

文章编号:1001-6112(2008)06-0643-04

埋藏成岩环境碳酸盐岩溶蚀作用模拟实验研究

蒋小琼^{1,2}, 王恕一², 范明², 张建勇³, 管宏林², 鲍云杰²

(1. 中国地质大学 地球科学学院, 武汉 430074; 2. 中国石油化工股份有限公司 石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214151; 3. 中国石油 杭州石油地质研究院, 杭州 310023)

摘要:在压力不变、不同温度条件下,分别以CO₂、乙酸和H₂S溶液为介质,对各类碳酸盐岩的溶蚀表明,总体上灰岩最易溶,白云岩最难溶,过渡岩类处于两者之间,反映了方解石比白云石易溶的特征。在温度不变,不同压力条件下,乙酸溶液对各类碳酸盐岩的溶蚀表明,在0.2~30 MPa压力条件下,灰岩比白云岩易溶,但在50 MPa压力条件下各类样品溶蚀强度明显增加,增强幅度以白云岩类最大,灰岩最小,云质灰岩介于两者之间。结合前人实验结果推测,压力继续增加时,白云岩溶蚀强度可能超过灰岩。而在相同温压条件下,以CO₂溶液为介质,不同粒径的微晶灰岩样品的溶蚀表明,小粒径样品溶蚀率是大粒径样品的1.49倍,说明溶蚀作用强弱除了取决于矿物成分外,流体与矿物接触的比表面积大小是至关重要的因素。

关键词:碳酸盐岩;溶蚀作用;模拟实验;埋藏成岩环境;长兴组;飞仙关组;川东北

中图分类号:TE122.221

文献标识码:A

STUDY OF SIMULATION EXPERIMENT FOR CARBONATE ROCKS DISSOLUTION IN BURIAL DIAGENETIC ENVIRONMENT

Jiang Xiaojiong^{1,2}, Wang Shuyi², Fan Ming², Zhang Jianyong³, Guan Honglin², Bao Yunjie²

(1. Institute of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074, China; 2. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, Research Institute of Petroleum Exploration and Production, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214151, China; 3. Hangzhou Institute of Petroleum Geology, CNPC, Hangzhou, Zhejiang 310023, China)

Abstract: Under the condition of the same pressure and different temperature where acetic acid, CO₂ and H₂S as solution, respectively, the experiments of dissolution for different type carbonate rocks have been performed. The ability of dissolution of the dolostone is lower compared with the limestone. And the ability of dissolution of transitional type carbonate rocks is between limestone's and dolostone's. The results show that the ability of dissolution of dolomite is lower than calcite. Under the condition of the same temperature and different pressure where acetic acid as solution, when pressure is between 0.2 and 30 MPa, the results show that the ability of dissolution of dolostone is lower than limestone. However, when pressure is 50 MPa, the dissolution abilities of samples obviously increase. The increased extent is characterised that dissolution intensity of the dolostone is most large, intensity of limestones is most low and intensity of algal limestone is between dolostones and limestones. Based on previous results presumed when pressure increases, the dissolution intensity of dolostones is more than the limestone. However, the microcrystalline limestone dissolution of different particle size indicates that the dissolution rate of large particle size is 1.49 times larger than that small size. All these show that the dissolution extent depends on the main factors of specific surface area caused by contact of fluid and minerals besides of mineral composition.

Key words: carbonate rocks; dissolution; simulation experiment; buried diagenetic environment; Changxing Formation; Feixianguan Formation; northeastern Sichuan Basin

国内外油气勘探实践证明,埋藏成岩环境的溶蚀作用对碳酸盐岩储层孔隙的形成、增大具有重要意义,可造成高孔渗油气储层^[1~8]。为了深入探讨

碳酸盐岩埋藏溶蚀的控制因素,20世纪80年代以来,研究者对埋藏环境碳酸盐岩的溶蚀过程作了许多模拟实验工作。其中对于碳酸盐岩的主要矿物

收稿日期:2008-06-18;修订日期:2008-11-06。

作者简介:蒋小琼(1975—),女,博士生,工程师,主要从事沉积储层研究。E-mail:jiangxq@mail.wuxisuo.com。

基金项目:中国石油化工集团公司油田开发部项目(YTB2006-01)。

成分——方解石和白云石在埋藏条件下溶蚀率的研究,普遍认为白云石的溶蚀率大于方解石^[9~13]。

本文在不同温度、不同压力条件下,以不同矿物组分的岩样分别在乙酸、CO₂ 和 H₂S 溶液中的模拟实验表明,方解石的溶蚀率均比白云石高,得出了与前人不同的结果。

1 实验样品及实验条件

1.1 实验样品

样品采自川东北地区长兴组和飞仙关组,分别选用了鲕粒白云岩、鲕粒灰岩、微晶白云岩、微晶灰岩、微晶灰质云岩和微晶云质灰岩 5 种不同矿物组分和结构的样品,并在显微镜下进行了岩石学鉴定,作了岩石化学分析(表 1)。鲕粒白云岩和微晶白云岩作了 X 衍射分析,有序度 [I(015)/I(110)] 分别为 0.78 和 0.62。溶蚀模拟实验中,样品均碎成 2.8~4.0 mm。

1.2 介质

考虑到海相碳酸盐岩地层原始介质的性质,选用了青岛天然海水作为实验介质。经化学分析, Mg²⁺ 含量为 1 136.13 mg/L, Ca²⁺ 含量为 387.01 mg/L, SO₄²⁻ 含量为 2 370.31 mg/L。将 CO₂、H₂S 和乙酸分别与海水配制成 ω(CO₂)=0.3%, ω(H₂S)=1%, ω(乙酸)=0.5% 的酸性流体介质。

1.3 实验装置和实验过程

实验装置见图 1。该装置用管式炉加温控制实验温度,内部用 1 个 6 孔板固定样品管,管底采用微孔及节制阀门,以控制每个样品出口端的流量。通过调节进口端流速控制实验压力。

实验采用动态压力平衡法,即让酸性流体介质不断流过岩样,实验中流速控制在 1.66 mL/min,采用定时间、定流量和总量的办法来控制流程,通过检测出口端流出溶液的总量及液体中各种离子浓度,以研究不同样品的溶蚀作用过程。动态实验结束后,取出样品管,对残余样品称量求出“溶蚀率”。

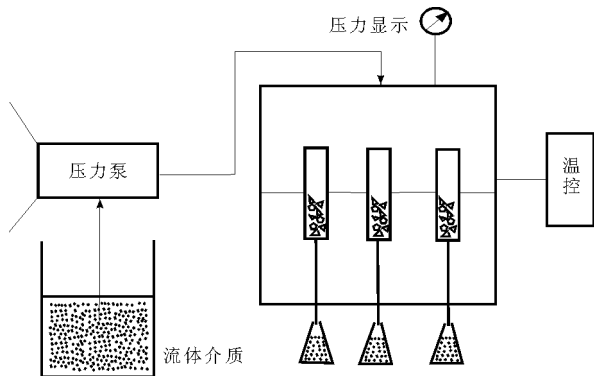


图 1 碳酸盐岩埋藏溶蚀模拟实验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram showing simulation device of burial dissolution for carbonate rocks

2 实验结果

2.1 不同温度条件下碳酸盐岩的溶蚀实验

为了解含 CO₂、有机酸(实验用乙酸)和 H₂S 流体在埋藏条件下对不同成分碳酸盐岩的溶解作用,用配制好的含 CO₂、乙酸和 H₂S 的溶液分别对 5 个样品同时进行溶蚀实验,温度分别为 25(常温),60,90,120,150,200 °C。为了排除压力变化的影响,实验压力均采用 50 MPa,流体流经样品的流速均为 1.66 mL/min。样品在乙酸、H₂S 溶液中实验时间均为 10 h,在 CO₂ 溶液中实验时间为 20 h。实验结果见图 2。

实验结果表明:1)5 种不同岩性的样品在以 CO₂、乙酸和 H₂S 溶液为流体介质、不同温度点的溶蚀实验中,总体上灰岩最易溶,白云岩最难溶。在溶蚀最强的温度点,鲕粒灰岩溶蚀率是鲕粒白云岩的 2.9 倍(CO₂ 溶液)、1.2 倍(乙酸溶液)、1.5 倍(H₂S 溶液)。云质灰岩的溶蚀强度介于灰岩和白云岩之间。表明在不同酸性流体中,方解石比白云石更易溶。随着温度的升高,溶蚀强度减弱,不同岩性样品溶蚀量的差距逐渐变小。2)CO₂、乙酸和 H₂S 3 种流体对碳酸盐岩的溶蚀最强时的温度段不一样。CO₂、乙酸溶液溶蚀最强的温度段为 60~90 °C^[14], H₂S 溶液溶蚀最强的温度段为 120~150 °C。3)鲕

表 1 样品岩性及化学分析数据

Table 1 The lithology and data of Chemical analysis of the samples

编号	样品名称	层位	酸不溶物, %	Ca ²⁺ / (μg · g ⁻¹)	Mg ²⁺ / (μg · g ⁻¹)	白云石, %
1	鲕粒白云岩	P ₂ c	2.78	246 901	139 663	97.22
2	鲕粒灰岩	T ₁ f	0.29	434 555	4 911	3.80
3	微晶白云岩	T ₁ f	7.47	261 585	107 097	82.00
4	微晶灰岩	P ₂ c	0.66	433 933	2 357	1.80
5	微晶云质灰岩	P ₂ c	2.27	392 443	27 835	21.40

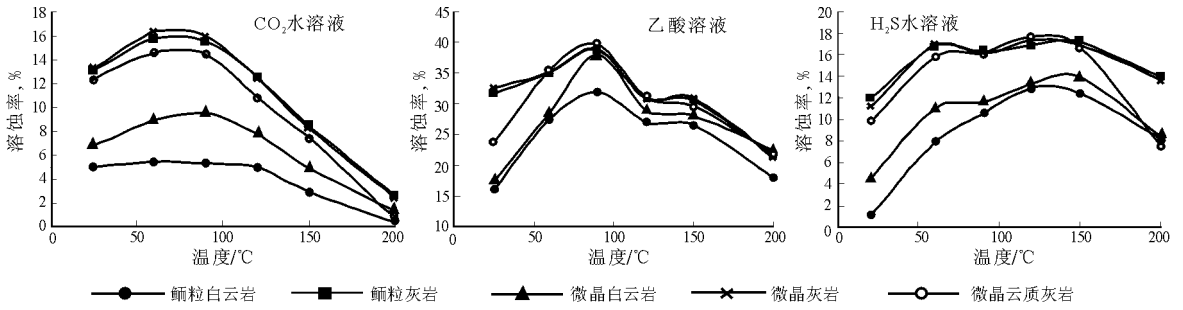


图 2 酸性溶液对不同类碳酸盐岩的相对溶蚀率

实验压力为 50 MPa, 溶蚀流速为 1.66 mL/min; 乙酸、H₂S 实验时间为 10 h, CO₂ 为 20 h。

Fig. 2 Relative dissolution rate of different type carbonate rocks in acidic solution

粒灰岩与微晶灰岩比较, 两者的溶蚀率相近, 鲕粒云岩的溶蚀率略低于微晶白云岩。

2.2 不同压力条件下碳酸盐岩的溶蚀实验

在恒温(90 °C)、不同压力条件下(0.2, 10, 30, 50 MPa), 用浓度为 0.2% 乙酸海水溶液对各类碳酸盐岩进行溶蚀实验, 实验时间为 10 h, 流体经过样品的流速均为 1.66 mL/min, 总流量为 1 000 mL。实验结果见图 3。

实验结果表明, 在 0.2~30 MPa 压力条件下, 各类样品溶蚀强度变化不大, 灰岩仍比白云岩易溶。但在 50 MPa 压力条件下各类样品溶蚀作用明显增强, 且增加的强度以白云岩类最大, 灰岩类最小, 云质灰岩溶蚀量超过灰岩类。

2.3 不同粒度溶蚀对比实验

将微晶灰岩碎样成 2.8~4.0 mm 和 0.9~4.0 mm 2 种不同粒径的样品, 用浓度为 0.3% 的 CO₂ 海水溶液在相同条件下(相同温度、压力、流速、溶蚀时间)进行平行溶蚀实验。

实验结果表明, 20 h 后小粒径样品(0.9~4 mm)溶蚀率约为大粒径样品的 1.49 倍(表 2), 证明流体

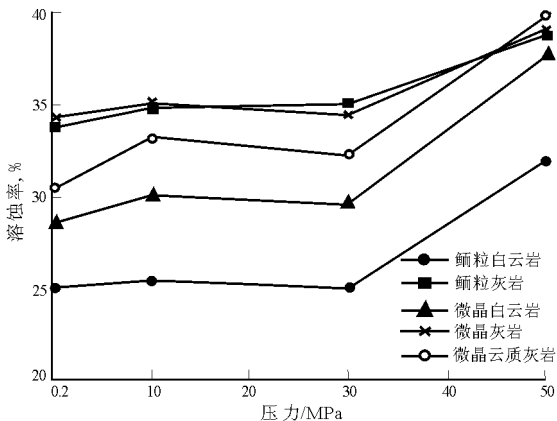


图 3 不同压力条件下乙酸溶液对碳酸盐岩溶蚀对比实验

Fig. 3 Comparative experiment of carbonate rocks dissolution in acetic acid solution under different pressure conditions

表 2 不同粒度微晶灰岩溶蚀情况

Table 2 Dissolution conditions of different particle size in microcrystalline limestone

样品号	样品粒度/mm	样品重/g	溶蚀后重/g	溶蚀率, %
1	2.8~4.0	10.000	9.611	3.89
2	2.8~4.0	10.000	9.614	3.86
3	2.8~4.0	10.000	9.599	4.01
4	2.8~4.0	10.000	9.573	4.27
5	0.9~4.0	10.000	9.401	5.99

注: 含 CO₂ 海水浓度 0.3%, 压力 50 MPa, 温度 200 °C, 流速 1.66 mL/min, 时间 20 h。

与矿物接触的比表面积不同可造成溶蚀强度的差异。

3 实验结果讨论

3.1 鲕粒白云岩溶蚀率低于微晶白云岩的原因

一般认为粗结构碳酸盐岩比细结构更易溶蚀。但在 50 MPa 压力下不同温度点的溶蚀实验中, 出现了相反的结果, 即: 鲕粒白云岩的溶蚀率低于微晶白云岩。

出现这种结果的原因是样品矿物组分不同造成的。鲕粒白云岩中白云石含量为 97.22%, 而微晶白云岩中白云石含量仅为 82.00%, 方解石含量为 10.00% 左右(表 1)。此外微晶白云岩的有序度(0.62)也较鲕粒白云岩(0.78)低, 更易溶蚀, 因此, 这 2 个样品不能反映结构差异造成的溶蚀结果, 而反映了矿物组分中方解石较白云石更易溶蚀的结果。

3.2 灰岩比白云岩易溶实验结果讨论

杨俊杰等^[10,11] 采用陕甘宁盆地中部奥陶系马家沟组样品, 用含乙酸流体作了埋藏条件下的溶蚀模拟实验, 结果是在埋藏条件下, 随着温度、压力增加, 白云石比方解石更易溶蚀, 并认为造成这种现象的原因是白云石的温度、压力效应大大超过方解石之故。崔振昂等^[12] 采用塔里木盆地寒武系和奥陶

系样品,用乙酸溶液进行了埋藏条件下碳酸盐岩的溶解模拟实验,也得到与杨俊杰等相似的结果。

本次实验在不同温度、不同压力条件下的碳酸盐岩的溶蚀结果表明,温度在 25~200 °C、压力在 0.2~50 MPa 区间,灰岩均比白云岩易溶蚀,这与前人的实验结果恰好相反。

仔细对比研究表明,两者实验条件、过程的不完全相同,可能是造成不同实验结果和认识的主要原因。1)我们在温度变化系列的实验中,压力是保持不变的。在不同温度点的溶蚀实验中,白云岩溶蚀率始终小于灰岩,只有在趋近 200 °C、溶蚀率普遍大幅下降时,不同岩性溶解强度才逐渐趋近(图 2)。杨俊杰、崔振昂等的实验中,随着温度增加,压力也同时增加,因此,其实验结果受温度、压力 2 个因素的影响^[10~12]。2)从杨俊杰等模拟实验的其他论文中^[10,11,13]可知,他们实验样品采用了 4.5 cm×1.5 cm×1 cm 的岩块,而我们的实验样品碎成 2.8~4.0 mm 的颗粒。流体与样品接触的比表面积不同可能会得出不同的结果。因此,今后的研究中,在充分了解样品孔隙结构的基础上选择合适的对比样品和适当的处理方式进行实验,将有助于对实验结果作出合理解释。

不过在温度不变、不同压力条件下碳酸盐岩的溶蚀实验中(图 3),虽然没有出现白云岩溶蚀率超过灰岩的结果,但也出现了白云岩溶蚀率比灰岩溶蚀率增加幅度更快的趋势,微晶云质灰岩的溶蚀率甚至超过了灰岩。从溶蚀率变化趋势来看,如果压力再增加推测白云岩溶蚀率可能会高于灰岩,压力增大是导致白云岩溶蚀作用更发育的主要原因。由于白云岩比灰岩抗压实能力强,加之白云岩性脆,容易产生裂缝及微裂缝,因而白云岩含有较多在低压下流体无法渗入的微孔隙,在一定压力强度下,酸性流体渗入这些微孔(裂隙),大幅度增加了流体与岩石接触的比表面积,因此在高压环境下白云岩比灰岩更易溶解(但并非白云石比方解石更易溶)。

4 结论

1)3 种酸性流体在压力不变、温度变化的实验中对碳酸盐岩溶蚀最强时的温度段不同,乙酸溶液溶蚀最强时的温度为 90 °C 左右,CO₂ 溶液为 60~90 °C, H₂S 溶液为 120~150 °C。随着温度升高,溶蚀强度减弱,不同岩样溶蚀量的差距逐渐变小,总体上灰岩最易溶,白云岩最难溶,过渡岩类处于两者之间,反映了方解石比白云石易溶的特征。

2)在温度不变、压力变化的碳酸盐岩溶蚀实验中,压力为 0.2~30 MPa 时,各类样品溶蚀强度变化不大,灰岩比白云岩易溶。但在 50 MPa 压力下,溶蚀强度明显增强,且白云岩类增强幅度明显大于灰岩类。结合前人实验结果^[10~12]推测,压力继续增加时,白云岩溶蚀率可能超过灰岩。

3)溶蚀作用强弱除了取决于矿物成分外,流体与矿物接触的比表面积至关重要。在埋藏环境中,白云岩比灰岩更抗压实、压溶,而保存较多的孔隙,随着压力增大,白云岩比灰岩更易产生微裂缝、微孔隙,增大了酸性流体与矿物接触的比表面积。因此,在深埋条件下白云岩比灰岩更易溶蚀(并非白云石比方解石更易溶),这也是埋藏条件下油气优质储层中白云岩比灰岩更发育的重要原因之一。

参考文献:

- Mazzullo S J, Harris P M. Mesogenetic dissolution: Its role in porosity development in carbonate reservoirs[J]. AAPG Bulletin, 1992, 76(5): 607~620
- 饶丹,马绪杰,贾存善等. 塔河油田主体区奥陶系缝洞系统与油气分布[J]. 石油实验地质, 2007, 29(6): 589~592
- 覃建雄. 鄂尔多斯盆地东部下奥陶统碳酸盐岩埋藏成岩事件研究[J]. 中国海上油气(地质), 1994, 8(1): 45~54
- 赵宗举,王招明,吴兴宁等. 塔里木盆地塔中地区奥陶系储层成因类型及分布预测[J]. 石油实验地质, 2007, 29(1): 40~46
- 王一刚,刘划一,文应初等. 川东北飞仙关组鲕滩储层分布规律、勘探方法与远景预测[J]. 天然气工业, 2002, 22(增刊): 14~19
- 李建林,徐国盛,朱平等. 川西洛带气田沙溪庙组储层成岩作用与孔隙演化[J]. 石油实验地质, 2007, 29(6): 565~571
- 王瑞华,牟传龙,谭钦银等. 达县—宣汉地区长兴组礁滩白云岩成岩作用与成岩环境研究[J]. 沉积与特提斯地质, 2006, 26(1): 30~36
- 苏立萍,罗平,罗忠等. 川东北飞仙关组鲕滩储层特征研究[J]. 天然气工业, 2005, 25(6): 14~17
- 何宇彬,金玉璋,李廉. 碳酸盐岩溶蚀机理研究[J]. 中国岩溶, 1984, (2): 12~16
- 杨俊杰,黄思静,张文征等. 表生和埋藏成岩作用的温压条件下不同组成碳酸盐岩溶蚀成岩过程的实验模拟[J]. 沉积学报, 1995, 13(4): 49~54
- 杨俊杰,张文征,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
- 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): 204~207
- 肖林萍. 埋藏条件下碳酸盐岩实验室溶蚀作用模拟的热力学模型与地质勘探方向: 以陕甘宁盆地下奥陶统马家沟组第五段为例[J]. 岩相古地理, 1997, 17(4): 57~72
- 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, 5(6): 825~830