

乙酸条件下方解石溶解特征及其地质意义

王明格^{1,2}, 宋土顺², 徐九华¹, 李占芳³, 田壮⁴, 刘胜昌²

1. 北京科技大学资源工程系, 北京 100083
2. 华北理工大学矿业工程学院, 唐山 063009
3. 河北省地矿局第二地质大队, 唐山 063004
4. 华北理工大学轻工学院, 唐山 064000

摘要 针对方解石溶解的显微岩相学特征难以识别的问题,以纯净方解石为对象,依据松辽盆地扶余油层地质条件,通过乙酸-方解石相互作用实验,研究了方解石的溶解特征及其地质意义。结果表明,方解石在不同温度下发生尺度不同的溶解作用及质量损失,离子质量浓度呈现规律性变化,Ca²⁺离子浓度为684.68~1255.25 mg/L, HCO₃⁻离子浓度为2239~3821 mg/L,矿化度为3088~5456 mg/L;方解石溶解的显微岩相学特征包括残余锥、残余细晶叠瓦状排列、齿状残余锥、瘤状残余锥及尖锐残余锥等;乙酸条件下方解石最适合的溶解温度为100~130℃。这项研究可为方解石溶解地质特征鉴定、油气藏储层成岩作用及次生孔隙预测等提供一定的理论基础。

关键词 方解石;溶解特征;溶解温度;乙酸

沉积岩中碳酸盐胶结物包括方解石、菱铁矿和白云石等,其中方解石分布最为广泛^[1],例如鄂尔多斯盆地石盒子组砂岩^[2]和松辽盆地泉头组砂岩^[3]等。碳酸盐的胶结作用直接影响着储层的储集和渗流能力,对储层物性起破坏作用^[1,3,4],同时碳酸盐胶结物的溶解作用可改善孔隙度和渗透率^[1,5,6]。以往研究认为对碳酸盐胶结物起溶解作用的酸性流体包括有机酸、CO₂和H₂S^[5,7,8],因此,开展了大量的有机酸-砂岩/单矿物^[5,9-13]、CO₂-砂岩/单矿物^[5,7,8,14,15]和H₂S-砂岩/单矿物相互作用实验研究^[5],分析指出了温度^[4,5,7,14]、流速^[12]、压力^[4,13]等对碳酸盐胶结物溶解和沉淀的控制作用,建立了方解石溶解和沉淀的反应动力学方程^[7,13,15]。但这些研究尚未对有机酸条件下碳酸盐矿物溶解特征进行观察和识别。为此,本文参考松辽盆地扶余油层地质条件,通过有机酸条件下碳酸盐矿物的溶解实验,利用多种测试手段研究方解石的溶解特征及其地质意义。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验材料选用无次生变化的单晶方解石,如图1所示。

扶余油层P56井薄片观察表明,碳酸盐胶结作用发育在岩屑长石砂岩中,如图2所示;同时发育孔隙衬壁式沥青、石英次生加大边和长石次生加大边。砂岩粒度范围为0.18~0.45 mm,分选要求为中等、磨圆呈次棱角-次圆状,碎屑颗粒之间以线接触为主,其次为点接触,孔隙式胶结,颗粒支撑。通过实验,仔细观察单晶方解石晶面的溶解特征。

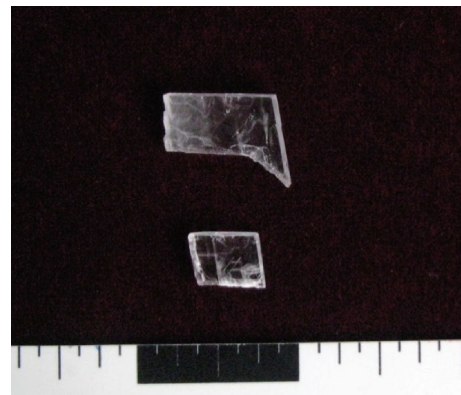


图1 实验用方解石样品照片

Fig. 1 Experimental calcite sample photo

收稿日期:2016-01-04;修回日期:2016-05-06

基金项目:国土资源部公益性行业科研项目(201111002-04);华北理工大学博士启动项目

作者简介:王明格,副教授,研究方向为固体矿产勘查,电子信箱:wmgzf2@126.com

引用格式:王明格,宋土顺,徐九华,等.乙酸条件下方解石溶解特征及其地质意义[J].科技导报,2016,34(18):230-235;doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2016.18.031

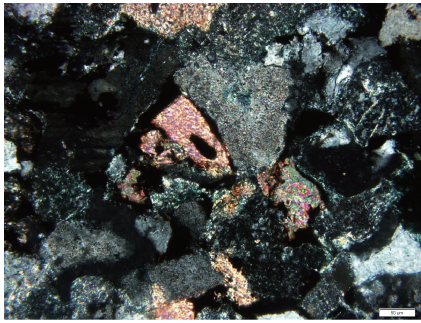


图2 岩屑长石砂岩显微照片

Fig. 2 lithic feldspar sandstone microscopic photograph

实验流体为0.1 mol/L的乙酸溶液500 mL。乙酸是油田水中常见的有机酸类型,油气田开发时水中有机酸以乙酸为主,松辽盆地地层水中的乙酸浓度约为0~0.13 mol/L,实验室通用流体的乙酸浓度为0.15~1 mol/L^[8,11]。

1.2 实验条件及设备

该组实验主要考虑地层条件,地温随埋深增加而升高,在选定的流体和实验时间下,改变单一变量(温度)来研究矿物的次生变化特征。参考扶余油层地质条件,其中地温梯度

约为4.5°C/100 m,年平均地表温度约为5°C,埋深为2750 m,设定5个温度区间,温度范围为70~190°C,温度间隔为30°C,压力为常压。实验反应时间设定为72 h,其中升温 and 降温过程不计算在内。实验采用小型高压反应釜,其内衬为耐酸耐碱的聚四氟乙烯铸成,以避免实验过程被污染。

1.3 实验步骤及测试方法

实验步骤:1)将样品沿解理制成约1.1cm×1.1cm×0.2cm的棱形,同时用蒸馏水清洗、烘干箱干燥和电子天平称重;2)将样品标注正反面后放入反应釜中,将配置0.1 mol/L的乙酸溶液500 mL倒入反应釜并密闭;3)迅速升温至反应温度,保持72 h;4)迅速冷却至室温,取出反应液和样品,对样品进行干燥和称重。

对实验前后的样品进行观察、扫描电镜分析和矿物能谱定量测试,对反应溶液进行离子质量浓度分析,在吉林大学地球科学学院测试中心完成。

2 结果与讨论

2.1 能谱分析

利用扫描电镜对样品中矿物进行能谱分析(表1)。矿物

表1 能谱分析数据统计

Table 1 Spectral analysis data statistics

序号	t/°C	质量分数/%			原子分数/%			可能化学式
		Ca	O	C	Ca	O	C	
1	YC	39.71	50.21	10.08	19.94	63.17	16.89	CaCO ₃
2	YC	30.79	56.01	13.20	14.31	65.22	20.47	CaCO ₃
3	YC	40.54	47.05	12.41	20.29	58.99	20.72	CaCO ₃
4	YC	42.07	46.00	11.93	21.34	58.46	20.20	CaCO ₃
5	YC	39.46	49.86	10.68	19.73	62.45	17.82	CaCO ₃
6	70	38.25	50.18	11.57	18.88	62.06	19.06	CaCO ₃
7	70	36.65	50.46	12.89	17.79	61.34	20.87	CaCO ₃
8	70	34.80	53.57	11.64	16.74	64.57	18.68	CaCO ₃
9	70	43.34	48.67	7.98	22.59	63.53	13.88	CaCO ₃
10	70	40.78	50.81	8.41	20.79	64.9	14.31	CaCO ₃
11	100	32.43	54.99	12.58	15.29	64.92	19.79	CaCO ₃
12	100	40.92	44.39	14.68	20.35	55.29	24.36	CaCO ₃
13	100	30.08	54.47	15.45	13.79	62.56	23.64	CaCO ₃
14	100	24.03	58.32	17.65	10.49	63.79	25.72	CaCO ₃
15	100	24.54	55.33	20.13	10.66	60.18	29.16	CaCO ₃
16	130	32.85	53.86	13.29	15.49	63.61	20.90	CaCO ₃
17	130	29.32	57.48	13.20	13.49	66.24	20.27	CaCO ₃
18	130	30.90	53.59	15.51	14.25	61.89	23.87	CaCO ₃
19	130	30.06	55.13	14.81	13.81	63.48	22.71	CaCO ₃
20	130	27.42	57.99	14.58	12.39	65.63	21.98	CaCO ₃
21	160	37.86	47.93	14.22	18.43	58.46	23.10	CaCO ₃
22	160	39.19	47.96	12.84	19.38	59.42	21.20	CaCO ₃
23	160	38.77	49.91	11.32	19.23	62.02	18.75	CaCO ₃
24	160	38.16	51.80	10.04	18.95	64.42	16.64	CaCO ₃
25	160	37.99	50.62	11.39	18.73	62.53	18.74	CaCO ₃
26	190	40.34	50.88	8.78	20.47	64.67	14.87	CaCO ₃
27	190	41.63	47.92	10.45	21.18	61.08	17.74	CaCO ₃
28	190	26.56	57.19	16.26	11.85	63.94	24.21	CaCO ₃
29	190	31.18	59.51	9.32	14.75	70.54	14.71	CaCO ₃
30	190	39.11	49.82	11.07	19.47	62.13	18.39	CaCO ₃

中元素质量分数和原子分数确定了实验样品为方解石, 化学式可能为 CaCO_3 。实验前和在 160°C 、 190°C 条件下, Ca/C 原子分数约为 1。在 100°C 、 130°C 条件下, Ca/C 原子分数分别为 0.59 和 0.63, 暗示着方解石在该实验条件下最适合的溶解温度可能在 $100\sim 130^\circ\text{C}$ 之间。

2.2 显微观察

通过能谱确定矿物类型, 在扫描电镜下对方解石样品表面进行观察。反应前样品在 850 倍下表面光滑, 无溶解现象, 解理及断口整齐分布, 如图 3 所示。当温度为 70°C 时, 样品在 600 倍下表面发生次生变化, 局部表现为尺度不同的溶解残余锥, 如图 4 所示。当温度为 100°C 时, 样品在 430 倍下表面整体呈现沿解理分布的溶解残余细晶叠瓦状排列现象, 如图 5 所示。当温度为 130°C 时, 样品在 900 倍下表面整体呈现尺度均匀的齿状溶解残余锥, 沿解理定向排列, 如图 6 所示。当温度为 160°C 时, 样品在 250 倍下表面局部呈现尺度差异的瘤状溶解残余锥, 如图 7 所示。当温度为 190°C 时, 样品在 3500 倍下表面呈现尺度较为均一的尖锐溶解残余锥, 局部发育, 如图 8 所示。随着反应温度的升高, 方解石溶解呈现的规律为: 低温和高温条件下, 方解石局部发育溶解作用, 同时显微特征明显; 中温 ($100\sim 130^\circ\text{C}$) 条件下, 方解石整体发育逐层剥离式溶解作用, 形成溶解残余锥。

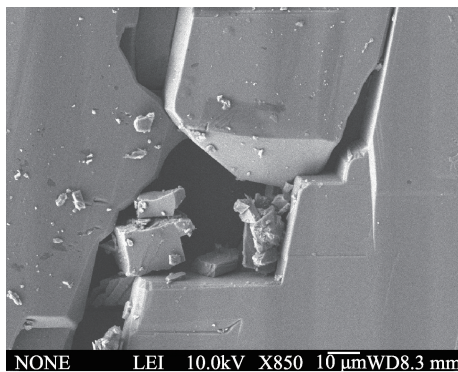


图 3 实验前样品无次生变化

Fig. 3 Samples without secondary change before trial

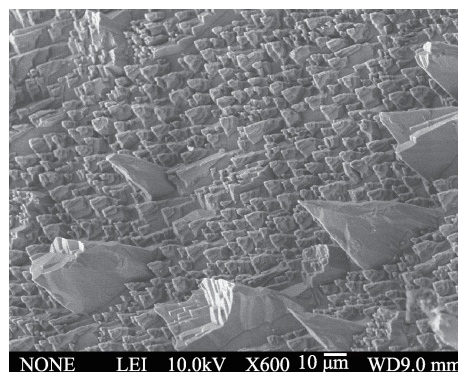


图 4 70°C 样品表面尺度不同的溶解残余锥

Fig. 4 Surface scales of different dissolved residual cones at 70°C

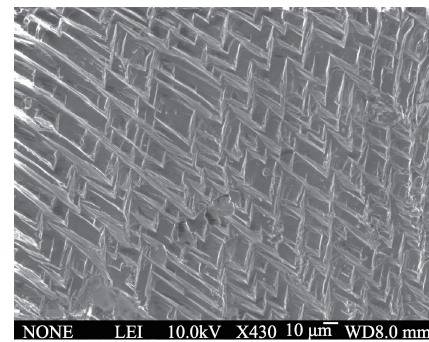


图 5 100°C 样品表面溶解残余细晶呈叠瓦状排列

Fig. 5 Surface residual fine-grains arranged imbricately at 100°C

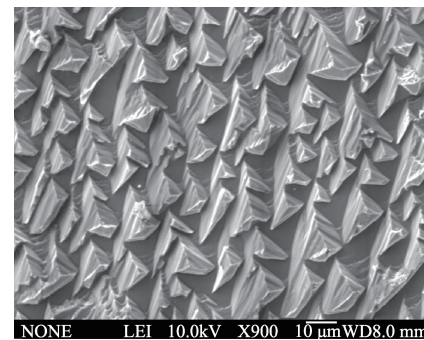


图 6 130°C 样品表面尺度均匀的齿状溶解残余锥

Fig. 6 Surface with residual dentate cones at 130°C

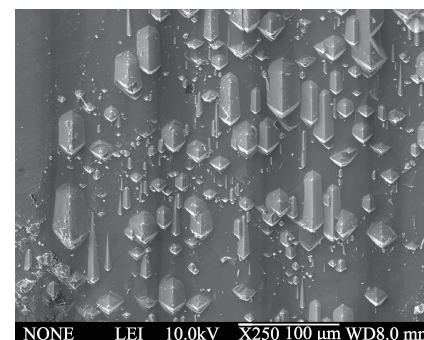


图 7 160°C 样品表面尺度差异的瘤状溶解残余锥

Fig. 7 Surface scale difference of nodular dissolved residual cones at 160°C

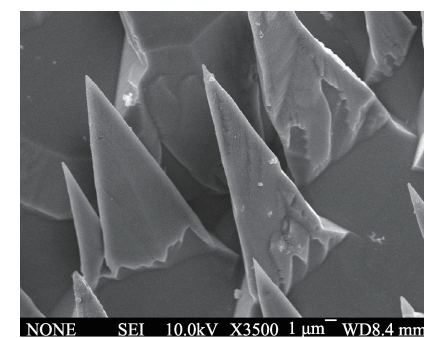


图 8 190°C 样品表面尺度较为均一的尖锐溶解残余锥

Fig. 8 Samples surface scale relatively homogeneously dissolved residual sharp cones at 190°C

2.3 反应液离子变化

反应溶液中主要的离子为 HCO_3^- 和 Ca^{2+} , 其次为微量的 TFe 和 SiO_2 , 统计数据如表 2 所示。 Ca^{2+} 离子质量浓度在 684.68 ~ 1255.25 mg/L 之间, 平均值为 916.42 mg/L。 HCO_3^- 离子质量浓度在 2239 ~ 3821 mg/L 之间, 平均值为 3083 mg/L。

矿化度在 3088 ~ 5456 mg/L 之间, 平均值为 4191.2 mg/L。 主要离子质量浓度和矿化度在 100℃ 实验条件下最高, 整体呈鞍式变化规律, 如图 9 所示。 整个实验过程中 pH 值 < 5, 值得注意的是在 100℃ 实验条件下 pH 最高为 4.74, 如图 10 所示, 暗示着该条件下乙酸的消耗量最大。

表 2 反应溶液离子质量浓度数据统计
Table. 2 Reaction solution concentration data statistics

编号	t/°C	离子质量浓度/(mg·L ⁻¹)				pH	矿化度/(mg·L ⁻¹)
		Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	TFe	SiO ₂		
T ₁	70	746.13	2965	0.16	3.68	4.40	3802
T ₂	100	1255.25	3821	0.20	1.92	4.74	5456
T ₃	130	684.68	2239	0.13	1.46	4.34	3088
T ₄	160	772.46	2767	0.11	3.16	4.48	3774
T ₅	190	1123.58	3623	0.17	1.50	4.67	4836

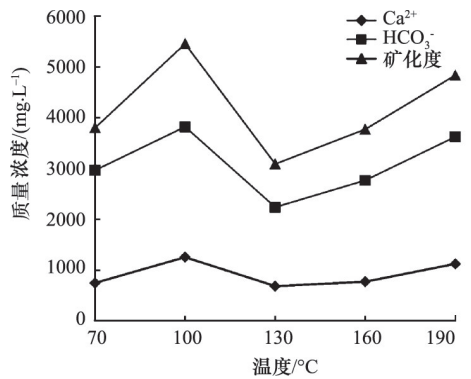


图 9 反应溶液中离子质量浓度随温度变化
Fig.9 Concentration with temperature variation

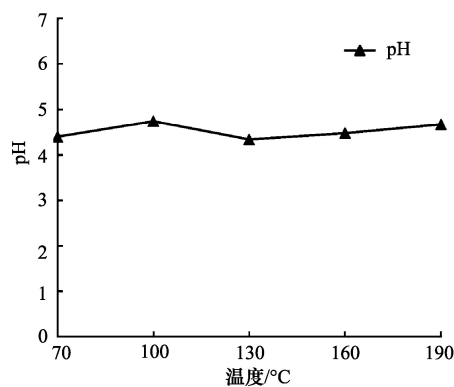


图 10 反应溶液中 pH 值随温度变化
Fig.10 pH value with temperature variation

2.4 质量变化

实验完成后, 对 5 组方解石样品分别进行清洗、干燥和称重处理, 并对样品的质量变化进行统计分析, 如表 3 所示。 样品质量损失为 0.9 ~ 1.65 g, 平均为 1.24 g, 质量损失百分比为

44.78% ~ 83.59%。 对比 5 组实验, 值得注意的是, 在 100℃ 实验温度条件下样品的质量损失最大, 质量损失百分比为 83.59%, 说明在该条件下方解石的溶解作用最强。

表 3 实验样品质量变化统计
Table 3 Quality score statistics for experiment sample loss

编号	t/°C	样品质量/g		质量损失 百分比/%
		实验前	实验后	
T ₁	70	1.64	0.49	70.12
T ₂	100	1.95	0.32	83.59
T ₃	130	2.01	1.11	44.78
T ₄	160	1.98	0.85	57.07
T ₅	190	1.72	0.32	81.40

2.5 溶解特征分析

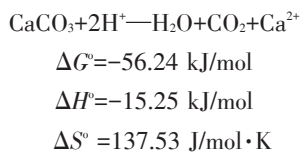
地质条件下, 储层砂岩中方解石的溶解作用难以识别。 方解石的溶解作用不同于长石类矿物的溶蚀、溶解作用, 在实验和实际地质条件下研究发现, 长石发生溶蚀、溶解作用后, 形成条带状粒内溶蚀孔隙, 同时形成溶蚀、溶解残余和粒内沉淀新生黏土类矿物充填^[2,8,11]; 而方解石发生溶解后, 一般不留痕迹。 因此, 前人通过地质现象^[1]、数值模拟^[4,15]或实验离子质量浓度^[5,13,14]变化, 推断方解石是否发生溶解作用。

实验条件下方解石溶解特征表现为残余锥、残余细晶叠瓦状排列、齿状残余锥、瘤状残余锥和尖锐残余锥等。 在 CO_2 流体-咸水条件下^[4], 方解石溶解表现为溶蚀坑、溶蚀带和溶蚀晶锥现象, 本次实验研究通过高分辨率扫描电镜观察发现, 方解石的溶解作用具有类似的现象, 在 70 ~ 190℃ 下形成不同尺度的溶解残余锥。 结合松辽盆地扶余油层方解石胶结物显微岩相学特征^[3], 认为在方解石胶结物边部或表面发

育齿状、瘤状或尖锐残余锥即可解释为方解石发生了溶解作用。

2.6 溶解温度分析

鉴于方解石在储层中分布的广泛性,以及方解石的溶解作用可改善储层的孔隙度和渗透率,前人通过实验^[5,13,14]和数值模拟^[4,15]对方解石的溶解作用进行了相关研究,指出不同温度下离子质量浓度变化特征及F⁻、Cl⁻等离子对方解石溶解能力的影响。沉积盆地条件下,温度低于80℃时,细菌分解有机酸;温度高于80℃时,一般认为不存在与有机酸作用的细菌,有机酸得以进入孔隙,使孔隙流体的pH值降低,此时方解石的反应为



值得注意的是,当成岩温度超过120℃时,有机酸(主要为乙酸)将脱羧并释放CO₂。前人通过数值模拟研究乙酸条件下方解石的溶解过程认为,升温初期乙酸的电离度增加,160℃以上时乙酸则完全分解,促使方解石溶解作用降低,推断乙酸的溶蚀能力在120℃左右最高^[5]。本次研究通过扫描电镜及能谱、水溶液离子质量浓度和实验前后质量变化分析表明:仅在100~130℃度乙酸条件下,Ca/C原子分数均低于1,分别为0.59和0.63,暗示着方解石中Ca²⁺溶出率最强。同时,样品表面整体呈现沿着解理分布的溶解残余细晶叠瓦状排列和尺度均匀的齿状溶解残余锥现象,分别如图5、图6所示。实验样品质量损失百分比在44.78%~83.59%之间,并且在100℃时质量损失百分比最高。因此,推断乙酸条件下方解石最适合的溶解温度在100~130℃之间。

3 结论

1) 方解石在不同温度下发生尺度不同的溶解作用,导致质量损失,质量损失百分比在44.78%~83.59%之间;Ca²⁺离子浓度为684.68~1255.25 mg/L, HCO₃⁻离子质量浓度为2239~3821mg/L,矿化度为3088~5456 mg/L。

2) 方解石溶解的显微特征包括残余锥、残余细晶叠瓦状排列、齿状残余锥、瘤状残余锥和尖锐残余锥等。

3) 乙酸条件下方解石最适合的溶解温度在100~130℃之间。

本文研究结果对于方解石溶解地质特征鉴定、油气藏储层成岩作用和次生孔隙预测等具有一定的指导意义。

参考文献(References)

[1] 于炳松, 赖兴运. 克拉2气田储集岩中方解石胶结物的溶解及其对次生孔隙的贡献[J]. 矿物岩石, 2006, 26(2): 74-79.
Yu Bingsong, Lai Xingyun. Dissolution of calcite cement and its contribution to the secondary pores of reservoir in the Kela 2 gas field in the Tarim Basin[J]. J. Mineral Petrol, 2006, 26(2): 74-79.

[2] 宋土顺, 陶学双, 刘立, 等. 鄂尔多斯盆地西缘马家滩地区石盒子组砂岩的岩石学、地球化学与成岩作用特征[J]. 世界地质, 2012, 31(4): 648-655.
Song Tushun, Tao Xueshuang, Liu Li, et al. Sandstone petrology, geochemistry and diagenetic features of Shihezi Formation in Majiatan area, western Erdos Basin[J]. Global Geology, 2012, 31(4): 648-655.

[3] 宋土顺, 马锋, 刘立, 等. 大庆长垣扶余油层砂岩中方解石胶结物的碳、氧同位素特征及其成因[J]. 石油与天然气地质, 2015, 36(2): 255-261.
Song Tushun, Ma Feng, Liu Li, et al. Features and genesis of carbon-oxygen isotopes in calcite cement from sandstone in oil-bearing Fuyu layer of Daqing Placanticline[J]. Oil & Gas Geology, 2015, 36(2): 255-261.

[4] 侯月明, 崔振昂. 流动热水介质下方解石溶解动力学数值模拟[J]. 天然气技术, 2010, 4(6): 29-31.
Hou Yueming, Cui Zhenang. Numerical simulation of calcite dissolution kinetics under flowing thermal water[J]. Natural Gas Technology, 2010, 4(6): 29-31.

[5] 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.
Fan Ming, Hu Kai, Jiang Xiaoqiong, et al. Effect of acid fluid on carbonate reservoir reconstruction[J]. Geochimica, 2009, 38(1): 20-26.

[6] 曲希玉, 朱文慧, 刘立, 等. 松辽盆地南部含片钠铝石砂岩储层岩石学特征及成因[J]. 科技导报, 2015(7): 13-19.
Qu Xiyu, Zhu Wenhui, Liu Li, et al. Petrology characteristics and the origin of dawsonite-bearing sandstone reservoir in southern Songliao basin[J]. Science & Technology Review, 2015(7): 13-19.

[7] Plummer L N, Parkhurst D L, Wigley T M L. Critical review of the kinetics of calcite dissolution and precipitation[J]. Acs Symposium, 1979, 3(12): 1663-1670.

[8] 宋土顺, 曲希玉, 刘红艳, 等. 岩屑长石砂岩与CO₂流体在水热条件下的相互作用[J]. 矿物岩石, 2012, 32(3): 19-24.
Song Tushun, Qu Xiyu, Liu Hongyan, et al. Lithic feldspathic sandstone and CO₂ under hydrothermal fluid interaction[J]. J. Mineral Petrol, 2012, 32(3): 19-24.

[9] 刘璟, 赵峰华, 湛书, 等. 方解石处理酸性矿排水次生矿物学和渗透性的研究[J]. 煤炭学报, 2012, 37(6): 1010-1014.
Liu Jing, Zhao Fenghua, Chen Shu, et al. Experimental study on secondary mineralogy and permeability during treatment acid mine drainage using calcite[J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(6): 1010-1014.

[10] 张学洪, 许立巍, 朱义年, 等. 石灰石和方解石预处理酸性含氟废水的试验研究[J]. 矿冶工程, 2005, 25(2): 49-52.
Zhang Xuehong, Xu Liwei, Zhu Yinian, et al. Utilization of limestone and calcite in the pre-treatment of acidic fluoride-containing wastewater[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2005, 25(2): 49-52.

[11] 张慧, 宋土顺, 刘立, 等. 酸性流体作用下斜长石的稳定性[J]. 世界地质, 2014, 33(3): 535-542.
Zhang Hui, Song Tushun, Liu Li, et al. Plagioclase stability under acidic fluid action[J]. Global Geology, 2014, 33(3): 535-542.

[12] Lehmann O, Birnhack L, Lahav O. Design aspects of calcite-dissolution reactors applied for post treatment of desalinated water[J]. Desalination, 2013, 314(4): 1-9.

[13] Al-Khaldi M H, Nasr-El-Din H A, Mehta S, et al. Reaction of citric acid with calcite[J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62(21): 5880-5896.

[14] 孟繁奇, 李春柏, 刘立, 等. CO₂-咸水-方解石相互作用实验[J]. 地质

科技情报, 2013, 32(3): 171-176.

Meng Fanqi, Li Chunbai, Liu Li, et al. Experiment of CO₂-saline water-calcite interactions[J]. Geological Science and Technology Information, 2013, 32(3): 171-176.

[15] 刘再华, Wolfgang D. 流动 CO₂-H₂O 系统中方解石溶解动力学机制-

扩散边界层效应和 CO₂ 转换控制[J]. 地质学报, 1998, 72(4): 340-348.

Liu Zaihua, Wolfgang D. Dissolution kinetics of calcite in CO₂-H₂O solutions in turbulent flow: the role of the diffusion boundary layer and the slow reaction CO₂ + H₂O ⇌ H⁺ + HCO₃⁻[J]. Acta Geologica Sinica, 1998, 72(4): 340-348.

Characteristics and geological significance of calcite dissolution under acetic acid conditions

WANG Mingge^{1,2}, SONG Tushun², XU Jiuhua¹, LI Zhanfang³, TIAN Zhuang⁴, LIU Shengchang²

1. Resource Engineering Department, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China
2. School of Mines Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, China
3. The Second Geological Brigade of Hebei Geology and Mineral Exploration Bureau, Tangshan 063004, China
4. Qinggong College, North China University of Science and Technology, Tangshan 064000, China

Abstract Since it is difficult to identify microscopic petrographic features of calcite dissolution, we take, pure calcite as the research object, and base on the Fuyu reservoir geological conditions of Songliao basin to study the calcite dissolution characteristics and geological significance through acetic acid - calcite interaction experiments. Results show the followings. Calcite is found of having different scale dissolutions and mass losses in different temperatures; ion concentration show regular changes, with Ca²⁺ ion concentration being 684.68~1255.25 mg/L, HCO₃⁻ ion concentration 2239~3821 mg/L, salinity 3088~5456 mg/L; calcite dissolution microscopic features include residual cone, residual fine crystal imbricate arrangement, dentate residual cone, tumor residual cone, residual sharp cone, etc.; under the acetic acid condition the most suitable temperature for calcite dissolution is 100 ~ 130 °C. This study provides a certain theoretical basis for the identification of geological features of calcite dissolution reservoir and the function of reservoir into rock, and secondary porosity prediction.

Keywords calcite; dissolution characteristics; dissolution temperature; acetic acid

(责任编辑 韩星明)