增加幅度更大; 在深埋藏环境下(180℃, 45 MPa 到 210℃, 52.5 MPa), 细晶白云岩的溶解速率逐渐与泥灰岩和含生物碎屑泥晶灰岩的溶解速率趋于一致。(2) 在 60℃, 10 MPa 时, 白云质颗粒灰岩在乙酸溶液中的溶解能力大于粉细晶白云岩和亮晶鲕粒白云岩; 随着温压的增加, 有机酸溶液对石灰岩与白云岩的溶解能力均相应降低, 且石灰岩溶蚀作用下降幅度更大, 当温压达到或超过 90℃, 20 MPa 时, 粉细晶白云岩和亮晶鲕粒白云岩在乙酸溶液中的溶解能力大于白云质颗粒灰岩。根据实验结果推测: 表生和相对浅埋藏的温压条件下, 石灰岩的溶解速率和溶解能力大于白云岩, 石灰岩的溶蚀作用较白云岩发育; 但在深埋藏阶段, 由于白云岩的溶解能力大于石灰岩, 因此白云岩溶蚀产生的次生孔隙较石灰岩更为发育, 这或许是深部的碳酸盐岩储层中多见白云岩储层的重要原因。

关键词 碳酸盐岩; 模拟实验; 溶蚀作用; 化学动力学; 化学热力学

中图分类号: TE115.1

文献标识码: A

碳酸盐岩在地表和埋藏过程中溶蚀形成的次生孔隙和洞穴是重要的油气储集空间。20 世纪 70 年代以来, 碳酸盐岩在近地表条件下溶蚀机制和控制因素的研究一直备受重视^[1-8]。研究发现在近地表酸性条件下, 碳酸盐岩的溶蚀作用是受岩性控制的。近年来, 随着碳酸盐岩储层研究的深入, 地质家们逐渐认识到在埋藏环境下, 有机酸、CO₂、H₂S 和热液等地质流体与碳酸盐岩会发生相互作用, 促进次生孔隙的发育, 从而导致碳酸盐岩储层孔隙度、渗透率的改变^[9-11]。有关埋藏环境下碳酸盐岩溶蚀的模拟实验研究已经有一些报道^[12-17]。

前人实验主要采用流体与岩石表面反应的模拟方式, 侧重于碳酸盐岩溶解速率的研究, 即在实验条件下, 到底是方解石溶解快, 还是白云石溶解快? 而对岩石溶蚀的能力即对化学热力学所决定的溶解度重视不够。然而, 对于实际成岩作用来说, 尤其在埋藏成岩环境中, 流体是在碳酸盐岩内部与岩

石(矿物)发生反应。由于岩石固体的比面积较大, 以及构成孔隙空间的孔隙比较狭窄的特点, 所以在岩石内部的溶蚀以及在流体介质流速极慢的情况下, 是岩溶的能力(溶解度)而不是岩溶的速率决定了岩石的溶蚀强度。以往碳酸盐岩表面溶蚀模拟实验忽略了溶解度的决定作用, 因此难以解释深部碳酸盐岩储层多见白云岩的问题。

本次研究对比了表面溶蚀和内部溶蚀两种模拟实验, 研究了从表生到深埋藏条件下有机酸流体(乙酸)与不同类型碳酸盐岩之间的溶蚀反应, 发现虽然在表生和相对浅埋藏的温压条件下, 石灰岩的溶解速率和溶解能力大于白云岩, 但在深埋藏阶段, 却是白云岩的溶解能力大于石灰岩, 且两者溶解速率相差不大。本研究通过对比分析两种实验的结果, 为碳酸盐岩溶蚀机制研究提供了新的认识, 同时内部溶蚀的实验方式为碳酸盐岩溶蚀能力的模拟给出了一种新的方法。

收稿日期: 2013-05-14; 改回日期: 2013-06-25

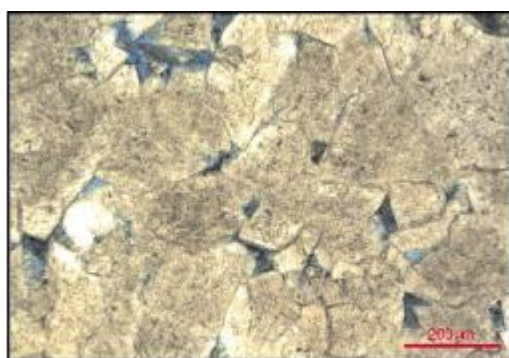
余敏: 1983 年生, 工程师, 硕士。2005 年毕业于中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 2008 年获中国地质大学(北京)海洋化学硕士学位。主要从事油气储层实验方面的研究工作。通讯地址: 310023 杭州市西溪路 920 号; 电话: (0571)85224994

1 实验方法

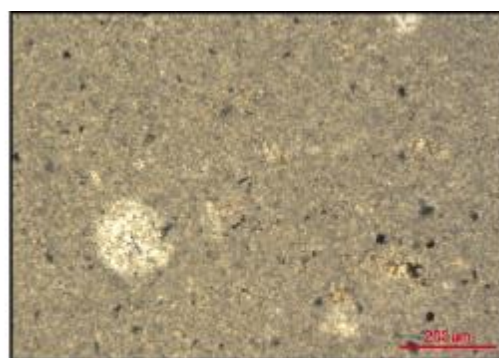
1.1 实验样品

本次碳酸盐岩表面溶蚀实验所用的样品采自鄂尔多斯盆地奥陶统克里摩里组和中奥陶统桌子山组, 显微镜下薄片鉴定岩性分别为粉细晶白云岩

云岩、泥灰岩和含生物碎屑泥晶灰岩。碳酸盐岩内部溶蚀实验所用的样品采自四川盆地下三叠统飞仙关组以及上二叠统长兴组, 显微镜下薄片鉴定岩性分别为粉细晶白云岩、亮晶鲕粒白云岩和白云质颗粒灰岩 (见图 1)。通过 X 射线粉晶衍射仪 (型号为 X'Pert) 测定碳酸盐岩样品的矿物组成如表 1 所示。



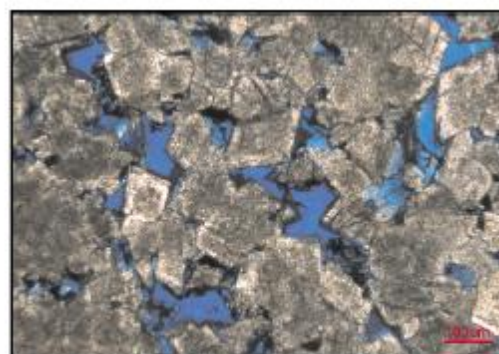
(a) 细粉晶白云岩。晶间孔及晶间溶孔发育。鄂尔多斯盆地余3井4323.66m, 桌子山组。薄片(-), $\times 100$



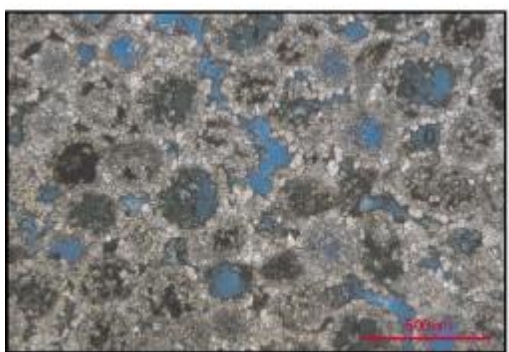
(b) 泥灰岩。岩石致密, 孔隙不发育。鄂尔多斯盆地桌子山露头剖面, 克里摩里组。薄片(-), $\times 100$



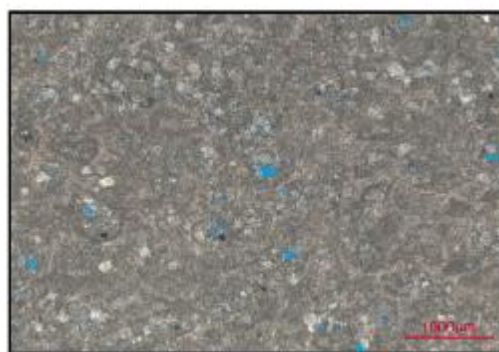
(c) 含生物碎屑泥晶灰岩。岩石致密, 孔隙不发育。鄂尔多斯盆地环县甜水堡, 克里摩里组。薄片(-), $\times 50$



(d) 粉细晶白云岩。晶间孔及晶间溶孔发育, 晶间残留沥青。四川盆地龙岗001-12井6226.70m, 长兴组。薄片(-), $\times 100$



(e) 亮晶鲕粒白云岩。粒间孔及粒内溶孔发育, 粒内残留沥青。四川盆地鱼洞梁露头剖面, 飞仙关组。薄片(-), $\times 50$



(f) 白云质颗粒灰岩。粒间孔及粒内溶孔发育。四川盆地齐岳山露头剖面, 飞仙关组。薄片(-), $\times 25$

图 1 碳酸盐岩实验样品的镜下薄片特征

表 1 碳酸盐岩样品的 X 衍射全岩分析数据表

岩 性	层 位	矿 物 含 量(%)				
		方解石	白云石	石 英	钾长石	石 膏
细粉晶白云岩	中奥陶统桌子山组	11.27	88.37	0.36	—	—
泥灰岩	下奥陶统克里摩里组	91.22	6.19	2.59	—	—
含生物碎屑泥晶灰岩	下奥陶统克里摩里组	93.41	5.85	0.74	—	—
粉细晶白云岩	上二叠统长兴组	1.22	98.61	—	—	—
亮晶鲕粒白云岩	下三叠统飞仙关组	—	99.30	0.70	—	—
白云质颗粒灰岩	下三叠统飞仙关组	65.94	33.63	—	—	—

实验岩样的制备：首先用岩心钻取机钻取直径为 2.5 cm 的圆柱体岩样,再用切割机制备高度适用的岩样。表面溶蚀实验岩样的高度约为 1.5 cm,内部溶蚀实验样品的高度>3.0 cm。在将实验岩样装进反应釜进行模拟实验之前,先用去离子水对其进行超声清洗,然后在 105 ℃的烘箱内干燥 12 h。

本次表面溶蚀和内部溶蚀实验采用相同的流体介质进行模拟。流体介质采用油田水中最常见的有机酸类型——乙酸,0.2%乙酸溶液由分析纯乙酸试剂和去离子水配制而成,25 ℃时的 pH 值约为 3.076。

1.2 实验设备

本次研究采用中国石油集团碳酸盐岩储层重点实验室自主设计的高温高压溶解动力学模拟装置。该装置具有两种反应釜:一种是柱塞流反应釜,进行岩石表面溶蚀的模拟,主要用于岩石或矿物的溶解速率研究;另一种是岩心夹持器,模拟岩石内部溶蚀的反应,用于开展成岩作用中岩石溶蚀作用与溶蚀效应的研究。

1.3 实验流程及方法

表面溶蚀和内部溶蚀实验具有相似流程。实验前,先将制备好的碳酸盐岩实验岩样装在反应釜内(表面溶蚀实验选择柱塞流反应釜,内部溶蚀实验选择岩心夹持器),然后密封反应釜;把事先配制好的 1 L 乙酸溶液倒入高压缓冲容器内,然后将盖子拧紧封闭,连接好各阀门接口。首先在室温、常压、实验流速的条件下,利用反应溶液对碳酸盐岩样品进行 0.5 h 的预处理。然后将温度和压力分别升至设定值进行实验。在实验设定流速的条件下,当反应体系达

到稳定态后,对反应后溶液进行采集,一般采集 2 份样品,体积各约 6 ml。

1.4 实验控制及分析精度

本次实验属于开放—连续流动体系。实验过程中反应釜温度控制精度在±1℃,压力控制精度在±0.1 MPa,流体流速的控制精度为±0.01 ml/min。反应后流出的溶液采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)分析Ca²⁺和Mg²⁺浓度,分析误差小于5%。

2 实验结果

碳酸盐岩表面溶蚀和内部溶蚀均为流体动力学条件确定的开放—连续流体系。为模拟从表生到深埋藏状态有机质热演化过程中发生的有机酸对碳酸盐岩储层的改造作用,表面溶蚀实验温度范围设定为 25~210 ℃,压力范围为 1.0~52.5 MPa,实验流速为 3.0 ml/min。内部溶蚀实验温度范围为 60~180 ℃,压力范围为 10~50 MPa,实验流速为 1.0 ml/min。实验分析结果分别列于表 2 和表 3。

2.1 碳酸盐岩表面溶蚀实验结果

由表2和图2可见,在(25 ℃,1.0 MPa)~(210 ℃,52.5 MPa)的实验温度和压力范围内,当以乙酸作为溶解介质时,随着温度和压力的升高,细粉晶白云岩、泥灰岩和含生物碎屑泥晶灰岩的溶解速率逐渐增大,且三种岩性碳酸盐岩溶蚀释放出的Ca²⁺、Mg²⁺含量在(0.8~5.7)×10⁻³ mol/L之间。杨俊杰等^[12]利用自制模拟装置进行白云岩溶解过程的模拟实验显示,随着温度和压力增加,浓度为0.13×10⁻³ mol/L的乙酸溶解微晶白云岩释放出Ca²⁺、Mg²⁺含量,由75 ℃、20 MPa条件下的0.96×10⁻³ mol/L 增加至 130 ℃、30 MPa时的

$5.67 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。黄康俊等^[17]利用旋转盘仪开展了酸—岩反应溶解动力学实验,其结果显示,在 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 、压力恒等于 5.5 MPa 下,白云石化鲕粒灰岩与 0.1 mol/L 的乙酸反应的溶解速率在 $(3.26 \sim 6.66) \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$

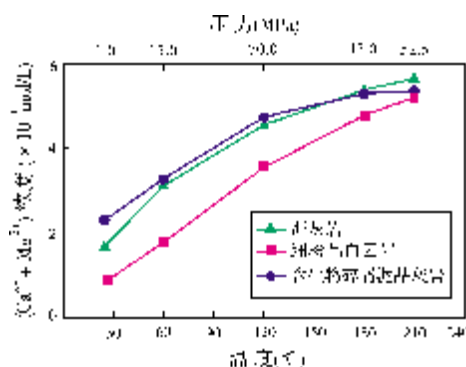
之间,且溶解速率随着温度的增高而增大。本实验数据和以前报道的结果表明:在 $(25^\circ\text{C}, 1.0 \text{ MPa}) \sim (210^\circ\text{C}, 52.5 \text{ MPa})$ 范围内,随着温度和压力的增加,石灰岩与白云岩在乙酸溶液中的溶解速率相应增大。

表 2 表面溶蚀实验条件及反应溶液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度

温度 ($^\circ\text{C}$)	压力 (MPa)	流速 (ml/min)	细粉晶白云岩		泥灰岩		含生物碎屑泥晶灰岩	
			Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
25	1.0	3.0	0.53	0.32	1.70	0.03	2.20	0.03
25	1.0	3.0	0.52	0.33	1.69	0.03	2.27	0.03
60	15.0	3.0	0.93	0.84	3.10	0.05	3.23	0.04
60	15.0	3.0	0.94	0.85	3.10	0.05	3.25	0.04
120	30.0	3.0	1.83	1.72	4.48	0.08	4.68	0.07
120	30.0	3.0	1.84	1.73	4.50	0.08	4.70	0.07
180	45.0	3.0	2.47	2.31	5.23	0.13	5.23	0.08
180	45.0	3.0	2.49	2.31	5.30	0.13	5.25	0.08
210	52.5	3.0	2.70	2.51	5.50	0.14	5.28	0.08
210	52.5	3.0	未取样	未取样	5.53	0.14	5.25	0.08

表 3 内部溶蚀实验条件及反应溶液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度

温度 ($^\circ\text{C}$)	压力 (MPa)	流速 (ml/min)	粉细晶白云岩		亮晶鲕粒白云岩		白云质颗粒灰岩	
			Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
60	10.0	1.0	9.38	7.92	9.40	8.75	18.08	0.99
60	10.0	1.0	9.33	7.83	9.53	8.96	17.78	0.98
90	20.0	1.0	8.83	7.75	9.08	8.54	14.58	1.91
90	20.0	1.0	8.78	7.71	9.05	8.54	14.15	1.98
120	30.0	1.0	8.43	7.50	8.48	8.00	11.85	3.18
120	30.0	1.0	8.45	7.46	8.50	8.04	11.40	3.31
150	40.0	1.0	7.78	7.00	8.03	7.54	8.93	2.54
150	40.0	1.0	7.90	6.96	7.95	7.46	8.65	2.42
180	50.0	1.0	7.15	6.04	7.33	6.83	8.35	2.26
180	50.0	1.0	7.15	6.13	7.33	6.75	8.20	2.16

图2 碳酸盐岩表面溶蚀释放 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量与温度、压力的关系

另外,通过对比相同温度、压力下不同碳酸盐岩的溶解速率发现,在近地表环境下($25^\circ\text{C}, 1.0 \text{ MPa}$),泥灰岩和含生物碎屑泥晶灰岩的溶解速率大于细粉晶白云岩,前两者的溶解速率分别约为后者的2倍和3倍;在浅—中埋藏环境($60^\circ\text{C}, 15 \text{ MPa}$)~($120^\circ\text{C}, 30 \text{ MPa}$)下,泥灰岩和含生物碎屑泥晶灰岩的溶解速率大于细粉晶白云岩,两种石灰岩的溶解速率约为白云岩的1.5倍和1.9倍;在深埋藏环境($180^\circ\text{C}, 45 \text{ MPa}$)~($210^\circ\text{C}, 52.5 \text{ MPa}$)下,细粉晶白云岩的溶解速率逐渐与泥灰岩和含生物碎屑泥晶灰岩的溶解速率趋于一致。范明等^[18]在 $25 \sim$

200℃,压力为50MPa下,对六种类型碳酸盐岩分别与5g/L乙酸溶液进行模拟实验,数据表明,在25~120℃下石灰岩更易溶解,在150~200℃下,石灰岩与白云岩溶蚀效率基本相同,这与本实验的结果一致。

碳酸盐岩表面溶蚀实验结果表明:在表生和浅—中埋藏环境下,石灰岩溶解速率大于白云岩,但随着温压的增加,石灰岩与白云岩溶解速率的差距逐渐减小,在深埋藏环境下,两者的溶解速率趋于一致。

2.2 碳酸盐岩内部溶蚀实验结果

由表3和图3可见,在(60℃,10MPa)~(180℃,50MPa)的实验温度和压力范围内,当以0.2%乙酸作为溶解介质时,随着温度与压力的升高,三种类型碳酸盐岩释放出的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量逐渐减少,即乙酸对碳酸盐岩的溶蚀能力逐渐降低。在60℃、10MPa条件下,释放 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量的最大值为 $19.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,最小值为 $17.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$;在180℃、50MPa条件下,释放 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量最大值为 $14.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,最小值为 $10.4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。数据表明,随着埋藏深度的增加(温度和压力的提高),有机酸对石灰岩和白云岩的溶蚀效应相应降低。此外,通过对比相同温度、压力下白云岩和石灰岩溶蚀结果发现,在60℃、10MPa条件下,白云质颗粒灰岩溶蚀释放出 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量大于粉细晶白云岩和亮晶鲕粒白云岩。当实验温度和压力达到或超过90℃、20MPa时,粉细晶白云岩和亮晶鲕粒白云岩溶蚀释放出 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量则大于白云质颗粒灰岩。尤其当实验温压超过120℃、30MPa时,白云质亮晶砂屑灰岩溶蚀释放出 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量迅速下降。在150℃、40MPa条件下,粉细晶白云岩和亮晶鲕粒白云岩溶蚀释放出 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量是白云质颗粒灰岩的1.3倍。当温压从60℃、10MPa增加到180℃、50MPa时,粉细晶白云岩和亮晶鲕粒白云岩溶蚀释放出 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量平均减少了23%,而白云质颗粒灰岩溶蚀释放出的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量减少了将近45%,石灰岩溶蚀量的下降幅度更为显著。

碳酸盐岩内部溶蚀实验结果表明:在相对较浅埋藏环境下,有机酸溶液对石灰岩的溶蚀作用大于白云岩;随着温压的增加,有机酸溶液对石灰岩与白云岩的溶蚀作用均相应降低,且石灰岩溶蚀作用下下降幅度更大,当温压达到或超过90℃、20MPa时,有机酸溶液对白云岩的溶蚀作用大于石灰岩。

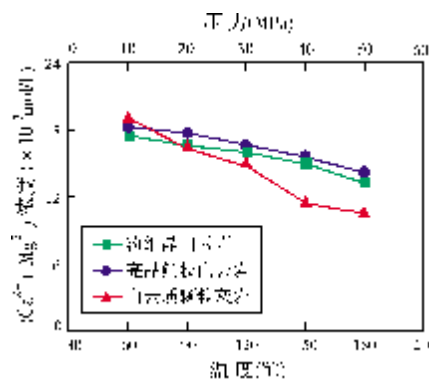


图3 碳酸盐岩内部溶蚀释放 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量与温度、压力的关系

3 表面溶蚀与内部溶蚀差异的原因分析

通过对比表面溶蚀和内部溶蚀的结果发现,前者的溶蚀量远小于后者。但是随着温度和压力的提高,碳酸盐岩在表面溶蚀实验中的溶蚀量相应增加,而在内部溶蚀实验中的溶蚀量却随之降低。笔者认为造成这种差异的原因是:表面溶蚀实验中乙酸溶液与碳酸盐岩的反应远未达到热力学平衡,溶蚀量是由反应动力学决定的;而内部溶蚀实验发生在碳酸盐岩内部,岩石作为多孔介质,具有岩石固体的比面积较大(水岩比值非常低)、以及构成孔隙空间的孔隙比较狭窄的特点,因此0.2%乙酸溶液与碳酸盐岩的反应更趋于热力学平衡,溶蚀量取决于反应热力学。

3.1 碳酸盐岩表面溶蚀与化学动力学的关系

根据阿伦尼乌斯经验公式:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (1)$$

式中: K ——动力学平衡常数,无量纲;

E_a ——活化能(或表观活化能), kJ/mol;

R ——气体常数, J/(mol·K);

T ——温度, K。

通常化学反应存在反应壁垒,其活化能(或表观活化能) E_a 为正值,即:

$$\frac{d \ln K}{dT} > 0$$

所以当温度升高时,反应速率常数总是增加的,即升高温度总是会使反应速率加快。

本次研究采用的碳酸盐岩主要由方解石和白云

石组成(表1)。Alkattan等^[3]进行了方解石与HCl溶液($-1 < \text{pH} < 3$)的溶解动力学实验,获得的活化能为 (19 ± 4) kJ/mol;Fredd等^[19]对方解石与乙酸(浓度为0.5 mol/L)进行实验,获得的活化能为25.1 kJ/mol;Gautelier等^[20]在pH为0~5、温度25~80℃的条件下,通过旋转盘实验测定白云石的活化能在15~46 kJ/mol之间;黄康俊^[17]通过实验计算得到白云石化鲕粒灰岩与0.1 mol/L乙酸溶液,在转速为200 r/min的条件下,其活化能为7.89 kJ/mol,转速为500 r/min的条件下,其活化能为9.32 kJ/mol。这些数据表明,方解石和白云石与乙酸溶液反应的活化能为正值。对于表面溶蚀实验来说,石灰岩和白云岩与乙酸溶液反应的活化能 >0 ,所以当温度升高时,石灰岩和白云岩溶解反应速率也随之增加。

3.2 碳酸盐岩内部溶蚀与化学热力学的关系

为了验证碳酸盐岩内部溶蚀实验已达到热力学平衡,本次研究进行了0.25 ml/min、0.5 ml/min、1.0 ml/min、3.0 ml/min、6.0 ml/min、9.0 ml/min等共6种流速下的模拟实验,结果见图4。当实验流速小于3.0 ml/min后,0.2%乙酸溶液溶蚀碳酸盐岩释放出 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量基本不变,即碳酸盐岩溶蚀的量不受流速控制,这表明本次实验进行的(60℃,10 MPa)~(180℃,50 MPa)温度和压力范围内,实验流速为1.0 ml/min条件下,碳酸盐岩与0.2%乙酸溶液进行的内部溶蚀已经趋近于热力学平衡。

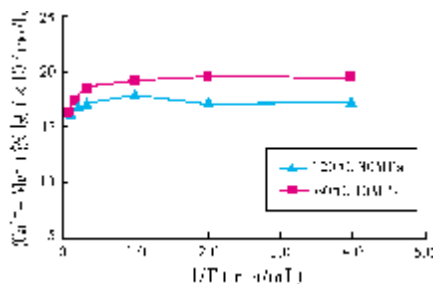


图4 碳酸盐岩在不同流速下溶蚀释放 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量

下面给出 van't Hoff 公式:

$$\frac{d \ln K^{\theta}}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^{\theta}}{RT^2} \quad (2)$$

式中: K^{θ} ——热力学平衡常数,无量纲;

$\Delta_r H_m^{\theta}$ ——标准摩尔焐变,kJ/mol;

R——气体常数,J/(mol·K);

T——温度,K。

根据公式(2),可以有吸热反应和放热反应两种情况。

(1)对于吸热反应,因为 $\Delta_r H_m^{\theta} > 0$,则温度升高时, K^{θ} 增大,正反应与逆反应的速率常数之比亦增大,即有利于正向反应;

(2)对于放热反应,因为 $\Delta_r H_m^{\theta} < 0$,则温度升高时, K^{θ} 下降,正反应与逆反应的速率常数之比亦下降,即不利于正向反应。

对于碳酸盐岩内部溶蚀实验来说,由于石灰岩和白云岩与乙酸溶液(0.2%)的溶解过程属于放热反应,当反应体系达到热力学平衡时,随着温度的升高,其热力学平衡常数 K^{θ} 随之下降,因此不利于石灰岩和白云岩溶解反应的进行,石灰岩和白云岩在乙酸溶液(0.2%)中的溶解能力则相应下降。

4 结 论

(1)碳酸盐岩表面溶蚀实验结果显示,碳酸盐岩与乙酸溶液反应的溶解速率随埋藏深度(主要是温度)的增大而增大。在表生和浅一中埋藏环境下,石灰岩在乙酸溶液中的溶解速率大于白云岩;在深埋藏环境下,白云岩在乙酸溶液中的溶解速率与石灰岩趋于一致。

(2)因岩石固体的比面积较大(水岩比值非常低),以及构成孔隙空间的孔隙比较狭窄,当有机酸溶液以小于3.0 ml/min流速在碳酸盐岩内部运移时,有机酸与碳酸盐岩的反应体系基本上处于热力学平衡状态。

(3)碳酸盐岩内部溶蚀实验结果显示,碳酸盐岩与乙酸溶液反应的溶解能力随埋藏深度(主要是温度)的增大而减小。在浅埋藏环境下,石灰岩在乙酸溶液中的溶解能力大于白云岩;在中—深埋藏环境下,白云岩在乙酸溶液中的溶解能力大于石灰岩。

(4)从实验结果可以推测,在温压大于90℃、20 MPa的地层中,白云岩在有机酸中的溶解能力大于石灰岩,因此白云岩的次生孔隙应较石灰岩更为发育,深部的白云岩储层可能多于石灰岩储层。

参考文献

- [1] Plummer L N, Wigley T M L, Parkhurst D L. The kinetics of calcite dissolution in CO_2 -water systems at 5 to 60℃ and 0.0 to 1.0 atm CO_2 [J]. American Journal of Science, 1978, 278(2): 179-216.
- [2] Sjöber E L, Rickard D T. Temperature dependence of calcite dissolution kinetics between 1 and 62℃ at pH 2.7 to 8.4 in aqueous solutions [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1984,

- 48(3): 485-493.
- [3] Alkattan M, Oelkers E H, Dandurand J L, et al. An experimental study of calcite and limestone dissolution rates as a function of pH from -1 to 3 and temperature from 25 to 80°C [J]. *Chemical Geology*, 1998, 151(1/4): 199-214.
- [4] 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.
- [5] Eisenlohr L, Meteva K, Gabrovsek F, et al. The inhibiting action of intrinsic impurities in natural calcium carbonate minerals to their dissolution kinetics in aqueous H₂O-CO₂ solutions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(7/8): 989-1002.
- [6] 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.
- [7] 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(3/4): 239-255.
- [8] 黄思静, 成欣怡, 赵杰, 等. 近地表温压条件下白云岩溶解过程的实验研究[J]. *中国岩溶*, 2012, 31(4): 349-359.
- [9] 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.
- [10] Langhorne B, Smithe J, Graham R D. Structurally controlled hydrothermal alteration of carbonate reservoirs: Introduction [J]. *AAPG Bulletin*, 2006, 90(11): 1635-1640.
- [11] 王一刚, 文应初, 洪海涛, 等. 四川盆地三叠系飞仙关组气藏储层成岩作用研究拾零[J]. *沉积学报*, 2007, 25(6): 831-838.
- [12] 杨俊杰, 张文正, 黄思静, 等. 埋藏成岩作用的温压条件下白云岩溶解过程的实验模拟研究[J]. *沉积学报*, 1995, 13(3): 83-88.
- [13] Taylor K C, Nasr-E1-Din H A, Mehta S. Anomalous acid reaction rates in carbonate reservoir rock [J]. *SPE*, 2006, 11(4): 488-496.
- [14] Gong Q J, Deng J, Wang Q F, et al. Calcite dissolution in deionized water from 50°C to 250°C at 10MPa: Rate equation and reaction order [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2008, 82(5): 994-1001.
- [15] Gong Q J, Deng J, Wang Q F, et al. Experimental determination of calcite dissolution rates and equilibrium concentrations in deionized water approaching calcite equilibrium [J]. *Journal of Earth Science*, 2010, 21(2): 402-411.
- [16] Pokrovsky O S, Golubev S V, Schott J. Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral 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.
- [17] 黄康俊, 王炜, 鲍征宇, 等. 埋藏有机酸性流体对四川盆地东北部飞仙关组储层的溶蚀改造作用: 溶解动力学实验研究[J]. *地球化学*, 2011, 40(3): 289-300.
- [18] 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.
- [19] Fredd C N. The influence of transport and reaction of worm-hole formation in carbonate porous media: A study of alternative stimulation fluids [D]. University of Michigan, 1997: 45-87.
- [20] Gautelier M, Oelkers E H, Schott J. An experimental study of calcite and limestone dissolution rates as a function of pH from -0.5 to 5 and temperature from 25 to 80°C [J]. *Chemical Geology*, 1999, 157(1/2): 13-26.

编辑: 张跃平, 吴厚松

Experiment of Dissolution Mechanism of Carbonate Rocks: Surface Dissolution and Internal Dissolution

She Min, Shou Jianfeng, He Xunyun, Wang Ying, Zhu Yin, Wang Yongsheng

Abstract: In order to study the mechanism of carbonate rocks dissolution in organic acid under the conditions from epigenesis to deep burial diagenesis environment, the reactions of acetic acid (initial 0.2%) with six types of carbonate rocks were investigated using two experimental ways of surface dissolution and internal dissolution. The result of surface dissolution indicates that dissolution rates of carbonate rocks increase with increasing the temperature and pressure. In the conditions from epigenesis to middle burial diagenesis environment, the dissolution rates of marl and bioclastic wackestone are twice or three times than that of fine crystalline dolostone. In the condition of deep burial environment, the dissolution rates of bioclastic wackestone, marl, and fine crystalline dolostone are basically the same. The result of internal dissolution shows that the dissolving capacity of dolomitic grainstone in acetic acid is greater than that of microcrystalline to fine crystalline dolostone and sparry oolitic dolostone in the conditions at 60°C and 10MPa. The dissolving capacity of dolomitic grainstone, microcrystalline to fine crystalline dolostone and sparry oolitic dolostone increases with increasing temperature and pressure in acetic acid. When the temperature and pressure reach to or exceed 90°C and 20 MPa, the dissolving capacity in acetic acid of microcrystalline to fine crystalline dolostone and sparry oolitic dolostone is greater than that of dolomitic grainstone. Based on the results of experiments, it can be predicated that the dissolution rate and solubility of limestone in organic acid is greater than that of dolostone under the conditions of epigenesis and relatively shallow burial environment, so that the dissolution capacity of limestone must be greater than that of dolostone. Under the deep burial condition, dolostone has greater dissolution capacity and the similar dissolution rate with limestone. This maybe is one of the most important reasons why dolomite reservoirs with secondary porosity are more than limestone reservoirs in relatively deep strata.

Key words: Carbonate rocks; Simulation experiment; Dissolution; Chemical thermodynamics; Chemical kinetics

She Min; male, Master, Geology Engineer. Add: PetroChina Hangzhou Institute of Geology, 920 Xixi Rd., Hangzhou, Zhejiang, 310023, China