

文章编号:1001-6112(2012)06-0635-06

碳酸盐岩白云岩化作用实验地质学研究

范明¹, 徐良发¹, 刘伟新¹, 俞凌杰¹, 张文涛¹, 李志明¹, 腾格尔¹, 李嵩阳²

(1. 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 214126;

2. 北京邮电大学, 北京 100876)

摘要:根据碳酸盐岩溶解与沉淀动力学机制,设计了反复升降温和对流循环2套白云岩化模拟方法,利用多种手段对反应产物进行表征,结果表明2种实验方案均可得到白云石晶体。结合热力学分析及实验研究,探讨了Mg/Ca原子比值、温度以及硫酸根离子对白云石生成的影响。研究表明,白云石之所以难以在实验室生成,主要是晶芽生长困难,一旦长出晶芽,白云石生长的速度将大于方解石。该文从实验的角度解释了为何自然界没有年轻的白云岩的现象,为白云岩化机理的探讨及白云岩优质储层的预测提供了新思路。

关键词:白云岩化;碳酸盐岩;模拟实验;溶蚀实验;实验地质学

中图分类号:中图分类号:TE122.2+21

文献标识码:A

Experiment geology research of carbonate dolomitization

Fan Min¹, Xu Liangfa¹, Liu Weixin¹, Yu Lingjie¹, Zhang Wentao¹, Li Zhimin¹, Tenger¹, Li Songyang²

(1. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214126, China;

2. Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing 100876, China)

Abstract: According to the dynamic mechanisms of dissolution and precipitation of carbonate rocks, two modelling approaches for dolomitization were proposed: 1) repeated heating and cooling; 2) convectional circulation. The modelling products were characterized using several different instruments. The results suggested that dolomites could be obtained by both of the two methods. Through thermodynamic analysis and experimental study, the influences of Mg/Ca concentration ratio, sulfate ion and temperature on dolomitization process were discussed. The study suggested that it was hard to obtain dolomite in the lab because of the difficulty in the growth of dolomite germ. Once the germ appeared, the growing speed of dolomite would be faster than that of calcite. This paper explained why no young age dolomite exists in the natural environment and supplied new thoughts on dolomitization research and carbonate reservoir prediction.

Key words: dolomitization; carbonate rock; modelling experiment; dissolution experiment; experimental geology

对于白云岩的来源,目前存在2种认识:一种成因认为是同生沉积,但同生沉积到底能否形成白云石尚存疑问;另一种成因认为白云岩主要是灰岩白云岩化作用产物。绝大多数白云岩的成因被认为是后者。200多年来,人们一直致力于白云岩成因的探讨,得出了几个经典的白云岩的成因模式:1)渗透回流白云岩化作用:大多数白云岩都位于蒸发岩的向海方向,是渗透回流白云岩化作用的直接证据,这是同生或准同生期的白云岩化作用,但不能代表所有的白云岩化作用。2)毛细管浓缩白云岩沉积作用:海水通过海岸沉积物向上移动,并在沉积物—空气界面上进行蒸发而产生白云质沉

积物,潮上带同期性的涨潮泛滥都有可能提供补充,文石和石膏的沉淀消耗掉水中的钙,从而使Mg/Ca原子比值增加,有利于在潮上带形成白云石。这个模式解释了潮上带薄层状准同生白云岩的成因,但却不能解释所有白云岩的成因。3)淡水白云石。以上3种模式是1960—1970年代由国外研究学者提出并引进到国内的经典白云岩化模式,但对交代白云石或沉淀白云石形成的物理化学条件也没有充分的阐明,模拟实验更是甚少。4)混合水白云岩化模式:Badiozamani在研究了美国威斯康星地区普遍的白云石化作用后,提出了著名的混合水模式^[1],该理论是基于溶液混合定律而

收稿日期:2012-06-20;修订日期:2012-11-05。

作者简介:范明(1964—),男,博士,高级工程师,从事油气地质综合研究。E-mail:fanming_syky@sinopec.com。

基金项目:国家自然科学基金项目(40739904,40739902,40172099)和国家科技重大专项(2008ZX05005)资助。

提出的。5) 热液白云岩化作用^[2-5]。除上述几个经典的、重要的白云岩化模式外,近年来,生物成因白云岩化作用的研究正在不断深入^[6-7]。事实上,上述任何一种模式都难以对所有的白云岩化作用和白云石沉淀机制进行解释。

随着川东北地区普光气田的发现,白云岩化的研究越来越得到重视^[8-17]。长期以来,人们一直关注着白云岩化或白云岩沉淀所需的 Mg^{2+} 的来源。青岛海水的化学组成中 SO_4^{2-} 为 2 370.31 mg/L, Ca^{2+} 为 387.01 mg/L, Mg^{2+} 为 1 136.13 mg/L, Mg/Ca 原子比约为 5.2。当海水蒸发浓缩后,首先沉淀的就是石膏,最后沉淀的才是钾、镁的氯化物和硫酸盐,也就是说直到海水变成高盐度的卤水阶段, Mg^{2+} 始终是存在的,并且其含量远大于 Ca^{2+} 。石膏和碳酸钙沉淀后,海水的 Mg/Ca 原子比会更高,所以白云岩化所需的 Mg^{2+} 应该是充足的。是不是只要大量 Mg^{2+} 的存在就能发生白云岩化作用呢? 换言之,白云岩化作用的反应模式是不是 $2CaCO_3 + Mg^{2+} = CaMg(CO_3)_2 + Ca^{2+}$ 呢? 本文根据碳酸盐岩沉淀动力学机制及溶蚀作用的模拟实验结果^[18-19],设计了一套白云岩生成的模拟实验,以期对白云岩的形成机制进行探讨。

1 实验

1.1 对流循环实验

前期研究成果表明,在地质条件下,地下流体处于一种缓慢的对流状态之中^[20-21],这种对流是导致碳酸盐岩沉淀和溶蚀的主要机制。据此,本实验设计了一种对流循环方式,使流体在相对封闭的条件下,在 2 个不同的温度压力场之间进行对流,从一个环境中溶解到另一环境中沉淀,以期得到白云石的沉淀。

1.1.1 实验一:海水加氯化镁

根据碳酸盐岩溶解与沉淀动力学的模拟实验结果,含有 CO_2 的海水在整个循环过程中,会使碳酸盐岩从低温室向高温室迁移并在高温室发生碳酸盐和石膏的沉淀。实验采用碳酸盐岩溶解—沉淀动力学模拟实验装置(图 1),在循环系统的低温样品室中放入 10 g 碎至 2.8 ~ 4.0 mm 的方解石样,高温样品室不放置任何样品。由海水的分析数据可知,海水中的 Mg^{2+}/Ca^{2+} 为 5.2。为了确保实验的进行,在海水中加入 $MgCl_2$ 使溶液中 Mg^{2+} 的质量浓度为海水的 2 倍,即 2 276 mg/L。首先在循环系统中充入 200 mL、0.2 MPa 的 CO_2 气体,使溶液呈弱酸性,以保证在这个循环系统中碳酸盐物质发

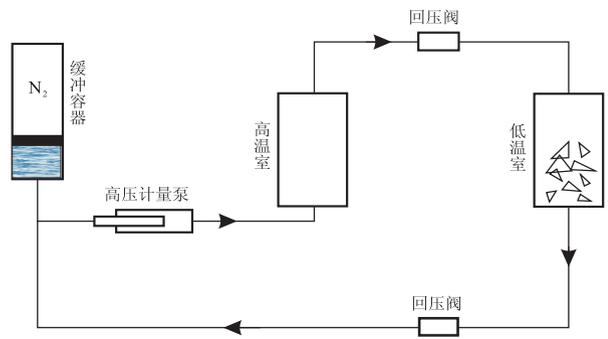


图 1 对流循环模拟实验流程示意

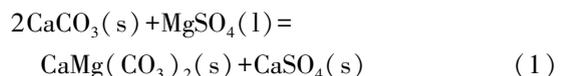
Fig. 1 Illustration of convective circulating simulation

生迁移,然后采用高压计量泵向循环系统注入 1 L 溶液;回压阀可以分别控制 2 个样品室的压力,高温室设计压力为 32 MPa,低温室设计压力为 2 MPa。高压计量泵以 10 mL/min 的流量连续工作 48 h 后停泵、冷却、取样、称重。

实验表明,高温室中原始样品颗粒也受到了溶蚀,同时还在高温室的其他部位发生了化学沉淀,形成 0.673 g 粉末样品,而低温室只发生了溶解,样品由 10 g 降为 9.038 g。对高温室沉淀出的粉末进行了镜下鉴定、扫描电镜分析、X 衍射分析、显微付立叶红外分析,结果表明,粉末中没有白云石沉淀,而只有石膏和方解石沉淀。对高温室的原始样品的表面进行扫描电镜观察发现,在方解石表面沉淀了菱镁矿,表明在镁离子浓度较高时,方解石并没有被白云岩化,而是在其表面直接沉淀菱镁矿。

1.1.2 实验二:淡水加硫酸镁

温压条件不变,用淡水加硫酸镁, Mg^{2+} 浓度仍为海水的 2 倍,这个实验主要是考察硫酸根浓度对白云岩化作用的影响以及 Mg^{2+} 浓度是否是影响白云石沉淀的主要因素。设计思路主要基于如下思考:海水的化学组成中 SO_4^{2-} 为 2 370.31 mg/L, Ca^{2+} 为 387.01 mg/L, Mg^{2+} 为 1 136.13 mg/L,换算成摩尔百分比为 24.69 : 9.68 : 47.34;从化学沉淀的序列可以看出, $CaSO_4$ 和 $CaCO_3$ 会首先沉淀,但从这 3 种离子的摩尔比可以看出,这 2 种矿物沉淀后,最终导致海水中富含 SO_4^{2-} 和 Mg^{2+} ,形成白云岩化流体,这种流体跟 $CaCO_3$ 可能会发生如下式所示的反应:



实验结果表明,在高温室沉淀出的粉末中确有白云石的存在。镜下初步鉴定表明,沉淀物中有方解石、少量石膏和少量白云石(图 2),对这种白云

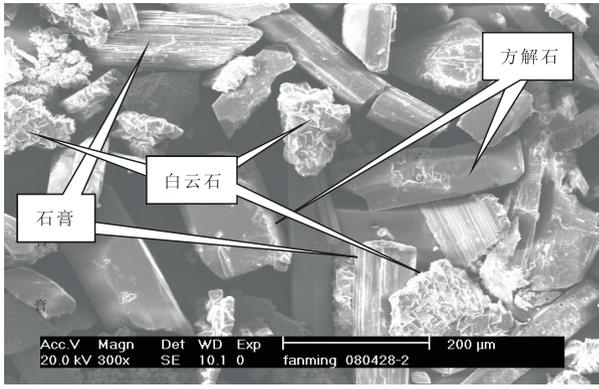


图2 粉末中的矿物组成

Fig. 2 Mineral composition of powder

石进行了多种分析加以确认,显微付立叶红外表明,其出峰位置与标准白云石图谱相似(表1)。这

种白云石的能谱分析结果与四川盆地飞仙关组中的白云石原子比极为相似, Ca/Mg 原子比约为 2 : 1 (图3)。以前的实验均表明,人工合成白云石必须在 200 °C 以上才能实现,而本实验表明,白云石的沉淀不需要那么高的温度,可能比现有的实验温度 (150 °C) 更低。

1.2 反复升降温模拟实验

对于古老碳酸盐岩地层,在地质时期实际上经历了无数次升降温过程,即使这种温度只有微小的改变,也会导致化学平衡被打破,从而导致碳酸盐矿物的溶解或沉淀,当有新组分 (Mg²⁺) 加入后,这种温度改变就可能会导致白云石晶体的生长和白云岩化过程。因此本文设计了一套反复升降温模拟实验,实验方案见表2。

表1 人工合成白云石与天然纯白云石 X 衍射分析对比

Table 1 Contrast of XRD results between synthesized and natural dolomites

| 模拟合成白云石 | | | | 天然纯白云石 | | | |
|-----------|--------|----------|--------|-----------|--------|----------|--------|
| 峰位 2θ/(°) | 晶面间距/Å | 积分强度/Cps | 峰强比/% | 峰位 2θ/(°) | 晶面间距/Å | 积分强度/Cps | 峰强比/% |
| 30.89 | 2.89 | 43.90 | 38.70 | 31.08 | 2.88 | 2061.00 | 100.00 |
| 31.93 | 2.80 | 114.00 | 100.00 | 31.82 | 2.81 | 431.00 | 20.90 |
| 33.36 | 2.68 | 40.70 | 35.80 | 33.66 | 2.66 | 90.70 | 4.40 |
| 34.93 | 2.57 | 38.00 | 33.50 | 35.45 | 2.53 | 82.20 | 4.00 |
| 36.10 | 2.49 | 44.10 | 38.80 | 35.76 | 2.51 | 47.50 | 2.30 |
| 37.40 | 2.40 | 33.10 | 29.10 | 37.49 | 2.40 | 133.00 | 6.50 |

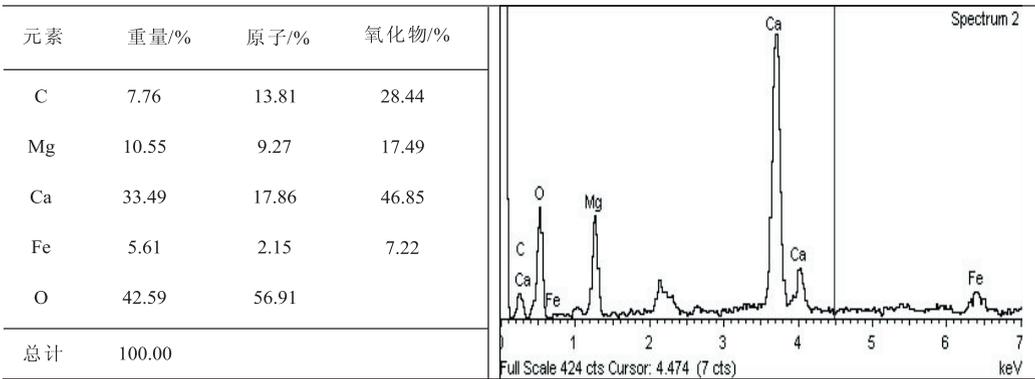


图3 人工合成白云石 EDX 能谱分析结果

Fig. 3 Energy dispersive X-ray results of synthesized dolomite particle

表2 反复升降温白云岩化模拟实验方案

Table 2 Scheme of dolomitization experiment with repeated heating and cooling

| 溶液 50 mL | 气体 | | 升温、降温反复循环 | 样品 | 实验时间 |
|---|----------------------------------|---------|--|----------|-------|
| 海水 + MgSO ₄ (Mg ²⁺ 质量浓度为海水的2倍,为2 272 mg/L) | H ₂ S+CO ₂ | 0.5 MPa | 20 min 内 60 °C 升至 90 °C, 恒温 100 min, 60 °C 降至 90 °C, 120 min | 方解石 3 g | 216 h |
| | CO ₂ | | | 方解石 3 g | |
| | CO ₂ | | 40 °C 升至 90 °C, 30 min, 降至 40 °C, 210 min | 灰岩 0.5 g | 288 h |

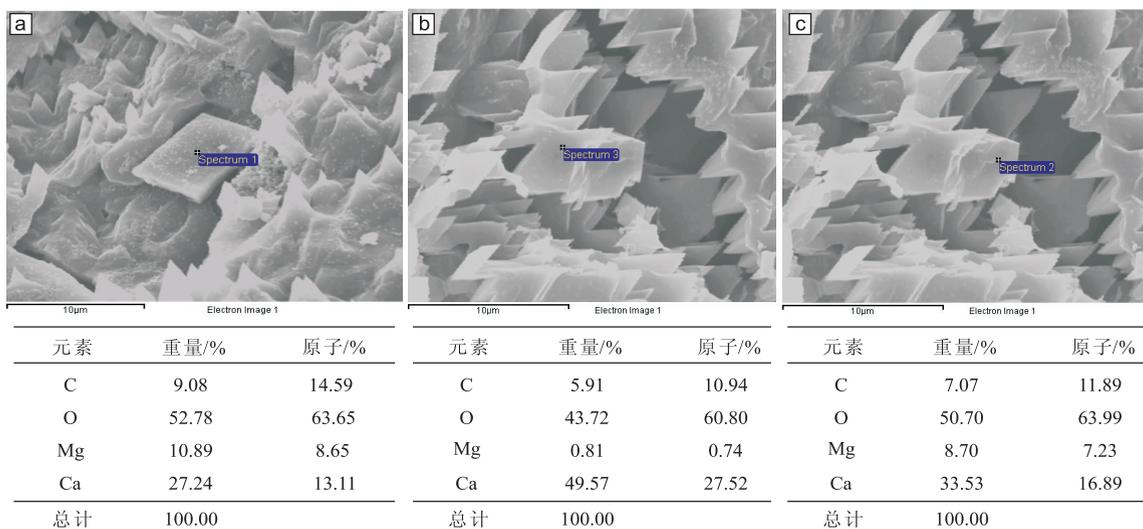


图4 CO₂水溶液中白云岩化产物扫描电镜及能谱分析结果

Fig.4 SEM and EDX results of dolomitization in CO₂ solution

实验结果表明,由于溶液是呈酸性的,实验结束后,该组样品的重量均有减少,表明有部分原始样品被溶解。同时在样品表面产生了大量的新的晶体或晶芽(图4a),在新结晶的大量方解石晶体之中,发现有晶形较为完整的不同于方解石晶形的矿物生成,从能谱分析的结果看,该晶体Mg/Ca原子比为8.65:13.11,从晶形与原子组成均表明这种矿物为白云石。尽管这种矿物在扫描电镜下不难发现,但总体来说白云石的量较之方解石而言要少得多。其原因一方面可能是白云石生长的物理化学条件还不满足,另一方面则是流体中的Mg²⁺浓度还不够高。但这个实验表明,在90℃以下的高镁流体环境中,可以生成白云石。可能是由于时间还不够长,生成的白云石量还较少,随着时间的加长,这种转化可能越来越强,直至最后发生完全白云岩化作用。

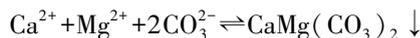
扫描电镜观测到的另一个结果如图4b,图4c所示,可以看出,在众多的方解石晶体之中,早期晶体为方解石,而在后期生长并附加于该晶体之上的颗粒即为白云石,他保持了方解石的晶体特征,其Mg/Ca原子比为7.23:16.89,略低于上一颗粒中所观测到的白云石,而在其下的方解石晶体则几乎不含Mg²⁺。这种晶体生长趋势即为交代白云岩化的模式。

2 结果分析

化学反应热力学是判断一个化学反应能否进行的重要手段和理论基础。通过热力学计算不仅能够获得白云石生成的必要条件,还可以弄清影响白云石生成和白云石化过程的各种控制因素。

2.1 白云石沉淀溶解反应的热力学

白云石的沉淀溶解平衡可用下列反应方程式表示:



反应达到平衡时,有:

$$\Delta G = \Delta G^\theta + 2.30RT \lg \frac{a_{CaMg(CO_3)_2}}{a_{Ca^{2+}} \times a_{Mg^{2+}} - a_{CO_3^{2-}}^2} \quad (2)$$

式中:ΔG^θ为标准状态下各物质活度为1时的Gibbs自由能变化,可通过各生成物和反应物的Gibbs生成自由能算出,各物质和离子的Gibbs生成自由能可在相关的化学手册中查到^[22-23];a为各物质的活度,白云石晶体的活度为1,其他离子的活度可近似用浓度c_B来代替。

将各项数值代入式(2),得到反应达平衡时的条件:c(Ca²⁺)c(Mg²⁺)[c(CO₃²⁻)]²=10~17.45。因此,当溶液中离子浓度满足条件c(Ca²⁺)c(Mg²⁺)×[c(CO₃²⁻)]²>10~17.45时,反应向右进行,白云石将发生沉淀。

2.2 影响反应的控制因素

从热力学的角度来说,反应物和生成物的浓度是控制白云石能否生成的重要因素。碳酸根离子、钙离子和镁离子的浓度越大,越容易生成白云石。

溶液中Ca²⁺、Mg²⁺和CO₃²⁻离子可以形成方解石、白云石和菱镁矿3种矿物,这3种矿物之间的转化主要受Mg/Ca原子比的影响。通过对3种矿物之间互相转化反应的热力学计算,得出在常温常压下,Mg/Ca<0.15时形成方解石,0.15<Mg/Ca<9.09

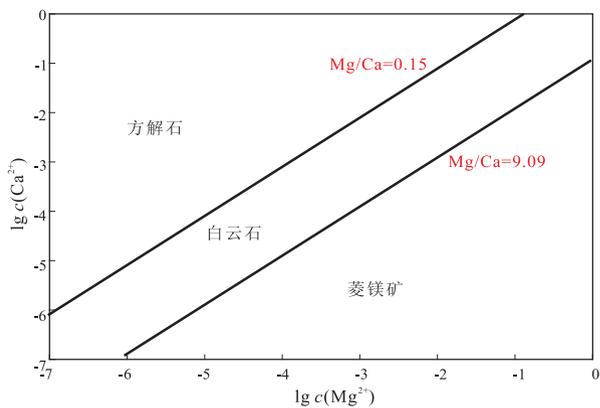


图 5 Ca-Mg 对白云石生成反应的影响

Fig. 5 Influence of Ca and Mg ion concentration on dolomitization process

时生成白云石, $Mg/Ca > 9.09$ 时将生成菱镁矿(图 5)。因此, Mg/Ca 原子比越高, 越容易生成白云石或发生白云石化, 但 Mg/Ca 原子比过高(大于 9.09)则可能生成菱镁矿。

SO_4^{2-} 的存在对白云岩和白云岩化的影响有着不同的说法。从热力学相图上来看, SO_4^{2-} 浓度的增大会消耗 Ca^{2+} 而生成硬石膏, 使得溶液中的 Mg/Ca 原子比增大, 从而有利于发生白云岩化。

溶液的 pH 值对反应也有着重要的影响。当溶液的 pH 值减小时, CO_3^{2-} 向 HCO_3^- 和 H_2CO_3 分子的形式转化。 CO_3^{2-} 的浓度减小, 碳酸盐岩(方解石和白云石)将倾向于发生溶解, Ca^{2+} 浓度增加, 硬石膏倾向于发生沉淀; 反之当溶液的 pH 值增大时, 碳酸盐岩发生沉淀而硬石膏溶解。

温度也是影响白云岩化的一个重要因素。图 6 是 298 K 与 400 K 温度条件下碳酸盐岩的热力学

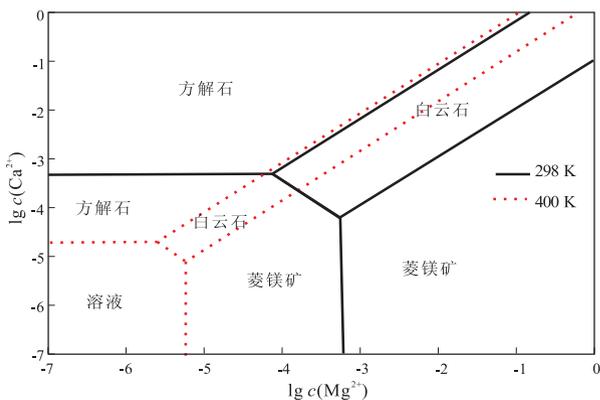


图 6 不同温度下白云石、方解石和菱镁矿沉淀溶解及相互转化相图

$$c(CO_3^{2-}) = 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Fig. 6 Illustration of dissolution, precipitation and phase translation of different carbonate rocks under different temperatures

相图。可以看出, 当温度从 298.15 K 升高到 400 K 时, 方解石、白云石和菱镁矿均趋于沉淀。此外, 在其他条件不变的情况下, 温度升高时, 方解石趋于向白云石转化, 而白云石趋于向菱镁矿转化。

实验溶液中存在 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 几种离子, 可能产生的沉淀包括白云石、方解石、硬石膏和菱镁矿。从热力学相图上看, 在 $c(Mg^{2+}) = 0.047 \text{ mol/L}$, $c(SO_4^{2-}) = 0.025 \text{ mol/L}$ 的条件下, 随着 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 浓度的增大, 白云石和硬石膏优先沉淀出来, 消耗掉一定量的镁离子和硫酸根离子之后方解石才开始沉淀。但实际的结果却是方解石大量沉淀, 而白云石和硬石膏的量则较少。

热力学的计算只能说明反应进行的方向, 而一个反应发生的速度则受动力学的制约。即硬石膏尤其是白云石的沉淀反应速率很慢, 不易发生, 而方解石的沉淀速率较快。比如海水中的 $Mg/Ca \approx 5.2$, 根据反应热力学应该优先沉淀白云石或者发生白云石化过程。但在现代海底却很少能发现白云石的存在, 说明该过程并不容易发生。Lippmann 通过研究认为, Mg^{2+} 对水的相对静电引力比 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 都要大, 因此尽管理论上海水对白云石是过饱和的, 但实际上 CO_3^{2-} 却无法突破镁离子的水合壳并与之结合生成白云石^[24]。

在合成白云石的模拟实验中, 当向海水中加入 $MgCl_2$ 使 Mg^{2+} 的浓度达到了海水的 2 倍, Mg/Ca 原子比大于 10, 但在高温样品室中却没有发生白云石的沉淀作用, 原因可能有如下几个方面: 溶液中的 Mg/Ca 原子比偏高; 从热力学的角度来说, 在常温常压下, $Mg/Ca > 9.09$ 时将生成菱镁矿。从溶蚀实验后的水分析数据可以看出, 海水这个复杂的体系, 其硫酸钙处于或近似处于溶解饱和状态, 当 CO_2 溶解过量, 首先导致碳酸钙的溶解, 使钙离子浓度增加, 当进入高温区后, $Ca(HCO_3)_2$ 分解, 但首先沉淀的是方解石 ($CaCO_3$ 的溶度积常数为 2.9×10^{-9} , $CaSO_4$ 的溶度积常数为 9.1×10^{-6}), 而不会发生硫酸钙沉淀。那么对于海水而言, 尽管其中含有硫酸根和镁离子, 但因钙离子和硫酸根离子并未达到饱和而无法生成硫酸钙沉淀, 也就无法使 Mg^{2+} 进入到碳酸钙中形成白云石。只有当硫酸根离子的浓度大于其在正常海水中的浓度, 产生硫酸钙沉淀, 使钙离子浓度降低, 碳酸根浓度相对过剩, 这样才能使钙和镁 2 种离子同时结合生成白云石。所以硫酸根离子的浓度是影响白云石沉淀的重要因素, 当实验二中加入 $MgSO_4$ 后, 就发生了如式(1)所列出的反应。

3 结论

1) 白云岩化模拟实验的结果表明,白云岩化的物理化学条件并不苛刻,要发生白云岩化作用,流体中必须有富余的硫酸根离子,其形成模式是:碳酸钙沉淀→海水蒸发浓缩→富硫酸根和镁离子→埋藏溶蚀→抬升或深埋藏(温压变化)→白云石沉淀或白云岩化作用,这也解释了自然界中白云石往往与石膏共生的现象。

2) 白云岩大多存在于古老的碳酸盐岩地层,主要原因可能是白云石晶体的晶牙生长困难,一旦有了晶牙,其晶体生长速度会大于方解石,但年轻的地层中很少发现大量的白云岩。

3) 硫酸根离子的存在是白云岩化发生的关键,只有当地层水中硫酸根离子与钙离子结合生成石膏,使镁离子大量富余,白云岩化才有可能发生。

参考文献:

[1] Badiozamani K. The Dorag dolomitization model: Application to the Middle Ordovician of Wisconsin[J]. Journal of Sedimentary Petrology, 1973, 43: 965-984.

[2] Luczaj J A. Evidence against the Dorag(Mixing-Zone) model for dolomitization along the Wisconsin arch: A case for hydrothermal diagenesis[J]. AAPG Bulletin, 2006, 90: 1719-1738.

[3] Luczaj J A, Harrison III W B, Williams N S. Fractured hydrothermal dolomite reservoirs in the Devonian Dundee Formation of the central Michigan Basin[J]. AAPG Bulletin, 2006, 90: 1787-1801.

[4] Luczaj J A. Sulfur isotopes from Mississippi Valley-Type mineralization in Eastern Wisconsin[C]//Day J, Luczaj J A. New perspectives and advances in understanding of Lower and Middle Paleozoic, 2006, 25: 137-142.

[5] Luczaj J A. Evidence against the Dorag (mixingzone) model for dolomitization along the Wisconsin arch: A case for hydrothermal diagenesis[J]. AAPG Bulletin, 2006, 90(11): 1719-1738.

[6] Vasconcelos C, McKenzie J A, Bernasconi S, et al. Microbial dolomite precipitation using sulfate reducing and halophilic bacteria: Results from Qinghai Lake, Tibetan Plateau, NW China[J]. Nature, 2010, 377: 220-222.

[7] Shi Xiaoying, Zhang Chuanheng, Jiang Ganqing, et al. Microbial nu-

cleation of Mg-rich dolomite in exopolymeric substances under anoxic modern seawater salinity: New insight into an old enigma[J]. Journal of China University of Geosciences, 2008, 19(5): 549-566.

[8] 范明, 蒋小琼, 刘伟新, 等. 不同温度条件下 CO₂ 对碳酸盐岩的溶蚀作用[J]. 沉积学报, 2007, 25(6): 39-44.

[9] 范明, 胡凯, 蒋小琼, 等. 有机酸及 H₂S 水溶液对碳酸盐岩储层的改造作用[J]. 地球化学, 2008, 30(6): 643-647.

[10] 罗开平, 黄泽光, 蒋小琼, 等. 川东北地区优质碳酸盐岩储层改造机制探讨[J]. 石油实验地质, 2011, 33(6): 559-563.

[11] 鲍云杰, 王恕一, 蒋小琼, 等. 建南气田飞三段储层成岩作用研究[J]. 石油实验地质, 2011, 33(6): 564-568.

[12] 管宏林, 蒋小琼, 王恕一, 等. 普光气田与建南气田长兴组、飞仙关组储层对比研究[J]. 石油实验地质, 2010, 32(2): 130-135.

[13] 李亚辉, 段宏亮, 邱旭明, 等. 苏北盆地古潜山岩溶储层形成机制探讨[J]. 石油实验地质, 2011, 33(5): 495-498.

[14] 孙国听, 杨玉芳, 江胜国, 等. 塔中寒武—奥陶系白云岩储层特征及主控因素[J]. 断块油气田, 2010, 17(3): 257-261.

[15] 李得立, 谭先锋, 夏敏全, 等. 东营凹陷沙四段湖相白云岩沉积特征及成因[J]. 断块油气田, 2010, 17(4): 418-422.

[16] 付金华, 王宝清, 孙六一, 等. 鄂尔多斯盆地苏里格地区奥陶系马家沟组白云石化[J]. 石油实验地质, 2011, 33(3): 266-273.

[17] 邢秀娟, 焦存礼, 王毅. 塔北地区寒武系白云岩特征与成因研究[J]. 石油实验地质, 2011, 33(2): 130-136.

[18] 王恕一, 蒋小琼, 管宏林, 等. 川东普光气田下三叠统飞仙关组储层成岩作用研究[J]. 石油实验地质, 2010, 32(4): 366-372.

[19] 陈莉琼, 沈昭国, 侯方浩, 等. 四川盆地三叠纪蒸发岩盆地形成环境及白云岩储层[J]. 石油实验地质, 2010, 32(4): 334-346.

[20] Wood J R, Hewett T A. Fluid convection and mass transfer in porous sandstones: a theoretical model[J]. Geochim et Cosmochim Acta, 1982, 46: 1707-1713.

[21] Wood J R, Hewett T A. Reservoir diagenesis and convective fluid flow[M]//McDonald D A, Surdam R C. Clastic Diagenesis, AAPG Memior 37. Tulsa: AAPG Press, 1984: 99-110.

[22] Dean J A. Lange's handbook of chemistry[M]. 15th ed. Beijing: Beijing World Pub, 1999: 6.8-6.142.

[23] 林传仙, 白正华, 张哲儒. 矿物及有关化合物热力学数据手册[M]. 北京: 科学出版社, 1985: 13-265.

[24] Lippmann F. Stable and metastable solubility diagrams for the system CaCO₃-MgCO₃-H₂O at ordinary temperatures[J]. Bull Mineral, 1982, 105: 273-279.

(编辑 徐文明)