

多种流体体系与砂岩水岩反应的实验研究

朱翔¹, 陈倩倩¹, 伏美燕¹, 张哨楠², 尤丽³, 张迎朝³

(1 成都理工大学能源学院; 2 西南石油大学地球科学与技术学院; 3 中海油湛江分公司)

摘要 针对珠江口盆地珠三坳陷文昌A凹陷渐新统珠海组砂岩次生孔隙成因问题,为确定不同流体对砂岩次生孔隙发育的影响,分别设置了草酸、乙酸、CO₂和大气淡水四种流体反应体系,对研究区珠海组二段、三段的砂岩岩心柱进行水岩反应观测。通过扫描电镜观察、离子浓度测量、反应液pH值测量、岩心孔隙度测量等实验,得出如下结论:(1)草酸体系的溶蚀速率最快,乙酸体系次之,碳酸体系(CO₂体系)最慢。(2)有机酸体系反应前后pH值变化较大,而CO₂体系基本无变化。(3)有机酸溶蚀最强的温度区间为90℃附近,长石大量溶蚀生成高岭石,同时引起孔隙度增加;CO₂体系在30~180℃区间内持续缓慢增孔,在150℃附近增孔明显。(4)草酸分解过量的CO₂,在反应过程中产生了碳酸钙的沉淀,而乙酸分解的CO₂,不足以产生碳酸盐矿物的沉淀。实验结果对碎屑岩溶蚀孔隙的成因和形成机理研究具有借鉴意义和参考价值。

关键词 次生孔隙; 溶蚀实验; 水岩反应; 砂岩; 文昌组; 珠江口盆地

中图分类号: TE122.2*3

文献标识码: A

次生孔隙作为碎屑岩储层孔隙的重要组成部分,其形成机理包括弱碳酸溶蚀、有机酸溶蚀、大气淡水溶蚀和热液溶蚀等^[1-3]。

弱碳酸溶蚀即是CO₂溶于水中对碎屑岩进行溶蚀。Schmidt等^[4]和Hutcheon等^[5]分别提出了CO₂的有机成因和无机成因,详细阐述了CO₂的来源。

以Surdam等^[6-7]为代表的学者提出了有机酸溶蚀可形成次生孔隙,二元羧酸(如草酸)能使铝的溶解度比一元羧酸(如乙酸)高3个数量级,有机酸的溶蚀能力比无机酸强。20世纪90年代初期,许多学者对于有机酸和碳酸溶蚀产生次生孔隙的可能性进行了质疑验证,认为有机酸和无机酸的量不足以溶蚀产生大量次生孔隙,并且发现了与酸溶蚀无关的次生孔隙^[8-10]。

Emery等^[11]、Bloch等^[12]学者提出大气淡水溶蚀机理,认为开放系统下的大气淡水能够对浅埋藏的长石溶蚀产生孔隙,并且这些孔隙在埋藏成岩过程中会被保存下来,黄思静等^[13]、丁晓琪等^[14]通过实例研究和模拟实验对这个结果进行了验证。

热液溶蚀作用在我国莺歌海-琼东南盆地、珠

江口盆地以及渤海湾盆地均有研究,表明热液溶蚀作用对优质储层的形成具有重要作用^[15-17]。

Dou等^[18]提出只有浅层成岩作用可导致孔隙的纯增加,深埋藏条件下孔隙不会有较大增加,而只是孔隙的重新分配,因为深埋藏条件下新溶解的物质会在附近的孔隙中沉淀成新的矿物。

珠江口盆地为我国南海北部大陆架上的张性盆地,以前古近系变质岩、岩浆岩和喷发岩为基底。盆地总体呈北东向展布(图1),构造格局为南北分带、东西分块^[19-20]。文昌A凹陷为盆地西部珠三坳陷的次一级构造单元,是重要的富烃凹陷^[21]。研究区位于文昌A凹陷西南部的6号断裂带附近(图1)。6号断裂带属于II级断裂,其上升盘发育的扇三角洲沉积有利于油气聚集^[22]。

文昌A凹陷的珠海组沉积于晚渐新世断拗期滨浅海环境,发育扇三角洲相和潮坪相砂岩^[23-24]。珠海组砂岩为中低孔、中低渗储层,发育大量次生孔隙^[25-26]。由于研究区的沉积、构造等作用,区内次生孔隙的形成主要受到酸性溶蚀、大气淡水溶蚀和热液溶蚀等作用的影响;珠海组二段、三段沉积于扇三

收稿日期: 2017-09-19; 改回日期: 2018-03-19

本文受“十二五”中国海洋石油总公司重大专项“南海西部海域典型低孔低渗油气藏勘探开发关键技术研究及实践”(编号: CNOOC-KJ125ZDXM07LTD02ZJ11)和国家自然科学基金青年基金项目“陆源碎屑—碳酸盐混合沉积及其早期成岩的化学动力学研究”(编号: 41402096)联合资助

朱翔: 1994年生,硕士研究生在读,主要从事油气储层以及非常规油气的研究。通讯地址: 610059 四川省成都市二仙桥东三路一号成都理工大学能源学院; E-mail: zhuxiang935@163.com

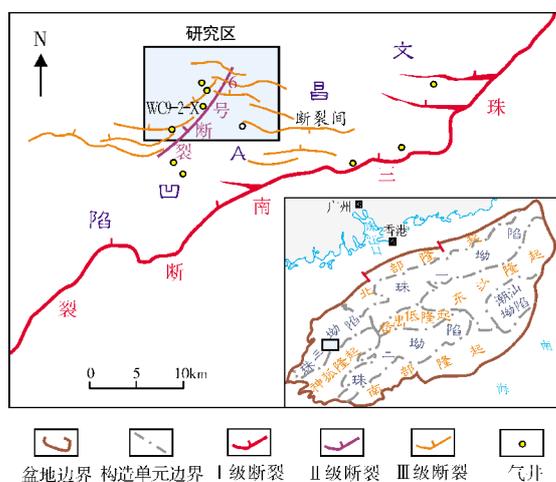


图1 珠江口盆地及研究区位置图(据文献[3]修改)

角洲和潮坪背景下,成岩早期大气水可对不稳定矿物产生溶蚀作用^[22];有机质热演化过程中会产生大量有机酸酸性流体,研究区碎屑岩地层中普遍存在有机酸溶蚀^[3,27];文昌A凹陷珠海组砂岩在成岩晚期接受了幔源CO₂充注^[28],CO₂溶于水后形成碳酸,可对碎屑岩产生溶蚀。本文拟通过研究区岩心溶蚀

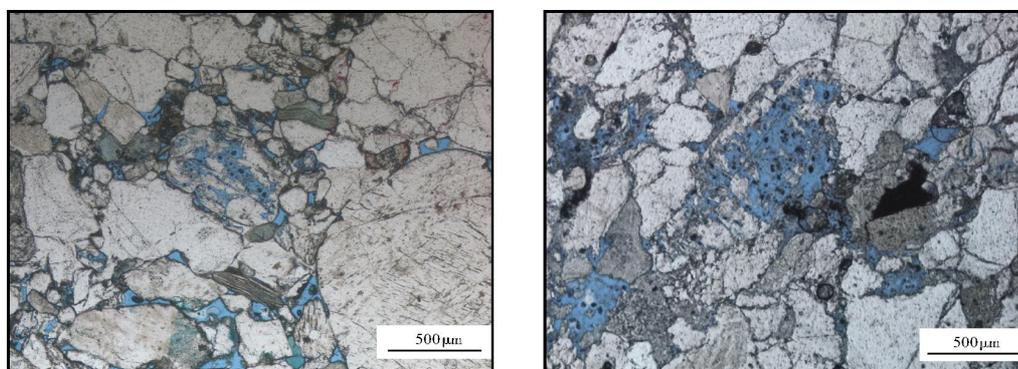
模拟实验和电镜观察,再根据元素组成变化和孔隙度变化,来分析该地区碎屑岩中次生孔形成的机理及其对储集性的影响。

1 实验方法与条件

1.1 实验样品

岩石学特征是砂岩储层研究的基础,砂岩的组成和结构对砂岩成岩变化具有重要影响。实验样品来源于WC9-2-X井(位置见图1),珠海组二段、三段主要发育有含砾粗砂岩、粗砂岩、中砂岩、细砂岩、粉砂岩和泥岩,细砂岩和泥岩最厚,含砾粗砂岩分布最薄。选取细砂岩制作岩心柱,主要为岩屑石英砂岩和长石石英砂岩。

文昌A凹陷珠海组二段、三段砂岩储层孔隙有原生孔和次生孔两类,主要发育粒间孔、粒内溶孔、铸模孔和生物体腔孔。WC9-2-X井主要见粒间孔(图2a)及(长石和岩屑的)粒内溶孔(图2b),所占面孔率分别为2.8%和2.4%,形成了原生孔+次生孔的孔隙组合。



(a) 细砂岩,粒间孔发育。井深3993.45m,珠海组二段。单偏光

(b) 细砂岩,粒内溶孔发育。井深4085.6m,珠海组三段。单偏光

图2 珠江口盆地文昌A凹陷WC9-2-X井珠海组砂岩储层孔隙特征

1.2 实验方法与条件

本实验采用中间容器(耐压50 MPa)在不同温度下进行反应,实验前后对反应液浓度、pH值和岩心孔隙度进行测量,并对岩石表面形态采用扫描电镜进行原位观察对比(图3)。

1.2.1 实验前准备工作

准备容积为500 mL、耐压50 MPa、耐腐蚀的反

应釜4个。用WC9-2-X井细砂岩岩心制作直径为25 mm、高度为15 mm的岩心柱24个,制作边长约5 mm的立方体岩心块8个;用超声波处理10 min,除去岩心柱和岩心块表面的粉尘和杂质,放入烘箱中烘干称重,并用饱和酒精法测孔隙度。准备草酸、无水冰醋酸、矿化度为8‰的去离子水、过滤干净的现代河水待用。反应前对8个立方体岩心块进行扫描电镜观察,以确定表面形态和特殊矿物定位,并用能谱确定矿物成分。

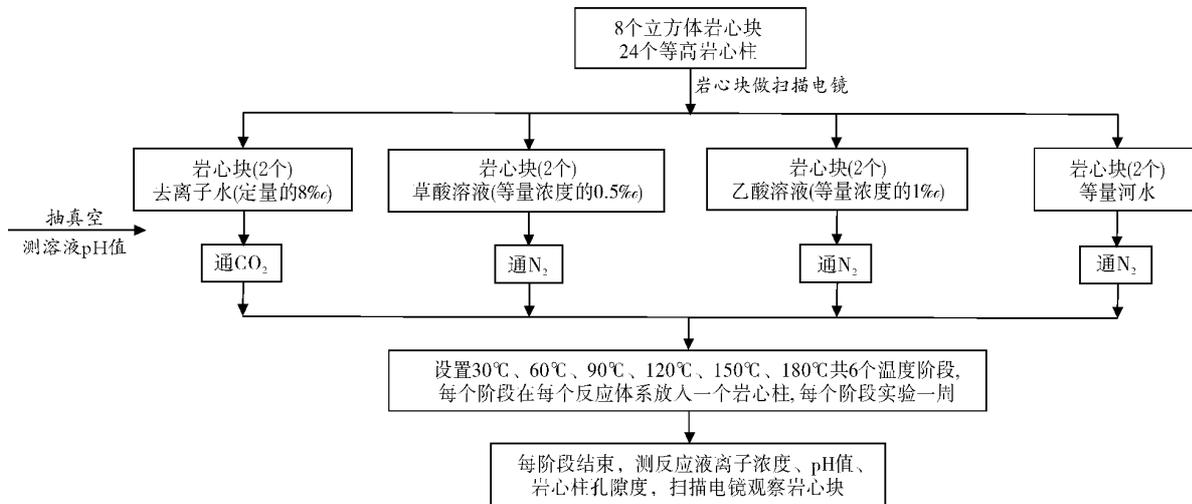


图3 砂岩水岩反应实验流程图

1.2.2 实验方法与过程

实验条件见表1。将24个岩心柱、8个岩心块均分为4组,分别放入CO₂、草酸、乙酸和河水四种反应体系中,每个反应装置放2个岩心块。

表1 岩心柱模拟实验条件

反应条件	pH值 (反应前)	盐度 (‰,KCl溶液)	气体分压或 溶液浓度	水岩体积比
CO ₂ 体系	6.50	8	4MPa	500:80
草酸体系	3.00	8	0.5‰	500:80
乙酸体系	3.50	8	1‰	500:80

以500:80的水岩体积比,在CO₂体系中加入一定量的、矿化度为8‰的去离子水溶液,在草酸体系中加入等量的、浓度为0.5‰的草酸溶液,在乙酸体系中加入等量的、浓度为1‰的乙酸溶液,在河水体系中加入等量的、过滤干净的河水。前三个体系中溶液矿化度保持在8‰,河水体系不加任何溶质。反应前对各反应液的pH值进行测量。密封后,用功率为500W的真空泵对各装置抽真空4h,随后往CO₂体

系通CO₂,其他三个装置通N₂(图3)。压力均设定为4MPa,均设定30℃、60℃、90℃、120℃、150℃和180℃等6个温度段,每个温度下反应时间为7d。每一温度下反应结束后,分别测定反应液的pH值,用磨砂瓶各取25mL反应液测定阳离子组成,对各装置岩心柱孔隙度进行测量,并对立方体岩心块进行扫描电镜原位观察,以作反应前后的各种对比。实验前还对岩心进行了全岩X射线衍射分析,样品中石英含量52%~68%,钾长石含量8%~20%,斜长石含量7%~15%,方解石含量2%~8%,白云石含量1%~14%,绿泥石和其他黏土矿物总含量13%。

2 实验结果

通过对反应液pH值的测定,发现CO₂体系和河水体系反应前后pH值相对稳定(表2),但乙酸和草酸体系反应后的pH值总是比反应前高(表2)。结合各离子的变化趋势(图4)可知,Na⁺在30℃时各反应体系的浓度值均达到峰值(图4a),随后迅速降低,除河水体系外均未出现大的浮动。Si⁴⁺浓度在不同体

表2 不同反应体系溶蚀实验前后反应液的pH值变化情况

反应体系	实验前后	30℃	60℃	90℃	120℃	150℃	180℃
二氧化碳	反应前	5.37	5.33	5.23	6.50	7.00	7.00
	反应后	5.37	5.53	5.84	6.50	7.00	7.00
草酸体系	反应前	4.03	4.02	4.00	3.00	3.50	3.50
	反应后	8.84	9.94	8.43	6.50	5.00	5.00
乙酸体系	反应前	4.00	3.91	3.98	3.50	4.00	4.00
	反应后	8.00	9.89	9.07	6.00	5.00	4.70
河水体系	反应前	7.60	7.60	8.23	7.00	7.00	7.00
	反应后	7.60	7.78	7.79	7.00	7.00	7.00

系中随温度升高而升高(图4b),在150℃达到最大,随后降低。 Al^{3+} 只有在草酸体系中有较明显的溶出(图4c),并在150℃出现峰值,其他体系无论温度如何变化, Al^{3+} 浓度一直接近零值。 Ca^{2+} 只在 CO_2 和乙酸体系中有明显变化(图4d),在河水体系中,随温度升高,浓度增加微弱,在草酸体系中,浓度比其他三个体系的要低,在120℃达到最低值。

运用扫描电镜对参与反应样品进行原位表面形

貌观察(图5),可以发现 CO_2 体系在60℃出现蜂窝状溶蚀(图5b),此后无明显变化(图5c)。草酸体系在90℃前溶蚀较微弱;120℃时新沉淀出碳酸钙的结晶矿物,且绿泥石发生溶蚀(图5d);150℃时新沉淀碳酸钙矿物结晶程度变好,晶粒变大(图5e);180℃后未见明显变化(图5f)。乙酸体系中溶蚀随温度升高而增强,在150℃时不再发生明显变化,推测乙酸在150℃发生分解,溶蚀能力急剧减弱。

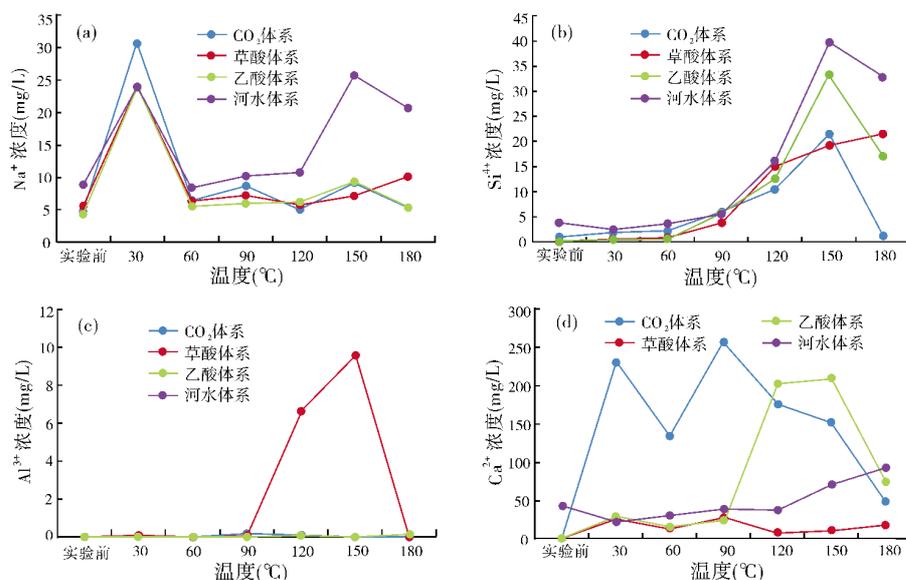


图4 不同温度下各阳离子的变化趋势

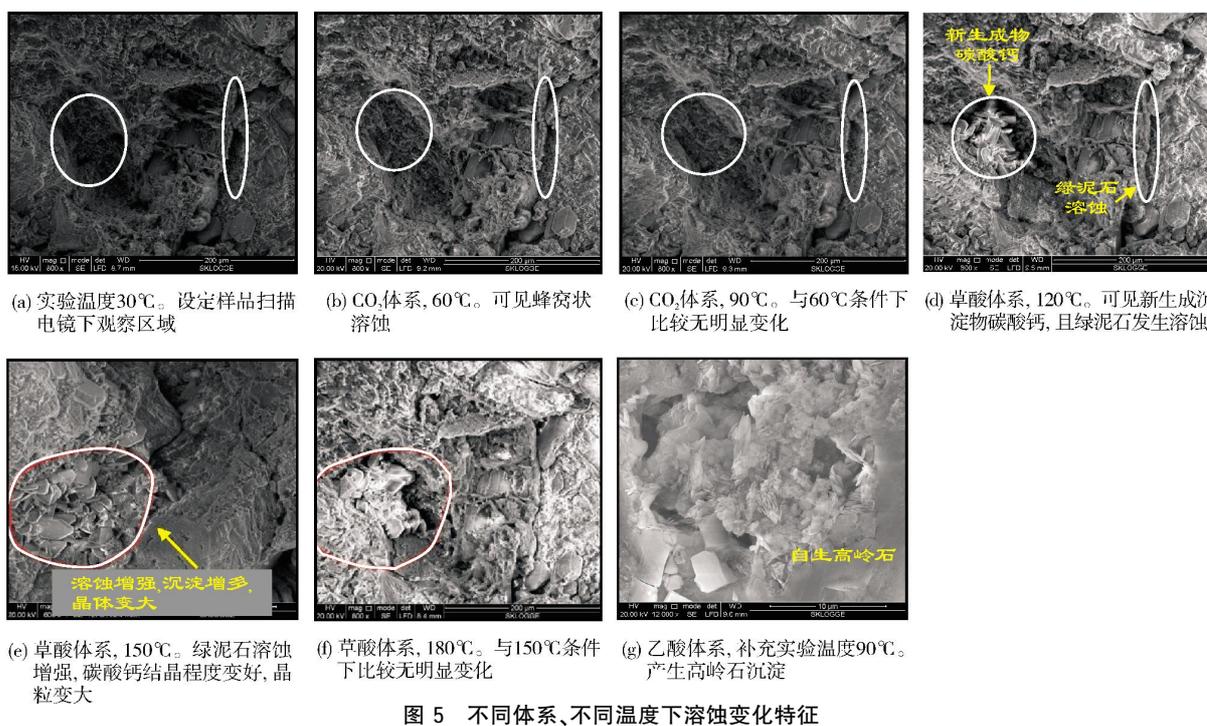


图5 不同体系、不同温度下溶蚀变化特征

对岩心柱孔隙度的测量发现,四个反应体系的孔隙度随温度升高均发生了不同程度的增大(图6),表面溶蚀作用持续进行。

3 实验结果讨论

根据实验前 X 衍射分析结果,实验过程中大量长石颗粒和碳酸盐胶结物等不稳定矿物,使反应体系矿物的溶蚀-沉淀能够被充分观察,并产生一定的实验现象。

3.1 多种流体体系中的砂岩水岩反应特征

3.1.1 有机酸(草酸、乙酸)体系

有机酸体系在不同温度的条件下,pH值反应前后变化较大,可从酸性变成弱碱性,尤其在温度低于120℃时,反应后pH值最大可达到9.94(表2)。造成这

种变化的原因可能是有机酸溶蚀体系浓度较低,自身缓冲能力较差,但是溶蚀较强,释放了大量金属阳离子,而H⁺又供给不足。

有机酸主要是通过有机酸根络合铝离子的方式来增加长石类矿物的溶解程度^[6]。醋酸根与铝的络合作用只发生在偏酸性的溶液体系中,随着温度升高,络合能力降低,对酸度的要求增加。草酸根与铝的络合作用发生在弱碱性至酸性条件下,随着温度升高,络合能力增强^[29]。由图4c可见,Al³⁺在草酸体系中有较明显的溶出,在90℃时浓度有较大的上升,并在150℃时出现峰值;而乙酸体系中的Al³⁺并未有较大变化,由此可见草酸的溶解能力强于乙酸。长石的硅(铝)氧四面体骨架中的大孔隙被钾、钠、钙等阳离子所占据,可为Si⁴⁺提供来源。图4b中Si元素的变化趋势说明主要由长石溶出。

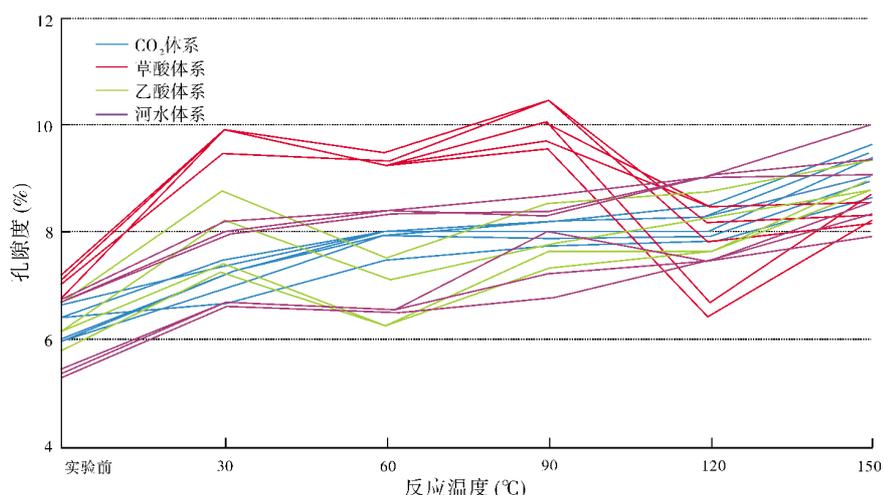


图6 不同反应温度下4种溶蚀实验体系的岩心柱实测孔隙度变化

据图5d可知,草酸体系在120℃之后明显观察到碳酸盐类矿物,并根据能谱分析确定其为碳酸钙沉淀(图7),同时Ca²⁺离子浓度降低(图4d),推测草酸发生了分解。

草酸体系Si⁴⁺和Al³⁺浓度在90~120℃时均有较明显的快速上升(图4b,图4c),而Ca²⁺浓度在120℃时有明显的降低(图4d);草酸和乙酸体系中的孔隙度在90℃附近有明显的上升,草酸体系在120℃时样品孔隙度有明显的下降(图6)。综合分析有机酸体系离子浓度以及孔隙度的变化特征,推测有机酸对碳酸盐矿物溶蚀作用最强的温度范围在90℃附近。

3.1.2 二氧化碳体系

CO₂体系实验前后pH值基本保持不变(表2),其原因可用碳酸的水解反应(H₂CO₃⇌H⁺+HCO₃⁻)来解释。CO₂溶于水所形成的酸性流体与样品中的可溶性矿物反应会消耗H⁺,H⁺的消耗促使碳酸水解向右进行,HCO₃⁻浓度增大,消耗的H⁺不断得到补偿^[30],因此,CO₂体系中溶蚀前后pH值能够基本保持不变,通过H⁺的吸收和置换金属阳离子,可提高长石矿物自身的溶解度。根据Si⁴⁺浓度变化,CO₂体系中硅酸盐矿物溶蚀作用在150℃时最强(图4b)。

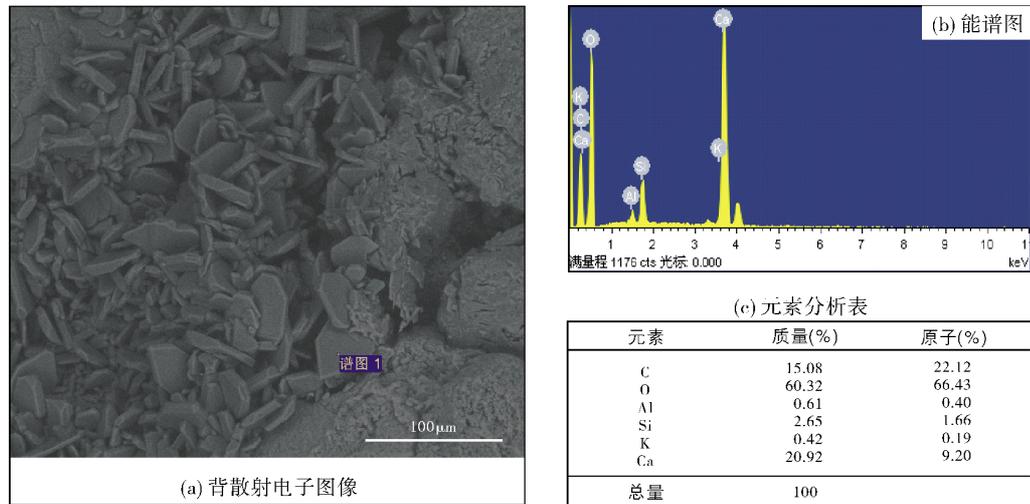


图7 草酸体系 120℃反应后产生的碳酸钙沉淀物能谱特征

3.1.3 河水(大气淡水)体系

河水(大气淡水)体系中原始离子浓度较高,特别是 Na^+ 、 Si^{4+} 和 Ca^{2+} 浓度均高于其他反应体系。 pH 值在整个实验过程中较稳定,保持在中性范围内。溶蚀前后各类离子也有较大变化,特别是 Ca^{2+} 和 Si^{4+} ,这表明大气淡水对矿物的溶蚀过程本身处于自缓冲体系中,可能存在多种大分子的酸根离子。河水溶蚀实验表明在30~180℃的温度区间内,没有明显的溶蚀现象,但从离子浓度变化来看,溶蚀作用是存在的。

3.2 不同流体体系砂岩水岩反应特征对比

3.2.1 酸溶蚀能力特征对比

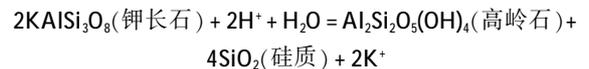
根据本次实验, Al^{3+} 浓度只有在草酸体系中有非常明显的增加,可见草酸对于长石的溶解能力强于乙酸和碳酸。从图4c可知,乙酸体系比 CO_2 体系更有利于 Al^{3+} 溶出,反应后乙酸体系 Al^{3+} 浓度增加了大约3倍,而 CO_2 体系中的 Al^{3+} 浓度基本未变。所以,乙酸对长石的溶解能力比碳酸强。综上所述,草酸体系对长石的溶解能力最强, CO_2 体系最差,乙酸体系介于两者之间,即有机酸对长石的溶解能力比碳酸强。

3.2.2 孔隙度变化特征对比

从图6可知,草酸体系和乙酸体系在溶蚀反应过程中矿物孔隙度变化较大, CO_2 体系和河水体系中孔隙度变化较为平缓。 CO_2 体系在反应前至150℃区间内持续增孔,在150℃时增孔效果较明显。草酸体系和乙酸体系在60℃附近孔隙度有明显的下降,在

90℃附近孔隙度有明显的增大。乙酸体系在补充实验(90℃)时观察到高岭石沉淀(图5g)。

不同类型的长石的稳定性有明显差异,在酸性溶液中的溶解能力也不同。钾长石是长石类矿物中对地下水化学作用最稳定的矿物^[31-32]。由于本次实验中钾长石和斜长石所占比例相当,故从稳定性上看,斜长石在酸性条件下会优先发生溶蚀。从图4a可知, Na^+ 在30℃附近即基本溶出。在含有钾长石的砂岩地层中,会发生如下反应:



从反应式中可知,2mol的钾长石才能生成1mol的高岭石。黄思静等^[33]提出乙酸体系中Al元素主要在小于95℃的温度区间中释放,且释放速率远快于硅离子。罗孝俊等^[29]提出高岭石是否发生沉淀,则与长石和高岭石的溶解度之差有关;在25℃条件下, pH 值在5~8的区间内,高岭石沉淀量较大。远光辉^[34]对钾长石溶蚀生成高岭石的反应前后的体积变化量进行了计算,得出反应之后体积减小的结果,并会起到一定的增孔作用。结合反应温度、反应酸性、反应时间和孔隙度变化等条件,笔者推测这里的反应虽然生成了高岭石沉淀,但是孔隙度总体是增大的,这也与本文的实验结果相符。

3.2.3 碳酸钙生成特征对比

结合模拟实验结果以及孔隙度变化图可知,只有草酸体系在120℃之后观察到碳酸钙沉淀,而在乙酸和 CO_2 体系中均未观察到沉淀生成。

草酸体系在120℃时pH值变化范围为3.00~6.50(表2),可见碳酸钙沉淀形成于弱酸性环境中。Smith等^[35]提出碳酸盐矿物的形成并不一定由pH值决定,当CO₂过量时,不但不会使pH值降低,反而会促进碳酸盐矿物的沉淀形成。由于有机酸的稳定性受温度控制,它在高温下会发生分解,因此反应温度不可能持续太高。Palmer等^[36]研究认为乙酸在150℃以下、草酸在100℃以下,能稳定存在于地质体中。有机酸的羧基在120~160℃之间脱氧,产生大量CO₂,超过160℃后,羧基全部转化为CO₂^[35-36]。本次实验中,草酸体系在120℃以后,Ca²⁺、Mg²⁺离子浓度下降,并观察到碳酸钙沉淀,其中,生成碳酸钙的CO₂可能主要产生于草酸的高温分解。

CO₂随着温度增高,在水中的溶解度会降低;随着压力增大,溶解度会增高^[37-39]。1 mol的草酸分解产生CO₂的量是同等质量下乙酸的2倍,且乙酸开始分解产生CO₂的温度高于草酸。实验设置压强保持在4 MPa不变,那么分解产生的CO₂需全部溶进溶液里,草酸体系分解出的CO₂体积是过量的,这时就会产生碳酸钙沉淀。而乙酸体系在150℃以后分解产生的CO₂的量不足以产生碳酸盐矿物的沉淀,因此乙酸体系在150℃以后孔隙度基本无变化。结合扫描电镜观察的结果以及孔隙度变化图,推测乙酸体系未产生碳酸盐矿物的沉淀。

4 结 论

通过珠江口盆地文昌A凹陷珠海组二段、三段砂岩岩心柱与草酸、乙酸、CO₂和大气淡水(河水)4种体系的水岩反应实验,得出如下主要结论:

(1)有机酸主要是通过有机酸根络合铝离子的方式增加长石类矿物的溶解程度。实验中随着反应的进行,阳离子Al³⁺仅在草酸体系中有明显的溶出,表明草酸对长石的溶解能力最强,其次为乙酸,碳酸溶解能力最弱。

(2)乙酸、草酸溶蚀体系反应前后pH值变化大,可从酸性变为弱碱性。CO₂、大气淡水溶蚀体系反应前后pH值基本保持不变。CO₂体系溶蚀机理符合碳酸水解反应,消耗的H⁺不断得到补充,故反应前后H⁺能够保持守恒,HCO₃⁻浓度增大。

(3)有机酸溶蚀的最强温度为90℃附近,在此温度区间增孔效果最为明显;CO₂体系在30~180℃区间内持续缓慢增孔,其中150℃时对长石的溶解

效果较好,增孔较明显。

(4)四种流体体系中仅有草酸体系在120℃及以上温度段观察到碳酸盐矿物沉淀。在压强不变的情况下,草酸分解产生过量的CO₂,从而形成碳酸盐矿物的沉淀。

参 考 文 献

- [1] 谢继容,孔金祥. 砂岩次生孔隙形成机制[J]. 天然气勘探与开发, 2000, 23(1): 52-55.
- [2] 陈丽华,赵澄林,纪友亮,等. 碎屑岩天然气储集层次生孔隙的三种成因机理[J]. 石油勘探与开发, 1999, 26(5): 77-79.
- [3] 谢玉洪,伏美燕,陈倩倩,等. 张性盆地高温砂岩储层发育控制因素:以珠江口盆地文昌A凹陷为例[J]. 地质科技情报, 2016, 35(1): 59-67.
- [4] Schmidt V, McDonald D A. Texture and recognition of secondary porosity in sandstones[M]//The society of Economic Paleontologists and Mineralogists. Special Publications, 1979: 209-225.
- [5] Hutcheon I, Oldershaw A, Ghent E D. Diagenesis of Cretaceous sandstones of the Kootenay Formation at Elk Valley(southeastern British Columbia) and Mt Allan(southwestern Alberta)[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1980, 44(10): 1425-1435.
- [6] Surdam R C, Boese S W, Crossey L J. The chemistry of secondary porosity: Part 2. Aspects of porosity modification[J]. AAPG Memoir, 1984, 37: 127-149.
- [7] Surdam R C, Crossey L J, Hagen E S, et al. Organic-inorganic interactions and sandstone diagenesis[J]. AAPG Bulletin, 1989, 73(1): 1-23.
- [8] Bjorlykke K, Nedkvitne T, Ramm M, et al. Diagenetic processes in the Brent Group (Middle Jurassic) reservoirs of the North Sea: An overview[J]. Geological Society London Special Publications, 1992, 61(1): 263-287.
- [9] Barth T. Interactions between organic acids anions in formation waters and reservoir mineral phases[J]. Organic Geochemistry, 1992, 19(4): 455-482.
- [10] Giles M R, Boer R B D, Marshall J D. How important are organic acids in generating secondary porosity in the subsurface? [M]//Pittman E D, Lewan M D. Organic Acids in Geological Processes. Berlin: Springer, 1994: 449-470.
- [11] Emery D, Myers K J, Young R. Ancient subaerial exposure and freshwater leaching in sandstones[J]. Geology, 1990, 18(12): 1178-1181.
- [12] Bloch S, Franks S G. Preservation of shallow plagioclase dissolution porosity during burials: Implications for porosity prediction and aluminium mass balance[J]. AAPG Bulletin, 1993, 77(9): 1488-1501.
- [13] 黄思静,武文慧,刘洁,等. 大气水在碎屑岩次生孔隙形成中的作用——以鄂尔多斯盆地三叠系延长组为例[J]. 地球科学, 2003, 28(4): 419-424.
- [14] 丁晓琪,韩玫梅,张哨楠,等. 大气淡水在碎屑岩次生孔隙中的作用[J]. 地质论评, 2014, 60(1): 145-158.
- [15] 程本合,熊亮萍. 莺琼盆地流体包裹体对热液活动及油气运移的示踪作用[J]. 岩石学报, 2000, 16(4): 695-699.
- [16] 唐晓音,胡圣标,张功成,等. 珠江口盆地大地热流特征及

- 其与热岩石圈厚度的关系[J]. 地球物理学报, 2014, 57(6): 1857-1867.
- [17] 张映红, 顾家裕. 热液环流——侵入岩-外变质带储层发育的重要影响因素[J]. 特种油气藏, 2003, 10(1): 86-89.
- [18] Dou Wenchao, Liu Luofu, Wu Kangjun, et al. Origin and significance of secondary porosity: A case study of upper Triassic tight sandstones of Yanchang Formation in Ordos Basin, China [J]. *Journal of Petroleum Science & Engineering*, 2017, 149: 485-496.
- [19] 雷宝华. 珠江口盆地文昌凹陷断裂构造及其对沉积充填的控制[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2010.
- [20] 王柯, 张洋, 黄胜兵, 等. 珠江口盆地文昌 A 凹陷烃源岩特征及热成熟演化史[J]. 地质与资源, 2016, 25(2): 196-203.
- [21] 徐守立, 尤丽, 李才, 等. 文昌 A 凹陷 10 区珠海组低渗透层孔喉结构特征[J]. 东北石油大学学报, 2016, 40(5): 55-62.
- [22] 陆江, 周刚, 郑榕芬, 等. 珠江口盆地文昌 A 凹陷中深层原油来源及成藏特征[J]. 中国海上油气, 2016, 28(1): 20-28.
- [23] 尤丽, 李才, 刘景环. 文昌 A 凹陷珠海组储层区域成岩作用特征及定量评价[J]. 东北石油大学学报, 2012, 36(2): 7-13.
- [24] 季洪泉, 王新海. 珠江口盆地西部文昌 A 凹陷油气勘探潜力分析与预测[J]. 天然气地球科学, 2004, 15(3): 238-242.
- [25] 尤丽, 张迎朝, 李才, 等. 基于沉积成岩-储集相分析确定文昌 9 区低渗透层“甜点”分布[J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 2014, 44(5): 1432-1440.
- [26] 尤丽, 张迎朝, 李才, 等. 文昌 10 区珠海组低渗透层“甜点”控制因素[J]. 东北石油大学学报, 2014, 38(3): 18-24.
- [27] 高耀, 伏美燕, 朱翔, 等. 珠江口盆地珠海组砂岩模拟溶蚀实验中孔隙变化及其影响因素[J]. 地质科技情报, 2016, 35(5): 83-87.
- [28] 黄方方. 文昌 A 凹陷珠海组二段低渗透砂岩储层控制因素研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2014.
- [29] 罗孝俊, 杨卫东, 李荣西, 等. pH 值对长石溶解度及次生孔隙发育的影响[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2001, 20(2): 103-107.
- [30] 曲希玉, 刘立, 马瑞, 等. CO₂ 流体对岩屑长石砂岩改造作用的实验[J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 2008, 38(6): 959-964.
- [31] 赖兴运, 于炳松, 陈军元, 等. 碎屑岩骨架颗粒溶解的热力学条件及其在克拉 2 气田的应用[J]. 中国科学, 2004, 34(1): 45-53.
- [32] 杨俊杰, 黄月明, 张文正, 等. 乙酸对长石砂岩溶蚀作用的实验模拟[J]. 石油勘探与开发, 1995, 21(4): 82-91.
- [33] 黄思静, 杨俊杰, 张文正, 等. 不同温度条件下乙酸对长石溶蚀过程的实验研究[J]. 沉积学报, 1995, 13(1): 7-17.
- [34] 远光辉. 成岩过程中长石和碳酸盐矿物溶蚀机理及其物性响应[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2015.
- [35] Smith J T, Ehrenberg S N. Correlation of carbon dioxide abundance with temperature in clastic hydrocarbon reservoirs: Relationship to inorganic chemical equilibrium[J]. *Marine & Petroleum Geology*, 1989, 6(2): 129-135.
- [36] Palmer C A, Lyons P C, Brown Z A, et al. Trace elements in vitrinite concentrates and whole coals and organic and inorganic associations in selected hvA bimimous, vitrinite-rich coals[C]// Geological Society of America. 20th Annual Meeting, Ohio, 1986.
- [37] Heydari E, Wade W J. Massive recrystallization of low-Mg calcite at high temperatures in hydrocarbon source rocks: Implications for organic acids as factors in diagenesis[J]. *AAPG Bulletin*, 2002, 86(7): 1285-1303.
- [38] 黄洁, 朱如凯, 侯读杰, 等. 深部碎屑岩储层次生孔隙发育机理研究进展[J]. 地质科技情报, 2007, 26(6): 76-82.
- [39] 刘金, 宋国奇, 郝雪峰, 等. 惠民凹陷临盘油区断裂胶结带基本特征及形成机制[J]. 地球科学 中国地质大学学报, 2011, 36(6): 1119-1124.

编辑: 张润合 黄革萍

Experimental Study on Water-rock Reaction of Sandstone in Various Fluid Systems

Zhu Xiang, Chen Qianqian, Fu Meiyang, Zhang Shaonan, You Li, Zhang Yingzhao

Abstract: In order to confirm the formation of secondary pores of sandstone in Zhuhai Formation in Wenchang A Sag of Pearl River Mouth Basin, and to determine the influence of different fluids on the secondary pore of sandstone, four fluid reaction systems (oxalic acid, acetic acid, CO₂ and meteoric water) were prepared and water-rock reaction of the sandstone core columns from the 2nd and 3rd members of Zhuhai Formation in the Oligocene of the study area was conducted. By SEM observation, ion concentration measurement, reaction fluid pH measurement and core porosity measurement, the following conclusions are drawn: (1) Oxalic acid has the fastest dissolution rate, followed by acetic acid and carbon dioxide (CO₂). (2) The pH value of the organic acid system change greatly before and after the reaction, while the CO₂ system doesn't change almost. (3) The temperature range occurring organic acid dissolution strongestly is around 90°C, and the porosity increase due to the dissolution of feldspar. The sandstone in CO₂ system continues to increase pores slowly in the range of 30-180°C and increases observably at 150°C. (4) The excessive CO₂ decomposed by oxalic acid resulted the precipitation of calcium carbonate during the reaction process, but the CO₂ decomposed by acetic acid are not enough to produce the precipitation. The water-rock reaction experiment of sandstone in various fluid systems has a reference value for the study on the dissolution pore types and formation mechanism of the clastic rock.

Key words: Secondary pore; Dissolution experiment; Water-rock reaction; Sandstone

Zhu Xiang: Graduate student. Add: College of Energy, Chengdu University of Technology, No. 1 Dongsan Road, Erxianqiao, Chenghua District, Chengdu, Sichuan 610059, China