

埋藏有机酸性流体对白云岩储层溶蚀作用的模拟实验

余敏^{1,2}, 寿建峰^{1,2}, 沈安江^{1,2}, 贺训云^{1,2}, 朱吟^{1,2}, 王莹^{1,2}, 张天付^{1,2}

(1. 中国石油杭州地质研究院, 浙江杭州 310023; 2. 中国石油天然气集团公司碳酸盐岩储层重点实验室, 浙江杭州 310023)

摘要:通过0.2%乙酸与亮晶鲕粒含灰云岩、鲕粒云岩和粉细晶云岩的埋藏溶蚀模拟实验,对埋藏环境下有机酸流体流经白云岩内部对其溶蚀改造作用及其产生的溶蚀效应进行研究。结果表明:3种类型白云岩释放出Ca²⁺、Mg²⁺物质的量浓度为(13.19~20.48)×10⁻³ mol/L,随着埋藏深度的增加(温度和压力升高),有机酸对白云岩的溶蚀能力相应降低,但降低的幅度不超过20%;溶蚀后样品的质量平均损失约1%,而孔隙度平均提高5%,渗透率平均增加幅度高达300%;有机酸性流体在深埋条件下仍对白云岩地层具有较强溶蚀性;白云岩经埋藏溶蚀后其内部孔隙和喉道溶蚀加大,并相互连通,导致孔喉体积增加、数量降低,这对渗透率的提高具有异常明显的效果,从而有利于油、气的储集与运移。

关键词:白云岩; 内部溶蚀; 模拟实验; 岩石物性; 微观溶蚀特征

中图分类号:P 599

文献标志码:A

Experimental simulation of dissolution and alteration of buried organic acid fluid on dolomite reservoir

SHE Min^{1,2}, SHOU Jian-feng^{1,2}, SHEN An-jiang^{1,2}, HE Xun-yun^{1,2},
ZHU Yin^{1,2}, WANG Ying^{1,2}, ZHANG Tian-fu^{1,2}

(1. Hangzhou Institute of Geology, PetroChina, Hangzhou 310023, China;

2. Key Laboratory of Carbonate Reservoir, CNPC, Hangzhou 310023, China)

Abstract: In order to study the processes and effects of dolomite dissolution by organic acid under burial environment, the reactions of acetic acid (initial 0.2%) with sparry oolitic ash dolomite, sparry oolitic dolomite, and silty-fine dolomite were investigated using continuous flow diagenesis simulation system. The results show that the total amount of Ca²⁺, Mg²⁺ released from dolomite is (13.19–20.48) × 10⁻³ mol/L. The dissolution quantities of dolomite reduce with the increase of burial depth. The weight lost of the samples on average is about 1%. The average porosity increases by 5%, and the average permeability rises as high as 300%. The results also indicate that the organic acid can still exist in deep burial environment, and it can also strongly dissolve dolomite. The internal pores and throats of dolomite are corroded to enlarge and interconnect, resulting in increased bulk volume of pores and throats but decreased total amount. Burial dissolution effect is significant, especially in permeability property. Inter-crystal and intra-crystal dissolution pores develop in dolomites, and the dolomites are eroded into honeycomb-like pores on the rock surface. The inter-crystal fractures of dolomite are enlarged by dissolution and become interconnected. The micro-corrosion characteristics of dolomite are beneficial to the accumulation and migration of oil and gas.

Key words: dolomite; internal corrosion; simulation experiment; physical properties of rocks; micro-corrosion characteristics

碳酸盐岩在地表和埋藏过程中溶蚀形成的次生孔隙和洞穴是重要的油气储集空间^[1-3]。20世纪70

年代以来,碳酸盐岩在近地表条件下溶蚀机制和控制因素的研究一直备受重视^[4-9]。近年来,随着碳酸

收稿日期:2013-11-20

基金项目:国家油气专项(2011ZX05004-002)

作者简介:余敏(1983-),男,工程师,硕士,主要从事油气储层实验地质方面的研究。E-mail:shem_hz@petrochina.com.cn。

盐岩储层研究的深入^[10-12],有关埋藏环境下碳酸盐岩溶蚀的模拟实验研究已经有一些报道。前人所做碳酸盐岩溶蚀实验主要采用流体与岩石表面反应的实验方式,侧重碳酸盐岩溶解速率的研究^[13-15],忽略了埋藏溶蚀发生在碳酸盐岩内部孔隙中,具有岩石固体比面积大和构成孔隙空间的孔隙比较狭窄的特点。以往实验主要通过观测溶液组分或质量的变化,间接获取地质流体对碳酸盐岩的改造信息,没有把岩石微观形貌变化与溶液化学信息联系起来,具有一定的局限性。因此,笔者选取 3 种类型白云岩,在水动力条件确定的连续流反应系统中,实验模拟从浅埋藏到深埋藏条件下,乙酸溶液在白云岩内部孔隙中运移及反应的溶蚀过程,结合扫描电子显微镜观测白云岩溶蚀形成的次生孔-洞-缝演化特征,利用基于工业 CT 的数字岩心分析方法和气体孔-渗联测定量对比分析有机酸对样品孔隙和连通属性的改造作用。

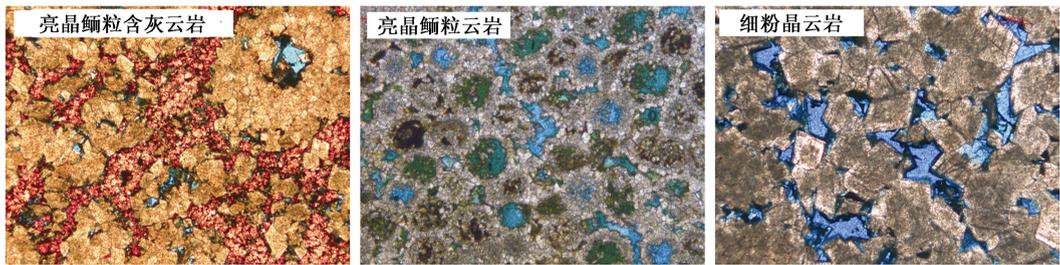


图 1 光学显微镜下碳酸盐岩铸体薄片的照片(蓝色为铸体,红色为方解石)

Fig. 1 Thin section of dolomite observed with optical microscopy

表 1 白云岩的 X 衍射全岩分析

Table 1 XRD analyses of dolomite

岩性	样品编号	层位	矿物含量/%				
			方解石	白云石	石英	斜长石	石膏
亮晶鲕粒含灰云岩	LJ1-3B	下三叠统飞仙关组	11.73	88.10	—	0.17	—
亮晶鲕粒含灰云岩	LJ1-4A	下三叠统飞仙关组	17.38	82.34	0.28	—	—
亮晶鲕粒云岩	YDA-14-B3	下三叠统飞仙关组	—	99.30	0.70	—	—
粉细晶云岩	LG001-12-4A	上二叠统长兴组	2.67	97.33	—	0.00	—
粉细晶云岩	LG001-12-4B	上二叠统长兴组	1.06	98.94	—	—	—
粉细晶云岩	LG001-12-4C	上二叠统长兴组	1.22	98.61	—	0.00	—

1.2 实验设备

实验采用自主设计的连续流动成岩模拟装置(图 2)。该装置的高压缓冲容器和岩心夹持器内堵头由哈氏合金制造,预热器、截止阀、过滤器和管线均由 Inconel 625 合金制造,岩心夹持器外部金属套的材料为 316 L 合金,内部包裹岩心胶套为耐高温高压橡胶套。该装置由高压液体泵驱动系统内溶液

1 实验方法

1.1 实验样品

实验所用白云岩样品采自四川盆地飞仙关组和长兴组,显微镜下薄片鉴定岩性分别为亮晶鲕粒含灰云岩、亮晶鲕粒云岩和粉细晶云岩(图 1)。通过 X 射线粉晶衍射仪(型号为 X'Pert)测定白云岩样品的矿物组成(表 1)。实验岩样的制备,首先用岩心钻取机和切割机制备直径为 2.5 cm,高度大于 3.0 cm 的圆柱体岩样。在将实验岩样装入岩心夹持器之前,先用去离子水对其进行超声清洗,然后在 105 °C 的烘箱内干燥 12 h。

实验主要对比亮晶鲕粒含灰云岩、亮晶鲕粒云岩和粉细晶云岩在相同流体介质条件下的埋藏溶蚀作用,流体介质采用油田水中最常见的有机酸类型乙酸,体积分数为 0.2% 的乙酸溶液由分析纯乙酸试剂和去离子水配制而成。

流动,在流出方向上利用背压阀来稳定流体压力,保证高温高压下流体恒压、恒速流动。岩心夹持器的围压由围压泵驱动水溶液控制,围压泵自动跟踪岩心夹持器入口流体压力,同时确保围压比入口压力恒定大于 2.5 MPa。该反应装置可以用于模拟不同成岩阶段下流体与岩石之间的溶蚀反应,确定岩石的溶蚀速率和物性演化效应。

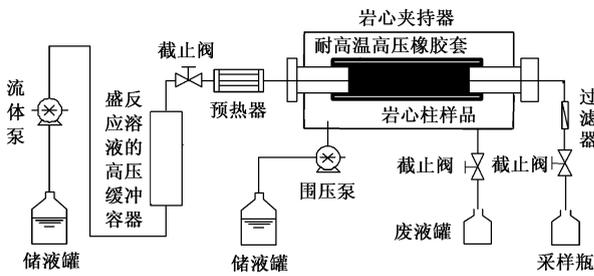


图2 连续流动成岩作用模拟装置示意图

Fig. 2 Sketch map of continuous flow diagenetic simulation system

1.3 实验流程及方法

选取3种类型白云岩,在水动力条件确定的连续流成岩作用模拟装置中进行埋藏条件下乙酸溶液连续通过白云岩内部孔隙与之反应的模拟实验。先将制备好的白云岩实验岩样装在夹持器内,然后装好夹持器端口,同时拧紧反应系统的水循环接口;把事先配制好的1 L反应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、1 mL/min流速的条件下利用反应溶液对碳酸盐岩样品进行0.5 h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样品采集,一般采集2份样品,体积各约为6 mL。反应后流出的溶液采用Leeman Prodigy全谱直读光谱仪分析 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 物质的量浓度。

为了较好地表征白云岩微观溶蚀演化特征,量化分析有机酸对其溶蚀改造效应,实验除进行溶蚀模拟实验外,还运用扫描电镜、基于微纳米CT的数字岩心分析、孔隙度、渗透率等测试方法对实验岩样进行反应前后的对比分析。样品实验前后孔隙度和渗透率的测试采用气体孔渗联测仪,型号为海安FYKS-3。研究采用的微纳米CT型号为GE V1 tomex1 s。

1.4 实验控制及分析精度

实验属于开放-连续流动体系。实验过程中岩心夹持器和预热器恒温区温度控制精度在 $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$,压力控制精度为 $\pm 0.1\text{ MPa}$,高压液体泵控制流体流速的精度为 $\pm 0.01\text{ mL/min}$ 。实验后反应生成溶液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度的分析精度小于5%。气体孔渗联测仪分析样品孔隙度的精度小于1%;对于渗透率小于 $10 \times 10^{-3}\text{ }\mu\text{m}^2$ 的样品,渗透率分析精度小于15%;当样品渗透率大于 $10 \times 10^{-3}\text{ }\mu\text{m}^2$ 时,渗透率分析精度小于10%。

2 结果分析

在水动力条件确定的开放-连续流体系下,分别对亮晶鲕粒含灰云岩、亮晶鲕粒云岩和粉细晶云岩进行了流体流经岩石内部的溶蚀实验。为模拟埋藏环境下有机质热演化过程中发生的有机酸对白云岩储层的溶蚀改造作用,本次实验温度为 $60\sim 210\text{ }^{\circ}\text{C}$,实验压力为 $10\sim 60\text{ MPa}$,实验流速为 1 mL/min 。实验生成溶液分析结果列于表2。

2.1 温度和压力的升高与白云岩溶蚀的关系

表2数据显示,在 $60\sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $10\sim 50\text{ MPa}$ 的实验温度和压力内,当以0.2%乙酸作为溶解介质时,3种类型白云岩释放出 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 物质的量浓度为 $(13.19\sim 20.48) \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 。此外,随着温度和压力的提高,3种类型白云岩被有机酸溶蚀释放的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 物质的量浓度逐渐降低(图3)。针对温度和压力对有机酸溶蚀白云岩能力的影响这一问题,范明等^[16]实验结果显示随温度从常温升高至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$,有机酸对白云岩的溶蚀能力由弱变强再变弱,在约 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 溶蚀能力最强。黄康俊等^[17]指出白云岩化鲕粒灰岩溶蚀速率随温度和转速的增加而增大。对比本次实验和前人研究结果发现,温度和压力对有机酸溶蚀白云岩能力的影响尚未形成统一,主要原因是模拟实验的方式不同。前人模拟实验多采用流体与岩石进行的表面溶蚀反应,而本文中采用的是有机酸性流体流经岩石内部并与其反应的模拟实验,这在水动力方式和水岩比上与实际埋藏成岩环境更为接近。

在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 10 MPa 条件下,3种类型白云岩释放出 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 物质的量浓度的最大值为 $20.48 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$,最小值为 $16.66 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$;在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 50 MPa 条件下,释放 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 物质的量浓度的最大值为 $16.19 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$,最小值为 $13.19 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 。 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 50 MPa 条件下乙酸对3种类型白云岩的平均溶蚀量约为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 10 MPa 条件下的80.58%。数据表明,随着埋藏深度的增加(温度和压力的提高),有机酸对白云岩的溶蚀能力相应降低,但降低的幅度并不大。因此,在深埋藏环境下,酸性流体仍然对白云岩具备较强溶蚀能力。

为了探讨有机酸埋藏溶蚀白云岩中温度与地层压力的影响差异,开展了两组不同温度和压力条件的模拟实验。图4和表2表明,在压力保持为 10 MPa 下,当温度逐渐升高时,亮晶含灰鲕粒云岩(LJ1-3B)释放出 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 物质的量浓度也随之降

表 2 反应生成溶液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 物质的量浓度
Table 2 Ca^{2+} and Mg^{2+} concentrations in outlet solutions

样品岩性	编号	温度 $T/^\circ\text{C}$	压力 p/MPa	$c(\text{Ca}^{2+})/ (10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{Mg}^{2+})/ (10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/ (10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	编号	温度 $T/^\circ\text{C}$	压力 p/MPa	$c(\text{Ca}^{2+})/ (10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{Mg}^{2+})/ (10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/ (10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$
亮晶鲕粒含灰云岩 (LJ1-3B)	A11	60	10.0	15.40	5.08	20.48	A12	60	10.0	15.28	5.13	20.40
	A21	90	10.0	13.93	5.42	19.35	A22	90	10.0	13.75	5.46	19.21
	A31	120	10.0	12.43	5.46	17.88	A32	120	10.0	12.25	5.46	17.71
	A41	150	10.0	10.85	5.92	16.77	A42	150	10.0	10.60	5.83	16.43
	A51	180	10.0	10.15	5.42	15.57	A52	180	10.0	9.98	5.33	15.31
亮晶鲕粒含灰云岩 (LJ1-4A)	B11	60	10.0	17.33	2.65	19.98	B12	60	10.0	17.00	2.85	19.85
	B21	90	20.0	15.45	4.10	19.55	B22	90	20.0	14.98	4.21	19.18
	B31	120	30.0	13.18	4.79	17.97	B32	120	30.0	12.93	4.96	17.88
	B41	150	40.0	11.78	5.58	17.36	B42	150	40.0	11.58	5.58	17.16
	B51	180	50.0	11.03	5.17	16.19	B52	180	50.0	10.98	5.13	16.10
亮晶鲕粒云岩 (YDA-14-B3)	C11	60.0	10.0	9.40	8.75	18.15	C12	60	10.0	9.53	8.96	18.48
	C21	90.0	20.0	9.08	8.54	17.62	C22	90	20.0	9.05	8.54	17.59
	C31	120.0	30.0	8.48	8.00	16.48	C32	120	30.0	8.50	8.04	16.54
	C41	150.0	40.0	8.03	7.54	15.57	C42	150	40.0	7.95	7.46	15.41
	C51	180.0	50.0	7.33	6.83	14.16	C52	180	50.0	7.33	6.75	14.08
粉细晶云岩 (LG001-12-4A)	D11	60	10.0	9.63	8.00	17.63	D12	60	10.0	9.60	8.08	17.68
	D21	90	20.0	9.03	8.04	17.07	D22	90	20.0	9.05	8.08	17.13
	D31	120	30.0	8.48	7.79	16.27	D32	120	30.0	8.48	7.79	16.27
	D41	150	40.0	7.90	7.21	15.11	D42	150	40.0	7.78	7.17	14.94
	D51	180	50.0	7.08	6.42	13.49	D52	180	50.0	7.00	6.54	13.54
粉细晶云岩 (LG001-12-4B)	E11	60	10.0	9.08	7.58	16.66	E12	60	10.0	9.10	7.67	16.77
	E21	90	20.0	8.65	7.54	16.19	E22	90	20.0	8.68	7.46	16.13
	E31	120	30.0	8.38	7.38	15.75	E32	120	30.0	8.43	7.46	15.88
	E41	150	40.0	8.20	7.08	15.28	E42	150	40.0	8.23	7.08	15.31
	E51	180	50.0	8.35	6.58	14.93	E52	180	50.0	8.23	6.54	14.77
	E61	210	60.0	7.78	6.00	13.78	E62	210	60.0	7.73	6.00	13.73
粉细晶云岩 (LG001-12-4C)	F11	60	10.0	9.38	7.92	17.29	F12	60	10.0	9.33	7.83	17.16
	F21	90	20.0	8.83	7.75	16.58	F22	90	20.0	8.78	7.71	16.48
	F31	120	30.0	8.43	7.50	15.93	F32	120	30.0	8.45	7.46	15.91
	F41	150	40.0	7.78	7.00	14.78	F42	150	40.0	7.90	6.96	14.86
	F51	180	50.0	7.15	6.04	13.19	F52	180	50.0	7.15	6.13	13.28

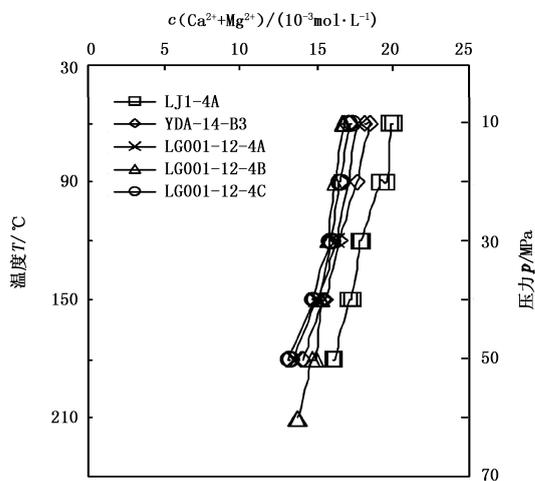


图 3 白云岩释放 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 物质的量浓度与温度和压力的关系

Fig. 3 Relation of $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ concentrations released from dolomite and temperature and pressure

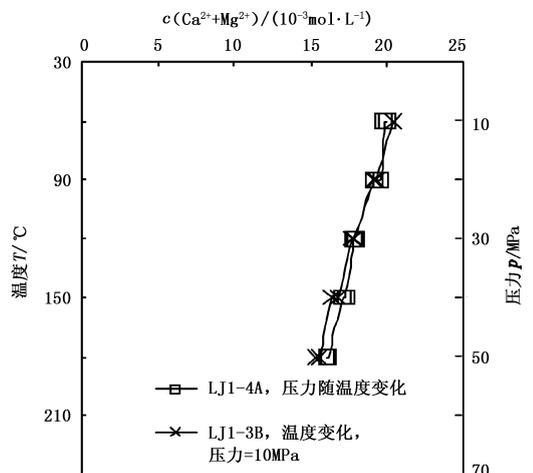


图 4 不同温度和压力条件下,亮晶鲕粒含灰云岩释放 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 物质的量浓度

Fig. 4 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ concentrations released from sparry oolitic ash dolomite at different temperature and pressure

低,这与亮晶鲕粒含灰云岩(LJ1-4A)样品具有相似溶蚀规律,且两块次样品在温度相同、压力不同条件下释放出 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 物质的量浓度也基本一致。据此推断,在不发生异常压力的埋藏环境下,造成有机酸对白云岩溶蚀差异的主要因素是温度,压力影响相对有限。

表2中数据表明,亮晶鲕粒云岩与3个粉细晶云岩样品释放 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 物质的量浓度相对一致,而亮晶鲕粒含灰云岩释放出 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 物质的量浓度相对偏大,分析原因应该是亮晶鲕粒含灰云岩含有相对较低方解石所致。由图5可知,在(60~180 °C、10~50 MPa)的实验温度和压力范围内,当以0.2%乙酸作为

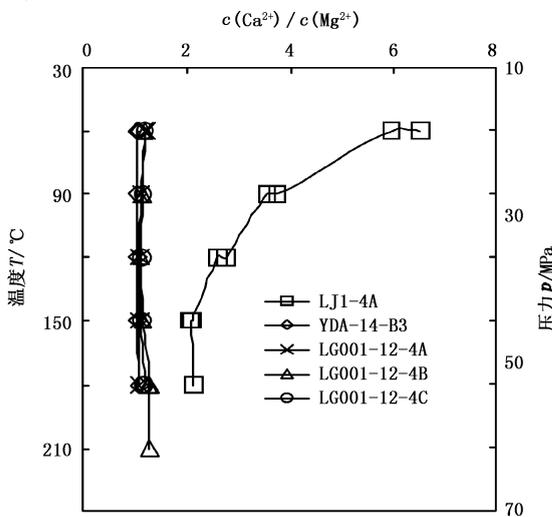


图5 白云岩释放 $c(\text{Ca}^{2+})/c(\text{Mg}^{2+})$ 与温度和压力的关系

Fig. 5 Relation of $c(\text{Ca}^{2+})/c(\text{Mg}^{2+})$ and temperature and pressure

溶解介质时,随着温度与压力的升高,亮晶鲕粒含灰云岩释放出 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 物质的量浓度的比值逐渐降低;当温度和压力达到 150 °C 和 40 MPa 后,该值基本不变,稳定后平均值为 2.11。实验数据表明,在 60~120 °C、10~30 MPa 内,方解石在乙酸溶液中溶解速率大于白云石;当温度和压力达到 150 °C 和 40 MPa 后,方解石和白云石在乙酸溶液中溶解速率基本一致。亮晶鲕粒云岩和粉细晶云岩释放出 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 物质的量浓度的比值基本一致, $c(\text{Ca}^{2+})/c(\text{Mg}^{2+})$ 平均值为 1.14,这与白云石所含 $c(\text{Ca}^{2+})/c(\text{Mg}^{2+})$ 值基本相同。由此可知,相对较纯白云岩在乙酸作用下发生埋藏溶蚀时,其释放 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的速率基本相同,因此白云石的埋藏溶蚀具备一致性溶解特征。

2.2 孔隙度和渗透率的演化

针对深部碳酸盐岩储层多以白云岩为主这一地质问题,以往灰岩与白云岩溶解速率对比实验的结果并不能很好解决。通过分析前人溶解实验的方法,发现其模拟实验忽略了岩石物性(孔隙度和渗透率)这一控制因素。在实际埋藏环境下,碳酸盐岩的渗透率控制着流体运移,而孔隙度则控制着流体与岩石的接触面积,因此碳酸盐岩溶解能力必然受到岩石物性的控制。本文中通过改良模拟实验的方式,进行酸性流体流经岩石内部孔隙的模拟实验。实验前后白云岩样品质量、孔隙度和渗透率分析结果列于表3中。

表3 白云岩样品质量、孔隙度和渗透率演化统计

Table 3 Statistics of quality, porosity and permeability of dolomite samples

岩性	分析编号	质量 m/g		质量变化率/%	孔隙度 $\varphi/\%$		孔隙度变化率/%	渗透率 $k/10^{-3} \mu\text{m}^2$		渗透率变化率/%
		实验前	实验后		实验前	实验后		实验前	实验后	
亮晶鲕粒含灰云岩	LJ1-3B	51.053	50.471	-1.14	13.2983	13.8360	4.04	10.8055	18.2296	68.71
亮晶鲕粒含灰云岩	LJ1-4A	54.265	53.819	-0.82	9.5383	9.8851	3.64	1.0830	1.8735	72.99
亮晶鲕粒云岩	YDA-14-B3	54.861	54.212	-1.18	19.2410	20.0291	4.10	2.1445	11.8241	451.37
粉细晶云岩	LG001-12-4A	40.187	39.729	-1.14	10.0726	10.9872	9.08	55.1265	74.9400	35.94
粉细晶云岩	LG001-12-4B	50.325	50.045	-0.56	11.1877	11.5364	3.12	19.6204	42.3704	115.95
粉细晶云岩	LG001-12-4C	48.618	48.133	-1.00	9.4912	10.0649	6.04	2.4988	24.4350	877.87

由表3可知,所有模拟实验样品的质量在反应后都有所降低,其降幅为 0.56%~1.14%,表明所有样品都因溶蚀损失了一定的质量。其中亮晶鲕粒含灰云岩(LJ1-3B)和粉细晶云岩(LG001-12-4A)质量减少幅度最大,为 1.14%;粉细晶云岩(LG001-12-4B)的质量减少幅度最小,均为 0.56%,3种岩性共计6块次样品质量减少幅度平均为 0.97%。总体来看,样品质量减少幅度与岩性没有明显的相关

性,这可能与模拟实验样品岩性总体相似有关。经过乙酸埋藏溶蚀后,白云岩样品的孔隙度和渗透率均有所提高。孔隙度提高的平均值为 5.0%,其中粉细晶云岩(LG001-12-4A)孔隙度提高幅度最大,为 9.08%;粉细晶云岩(LG001-12-4B)孔隙度提高幅度最小,为 3.12%。渗透率的平均增值为 270.64%,其中粉细晶云岩(LG001-12-4C)渗透率增幅最大,达到 877.87%;粉细晶云岩(LG001-12-

4C) 渗透率增幅最小,为 35.94%。经过有机酸埋藏溶蚀后,白云岩样品损失大约 1% 的质量,孔隙度平均提高 5%,而渗透率平均增加了将近 300%。由此,埋藏溶蚀可以有效改善白云岩储集层的储集空间和连通属性,尤其对其连通性能的改善更为显著。

2.3 白云岩内部孔隙表征和孔喉参数统计对比

通过对比白云岩溶蚀前后孔隙度和渗透率值,只能获取样品孔隙大小和连通属性的宏观数量变化,但对其内部孔隙及喉道在微观尺度上的具体变化无从知晓。基于微纳米 CT 的数字岩心分析技术在孔喉结构、微观渗流数值模拟等方面的应用日益引起重视^[18-20]。为此,笔者尝试利用该技术对白云

岩溶蚀前后的内部孔隙特征进行表征,并根据孔隙、喉道参数的统计结果来对比分析孔喉在微观尺度上的具体演化。

基于微纳米 CT 的数字岩心分析技术的具体实验方法见张天付^[21]所述。样品直径为 25 mm,对应 CT 扫描分辨率为 8 μm。由图 6(灰白色代表矿物;黑色表示孔隙)可知,岩心二维数据体切片可以表征酸性流体对样品的溶蚀效应。对比红色箭头所指区域,可知岩石内颗粒经实验后被溶蚀,导致粒间微孔溶蚀演化成中孔;黄色圆圈标注区域内原有微孔被溶蚀加大,且部分孔隙溶蚀后相互连通。对比实验前后孔隙特征图像表明,埋藏溶蚀作用可以加大白云岩内部孔隙空间,且改善孔隙连通性能。

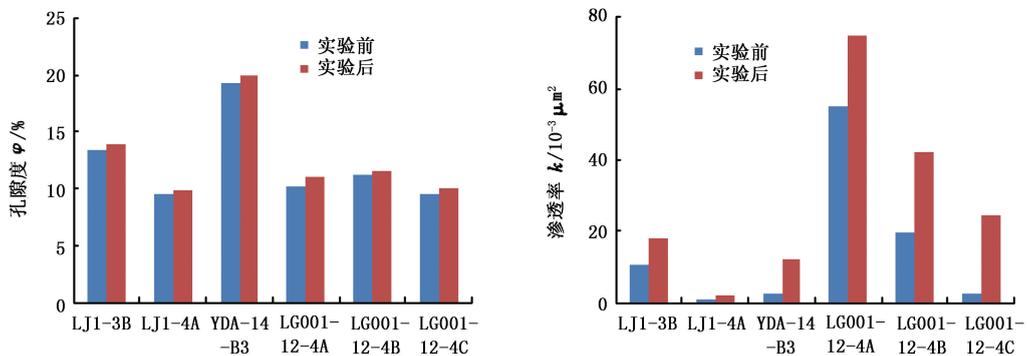


图 6 亮晶鲕粒含灰云岩(LJ1-3B)溶蚀实验前后孔隙演化对比

Fig. 6 Pore evolution of sparry oolitic ash dolomite(LJ1-3B) before and after experiment

根据微纳米 CT 扫描的二元数据体,利用 e-core 软件对样品内部区域进行孔喉参数的统计计算。本次实验计算的二元数据体大小为 6.4 mm×6.4 mm×6.4 mm。结果见表 4,表 4 数据表明酸性流体对白云岩具有明显的溶蚀改造。如样品的孔隙度由实验前的 17.82% 增加为实验后的 19.54%,增加幅度达 9.56%;孔隙体积则由实验前的 5.17×10¹⁰ μm³ 增

加到 5.67×10¹⁰ μm³,增加幅度达 9.67%,与孔隙度体现的增幅一致。连通体积占总体积的比例则由实验前的 35.60% 提高到实验后的 71.40%,增加了 1.2 倍。这进一步说明了溶蚀效应具有更加显著地改善连通性的特点,样品在模拟实验后渗透率显著提高正是这种特点的体现。

表 4 白云岩内部孔喉参数统计与对比(亮晶含灰鲕粒云岩(LJ1-3B))

Table 4 Statics and comparison of pore and throat of sparry oolitic ash dolomite(LJ1-3B)

前后对比	宏观统计			孔隙				喉道			
	孔隙度 φ / %	孔喉体积 v ₁ / 10 ¹⁰ μm ³	连通体积 v ₂ / 10 ⁷ μm ³	数量	体积 v ₃ / 10 ¹⁰ μm ³	半径 r ₁ / μm	平均半径 r' ₁ / μm	数量	体积 v ₄ / 10 ¹⁰ μm ³	半径 r ₂ / μm	平均半径 r' ₂ / μm
实验前	17.82	5.17	1840	53 857	4.12	3.107 ~ 211.5	36.17	39 617	1.06	2.77 ~ 152.7	18.67
实验后	19.54	5.67	4.05	25 889	4.32	3.324 ~ 961.8	36.12	17 322	1.36	3.061 ~ 746.9	26.02

此外,有关孔隙和喉道的参数均表明了酸性流体对样品具有明显的溶蚀效应。如实验后样品孔隙和喉道数量均减少,同时孔隙和喉道体积显著增加,如孔隙体积增加幅度达 4.85%,喉道体积增加幅度达 28.3%,孔隙和喉道的半径也均显著变大,特别是喉道的半径由实验前的平均 18.67 μm 增加到实

验后的 26.02 μm,增大了 39.37%。上述特征均表明埋藏溶蚀作用对储层总孔隙体积、有效孔隙体积和孔喉半径的增大具有显著的提高,同时也表现出与本文 2.2 节相似的溶蚀规律,即渗透率的提高幅度明显高于孔隙度的提高幅度。

3 结 论

(1)在 60 ~ 210 °C、10 ~ 60 MPa, 流速恒定为 1 mL/min 条件下, 亮晶含灰鲕粒云岩、亮晶鲕粒云岩和粉细晶云岩经 0.2% 乙酸溶液溶蚀释放出 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 物质的量浓度为 $(13.19 \sim 20.48) \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。数据表明, 随着埋藏深度的增加(温度和压力的提高), 有机酸对白云岩的溶蚀能力相应降低, 但降低的幅度不超过 20%。有机酸性流体在深埋条件下仍然可以存在, 且对深部白云岩地层仍具较强的溶蚀性。

(2)实验前后的溶蚀量及物性参数对比表明, 白云岩样品经过有机酸埋藏溶蚀后损失大约 1% 的质量, 孔隙度可以提高 5%, 而渗透率平均增加了近 300%。酸性流体对白云岩具有显著的溶蚀效应, 特别是对渗透率的提高具有异常明显的效果。

(3)基于微纳米 CT 的数字岩心分析结果表明, 白云岩经埋藏溶蚀后其内部孔隙和喉道溶蚀加大, 孔喉的连通性能得到改善, 导致孔喉体积增加、数量降低。

参考文献:

- [1] 赵文智, 沈安江, 胡素云, 等. 中国碳酸盐岩储集层大型化发育的地质条件与分布特征[J]. 石油勘探与开发, 2012, 39(1): 1-12.
ZHAO Wen-zhi, SHEN An-jiang, HU Su-yun, et al. Geological conditions and distributional features of large-scale carbonate reservoirs onshore China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2012, 39(1): 1-12.
- [2] 丁熊, 谭秀成, 李凌, 等. 四川盆地雷口坡组三段颗粒滩储层特征及成因分析[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2013, 37(4): 30-37.
DING Xiong, TAN Xiu-cheng, LI Ling, et al. Characteristics and genetic analysis of grain shoal reservoirs in Lei 3 member of Middle Triassic Leikoupo formation, Sichuan Basin [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2013, 37(4): 30-37.
- [3] 牛永斌, 钟建华, 王培俊, 等. 成岩作用对塔河油田二区奥陶系碳酸盐岩储集空间发育的影响[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2010, 34(6): 13-19.
NIU Yong-bin, ZHONG Jian-hua, WANG Pei-jun, et al. Effect of diagenesis on accumulate capability of Ordovician carbonate rock in block 2 of Tahe Oilfield [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2010, 34(6): 13-19.
- [4] GLEDHILL D K, MORSE J W. Calcite dissolution kinet-

ics in Na-Ca-Mg-Cl brines [J]. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70: 5802-5813.

- [5] ALKATTAN M, OELKERS E H, DANDURAND J L, et al. An experimental study of calcite and limestone dissolution rates as a function of pH from 1 to 3 and temperature from 25 to 80 °C [J]. *Chemical Geology*, 1998, 151: 199-214.
- [6] EISENLOHR L, METEVA K, GABROVSEK F, et al. The inhibiting action of intrinsic impurities in natural calcium carbonate minerals to their dissolution kinetics in aqueous $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ solutions [J]. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63: 989-1002.
- [7] LIU Z H, YUAN D X, DREYBRODT W. Comparative study of dissolution rate-determining mechanism of limestone and dolomite [J]. *Environmental Geology*, 2005, 49: 274-279.
- [8] POKROVSKY O S, GOLUBEV S V, SCHOTT J, et al. Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25 °C and 0 to 50 atm PCO_2 [J]. *Chemical Geology*, 2005, 217(3/4): 239-255.
- [9] 黄思静, 成欣怡, 赵杰, 等. 近地表温压条件下白云岩溶解过程的实验研究[J]. 中国岩溶, 2012, 31(4): 349-359.
HUANG Si-jing, CHENG Xin-yi, ZHAO Jie, et al. Test on the dolomite dissolution under subaerial temperature and pressure [J]. *Carsologica Sinica*, 2012, 31(4): 349-359.
- [10] 朱光有, 张水昌, 梁英波, 等. TSR 对深部碳酸盐岩储层的溶蚀改造; 四川盆地深部碳酸盐岩优质储层形成的重要方式[J]. 岩石学报, 2006, 22(8): 2182-2194.
ZHU Guang-you, ZHANG Shui-chang, LIANG Ying-bo, et al. Dissolution and alteration of the deep carbonate reservoirs by TSR: an important type of deep-buried high-quality carbonate reservoirs in Sichuan Basin [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2006, 22(8): 2182-2194.
- [11] LANGHORNE B, SMITHE J, GRAHAM R D. Structurally controlled hydrothermal alteration of carbonate reservoirs: introduction [J]. *AAPG Bulletin*, 2006, 90(11): 1635-1640.
- [12] RICK W, JEFFREY J, DRAVIS, et al. Burial dolomitization and dissolution of Upper Jurassic Abenaki platform carbonates, Deep Panuke reservoir, Nova Scotia, Canada [J]. *AAPG Bulletin*, 2006, 90(11): 1843-1861.
- [13] 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 Geolog-*

- ica Sinica, 2008,82(5):994-1001.
- [14] POKROVSKY O S, GOLUBEV S V, SCHOTT J, et al. 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] 曹中宏,刘国勇,张红臣,等. 南堡凹陷及周边凸起区古生界碳酸盐岩溶解特性的试验研究[J]. 中国石油大学学报:自然科学版, 2014,38(1):8-13.
CAO Zhong-hong, LIU Guo-yong, ZHANG Hong-chen, et al. Experimental research of carbonate rocks dissolution characteristics in Paleozoic group of Nanpu sag and surrounding bulge areas [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2014, 38(1):8-13.
- [16] 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 Xiao-qiong, et al. Effect of acid fluid on carbonate reservoir reconstruction [J]. Geochemica, 2009,38(1):20-26.
- [17] 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.
HUANG Kang-jun, WANG Wei, BAO Zheng-yu, et al. Dissolution and alteration of Feixianguan Formation in the Sichuan Basin by organic acid fluids under burial condition: kinetic dissolution experiments [J]. Geochemica, 2011,40(3):289-300.
- [18] ARNS C H, BAUGET F, LIMAYE A, et al. Pore scale characterization of carbonates using X-ray microtomography [J]. Society of Petroleum Engineers, 2005, 10(4):1-10.
- [19] SOK R M, VARSLOT T, GHOUS A, et al. Pore scale characterization of carbonates at multiple scales: integration of micro-CT, BSEM, and FIB-SEM [J]. Petrophysics, 2010,51(6):379-387.
- [20] 余敏,寿建峰,郑兴平,等. 基于 CT 成像的三维高精度储集层表征技术及应用[J]. 新疆石油地质, 2011,32(6):664-666.
SHE Min, SHOU Jian-feng, ZHENG Xing-ping, et al. 3D High resolution reservoir characterization technique based on CT imaging and application [J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2011,32(6):664-666.
- [21] 张天付,寿建峰,郑兴平,等. 川东北下三叠统飞仙关组鲕粒白云岩孔喉的空间展布与刻画[J]. 古地理学报, 2012,14(2):187-196.
ZHANG Tian-fu, SHOU Jian-feng, ZHENG Xing-ping, et al. Spatial distribution and characterization of pore and throat of oolitic dolostone of the Lower Triassic Feixianguan Formation in northeastern Sichuan province [J]. Journal of Palaeogeography, 2012,14(2):187-196.

(编辑 徐会永)