

李雅雯,王兴志,展燕,等.埋藏条件下碳酸盐岩储层溶蚀作用实验模拟——以鄂尔多斯盆地西缘奥陶系碳为例[J].海洋地质前沿,2020,36(2):43-52.

埋藏条件下碳酸盐岩储层溶蚀作用实验模拟

——以鄂尔多斯盆地西缘奥陶系碳为例

李雅雯¹,王兴志¹,展燕²,杨西燕¹,黄荟文¹,杜垚^{1,3},霍飞¹

(1 西南石油大学地球科学与技术学院,成都 610500;

2 西南油气田分公司勘探事业部,成都 610500;3 西南油气田分公司,成都 610500)

摘要:通过模拟在埋藏条件下不同流体(0.2%的乙酸和分压 2 MPa 的 CO₂)与碳酸盐岩的溶蚀环境,对鄂尔多斯盆地奥陶系碳酸盐岩的溶蚀特性和微观特征进行研究。结果表明:在不同流体中白云岩溶蚀速率增加的幅度均高于石灰岩,在深埋藏环境下,二者的增加量差距更大,白云岩比石灰岩更易溶蚀形成溶蚀孔洞;乙酸中石灰岩和白云岩的溶蚀速率随温度压力的升高而升高,CO₂ 中岩石的溶蚀速率先增后降;相同温度压力下,乙酸中岩石的溶蚀速率高于 CO₂ 中;岩石在 CO₂ 和乙酸溶液溶蚀后微观特征具有相似性,泥晶灰岩整体溶蚀降低,形成溶蚀坑;颗粒灰岩在原始的孔隙较发育的颗粒内部形成溶蚀坑;白云岩溶蚀后常形成晶间溶孔;白云质灰岩溶蚀后方解石整体溶蚀降低;硬石膏白云岩常形成膏模孔。实验证明埋藏条件下流体介质的差异对岩石溶蚀孔洞的发育具有重要影响。白云岩溶蚀能力大于石灰岩,溶蚀后孔隙发育,是马家沟组下组合值得关注的储集空间。

关键词:溶蚀机理;溶蚀微观特征;碳酸盐岩;鄂尔多斯盆地

中图分类号:P65

文献标识码:A

DOI:10.16028/j.1009-2722.2019.047

0 引言

鄂尔多斯盆地奥陶系储层包括风化壳型和内幕型储层,除了与风化作用有关的储集空间外,埋藏成岩环境的溶蚀作用所形成的次生孔、洞、缝对储集空间的形成和增大具有重要意义^[1-3]。碳酸盐岩溶蚀实验从早期的模拟地表环境^[4-6],发展到现今日趋成熟的埋藏环境模拟,有关碳酸盐岩溶蚀的实验认识不断深入。近年来,国内外学者建立并完善了方解石和白云石的溶解动力学方程、热

力学模型^[7-15],在此基础上衍生出一系列丰富的理论成果。以肖林萍、杨俊杰、黄思静等^[12-13,16-19]为代表,提出碳酸盐岩的溶解速率主要与其矿物组成(化学组成)有关,指出在高温、高压条件下白云石比方解石更易溶蚀;而有的学者则认为方解石总是比白云石更易被溶蚀。以余敏、寿建峰等^[20]为代表的学者指出碳酸盐岩矿物组成固然对其溶蚀作用具有控制影响,但是孔隙结构对碳酸盐岩溶蚀效应和溶孔演化的控制作用更强^[21-26],并对碳酸盐岩溶蚀形成的次生孔—洞—缝演化特征进行了深入研究^[24]。

由上可知,前人对深埋条件下灰岩及白云岩的溶蚀速率高低仍存在争议,对碳酸盐岩溶蚀能力究竟取决于矿物组分还是孔喉结构尚未形成统一认识,且实验常采用乙酸作为单一流体介质,对不同流体介质产生的影响缺乏研究。故本文针对表生和埋藏条件下的碳酸盐岩溶蚀,拟通过相同

收稿日期:2019-03-15

资助项目:国家重大专项“岩性地层油气藏成藏规律、关键技术及目标评价”(2017ZX05001-001)

作者简介:李雅雯(1995—),女,在读硕士,主要从事沉积储层研究工作.E-mail:1272473739@qq.com

样品在流体为 CO₂ 和乙酸条件下分别进行溶蚀模拟实验,探讨在不同温度、压力、不同流体的情况下岩石溶蚀特性的变化,结合岩石微观特征,探讨实验前后岩石溶蚀的孔隙演化特征,以期为埋藏溶蚀孔隙的研究提供系统定量的实验基础。

1 碳酸盐岩溶蚀实验

1.1 实验样品

鄂尔多斯盆地奥陶系马家沟组的储层是风化

壳型储层和内幕型储层,岩性以发育在膏云坪中的含膏模孔的泥粉晶白云岩和云坪中的粉晶白云岩为主。为使实验更具有完整性和代表性,本次模拟实验对样品的岩性、矿物组成、孔缝发育情况等进行了多方面的考量,最终选取了奥陶系马家沟组不同层位、代表区内主要岩性的6个取心样品,分别位于YT1、ZHT1、ZT1、JT1、DT1井,岩性包括粉晶砂屑灰岩、含生屑泥晶粉-砂屑灰岩、泥晶灰岩、粉晶白云岩、细粉晶白云岩及硬石膏质泥晶白云岩。样品编号、层位、岩性及矿物组成(通过X'Per t型X衍射粉晶衍射仪测定)见表1。

表1 溶蚀实验样品岩性及X衍射分析结果

Table 1 Lithology and X-ray diffraction analysis results of the samples for dissolution experiment

样号	井号	层位	深度/m	岩性	矿物种类和含量/%									
					石英	钾长石	斜长石	方解石	白云石	黄铁矿	赤铁矿	硬石膏	菱铁矿	黏土矿物
R-1	YT1	克里摩里组 (马六段)	4 054.9	含云砂屑灰岩	1.77	/	/	86.98	11.25	/	/	/	/	/
R-2	ZT1	桌子山组 (马五段、马四段)	4 353.2	白云质灰岩	1.88	/	/	54.65	43.47	/	/	/	/	/
R-3	ZT1	马五段	4 237.1	泥晶灰岩	7.86	/	/	92.14	/	/	/	/	/	/
R-4	ZHT1	马四段	3 276.5	含生屑泥晶粉-砂屑灰岩	1.12	/	/	95.28	3.59	/	/	/	/	/
R-5	JT1	马五段	3 651.3	粉晶白云岩	/	/	/	/	100.00	/	/	/	/	/
R-6	DT1	马三段	4 416.55	硬石膏质泥晶白云岩	2.00	/	/	/	71.95	/	/	26.05	/	/

1.2 实验设备及样品制备

实验设备采用中国石油集团碳酸盐岩储层重点实验室自主设计的高温高压溶解动力学模拟装置。该装置是一种柱塞流反应釜,主要用于岩石或矿物的溶解速率研究,其特点是逼近真实成岩环境,模拟开放—封闭体系、动态—静态(不同流速)条件、不同温压环境、多种岩石和多种流体的岩石内部溶蚀作用,定量和在线检测反应后流体的组分与含量,渗透率实时监测,为深埋环境孔隙发育机理研究提供了重要手段^[24,26]。

本次实验,对于实验样品制备,首先用岩心钻取机钻取直径为2.5 mm的圆柱体岩样,再用切割机制备高度约为1.5 cm的适用岩样。在将实验岩样装进反应釜进行模拟实验之前先用去离子水对其进行超声清洗,然后在105℃的烘箱内干燥12 h。流体介质选取CO₂水溶液和乙酸2种

类型。其中CO₂分压为2 MPa,0.2%乙酸溶液由分析纯乙酸试剂和去离子水配制而成,25℃时的pH值约为3.076。

1.3 实验条件

为了探讨碳酸盐岩在不同埋深环境下的溶蚀量,本实验同时考虑温度和压力2个因素,在不同流体介质(CO₂和乙酸)及不同温压条件从(30℃、5 MPa)到(180℃、50 MPa),共开展了6个温压点的模拟实验^[25],温压点来自实际样品的埋藏史恢复,模拟了碳酸盐岩从表生期到埋藏期的溶蚀情况。

从参与岩溶作用的流体性质,一般划分出3种基本溶蚀类型:①发生于台(陆)地上富含CO₂大气水的渗滤—淋滤表生岩溶;②发生于滨岸带附近的大气水与海水混合的混合水溶蚀;③在埋藏还原环境下与富含有机酸(与烃源岩排烃有关)

或含 H_2S 、 CO_2 、 F^- 、 Cl^- 、 B^- 等侵蚀性流体及高矿化度油田水有关的深埋藏溶蚀作用^[27]。故而本次实验选取埋藏成岩过程油田水中最常见的有机酸类型——乙酸(浓度 0.2%)和近地表表生条件下白云岩最为重要的溶解介质—— CO_2 (分压 2 MPa)作为本次实验的溶解介质。

同时,考虑到无论是近地表溶蚀,还是埋藏环境下有机酸、TSR(硫酸盐热化学还原反应)及热液溶蚀,酸性流体都属于储集层外源物质^[25,28],溶蚀作用应该发生在开放环境,因此,本次实验采用连续流开放体系、岩石内部溶蚀方式。

1.4 实验流程及精度控制

实验前先将制备好的碳酸盐岩实验岩样装在反应釜内,实验选择柱塞流反应釜,然后密封反应釜,把事先配制好的 1 L 乙酸溶液($pH \approx 3.0$)或 CO_2 溶液倒入高压缓冲容器内,然后将盖子拧紧封闭,连接好各阀门接口。首先在室温、常压、实验流速(2 mL/min)的条件下利用反应溶液对碳酸盐岩样品进行 0.5 小时的预处理,然后将温度和压力分别升至设定值进行实验,在实验设定流速的条件下,当反应体系达到稳定态后,对反应后溶液进行采集,一般采集 2 份样品,体积各约 6 mL。

实验过程中反应釜温度控制精度在 $\pm 1^\circ C$, 压力控制精度在 ± 0.1 MPa, 流体流速的控制精度为 ± 0.01 mL/min。反应后流出的溶液采用电感耦合等离子体发射光谱仪分析 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度,分析误差 $< 5\%$ 。

本次实验在开放-连续流动体系^[29]下进行,溶解速率数据可采用以下溶解速率方程进行表达^[14,30-31]:

$$R = f \cdot \Delta[Me^{2+}]_{tot} / s$$

式中: R 为碳酸盐岩溶解速率, $mol/(cm^2 \cdot s)$;

f 为反应溶液的流速, L/s (或 mL/min);

$\Delta[Me^{2+}]_{tot}$ 为反应前后溶液的浓度差, mol/L ;

s 为岩石的表面积, cm^2 。

2 实验结果及分析

2.1 乙酸溶液为流体介质实验结果

在流体介质为 0.2% 乙酸溶液, 流体连续以

2 ml/min 流速运移每个温压点下, 实验 1 h, 达到动态平衡时取反应后样品(表 2)。由图 1 和图 2 可知, 在 $(30^\circ C, 5 MPa) \sim (180^\circ C, 50 MPa)$ 范围内, 随着温度、压力升高, 各类碳酸盐岩的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的浓度及溶蚀速率均在增加; 但是温度压力低于 $(120^\circ C, 30 MPa)$ 时, 石灰岩溶蚀速率明显高于白云岩, 即石灰岩更易溶解, 当温度压力高于 $(120^\circ C, 30 MPa)$ 时, 石灰岩和白云岩的溶蚀速率基本相同, 这与前人所做的实验结论是一致

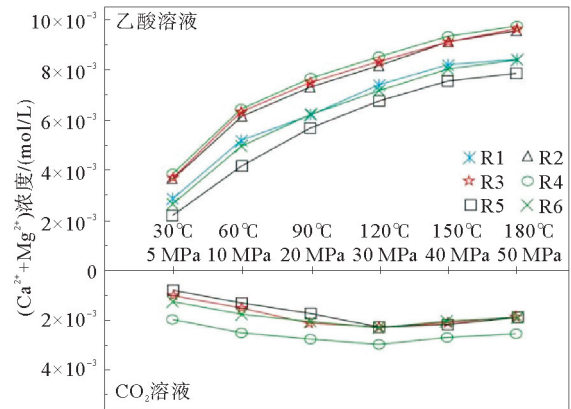


图 1 乙酸和 CO_2 溶液下碳酸盐岩溶蚀后 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度的变化

Fig.1 Changes of Ca^{2+} and Mg^{2+} concentrations after carbonate rock dissolution experiment in acetic acid and CO_2 solution

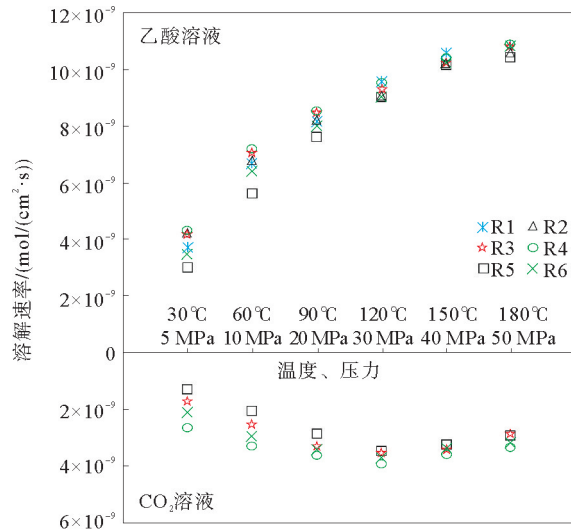


图 2 乙酸和 CO_2 溶液下碳酸盐岩溶蚀速率与温度压力的关系

Fig.2 Relationship between dissolution rate of carbonate rock with temperature and pressure in acetic acid and CO_2 solution

的^[4-13]。从图3中看出,当温度压力增加时,岩石溶蚀速率增加的幅度(与该岩石(30℃、5MPa)时的溶蚀速率比较)有较大差异, $R5 > R6 > R1 \setminus R2 \setminus R3 \setminus R4$, 即白云岩溶蚀速率明显比石灰岩增

加快。结果表明在表生和浅一中埋藏环境下,石灰岩溶蚀速率大于白云岩,随着埋藏深度的增加,虽然灰岩仍大于白云岩,但差异逐渐缩小,至深埋藏阶段,两者的溶蚀性均减弱,溶蚀速率趋于一致。

表2 碳酸盐岩在2 mol/L 乙酸溶液中的溶蚀实验数据记录

Table 2 Experimental Records of dissolution of carbonate rocks in acetic acid solution

岩性	温度/ ℃	压力/ MPa	Ca ²⁺ / (mol/L)	Mg ²⁺ / (mol/L)	(Ca ²⁺ +Mg ²⁺)/ (mol/L)	表面积/ cm ²	溶解速度/ (mol/(cm ² ·s))
白云质 灰岩	30	5	0.002 14	6.79×10^{-4}	2.81×10^{-3}	25.803	3.64×10^{-9}
	60	10	0.003 58	1.56×10^{-3}	5.14×10^{-3}	25.803	6.64×10^{-9}
	90	20	0.003 95	2.27×10^{-3}	6.22×10^{-3}	25.803	8.03×10^{-9}
	120	30	0.004 53	2.84×10^{-3}	7.37×10^{-3}	25.803	9.52×10^{-9}
	150	40	0.004 63	3.52×10^{-3}	8.15×10^{-3}	25.803	1.05×10^{-8}
	180	50	0.004 73	3.65×10^{-3}	8.37×10^{-3}	25.803	1.08×10^{-8}
粉晶 云岩	30	5	0.001 36	8.46×10^{-4}	2.20×10^{-3}	25.803	2.94×10^{-9}
	60	10	0.002 50	1.68×10^{-3}	4.18×10^{-3}	25.803	5.57×10^{-9}
	90	20	0.003 28	2.43×10^{-3}	5.70×10^{-3}	25.803	7.61×10^{-9}
	120	30	0.003 75	3.00×10^{-3}	6.75×10^{-3}	25.803	9.00×10^{-9}
	150	40	0.004 05	3.55×10^{-3}	7.60×10^{-3}	25.803	1.01×10^{-8}
	180	50	0.004 18	3.68×10^{-3}	7.85×10^{-3}	25.803	1.05×10^{-8}
纹层状 硬石膏质 泥晶云岩	30	5	0.001 99	6.79×10^{-4}	2.67×10^{-3}	25.803	3.45×10^{-9}
	60	10	0.003 43	1.56×10^{-3}	4.99×10^{-3}	25.803	6.44×10^{-9}
	90	20	0.003 95	2.27×10^{-3}	6.22×10^{-3}	25.803	8.03×10^{-9}
	120	30	0.004 33	2.84×10^{-3}	7.17×10^{-3}	25.803	9.26×10^{-9}
	150	40	0.004 53	3.52×10^{-3}	8.05×10^{-3}	25.803	1.04×10^{-8}
	180	50	0.004 75	3.65×10^{-3}	8.40×10^{-3}	25.803	1.08×10^{-8}
含云砂 屑灰岩	30	5	0.003 63	3.17×10^{-5}	3.66×10^{-3}	29.964	4.07×10^{-9}
	60	10	0.006 00	6.46×10^{-5}	6.06×10^{-3}	29.964	6.75×10^{-9}
	90	20	0.007 20	8.75×10^{-5}	7.29×10^{-3}	29.964	8.11×10^{-9}
	120	30	0.008 00	1.18×10^{-4}	8.12×10^{-3}	29.964	9.03×10^{-9}
	150	40	0.008 93	1.49×10^{-4}	9.07×10^{-3}	29.964	1.01×10^{-8}
	180	50	0.009 33	1.60×10^{-4}	9.48×10^{-3}	29.964	1.06×10^{-8}
砂屑 灰岩	30	5	0.003 78	3.67×10^{-5}	3.81×10^{-3}	29.964	4.24×10^{-9}
	60	10	0.006 33	6.71×10^{-5}	6.39×10^{-3}	29.964	7.11×10^{-9}
	90	20	0.007 58	9.21×10^{-5}	7.67×10^{-3}	29.964	8.53×10^{-9}
	120	30	0.008 43	1.28×10^{-4}	8.55×10^{-3}	29.964	9.52×10^{-9}
	150	40	0.009 15	1.58×10^{-4}	9.31×10^{-3}	29.964	1.04×10^{-8}
	180	50	0.009 55	1.60×10^{-4}	9.71×10^{-3}	29.964	1.08×10^{-8}
泥晶 灰岩	30	5	0.003 68	3.29×10^{-5}	3.71×10^{-3}	29.964	4.12×10^{-9}
	60	10	0.006 38	6.79×10^{-5}	6.44×10^{-3}	29.964	7.17×10^{-9}
	90	20	0.007 48	9.13×10^{-5}	7.57×10^{-3}	29.964	8.42×10^{-9}
	120	30	0.008 25	1.27×10^{-4}	8.38×10^{-3}	29.964	9.32×10^{-9}
	150	40	0.009 00	1.54×10^{-4}	9.15×10^{-3}	29.964	1.02×10^{-8}
	180	50	0.009 48	1.60×10^{-4}	9.64×10^{-3}	29.964	1.07×10^{-8}

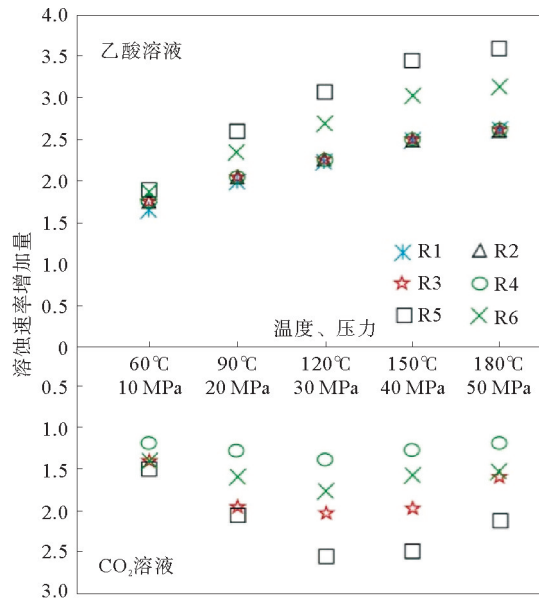


图 3 乙酸和 CO₂ 溶液下碳酸盐岩溶蚀速率增加量的变化

Fig.3 Change of carbonate dissolution rate under acetic acid and CO₂ solution

2.2 CO₂ 溶液为流体介质实验结果讨论

在 CO₂ 分压为 2 MPa, 流体连续以 2 mL/min 流速运移每个温压点下, 实验 1 h, 达到动态平衡时取反应后样品(表 3)。由于样品在实验过程中的损耗, 我们只保留了 R3、R4、R5、R6 的样品数据。测得的 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 浓度变化如图 1 所示, 岩石的溶蚀速率如图 2 所示。由图 1、2 可知, 随着温度、压力的增加, 碳酸盐岩的溶蚀的 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 浓度和速率呈先增加、后减小的变化特征, 在同一温度、压力条件下, Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 浓度和溶蚀速率 R4>R6>R3>R5; 且对比乙酸溶液中岩石的溶蚀特点发现, 相同温度、压力条件下, CO₂ 溶液下岩石溶蚀的 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 浓度和速率比乙酸溶液的要低, 即碳酸盐岩在碳酸水的溶液中溶蚀性弱于乙酸溶液中的溶蚀性。从图 2 中还可看出当温度、压力低于 120 °C、30 MPa 时, 溶蚀速率随温度压力升高而升高, 总体溶蚀速率在(1.0~4.0) ×

表 3 碳酸盐岩在 CO₂ (PCO₂ = 2 MPa) 中的溶蚀实验数据记录

Table 3 Records of dissolution experiment for carbonate rocks in CO₂

岩性	温度/ °C	压力/ MPa	Ca ²⁺ / (mol/L)	Mg ²⁺ / (mol/L)	(Ca ²⁺ + Mg ²⁺)/ (mol/L)	表面积/ cm ²	溶解速度/ (mol/(cm ² · s))
含生屑 泥粉晶-砂屑 灰岩	30	5	0.002 01	2.92 × 10 ⁻⁵	2.04 × 10 ⁻³	25.907	2.63 × 10 ⁻⁹
	60	10	0.002 55	3.21 × 10 ⁻⁵	2.58 × 10 ⁻³	25.907	3.32 × 10 ⁻⁹
	90	20	0.002 75	3.46 × 10 ⁻⁵	2.84 × 10 ⁻³	25.907	3.58 × 10 ⁻⁹
	120	30	0.002 98	3.79 × 10 ⁻⁵	2.84 × 10 ⁻³	25.907	3.88 × 10 ⁻⁹
	150	40	0.002 800	2.75 × 10 ⁻⁵	3.07 × 10 ⁻³	25.907	3.64 × 10 ⁻⁹
	180	50	0.002 55	3.38 × 10 ⁻⁵	2.58 × 10 ⁻³	25.907	3.32 × 10 ⁻⁹
泥晶 灰岩	30	5	0.000 89	1.40 × 10 ⁻⁴	1.03 × 10 ⁻³	21.72	1.58 × 10 ⁻⁹
	60	10	0.001 52	1.51 × 10 ⁻⁴	1.67 × 10 ⁻³	21.72	2.56 × 10 ⁻⁹
	90	20	0.002 00	1.67 × 10 ⁻⁴	2.17 × 10 ⁻³	21.72	3.33 × 10 ⁻⁹
	120	30	0.002 13	1.77 × 10 ⁻⁴	2.31 × 10 ⁻³	21.72	3.54 × 10 ⁻⁹
	150	40	0.002 03	1.60 × 10 ⁻⁴	2.19 × 10 ⁻³	21.72	3.36 × 10 ⁻⁹
	180	50	0.001 75	1.51 × 10 ⁻⁴	1.90 × 10 ⁻³	21.72	2.92 × 10 ⁻⁹
粉晶 云岩	30	5	0.000 52	2.45 × 10 ⁻⁴	7.68 × 10 ⁻⁴	21.57	1.19 × 10 ⁻⁹
	60	10	0.000 91	4.29 × 10 ⁻⁴	1.34 × 10 ⁻³	21.57	2.07 × 10 ⁻⁹
	90	20	0.001 15	7.17 × 10 ⁻⁴	1.86 × 10 ⁻³	21.57	2.88 × 10 ⁻⁹
	120	30	0.001 46	7.96 × 10 ⁻⁴	2.26 × 10 ⁻³	21.57	3.49 × 10 ⁻⁹
	150	40	0.001 40	7.13 × 10 ⁻⁴	2.11 × 10 ⁻³	21.57	3.26 × 10 ⁻⁹
	180	50	0.001 26	6.33 × 10 ⁻⁴	1.90 × 10 ⁻³	21.57	2.93 × 10 ⁻⁹
纹层状 硬石膏质 泥晶云岩	30	5	0.001 07	1.63 × 10 ⁻⁴	1.23 × 10 ⁻³	20.129	2.04 × 10 ⁻⁹
	60	10	0.001 48	3.15 × 10 ⁻⁴	1.79 × 10 ⁻³	20.129	2.97 × 10 ⁻⁹
	90	20	0.001 56	4.96 × 10 ⁻⁴	2.06 × 10 ⁻³	20.129	3.40 × 10 ⁻⁹
	120	30	0.001 59	6.46 × 10 ⁻⁴	2.23 × 10 ⁻³	20.129	3.69 × 10 ⁻⁹
	150	40	0.001 49	5.38 × 10 ⁻⁴	2.03 × 10 ⁻³	20.129	3.35 × 10 ⁻⁹
	180	50	0.001 49	4.50 × 10 ⁻⁴	1.94 × 10 ⁻³	20.129	3.21 × 10 ⁻⁹

10^{-9} mol/(cm²·s)之间;当温度、压力(120 °C、30 MPa)~(180 °C、50 MPa)时,不同岩性溶蚀速率随温度压力升高而降低,总体溶蚀速率在(4.0~2.7)×10⁻⁹ mol/(cm²·s)之间;就不同岩性的溶蚀速率而言,R4>R6>R3>R5,但溶蚀速率差异随着温度、压力升高而减小,表现为随温度、压力升高他们的溶蚀速率趋于一致。从图3中看出,当温度压力增加时,岩石溶蚀速率增加的幅度(与该岩石(30 °C、5 MPa)时的溶蚀速率比较)有较大差异,R5>R3>R6>R4,粉晶白云岩的溶蚀速率增加幅度最大。

实验结果说明,CO₂溶液中岩石的溶蚀速率低于乙酸溶液;在表生和浅一中埋藏环境下,石灰岩溶蚀速率大于白云岩,至深埋藏阶段,两者的溶蚀速率明显降低,虽然灰岩仍大于白云岩,但差异逐渐缩小。因为方解石和白云石的溶蚀与沉淀主

要与溶液中的H⁺有关,而在高温高压的深埋条件下,CO₂对应酸的电离提供的H⁺减少,因此CO₂无法使碳酸盐矿物溶解,反而会造成碳酸盐矿物的沉淀^[32-34],故而在深埋条件下,CO₂溶液中岩石的溶蚀速率低于乙酸溶液。在两种溶液中,白云岩的溶蚀速率增加幅度高于石灰岩,且随温压的升高,二者溶蚀速率增加幅度的差异增加,即在深埋藏环境下白云岩更易溶蚀形成孔洞。鄂尔多斯盆地奥陶系马家沟组马五₅亚段是白云岩型储层,前人研究已经证实,其储集空间主要是埋藏条件下形成的溶蚀孔洞缝^[35-38],根据统计,马五₅亚段白云岩的物性优于石灰岩(图4),与实验结果是吻合的。因此,鄂尔多斯盆地马家沟组下组合(马五₅—马五₁₀亚段)虽远离风化壳,受岩溶改造不强烈,但埋藏期形成的溶蚀孔洞缝仍是值得关注的储集空间。

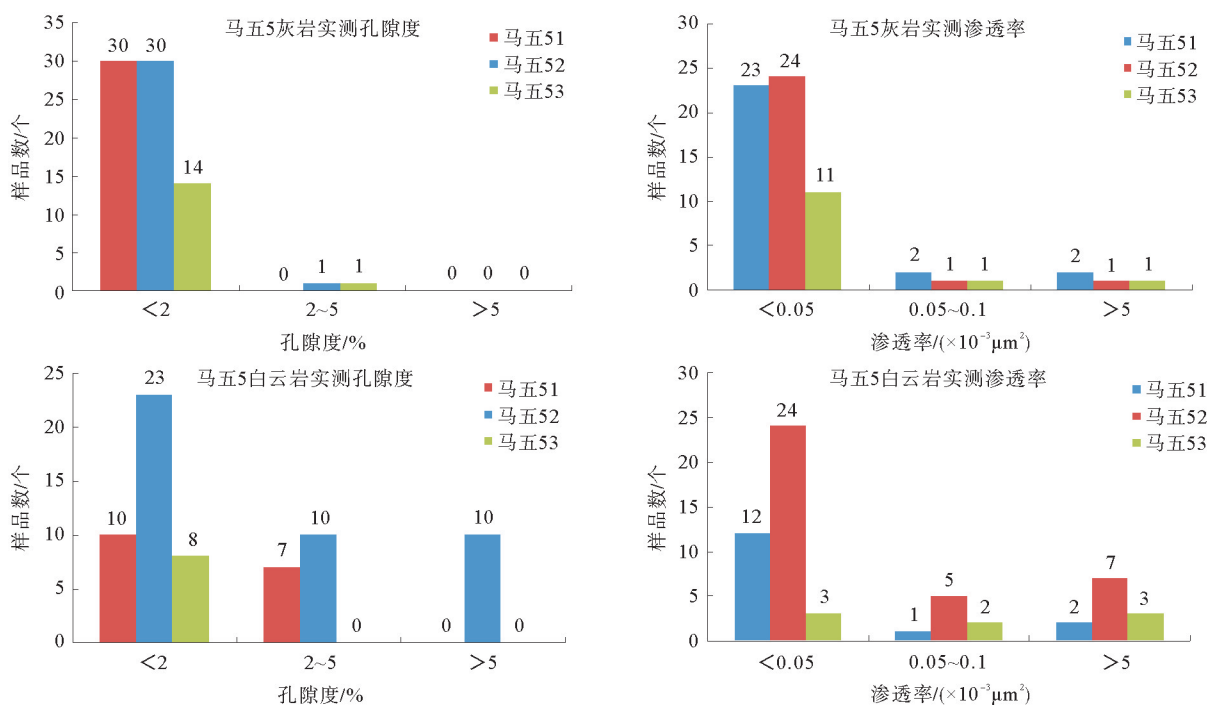


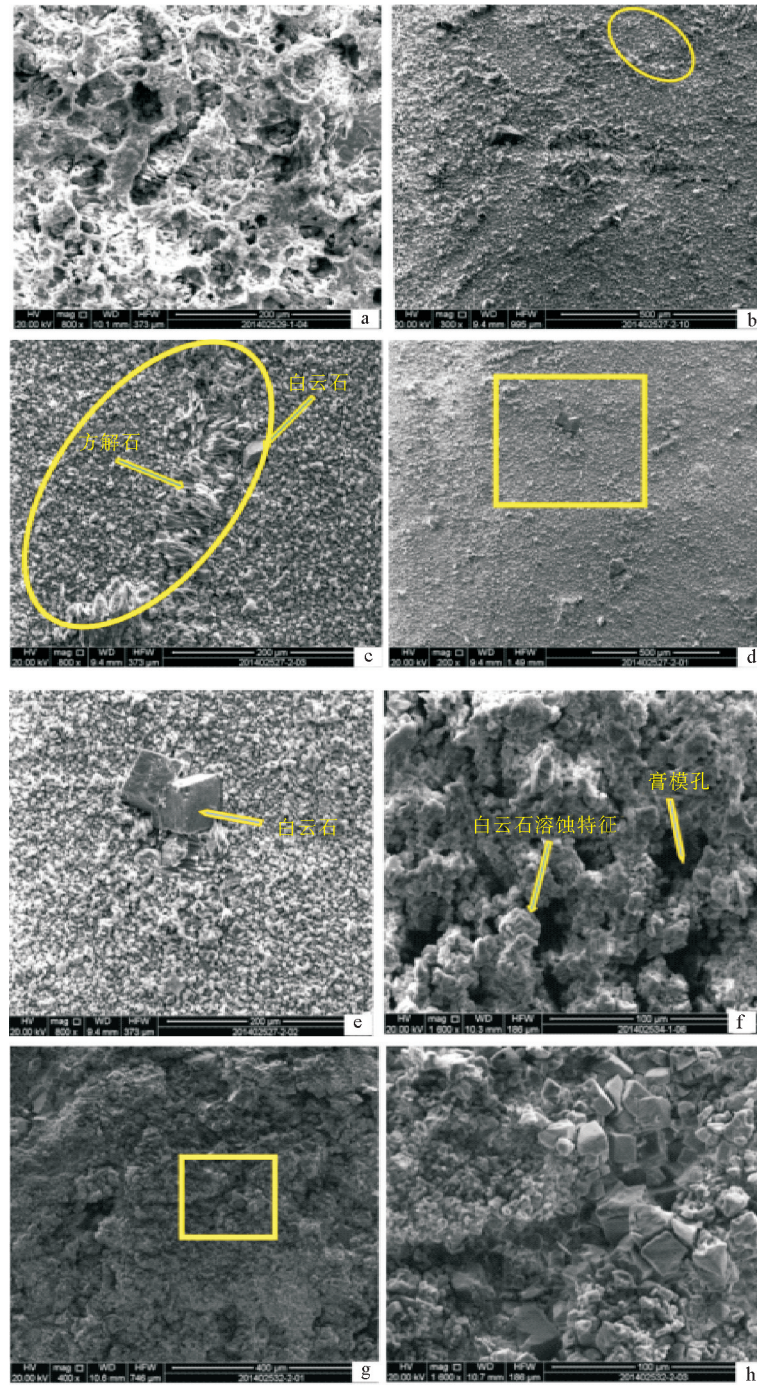
图4 鄂尔多斯盆地马家沟组马五₅亚段灰岩、白云岩物性统计直方图

Fig.4 Statistical histogram of physical properties of limestone and dolomite in Majiagou Formation of Ordos Basin

3 岩石微观特征的变化

对溶蚀后的岩石扫描电镜照片分析可知,岩石在CO₂和乙酸溶液中的溶蚀特征具有相似性。

就灰岩(样品R3)而言,泥晶灰岩整体溶蚀,形成溶蚀坑(图5a);样品R4碎屑颗粒的溶蚀速率高于灰泥和亮晶方解石的速率,表现为在颗粒内部形成溶蚀坑,而颗粒边缘有亮晶方解石由于溶蚀相对较弱突出于样品表面(图5b、c)。虽然前人



- (a) 灰岩溶蚀特征, 溶蚀后全貌, 样品整体溶蚀降低, 溶蚀坑发育。ZT1 井, R3 样品(CO₂ 溶液)
- (b) 含生屑泥晶粉-砂屑灰岩溶蚀特征, 砂屑颗粒内泥晶溶蚀较快, 形成溶蚀坑。ZHT1 井, R4 样品(乙酸)
- (c) 图 b 黄色区域放大, 亮晶方解石相对于泥晶方解石溶蚀具锯齿状溶蚀边并突出表面。ZHT1 井, R4 样品(乙酸)
- (d) 白云质灰岩溶蚀特征, 样品整体溶蚀降低, 白云石粉晶突出表面。ZT1 井, R2 样品(乙酸)
- (e) 图 d 局部放大, 白云石粉晶突出面。ZT1 井, R2 样品(乙酸)
- (f) 含硬石膏薄层白云岩溶蚀特征, 硬石膏溶蚀速率快于白云石, 白云石晶面高于硬石膏, 形成膏模孔。DT1 井, R6 样品(CO₂ 溶液)
- (g) 白云岩溶蚀特征, 溶蚀后全貌, 晶间溶孔发育。JT1 井, R5 样品(乙酸)
- (h) 图 g 局部放大, 泥晶白云石晶体边缘溶蚀更显著, 粉晶白云石相对不溶; 未见晶内溶孔。JT1 井, O₁m⁵(乙酸)

图 5 碳酸盐岩样品溶蚀形态特征(扫描电镜)

Fig.5 Morphology characteristics of carbonate rock samples after corrosion (under scanning electron microscope)

研究认为晶体的大小是影响溶蚀快慢的直接原因,但通过分析溶蚀的照片,认为颗粒内部原始的孔隙较发育直接影响了R4样品颗粒先于灰泥和亮晶方解石溶蚀,形成溶蚀坑。白云质灰岩(样品R2)由于方解石的溶蚀速率高于白云石,溶蚀后常表现为白云石晶体突出于表面(图5d、e);而含硬石膏白云岩(样品R6)中硬石膏溶蚀作用明显,常形成膏模孔,白云石晶体突出表面(图5f)。白云岩(样品R5)溶蚀后常形成晶间溶孔,泥晶白云石晶体边缘溶蚀更显著,粉晶白云石晶体相对不溶(图5g、h)。

相比于余敏等的碳酸盐岩溶蚀实验^[21],本实验样本温压变化分组更详细(表2、3),更能真实模拟出表生到深埋藏下的碳酸盐岩溶蚀环境。实验得出在120℃、30MPa条件下,溶解速率达到峰值,CO₂溶液中岩石的溶蚀速率低于乙酸溶液。在两种溶液中,白云岩的溶蚀速率增加幅度高于石灰岩,且随温压的升高,二者溶蚀速率增加幅度的差异增加,即在深埋藏环境下白云岩更易溶蚀形成孔洞。

结果表明在表生和浅一中埋藏环境下,石灰岩溶蚀速率大于白云岩,随着埋藏深度的增加,虽然灰岩仍大于白云岩,但差异逐渐缩小,至深埋藏阶段,两者的溶蚀性均减弱,溶蚀速率趋于一致。

4 结论

(1)在乙酸和CO₂溶液中,在相同温压下,石灰岩的溶蚀速率高于白云岩,温压较低时,差别较大,随着温压的升高,差异逐渐缩小。但白云岩溶蚀速率增加的幅度均高于石灰岩,且在深埋藏环境下,二者的增加量差距更大,即在深埋藏环境下,白云岩相比石灰岩更易溶蚀形成溶蚀孔洞,成为优质的储层。

(2)乙酸溶液中石灰岩和白云岩的溶蚀速率随温度压力的升高而升高,但当温压高于120℃、30MPa时,溶蚀速率增加较慢;CO₂溶液中岩石在温度、压力低于120℃、30MPa时,溶蚀速率随温度压力升高而升高;当温压进一步升高时,岩石的溶蚀速率降低。埋藏条件下流体介质的差异对岩石溶蚀孔洞的发育具有重要影响。

(3)岩石在CO₂和乙酸溶液溶蚀后微观特征

具有相似性。泥晶灰岩整体溶蚀,形成溶蚀坑;颗粒灰岩中由于颗粒内部原始的孔隙发育,颗粒内部形成溶蚀坑,而颗粒边缘有亮晶方解石突出于样品表面;白云质灰岩溶蚀后白云石晶体突出于表面。白云岩溶蚀后常形成晶间溶孔,泥晶白云石晶体边缘溶蚀更显著,粉晶白云石晶体相对不溶。硬石膏白云岩常形成膏模孔,白云石晶体突出表面。相比而言,灰岩溶蚀速率虽高但倾向于整体溶蚀,而白云岩晶体的差异溶蚀使得溶蚀后晶间溶孔发育、吼道溶蚀加大,提高了储集空间并有效改善了孔隙的连通性,这种微观溶蚀特征更有利于油、气的储集及运移,可成为优质储层。

参考文献:

- [1] 赵文智,沈安江,郑剑锋,等.塔里木、四川及鄂尔多斯盆地白云岩储层孔隙成因探讨及对储层预测的指导意义[J].中国科学(地球科学),2014,44(9):1925-1939.
- [2] 覃建雄,曾允孚.鄂尔多斯盆地东部下奥陶统碳酸盐岩成岩后生变化及孔隙演化[J].石油勘探与开发,1993,20(30):91-101.
- [3] 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.
- [4] Weyl P K. The solution kinetics of calcite, The Journal of Geology, 1958, 66(2): 163-176.
- [5] Weyl P K. Porosity through dolomitization: Conservation-of-mass requirements. Journal of Sedimentary Research, 1960, 30(1): 85-90.
- [6] Akin G W, Lagerwerff J V. Calcium carbonate equilibria in solutions open to the air. II. Enhanced solubility of CaCO₃ in the presence of Mg²⁺ and SO₄²⁻ [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1965, 29(4):353-360.
- [7] 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 Science, 1978, 278(2): 179-216.
- [8] Plummer L N, Parkhurst D L, Wigley T M L. Critical review of the kinetics of calcite dissolution and precipitation [C]//Jenne E A ed. Chemical Modeling in Aqueous Systems. Washington: American Chemical Society, 1979, 93: 537-573.
- [9] Sjöberg E L, Rickard D T. The influence of experimental design on the rate of calcite dissolution[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1983, 47(12): 2281-2285.
- [10] Sjöberg E L, Rickard D T. Temperature dependence of calcite dissolution kinetics between 1 and 62°C at pH 2.7 to 8.4 in aqueous solutions[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1984, 48(3): 485-493.

- [11] Chou L, Garrels R M, Wollast R. Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals [J]. *Chemical Geology*, 1989, 78(3/4): 269-282.
- [12] 肖林萍,黄思静. 碳酸盐岩溶蚀实验热力学模型及工程地质意义[J]. *西南交通大学学报*, 2002, 37(3): 251-253.
- [13] 肖林萍,黄思静. 方解石和白云石溶蚀实验热力学模型及地质意义[J]. *矿物岩石*, 2003, 23(1): 113-116.
- [14] Pokrovsky O S, Golubev S V, Schott J. Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150°C and 1 to 55 atm PCO₂: New constraints on CO₂ Sequestration in sedimentary basins[J]. *Chemical Geology*, 2009, 265(1/2): 20-32.
- [15] 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.
- [16] 杨俊杰,黄思静,张文正,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.
- [17] 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.
- [18] 黄思静,杨俊杰,张文正,等. 石膏对白云岩溶解影响的实验模拟研究[J]. *沉积学报*, 1996, 14(1): 103-109.
- [19] Huang S J, Xiao L P, Yang J J, et al. Experimental Simulation of Dolomite Dissolution Under Burial Diagenesis Conditions and Thermodynamic Interpretation [J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2000, 19(1): 58-64.
- [20] 范 明,蒋小琼,刘 伟,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, 25(6): 825-830.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 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): 277-286.
- [24] 沈安江,余 敏,胡安平,等. 海相碳酸盐岩埋藏溶孔规模与分布规律初探[J]. *天然气地球科学*, 2015, 26(10): 1823-1830.
- [25] 余 敏,寿建峰,沈安江,等. 碳酸盐岩溶蚀规律与孔隙演化实验研究[J]. *石油勘探与开发*, 2016, 43(4): 564-572.
- [26] 寿建峰,余 敏,沈安江. 深层条件下碳酸盐岩溶蚀改造效应的模拟实验研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2016, 35(5): 860-867, 806.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] 谭 飞,张云峰,王振宇,等. 鄂尔多斯盆地奥陶系不同组构碳酸盐岩埋藏溶蚀实验[J]. *沉积学报*, 2017, 35(2): 413-424.
- [30] Cubillas P, Köhler S, Prieto M, et al. How do mineral coatings affect dissolution rates? An experimental study of coupled CaCO₃ dissolution-CdCO₃ precipitation [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69(23): 5459-5476.
- [31] Gong Q J, Deng J, Wang Q F, et al. Calcite dissolution in deionized water from 50°C to 250°C at 10 MPa: Rate equation and reaction order [J]. *Acta geologica Sinica*, 2008, 82(5): 994-1001.
- [32] 黄思静,黄培培,黄可可,等. 碳酸盐倒退溶解模式的化学热力学基础——与 H₂S 有关的溶解介质及其与 CO₂ 的对比[J]. *沉积学报*, 2010, 28(1): 1-9.
- [33] Davies G R, Smith J L B. Structurally controlled hydrothermal dolomite reservoir facies: An overview [J]. *AAPG Bulletin*, 2006, 90(11): 1641-1690.
- [34] 黄思静,黄可可,张雪花,等. 碳酸盐倒退溶解模式的化学热力学基础——与 CO₂ 有关的溶解介质[J]. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 2009, 36(5): 457-464.
- [35] 于 洲,孙六一,吴兴宇,等. 鄂尔多斯盆地靖西地区马家沟组中组合储层特征及主控因素[J]. *海相油气地质*, 2012, 17(4): 49-56.
- [36] 朱广社,赵俊兴,邵晓岩,等. 苏里格东部马五₅ 储层特征及成藏控制因素[J]. *西南石油大学学报(自然科学版)*, 2014, 36(3): 45-53.
- [37] 时保宏,刘亚楠,武春英,等. 鄂尔多斯盆地古隆起东侧奥陶系马家沟组中组合成藏地质条件[J]. *石油与天然气地质*, 2013, 34(5): 610-618.
- [38] 吴东旭,吴兴宁,曹荣荣,等. 鄂尔多斯盆地奥陶系古隆起东侧马家沟组中组合储层特征及成藏演化[J]. *海相油气地质*, 2014, 19(4): 38-44.

DISSOLUTION SIMULATION EXPERIMENT OF BURIED CARBONATE RESERVOIR: A CASE FROM THE ORDOVICIAN CARBONATE ROCK OF THE WESTERN ORDOS BASIN

LI Yawen¹, WANG Xingzhi¹, ZHAN Yan², YANG Xiyan¹,
HUANG Huiwen¹, DU Yao³, HUO Fei¹

(1 Southwest Petroleum University, School of Geoscience and Technology, Chengdu 610500, China;

2 Exploration Division of Southwest Oil and Gas Field Branch, Chengdu 610500, China;

3 Southwest Oil and Gas Field Branch, Chengdu 610500, China)

Abstract: The corrosion and microscopic characteristics of the Ordovician carbonate rocks in the Ordos Basin were studied by simulation of the carbonate dissolution in different fluids (0.2% acetic acid and CO₂ under partial pressure of 2 MPa respectively) under buried conditions. It is found that the dissolution rates of dolomite in above fluids are obviously higher than those of limestone. In a deeply buried environment, the difference in dissolution rates of the two increases with depth. Dolomite is more likely to dissolve than limestone to form dissolved pores; The dissolution rates for both limestone and dolomite in acetic acid increase with temperature and pressure, while the dissolution rate of the two rocks increases first and then decreases afterwards in CO₂. Under the same temperature and pressure, the dissolution rate of either dolomite or limestone is higher in acetic acid rather than in CO₂; The microscopic characteristics of the rock after the dissolution in either CO₂ or acetic acid are similar. For micritic limestone, dissolution is usually weak and easy to form corrosion pits; In granular limestone, however, corrosion pits are always found in the inner part of the grains; Intergranular pores are often formed by dissolution of dolomite; After dissolution of dolomite, the dissolution of calcite will slow down in general; Dissolved anhydrite mold pores are often observed in anhydritic limestone. The experiment results confirm that the fluid medium under burial conditions play important roles on the development of rock dissolution pores. The dissolution ability of dolomite is greater than that of limestone. The reservoir space developed by dissolution is worthy for attention in oil and gas exploration in the Majiagou Formation of the Ordos Basin.

Key words: corrosion mechanism; microscopic characteristics of dissolution; carbonate rocks; Ordos Basin