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

肖林萍

(西南交通大学岩土中心,成都)

[内容提要] 陕甘宁盆地下奥陶统马家沟组五段为潮坪相碳酸盐岩夹蒸发盐沉积。马五段经历 了多期复杂的成岩作用,其中溶蚀作用对马五段影响深刻。首次引用热力学理论对埋藏条件下 碳酸盐岩溶蚀作用进行了理论分析和计算。其结果表明碳酸盐岩在埋藏成岩的不同温度压力条 件下,酸性介质中溶解反应的吉布斯自由能均为负值,说明反应可自动向方解石、白云石溶解的 方向进行,并随着温压的升高溶解的趋势增大,而且白云石溶解的趋势比方解石更大。碳酸盐岩 溶蚀作用是受热力学规律支配的自然地质作用。碳酸盐岩溶蚀实验模拟的热力学数学模型对陕 甘宁盆地油气田勘探具有重大的理论意义和实际应用价值。

关键词 实验模拟 碳酸盐岩 陕甘宁盆地 吉布斯自由能

1 概述

本文研究內容是石油天然气总公司"八五"重点攻关课题"碎屑岩骨架组份和碳酸盐溶 蚀过程的实验模拟研究"^④的一部分。埋藏条件下碳酸盐岩油气储层溶蚀成岩过程模拟研究 是当今储层沉积学和储层地球化学研究的重要前缘领域,它与油气的重要储集空间——次 生孔隙的发育机理密切相关,因而成为国内外沉积学、石油地质学和其它有关学科研究的重 要内容之一。80年代以来,人们投入了大量人力物力进行这方面的研究,但实验条件大多仅 限于表生条件,埋藏条件下的研究却很少。针对这种情况,本次实验研究设计了从表生到埋 藏成岩过程的不同温度、压力、溶解介质和碳酸盐岩岩石类型的溶蚀实验模拟研究,重点进 行了埋藏条件下碳酸盐岩溶蚀实验研究。并以陕甘宁盆地下古生界奥陶系天然气储层为实 验研究的对象,企图对这些问题作出尽可能清楚的回答,以解决目前油气田勘探中一些急待 解决的问题。

下古生界马家沟组碳酸盐岩经历了多期构造活动,成岩环境变化大,成岩作用复杂, 成岩类型多变,叠加效应明显(谢庆邦等,1994)^[1]。这不仅改变了岩石的矿物成份、结构构 造,而且强烈地影响了岩石孔隙类型、结构特征及孔隙数量,也控制着储集层段的分布规

中本文1997年5月收稿。

梁题参加人员还有:黄思静教授、张文正高工等。

律。因而对埋藏条件下的碳酸盐岩所经历的溶蚀成岩过程进行实验模拟,是加强成岩地球 化学研究和成岩定量化研究的重要途径。为油田次生孔隙有利区段预测和油气勘探提供重 要参数。

2 陕甘宁盆地碳酸盐岩溶蚀实验与地质特征

2.1 实验样品制备与实验条件

2.1.1 样品制备

实验样品采自陕甘宁盆地中东部下奥陶统碳酸盐岩储层马家沟组第五段。计三种岩性: 微晶白云岩采自G-22 井,现今埋深3497.19m;膏斑云岩采自东部的榆九井,其深度为 2237.26m~2244.57m;白云质灰岩采自中部陕20 井,其埋深为3608.5~m。样品采集要求岩 石有代表性,岩性尽可能地均一,再就是考虑岩性在盆地中东部的分布情况(黄尚瑜等, 1987)^[2]。

将采集的样品磨制成长4.5cm,宽1.5cm,高1cm的长条,使每个样品的大小、形状、表面 积一样,以便实验后进行相同表面积下岩石溶蚀量的比较,共计磨制十二个样品。其中,微晶 白云岩5个,微晶白云质灰岩2个,膏斑微晶云岩5个。

2.1.2 实验条件(温度、压力、介质)与实验装置

马家沟组是陕甘宁盆地天然气的主要储层之一,其埋深一般大于2000m,这个深度相当 的成岩温压条件一般是温度75℃、压力20MPa,因此,选择了75℃、20MPa 作为浅埋藏成岩 的温压条件。随着埋深增加,温压也增加,因而又选择了100℃、25MPa(3000m 左右)和 130℃、30MPa(约4000m)的温度、压力,以这三个温压分别作为各实验的温压条件。它们大 致代表了从浅埋藏成岩早期到深埋藏成岩中晚期,有机质从未成熟到成熟、高成熟的成岩阶 段。

由于埋藏条件下,地层中介质溶液都呈一定的酸性,而乙酸是油田水中最常见的有机酸 类型,因而选择了低浓度的乙酸溶液作为溶解介质,其初始浓度为0.00013mol/L,25℃时 pH值为4.32。除此之外,为了了解在埋藏成岩的相对高温高压条件下,中性水对碳酸盐岩 的溶蚀起多大作用,所以又选择了一个蒸馏水作为介质。

选定好温压及介质条件后,将中间容器装满乙酸溶液,然后将被溶岩石放入反应压力容器内,封口后从小孔注入乙酸溶液。接好针形阀,按图1的实验装置图连接好,进行实验。

2.2 实验前的原样测试

实验前,将原岩样进行了烘干、称量、显微镜薄片鉴定、X 射线衍射分析、扫描电镜观察 等测试。

(1)薄片显微镜和扫描电镜鉴定特征

微晶白云岩:

晶粒大小为0.001mm~0.005mm,白云石晶体自形程度高,呈菱面体,晶体间发育晶间 微孔。泥一微晶结构,纹层状构造见缝隙,直径大小0.005mm 左右。矿物含量:白云石含量约 83%(其中铁白云石3%),方解石含量13%,黄铁矿1%,自生石英1%,泥质2%。

微晶白云质灰岩:

晶粒大小在10μm~30μm之间,泥一微晶结构,晶粒呈半自形一自形,白云化强烈,白云 石晶粒自形程度高,呈斑块分布,见少量黄铁矿球粒及丝片状伊利石粘土,见小裂缝,未见溶



图1 埋藏条件下碳酸盐岩溶蚀实验装置示意图

1. 往复柱塞平流泵,LP-05型,42MPa;2. 中间容器,35MPa(2-1.10000ml,2-2.1000ml);3. 六通阀门座;

4. 压力表,60MPa;5. 反应压力容器,300ml,40MPa;6、7、8. 针形压力阀;9. 恒温油浴锅;10. 加热甘油;11. 压力管线

Fig. 1 Sketch to show the experimental apparatus for dis solution of the

carbonate rocks in burial conditions

1=reciprocating plunger advection pump, LP-05, 42 MPa;

2=intermediate container, 35 MPa(2-1:10000 ml;2-2:1000 ml);3=valve seat with six switches;

4=pressure gauge,60 MPa,5=pressure vessel for reaction,300 ml,40 MPa;

6,7 and 8=needle pressure switch,9=thermostat oil pot,10=heating glycerine,11=pressure pipe

蚀痕迹。岩石中方解石含量为73%,白云石含量为24%,伊利石含量2%,黄铁矿0.5%,微晶 石英0.5%。

育斑微晶云岩:

泥一微晶结构,白云石晶粒大多小于0.003mm,半自形一自形。硬石膏显示斑块状构造,偶见黄铁矿。 CPS _____

(2)X 射线衍射分析

微晶白云质灰岩:

X 射线衍射图(图2) 中,方解石104 面网强度 为2452cps,白云石104 面 网强度为7922cps,其比值 为3.095,换算得出整个 岩石的Ca/Mg 重量比为 10.30。

微晶白云岩:

X 射线衍射图(图3) 中,方解石104 面网强度 为6355cps,白云石104 面网强度为23210cps,其 比值为0.273,换算成 Ca/Mg 重量比为2.34。

膏斑微晶云岩:







X 射线衍射图(图4)中,无方解石反射,因此除石膏外,岩石全由白云石组成,白云石中 CaCO₃ MgCO₃ 摩尔分数相同,均为50%,因而换算成Ca/Mg 重量比为1.67。

3 碳酸盐岩在不同温压条件下的溶蚀实验模拟的热力学数学模型的建立

3.1 溶蚀实验的热力学数学模型

热力学上,化学反应的吉布斯自由能(Gibbs free energy)增量(ΔG)可用作热力学过程 的方向和限度的判据,以及作为过程不可逆性大小的量度。当ΔG>0,过程不可能自动发生; ΔG=0,过程平衡;ΔG<0,过程自动发生(不可逆),ΔG 值越低,说明自动过程越易发生,而 且反应越快(王高尚等,1992)^[3]。将此原理用于本次实验中岩石的矿物和离子溶液反应,根 据有关碳酸盐矿物的热力学数据和热力学原理,计算不同温压条件下碳酸盐矿物反应的吉 布斯自由能ΔG,从理论上阐明了碳酸盐岩溶蚀作用中化学反应的方向、限度以及温度压力 对溶蚀作用的影响。

不同温度、压力条件下,反应物质的吉布斯自由能增量计算方程式(Belonoshko, A. B., 1991)^[4]为:

$$\Delta G = \Delta_r H^0(298.15\text{K}) - T\Delta_r S^0(298.15\text{K}) + \int_{298.15\text{K}}^T \Delta C_p dT - T \int_{298.15\text{K}}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT + \int_{10^5}^p \Delta_r V dP$$
(1)

在本次实验中是固体矿物(白云石、方解石)在溶液中的溶解反应,并有离子生成,因而 属于固体一流体相反应。对于固体一流体相反应,通常将(1)式中的体积积分项分开成固体 相和流体相处理,上式即为:

$$\Delta G = \Delta_r H^0(298.15\text{K}) - T\Delta_r S^0(298.15\text{K}) + \int_{298.15\text{K}}^T \Delta C_p dT - T \int_{298.15\text{K}}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT + \Delta_r V^0_{\bullet}(298.15\text{K})(\text{P} - 10^5\text{Pa}) + \int_{\bullet}^{10^5} V_m dP$$
(2)

此式(2)即为本文中热力学计算的基本方程(Barbara R. et al., 1994)^[5]。

(2)式中4,H°(298.15K)为标准状态下反应进度为1mol的焓变,可根据热力学手册上 (Helgeson,H.C.1981)^[6]查出的各物质的标准摩尔生成热4;H[°]_m(B,298.15K)进行计算,即:

 $\Delta_{H^{0}}(298.15\mathrm{K}) = \left\{ \sum_{B} V_{B} \Delta_{H} H^{0}_{m}(B, 298.15\mathrm{K}) \right\}_{m} - \left\{ \sum_{B} V_{B} \Delta_{H} H^{0}_{m}(B, 298.15\mathrm{K}) \right\}_{m}$ (A)

(A)式中B为反应式中的任一物质,V_B为B物质的化学计量数,pr为产物,re为反应物 (下同)。

(2)式中的Δ,S°(298.15K)是标准状态下化学反应进度为1mol时的熵变,而TΔ,S°
 (298.15K)是温度为T 时化学反应的熵变,其值可按下式计算。

 $T\Delta_{r}S^{\circ}(298.15K) = T\left\{\sum_{B} V_{B}S^{\circ}_{m}(B,298.15K)\right\}_{pr} - \left\{\sum_{B} V_{B}S^{\circ}_{m}(B,298.15K)\right\}_{re}$ (B) (B)式中的S^{\circ}_{m}(B,298.15K)为B物质的标准摩尔熵。

(2)式中 $\int_{298.15K}^{T} \Delta C_{p} dT - T \int_{298.15K}^{T} \frac{\Delta C_{p}}{T} dT$ (C)

为温度为T 状态下反应进度为1mol 时的热容变化,由于本实验反应涉及的矿物和离子热容 系数到目前为止还不全,所以矿物(白云石、方解石)和水、二氧化碳的热容变化采用热容系 数a、b、c,由公式C,=a+bT+cT⁻²求算;溶液中Ca、Mg 离子的热容变化采用H. Helgeson (1981)^[8]相应温度下的热容数值。再根据热容的加和性,将矿物和离子在反应中的热容变化 累加起来,即为我们溶解反应的热容变化值,也就是上面(C)式的值。

(2)式中Δ,V¹(298.15K)(P-10⁶Pa)是压力为P时化学反应的固体相体积变化对吉布 斯自由能的贡献,可按下式计算:

$$\Delta V_{\bullet}^{0}(298.15\mathrm{K})(P-10^{5}\mathrm{Pa}) = \left\{ \sum_{B} V_{B} V_{m}^{0}(B,298.15\mathrm{K}) \right\}_{\mathrm{pr}} - \left\{ \sum_{B} V_{B} V_{m}^{0}(B,298.15\mathrm{K}) \right\}_{\mathrm{re}}$$
(D)

(D)式中V%(B,298.15K)为标准状态下的摩尔体积,可从热力学手册中查得。

(2)式中的最后一项

 $\int_{0}^{10^{5}} V_{\rm m} dP \tag{E}$

为流体相(本文实验涉及的流体为二氧化碳和水)反应过程中体积变化对反应的吉布斯自由 能的贡献,式中V_m需要从Redlich-Kwong 状态方程

 $R = PT/(V_{\rm m}-b) - a/\langle V_{\rm m}(V_{\rm m}+b)T^{1/2} \rangle$ (3)

中求解得出。Redlich-Kwong状态方程式中P、T为任意压力和温度,R为摩尔气体常数,a、 b可由下式确定:

 $a=0.42748Tc^{2.5}R^2/Pc$; bark^{1/2}cm⁶mol⁻²

b=0.08664RTc/Pc cm³mol⁻¹

此处Pc、Tc 分别为流体的临界压力和温度。从Redlich-Kwong 状态方程求解V_m,计算

量很大,必须由计算机完成。解Redlich-Kwong 状态方程的部分步骤如下: 该方程可化为 $V_m^3 + V_m^2(-RT/P) + V_m(a/PT^{1/2} - b^2 - bRT/P) - ab/PT^{1/2} = 0$ (4) $\diamond: u = -RT/P$ $q = a/PT^{1/2} - b^2 - bRT/P$ $r = -ab/PT^{1/2}$ 则(4)式为: $V_m^3 + uV_m^2 + qV_m + r = 0$ (5) 再令: $V_m = x - u/3$ $m = 1/3(3q - u^2)$ $n = i/27(2u^3 - 9uq + 27r)$ 则(4)式进而变为: $x^2 + mx + n = 0$ (6)

通过编程序(见附录)用计算机解此方程求得x,再求得 V_m (单位 cm^3)。将T=40C, P=1MPa;T=75C,P=20MPa;T=100C,P=25MPa;T=130C,P=30MPa 时分别代入 方程(3),求得反应中水的 V_m 分别为2.000028,2.000037,2.000041,2.000048,二氧化碳的 V_m 分别为2.000030,2.000037,2.000050,2.000060。上面这四种温度、压力条件下,即40C、 1MPa,75C、20MPa、100C、25MPa 和130C、30MPa 条件下,流体在反应过程中体积变化很 小,均约为2.0000cm³。这说明在实验的溶解反应中,温压对流体体积变化的影响很小,这正 与实验的实际情况吻合。

3.2 方解石在不同温压条件下溶解反应的热力学计算

方解石在酸性溶液(碳酸水、乙酸)中的溶解反应式为:

$$CaCO_3 + H + \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_2 + H_2O$$

	CaCO3	H+	Ca ²⁺	CO:	H₂O
$\Delta_l H^0_{\mathbf{m}}(\mathrm{KJ})$ '	- 1208. 22	0	- 542. 61	- 393. 52	-285.83
$S^{\circ}_{\mathbf{m}}(\mathbf{J} \cdot \mathbf{K}^{-1} \cdot \mathbf{mol}^{-1})$	92. 68	0	- 56. 43	213. 69	69. 91
V ⁰ _m (cm ³ • mol ⁻¹)	36. 934	0	18.5	24465	18.068
Cp 系数或Cp	a = 104.5 b = 0.0219 $c = 2.59 \times 10^{6}$	0 0 0	$C_p^{75C} = 244.95$ $C_p^{100C} = 274.21$ $C_p^{130C} = 290.93$	44. 22 8. 79×10 ^{−3} 8. 62×10 ⁵	30. 5 0. 0103 0. 00

各反应物生成物的热力学数据为:

将以上数据、实验的温度、压力及各温度下的Ca²⁺离子的热容代入计算公式,即可求出 (A)、(B)、(C)、(D)、(E)式的值。

当T = 100°C = 373.15K,

 $P=2.5 \times 10^{7}$ Pa时 (A)式= $\Delta H^{\circ}(298.15K)$ $= \left\{ \sum V_{\rm B} \Delta_{\rm f} H^{\rm o}_{\rm m}({\rm B}, 298.15{\rm K}) \right\}_{\rm ar} - \left\{ \sum V_{\rm B} \Delta_{\rm f} H^{\rm o}_{\rm m}({\rm B}, 298.15{\rm K}) \right\}_{\rm m}$ =-542, 61-393, 52-285, 83-(-1208, 22)=-13.74(KJ/mol)(B)式= $T\Delta_r S^{\circ}(298.15K)$ $= T \left\{ \left[\sum_{n} V_{B} S_{m}^{0} (298.15 \text{K}) \right]_{\text{pr}} - \left[\sum_{n} V_{B} S_{m}^{0} (298.15 \text{K}) \right]_{\text{re}} \right\}$ =T(-56, 43+213, 96+69, 91-90, 68)=134.49T $=134.49 \times 373.15$ = 50.16(KJ/mol) $(C) \mathbf{x} = \int_{T_{\text{res}}}^{T} \Delta_{r} C_{p} dT - T \int_{T_{\text{res}}}^{T} \frac{\Delta C_{p}}{T} dT$ $= \left[\int_{-\infty}^{T} C_{pCa^{2+}} + dT + \int_{-\infty}^{T} (C_{pCO_{2}} + C_{pH_{2}O} - C_{pCaCO_{3}}) dT \right]$ $-T\left[\int_{ans}^{T} \frac{C_{pCa^{2+}}}{T} dT + \int_{ans}^{T} \frac{C_{pCa_{2}} + C_{pH_{2}O} + C_{pCaCO_{3}}}{T} dT\right]$ $= \int_{200.15K}^{T} C_{pC_{0}^{2+}} + dT + \int_{200.15K}^{T} \left[(44.22 + 8.79 \times 10^{-3}T - 8.62 \times 10^{5}T^{-2}) \right]$ + $(30.5 + 10.3 \times 10^{-3}T) - (-173.87 + 100.21 \times 10^{-3}T - 41.35 \times$ $10^{5}T^{-2}]dT - T\{\int_{208.15K}^{T} \frac{C_{pCa^{2+}}}{T}dT + \int_{208.15K}^{T} [(44.22 + 8.79 \times 10^{-3}T)] dT + \frac{1}{208.15K} [(44.28 + 8.79 \times 10^{-3}T)] dT + \frac{1}{208.$ $-8.62 \times 10^{5}T^{-2}$ + (30.5 + 10.30 × $10^{-3}T$) - (-173.87 + 100.21 $\times 10^{-3}T - 41.35 \times 10^{5}T^{-2} dT/T$ $(C_{aca}+ E 由 査 表 求 得, CO, H, O, CaCO, 的 热溶 h C_{a} = a + bT - CT^{-2} 计 (2)$ $=C_{pCa^{2+}}|_{298.15K}^{T}-(99.15+\frac{81.22}{2}\times10^{-3}T^{2}+\frac{32.73}{T})|_{298.15K}^{T}-T[C_{pCa^{2+}}\ln T|_{298.15K}^{T}]$ + $(-99.15 \ln T - 81.12 \times 10^{-3} T - \frac{32.73 \times 10^{5}}{2T^{2}})|_{298.15K}^{T}$ 代入T=100℃时,Ca²⁺的热容C_{bCa²⁺}=274.21得; (C) $\mathbf{R} = 274.21 \times T |_{298.15K}^{T} - (99.15T + \frac{81.12}{2} \times 10^{-3}T^{2} + \frac{32.73 \times 10^{5}}{T} |_{298.15K}^{T}$ $-T[2742.21\ln T|_{298.15K}^{T} - (99.15\ln T + 81.12 \times 10^{-3}T - \frac{32.73 \times 10^{5}}{2T^{2}})|_{298.15K}^{T}]$ =-4.74(KJ/mol)(D)式= $\Delta_V_s^{\bullet}(298.15K)(P-10^5Pa)$ $=\Delta_r V_s(298.15 \text{K})(2.5 \times 10^7 \text{Pa} - 10^5 \text{Pa})$ = -1.38(KI/mol) $(\mathbf{E})_{\mathbf{R}} = \int_{\mathbf{m}}^{P} V_{\mathbf{m}CO_{2}} dP + \int_{\mathbf{m}}^{P} V_{\mathbf{m}H_{2}O} dP$ $= \int_{-\infty}^{P} 2.000041 dP + \int_{-\infty}^{P} 2.000056 dP$ = 0.0996 (KI/mol)

故
$$\Delta G = (A) - (B) + (C) + (D) + (E) = -13.74 - 50.16 - 4.74 - 1.38 + 0.0996$$

= -69.9204(KJ/mol)

即 埋藏条件下当T = 100 ℃, $P = 2.5 \times 10^7$ Pa时, 方解石溶解反应的吉布斯自由能为 - 69.904(KJ/mol)。

用同样方法,可计算出其它不同实验温度、压力条件下,方解石溶解反应的吉布斯自由 能分别为:

T=75°C, P=20MPa时, $\Delta G=-61.60$ (KJ/mol)

T = 130°C, P = 30MPa 时, $\Delta G = -72.63$ (KJ/mol)

3.3 白云石在不同温压条件下溶解反应的热力学计算

白云石在酸性溶液中的溶解反应式为:

$$CaMg(CO_3)_2 + H^+ = Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2CO_2 + H_2O_2$$

各反应物、生成物相应的热力学数据为:

		CaMg(CO3)2	Н+	Ca ²⁺	. Mg ²⁺	2CO2	2H2O
∆¦H∰(K	D	-2329.86	0	- 542.6	. 4 46. 32	-793. 52	-2×285.3
<i>S</i> [●] (KJ ⁻¹ . m	ol~1)	115. 2	0	- 56. 43	- 137. 94	213. 69	69. 91
V [⊕] ₀(cm³, mo	sl ^{−1})	64. 365	0	-18.5	21. 3	24465	18.068
Cp系数	a	173.87	0			44. 22	30. 5
	ь	0. 10021	0			8.79×10 ³	1.03×10-4
	· c	41. 34×10 ⁵	0			8.62×10 ⁵	0.00

温度为75℃、100℃、130℃时,Ca²⁺的热容分别为;C^{fpで}=244.96、C^{fpoc}=274.21、C^{fjoc} =290.93,Mg²⁺热容分别为;231.15、264.59、298.03、302.21,根据上式化学反应方程及热 力学数据,又由(3)式解出的V_m即可算出这三种实验温压条件下的(A)、(B)、(C)、(D)、(E) 项及ΔG的值。

当 $T = 100^{\circ}\text{C} = 373.15\text{K}$, $P = 25\text{MPa} = 2.5 \times 10^{7}\text{Pa}$ 時, (A) 武 = $\Delta_{r}H^{\circ}(298.15\text{K}) = \left\{\sum_{B}V_{B}\Delta_{t}H^{\circ}_{m}(B, 298.15\text{K})_{pr}\right\}$ $-\left\{\sum_{B}V_{B}\Delta_{t}H^{\circ}_{m}(B, 298.15\text{K})\right\}_{re}$ = 542.61-466.32-2×393.92-2×285.83-(-2329.86) = -37.77(KJ/mol) (B) 武 = $T\Delta_{r}S^{\circ}(298.15\text{K})$ = $T\left\{\sum_{B}V_{B}S^{\circ}_{m}(B, 298.15\text{K})\right\}_{pr} - \left\{\sum_{B}V_{B}S^{\circ}_{m}(B, 298.15\text{K})\right\}_{re}$ = 373.15 $\{-56.43 - 137.94 + 2 \times 213.69 + 2 \times 69.91) - 155.2 + 0\}$ = 81.21(KJ/mol)

$$(C) \neq \int_{298.15K}^{T} \Delta C_{p} dT - T \int_{298.15K}^{T} \frac{\Delta C_{p}}{T} dT$$

$$= 41.26 - 47.22 = -5.964 (KJ/mol)$$

$$(D) \neq = \Delta_{r} V_{0}^{m} (298.15K) (P - 10^{5} Pa)$$

$$= \left\{ \sum_{B} V_{B} V_{0}^{n} (B, 298.15K) \right\}_{pr} - \left\{ \sum_{B} V_{B} V_{0}^{n} (B, 298.15K) \right\}_{re}$$

$$= (-18.5 - 21.3 - 64.36) \times (2.5 \times 10^{7} - 10^{5})$$

$$= -2.59 (KJ/mol)$$

$$(E) \neq V_{B} 2 \int_{10^{5}}^{p} V_{mH_{2}0} dP + 2 \int_{10^{5}}^{p} V_{mCO_{2}} dP$$

$$= 2 \int_{10^{5}}^{r} 2.000041 dP + 2 \int_{10^{5}}^{p} 2.000050 dP$$

$$= 0.199 (KJ/mol)$$

$$\Rightarrow \Delta G = (A) - (B) + (C) + (D) + (E)$$

$$= -37.77 - 81.21 - 5.94 - 2.59 + 0.199$$

$$= -127.33 (KJ/mol)$$

同理可算出,当温度和压力为75℃、20MPa时,白云石溶解反应过程的吉布斯自由能增量为一118.113KJ/mol;

4 埋藏成岩条件下碳酸盐岩溶蚀性状与热力学数学模型相关分析

4.1 方解石、白云石溶解作用随温度和压力的升高而增强的热力学分析

碳酸盐岩溶解实验结果表明,在埋藏成岩的不同温压条件下,方解石和白云石的溶解速 率都随温压的升高而加快,石灰岩和白云岩的溶蚀作用随温度和压力的升高而加强。这种变 化从上面计算溶解反应吉布斯自由能增量ΔG(表1)可得到定量评价和准确反映。因为吉布 斯自由能可能可判断化学反应的方向,也可断其反应程度的大小,以及作为过程不可逆性大 小的量度。

表1 埋藏成岩条件碳酸盐岩各种温压条件下发生反应的吉布斯自由能(ΔG)计算值表(ΔG单位:KJ/mol) Table 1 Calculations for Gibbs free energy(ΔG in KJ/mol) of the carbonate rocks

温压 G应	75℃、20MPa	100°C .25MPa	130°C \30MPa
方解石反应	- 61. 60	69. 9204	- 72. 6344
白云石反应	-118.1128	-127. 3308	- 139. 6028

in burial diagenetic environments

从上面计算知:方解石、白云石在75℃、20MPa,100℃、25MPa 和130℃、30MPa 温压条件下,其反应的吉布斯自由能均为负数,因而其化学反应都能自动向方解石、白云石溶解的

方向进行,方解石和白云石在埋藏成岩的三种不同温压条件下都能在酸性(碳酸水、乙酸)溶 液中发生溶解作用。

方解石和白云石在75℃、20MPa,100℃、25MPa,130℃、30MPa 三种不同的温压条件 下,其反应吉布斯自由能大小不一样,75℃,20MPa 的反应吉布斯自由能最大,说明反应过 程相对最不易发生,反应程度最小;而在高温高压的130℃,30MPa 时,ΔG 最小,说明反应过 程最易自动发生,反应程度最大;100℃、25MPa 时,反应的吉布斯自由能大小介于75℃、 20MPa 和130℃、30MPa 之间,说明反应发生的自动程度也介于两者之间,总之,随着温度和 压力的升高,反应的吉布斯自由能降低,反应自动发生的程度应增大,也就是说,随着温度和 压力的升高,方解石和白云石各自发生溶解反应趋势越大,石灰岩和白云岩都越容易溶解。 这是碳酸盐岩(白云岩和石灰岩)在埋藏成岩条件下,其溶解作用随着温度和压力的增加而 增大。这是由热力学第二定律所支配的必然性。

4.2 埋藏成岩条件下白云岩比石灰岩更易发生溶解作用的热力学分析

由埋藏成岩的不同温压条件下的吉布斯自由能计算知,白云石在75℃、20MPa时,其溶 解反应的吉布斯自由能增量为一118.112KJ/mol,而方解石为一61.60KJ/mol,白云石比方 解石小94%,在100℃、25MPa时,白云石溶解反应的吉布斯自由能增量为一127.3308KJ/ mol,而方解石为一69.9204KJ/mol,白云石溶解反应的吉布斯自由能增量比方解石的小 89%;130℃、30MPa时,白云石溶解反应的吉布斯自由能增量为一139.60KJ/mol,方解石为 -72.63KJ/mol,白云石比方解石小92%。因而在埋藏成岩的三种不同温度压力条件下,白 云石溶解反应吉布斯自由能增量都比同温同压下的方解石小。说明埋藏条件下白云石溶解 反应所需能量比方解石更少,自动向溶解方向进行的趋势比方解石更大,或者其溶解的统计 热力学几率更大。因而埋藏条件下,白云岩比石灰岩更易溶解。自然界白云岩地区的古岩溶 比石灰岩地区古岩溶更易发育是这些物质的热力学性质固有特征的反映。

5 碳酸盐溶蚀模拟实验的勘探地质意义

5.1 从模拟实验结果看主要储集层次生孔隙的成因及其勘探意义

在陕甘宁盆地中部地区,下古生界奥陶系有三个重要的天然气储集层,即马五1、马五, 和马五₅,从我们模拟实验的角度可对这三个储集层次生孔隙的成因作出如下解释:

(1)马五」

近地表一地表温压条件下,酸性介质中的各种实验表明,(硬)石膏的存在可加速白云石 中Mg离子的溶出,从而加速白云岩的溶解;同时石膏本身在近地表条件下的化学溶解量也 相当大,且优先于白云石溶解。在含膏盐地层中,膏盐常作为夹层或大小相差很大的团块不 规则地分布于白云岩中,膏盐的优先溶解不仅在化学上加速了白云岩的溶解,而且会造成白 云岩的松散、垮塌和破碎(这也与硬石膏的水化膨胀有关),并引起巨大的机械破坏量。这使 得含膏盐的白云岩地层的地表岩溶作用较其它岩石组合地层更为发育,这类岩溶作用对于 储集空间的形成十分有利。因而对于在加里东表生岩溶期存在有(硬)石膏夹层或斑块且岩 溶作用能达到的马五1层段的白云岩来说,其次生孔隙大量形成的第一阶段是近常温常压 的表生成岩阶段。膏盐铸模孔主要在该阶段形成,白云岩中的有效次生孔隙也有相当部分在 该阶段形成。在埋藏成岩过程中,由于马五1等靠近上部的小层中膏盐已在表生岩溶过程中 全部溶解,埋藏白云岩溶解作用不会受到硬石膏的干扰(我们的实验证明,大于75℃、20MPa 的埋藏温压条件下,硬石膏的存在对白云岩溶解不利),因而埋藏阶段白云岩的溶蚀作用也 较为发育。故马五,段白云岩中还应有较大数量的次生孔隙形成于从浅到深的各种埋藏成 岩阶段中。也就是说,对于马五,层段,表生和埋藏的温压条件对其次生孔隙的发育都是有 利的,这是马五,成为陕甘宁盆地中部地区最为重要的天然气储集层的主要原因。

(2)马五,

在陕甘宁盆地中部地区,加里东岩溶作用通常没有达到马五,,因而表生成岩阶段没有 为马五,地层提供有价值的次生溶蚀孔隙。白云岩中以各种方式存在的硬石膏大量保存在 地层中,这不利于马五,在埋藏过程中溶蚀作用和次生孔隙的发育。然而,我们的实验还证 明,硬石膏的溶解量随着温度和压力的升高急剧降低(这意味着石膏对白云岩溶解的干扰作 用降低),同时从另一方面来说,白云石的溶解量随着温度和压力的升高而显著升高(这在白 云岩溶蚀实验中也已证明),因而马五,白云岩中的次生孔隙应主要形成于相对高温高压的 深埋藏的温压条件下,部分膏盐的溶解则发生在相对浅埋藏的过程中。从碳酸盐岩次生孔隙 发育的角度来说,其储集性能会低于马五,,但深埋藏白云岩的溶蚀作用和浅埋藏的膏盐溶 蚀作用使马五,仍不失其为陕甘宁盆地中部地区另一较为重要的天然气储集层。

(3)马五。

在陕甘宁盆地中部地区,马五。属于淡化灰岩段,过去的勘探并没有将其作为重要的目 的层,其原因有两个:一是其埋深相对较大,没有经历(或只经历了很弱的)地表和近地表的 表生成岩溶蚀作用,而该阶段是最有利于灰岩溶蚀的阶段(我们的实验证明表生成岩的温 压条件下,方解石的溶解速率大大高于白云石),第二个原因是该灰岩段中没有膏盐层,因 而也无法提供在浅埋藏成岩阶段由膏盐溶解所形成的孔隙。但从我们模拟实验的结果来看, 有如下两个因素可使该灰岩段成为有价值的储集层。①该灰岩段中存在有相当数量的白云 岩夹层,由于深埋藏成岩过程中白云石的溶解速率显著高于方解石,因而白云岩夹层中可 以出现成因与马五,和马五,类似的深埋藏溶蚀次生孔隙。②我们的模拟实验还证明,深埋 藏过程的温度与压力条件下,膏盐的存在将会阻止白云岩的溶解,由于马五。是没有膏盐沉 积的淡化灰岩段,这十分有利于马五。灰岩中白云岩夹层的溶解和次生孔隙的形成。从这个 角度来说,马五。白云岩的溶蚀效果与马五,类似,而将显著优于马五,段的白云岩。因此, 从勘探角度来说,只要马五。段地层中存在白云岩夹层,而可望有较好的次生孔隙发育于白 云岩夹层中,在马五。段的灰岩中寻找白云岩夹层是今后的勘探过程中应该特别注意的重 要问题。

根据上面的讨论,如果按白云岩次生孔隙形成条件的优劣排序,应是马五,马五,马五,马五,。

5.2 实验温度、压力条件对白云岩溶蚀控制作用的地质意义

埋藏成岩的不同温度压力条件下,白云岩随着埋深的增加,温压的升高,其溶蚀速率迅 速增加,溶蚀产生的次生孔隙也逐渐增多。扫描电镜观察也证实,白云岩的次生溶解显著扩 大了晶间孔及晶内溶孔,并扩大了其它早期形成的孔、洞、缝。这些孔隙抵消一部分成岩过程 中的充填作用,因而对油气储集空间的贡献很大。陕甘宁盆地多数白云岩(这在马五、、马五。 中尤为重要)的次生孔隙的形成均与温压升高造成的白云岩溶蚀作用有关。

埋藏成岩的不同温压条件下碳酸盐岩溶蚀实验表明,100℃、25MPa的温压是白云岩溶 解最好的温压条件,它相当于深部成岩作用带。值得特别注意的是在100℃、25MPa成岩带 内有机质脱羧基作用最强,形成富含CO₂、H₂S等的有机酸;另外有机地球化学和油田水动 力学研究亦表明盆地驱动水的流速较低(郑承光等,1990)^①,孔隙流体的成份变化缓慢,故 在相当于100℃、25MPa的深部成岩封闭系统中可形成白云岩淋滤带。此时控制白云岩溶蚀 作用的物理化学条件达到最佳匹配,白云岩溶蚀作用最强,次生孔隙产出最多。基于这一点, 我们在油气勘探开发中应注意在100℃、25MPa 温压条件对应的埋深中寻找新的白云岩储 集空间。

主要参考文献

- 谢庆邦,黄思静,杨承运.陕甘宁盆地中部气田奥陶系古风化壳碳酸盐储层特征研究.天然气工业,1994,增刊,国家 85-102 科技攻关项目优秀论文专辑
- 2 黄尚瑜等.碳酸盐岩的溶蚀与环境温度.中国岩溶,1987,第6卷,第4期
- 3 王高尚等.热液平衡计算数据手册.地质出版社,1992
- 4 Belonoshko, A. B. A molecular dynamics study of the pressure-volume-temperature properties of supereritical fluids: I. H₂O. Geochemi. Cosmochemi. Acta, 1991. 55(1), 381-388
- 5 Barbara, R. and Helgeson H. C. A chemical and thermodynamic model of aluminous diotahedral 2 1 layer clay minerals in diagenetic prosses regular solution representation of interlayer dehydration in smeatit. Am. J. S. 1994. 294(4): 428-449
- 6 Helgeson, H. C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolyters at high press and temperatures. IV. Calmulation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partical molal properties to 600°C and 5 kb. Am. J. S. 1981. 281, 1249-1516

● 郑承光等,鄂尔多斯盆地东部天然气高产富集区及大中气田勘探方向目标研究,1990,内部资料。

附录

Redlich-Kwong 状态方程求解程序

include "stdio. h" # include "math. h" # define R 8. 3144L # define PI 3. 1415926L

```
main (
           )
{double a,b,u,q,rl,m,n,p,d,g,t,
tem,x1,x2,x3;
int ii ;
printf("please input a b\"),
scanf("%lf",&a);
scanf("%lf",&b);
for(ii=0,ii<3,ii++)
\{printf("please input t p \n")\}
scanf("%lf",&t);
scanf("%lf",&p);
u = (-R * t)/p_i
q = (a/(p * sqrt(t))) - b * b - b * R * t/p_{j}
rl = (-a) * b/(p * sqrt(t));
m = 1L/(3 * (3 * q - u * u));
m = 1L/(27 * (2 * u * u * u - 9 * u * q +
    27 * rl));
```

```
d=n * n/4+m * m * m/27;
printf("u=%lf\nq=%lf\nrl=%16.121f\
nm=%lf\nn=%lf=nd=%lf\
n",u,q,rl,m,n,d);
if(d<0)
{tem=-(n/2)/sqrt(-m * m * m/27);
g=acos(tem);
xl=21 * sqrt((-m)/3 * cos(g/3);
x2=21 * sqrt((-m)/3 * cos(g/3+
2 * PI/3);
x3=21 * sqrt((-m)/3 * cos(g/3+
2 * PI/3);
printf("\ng=%lf\nxl=%lf\nx2=%lf\
nx3=%lf\n",g,x1,x2,x3);
printf("\nvml=%f,vm2=%f,vm3=%f\n",
```

```
x1-u/3,x2-u/3,x3-u/3);
}
else if(d==0) printf("redlich-kwong
state equation is nonexistence\n");
else printf("vm=%1f\n",
pow((-n/2)+sqrt(n * n/4+m * m * m/
27)),1/3)+pow((-(n/2)-sqrt(n * n/
4+m * m * m/27)),1/3)-u/3.0);
}
```

}

```
please input a b
please input t p
u = -0.000145
q=0.001732
rl = -0.00000051416
m = 64.163809
n = 42695.998355
d=455746852.660081
vm = 2.000048
please input t p
u = -0.000124
q = 0.001338
rl = -0.00000039731
m = 83.034537
n = 87798.884141
d=1927182217.851345
vm = 2.000041
please input t p
u = -0.000112
q = 0.001073
rl = -0.00000031853
m = 103.569496
n=169294.969274
d=7165237801.750874
vm = 2.000037
```

69

THERMODYNAMIC MODEL FOR EXPERIMENTAL SIMULATION OF DISSOLUTION OF THE CARBONATE ROCKS IN THE BURIAL ENVIRONMENTS: AN EXAMPLE FROM THE FIFTH MEMBER OF THE LOWER DEVONIAN MAJIAGOU FORMATION IN THE SHAANXI-GANSU-NINGXIA BASIN

Xiao Linping Southwest China Jiatong University

ABSTRACT

The fifth member of the Lower Ordovician Majiagou Formation in the eastern and central areas of the Shaanxi-Gansu-Ningxia Basin as the carbonate reservoirs intercalated with the evaporite sediments in the tidal-flat facies consisting mainly of limestones, dolomite and gypsum (anhydrite) has undergone complex multiphase diagenesis, of which dissolution has an important effect on the study area. The present paper deals primarily with dissolution of the carbonate rocks in burial environments. The experiments of dissolution for dolomite were made at the temperatures of 75-130°C and pressures of 20-30 MPa of burial diagenesis. The results have shown that the dissolution rates of dolomite increase rapidly with the increasing temperatures and pressures. The temperature of 100 °C and pressure of 25 MPa are believed to be the most favourable conditions for dissolution of dolomite. It is estimated that the secondary porosity created through dolomite dissolution in the deeper burial diagenetic environments should be more common than that formed in the epidiagenesis and shallower burial environments. Therefore the dolomite reservoirs in the deep-seated strata should be more ubiquitous than those in the shallow-seated strata. The analysis and calculation for the experimental results of carbonate dissolution in the burial environments were also carried out for the first time based on the thermodynamic theory. The results of calculation have indicated that the limestones and dolomite can be dissolved in acetic acids at different temperatures and pressures of burial diagenesis, and the dissolution of dolomite may occur more easily than limestones. The thermodynamic model for experimental simulation of the dissolution of carbonate rocks has a great theoretical significance and practical value in the prospecting and exploration of the oil and gas fields in the Shaanxi-Gansu-Ningxia Basin.

Key words: experimental simulation, carbonate rock, Shaanxi-Gansu-Ningxia Basin-Gibbs free energy