文章编号:1673-5005(2019)02-0156-07

## CH, COO<sup>-</sup>与 Ca<sup>2+</sup>的络合效应对方解石溶蚀的影响

李美蓉1,安 波2,李晨初2,孙秀婷1,操应长3

(1.中国石油大学(华东)理学院,山东青岛 266580; 2.中国石油大学(华东)化学工程学院,山东青岛 266580;
 3.中国石油大学(华东)地球科学与技术学院,山东青岛 266580)

摘要:为探究不同温度下 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>与 Ca<sup>2+</sup>的络合效应对方解石的影响以及方解石解理面的溶蚀过程,以方解石为研 究对象,在静态条件下开展乙酸溶蚀方解石实验,利用 Gaussian 模拟软件从量子化学的角度计算络合反应的结合 能,并结合 SEM 等表征手段,分析结合能与溶蚀量之间的关系,观测解理面上次生孔—带—锥的演化过程。结果表 明:100 ℃时,CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>与 Ca<sup>2+</sup>的络合效应最强,与溶液中离子的自由扩散以及氢质子的交换作用相结合,使得乙酸 对方解石的溶蚀最为剧烈;温度升高或降低,络合反应的结合能均呈现不同程度的减小,络合效应被削弱,使得方解 石的溶蚀量减少;晶体解理面上的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>与 Ca<sup>2+</sup>在不同方向上的排列方式存在差异,造成活性位点沿各个方向的溶 解速率不同,导致溶蚀晶锥的形成;晶锥只是方解石溶蚀过程中的一种阶段性产物,随着反应的进行,其规模会逐渐 变小甚至消失直至裸露出下方新的晶面。

关键词:方解石;络合效应;溶蚀量;晶锥

中图分类号: P 168.11 文献标志码: A

**引用格式**:李美蓉,安波,李晨初,等.CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>与 Ca<sup>2+</sup>的络合效应对方解石溶蚀的影响[J].中国石油大学学报(自然 科学版),2019,43(2):156-162.

LI Meirong, AN Bo, LI Chenchu, et al. Complex effect of  $CH_3COO^-$  and  $Ca^{2+}$  on dissolution of calcite[J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science), 2019, 43(2):156-162.

## Complex effect of $CH_3COO^-$ and $Ca^{2+}$ on dissolution of calcite

LI Meirong<sup>1</sup>, AN Bo<sup>2</sup>, LI Chenchu<sup>2</sup>, SUN Xiuting<sup>1</sup>, CAO Yingchang<sup>3</sup>

(1. College of Science in China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China;

2. College of Chemical Engineering in China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China;

3. School of Geosciences in China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

Abstract: The complex effect of  $CH_3COO^-$  and  $Ca^{2+}$  on the dissolution of calcite at different temperatures and the dissolution process of cleavage plane of calcite were investigated. The calcite was corroded by acetic acid under static conditions. And the Gaussian simulation software was used to calculate the binding energy of the complex reaction from the perspective of quantum chemistry to analyze the relationship between the binding energy and the corrosion amount. The SEM as well as other characterization methods was conducted to observe the evolution of secondary pore-band-cone on cleavage plane. The results show that the complex effect between acetate and calcium ion is the strongest at 100 °C , which is combined with the free diffusion of ions in the solution and the exchange function of hydrogen protons to make acetic acid corroding calcite most intense. Increasing or decreasing temperature reduces the binding energy of complex reaction in various extents, which weakens the complex effect and decreases the erosion amount. The arrangement of  $CO_3^{2-}$  and  $Ca^{2+}$  in different directions on crystal cleavage plane shows the difference, which results in different dissolution rates of active sites in all directions and leads to corrosion cones eventually. However, the cones were merely phased products in the dissolution process of calcite. With the progress of reaction, the scale of crystal cone would become smaller and even disappear until new crystal plane below is exposed.

收稿日期:2018-12-09

作者简介:李美蓉(1966-),女,教授,硕士,硕士生导师,研究方向为分析化学及油田化学。E-mail:Imrong888@163.com。

Keywords: calcite; complex effect; dissolution; crystal cone

深埋藏条件下的碳酸盐岩溶蚀过程模拟<sup>[16]</sup>中, 方解石的溶解过程非常关键, 经源岩裂解的关键组 分是乙酸[7],研究乙酸根与钙离子的络合效应有助 于解释乙酸对方解石的溶蚀规律及反应机制。 Teng<sup>[8]</sup>观察方解石表面被乙酸侵蚀所形成的溶蚀特 征后,提出"溶蚀窗"的概念:Fredd 等<sup>[9]</sup>用方解石颗 粒和乙酸水溶液在不同的地质条件开展实验,证明 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>与Ca<sup>2+</sup>的络合作用有助于矿物的溶解;杨 俊杰等<sup>[10]</sup>和崔振昂等<sup>[11]</sup>的实验结果表明,方解石 的溶解过程受化学动力学控制,溶蚀量随温度的升 高而减小:黄思静等<sup>[12]</sup>和佘敏等<sup>[13]</sup>认为,方解石的 溶蚀过程受化学热力学控制,溶蚀量随温度的升高 而增大。对于络合反应大都通过实施对照实验对其 做定性描述[14-18],笔者从量子化学的角度对络合反 应进行能量计算,将微观反应与宏观能量有机地联 系起来,以乙酸溶蚀方解石过程中的固-液相分析 为基础,在静态条件下探究反应温度对矿物溶蚀量 的影响,利用 Gaussian 软件从量子化学的角度模拟 计算络合反应的结合能,分析 CH3COO<sup>-</sup>与 Ca<sup>2+</sup>的络 合效应对方解石溶蚀的影响。通过观测方解石解理 面上次生孔-带-锥的演变过程,探讨方解石储层 的形成机制。

## 1 实 验

#### 1.1 实验材料和仪器

实验材料:方解石(中国石化胜利油田分析测 试中心),分析纯乙酸(上海化学试剂有限公司),去 离子水(实验室自制)。

仪器:电子天平(AL104,瑞士梅特勒科技有限 公司),pH 计(pHS-3C,上海雷磁有限公司),电热 鼓风干燥箱(DHG-9023A,长春石油设备有限公 司),水热反应釜(316L,山东恒化科技有限公司), 原子吸收分光光度仪(HITACHIZ-500,日本日立科 技有限公司),扫描电子显微镜(EM-30,韩国库赛 姆科技有限公司),X 射线光电子能谱(Agilent 5110,美国安捷伦技术有限公司),X 射线晶粉衍射 仪(X-Pert PRO,荷兰帕纳科技术有限公司)。

#### 1.2 实验方法

将方解石在玛瑙研钵中粉碎,用筛网滤出粒径 为0.250~0.297 mm 的颗粒并将其浸泡在甲醇溶 液中,利用超声波清洗至少3次,直到溶液完全干 净,以确保颗粒表面吸附的极性物质和纳米级的粉 末全部被清除。然后将矿物颗粒用去离子水反复冲洗3~5次,放入100℃的烘箱中干燥24h。

静态溶蚀实验在 400 cm<sup>3</sup> 的水热反应釜中进 行。准确称取 3.0000 g 烘干的方解石粉末置于反 应釜中,接着加入 30 mmol/L 的乙酸(pH = 3.25) 120.0 mL将其浸没。随后仔细密封容器并将其放 入烘箱中加热至 100 ℃,1 MPa。共设置 9 个实验, 反应时间分别为 0.5 、1 、2 、3 、4 、5 、7 、9 和 11 h。每个 实验设置 3 个平行,以保证每个样品都能按时足量 取得。

实验结束后,待反应釜自然冷却至室温(时间 至少6h),用孔径为0.5μm的滤纸过滤溶蚀液, 将所得滤液汇集在干燥的烧杯中。先用注射器取 样10mL(用于原子吸收测试),再对剩余液体的 pH值进行测定,经多次重复测量使 pH值的偏差 控制在±0.02以内。而滤出的粉末则与反应釜中 残留的颗粒一起收集到新的烧杯中,直接放入100 ℃的烘箱中干燥 24 h。

利用 X 射线光电子能谱(XPS)分析颗粒表面 的元素含量,借助扫描电镜(SEM)观察固体表面的 微观形貌,而样品中主要离子的浓度则用原子吸收 分光光度仪进行测定。对于每组实验而言,测量值 均要计算平均值和相对偏差,使结果的不确定性控 制在±5%以内。

另外,将处理后的方解石粉末倒入研钵中持续 研磨并不断过筛直至获得足量(质量约1.50g)粒 径小于40μm的粉末。压片时,先将收集到的粉末 用细筛过滤到显微镜载玻片中间的凹槽处,接着用 小抹刀的刀口把粉末轻轻地压实,然后用载玻片的 断口把多余或凸出的部分抹去,使得样品在窗口内 分摊均匀,即得到一个可用于 X 射线衍射峰强度检 测的较为平整的试片。

#### 1.3 软件模拟

用 Gaussian view 5.0 绘制出参与络合反应的各物质的结构,采用 6-311+g(d,p) m062x 基组,编写不同实验条件下的算法,然后运行 Gaussian 09W 对所设计的结构进行优化,从而得到该结构稳定存在时的基态能量。利用产物及反应物的基态能量之差(络合反应的结合能,其不同于反应的活化能,因为后者是用过渡态能量进行计算)来表征反应物之间络合能力的强弱,即  $\Delta E_{gachelle} = E_{pron} - \sum E_{Qachellow}$ 。表1列出了不同温度下3种物质的基态能量。

## 表1 不同温度下3种物质的基态能量

 
 Table 1
 Ground state energy of three substances at different temperatures

温度/℃	基态能量/(kJ・mol <sup>-1</sup> )					
	Ca <sup>2+</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	$Ca(CH_3COO)_2$			
50	1 777 437. 25	429 242. 99	2 638 496. 23			
75	1 777 489. 76	550 882. 41	2884741.87			
100	1 777 200. 95	597 485. 04	2978892.30			
130	1 777 200. 95	438 511. 01	2657977.44			
150	1 777 253. 46	420 631. 36	2619881.43			

## 2 结果分析

## 2.1 固相

方解石表面的 XRD 图谱见图1。由图1 可知,当 扫描范围在 26°~32°时,方解石的响应最为强烈,然 而并未发现任何其他矿物明显的衍射峰,这说明反应 后方解石表面没有次生矿物形成或者其生成量太少 以至于仪器难以检测。随着反应的持续进行,方解石 的衍射峰强度逐渐减弱,说明其与乙酸发生作用,以 新的形式被转移到溶液中,使得其固相含量不断减 少。反应 3 h 后,方解石的峰强度变化显著,说明乙 酸对方解石的侵蚀作用较强,方解石的溶蚀量增多。 反应 5 h 后,尽管峰强度继续减弱,但幅度变小,说明 之前溶蚀反应的优势被削弱,方解石的溶蚀量减少, 预示着溶蚀过程即将结束。



图 1 方解石表面的 XRD 图谱 Fig. 1 XRD pattern of calcite surface

方解石表面的元素质量分数见图 2。可以看 出,反应前方解石表面钙元素的含量较多,而镁、铁 元素的含量较少。随着反应时间的延长,钙元素的 含量逐渐降低,其中前一阶段的减幅为 18.47%,较 后一阶段高 8.86%,这说明前 3 h 内乙酸对方解石 的溶蚀较为剧烈,固相中钙元素被大量转移,故推测 此阶段为矿物溶蚀进程中的关键期。离子在溶液中 的自由迁移,H<sup>+</sup>在矿物表面的置换作用以及有机酸 阴离子与金属阳离子的络合效应,均在此最为明显。 然而镁、铁元素的含量虽存在不同程度的减少,但其 对矿物溶蚀量的贡献太小,可以忽略不计。





## 2.2 液 相

对溶液中 3 种金属离子的质量摩尔浓度进行了 测定,结果表明, $Mg^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 的质量摩尔浓度与  $Ca^{2+}$ 的不在同一个数量级,甚至低于仪器的最低检测限, 以至于其质量摩尔浓度无法测定, $Ca^{2+}$ 质量摩尔浓 度和溶液 pH 值随时间的变化曲线见图 3。其中  $k_1$ 、  $k_2$ 和  $k_3$ 分别为不同阶段的平均反应速率, mmol ·  $kg^{-1} \cdot h^{-1}$ (以  $Ca^{2+}$ 质量摩尔浓度计算)。



图 3 Ca<sup>2+</sup>质量摩尔浓度以及溶液 pH 值随时间的变化

Fig. 3 Variation of Ca<sup>2+</sup> concentration and pH value of solution with time

由图 3 可知,方解石的溶蚀过程大致分为 3 个 阶段:①上升阶段,矿物表面的 Ca<sup>2+</sup>与乙酸电离出 的 H<sup>+</sup>发生置换反应,被释放到溶液中,与此同时,溶 液中的 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>与 Ca<sup>2+</sup>形成乙酸钙络合物,促进了 矿物的溶解。Putnis 等<sup>[19]</sup>提出溶液中存在少量的 Mg<sup>2+</sup>能够起到催化作用,推动溶解反应的进行,而这 其实是一种同离子效应。方解石溶解的过程中会放 出少量 CO<sub>2</sub>,而寿建峰等<sup>[20]</sup>和张少敏等<sup>[21]</sup>的实验 证明体系中存在 CO<sub>2</sub> 能够增大方解石的溶解度,加 剧溶液的侵蚀作用。反应 3 h 后,溶液中 Ca<sup>2+</sup>的质 量摩尔浓度已高达13.52 mmol/kg,继续反应2h,其 质量摩尔浓度增大了1.72 mmol/kg,说明方解石的 溶解在前3h内已近乎完全,从而进一步证明了固 相分析中的猜测是合理的;②过渡阶段,随着乙酸 解离能力的逐渐减弱,溶液 pH 值慢慢增大,能够被 置换出的 Ca<sup>2+</sup>的数量也不断减少,矿物溶蚀进程受 阻,Ca<sup>2+</sup>质量摩尔浓度的变化趋于平缓,平均反应速 率仅为上一阶段的 1/5,从而成为了反应由盛变衰 的转折点;③稳定阶段,溶液呈近中性,H<sup>+</sup>几乎消耗 殆尽, 矿物的溶解过程难以持续下去, 故 Ca<sup>2+</sup>的溶出 质量摩尔浓度基本保持不变。

测定 50、75、130 和 150 ℃(压力均为1 MPa)下 溶液中 Ca<sup>2+</sup>质量摩尔浓度随反应时间的变化(表 2) 以及方解石溶蚀量随温度的变化(图 4)。结果表 明,在任一温度下, Ca<sup>2+</sup>质量摩尔浓度在初始 3 h 内 急剧增大, 历经 2 h 的缓慢增长之后, 基本保持恒定 直至反应结束, 这与 100 ℃下 Ca<sup>2+</sup>质量摩尔浓度随 时间的变化趋势高度吻合。

表 2 不同温度下溶液中 Ca<sup>2+</sup>质量摩尔浓度随时间的变化

Table 2	Changes of Ca <sup>2+</sup>	concentration	in solution at	different	temperatures	over	time
---------	-----------------------------	---------------	----------------	-----------	--------------	------	------

温度/℃ -	Ca <sup>2+</sup> 质量摩尔浓度/(mmol・kg <sup>-1</sup> )								
	0.5 h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	7 h	9 h	11 h
50	1.52	2.17	5.37	8.43	10.65	12.88	13.74	14.17	14.65
	1.47	2.09	5.22	8.46	10.72	12.97	13.69	14.33	14.79
	1.55	2.14	5.30	8.40	10.58	13.02	13.70	14.36	14.83
75	1.99	2.95	6.71	9.83	12.64	13.44	14. 59	15.08	15.41
	2.04	2.98	6.82	9.87	12.72	13.51	14.62	15.16	15.34
	1.97	2.91	6.69	9.79	12.66	13.47	14.55	15.09	15.42
130	2.67	5.11	8.92	11.91	13.11	13.93	14.10	14.42	15.08
	2.65	5.13	8.97	12.04	13.17	14.02	14.16	14.43	15.09
	2.71	5.12	8.91	11.89	13.07	13.99	14.07	14.45	15.14
150	2.47	5.10	7.85	11.47	12.03	13.12	13.39	13.61	14.01
	2.51	5.07	7.86	11.52	12.09	13.15	13.37	13.69	13.87
	2.49	5.14	7.79	11.45	11.96	13.22	13.41	13.59	13.96





# Fig. 4 Dissolution of calcite and binding energy of complexing reaction at different temperatures

温度升高有助于提高反应速率以及加快溶液中 离子的扩散,显然,溶液中 Ca<sup>2+</sup>的最大溶出质量摩尔 浓度应该随着温度的升高而增大,矿物的溶蚀量也 应呈现相同的变化趋势。但通过分析表 2 中的数据 可知,随着温度的升高,溶液中 Ca<sup>2+</sup>的最终溶出质量 摩尔浓度呈现先增加后减少的趋势,在 100 ℃时达 到最大值 15.75 mmol/kg;对比不同温度下反应前 后方解石的质量变化(图 4)可知,溶蚀质量同样随 着温度的上升呈现先增大后减小的变化,在 100 ℃ 时达到了最大值0.1829g。该实验结果与理论分析 并不一致,很可能是由于忽略了 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>与 Ca<sup>2+</sup>之 间的相互作用所引起的,尽管众多研究学者普遍认 为二者之间的络合效应所产生的影响远不及 H<sup>+</sup>在 矿物表面的置换作用,但若从量子化学的角度分析 此问题,应用 Gaussian 分子模拟软件计算络合反应 的结合能(衡量  $CH_3COO^-$ 与  $Ca^{2+}$ 络合作用的强弱), 却能够给出一种新的解释,即H<sup>+</sup>的交换作用、溶液 中离子的自由扩散以及 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>与 Ca<sup>2+</sup>之间的络 合效应共同承担了溶蚀矿物的任务,在100℃时,三 者的综合作用得到了最大的发挥,使得乙酸对方解 石的溶蚀最为剧烈。低于100℃时,络合反应的结 合能随着温度的上升而增大,络合效应在整个溶蚀 过程中的地位不断提升,更多被交换出的 Ca<sup>2+</sup>以络 合物的形式转移到溶液中,加快了H<sup>+</sup>与矿物表面阳 离子置换的进程,从而进一步推动溶蚀反应的进行。 高于100℃时,温度升高,络合反应的结合能减小, 络合效应被削弱,侵蚀矿物的任务主要由前两者来 继续完成。但随着溶液 pH 值的逐步增大,能用来 交换的H<sup>+</sup>的数目愈来愈少,单凭溶液中离子的扩散 作用已无法继续维持溶蚀反应的进行,故溶蚀过程

被迫停止。在复杂的储层环境中,随着埋藏深度的 增加,地层温度上升且乙酸浓度降低,使得方解石的 溶蚀过程较为平和,所以深埋藏条件下有利于方解 石储层的形成与发育。相较之下,浅埋藏条件下的 地层温度较低且乙酸浓度较大,方解石的溶蚀过程 变得愈发剧烈,扩大了储层内部的间隙,有利于油气 的存储与转移。值得注意的是,杨俊杰等<sup>[10,12]</sup>是在 动态条件下开展的模拟实验,引入了更多的不确定 因素,如离子迁移速率,反应热损耗等,从而得到了 不同的结果,结合本实验的分析,笔者认为后者的结 论较为可靠。

## 2.3 方解石表面的微观形貌

反应后方解石表面的微观形貌见图 5。经扫描 电镜局部放大后,可以清晰地观察到方解石表面出 现了多种明显的溶蚀现象,这是矿物发生选择性溶 蚀的结果。



图 5 反应后方解石表面的微观形貌 Fig. 5 Microscopic morphology of calcite surface after reaction

在图 5(a)中,晶体表面凹凸不平,不仅残留着 些许侵蚀后掉落的碎片,而且形成了不规则形状的 溶蚀坑,层状堆积的阶梯以及多条间隔排列、相互平 行的裂缝。随着溶蚀程度的加剧,颗粒表面上的孔 洞扩大,缝隙变宽并延伸成带状,如同田地间的沟 壑,秩序井然(图 5(b))。随着溶蚀作用的增强,沿 着田埂两侧长出了众多密集排列的锯齿状凸起(图 5(c)),极大程度上减小了田埂的厚度。实际上所 谓的凸起只是一些棱锥状的溶蚀产物,它们朝着同 一个方向并以近乎相同的角度排列着,聚集成一个 微米级的晶锥阵列(图5(d))。经过长时间的溶 蚀,棱锥阵的规模减小,身长缩短,渐渐露出新的晶 面(图5(e))。据晶体化学研究,方解石的(104)晶 面具有最小的解理能,在外力作用下,将优先发生解 理<sup>[22-23]</sup>。该晶面由数量相等的 Ca<sup>2+</sup>和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>组成, 沿[481]或[441]方向二者交替排列,而沿[421]或 [010]方向仅有一种离子单独排列(图5(f))。

选择性溶蚀的实质即晶体表面的某些离子在极 性分子电荷的影响下向溶液中逃逸,导致晶格原有 的形态被破坏。首先解理面上会形成大量不规则的 溶孔,随后其面积不断扩大且彼此间相互连接从而 演变成条纹状的溶蚀带,将更多的表面暴露于溶蚀 液中。然而 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>与 Ca<sup>2+</sup>在不同方向上的排列方式 存在差异,造成解理面上的活性位点沿各个方向的 溶解速率不同(但存在一定的比例关系且 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>解 离的速率较快),最终产生了溶蚀晶锥。不过它只 是方解石解离面溶蚀过程中的一种阶段性产物,随 着反应的进一步深入,晶锥的规模会逐渐变小甚至 消失直至裸露出下方新的表面(图 6,据孟繁奇 等<sup>[17]</sup>,有修改)。



## 3 结 论

(1)随着温度的升高,溶液中 Ca<sup>2+</sup>的最终溶出 质量摩尔浓度呈现先增加后减少的趋势,在100 ℃ 时达到了最大值;而方解石的溶蚀质量同样随着温 度的上升呈现先增大后减小的变化,在100 ℃时达 到了最大值。

(2)100 ℃时,CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>与 Ca<sup>2+</sup>之间的络合效应 最强,与溶液中离子的自由扩散以及 H<sup>+</sup>的交换作用 相结合,使得乙酸对方解石的溶蚀最为剧烈。低于 100 ℃时,络合反应的结合能随着温度的上升而增 大,更多被交换出的 Ca<sup>2+</sup>以络合物的形式转移到溶 液中,进一步促进溶蚀反应的进行。高于 100 ℃时, 温度升高,络合反应的结合能减小,侵蚀矿物的任务 主要由氢离子的置换作用和溶液中离子的自由扩散 共同承担。然而随着溶液 pH 值的逐步增大,能用 来交换的 H<sup>+</sup>的数目不断减少,单凭溶液中离子的扩 散作用已无法继续维持溶蚀反应的进行,因此溶蚀 过程被迫停止。

(3) 晶体表面上的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>与 Ca<sup>2+</sup>在不同方向上 的排列方式存在差异,造成解理面上的活性位点沿 各个方向的溶解速率不同,最终导致溶蚀晶锥的形 成。不过它只是方解石解理面溶蚀过程中的一种阶 段性产物,随着反应的持续进行,晶锥的规模会逐渐 变小甚至消失直至下方新的表面露出。

## 参考文献:

- [1] LUTTGE A, WINKLER U, LASAGA A C. Interferometric study of the dolomite dissolution: a new conceptual model for mineral dissolution [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2016,67(6):1099-1116.
- [2] MAST M A, DREVER J I. The effect of oxalate on the dissolution rates of oligoclase and tremolite [J]. Geochimicaet Acta, 2015,5(51):2559-2568.
- [3] MORSE J W, ARVIDSON R S. The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals [J]. Earth-Science Reviews, 2012,58(2):51-84.
- [4] GILES M R, BOER R B. Secondary porosity: creation of enhanced porosities in the subsurface from the dissolution of carbonate cements as a result of cooling formation waters [J]. Marine and Petroleum Geology, 2012,6(3): 261-269.
- [5] LASAGA A C, BLUM A E. Surface chemistry, etch pits and mineral-water reactions [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009,50(10):2363-2379.
- [6] 郭春清,沈忠民,张林晔.砂岩储层中有机酸对主要矿物的溶蚀作用及机制研究综述[J].地球化学,2016, 31(3):53-57.

GUO Chunqing, SHEN Zhongmin, ZHANG Linye. Studies on the dissolution and mechanism of organic acids in the sandstone reservoirs [J]. Geochemistry, 2016, 31 (3):53-57.

- [7] 季汉成,徐珍. 深部碎屑岩储层溶蚀作用实验模拟研究[J]. 地质学报,2015,81(2):212-219.
  JI Hancheng, XU Zhen. Experimental simulation of clastic reservoirs dissolution in deep [J]. Geosciences, 2015,81(2):212-219.
- [8] TENG H H. Controls by saturation state on etch pit formation during calcite dissolution [J]. Geochimica Cosmochimica Acta, 2004,68(2):253-262.
- [9] FREDD C N, FOGLER H S. The kinetics of calcite dissolution in acetic acid solutions [J]. Chem Eng Sci, 1998,53(2):3863-3869.
- [10] 杨俊杰,曹以临.碳酸盐岩溶蚀动力学模拟实验[J]. 中国岩溶,2012,56(1):63-69.

2019年4月

YANG Junjie, CAO Yilin. Carbonate rock dissolution kinetics simulation experiment [J]. Chinese Karst, 2012,56(1):63-69.

[11] 崔振昂,鲍征宇,张天付. 埋藏条件下碳酸盐岩溶解
 动力学实验研究[J]. 石油天然气学报,2007,29(3):
 230-233.

CUI Zhen'ang, BAO Zhengyu, ZHANG Tianfu. Experimental study on dissolution kinetics of carbonate rocks under buried conditions [J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2007,29(3):230-233.

 [12] 佘敏,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):49-54.

SHE Min, SHOU Jianfeng, SHEN Anjiang, et al. Experimental study on dissolution and pore evolution of carbonate rocks[J]. Petroleum Exploration and Development, 2016,43(4):49-54.

- [13] 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.
  HUANG Sijing. Experimental thermodynamic model of calcite and dolomite dissolution and its geological significance[J]. Mineralogy and Rock, 2003,23(1):113-116.
- [14] LARTER S R, APLIN A C, CORBETT P W M. Reservoir geochemistry: a link between reservoir geology and engineering[J]. SPE Reservoir Engineering, 2011, 12 (1):12-17.
- [15] SJOBERGEL, RICKARD D. Calcite dissolution kinetics: surface speciation and the origin of the variable pH dependence[J]. Chem Geol, 2009,3(42):119-128.
- [16] PLUMMERL N, WIGLEY T. A critical review of the kinetics of calcite dissolution and precipitation in chemical modelling of aqueous systems [J]. Chem Soc,2000,14 (36):538-547.
- [17] 孟繁奇,李春柏,刘立. CO<sub>2</sub>-水-解石相互作用实验
  [J]. 地质科技情报,2013,32(3):1-9.
  MENG Fanqi, LI Chunbai, LIU Li. Experiments on the interaction between CO<sub>2</sub> and brackish water[J]. Geological Science and Technology Information, 2013, 32 (3):1-9.
- [18] 陈圆圆.碳酸盐岩溶解-沉淀热力学模型及其在塔北

地区的应用[J]. 沉积学报,2012,30(2):219-230. CHEN Yuanyuan. Thermodynamic model of carbonate rock dissolution and precipitation and its application in Tabei area [J]. Journal of Sedimentology, 2012,30 (2):219-230.

- [19] PUTNIS C V, JIMÉNEZ-LÓPEZ C. An atomic force microscopy study of calcite dissolution in saline solutions: the role of magnesium ions [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009,73(11):3201-3217.
- [20] 寿建峰,佘敏,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):174-185.
  SHOU Jianfeng, SHE Min, SHEN Anjiang. Simulated experimental study on the dissolution of carbonate rocks under deep conditions [J]. Bulletin of Mineral Rocks and Geochemistry, 2016,35(5):174-185.
- [21] 张少敏,操应长,王艳忠. 牛庄挂陷西南部沙三中亚段浊积岩储层成岩作用与物性演化[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2017,4(2):17-22.
  ZHANG Shaomin, CAO Yingchang, WANG Yanzhong. Diagenesis and physical evolution of turbidite reservoirs in the middle third member in the southwest of Ni-uzhuang Depression [J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science), 2017,4(2): 17-22.
- [22] 朱文慧,曲希玉,邱隆伟.盐酸及乙酸介质中的碳酸盐岩溶蚀表面特征及机制:以南堡凹陷为例[J].矿物岩石地球化学通报,2015,34(3):619-625.
  ZHU Wenhui, QU Xiyu, QIU Longwei. Surface features and mechanism of carbonate rock erosion in hydrochloric and acetic acid media: a case study of Nanpu Sag[J].
  Bulletin of Mineral Rocks, 2015, 34(3): 619-625.
- [23] 梁超,吴靖,姜在兴,等. 有机质在页岩沉积成岩过程 及储层形成中的作用[J]. 中国石油大学学报(自然 科学版),2017,41(6):1-8.
  LIANG Chao, WU Jing, JIANG Zaixing, et al. Significances of organic matters on shale deposition, diagenesis process and reservoir formation [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2017,41(6):1-8.

(编辑 刘为清)