文章编号:1673-5005(2017)02-0049-11 doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2017.02.006

有机酸溶蚀作用对泥页岩储层孔隙结构的影响

罗 瑞[1], 查 明[1], 何 皓[2], 高长海[1], 曲江秀[1], 张 勇[2], 朱文慧[2], 孙 冲[2]

(1. 中国石油大学地球科学与技术学院,山东青岛 266580;
2. 中国石油塔里木油田分公司勘探开发研究院,新疆库尔勒 841000)

摘要:为了解有机酸溶蚀作用下泥页岩常见矿物离子的溶出规律,探讨溶蚀作用对泥页岩次生孔隙结构的影响,针对南堡凹陷古近系沙三段泥页岩样品设计了不同温度、不同类型有机酸(乙酸、乙二酸)环境下的溶蚀实验。对实验后反应溶液进行等离子发射光谱检测,溶蚀后样品进行 X 衍射、扫描电镜、低温氮气吸附等测试。结果表明:随反应温度升高泥页岩中常见矿物离子在乙酸、乙二酸中的溶出可分为"上升、下降、复合、甚微型"以及"上升、下降、复合型"两种情况,且常见离子的"溶出系数"各异,总体上有机酸对泥页岩溶蚀作用正温效应明显,不同类型有机酸溶蚀机制差异显著;溶蚀后泥页岩的粒内孔孔径增大、数量增多,粒间孔接触部分发生小规模溶蚀产生网洞化现象,微裂缝宽度有所增大,并伴随伊利石、高岭石、蒙脱石等新生黏土矿物生成;乙酸溶蚀促进泥页岩中孔、微孔的生成从而增大其比表面积,乙二酸溶蚀则提升中孔、大孔比例,进而提高泥页岩平均孔径;有机酸溶蚀对泥页岩增孔效应初步判别显示其增孔能力有限,并未达到预期效果。

关键词:有机酸; 溶蚀作用; 离子释放; 泥页岩孔隙结构; 增孔效应

中图分类号:P 618.13 **文献标志码**:A

引用格式:罗瑞,查明,何皓,等. 有机酸溶蚀作用对泥页岩储层孔隙结构的影响[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2017,41(2):49-59.

LUO Rui, ZHA Ming, HE Hao, et al. Effect of mineral dissolution by organic acids on pore structure of shale reservoir[J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science),2017,41(2):49-59.

Effect of mineral dissolution by organic acids on pore structure of shale reservoir

LUO Rui[1], ZHA Ming[1], HE Hao[2], GAO Changhai[1], QU Jiangxiu[1], ZHANG Yong[2], ZHU Wenhui[2], SUN Chong[2]

(1. *School of Geosciences in China University of Petroleum, Qingdao* 266580, *China*;
2. *Research Institute of Exploration and Development, Tarim Oilfield Company, PetroChina, Korle* 841000, *China*)

Abstract: In order to know the dissolution of common mineral ions in shale dissolved by organic acid, the impact of dissolution on secondary pore structure of shale was investigated, in which the dissolution experiments were designed on shale samples from the member 3 of Shahejie Formation of Paleogene in Nanpu sag with different types of organic acids (acetic acid and oxalic acid) and different temperatures. The plasma-atomic emission spectrometry was conducted on the solution after the reaction. Also, the X-ray diffraction, scanning electron microscopy and low-temperature nitrogen adsorption analysis were conducted on dissolved samples. The results show that dissolution of common mineral ions in shale with increasing reaction temperature has two situations, which are "increase, decrease, compound and little" by acetic acid, and "increase, decrease, compound" by oxalic acid respectively. And different ions show different dissolution coefficients. In general, the organic acid dissolution of shale shows obvious positive correlation with temperature. And different types of organic acids show

收稿日期:2016-09-26

基金项目:国家"973"计划项目(2014CB239005);国家重大科技专项(2011ZX05001-001-006);山东省自然科学基金项目(ZR2013DM016)

作者简介:罗瑞(1984-),男,博士研究生,研究方向为油气成藏机制与分布规律。E-mail:rogetcn@sina.com。

different dissolution mechanisms on shale significantly. In the dissolved shale, the size and distribution of intragranular pore in shale increase. It is also found that the small scale of erosion occurs in the contact part of intergranular pore, resulting in net-pore phenomenon and increased width of micro crack. Also the accompanied new-born clay minerals are formed, such as illite, kaolinite and montmorillonite. The acetic dissolution promotes the formation of microporeand mesoporein the shale, which increases the surface area. Meanwhile oxalic acid dissolution results in the formation of mesopore and macropore, which increases the average pore size of the shale. The preliminary determination of shale porosity enhancement by organic acid dissolution shows the limited capacity of enhancing porosity, which is not as significant as expected.

Keywords: organic acids; dissolution; ions release; shale pore structure; porosity enhancement effect

泥页岩储层具有超低孔、超低渗、裂缝、次生孔隙发育、源储一体、热演化程度高等储层特征[1-4],储层中除了常规的原生孔隙外,次生孔隙在整个储层孔隙系统中也占有很大比例。Crossey 等[5]讨论了矿物氧化剂(特别是蒙脱石释放出的三价铁离子在干酪根生酸过程中的作用)和铝的释放、迁移问题;Surdam 等[6]讨论了干酪根生成有机酸和酚类对砂岩孔隙度的影响及砂岩孔隙度的预测问题;陈传平等[7-8]研究了有机酸对铝硅酸盐的溶解作用微观机制;杨俊杰等[9]在动态条件开放体系中进行了长石砂岩溶蚀模拟实验,初步计算了次生孔隙含量,并得出相关矿物溶蚀序列。谢继容等[10]总结了有机酸对碳酸盐矿物的溶蚀机制;向廷生等[11]进行了 100 和 140 ℃下微斜长石在不同羧酸溶液中的溶蚀实验,探讨了温度、pH 值、酸种类在长石溶解中的作用;张文正等[12]进行了不同温压条件下乙酸溶液对钙长石、辉石和角闪石的溶蚀模拟实验,讨论成岩过程中长石矿物及长石砂岩的溶蚀特征和次生孔隙、自生矿物的形成机制;远光辉等[13]讨论了有机酸的溶蚀在碎屑岩成岩过程中的增孔能力,认为中深层异常高孔隙度储层中大量的粒间孔隙界定为早期碳酸盐胶结物完全溶解形成的次生孔隙的观点值得商榷。笔者针对南堡凹陷古近系沙三段泥页岩样品,设计不同温度、不同类型有机酸环境下的溶蚀实验,揭示泥页岩中不同离子的释放规律,讨论有机酸溶蚀作用对泥页岩储层孔隙形态、孔径分布以及孔隙结构的影响,并对有机酸溶蚀作用的增孔效应进行初步判别。

1 地质背景

南堡凹陷东部、南部与渤海相接,西部以涧河为界,北部与燕山相连。构造上位于渤海湾盆地黄骅坳陷东北部,是在华北地台基底上经中、新生代构造运动而发育起来的箕状富油气凹陷,总勘探面积 1 932.0 km^2。凹陷内部被高柳断层分割为南北两区:北区是沙河街组(Es)的沉积中心,发育柳赞、高尚堡披覆背斜构造带以及拾场次洼;南区是东营组(Ed)的沉积中心,在西南庄断层的下降盘发育了老爷庙逆牵引背斜构造带,在南部缓坡分别发育了南堡 1 号、2 号、3 号、4 号和 5 号五个二级正向构造单元,在中央地带从西向东依次发育了林雀次洼和柳南次洼两个负向构造单元。南堡凹陷古近系由下至上发育了 Es_3、Es_2、Es_1、Ed_3、Ed_2 和 Ed_1 段六套沉积地层,其中取样层位 Es_3 段厚度大于 200 m 的暗色泥岩面积达 939.0 km^2,泥页岩油气资源潜力较大。

2 样品测试及实验方法

2.1 样品测试及数据

实验采集了一块南堡凹陷滩海地区 3 号构造带古近系 Es_3 段黑褐色泥页岩,埋深 4 319.40 m。样品有机地球化学特征通过 TOG-Ⅱ残余碳分析仪进行测定,分别于 90 ℃下测定 2 min、300 ℃测定 3 min,300 ~ 600 ℃下升温幅度 25 ℃/min,检测依据为 T78602-2001,测试结果显示样品 R_o 为 0.78%,TOC 为 1.96%,源岩属于 $Ⅱ_1$ 型干酪根。采用荷兰帕纳科 X'Pert Pro MPD 型多晶粉末 X-射线衍射仪对泥页岩样品进行全岩分析测定,检测依据为 SY/T5163-2010。泥页岩样品、试验后有机酸溶液以及从中分离出的固体颗粒采分别用电耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)进行离子分析,测试结果见表 1、表 2。

表 1 南堡凹陷古近系泥页岩样品主要矿物及元素组成

Table 1 Dominant mineral and elemental composition of shale samples of Paleogene in Nanpu sag

泥页岩样品主要矿物组成及元素含量/%							
石英	钾长石	方解石	白云石	石膏	菱铁矿	黄铁矿	黏土矿物
22.0	6.00	20.00	3.00	2.00	1.00	2.00	44.00
K	Ca	Na	Mg	Al	Si	Fe	Ti
1.43	15.93	0.91	1.69	4.57	14.28	2.80	0.23

2.2 实验方法与步骤

将泥页岩样品进行机械粉碎后,筛选出 1 ~ 2 mm 粒径的颗粒用去离子蒸馏水清洗 3 次,然后浸泡 10 h,以此除去样品表面的杂质。据南堡凹陷钻

井地化资料结合前人研究成果[14-15],乙酸和乙二酸是油田水中最常见的有机酸,两种有机酸平均浓度均为 0.2 mol/L。分别将泥页岩样品 0.2 g 及 20.0 mL 浓度为 0.2 mol/L 的乙酸、乙二酸溶液置入耐酸、耐高温的聚四氟乙烯内套不锈钢瓶中,密封完全后放入恒温油浴锅内进行加热。60 ~ 140 ℃的温度环境大致相当于早成岩早期到晚成岩早期,在饱和蒸汽压力、水岩质量比为 100 的条件下模拟溶解实验,将实验温度分别设定在 60、80、90、100、110、120、130 和 140 ℃这 8 个温度点,反应时间均为 240.0 h。实验环境模拟了成岩过程中有机质从低成熟到成熟再到高成熟的温压条件,基本还原了有机酸所能参与的成岩作用环境,与泥页岩溶蚀过程的地下地质环境具有一定可比性。实验完毕后,从溶液中分离出固体颗粒,清洗后晾干、称重,并分别对溶液用电耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)进行离子分析,利用 X 衍射技术对溶蚀后泥页岩样品进行新生矿物对比,在扫描电镜下观察其孔隙形态变化,并运用低温氮气吸附实验技术进行比表面积、孔径分布等储层孔隙结构特征分析。

表 2　南堡凹陷古近系泥页岩样品有机酸溶蚀实验矿物离子浓度数据

Table 2　Data of mineral ions concentration by organic acid dissolution of shale samples of Paleogene in Nanpu sag

有机酸类型	温度/℃	离子浓度/(mg·L^{-1})					
		K	Ca	Na	Mg	Al	Si
乙酸	60	5.54	909.61	76.08	111.92	2.11	9.41
	80	5.68	1 162.42	62.16	126.00	1.76	16.65
	90	6.02	1 402.43	61.68	127.92	1.09	47.28
	100	5.80	1 728.82	53.90	95.20	1.46	47.38
	110	8.56	1 700.83	63.60	92.24	0.80	40.70
	120	18.50	1 797.61	103.15	191.12	1.29	111.07
	130	12.40	1 796.81	64.03	82.08	0.53	94.22
	140	13.71	1 499.23	66.62	64.00	0.61	116.02
乙二酸	60	66.94	21.03	63.24	1 604.98	255.01	299.02
	80	93.96	26.44	63.18	1 665.00	361.03	283.03
	90	82.58	39.67	64.55	1 464.95	313.00	285.03
	100	69.24	24.21	53.72	1 330.00	230.01	334.01
	110	73.94	53.37	54.39	1 425.01	260.99	334.01
	120	79.18	54.64	53.97	1 405.03	250.98	384.96
	130	66.28	36.32	55.13	1 410.02	241.98	352.00
	140	53.34	53.52	57.46	1 355.01	188.01	434.97

3　结果分析

3.1　温度对溶蚀作用的影响

为探讨温度在有机酸对泥页岩溶蚀过程中的影响,选取油田水中最具代表性的乙酸和乙二酸分别进行 8 个不同温度下的溶蚀实验。

3.1.1　乙酸溶蚀实验

泥页岩在乙酸溶液中,样品溶蚀质量从 60 ℃的 63.0 mg 增加到了 140 ℃的 111.0 mg。根据不同温度下反应后溶液中离子浓度数据,泥页岩样品常见矿物离子的释放情况可以分为以下 4 种类型。

第一类为上升型(正温效应型,图 1(a)、(b)),随着反应温度升高矿物离子更容易从有机酸中释放出来,致使溶液中离子浓度升高,代表离子有 Si 和 K,离子浓度分别增加 12.3 倍和 2.5 倍;第二类为下降型(负温效应型,图 1(c)),实验反应温度的升高溶液中矿物离子浓度反而降低,此类型离子有 Al,其离子浓度下降较多;第三类为复合型的 Ca 离子(图 1(d)),其浓度在 60 ~ 120 ℃急速上升,而后缓慢下降;第四类为影响甚微型,随温度的变化离子浓度变化表现并不明显,代表离子为 Na 和 Mg 离子(图 1(e)、(f)),其离子浓度变化跟温度线性关系甚微;另一方面也可以说明在 60 ℃的反应温度下,泥页岩样品中的 Ca 和 Mg 离子已经全部从矿物中释放出来。半定量计算离子浓度对应的温度效应关系,可以得出反应温度每变化 10 ℃,Ca、Si、Mg、K、Na、Al 离子的释放速率变化量依次为 201.27、29.70、7.72、2.90、0.13 和 0.38 μg/h。因此,在一定的饱和蒸汽压力条件下,随着反应温升高,乙酸溶液中泥页岩样品常见矿物离子释放由易到难顺序为:Ca、Si、Mg、K、Na、Al。

3.1.2　乙二酸溶蚀实验

相对于乙酸,在乙二酸溶液中温度对于泥页岩的溶蚀作用影响更为明显(图 2),样品溶蚀质量从 60 ℃的 22 mg 增加到了 140 ℃的 44 mg。泥页岩离子释放情况可以分为三种类型,分别为上升型(Ca、Si 离子)、下降型(Na、Mg 离子)及复合型(Al、K 离子)。值得注意的是,复合型的 Al 和 K 离子浓度随温度变化拐点均出现在 90 ℃;据 Crossey 的实验[5],由乙酸和乙二酸组成的原始溶液在加热过程中,乙二酸浓度从 75 ℃就已经开始呈现下降趋势。因此,拐点出现的原因可能是由于乙二酸的弱稳定性,在实验温度高于一定温度(90 ℃)时,便开始脱羧导至离子浓度降低。

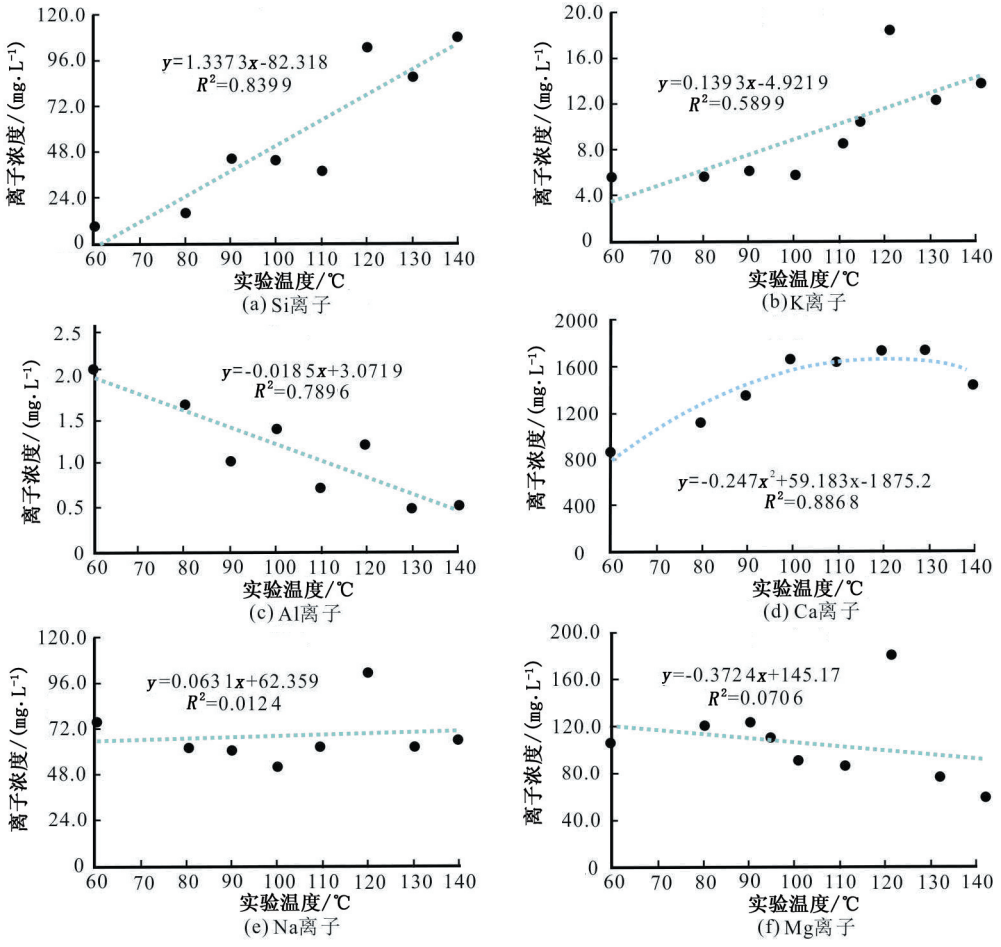


图 1 南堡凹陷古近系泥页岩样品不同温度下乙酸溶蚀实验矿物离子溶出情况

Fig. 1 Situation of mineral ions strippingby ethanoic acid dissolution in different temperatures of shale samples of Paleogene in Nanpu sag

同样计算不同离子在乙二酸溶液中的温度效应,温度每变化 10 ℃,Al、Mg、Si、Ca、K 和 Na 离子的释放速率变化量依次为 302.33、71.12、35.0、8.07、4.86 和 2.18 μg/h,温度效应由强到弱顺序为 Al、Mg、Si、Ca、K、Na。

此外,溶出系数可反映矿物中主要构成元素溶出的相对难易程度,在相同实验时间下,溶出系数越大,离子越容易从样品中析出,其释放速率也越快[12]。由表 3 看出,在乙酸中,Ca 离子最易释放,Mg 离子次之,Al 和 Si 最难释放;而在乙二酸中,Mg 离子最易释放,Al 和 Si 次之,而 Ca 离子反而最难释放。

总的看来,随着反应温度升高,溶液中阳离子活性得到增强,提高了泥页岩中矿物溶解的反应速率,促进了其在有机酸中的溶解。虽然不同离子由于本身相关特性导致其浓度随温度变化趋势有所不同,但离子总浓度随反应温度升高呈现增大的趋势,总体上温度升高对有机酸中泥页岩矿物离子的释放呈现出促进作用,正温效应明显。

表 3 南堡凹陷古近系泥页岩样品有机酸溶蚀实验元素溶出系数

Table 3 Stripping coefficient by organic acid dissolution of shale samples of Paleogene in Nanpu sag

有机酸	温度/℃	常见矿物元素溶出系数			
		Al	Si	Ca	Mg
乙酸	60	0.45	0.59	55.05	63.6
	80	0.37	1.09	70.62	71.30
	90	0.23	3.11	85.37	73.37
	100	0.31	3.09	105.15	53.79
	110	0.16	2.65	103.58	52.37
	120	0.27	7.28	109.22	107.97
	130	0.11	6.20	109.54	46.33
	140	0.12	7.60	91.02	35.56
乙二酸	60	55.80	20.94	1.32	949.70
	80	79.00	19.82	1.66	985.21
	90	68.49	19.96	2.49	866.86
	100	50.33	23.39	1.52	786.98
	110	57.11	23.39	3.35	843.20
	120	54.92	26.96	3.43	831.36
	130	52.95	24.65	2.28	834.32
	140	41.14	30.46	3.36	801.78

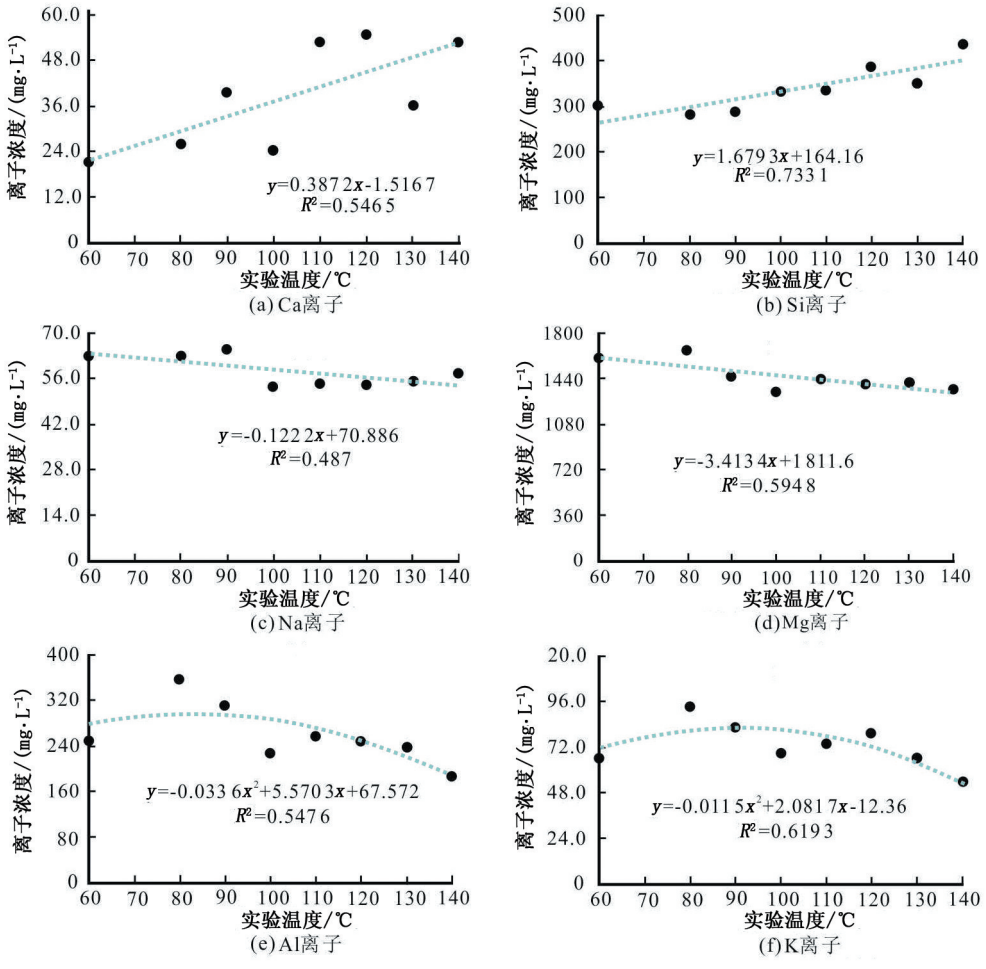


图 2　南堡凹陷古近系泥页岩样品不同温度下乙二酸溶蚀实验矿物离子溶出情况

Fig. 2　Situation of mineral ions stripping by oxalic acid dissolution in different temperatures of shale samples of Paleogene in Nanpu sag

3.2　有机酸类型

为讨论乙酸与乙二酸溶蚀作用特征差异,采用反应溶液中 6 种主要离子作为有机酸溶蚀能力的衡量标准,分别是 K、Ca 、Na、Mg、Al 和 Si,将上述 6 种离子浓度之和称为总离子浓度。

根据乙酸和乙二酸总离子浓度随温度的变化趋势(图 3),在各温度条件下乙二酸的总离子浓度总是高于乙酸的总离子浓度,这是由于在氢离子供给能力方面乙二酸远强于乙酸[16]。由于乙二酸的热稳定性比乙酸弱,在 90 ℃到 120 ℃时乙二酸已经开始脱羧,导致反应溶液总离子浓度差距逐步缩小。温度高于 120 ℃时,乙酸也开始脱羧[17],二者总离子浓度的差值又趋于变大。

除总离子浓度不同,两种酸溶解离子的种类和组成也有差异。乙酸反应溶液中 Ca 离子的浓度最高,而乙二酸中 Mg 离子浓度更高,另外乙二酸可与阳离子形成稳定的乙二酸络合物[18-19],大大增加溶液中阳离子的浓度,促进铝硅酸盐矿物的溶解,而乙酸仅可与 Al、Ca 等离子形成乙酸络合物,且其稳定性较弱,无法大量存在,因此乙二酸溶液中铝硅酸盐溶解的离子产物 Al 和 Si 的浓度远高于它们在乙酸溶液中的浓度,可见不同类型有机酸对于泥页岩矿

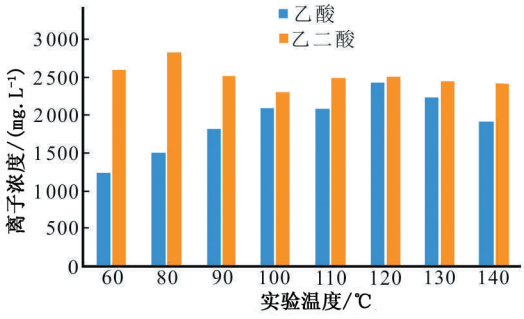


图 3　南堡凹陷古近系泥页岩样品乙酸与乙二酸溶蚀条件下总离子浓度随温度变化

Fig. 3　Change situation of total ion concentrations by ethanoic acid and oxalic acid dissolution of shale samples of Paleogene in Nanpu sag

物离子的溶蚀机制有显著差异。

4 有机酸溶蚀对泥页岩的影响

4.1 矿物组成变化

针对泥页岩的原始样品及乙酸、乙二酸溶蚀实验中的样品进行 X 射线衍射分析,结果见图 4。与原始样品矿物组成对比(图 4(a)),随着乙酸对泥页岩的溶蚀,碳酸盐矿物如“方解石”和“白云石”基本消失,长石等铝硅酸盐矿物含量呈下降趋势,石英基本保持稳定(图 4(b)),值得注意的是,溶蚀后样

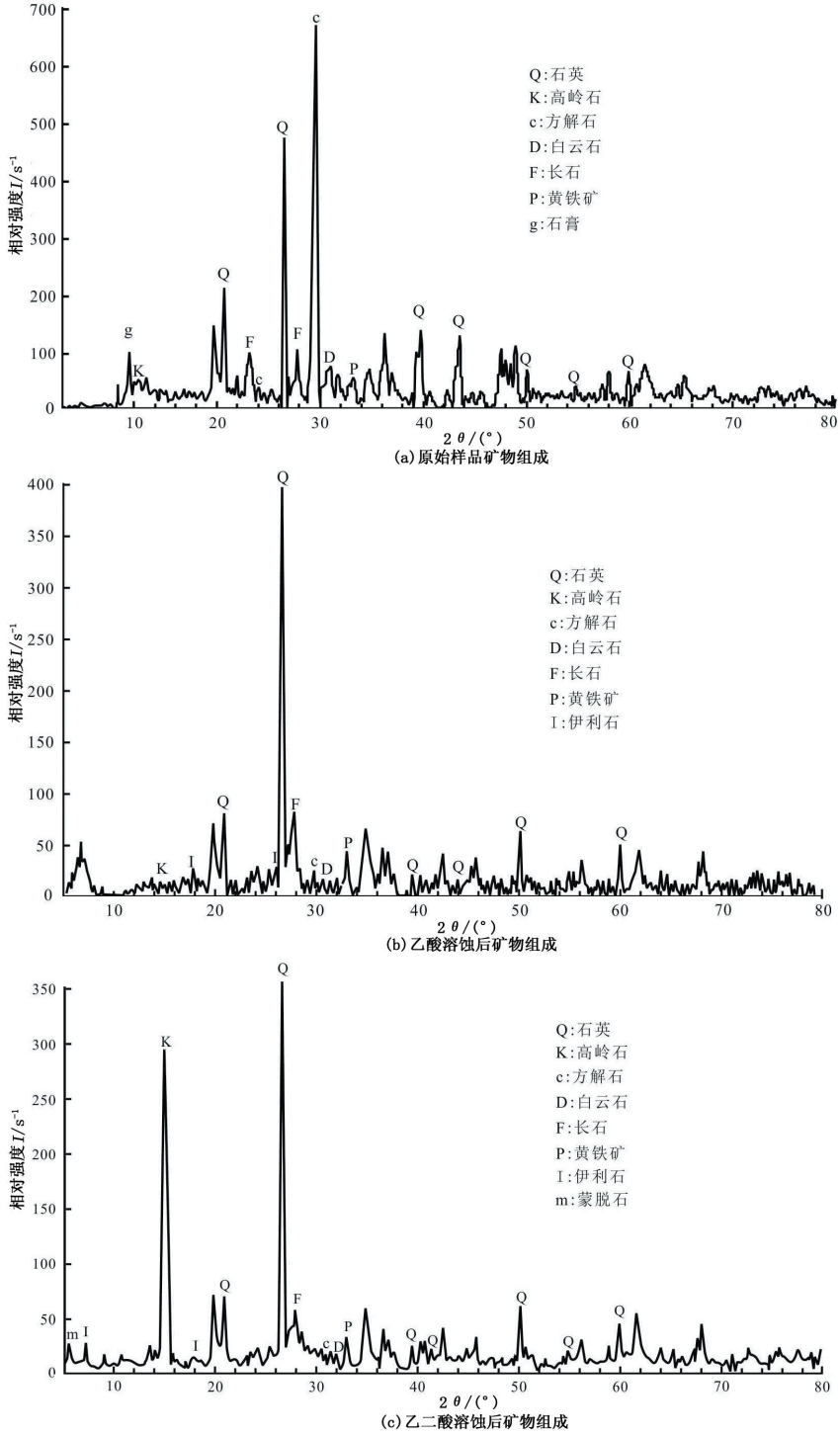


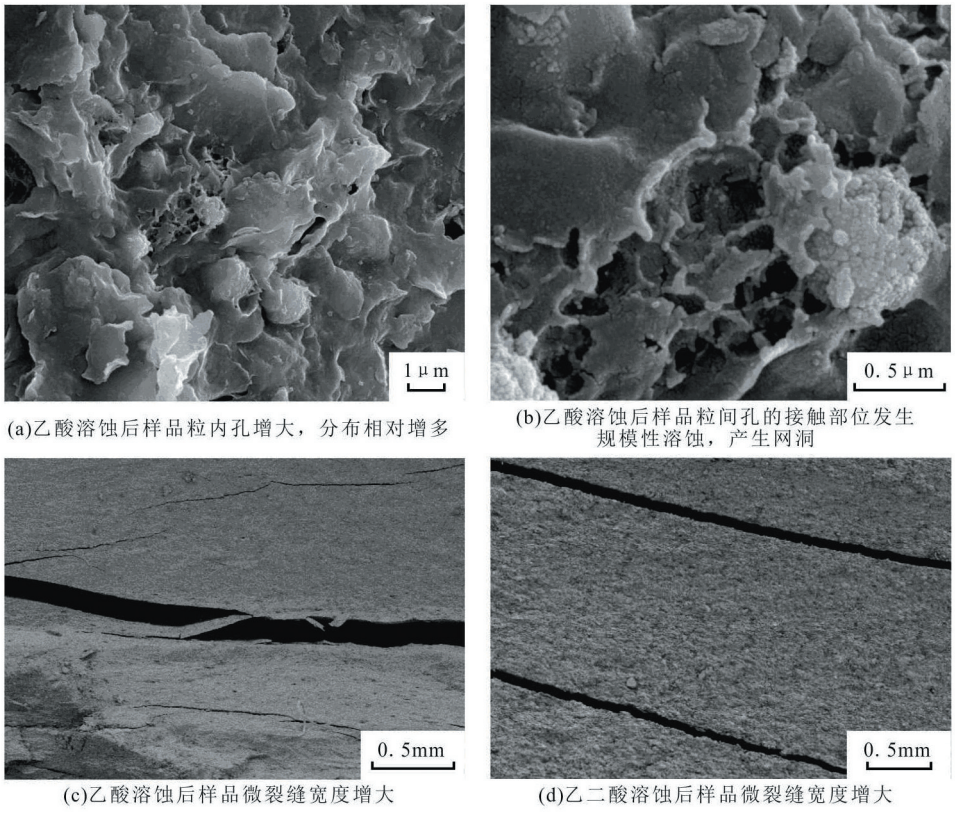
图 4 南堡凹陷古近系泥页岩样品乙酸及乙二酸溶蚀后与原矿物组分对比

Fig. 4 Comparison on mineral components by ethanoic acid and oxalic acid dissolution of shale samples of Paleogene in Nanpu sag

品矿物组成除因有机酸溶蚀作用含量发生变化,同时也有新生矿物“伊利石”出现。乙二酸对泥页岩溶蚀之后(图 4(c)),长石等铝硅酸盐矿物含量也呈下降趋势,石英含量基本保持稳定,都存在黏土矿物含量增加的现象,区别在于新生黏土矿物主要有高岭石、伊利石和蒙脱石,且高岭石生成量相对较大。由此可见,乙酸和乙二酸溶液对泥页岩矿物发生溶蚀作用后都生成了新生黏土矿物。高岭石、伊利石等黏土矿物有着相对大的吸附面积,能够大大增强泥页岩储层吸附气体的能力,对泥页岩储集性能有着重要影响。

4.2　孔隙形态变化

有机酸溶蚀后,在扫描电镜下观察发现泥页岩孔隙形态发生了明显变化(图 5)。首先是粒内孔孔径增大,数量增多(图 5(a)),其次粒间孔的接触部分发生了小规模溶蚀,产生网洞化现象(图 5(b))。此外,泥页岩中微裂缝的宽度较溶蚀前也有所增大(图 5(c)、(d)),为溶蚀后泥页岩储集空间的增加提供了一定比例。



(a)乙酸溶蚀后样品粒内孔增大，分布相对增多

(b)乙酸溶蚀后样品粒间孔的接触部位发生规模性溶蚀，产生网洞

(c)乙酸溶蚀后样品微裂缝宽度增大

(d)乙二酸溶蚀后样品微裂缝宽度增大

图 5　南堡凹陷古近系泥页岩样品有机酸溶蚀后孔隙形态变化

Fig. 5　Change situation of pores morpholohy by organic acid dissolution of shale samples of Paleogene in Nanpu sag

4.3　孔隙结构及孔径分布变化

为测定有机酸溶蚀后泥页岩孔隙形态、孔径分布及比表面积的变化,分别选择乙酸和乙二酸在前述 8 个温度下的溶蚀样品进行低温氮气吸附实验,结果见图 6、7。

采用 IUPAC 的分类[20-21],根据孔隙直径将泥页岩孔隙划分为微孔(小于 2 nm)、中孔(2 ~ 50 nm,又称介孔)和大孔(大于 50 nm,又称宏孔)。可以看到泥页岩样品在不同温度下被乙酸和乙二酸样品溶蚀之后,其比表面积、总孔体积、平均孔径及微孔体积均发生了相应变化。

有机酸溶蚀作用使得泥页岩孔体积增大(乙酸和乙二酸不同温度环境下相关系数分别为 0. 63 和 0. 53),乙酸对泥页岩样品比表面积的影响相对较大,对平均孔径影响反而不明显;而乙二酸溶蚀对泥页岩的平均孔径影响相对较大,对比表面积影响甚微。

根据溶蚀后泥页岩样品孔隙结构组成及孔体积分布(图 8),泥页岩的孔体积主要由中、大孔提供。乙酸溶蚀后泥页岩样品,中孔提供的孔体积有一定程度提高,而大孔提供的孔体积总体呈现下降趋势,微孔方面则基本保持恒定;乙二酸溶蚀后样品中孔

和大孔提供的孔体积大体上升(130 ~ 140 ℃高温下,中孔提供的孔体积有所下降),而微孔提供的孔体积则略微下降。

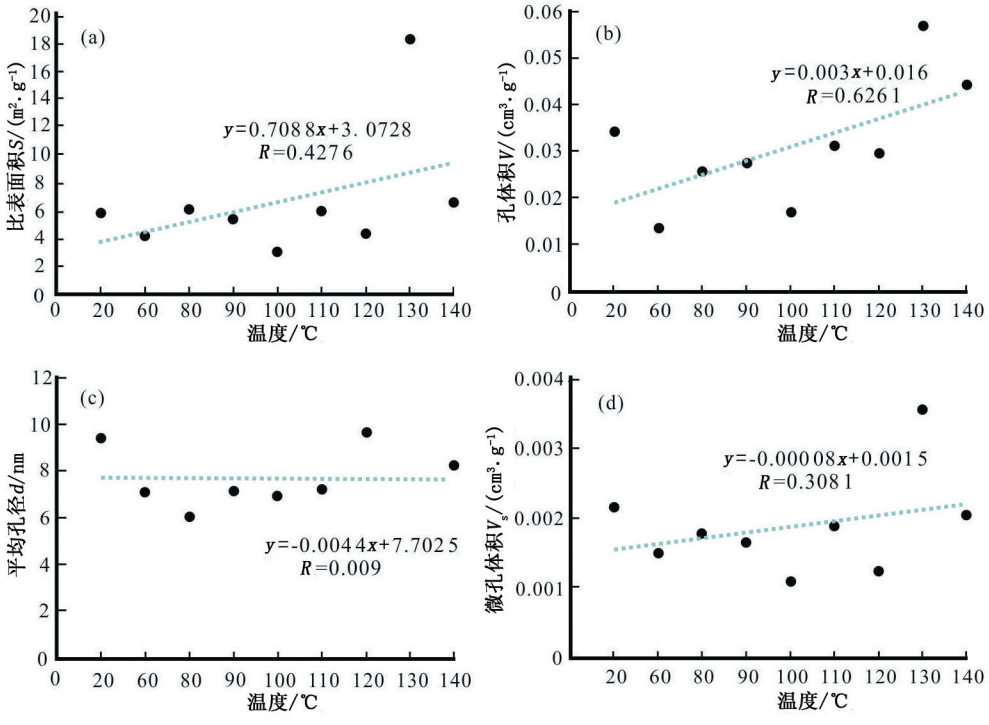


图 6　南堡凹陷古近系泥页岩样品不同温度下乙酸溶蚀对孔隙参数的影响

Fig. 6　Effect of pore parameters by ethanoic acid dissolution in different temperatures of shale samples of Paleogene in Nanpu sag

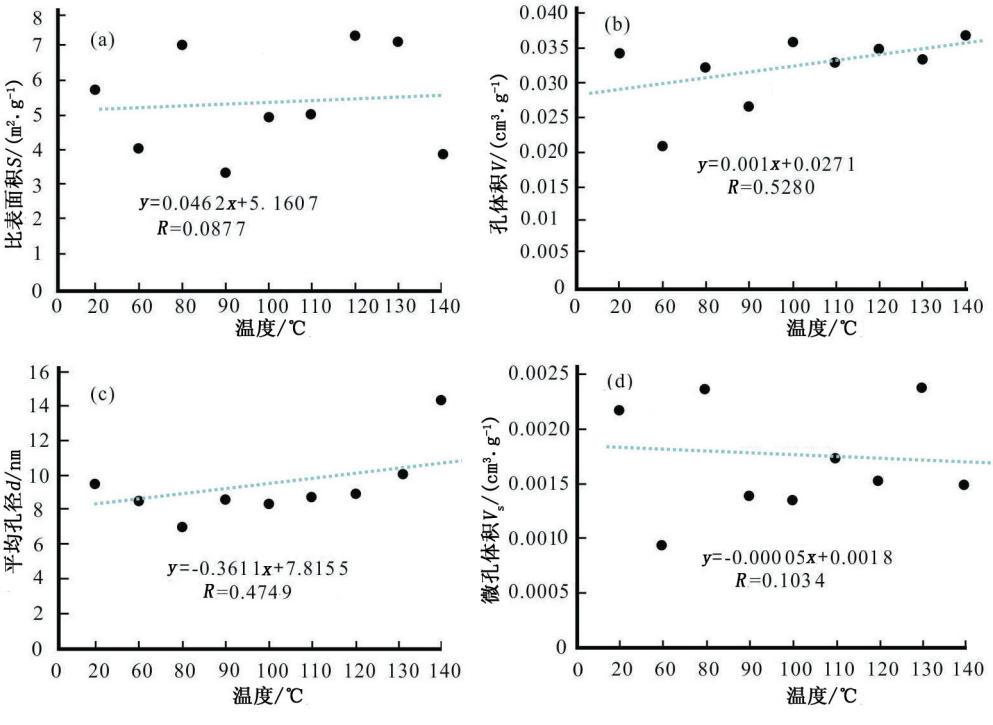


图 7　南堡凹陷古近系泥页岩样品不同温度下乙二酸溶蚀对孔隙参数的影响

Fig. 7　Effect of pore parameters by oxalic acid oxalic acid dissolution in different temperatures of shale samples of Paleogene in Nanpu sag

此外,泥页岩的比表面积主要由中、微孔提供(图 9),乙酸溶蚀后泥页岩样品中孔和微孔提供的

比表面积比例稍有增加,大孔方面则基本可以忽略不计;而乙二酸溶蚀后样品微孔提供的比表面积比例略微下降,中孔方面则呈现出少许上升,大孔提供的比表面积总体比例虽少,但在高温下仍表现出略微上升的趋势。

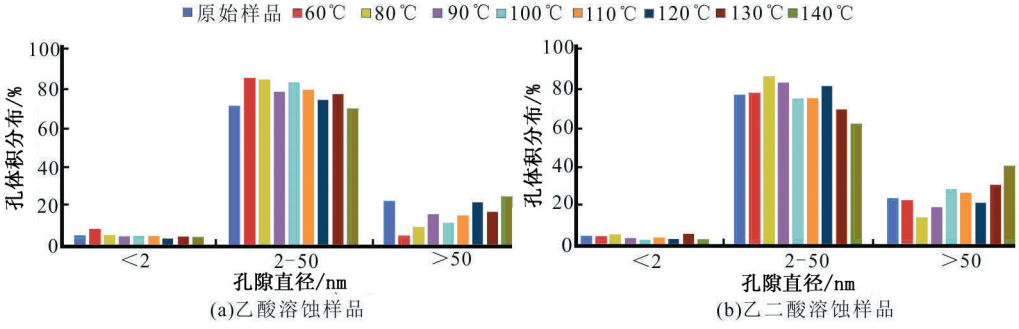


图 8　南堡凹陷古近系泥页岩样品有机酸溶蚀后孔隙体积分布直方图

Fig. 8　Pore volume histogram by organic acid dissolutionof shale samples of Paleogene in NanPu Sag

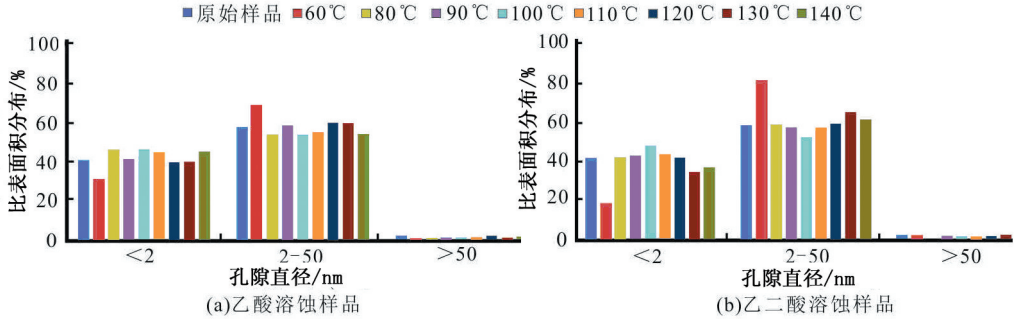


图 9　南堡凹陷古近系泥页岩样品有机酸溶蚀后比表面积分布直方图

Fig. 9　Specific surface histogram by organic acid dissolution of shale samples of Paleogene in Nanpu sag

4.4　有机酸溶蚀对泥页岩孔隙度影响

有机酸供给 H^+ 能力是碳酸的 6 ~ 350 倍[16],因此有机酸能够溶蚀大量长石和碳酸盐矿物是形成次生溶蚀孔的主要原因。除 Ca、Mg、Al 离子,其他离子均不同程度地增加,由于泥页岩中 Mg 离子主要来源于白云石溶蚀,Ca 离子来源于方解石和白云石,可以看到 Mg 离子和 Ca 离子释放基本稳定,说明白云石和方解石从 60 ℃开始基本就已溶蚀完毕。K 离子主要来源于钾长石溶蚀,Si 离子来源于溶解于溶液中的原硅酸 H_4SiO_4,泥页岩中有机酸对长石、方解石溶蚀机制为

$$2KAlSi_3O_8+2CH_3COOH+9H_2O \longrightarrow Al_2Si_3O_8(OH)_4+2K^++4H_4SiO_4, \quad (1)$$

$$CH_3COOH+CaCO_3 \longrightarrow Ca^{2+}+HCO_3^-+CH_3COO^-. \quad (2)$$

计算了有机酸溶蚀作用对泥页岩孔隙度增加的理论值,参照同处于渤海湾盆地的东营凹陷[13],选取其样品烃源岩热解过程中有机质的最大产酸率 5.4% 作为计算指标,即单位体积(1 m^3)的泥页岩生酸公式:

$$P=\rho AD. \quad (3)$$

式中,ρ 为南堡凹陷泥页岩平均密度,取 2.4 g/cm^3;A 为产酸率(5.4%);D 为有机碳含量(取平均值 2%)。

通过计算可得单位体积泥页岩生成有机酸的最大质量为 3.11 kg。根据式(1),这些有机酸(乙酸溶蚀实验增加的孔体积趋势更为显著,假设全部为乙酸)全部用来溶解钾长石,则可被溶解的钾长石(密度为 2.57 g/cm^3)体积为 0.005 6 m^3,即占 1 m^3 泥页岩的体积分数为 0.56%,也就是说可以增加 0.56% 的孔隙度比例。同理根据方解石溶蚀计算式(2),得到单位体积泥页岩方解石溶解能增加的孔隙度为 0.19%。

虽然有机质热演化过程中形成的酸性流体会对长石、方解石等不稳定矿物产生溶蚀作用形成溶蚀孔,但是其增孔能力有限,此外长石溶蚀过程中常会准原生沉淀,增孔能力并没有预期的强。

5　结　论

(1)乙酸溶蚀作用下泥页岩中常见矿物离子的

溶出规律可以分为上升型、下降型、复合型及影响甚微型四种类型,泥页岩中常见矿物离子释放由易到难顺序为:Ca、Si、Mg、K、Na、Al;乙二酸中则呈现出上升型、下降型和复合型三种类型,离子释放由难到易为:Al、Mg、Si、Ca、K、Na,总体上有机酸对泥页岩的溶蚀作用随反应温度的升高有所加强。

(2)乙二酸溶液中的 K、Al 离子浓度随温度的升高,呈现出先升高后降低的趋势,这与乙二酸的热稳定性相对较低有关,乙二酸中 Al 和 Si 离子的浓度要明显高于它们在乙酸溶液中,可能是由于乙二酸络合物的结构稳定性较高所致,不同类型有机酸对于泥页岩矿物离子的溶蚀机制有显著差异。

(3)有机酸对泥页岩的溶蚀使粒内孔孔径增大,分布增多,粒间孔的接触部分发生网洞化现象,微裂缝的宽度也有所增大;且乙酸溶蚀伴随伊利石生成、而乙二酸的溶蚀则生成伊利石、蒙脱石和高岭石等新生黏土矿物。

(4)有机酸溶蚀作用使泥页岩孔隙体积明显增大,乙酸溶蚀通过提高中孔、微孔比例而增大泥页岩比表面积;乙二酸溶蚀则是通过提升泥页岩中孔、大孔的比例从而对其平均孔径产生一定影响。有机质热演化过程中形成的酸性流体会对长石、方解石等不稳定矿物行进溶蚀生成次生溶蚀孔,但是其增孔能力没有预期的强。

参考文献:

[1] 邹才能,张广亚,陶士振,等. 全球油气勘探领域地质特征、重大发现及非常规石油地质[J]. 石油勘探与开发,2010,37(2):129-145.
ZHOU Caineng, ZHANG Guangya, TAO Shizhen, et al. Geological features, major discoveries and unconventional petroleum geology in the global petroleum exploration[J]. Petroleum Exploration and Development, 2010, 37(2): 129-145.

[2] 邹才能,董大忠,王社教,等. 中国页岩气形成机制、地质特征及资源潜力[J]. 石油勘探与开发,2010,37(6):641-653.
ZHOU Caineng, DONG Dazhong WANG Shejiao, et al. Geological characteristics, formation mechanism and resource potential of shale gas in China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2010,37(6):641-653.

[3] 董大忠,邹才能,杨桦,等. 中国页岩气勘探开发进展与发展前景 [J]. 石油学报,2012,33(S1):107-114.
DONG Dazhong, ZOU Caineng, YANG Hua, et al. First discovery of nano-pore throat in oil and gas reservoir in China [J]. Acta Petrolei Sinica, 2012, 33(S1): 107-114.

[4] 贾承造,郑民,张永峰. 中国非常规油气资源与勘探开发前景[J]. 石油勘探与开发, 2012,39(2):129-136.
JIA Chengzao, ZHENG Min, ZHANG Yongfeng. Unconventional hydrocarbon resources in China and the prospect of exploration and development[J]. Petroleum Exploration and Development, 2012,39(2):129-136.

[5] CROSSEY L J, SURDAM R C, RICHARD L A. Application of organic/inorganic diagen-esis to porosity prediction [J]. Roles of Organic Matter in Sediment Diagenesis, 1986,38:147-155.

[6] SURDAM R C, CROSSEY L J, SVENHAGEN E S, et al. Organic-inorganic interactions and sandstone diagenesis[J]. AAPG Bulletin, 1989,73(1):1-23.

[7] 陈传平,梅博文,毛志超,等. 二元羧酸对硅酸盐矿物溶解的实验初步研究[J]. 矿物岩石,1993,13(1):103-107.
CHEN Chuanping, MEI Bowen, MAO Zhichao, et al. The initial experimental study for dissolving silicate mineral by dicarboxtlic acid in aqueous systems[J]. Mineral Peteol,1993, 13(1):103-107.

[8] 陈传平,梅博文,马亭,等. 水溶液中硅质絮状沉淀物的实验研究[J]. 石油与天然气地质,1994,15(4):316-321.
CHEN Chuanping, MEI Bowen, MA Ting, et al. Experimental researches on downy siliceous precipitate in aqueous solutions[J]. Oil & Geology,1994,15(4):316-321.

[9] 杨俊杰,黄月明,张文正,等. 乙酸对长石砂岩溶蚀作用的实验模拟[J]. 石油勘探与开发,1995,22(4):82-86.
YANG Junjie, HUANG Yueming, ZHANG Wenzheng, et al. Experimental approach of dissolution of feldspar sand stone by acetic acid [J]. Petroleum Exploration and Development, 1995,22(4):82-86.

[10] 谢继容,孔金祥. 砂岩次生孔隙形成机制[J]. 天然气勘探与开发,2000(1):52-55.
XIE Jirong, KONG Jinxiang. Secondary pore formation mechanism of sandstone[J]. Natural Gas Exploration and Development, 2000(1):52-55.

[11] 向廷生,蔡春芳,付华娥,等. 不同温度、羧酸溶液中长石溶解模拟实验[J]. 沉积学报, 2004,22(4):597-602.
XING Tingsheng, CAI Chunfang, FU Hua'e, et al. Dissolution of microcline by carboxylic acids at different temperatures and complexing reaction of Al anion with carboxylic acid in aqueous solution[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2004,22(4):597-602.

[12] 张文正,杨华,解丽琴,等. 鄂尔多斯盆地上古生界煤

成气低孔渗储集层次生孔隙形成机制[J]. 石油勘探与开发, 2009,36(3):383-391.
ZHANG Wenzheng, YANG Hua, JIE Liqin, et al. Secondary porosity formation of upper Paleozoic low porosity-permeability coal-formed gas reservoirs, Ordos Basin: simulation on dissolution of anorthite and dark-colored femic minerals in acetic acid solution[J]. Petroleum Exploration and Development, 2009,36(3):383-391.

[13] 远光辉,操应长,杨田,等. 论碎屑岩储层成岩过程中有机酸的溶蚀增孔能力[J]. 地学前缘,2013,20(5):207-219.
YUAN Guanghui, CAO Yingchang, YANG Tian, et al. Porosity enhancement through mineral dissolution by organic acids in the diagenetic process of clastic reservoir [J]. Earth Science Frontiers, 2013,20(5):207-219.

[14] 陈传平,梅博文,易绍金,等. 地层水中低分子量有机酸成因分析[J]. 石油学报, 1995,16(4):48-53.
CHEN Chuanping, MEI Bowen, Yi Shaojin, et al. An analysis for origins of low molecular weight organic acids in formation waters[J]. Acta Petrolei Sinica, 1995,16(4):48-53.

[15] MACGOWAN D, SURDAM R C. Difunctional carboxylic acid anions in oilfield waters[J]. Organic Geochemistry, 1988,12:245-259.

[16] INDU D M. On the reactivity of carbonic and organic acidsand generation of secondary porosity[J]. Roles of Organic Matter in Sediment Diagenesis, SEPM, 1986, 38:123-128.

[17] SURDAM R C, CROSSEY L J. Mechanisms of organic/inorganic interactions in andstones/shale sequences[J]. SPEM Short Courts Notes,1985,17:177-232.

[18] MARLEY N A, BENNETT P C, JANECKY D R, et al. Spectroscopic evidence for organic diacid complexation with dissolved silica in aqueous systems(I): oxalic acid [J]. Organic Geochemistry, 1989, 14(5):525-528.

[19] 陈传平,梅博文. SiO_2/草酸络合物的水相合成及其光谱学证据[J]. 江汉石油学院学报, 2004,26(2):6-8.
CHEN Chuanping, MEI Bowen. Water phase synthesis of SiO_2/oxalate complex and its spectral evidences[J]. Journal of Jianghan Petroleum Institute,2004,26(2): 6-8.

[20] SING K S W, EVERETT D H, HAUL R A W, et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to determination of surface area and porosity[J]. Pure and Applied Chemistry,1985,57(4): 603-611.

[21] ROUQUEROL F, ROUQUEROL J, SNIG K S W. Adsorption by powders & porous solids: principles, mcthodology and applications[M]. London: Academic Press, 1999.

(编辑　刘为清)