

碳酸盐岩溶蚀模拟实验技术进展及应用

余敏^{1,2}, 蒋义敏^{1,2}, 胡安平^{1,2}, 吕玉珍^{1,2}, 陈薇^{1,2}, 王永生^{1,2}, 王莹^{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 碳酸盐岩溶蚀作用是指流动的侵蚀性流体与碳酸盐岩之间相互作用的过程及由此产生的结果,从地表到深埋藏地层中均可发生。碳酸盐岩溶蚀模拟实验是指通过模拟地层环境来再现碳酸盐岩溶蚀作用的过程和结果,是研究碳酸盐岩储层规模溶蚀有利条件和分布规律的重要方法。中国石油集团碳酸盐岩储层重点实验室自主研发高温高压溶解动力学模拟装置,最终建成由岩石内部溶蚀、岩石表面溶蚀和高温高压原位可视化检测组成的碳酸盐岩溶蚀模拟实验技术。利用高温高压溶解动力学模拟实验装置,开展了碳酸盐岩埋藏溶蚀温度窗口和孔隙演化样式的实验研究,取得2个方面的认识:①高盐度流体背景模拟实验表明,随着温度增加,碳酸盐岩的溶蚀量具有缓慢下降—缓慢上升—快速下降的特征,由于地层水两种相反离子效应的作用,在80~110℃范围内存在一个有利于碳酸盐岩溶蚀的温度窗口;②通过粒间孔隙型、晶间孔隙型、溶蚀孔洞型、鲕模孔隙型和格架孔隙型5种碳酸盐岩溶蚀模拟的对比实验,认识到连通孔隙是埋藏溶蚀发生的先决条件和有利区域,碳酸盐岩内部组构差异会进一步加剧储集空间在孔、洞和缝组合上的复杂性。

关键词 碳酸盐岩; 溶蚀模拟; 内部溶蚀; 温度窗口; 溶孔演化; 溶蚀效应

中图分类号: TE135 **文献标识码**: A

0 前言

碳酸盐岩是油气勘探非常重要的领域。近年来,在我国深层、超深层取得的重大勘探成效,如四川盆地安岳气田、元坝气田、普光气田和塔里木盆地哈拉哈塘油田、顺北油田的发现,增强了对我国深层海相油气勘探的信心。由于碳酸盐矿物的高化学活动性,古老海相碳酸盐岩往往经历了复杂的成岩改造,因此溶蚀作用形成的次生孔隙对储集空间有重要的贡献,我国海相碳酸盐岩油气勘探的实践也证明了这一认识^[1-5]。碳酸盐岩溶蚀作用是指流动的侵蚀性流体与碳酸盐岩之间相互作用的过程及由此产生的结果,从地表到深埋藏地层中均可发生^[6-11]。但是在成岩演化过程中,由于流体活动和构造运动的多旋回性,以及溶蚀作用地质背景的多变性,各期次溶蚀作用发生相互叠加改造,使得不同期次的溶蚀作用难以区分,很难依靠地质观察和推理方式来确认。碳酸盐岩溶蚀模拟实验是研

究碳酸盐岩溶蚀有利条件和分布规律的重要方法,可以通过正演模拟逼近地质背景的温度和压力条件,再现碳酸盐岩和地层水之间相互作用的过程和结果,从而解决碳酸盐岩规模溶蚀发生的有利条件、主控因素和孔隙溶蚀演化规律问题。自20世纪30年代以来,国内外学者陆续开展了不同温度、压力、流体等条件下的碳酸盐岩溶蚀实验研究。

早期的碳酸盐岩溶蚀实验主要模拟地表环境^[12-13],实验温度<100℃,实验方法包括旋转盘法^[14]、自由漂移法^[15]和静态pH法^[16]等。国外学者利用上述方法相继建立了方解石和白云石的溶解动力学方程^[17-19]。20世纪80年代,随着大量深层碳酸盐岩油气储层的发现,对于深埋环境下碳酸盐岩溶蚀的控制因素和有利条件的研究成为模拟实验的主要内容。模拟实验方法包括高温高压旋转盘法^[20-21]、金刚石压腔装置法^[22]、流动液相反应釜法^[23-24]和静态高压釜法^[25]等,这些方法采用流体与岩石颗粒或块体之间的表面反应方式,本文统称之

收稿日期:2019-09-18;改回日期:2019-11-06

本文受国家自然科学基金“实验研究碳酸盐岩埋藏溶蚀机制及其有利条件”(编号:41802159)、国家科技重大专项下课题“寒武系—中元古界碳酸盐岩规模储层形成与分布研究”(编号:2016ZX05004-002)和中国石油天然气股份有限公司直属院所基础研究和战略储备技术研究基金“古老海相碳酸盐岩定年、定温与微量—稀土元素面扫描技术研发及应用”(编号:2018D-5008-03)联合资助
第一作者: 余敏, 硕士, 高级工程师, 主要从事碳酸盐岩储层研究与地球化学实验技术研发工作。通信地址: 310023 浙江省杭州市西湖区西溪路920号; E-mail: shem_hz@petrochina.com.cn

为碳酸盐岩表面溶蚀实验。韩宝平^[26]利用高压釜静态实验法模拟了任丘油田中一新元古界碳酸盐岩的溶蚀机理,提出在埋藏条件下(岩石今埋深为3 200 m)白云岩溶蚀速率大于石灰岩的认识。Taylor等^[27]采用高温高压旋转盘法研究了酸反应速率和白云岩储集岩反应系数,指出碳酸盐岩反应速率受控于矿物和微量成份(如黏土),观察到高温下白云岩溶蚀后发育晶内溶孔。

近年来,随着流体-岩石溶蚀模拟实验技术和CT岩心扫描技术的进步,碳酸盐岩溶蚀模拟实验技术有2个方面的发展:一是逐渐利用耐高温高压岩心夹持器作为反应釜,采用岩石柱塞样,进行流体在碳酸盐岩内部孔隙中运移与反应的溶蚀模拟,本文称之为碳酸盐岩内部溶蚀实验;二是增加实验装置原位在线检测的功能,主要包括液体渗透率值和高温高压流体原位分析等。Luquot等^[28]较早进行基于碳酸盐岩内部溶蚀的模拟实验,他们基于CT扫描的三维孔隙结构表征技术,对比了溶蚀前后鲕粒灰岩内部孔隙的变化,并初步建立石灰岩溶蚀过程中孔隙度和渗透率演化的数值模型。在国内,余敏等^[29-30]较早开展岩石内部溶蚀实验,采用含孔和(或)缝的岩石柱塞样(岩样直径为25 mm),进行高温高压下碳酸盐岩的溶蚀模拟实验,获得了在(60℃、10 MPa)—(180℃、50 MPa)温压条件下,当以0.2%乙酸作为溶解介质时,白云岩和石灰岩溶蚀量随着温度与压力的升高而逐渐减少的实验结果。

纵观国内外的研究,碳酸盐岩溶蚀模拟实验主要有表面溶蚀和内部溶蚀2种方式,模拟环境有连续流-开放和静态-封闭2种。表面溶蚀实验的优点是容易求水-岩作用面积,方便建立动力学方程和计算溶蚀速率,其弱点是样品多采用岩石颗粒或块体,水动力条件与自然环境相距较大。以往实验多集中于温度和压力等因素与碳酸盐岩溶蚀量的关系,实验流体多采用去离子水加酸配制而成,忽略了地层水高盐度和复杂离子效应的属性,也较少关注碳酸盐岩溶蚀过程中岩石组构的控制作用和溶蚀差异,以及溶蚀后岩石内部孔隙结构和岩石物性的变化,而这些恰恰是碳酸盐岩孔隙成因和分布规律研究更为关心的内容。本文重点阐述中国石油集团碳酸盐岩储层重点实验室(以下简称重点实验室)拥有的碳酸盐岩溶蚀模拟实验技术的设备构

成、技术内涵及应用案例,以期为科研工作者更好地应用该项技术解决碳酸盐岩储层成因与分布的科学问题提供参考。

1 溶蚀模拟实验装置与方法

1.1 溶蚀模拟实验装置

重点实验室自主设计的高温高压溶解动力学模拟装置,具体由岩石内部溶蚀系统、岩石表面溶蚀系统和高温高压原位可视化检测系统组成。岩石内部溶蚀系统反应釜采用高温高压岩心夹持器,岩心夹持器两端分别连接压差传感器和压力传感器,实现了水-岩反应过程中岩石柱塞样品液体渗透率值实时在线连续测定,量程为 $(0.1\sim 10\,000)\times 10^{-3}\mu\text{m}^2$ 。岩石内部溶蚀系统装有2个柱塞管式反应釜,通过管线和阀门的选择,可开展一个温度条件对应单一成岩阶段的模拟,也可以同时模拟2个不同温度条件的连续成岩过程(例如构造抬升)。

关于柱塞管式反应釜的岩石表面溶蚀系统前人有较多介绍,本文只重点介绍基于高温高压岩心夹持器的岩石内部溶蚀系统(包含渗透率实时在线测定功能)。岩石内部溶蚀系统主要由高温高压岩心夹持器、双柱塞泵、围压泵、回压控制器、回压泵和压力容器组成,通过计算机、恒温控制仪、压力控制仪和压差传感器控制温度、压力等实验条件,如图1所示。高温高压岩心夹持器是模拟流体与岩石相互作用的高温高压反应釜,岩心夹持器外部金属腔的材料为316 L合金,具备水浴加热功能,从而实现模拟高温环境。岩心夹持器内部包裹岩心胶套为耐高温高压橡胶套,通过围压泵自动跟踪岩心夹持器入口流体压力,实现围压比入口压力恒定大于2.5 MPa,确保流体在岩石样品内部孔隙中的运移与反应。双柱塞泵采用高精度高压柱塞泵,用于驱动系统内溶液流动,实现高温高压下流体恒速流动。模拟实验温度由连接岩心夹持器的恒温控制仪设定与控制,模拟实验压力通过回压控制器和回压泵控制。

高温高压可视化原位检测系统反应釜采用熔融毛细硅管,冷热台加温,连接激光拉曼光谱仪,实现高温高压下水-岩反应过程中流体原位分析。对于每个反应釜来说,两端通过阀门开关,即可选择开放-连续流或封闭-静态的模拟环境。

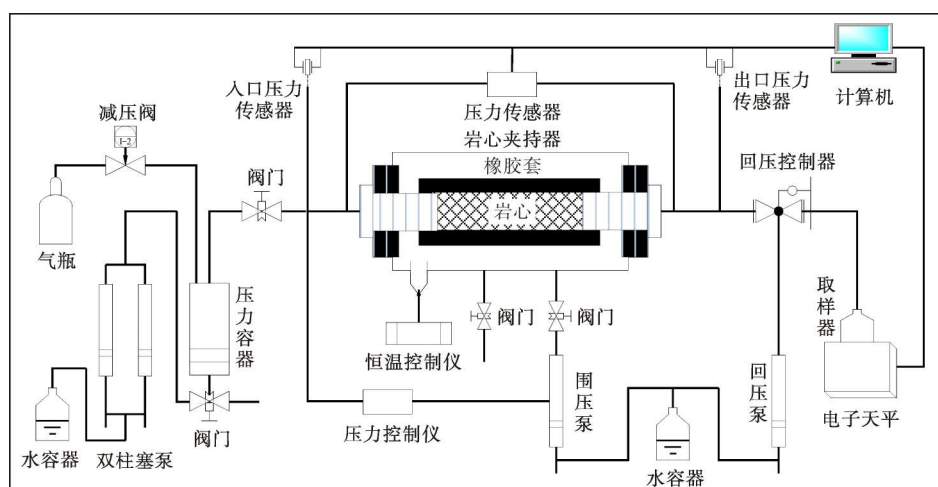


图1 高温高压溶解动力学模拟装置中岩石内部溶蚀系统的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of dissolution system inside rock in high temperature and high pressure dissolution dynamics simulation device

高温高压溶解动力学模拟实验装置的具体技术指标如下:岩心夹持器温度范围为常温至250℃,压力范围为常压至68 MPa;柱塞管式反应釜温度范围为常温至400℃,压力范围为常压至100 MPa;流体流

速为0.1~10 mL/L;岩心柱塞样的直径约2.54 cm,长度不小于直径的1.5倍;流体类型包括有机酸、碱性水、地层卤水、饱和CO₂溶液等。高温高压溶解动力学模拟实验装置具体功能和地质应用详见表1。

表1 高温高压溶解动力学模拟实验装置功能与应用

Table 1 Function and application of high temperature and high pressure dissolution kinetics simulation device

功能	实验内容	样品要求	地质应用
岩石内部溶蚀	表生岩溶模拟	柱塞样品:直径约2.54cm, 长度约为直径的1.5倍	①岩石溶蚀控制因素分析
	埋藏溶蚀模拟		②岩石溶蚀效应评价
	热液溶蚀模拟		③岩石溶孔演化特征分析
岩石表面溶蚀	岩石溶蚀速率	块体样品:直径<3cm;	①岩石溶蚀能力评价
	岩石饱和溶蚀量	颗粒样品:粒径>0.85mm,	②岩石微观溶蚀形貌演化分析
	岩石微观形貌演化	重量<120g	③岩石中矿物、组构溶蚀序列分析
高温高压原位可视化检测	水-岩反应组分原位检测	颗粒样品:粒径<0.3mm	①岩石水-岩反应模拟
	人工包裹体合成		②合成无机-有机流体包裹体

1.2 溶蚀模拟实验方法

碳酸盐岩溶蚀模拟实验的技术思路是:在设定的温度、压力和流速下,将流体注入装有碳酸盐岩样品的反应釜中,与碳酸盐岩样品进行水-岩反应,测定生成溶液中的离子浓度、溶蚀后岩样的连通孔隙体积、气体孔隙度、气体渗透率和质量,计算溶蚀前后气体孔隙度、气体渗透率和质量的变化,实现定量评价碳酸盐岩在经历不同成岩环境下的溶蚀量与溶蚀效应。实验的主要方法步骤如下:

实验用岩石样品的挑选 根据实验目的,挑选目的层段的不同岩性、物性和孔隙类型的样品,主

要依据薄片鉴定来确定样品。

模拟实验前岩石样品的表征 包括用孔-渗测定仪测定反应前的气体孔隙度和渗透率参数,再用CT和扫描电镜确定反应前样品内部的孔隙特征。

模拟样品采集地的“三史”分析 分析埋藏史、温压场和流体场,关键是设定温压场和流体场。模拟实验的目的是解决特定地区和层位的碳酸盐岩地层在整个埋藏过程中的流体-岩石相互作用和溶蚀效应,模拟实验的温度、压力和流体的选择要尽可能与该套地层所经历的埋藏史、温压场和流体场相符。

模拟方案的确定及模拟实验的实施 根据实验方案依次进行模拟实验,确保反应体系达到动态

平衡,并采集反应釜出口溶液用于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子浓度测定,需采集2份样品,体积各约为6 mL。

模拟实验后岩石样品的表征 包括用孔-渗测定仪测定反应后的气体孔隙度和渗透率参数,再用CT和扫描电镜确定反应后样品内部的孔隙特征。

模拟数据的解释 结合地质背景解决碳酸盐岩储层孔隙成因、规模、发育样式和分布规律问题。

针对碳酸盐岩埋藏溶蚀控制因素和分布规律的共性问题,利用高温高压溶解动力学模拟实验装置新技术和实验新方法,开展了2方面实验工作:一是通过模拟高温、高压和高盐度流体,实现逼近地质条件下碳酸盐岩地层在持续深埋过程中溶蚀作用的定量模拟,分析有利于碳酸盐岩埋藏溶蚀发生的成孔高峰期;二是通过岩石内部溶蚀实验,模拟不同孔隙类型碳酸盐岩的埋藏溶蚀,利用测试样品溶蚀前后的孔隙度值、渗透率值和岩石内部孔隙结构的演化,以及溶蚀过程中液体渗透率的实时演化,分析碳酸盐岩埋藏溶蚀孔隙演化路径和溶蚀效应定量评价。

2 碳酸盐岩埋藏溶蚀成孔高峰期实验

与地表的长期暴露和开放环境不同,在埋藏成岩阶段,由于长期持续性的水-岩相互作用,成岩流体对碳酸盐矿物呈过饱和状态。但是,在碳酸盐岩孔隙-裂缝系统中,有机酸和酸性岩浆等酸性流体在压力、重力、热力等作用的驱动下运移,会对碳酸盐矿物发生溶蚀作用从而形成埋藏溶孔。地下碳酸盐岩广泛分布,而酸性流体的量是有限的,因此产生最大溶蚀量的温度成为埋藏溶蚀成孔高峰期研究的焦点。以往碳酸盐岩埋藏溶蚀实验多以纯水加酸配制而成,获得了碳酸盐岩溶蚀量随温度增高而降低的结果^[31]。然而,实际地层中卤水盐度高,富含 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 等离子,这些离子对碳酸盐矿物溶解度的影响比较复杂,既有促进也有抑制,在两种相反离子效应作用下,可能会存在碳酸盐矿物相对有利溶蚀的温度带。本次碳酸盐岩埋藏溶蚀成孔高峰期实验,开展了高盐度酸性流体在不同温度、压力下的碳酸盐岩溶蚀量定量模拟,以获得埋藏环境下碳酸盐岩有利溶蚀温度带,并针对四川盆地龙王庙组开展埋藏溶蚀实例分析。

2.1 实验样品与条件

不同时期、不同地区的地层水属性存在差异,

而现今地层水为埋藏成岩改造的产物。考虑到地层水的高盐度属性,本次实验流体统一采用当前标准海水代表研究区地层水。另外,考虑到如果直接按海水盐度配制实验流体,过高盐度的反应生成液需要先稀释、再测试,会导致 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子的分析误差大,因此本次模拟流体采用去离子水加盐(硫酸钠4.012 g/L,氯化钙1.143 g/L,氯化镁5.133 g/L)配制而成,酸性流体介质采用油田水中最常见的有机酸类型(乙酸),浓度分别选定为2 g/L、4 g/L、5 g/L、6 g/L和8 g/L。岩石样品为四川盆地寒武统龙王庙组的灰质白云岩(方解石含量为49.7%,白云石含量为49.2%)。为确保每个实验数据为该温度、压力、流体和岩石条件下的饱和溶蚀量,即模拟埋藏环境下碳酸盐岩与流体反应至平衡,岩样采用粒间孔隙均匀分布的人造圆柱体,具体是将岩石粉碎并筛选出粒径为16~20目的颗粒,然后将颗粒充满整个圆柱体反应釜(样品量统一为120 g),制成直径3 cm、长度25 cm的人造圆柱体。为了明确埋藏环境下碳酸盐岩是否存在有利溶蚀带,只开展温度因素控制碳酸盐岩埋藏溶蚀的实验,避免压力因素影响。本次模拟实验温度选定50℃、60℃、80℃、100℃、120℃、140℃和160℃,而压力统一为10 MPa,模拟浅埋藏—中埋藏—深埋藏的溶蚀作用序列。

2.2 实验结果与讨论

从实验结果来看,在50~160℃范围内,当流体和压力等条件相同时,随温度升高,碳酸盐岩在含有机酸地层水中的饱和溶蚀量总体呈下降趋势(图2),这一点与前期开展的模拟实验结果^[22,29-31](实验溶液由纯水加酸配制而成)基本一致。不同的是:高盐度地层水中碳酸盐岩的溶蚀量与温度的关系具有缓慢下降—缓慢上升—快速下降的特征,碳酸盐岩溶蚀量在80~110℃范围内出现明显增加,而前期实验结果是持续稳定下降。地下碳酸盐岩溶蚀遵从化学热力学原理:作为一个放热过程,随着温度的升高,其热力学平衡常数降低,碳酸盐岩溶解度相应降低,碳酸盐岩在含有机酸地层水中的饱和溶蚀量总体呈下降趋势。另外,依据当前地球化学理论,在碳酸盐岩溶蚀作用中,溶液中的 Na^+ 产生离子强度效应, SO_4^{2-} 产生离子对效应,这两种效应会降低对碳酸盐矿物的离子活度积,从而提高碳酸盐岩的溶解度;溶液中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 产生同离子效应,会增加对碳酸盐矿物的离子活度积,从而降低碳酸盐矿物的溶解度。初步推断,由于这两种相反作用的叠加效应,导致了碳酸盐岩溶蚀量在随温度增加而总体下降的过程中出

现缓慢上升再快速下降的特征,但是造成这种现象的最终原因还需要开展单个离子影响碳酸盐岩溶蚀量的实验来验证。这一实验结果表明:在埋藏成岩流体背景下,随着埋藏深度增加,温度的升高会导致碳酸盐岩埋藏溶蚀量的降低,但在80~110℃范围内会形成一个保持溶蚀能力的温度窗口,这或许是碳酸盐岩埋藏溶蚀规模发生的有利温度带。

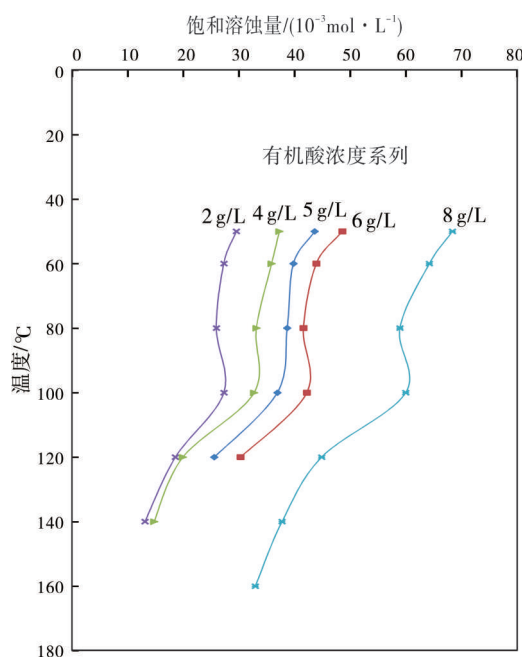


图2 含不同有机酸浓度的地层水中碳酸盐岩饱和溶蚀量与温度的关系

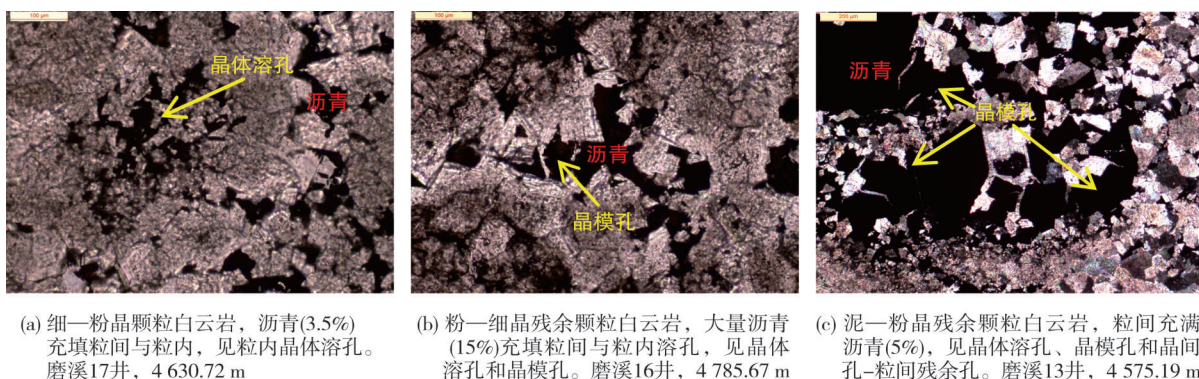
Fig. 2 Relationship between saturated dissolution and temperature of carbonate rocks in formation water with different organic acid concentrations

2.3 应用案例

近年来,在四川盆地寒武统龙王庙组发现

了迄今为止中国最大的单体整装气田,探明储量达 $4\,403\times 10^8\text{ m}^3$ 。龙王庙组沉积为蒸发台地相,颗粒滩为有利储层发育的微相,其顶界为三级层序界面。在上覆中寒武统高台组沉积的早期,龙王庙组古地貌较高部位的颗粒滩灰岩经受间歇暴露,在大气淡水淋滤下,形成部分溶孔(粒间孔)。早成岩岩溶和表生岩溶对储层形成的重要性已经被普遍接受,并已获得模拟实验的证实。近期,通过大量岩石薄片分析,认识到埋藏溶蚀对龙王庙组储集物性的改善可能也有贡献。镜下观察发现:有的白云石被溶成港湾状(图3a—3c),有的整个白云石被溶蚀形成白云石铸模孔(图3b,3c),溶蚀孔在局部层段对储集空间的贡献率达到50%以上,平均贡献率可达20%~30%。然而,上述认识缺乏基于正演思维的模拟实验证据,这在一定程度上影响了对该套优质白云岩储层成因机制的全面和准确理解,进而影响对该套储层分布的有效预测。

在埋藏成岩流体背景下,一方面,地层温度的增加会导致碳酸盐岩溶蚀量的下降,但在80~110℃范围内具有一个保持碳酸盐岩溶蚀量的温度窗口;另一方面,地层温度对地层水中的有机酸浓度有着重要的控制作用:80~120℃为有机酸的有利保存区,其最高浓度可达10 g/L,低于80℃时细菌的分解作用、高于120℃时有机酸脱羧作用均会使有机酸的浓度降低。为获取更加符合地质条件下的埋藏溶蚀窗口条件,需要建立碳酸盐岩溶蚀量随有机酸浓度和地层温度变化的关系曲线。目前还缺少龙王庙组地层水中有机酸浓度与地层温度关系的统计。考虑到有机酸的产生主要受控于温度,因此可以借鉴全球地层水中有机酸浓度与地层温度关系的统计结果^[32],



(a) 细—粉晶颗粒白云岩, 沥青(3.5%)充填粒间与粒内, 见粒内晶体溶孔。磨溪17井, 4 630.72 m

(b) 粉—细晶残余颗粒白云岩, 大量沥青(15%)充填粒间与粒内溶孔, 见晶体溶孔和晶模孔。磨溪16井, 4 785.67 m

(c) 泥—粉晶残余颗粒白云岩, 粒间充满沥青(5%), 见晶体溶孔、晶模孔和晶间孔—粒间残余孔。磨溪13井, 4 575.19 m

图3 四川盆地寒武系龙王庙组白云岩储层埋藏溶蚀特征(普通薄片, 单偏光)

Fig. 3 Burial dissolution characteristics of dolomite reservoir of the Cambrian Longwangmiao Formation in Sichuan Basin (common thin section, single polarized light)

来设定龙王庙组不同地层温度所对应的有机酸浓度。由于压力对有机酸溶蚀碳酸盐岩的影响几乎可以忽略不计,故将压力统一设定为10 MPa。

实验结果(图4)表明:在40~140℃范围内,设定的地层水有机酸浓度由1 g/L上升至8 g/L,再降到2 g/L,对应的碳酸盐岩溶蚀量由 15.35×10^{-3} mol/L上升至 58.57×10^{-3} mol/L,再降到 13.07×10^{-3} mol/L。龙王庙组碳酸盐岩溶蚀量随地层温度的增加具有先增后降的特征,在60~120℃(相当于地层埋深1370~3590 m)时形成一个溶蚀有利窗口。该曲线表明:在一定深度范围内,含有机酸的地层水对碳酸盐岩的溶蚀能力保持在较高的水平。因为在该深度范围内,地层水具有高有机酸浓度,而且正好处于碳酸盐岩溶蚀能力保持的温度窗口。

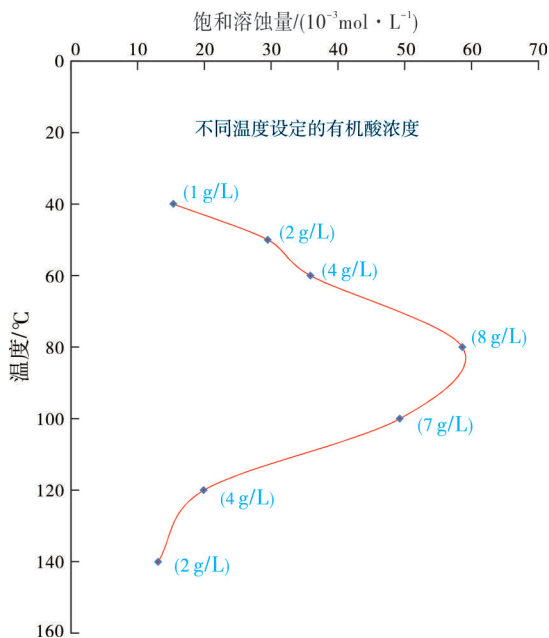


图4 不同地温与有机酸浓度条件下的碳酸盐岩溶蚀量

Fig. 4 Dissolution amount of carbonate under different temperature and organic acid concentration

对于龙王庙组来说,在浅埋藏阶段,由于地层水中有机酸浓度低,碳酸盐岩并不能发生大规模溶蚀,只有埋藏至1370 m(相当于60℃)左右时,才开始形成大量溶蚀孔隙。当碳酸盐岩处于1370~3590 m(相当于60~120℃)埋深时,由于地层水具备高有机酸浓度的条件,以及处于碳酸盐岩溶蚀能力有利保持的温度窗口,因而就有可能通过大规模的埋藏溶蚀而形成优质储层。随着埋深的进一步加大,温度升高和有机酸浓度快速降低会导致碳酸盐矿物溶解度快速下降,碳酸盐岩埋藏溶蚀能力也快速下降。

需要强调的是,对于不同地区和地层时代的碳酸盐岩,地温梯度和地层流体成分等因素的差异,会导致埋藏溶蚀成孔高峰期所对应的地层埋藏深度有所不同,因此碳酸盐岩埋藏溶孔分布规律因地而异。

3 碳酸盐岩埋藏溶孔演化样式实验

在碳酸盐岩成岩过程中,原生沉积孔隙受到多期成岩作用叠加改造,次生溶蚀孔洞成为主要储集空间类型。碳酸盐岩孔隙演化和恢复一直是地质勘探建模的核心内容,但是原生孔隙类型复杂多样,溶蚀叠加改造进一步加剧了孔隙成因分析的难度,地质家一直希望通过正演模拟实验来研究碳酸盐岩溶孔的发育和分布规律。对于实际成岩作用中的溶蚀作用来说,酸性侵蚀流体在碳酸盐岩内部孔隙中运移并发生反应,而且岩石内部孔隙具有固体比面积大和孔隙比较狭窄的特点,这些都是传统岩石表面反应所不能模拟的。此外,以往的实验侧重于讨论碳酸盐岩溶蚀量与温度和压力的关系,忽略了溶蚀导致岩石孔隙和物性发生的演化,即溶蚀增加的主要孔隙是基质型还是裂缝型,是孔隙度改善显著还是更有利于渗透率的提高,而这些恰恰是碳酸盐岩储层研究更为关心的,故有必要开展不同孔隙类型碳酸盐岩在埋藏溶蚀中的孔隙演化和溶蚀效应评价实验。

3.1 实验样品与条件

为了分析孔隙类型对碳酸盐岩溶蚀的控制效应,笔者挑选了粒间孔隙型、晶间孔隙型、溶蚀孔洞型、鲕模孔隙型和格架孔隙型等5种孔隙类型的碳酸盐岩,镜下鉴定对应的岩性分别为鲕粒白云岩、细一粉晶白云岩、砂屑白云岩、鲕粒白云岩和珊瑚灰岩(图5),其中,鲕粒白云岩和细一粉晶白云岩的孔隙类型为孔隙型,发育粒间孔或晶间孔,孔隙呈网状分布,并由喉道沟通,细一粉晶白云岩具颗粒残余幻影结构特征;砂屑白云岩发育溶孔溶洞,有少量晶间孔,微裂缝沟通孔隙,孔隙类型为裂缝-孔洞型;鲕粒白云岩以发育鲕模孔为主,见少量粒间孔和粒间溶孔;珊瑚灰岩样品发育格架孔。实验所用碳酸盐岩样品的矿物组成见表2。

实验样品为柱塞样,每个样品溶蚀时间设计为8 h;实验温度设定为100℃,压力设定为10 MPa,且保持不变,实验模拟连续流-开放体系环境,流速1 mL/min,反应液由去离子水加分析纯乙酸配制而成,乙酸浓度为2 g/L。实验前和实验后对每个

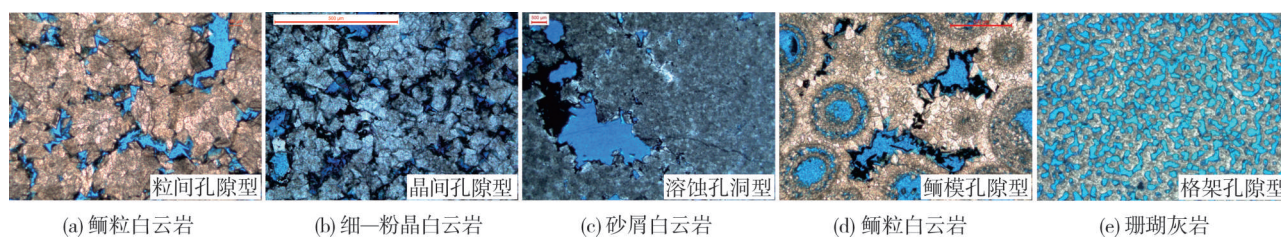


图5 5种孔隙类型碳酸盐岩的显微特征(铸体薄片,单偏光)

Fig. 5 Microscopic characteristics of five pore types of carbonate rocks (casting thin section, single polarized light)

表2 5种孔隙类型碳酸盐岩样品的X衍射全岩分析

Table 2 Whole rock X-ray diffraction analysis of five pore types of carbonate rock samples

样品编号	孔隙类型	岩性	取样地点	矿物含量/%		
				石英	方解石	白云石
1	粒间孔	鲕粒白云岩	四川盆地	0.87	1.87	96.78
2	晶间孔	细—粉晶白云岩	四川盆地	0	1.09	98.91
3	溶蚀孔洞	砂屑白云岩	四川盆地	0.65	0	99.35
4	鲕模孔	鲕粒白云岩	四川盆地	1.06	4.99	93.95
5	格架孔	珊瑚灰岩	南海	0	93.39	6.61

样品进行CT扫描和孔隙度、渗透率测定;实验过程中利用渗透率在线测定技术,实时检测液体渗透率值并建立时间演化曲线,数据采集时间间隔为10 s。

3.2 实验结果与讨论

5种孔隙类型碳酸盐岩埋藏溶蚀前后孔隙度和气体渗透率实测结果如表3所示。粒间孔隙型鲕粒白云岩和晶间孔隙型细—粉晶白云岩的孔隙度增加量超过1.5%,气体渗透率保持原数量级,增加量小于 $30 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$,溶蚀作用主要增加孔隙而连通属性改善有限,而且晶间孔隙型细—粉晶白云岩增孔更显著;溶蚀孔洞型砂屑白云岩的孔隙度增加量为0.75%,气体渗透率增加量超过 $50 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$,提高了一个数量级,溶蚀作用对孔隙空间和连通属性改善均相对有限;鲕模孔隙型鲕粒白云岩的孔隙度增加量是1.17%,气体渗透率增加量超过 $4\,000 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$,

提高了3个数量级,溶蚀作用主要提高了连通属性而孔隙空间改善有限;格架孔隙型珊瑚灰岩溶蚀后孔隙度只增加了0.38%,而气体渗透率提高了4个数量级,溶蚀作用显著改善连通属性。从数据对比来看,碳酸盐岩孔隙类型不同,受埋藏溶蚀改造的效果存在差异。

在实验过程中,当模拟实验温度达到100℃后开始注入流体增加压力,5种孔隙类型碳酸盐岩埋藏溶蚀过程中渗透率实时演化特征如图6所示:①粒间孔隙型鲕粒白云岩和晶间孔隙型残余颗粒结构细—粉晶白云岩样品的液体渗透率演化特征基本一致,始终保持缓慢增加;②溶蚀孔洞型砂屑白云岩的液体渗透率持续稳定增加,且可以分为初始相对缓慢增加和后期相对快速增加2个阶段,最终液体渗透率增加约1个数量级;③鲕模孔隙型鲕粒白云岩渗透率演化也可分为2个阶段,初始阶段渗透率相对缓慢地增加,大约5 000 s后进入快速增

表3 5种孔隙类型的碳酸盐岩样品溶蚀前后孔隙度和渗透率演化统计

Table 3 Statistics of porosity and permeability before and after dissolution of five pore types of carbonate rock samples

样品编号	孔隙类型	岩性	孔隙度/%			气体渗透率/ $10^{-3} \mu\text{m}^2$		
			反应前	反应后	变化量	反应前	反应后	变化量
1	粒间孔	鲕粒白云岩	19.86	21.41	1.55	867	893	26
2	晶间孔	细—粉晶白云岩	15.44	17.33	1.89	20.6	34.9	14.3
3	溶蚀孔洞	砂屑白云岩	8.84	9.59	0.75	7.0	60.9	53.9
4	鲕模孔	鲕粒白云岩	20.95	22.12	1.17	0.3	4 159.0	4 158.7
5	格架孔	珊瑚灰岩	40.54	40.92	0.38	8	10 430	10 422

加阶段,最终液体渗透率增加约4个数量级;④与前4个样品不同的是,当压力为1.5 MPa时,格架孔型珊瑚灰岩样品的渗透率值极其快速地增加,大约2 min后液体渗透率值突破检测上限,为防止样品破碎,保持压力为1.5 MPa,随着反应进行,液态渗透率上下波动比较大,这可能是珊瑚灰岩溶蚀速率快导致颗粒脱落所致。在埋藏溶蚀过程中,5种孔隙类型碳酸盐岩的液体渗透率演化特征明显不同,这说明先存的孔隙类型控制了流体与岩石的接触,进而控制了碳酸盐岩连通属性和孔隙结构的演化。

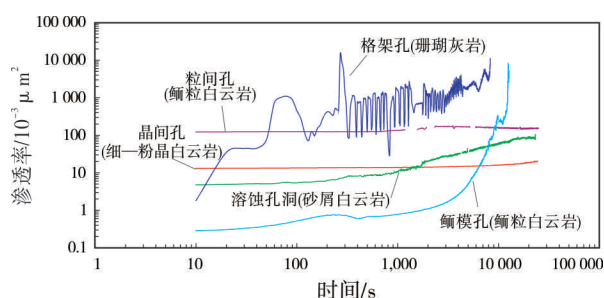


图6 5种孔隙类型碳酸盐岩埋藏溶蚀实验过程中液体渗透率实时演化曲线

Fig. 6 Real-time evolution curve of liquid permeability in the dissolution experiment of five pore types of carbonate rocks

5种孔隙类型碳酸盐岩埋藏溶蚀前后岩石内部的孔隙特征如图7所示:①粒间孔隙型鲕粒白云岩和晶间孔隙型细-粉晶白云岩样品具有基本相同的孔渗变化量和液体渗透率演化规律,但是反应前后CT扫描孔隙演化特征明显不同(图7a,7b)。这两类样品岩石内部孔隙均呈网状分布,反应过程中流体介质呈弥散状进入网状孔隙体系中,导致网状孔隙整体溶蚀加大,但是粒间孔隙型鲕粒白云岩的粒间孔隙均匀增大,且未见溶洞产生,而晶间孔隙型细-粉晶白云岩局部溶蚀显著并形成溶洞,这可能与样品组构有关。粒间孔隙型鲕粒白云岩中鲕粒结构稳定,但是晶间孔隙型细-粉晶白云岩具颗粒残余结构,颗粒成因类型多样且晶体大小也不同,残余颗粒结构中部分粉晶溶蚀速率更快,并可能伴随晶粒脱落或颗粒垮塌,导致局部形成溶蚀洞,这或许也是晶间孔隙型细-粉晶白云岩孔隙度增加量更大的原因。②溶蚀孔洞型砂屑白云岩局部溶蚀孔洞溶蚀加大(图7c),尽管微裂缝发育,但是溶蚀后CT图中未见类似鲕模孔隙型鲕粒白云岩中的溶缝,渗透率值增加量也表明连通属性改善有限。③对于鲕模孔隙型鲕粒白云岩,尽管鲕模孔是

主要孔隙类型,但由于相互孤立的原因,绝大多数鲕模孔并未发生溶蚀作用,而是局部相互连通的粒间孔隙溶蚀加大,甚至形成溶洞。结合渗透率演化曲线来看,流体在岩石内部主要沿局部粒间孔运移与反应,初始以增加孔隙为主,局部优势溶蚀的粒间孔隙逐渐连通并形成弯曲的溶蚀缝(图7d),导致后期渗透率急剧增加。④与孔隙型鲕粒白云岩和孔隙型细-粉晶白云岩不同,尽管格架孔隙型珊瑚灰岩的孔隙更发育,孔隙度超过40%,但是溶蚀过程并不是整体溶蚀加大,而是局部溶蚀形成溶蚀缝,原因是珊瑚灰岩孔隙间连通性相对较差,流体主要沿着少数连通的孔隙运移和反应,很快形成贯通样品两端的溶缝(图7e)。从上述孔隙演化对比来看,连通孔隙是埋藏溶蚀发生的先决条件和有利区域,岩石内部组构差异会进一步加剧储集空间在孔、洞和缝组合上的复杂性。

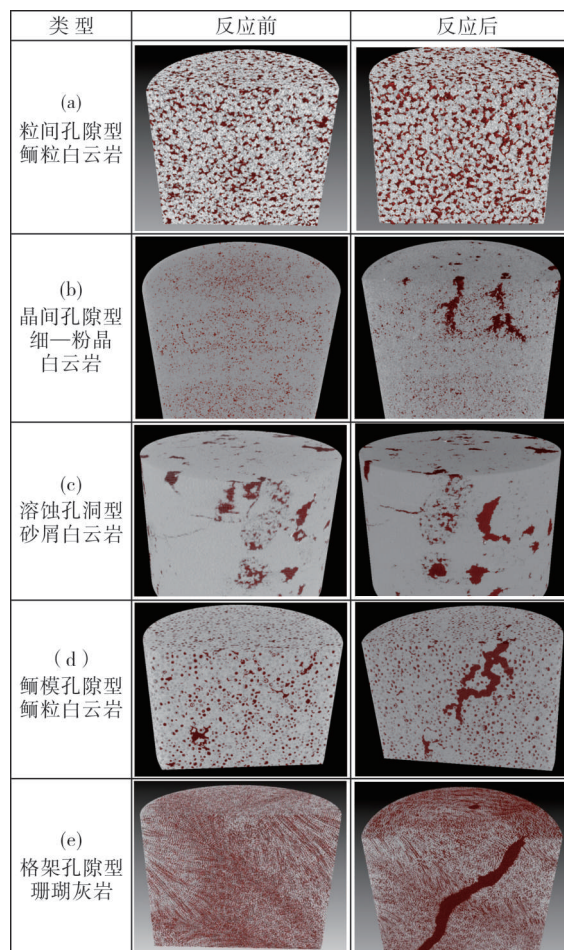


图7 5种孔隙类型碳酸盐岩溶蚀前后CT扫描特征
(红色指示孔隙/裂缝)

Fig. 7 CT scanning characteristics of five pore types of carbonate rocks before and after dissolution (red indicates pore / fracture)

综上所述,酸性流体在岩石内部孔隙中运移与反应时,孔壁边缘的矿物被溶蚀,导致孔隙空间发生相应变化,变化后的孔隙又反过来改变流体在岩石内部的运移过程,进一步加剧溶蚀孔隙的演化。基于粒间孔隙型、晶间孔隙型、溶蚀孔洞型、鲕模孔隙型和格架孔隙型等5种碳酸盐岩样品的溶蚀实验,溶蚀效应可分为3类:粒间孔隙型白云岩和晶间孔隙型残余颗粒结构细—粉晶白云岩为显著增孔—相对增渗型,鲕模孔隙型鲕粒白云岩和格架孔隙型珊瑚灰岩为相对增孔—显著增渗型,而溶蚀孔洞型砂屑白云岩为相对增孔—相对增渗型。孔隙类型演化有4种演化路径:粒间孔隙型白云岩保持为孔隙型,晶间孔隙型残余颗粒结构细—粉晶白云岩由孔隙型演化为孔—洞型,鲕模孔隙型鲕粒白云岩和格架孔隙型珊瑚灰岩由孔隙型演化为孔—缝型,溶蚀孔洞型砂屑白云岩保持为溶蚀孔洞型。

4 结 论

碳酸盐岩溶蚀模拟技术总的发展趋势是由低温低压向高温高压条件发展,溶蚀实验方式也逐步实现岩石内部溶蚀,这使得碳酸盐岩溶蚀模拟实验条件更逼近地质实际,而且CT、场发射扫描电镜、激光拉曼和渗透率原位检测技术的引入,使溶蚀模拟实验能涉及岩石内部孔隙和矿物晶体尺度的溶蚀特征,并能在反应过程中原位(实验温度和压力)分析流体成分和岩石样品的液体渗透率值,从而有助于更加直观和清晰地认识碳酸盐岩溶蚀作用过程和特征,以及实现定量评价碳酸盐岩溶蚀效应。尽管实验技术取得长足进步,但目前的实验仍然较多关注不同温度下的碳酸盐岩溶蚀量,较少研究高温高压下流体属性的影响,例如离子效应和二氧化碳分压等,特别是缺少基于成岩事件地质背景下的模拟实验研究。因此,接近地层水实际属性的高温高压水—岩反应及原位分析实验研究有待加强。

利用高温高压溶解动力学模拟实验装置,开展了碳酸盐岩埋藏溶蚀温度窗口和孔隙演化样式的实验研究,取得2个方面的认识:①高盐度流体背景模拟实验表明,随着温度增加,碳酸盐岩的溶蚀量具有缓慢下降—缓慢上升—快速下降的特征,由于地层水2种相反离子效应的作用,在80~110℃范围内存在一个有利于碳酸盐岩溶蚀的温度窗口;②通过粒间孔隙型、晶间孔隙型、溶蚀孔洞型、鲕模孔隙型和格架孔隙型等5种碳酸盐岩的对比实验,认识到连通孔隙是埋藏溶蚀发生的有利区域,并控制着孔隙结

构演化样式和溶蚀效应,碳酸盐岩内部组构差异会进一步加剧储集空间在孔、洞和缝组合上的复杂性。

参 考 文 献

- [1] 马永生,何登发,蔡勋育,等. 中国海相碳酸盐岩的分布及油气地质基础问题[J]. 岩石学报, 2017, 33(4): 1007-1020.
- [2] 沈安江,赵文智,胡安平,等. 海相碳酸盐岩储集层发育主控因素[J]. 石油勘探与开发, 2015, 42(5): 545-554.
- [3] 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.
- [4] 赵文智,沈安江,胡素云,等. 中国碳酸盐岩储集层大型化发育的地质条件与分布特征[J]. 石油勘探与开发, 2012, 39(1): 1-12.
- [5] 严威,郑剑锋,陈永权,等. 塔里木盆地寒武统肖尔布拉克组白云岩储层特征及成因[J]. 海相油气地质, 2017, 22(4): 35-43.
- [6] SANDERS D. Syndepositional dissolution of calcium carbonate in neritic carbonate environments: geological recognition, processes, potential significance [J]. Journal of African earth science, 2003, 36: 99-134.
- [7] SCHOLLE P A, ULMER-SCHOLLE D S. A color guide to the petrography of carbonate rocks: grains, textures, porosity, diagenesis [M]. AAPG memoir 77, 2003: 474.
- [8] 谭秀成,肖笛,陈景山,等. 早成岩期喀斯特化研究新进展及意义[J]. 古地理学报[J]. 2015, 17(4): 441-456.
- [9] HAO Fang, ZHANG Xuefeng, WANG Cunwu, et al. The fate of CO₂ 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.
- [10] 蔡春芳,赵龙. 热化学硫酸盐还原作用及其对油气与储集层的改造作用: 进展与问题[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2016, 35(5): 851-859.
- [11] 金振奎,余宽宏. 白云岩储集层埋藏溶蚀作用特征及意义: 以塔里木盆地东部下古生界为例[J]. 石油勘探与开发, 2011, 38(4): 428-434.
- [12] WEYL P K. The change in solubility of calcium carbonate with temperature and carbon dioxide content [J]. Geochimica et cosmochimica acta, 1959, 17(3/4): 214-225.
- [13] SCHOTT J, BRANTLEY S, CRERAR D, et al. The solution kinetics of strained calcite [J]. Geochimica et cosmochimica acta, 1989, 53(2): 373-382.
- [14] HITOSI T, HIROSHI A, TARO I. et al. Viscosity effect on the rate of solution of calcium carbonate in hydrochloric acid [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1939, 14(9): 348-352.
- [15] SJÖBERG E L. Kinetics and mechanism of calcite dissolution in aqueous solutions at low temperatures [J]. Acta Universitatis Stockholmiensis (Stockholm contributions in geology), 1978, 32: 1-32.
- [16] MORSE J W. Dissolution kinetics of calcium carbonate in seawater II: a new method for the study of carbonate reaction kinetics [J]. American journal of science, 1974, 274: 97-107.
- [17] 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: 179-216.

- [18] MORSE J W, ARVIDSON R S. The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals[J]. *Earth science reviews*, 2002, 58(1/2): 51–84.
- [19] BEAVINGTON-PENNEY S J, NADIN P, WRIGHT V P, et al. Reservoir quality variation in an Eocene carbonate ramp, E1 Garia Formation, offshore Tunisia: structural control of burial corrosion and dolomitisation[J]. *Sedimentary geology*, 2008, 209(1): 42–57.
- [20] 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 p_{CO_2} : new constraints on CO_2 sequestration in sedimentary basins[J]. *Chemical geology*, 2009, 265(1/2): 20–32.
- [21] 王炜, 黄康俊, 鲍征宇, 等. 不同类型鲕粒灰岩储集层溶解动力学特征[J]. *石油勘探与开发*, 2011, 38(4): 495–502.
- [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] GONG Qingjie, DENG Jun, WANG Qingfei, 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.
- [24] 范明, 蒋小琼, 刘伟新, 等. 不同温度条件下 CO_2 水溶液对碳酸盐岩的溶蚀作用[J]. *沉积学报*, 2007, 25(6): 825–830.
- [25] 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.
- [26] 韩宝平. 任丘油田热水喀斯特的实验模拟[J]. *石油实验地质*, 1991, 13(3): 272–280.
- [27] TAYLOR K C, NASR-EI-DIN H A, MEHTA S. Anomalous acid reaction rates in carbonate reservoir rock [J]. *SPE*, 2006, 11(4): 488–496.
- [28] LUQUOT L, GOUZE P. Experimental determination of porosity and permeability changes induced by injection of CO_2 into carbonate rocks[J]. *Chemical geology*, 2009, 265(1/2): 148–159.
- [29] 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.
- [30] 余敏, 寿建峰, 沈安江, 等. 埋藏有机酸性流体对白云岩储层溶蚀作用的模拟实验[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2014, 38(3): 10–17.
- [31] 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): 616–625.
- [32] 远光辉, 操应长, 杨田, 等. 论碎屑岩储层成岩过程中有机酸的溶蚀增孔能力[J]. *地质前缘*, 2013, 20(5): 207–219.

编辑: 董 庸

The progress and application of dissolution simulation of carbonate rock

SHE Min, JIANG Yimin, HU Anping, LÜ Yuzhen, CHEN Wei, WANG Yongsheng, WANG Ying

Abstract: Carbonate rock dissolution refers to the process and results of interaction between flowing erosive fluid and carbonate rocks. Carbonate rock dissolution may take place at surface, burial and deep burial conditions. Dissolution simulation of carbonate rock is to reproduce the process and results of carbonate rock dissolution under simulating formation environment, which is an important method to study the favorable conditions and distribution rules of scale dissolution of carbonate reservoir. Since 1930s, many carbonate dissolution experiments have been conducted by researchers in China and abroad. The technology of dissolution simulation of carbonate rock mainly goes through three stages: surface dissolution of rock under relative low temperature and low pressure, surface dissolution of rock under high temperature and high pressure, and internal dissolution of rock under high temperature and high pressure. The CNPC key laboratory of carbonate reservoir has designed the high temperature & high pressure dissolution dynamics simulation apparatus, and developed the carbonate dissolution simulation technology which consists of functions of rock internal dissolution, rock surface dissolution, visual and analysis in situ under high temperature and high pressure. Experiments of temperature window and pore evolution pattern of carbonate rock burial dissolution were done by using the high temperature & high pressure dissolution dynamic simulation apparatus. The results of experiments with high-salinity fluid show that the dissolution quantity of carbonate rock has the characteristics of slow declining–slow rising–fast declining. Because of the action of two opposite ionic effects in high-salinity fluid, 80–110 °C is the favorable temperature window for carbonate rock burial dissolution. The comparative dissolution simulations of five types carbonate rocks of interparticle pore, intercrystalline pore, dissolved pore – dissolved vug, oolite moldic pore and growth-framework pore, indicate that the connecting pore is the prerequisite and favorable place for the occurrence of buried dissolution, and the difference of internal fabric of carbonate rocks will further increase the complexity of reservoir space in the combination of pores, vugs, and fractures.

Key words: carbonate rock; dissolution simulation; internal dissolution; temperature window; dissolved pore evolution; dissolution effect

SHE Min, First author: MSc, Senior Engineer, mainly engaged in the research of carbonate reservoir and geochemical experiment. Add: PetroChina Hangzhou Research Institute of Geology, No. 920 Xixi Rd., Hangzhou, Zhejiang 310023, China