

## 鲕粒碳酸盐岩溶蚀的微观形貌特征实验研究

李开<sup>1,2</sup>, 谢淑云<sup>1</sup>, 雷蕾<sup>1</sup>, 鲍征宇<sup>1</sup>, 何治亮<sup>3</sup>,  
沃玉进<sup>3</sup>, 张殿伟<sup>3</sup>, 张海<sup>4</sup>

1 中国地质大学地球科学学院; 2 广东省核力工程勘察院

3 中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院; 4 贵州省地矿局 113 地质大队

**摘要** 以鲕粒碳酸盐岩薄片样品为研究对象,通过光学显微镜、扫描电镜(SEM)观察样品在稀硫酸溶液作用下溶蚀前后的微观形貌,并总结溶蚀规律,结合能谱仪(EDS)进行成分分析,在此基础上探讨了碳酸盐岩的溶蚀机理。结果显示,鲕粒碳酸盐岩存在对结构和成分的多重选择性溶蚀。从微观形貌来看,相对于鲕粒灰岩,鲕粒白云岩更易产生连通性较好的溶蚀孔洞,形成有效的储集空间;从反应后(12h)的溶蚀量来看,鲕粒白云岩的失重百分比为1.04%,亦大于鲕粒灰岩的0.70%。能谱分析发现,成分不均一性亦是控制溶蚀反应进程的关键因素,元素含量差异较大的部位更易发生溶蚀作用。鲕粒白云岩溶蚀区域的Mg/Ca值为0.6~0.8,远远小于未溶蚀区域,表明Mg元素含量高的区域更易溶蚀,进而导致Mg/Ca值降低;鲕粒灰岩Si和Al含量高的区域,不易发生溶蚀,这说明石英和长石等难溶矿物的存在会阻碍溶蚀作用的进行,也阻碍了孔隙空间的形成。根据实验结果推测,鲕粒白云岩在含稀硫酸或H<sub>2</sub>S地层水中更易发生溶蚀作用,形成有效的孔缝洞,从而有利于油气的运移和储集。

**关键词** 鲕粒碳酸盐岩; 选择性溶蚀; 微观形貌; 储集空间; 实验

中图分类号: TE122.2

文献标识码: A

### 0 引言

碳酸盐岩一直是国内外油气勘探的重点领域,近年来我国碳酸盐岩油气勘探取得了重要进展,相继发现川东北大气田、塔里木塔河—轮南油田、塔中油气田等<sup>[1-2]</sup>。已发现碳酸盐岩油气田的储集空间大部分是次生溶蚀形成的孔洞<sup>[3]</sup>,而表生岩溶和埋藏溶蚀是碳酸盐岩储层发育的重要成岩作用<sup>[4]</sup>。开展溶蚀孔洞发育与充填的研究,对于碳酸盐岩储层空间分布的预测与储层成藏评价具有十分重要的现实意义<sup>[5]</sup>。碳酸盐岩地层中孔隙的发育与充填,即碳酸盐矿物的溶解与沉淀,实质上是水-岩之间的物理化学作用过程,其作用的结果主要表现在:碳酸盐矿物的溶解会形成孔洞,而沉淀则会造成孔洞的充填<sup>[6-7]</sup>。因此,开展碳酸盐岩溶蚀研究对认识储层孔隙形成和演化规律有着至关重要的作用。

碳酸盐岩的溶蚀实验在国内外引起了广泛的关注和重视<sup>[8-26]</sup>,实验方法有单矿物溶蚀和全岩溶蚀,全

岩溶蚀又包括粉末样品溶蚀、表面溶蚀和柱体溶蚀。

单矿物溶蚀实验:早期溶蚀实验研究主要侧重对单一矿物溶蚀过程中固体质量和溶液组分变化的监测。如Pokrovsky等<sup>[8]</sup>探讨了在不同温度及CO<sub>2</sub>分压条件下封闭体系中单颗粒方解石、白云石及菱镁矿的溶蚀;Gautelier等<sup>[9]</sup>讨论了单颗粒白云石在80℃、弱酸—弱碱性流体条件下开放体系中的溶解动力学过程。

粉末样品浸泡溶蚀实验:范明等<sup>[10-11]</sup>研究了不同酸性流体、不同温度对碳酸盐岩的改造作用,提出了“溶蚀窗”的概念;崔振昂等<sup>[12]</sup>利用流动液相反应釜研究了碳酸盐岩从浅埋藏到深埋藏条件下的溶蚀动力学特征。

表面溶蚀实验:近年来随着碳酸盐岩储层研究的深入,以及显微技术和表面化学结构分析技术的进步,碳酸盐岩溶蚀实验已实现了对实际地质全岩样品在溶蚀过程中表面微观特征变化的原位观察<sup>[13-16]</sup>。Klasa等<sup>[17]</sup>利用原子力显微镜(AFM)研究了在流动状

收稿日期: 2017-05-03; 改回日期: 2017-11-07

本文受国家重大专项“大型油气田及煤层气开发”(编号:2008ZX05005)、国家“973计划”项目“中国早古生代海相碳酸盐岩层系大型油气田形成机理与分布规律”(编号:2012CB214802)、中国石油化工股份有限公司项目“塔里木盆地深层优质碳酸盐岩储层成因与分布”(编号:P14038)联合资助

李开: 1990年生,2015年毕业于中国地质大学(武汉),硕士,主要从事碳酸盐岩储层溶解动力学与应用地球化学的研究工作。通信地址: 510800 广东省广州市花都区滨江大道1号广核大厦; E-mail: 279625673@qq.com

态下的含磷酸根离子水溶液中方解石的溶蚀过程,发现溶蚀与沉淀同时存在。近几年,关于埋藏环境下碳酸盐岩溶蚀的模拟实验成为国内外热点<sup>[18-19]</sup>。张天付等<sup>[20]</sup>采用平衡式和流动式实验研究了鲕粒灰岩溶蚀动力学特征,并结合环境扫描电镜观察反应前后样品表面微观特征;黄康俊等<sup>[21]</sup>基于旋转盘装置模拟了有机酸对鲕粒灰岩储层的改造作用,并结合扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)对样品微观形貌进行了观察;杨云坤等<sup>[22]</sup>、张单明等<sup>[23]</sup>利用高温高压金刚石压腔在 H<sub>2</sub>S 溶液中进行了碳酸盐岩粉末的原位溶蚀实验研究;方旸等<sup>[24]</sup>对碳酸盐岩岩石薄片进行了原位微观形貌观察和分析。

柱体溶蚀实验:新南威尔士大学的 Qajar 等<sup>[25]</sup>使用乙二胺四乙酸(EDTA)进行了碳酸盐岩柱体实验,利用 CT 观测分析孔隙结构变化;余敏等<sup>[26]</sup>从三维溶蚀的角度,探讨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。

以往的研究多侧重于 CO<sub>2</sub> 或其他有机酸性流体对碳酸盐岩储层的埋藏溶蚀作用<sup>[20-21]</sup>。本文以重庆秀山溶溪剖面和湖南慈利南山坪剖面的鲕粒碳酸盐岩薄片样品为研究对象,模拟浅埋藏或近地表环境下,硫酸盐还原反应的产物 H<sub>2</sub>S 向上迁移过程中遇富氧流体氧化形成的稀硫酸<sup>[24,27-28]</sup>,对碳酸盐岩特别是鲕粒白云岩储层的改良作用,以期对优质鲕粒白云岩储层的形成机理提出新的解释。

## 1 碳酸盐岩溶蚀机制

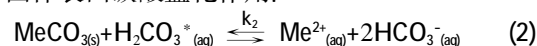
碳酸盐岩溶蚀,其本质是在水的极性分子和热力学条件下,晶格中离子由晶格位置向水中转移的过程<sup>[29]</sup>。固体-流体反应一般描述为:反应物质扩散到固体表面,之后发生表面反应,随后反应产物扩散到主体相。该过程受很多地质变量的影响,如矿物的结构、表面缺陷、反应表面积、pH 值、温度、压力和流体性质等<sup>[30]</sup>。

Plummer 等<sup>[31]</sup>使用稳定 pH 法和自由漂移法研究了不同的温度和不同 CO<sub>2</sub> 分压条件下,方解石晶体在稀酸溶液中的溶解过程,建立了“PWP”(Plummer-Wigley-Parkhurst)模型,用以定量预测方解石和白云石 2 种碳酸盐矿物在静态低温条件下的溶解或沉淀反应。碳酸盐岩溶解反应机制可以用以下 3 个发生在水岩界面的平行反应进行描述:

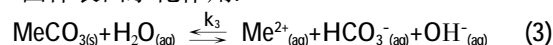
固体表面质子化作用:



固体表面碳酸盐化作用:



固体表面水化作用:



式中:Me 代表 Ca 或 Mg; H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>\*</sup> 表示水溶液中 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的总和;下标(s)为 solid 的缩写,表示固体矿物;下标(aq)是 aqueous 的缩写,表示参与反应的液体部分。

以上 3 个反应在碳酸盐岩溶解过程中同时发生,其中进行最快的反应控制着碳酸盐岩溶解的反应速率。“PWP”模型是在低温、低压条件下的 CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系中得出的研究方解石和白云石溶解动力学行为的模型,未涉及到复杂流体介质,它把方解石和白云石的溶解定义为 3 种控制机制:(1)在流体或溶液极不饱和的情况下,H<sup>+</sup>在扩散边界层的传输控制着溶解动力学的进行;(2)在逐渐靠近平衡的阶段,表面反应已经开始影响碳酸盐岩的溶解,同时 H<sup>+</sup>的传输控制依旧起着明显的作用;(3)之后溶解速率随着平衡的接近而显著降低,并与溶液 H<sup>+</sup>的活度无关,直至反应达到平衡,这个阶段受到表面反应的控制。因此该模型难以进行某些与溶质传输有关的数学处理,也不适用于高 pH 值(>8.2)或低 CO<sub>2</sub> 分压(<0.001 atm)的单一溶液和海水中晶体的生长和溶解<sup>[32]</sup>。

White 等<sup>[33]</sup>指出矿物表面的溶解速度是水溶液接触部位的矿物表面积的函数,并非所有矿物总表面积都参与表面反应控制的溶解过程。在矿物表面存在着活化场,在活化场最先发生溶解作用和形成溶蚀坑,即矿物的溶解并不是在所有暴露表面上普遍发生的,而是在晶体中具有过剩表面能的位置优先发生<sup>[34]</sup>。对于碳酸盐岩而言,优先溶解不仅限于矿物表面成分和结构薄弱部位,而且可以大规模深入到其内部,使孔洞之间交错相通,为油气的运移提供通道,因此碳酸盐岩溶蚀后的微观形貌一定程度上记录了水-岩相互作用过程的相关信息<sup>[35]</sup>。本文通过扫描电镜观察反应前后表面微观形貌的变化,探讨溶蚀机理及其意义。

## 2 实验样品及流程

### 2.1 实验样品

本次实验的样品中(表 1),鲕粒灰岩样品来自

于重庆秀山溶溪剖面的上震旦统灯影组, 鲕粒白云岩样品来自湖南慈利南山坪剖面的下寒武统清虚洞组底部。溶蚀实验前, 先将样品粉碎至200目, 送至中国地质大学(武汉)材料科学与化学工程学院实验室

进行X射线粉晶衍射(XRD)矿物组成分析, 结果如表1: 鲕粒灰岩主要由方解石组成, 含量达76.81%, 其次有黏土矿物和少量石英; 鲕粒白云岩的白云石含量达到99.47%, 含极少量石英。

表1 实验样品采集剖面及矿物组成

样品编号	剖面	地层	岩性	矿物组成 / %					
				方解石	白云石	石英	钠长石	伊利石	绿泥石
RX	重庆秀山溶溪	上震旦统灯影组	鲕粒灰岩	76.81	—	2.23	9.98	7.37	3.62
NSP	湖南慈利南山坪	下寒武统清虚洞组	鲕粒白云岩	—	99.47	0.53	—	—	—

鲕粒碳酸盐岩样品粒间孔、晶间孔发育。根据结构特征, 鲕粒可以分为放射鲕粒、同心鲕粒、变晶鲕粒、复鲕等<sup>[36]</sup>。光学显微镜下, 鲕粒灰岩的自生颗粒主要为单晶、聚晶和同心圈层状鲕粒, 大部分鲕粒已经重结晶, 形成单晶或多晶结构, 只保留难溶鲕粒圈层和外壳, 鲕粒粒径大多为0.3~0.8 mm, 部分鲕粒粒径可达1 mm。鲕粒内部主要为方解石, 部分鲕粒只保留鲕粒外形, 内部已被嵌晶方解石充填。当鲕粒处于暴露环境或者大气水渗入时, 会发生溶蚀而形成粒内溶孔和铸膜孔<sup>[37]</sup>, 后期埋藏溶蚀常沿此类孔隙进一步再溶蚀。

鲕粒白云岩的自生颗粒主要为同心状或者聚晶状白云质鲕粒, 鲕粒粒径大小不一致, 大部分为0.3~1 mm, 部分鲕粒直径约0.1~0.2 mm, 鲕粒已全部白云石化, 大部分保留着同心状结构, 中心部分为聚晶白云石或者单晶白云石, 部分有雾心, 少量鲕粒只剩鲕粒轮廓。鲕粒间充填物主要为亮晶白云石胶结物, 粒间还可见栉壳状—嵌晶状世代胶结物, 有些白云石胶结物已发生部分溶蚀, 存在孔隙。部分鲕粒有裂隙, 其中已充填白云石; 部分鲕粒被沥青充填。本次实验选取鲕粒灰岩和鲕粒白云岩开展薄片溶蚀研究。

2.2 反应介质

CO<sub>2</sub>、有机酸及H<sub>2</sub>S水溶液是碳酸盐岩储层溶蚀作用的主要酸性流体, 其中, CO<sub>2</sub>和有机酸对碳酸盐岩储层的溶蚀作用引起了广泛关注<sup>[11]</sup>。关于H<sub>2</sub>S对碳酸盐岩的改造作用存在不同的认识, 有研究认为在深埋藏阶段, H<sub>2</sub>S水溶液对碳酸盐岩的溶蚀具有重要的意义<sup>[28]</sup>。

硫酸盐热化学还原反应(TSR)是H<sub>2</sub>S的主要来源, TSR反应产生的H<sub>2</sub>S, 一方面与地层水结合形成硫酸水, 另一方面和碳酸盐岩中的碱金属阳离子反应形成游离H<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>与酸根离子结合可形成具有腐蚀性的酸, 这2种方式对碳酸盐岩均能产生溶蚀并形成孔隙<sup>[26]</sup>。四川盆地的碳酸盐岩气藏多含H<sub>2</sub>S, 在地层经历地质作用的过程中, 硫化氢可与地层富氧水结合形成硫酸水溶液, 且区内碳酸盐岩上覆膏盐层, 这些都有利于生成酸性流体, 从而溶蚀碳酸盐岩并产生有效储集层<sup>[38]</sup>。因此, 本次实验选择硫酸作为反应介质。

地层流体的pH值一般分布范围在4~9之间<sup>[39-40]</sup>, 一旦侵入储层的流体pH值过高或过低, 将引发外来流体与储层流体、储层矿物不配伍的问题, 这必然造成储层损害。本次选择pH值为4的流体, 一方面, 尽可能模拟地质流体, 另一方面, pH值较小的溶液中溶蚀速度较快, 有利于实验结果的观察。

2.3 实验流程及形貌观察

2.3.1 样品前处理

将样品分别制成对应的薄片, 薄片与探针片制作方法相似, 采用大小为46 mm×27 mm的载玻片, 岩石薄片厚度60~70 μm, 一面不加盖玻片以便与酸液进行反应。制作好的薄片如图1所示。每个样品磨制2个薄片, 一个放置于酸液中反应, 另一个置于扫描电镜下进行对比观察。反应前在光学显微镜下选择典型鲕粒拍照并记录其在坐标纸上的坐标(图1), 以便经酸液浸泡后在光学显微镜下对相同区域进行对比观察。



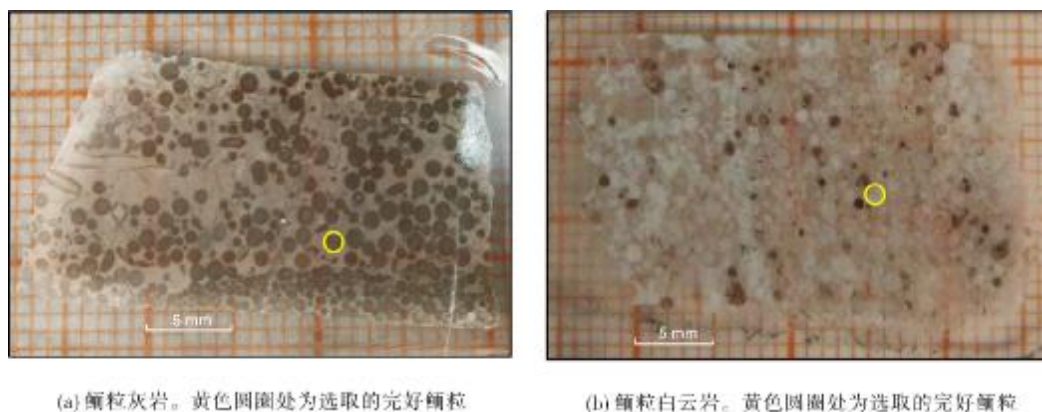


图1 实验用岩石薄片样品外观

### 2.3.2 实验流程

反应前先用电子天平称取薄片质量;然后量取 1 L 浓度为  $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  的硫酸溶液 (pH 值为 4) 于烧杯中,并放置于恒温水浴锅中,预先加热至  $30^\circ\text{C}$ ;再将已预热的反应溶液倒入侧壁固定了薄片的空烧杯中进行浸泡,调节振荡器转速至  $120 \text{ r/min}$  (转每分钟),利用恒温水浴振荡器模拟局部流动环境,以防止反应过程中产生  $\text{CaSO}_4$  沉淀而阻碍鲕粒的微观形貌观察。反应 6 h 后将薄片取出,用超纯水浸洗、烘干,然后称取薄片质量,并在光学显微镜下对典型鲕粒观察拍照,之后重新用超纯水浸洗、烘干,将薄片放入反应溶液中继续反应。此后,每隔 3 h 取出薄片,依次进行清洗、烘干、称量、观察等操作,直至反应完成。

将反应后的薄片样品和用于对比的样品,经过超纯水浸洗、烘干后,送至中国地质大学(武汉)地质过程和矿产资源国家重点实验室电镜扫描室,喷金进行微观形貌观察及能谱成分分析。实验室场发射扫描电镜型号为 FEI 公司 Quanta 450 FEG,其配备 X 射线能谱仪 (EDS)、电子背散射衍射 (EBSD),可以进行微区形貌观察及能谱成分分析。

## 3 结果与讨论

### 3.1 微观形貌特征与孔隙演化

据光学显微镜观察(图 2a),对比样品典型鲕粒经过不同反应时间的形貌:鲕粒白云岩颗粒内部的结晶白云石比颗粒圈层泥晶成分更易溶蚀。泥晶成分晶形小,多为快速堆积形成,遭受酸液溶解时多沿粒缘渗流溶蚀,而结晶白云石晶体粗大、解理发育,便于选择性溶蚀进行,溶蚀速度较快<sup>[41]</sup>。

据扫描电镜观察,鲕粒白云岩整体溶蚀较强烈(图 3a),原始结构遭到破坏,在晶格缺陷和颗粒接触处强烈溶蚀(图 3b—3d),在白云石颗粒表面普遍产生溶蚀坑(图 3c)。由于选择性溶蚀作用的控制,微观溶蚀分异性明显,在整个岩石样品表面很难形成统一平整的溶蚀面。鲕粒包壳矿物接触面处产生“沟壑”式溶蚀裂隙和坑道(图 3e),鲕粒核心部位形成直径达  $5 \mu\text{m}$  的粒内溶孔(图 3c),而圈层部位(图 3f)形成的溶孔直径较小 ( $< 3 \mu\text{m}$ ),这些都极大地增加了矿物与酸性介质反应的面积。由于矿物结晶习性和结晶条件的限制,矿物晶体内部存在着离子、分子联系力薄弱的部位,如晶格缺陷、位错、解理和解理交汇处,具侵蚀性的酸性水将首先选择这些部位进行溶蚀,甚至在不同的结晶方向上,溶蚀速度也不一样<sup>[42]</sup>。随着反应的继续进行,酸性反应介质会随着裂隙和溶蚀坑进入鲕粒内部,形成粒内孔、铸膜孔及连通性较好的裂隙和溶蚀孔,这些孔洞将是油气储集与运移的主要空间,有助于有效储层的形成。

从鲕粒边缘到鲕粒中心沿着一条直线打点,对鲕粒表面进行原位能谱分析(图 4)。反应前鲕粒白云岩的初始  $\text{Mg/Ca}$  值约为 1,反应后样品  $\text{Mg/Ca}$  值从边缘到中心呈重复性升高、降低(图 4),这可能与鲕粒白云岩圈层结构相关。晶形较差的白云石反应后  $\text{Mg/Ca}$  值可达 1.2(图 4a),甚至更高;晶形较好的白云石反应后  $\text{Mg/Ca}$  值约为 0.6(图 4c)。溶蚀坑及溶蚀“沟壑”处  $\text{Mg}$  的相对含量远低于  $\text{Ca}$  的相对含量(图 4b, 4d)。这表明鲕粒白云岩溶蚀过程中  $\text{Mg}$  的释放速度远大于  $\text{Ca}$  的释放速度,且晶形较好的白云石更容易溶蚀。

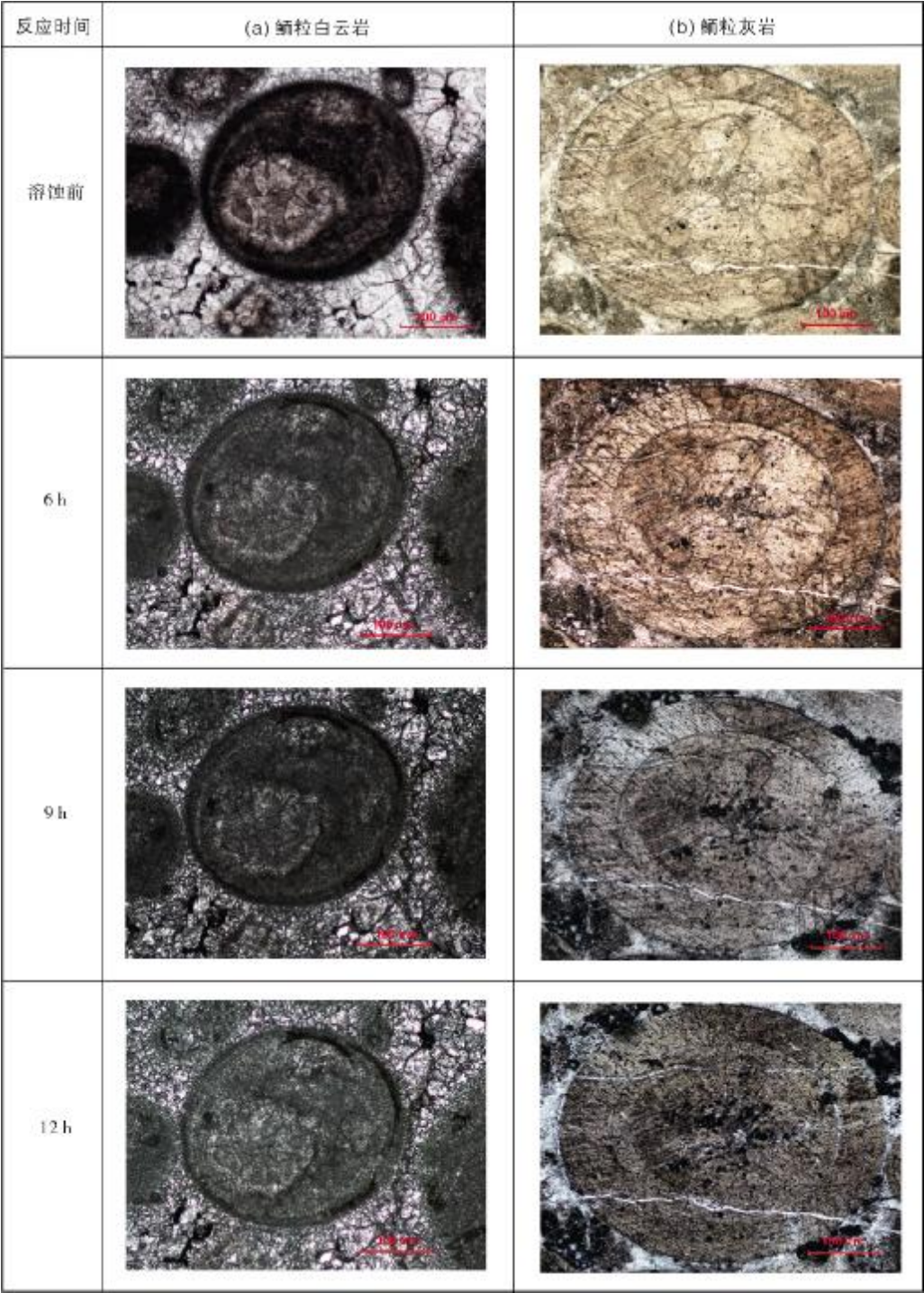


图2 样品经历不同溶蚀时间后鲕粒形貌对比(光学显微镜)

据光学显微镜观察(图2b), 鲕粒灰岩反应后粒间溶蚀缝发育, 局部溶蚀缝连通。扫描电镜下可见(图5a): 鲕粒灰岩溶蚀过程相对均一, 形成的溶蚀孔洞较少, 只在构造裂隙及解理面形成溶蚀孔洞。鲕粒

灰岩在内部微裂隙、解理面和成分不均一处溶蚀强烈(图5b—5e), 石英和长石等难溶矿物保留在原地(图5b, 5f), 呈现差异性溶蚀现象, 部分石英表面形成溶蚀坑(图5b), 部分区域表面覆盖一层隐晶质硅



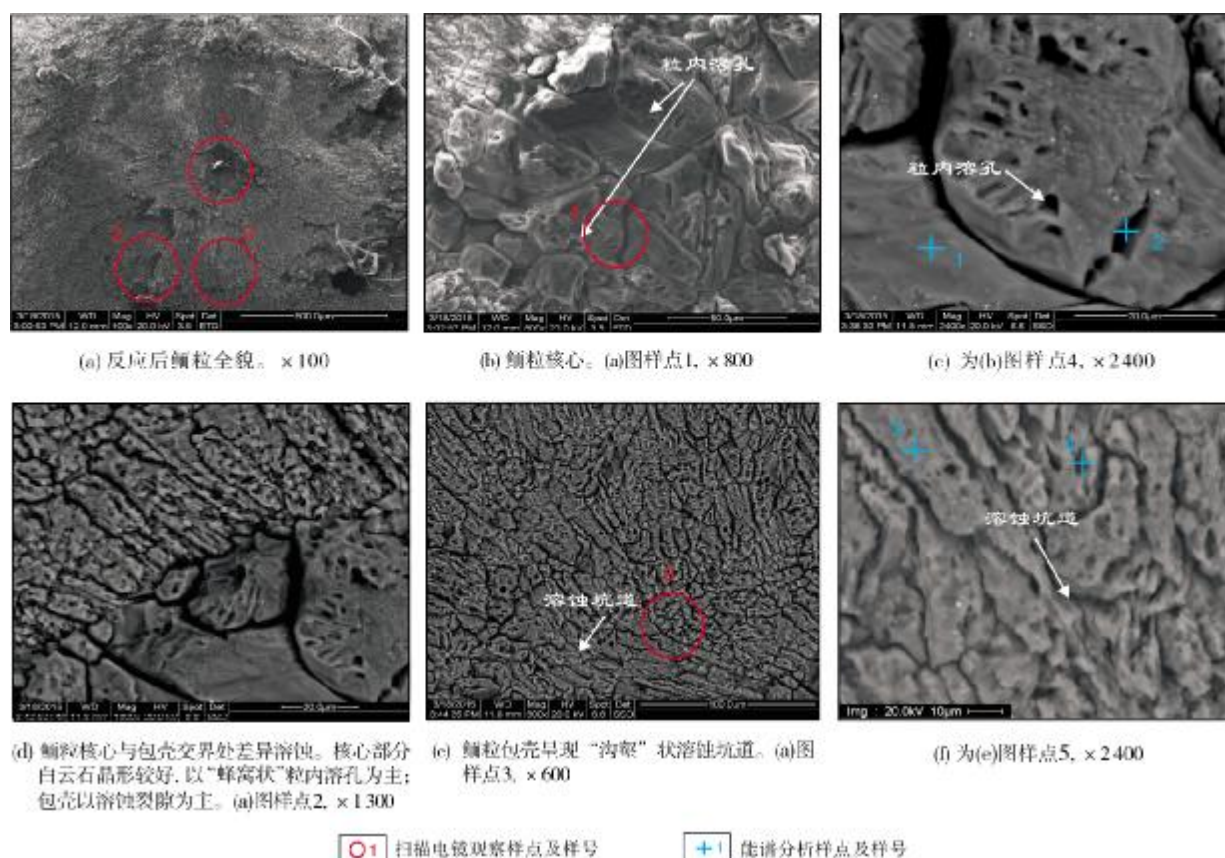


图3 鲕粒白云岩样品反应后扫描电镜图像

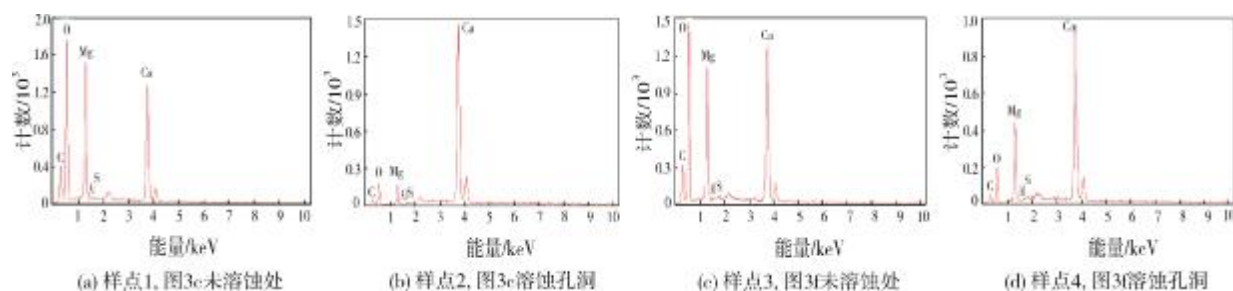


图4 反应后鲕粒白云岩样点能谱分析

质成分,溶蚀现象不明显。方解石原始结构没有被破坏,矿物内部成分较均一,这些都阻碍进一步的溶蚀反应。

由图6鲕粒灰岩样点能谱分析图可知:经过重结晶作用,鲕粒成分主要为方解石(图6a),包壳圈层结构明显,从鲕粒包壳边缘到鲕粒中心偶尔发现残余Mg元素,Mg/Ca值约为0.03(图6b),无明显规律性变化。图6c反映未溶蚀的长石矿物。

总的来看,鲕粒碳酸盐岩的溶解主要与岩石结构和矿物成分有关;结构上表现为对构造裂缝、

鲕粒放射结合纹、颗粒晶体结合带等结构薄弱部位的选择性溶蚀,形成各种溶蚀孔洞,这对于油气运移和储存的意义重大;成分上表现为发生白云石化的鲕粒发育较好的原生孔隙,白云石较方解石更容易产生连通性好的溶蚀孔隙,而难溶的石英和长石类矿物保留在原地,可以支撑溶蚀过程中形成的孔洞。因此,鲕粒白云岩比鲕粒灰岩更容易产生有效的溶蚀孔缝洞,从而形成有效的储层,这与实际勘探中白云岩储层多于石灰岩储层的情况相符<sup>[43]</sup>。

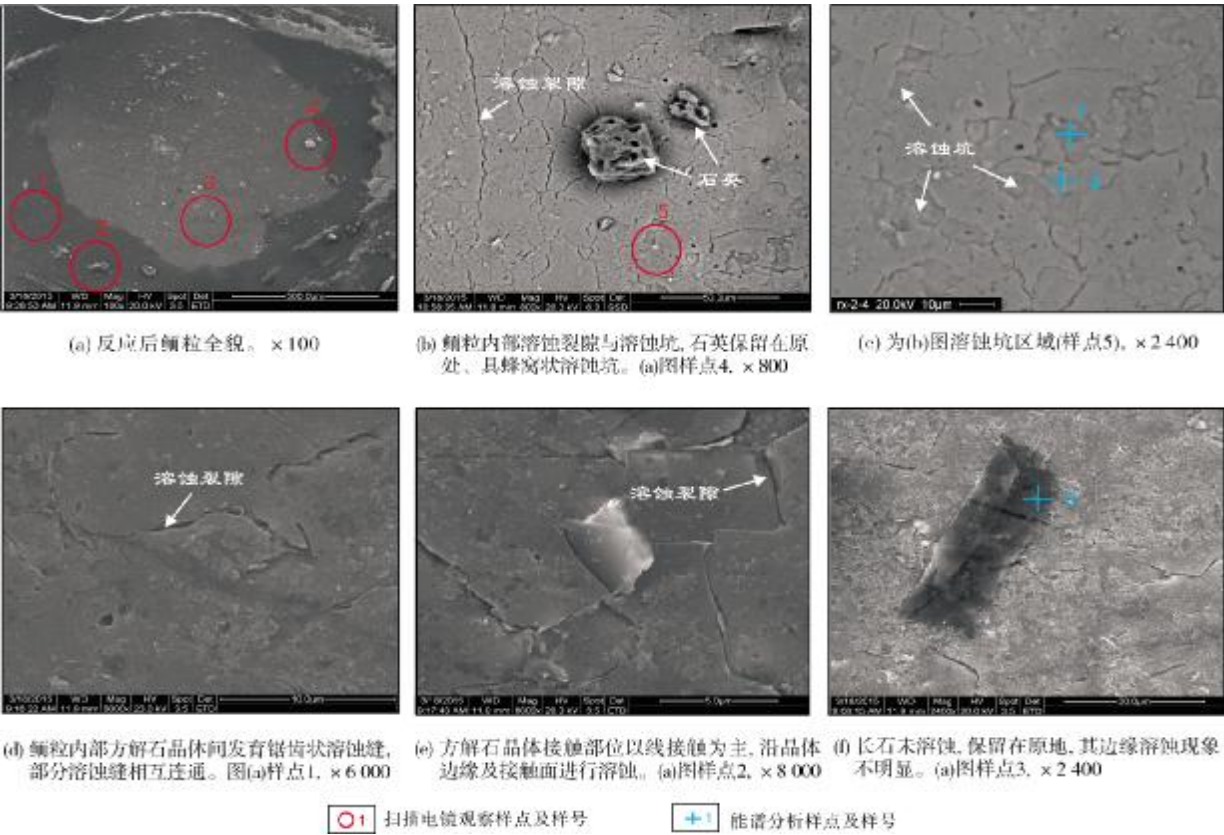


图5 鲕粒灰岩样品反应后扫描电镜图像

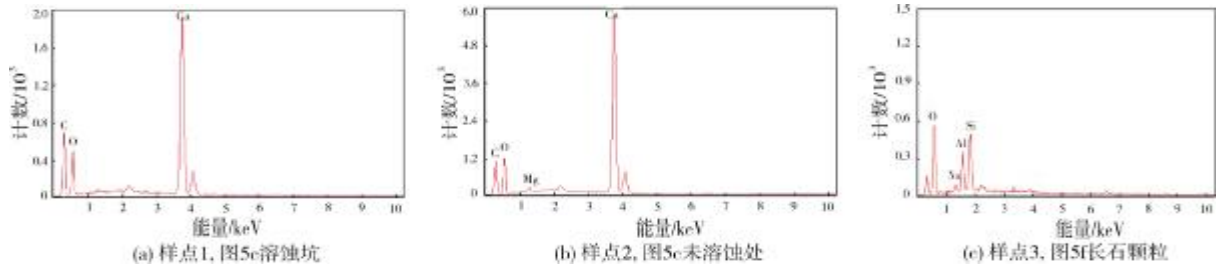


图6 反应后鲕粒灰岩样点能谱分析

3.2 溶蚀量分析

鲕粒白云岩与鲕粒灰岩在相同反应时间内的相对溶蚀量有差别。通过样品减重分析(表2)可发现: 相同反应时间内, 硫酸溶液对鲕粒白云岩的溶蚀量一直大于鲕粒灰岩; 反应12 h后, 鲕粒白云岩的减重

百分比为1.04%, 大于鲕粒灰岩的0.70%。据此可知, 硫酸溶液对鲕粒白云岩有更强的溶蚀能力, 四川盆地古生界白云岩优质储层发育, 应当与硫酸溶液对储层的改造作用有关。这一结果, 与范明等<sup>[11,44]</sup>关于乙酸、H<sub>2</sub>S和CO<sub>2</sub>流体等介质中石灰岩溶蚀量大于白云岩的推论有所不同。

表2 样品反应前后质量变化

样号	岩性	反应前质量/g	反应6h后		反应9h后		反应12h后	
			质量/g	减重率/%	质量/g	减重率/%	质量/g	减重率/%
RX	鲕粒灰岩	4.1689	4.1483	0.49	4.1441	0.59	4.1398	0.70
NSP	鲕粒白云岩	3.5981	3.5751	0.64	3.5668	0.87	3.5605	1.04

前人实验研究表明<sup>[45]</sup>,常温下当溶液为碳酸、盐酸或者其他有机酸时,方解石比白云石更容易溶解。而硫酸对方解石或白云石的溶蚀能力比一般常规碳酸性溶液强很多,碳酸盐岩在硫酸介质中主要是方解石或白云石直接与硫酸电离出的 $H^+$ 反应,由于硫酸溶液的电离程度高,能电离出较多的 $H^+$ ,此外还有 $CO_2$ 溶蚀作用的叠加,这些都会使碳酸盐岩在硫酸介质中产生强烈的溶蚀作用。宋焕荣等<sup>[46]</sup>依据碳酸盐岩溶蚀实验认为硫酸离解产生 $SO_4^{2-}$ , $SO_4^{2-}$ 和白云岩中的 $Mg^{2+}$ 结合形成溶解度很大的 $MgSO_4$ ,所以硫酸溶液有利于白云岩喀斯特地貌的发育。闫志为<sup>[47]</sup>在实验中发现,在对白云石的溶解过程中,当硫酸溶液中含有较高浓度的 $Ca^{2+}$ 时,白云石溶解的同时会出现方解石沉淀,从而促进白云石的溶解。张学丰等<sup>[48]</sup>认为白云岩脆性较石灰岩强,易发育脆性裂隙,且白云岩抗压溶压实能力强,在成岩过程中能较好地保

存孔隙,这样在与酸性流体相遇时有更大的反应面积。结合本次实验观察,以上这些因素都会造成硫酸介质中鲕粒白云岩的溶蚀量大于鲕粒灰岩。

### 3.3 原位能谱元素分布特征

在能谱面扫描图像中,元素的含量与该元素的响应点密集程度和色度有关,同一能谱扫描图像中响应点越密集、色度越强的区域,相应元素的含量越高。如前所述,岩石成分的不均一性控制着溶蚀反应的进行,相应地元素含量差异较大处溶蚀较发育。

图7a为鲕粒白云岩样品反应后的能谱面扫描图像,图中Ca和Mg响应点最密集,其含量最高,其次为Si和Al。反应前Mg和Ca含量相当,反应后Mg和Ca含量整体较反应前有所减少,且Mg含量减少的幅度大于Ca;在难溶区域Si和Al响应点较密集,说明这2种元素的含量较高。

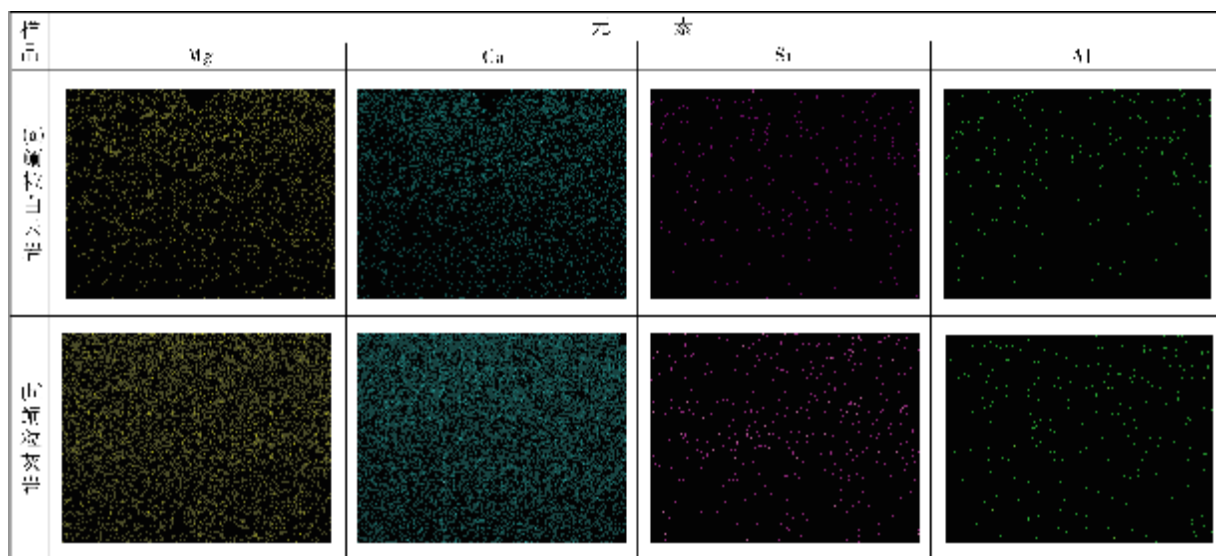


图7 反应后样品能谱面扫描图像

从鲕粒灰岩样品的能谱面扫描图像(图7b)可以看出,Ca响应点最密集,其含量最高,其次为Si和Al,Mg含量少且分布无明显规律。对比光学显微镜下的鲕粒(图2b)可发现,低洼及裂隙处Ca的响应点较少,其相对含量比未溶蚀部分的相对含量低,而且反应后的溶蚀坑和裂隙处几乎不含Mg。Davis等<sup>[49]</sup>通过原子力显微镜研究发现, $Mg^{2+}$ 进入到方解石晶体内部与晶体格子相结合时,可以增加方解石的溶解度,从而促进溶解。Mg元素的存在可以促进方解石的溶蚀,产生微孔隙及微裂隙,随着反应进行,Ca和Mg被

一同释放到溶液中,导致溶蚀部位Ca和Mg的相对含量偏低,即Mg相对含量高的部位较易溶蚀。Si和Al的分布特征相似,在难溶部位响应点较密集,相对含量较高,这与鲕粒灰岩中含有石英、伊利石和长石类难溶矿物有关。结合微观图片(图2b)对比,Si和Al含量高的区域,溶蚀不发育,说明石英和长石等难溶矿物的存在可能阻碍溶蚀的进行。

## 4 结 论

(1)通过薄片样品原位溶蚀实验与微观形貌的



观察发现, 鲕粒碳酸盐岩存在结构和成分的多重选择性溶蚀: 结构上表现为酸性流体对构造裂缝、晶格缺陷、晶体解理和接触带等结构薄弱部位的选择性溶蚀, 易进一步形成溶蚀裂隙和孔洞; 成分上表现为纯方解石和白云石溶蚀速率较快, 含石英和长石等杂质的部位溶蚀较慢。这种差异性溶蚀最终形成凹凸不平的溶蚀孔隙。

(2) 扫描电镜能谱分析结果表明, 反应前后样品表面元素分布的非均质性有利于溶蚀作用的进行: 鲕粒灰岩中含Mg高的部位溶蚀强烈, Si和Al含量高的区域溶蚀不发育, 这表明石英和长石等难溶矿物的存在阻碍了溶蚀的进行; 鲕粒白云岩反应后, Ca和Mg含量整体较反应前有所减少, 且Mg含量减少的幅度大于Ca, 这表明鲕粒白云岩在溶蚀过程中Mg的释放速度远大于Ca的释放速度。

(3) 硫酸介质中鲕粒白云岩较鲕粒灰岩更容易产生有效的溶蚀孔缝洞, 实验过程中在相同时间内硫酸溶液对鲕粒白云岩的溶蚀量大于对鲕粒灰岩的溶蚀量。微观形貌观察表明, 鲕粒灰岩受溶蚀作用所形成的孔洞较少; 鲕粒白云岩晶间溶孔、晶内溶孔发育, 白云石颗粒间形成大量的裂隙且相互连通, 随着反应的继续进行, 硫酸溶液更容易进入孔缝洞, 加快反应进程, 从而形成有利于油气储存和运移的有效储层。

(4) 硫酸盐还原作用的次生产物硫酸, 对鲕粒碳酸盐岩储层有较好的改造作用, 特别是对鲕粒白云岩的改造, 可以形成大量连通性较好的孔缝洞, 这为进一步油气勘探提供了依据。

本次研究中实验样品采集得到了中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院的大力帮助, 在此表示感谢。

#### 参考文献

- [1] 谭聪, 于炳松, 阮壮, 等. 利用流体包裹体评价碳酸盐岩储层埋藏孔洞充填强度的新方法: 以塔里木盆地为例[J]. 地学前缘, 2016, 23(1): 253-263.
- [2] 何治亮, 钱一雄, 胡文瑄. 中国海相碳酸盐岩储层类型与成因[M]. 北京: 科学出版社, 2015: 420.
- [3] 张德民, 鲍志东, 郝雁, 等. 塔里木盆地牙哈—英买力寒武系潜山区优质储层形成模式[J]. 天然气地球科学, 2016, 27(10): 1797-1807.
- [4] 钱一雄, CONXITA T, 邹森林, 等. 碳酸盐岩表生岩溶与埋藏溶蚀比较: 以塔北和塔中地区为例[J]. 海相油气地质, 2007, 12(2): 1-7.
- [5] 王炜. 四川盆地和塔里木盆地典型碳酸盐岩储层的溶解动力学实验与储层评价研究[D]. 武汉: 中国地质大学(武汉), 2011.
- [6] 金之钧, 蔡立国. 中国海相油气勘探前景、主要问题与对策[J]. 石油与天然气地质, 2006, 27(6): 722-730.
- [7] 雷川, 陈红汉, 苏奥, 等. 碳酸盐岩埋藏溶蚀研究进展[J]. 断块油气田, 2014, 21(2): 165-170.
- [8] POKROVSKY O S, GOLUBEV S V, SCHOTT J. Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25 °C and 0 to 50 atm pCO<sub>2</sub>[J]. Chemical geology, 2005, 217(3/4): 239-255.
- [9] GAUTELIER M, SCHOTT J, OELKERS E H. An experimental study of dolomite dissolution rates at 80 °C as a function of chemical affinity and solution composition[J]. Chemical geology, 2007, 242(3/4): 509-517.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 崔振昂, 鲍征宇, 张天付, 等. 埋藏条件下碳酸盐岩溶解动力学实验研究[J]. 石油天然气学报, 2007, 29(3): 230-233.
- [13] BERNINGER U N, SALDI G D, JORDAN G, et al. Assessing dolomite surface reactivity at temperatures from 40 to 120 °C by hydrothermal atomic force microscopy[J]. Geochimica et cosmochimica acta, 2017, 199: 130-142.
- [14] 朱文慧, 曲希玉, 邱隆伟, 等. 盐酸及乙酸介质中的碳酸盐岩溶蚀表面特征及机理: 以南堡凹陷为例[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2015, 34(3): 619-625.
- [15] PIMENTEL C, PINA C M, GNECCO E. Epitaxial growth of calcite crystals on dolomite and kutnahorite(104) Surfaces[J]. Crystal growth and design, 2013, 13(6): 2557-2563.
- [16] 吴聪孟, 王小强, 赵康, 等. 原子力显微镜法研究方解石(104)面的生长及溶解[J]. 化学进展, 2011, 23(1): 107-124.
- [17] KLASA J, RUIZ-AGUDO E, WANG L J, et al. An atomic force microscopy study of the dissolution of calcite in the presence of phosphate ions[J]. Geochimica et cosmochimica acta, 2013, 117: 115-128.
- [18] NOIRIEL C, GOUZE P, MADÉ B. 3D analysis of geometry and flow changes in a limestone fracture during dissolution[J]. Journal of hydrology, 2013, 486(8): 211-223.
- [19] 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.
- [20] 张天付, 鲍征宇, 马明, 等. 鲕粒灰岩的溶解动力学特征和微观形貌的发育演化[J]. 沉积学报, 2009, 27(6): 1033-1042.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 张单明, 秦善, 刘波, 等. 碳酸盐岩-H<sub>2</sub>S平衡体系原位溶蚀模拟实验及其地质意义[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2015, 51(4): 745-754.
- [24] 方畅, 谢淑云, 何治亮, 等. 基于岩石薄片的鲕粒碳酸盐岩地球化学溶蚀[J]. 地球科学(中国地质大学学报), 2016, 41(5): 779-791.
- [25] QAJAR J, ARNS C H. Characterization of reactive flow-induced evolution of carbonate rocks using digital core analysis - part 1: assessment of pore-scale mineral dissolution and deposition[J]. Journal of contaminant hydrology, 2016, 192: 60-86.

- [26] 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.
- [27] KROUSE H R, 肖轶. 深部碳酸盐储层中轻烃气体对硫酸盐进行热化学还原(TSR)的化学和同位素证据[J]. 地质地球化学, 1990(6): 39-43.
- [28] 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.
- [29] 刘琦, 卢耀如, 张凤娥, 等. 温度与动水压力作用下灰岩微观溶蚀的定性分析[J]. 岩土力学, 2010, 31(增刊 2): 149-154.
- [30] BRANTLEY S L, KUBICKI J D, WHITE A F. Kinetics of water-rock interaction[M]. New York: Springer, 2008.
- [31] PLUMMER L N, WIGLEY T M L, PARKHURST D L. The kinetics of calcite dissolution in CO<sub>2</sub>-water systems at 5 °C to 60 °C and 0.0 to 1.0 atm CO<sub>2</sub>[J]. American journal of science, 1978, 278(2): 179-216.
- [32] ARAKAKI T, MUCCI A. A continuous and mechanistic representation of calcite reaction-controlled kinetics in dilute solutions at 25 °C and 1 atm total pressure[J]. Aquatic geochemistry, 1999, 5(2): 225.
- [33] WHITE A F, PETERSON M L. Role of reactive-surface-area characterization in geochemical kinetic models[C]. ACS (American Chemical Society) symposium series, 1990, 416: 461-475.
- [34] MORSE J W, ARVIDSON R S, ANDREAS L. Calcium carbonate formation and dissolution[J]. Chemical reviews, 2007, 107(2): 342-381.
- [35] 腾格尔, 高长林, 胡凯, 等. 上扬子东南缘下组合优质烃源岩发育及生烃潜力[J]. 石油实验地质, 2006, 28(4): 359-365.
- [36] 梅冥相. 显生宙罕见的巨鲕及其鲕粒形态多样性的意义: 以湖北利川下三叠统大冶组为例[J]. 现代地质, 2008, 22(5): 683-698.
- [37] 苏立萍, 罗平, 胡社荣, 等. 川东北罗家寨气田下三叠统飞仙关组鲕粒滩成岩作用[J]. 古地理学报, 2004, 6(2): 182-190.
- [38] 张水昌, 朱光有, 何坤. 硫酸盐热化学还原作用对原油裂解成气和碳酸盐岩储层改造的影响及作用机制[J]. 岩石学报, 2011, 27(3): 809-826.
- [39] 杨建, 康毅力, 兰林, 等. 流体 pH 值对致密砂岩储层渗透率的影响[J]. 天然气工业, 2005, 25(10): 33-35.
- [40] 刘华强, 罗邦林. 高含硫气田水平井试井工艺技术[J]. 天然气工业, 2005, 25(8): 97-99.
- [41] 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.
- [42] BERNER R A. Rate control of mineral dissolution under earth surface conditions[J]. American journal of science, 1978, 278(9): 1235-1252.
- [43] 张建勇, 刘文汇, 范明, 等. TSR 产物对碳酸盐岩储层是否具有改良作用: 实验地质学的依据[J]. 海相油气地质, 2008, 13(2): 57-61.
- [44] 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.
- [45] POKROVSKY O S, GOLUBEV S V, SCHOTT J, et al. Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150 °C and 1 to 55 atm pCO<sub>2</sub>: new constraints on CO<sub>2</sub> sequestration in sedimentary basins[J]. Chemical geology, 2009, 265(1/2): 20-32.
- [46] 宋焕荣, 黄尚瑜. 碳酸盐岩化学溶蚀效应[J]. 现代地质, 1993, 7(3): 363-371.
- [47] 闫志为. 硫酸根离子对方解石和白云石溶解度的影响[J]. 中国岩溶, 2008, 27(1): 24-31.
- [48] 张学丰, 刘波, 蔡忠贤, 等. 白云岩化作用与碳酸盐岩储层物性[J]. 地质科技情报, 2010, 29(3): 79-85.
- [49] DAVIS K J, NEALSON K H, LÜTTGE A. Calcite and dolomite dissolution rates in the context of microbe-mineral surface interactions[J]. Geobiology, 2010, 5(2): 191-205.

编辑:董庸

## Surface micromorphology of dissolved oolitic carbonate rocks

LI Kai, XIE Shuyun, LEI Lei, BAO Zhengyu, HE Zhiliang,  
WO Yujin, ZHANG Dianwei, ZHANG Hai

**Abstract:** As one of the most important reservoirs of oil and gas resources, the formation and evolution of pore-hole-fracture in oolitic carbonate reservoirs had attracted extensive attention. Based on oolitic carbonate slice, we observe the microstructure and chemical characteristics of the samples before and after the dissolution experiments in dilute sulfuric acid, through the microscope, scanning electron microscope(SEM) and energy spectrum(EDS). The results show that the dissolution of carbonates varied according to the structure and compositions of the samples. On microstructure observation, oolitic dolomites can produce much more dissolution pore to form effective reservoir than the oolitic limestones. The weight losing percentage of oolitic dolomite(1.04%) caused by dissolution in 12 hour is more than that of the oolitic limestone(0.70%). Through the EDS, we find that the variance of compositions is the key factor of dissolution. The sites with various element contents are easier to dissolve. It is shown that in oolitic dolomites there is lower Mg/Ca value(0.6 ~ 0.8) at the dissolution part than at the other parts. The higher degree of dissolution depends on the higher content of Mg element, resulting in the decreasing of Mg/Ca. We also find that there is weak dissolution at the site with high contents of Si and Al in oolitic limestone. This shows that the quartz and feldspar might prevent sample from dissolving. It is concluded that oolitic dolomite could form a large number of interconnected pore-hole-fracture in formation water enriching dilute sulfuric acid or H<sub>2</sub>S, which is conducive to the migration and reservoir formation of oil and gas.

**Key words:** oolitic carbonate; selective dissolution; microphotography; effective pore system; experiment

LI Kai; MSc. Add: Guangdong Nuclear Power Engineering Exploration Institute, No. 1, Binjiang Avenue, Guangzhou, Guangdong 510800, China