

碳酸盐岩-H₂S 平衡体系原位溶蚀模拟实验及其地质意义

张单明^{1,2} 秦善^{1,†} 刘波³ 巫翔¹ 张学丰^{1,3} 刘建强^{1,3} 田永净⁴

1. 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871; 2. 上海高压先进科研中心, 上海 201203; 3. 北京大学石油与天然气研究中心, 北京 100871; 4. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083; †通信作者, E-mail: sqin@pku.edu.cn

摘要 利用自主组装的水热金刚石压腔设备, 结合激光拉曼光谱, 原位连续观察封闭条件下碳酸盐岩与 H₂S 溶液反应的升温(室温→230℃)和降温(230℃→室温)过程。实验结果表明, 从室温升温至 140℃, 碳酸盐岩矿物大量沉淀, 继续升温至 230℃, 沉淀较少。随着温度、压力的升高, 碳酸盐岩整体趋于沉淀, 且白云石比方解石、白云岩比灰岩更稳定。随着温度、压力的降低, 碳酸盐岩少量溶蚀。根据实验结果推测, 在深部封闭条件下, 随着埋深增加, 碳酸盐岩整体趋于胶结, 原始孔隙度较好的储层经过快速封闭埋藏及缓慢抬升, 有利于形成优质储层。断裂、岩浆热液等活动可能打破封闭体系, 其改造作用需进一步研究。

关键词 碳酸盐岩; 水热金刚石压腔; 原位; 溶蚀; 沉淀; H₂S

中图分类号 P581

In-situ Simulation Experiment of Carbonate-Hydrogen Sulfide Equilibrium System and Its Geological Significance

ZHANG Shanming^{1,2}, QIN Shan^{1,†}, LIU Bo³, WU Xiang¹, ZHANG Xuefeng^{1,3},
LIU Jianqiang^{1,3}, TIAN Yongjing⁴

1. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871; 2. Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research, Shanghai 201203; 3. Institute of Oil and Gas, Peking University, Beijing 100871; 4. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083; † Corresponding author, E-mail: sqin@pku.edu.cn

Abstract The interactions between carbonate and H₂S saturated acid fluid at various temperatures and pressures *in-situ* conditions were simulated using hydrothermal diamond-anvil cell equipment combined with Raman spectroscopy. The heating process is from room temperature to 230°C and then the system is cooled to room temperature again. Experimental results clearly demonstrate that carbonate minerals present much precipitation from room temperature to 140°C and little precipitation from 140°C to 230°C. Carbonate trends to precipitate with the increase of temperature and pressure, and dolomite is more stable than calcite and limestone. But in the cooling process carbonate suffers from little dissolution. So in the burial process, carbonate trends to precipitate, and the rapid closed burial and slow uplift process is beneficial to form high quality reservoirs in the deep closed condition. Fault and magmatic hydrothermal activities may break the closed system, which needs further study.

Key words carbonate; hydrothermal diamond anvil cell; *in-situ*; dissolution; precipitation; H₂S

近年来, 国内外深部碳酸盐岩油气藏不断发现。目前国外已在 21 个盆地发现 75 个埋深大于 6000 m 的工业油气藏^[1-6]。我国深层油气资源丰富,

深层石油资源约占总资源量的 24%, 深层天然气资源约占总资源量的 51%以上^[7], 深部富含 H₂S (2%~70%) 的天然气是其中重要组成部分, 在四川盆地探

明的地质储量超过 $5000 \times 10^8 \text{ m}^3$ [8]。储层中 H_2S 气体主要有以下几个来源: 干酪根及原油中有机硫化物热分解, 与生物有关的硫酸盐还原反应, 热化学硫酸盐还原反应, 等等。由于反应温度和 H_2S 生成量等因素的制约, TSR (thermochemical sulfate reaction) 被认为是高含量 H_2S 的主要来源 [9-10]。高含量 H_2S 与储层性质之间存在一定的对应关系, 是储层控制 H_2S 的形成? 还是 H_2S 的形成对储层有明显的改善作用? 这是值得探讨的问题。

目前, 针对碳酸盐岩储层中的 H_2S 气体做了大量的模拟实验, 主要集中于对 H_2S 形成过程的研究, 包括模拟烃类组成、硫酸盐类型、碳酸盐岩矿物生长、金属硫化物的生成等因素对 H_2S 生成量的影响 [11-21], 其中部分实验同时考虑温度、压力等多种因素, 结合部分地区碳酸盐岩储层物性与 H_2S 含量之间的对应关系, 认为 H_2S 酸性流体具有强烈的腐蚀性, 是埋藏深部溶蚀发生的重要原因之一, 且 H_2S 含量和分布可用于评价储层次生孔隙发育特征及预测优质储层 [22-24]。但是, 部分学者从化学热力学、动力学等角度认为, 由于深部储层多处于封闭环境, 加之碳酸盐岩的大量存在, 深部碳酸盐岩不饱和流体可能难以大量出现, 埋藏深部溶蚀可能仅在局部发生, 对深部储层物性改造有限 [25-26]。

前人模拟 H_2S 生成实验一般选用金管或高压釜, 由于实验的需要以及设备的限制, 一般设计多组不同温度、相同压力的平行实验来模拟反应过程, 或在开放体系中用过量不饱和 H_2S 酸性流体连续冲刷实验样品。这些实验可能难以充分反映深部储层封闭至半封闭的实际地质条件, 且没有考虑后期地层抬升造成的温度、压力降低对储层中流体性质的影响 [27-29]。同时, 反应后生成物的检测一般是在常温常压下, 并不是在“原位”(实验温度、压力) 条件下进行, 降低了实验结果的可靠性。

当前能实现高温高压模拟实验的成熟技术除了金管、高压釜外, 还有大压力机和水热金刚石压腔 (Hydrothermal Diamond-Anvil Cell, HDAC)。水热金刚石压腔是专为模拟地壳温压条件下的地质作用而设计的, 尤其适用于观测水或其他流体与地层物质之间的相互作用。结合激光拉曼光谱等先进光学分析方法, 实验的全程可录像存档 [30]。HDAC 技术较其他高温高压设备具有以下两大优点: 良好的光学透过性, 便于实验的实时观察; 同时与多种谱学测试相结合, 能实现原位检测。本实验利用 HDAC

技术进行碳酸盐岩与 H_2S 溶液反应的升温及降温过程, 配合显微镜实时连续观察不同温压条件下的水岩变化, 再利用拉曼光谱“原位”半定量测量平衡条件下的溶蚀量, 研究随着温压变化碳酸盐岩的溶蚀-沉淀行为, 推测埋藏过程中碳酸盐岩的溶蚀-沉淀趋势。

1 区域地质背景

元坝地区位于四川盆地东北部广元、南充、巴中境内, 区域构造上位于龙门山北段前缘, 受龙门山、米仓山和大巴山控制, 是川北坳陷和川中隆起的过渡带。该研究区晚二叠统长兴组和早三叠统飞仙关组地层完整, 是该区主要产气层 [31-32], 其中长兴组岩性以残余生屑白云岩为主, 飞仙关组早期以泥晶灰岩和亮晶鲕粒灰岩为主。

图 1 示意川东北长兴组和飞仙关组埋藏及热演化史。经过早三叠世和中-晚侏罗世的快速埋藏, 在 120 Ma 左右长兴组和飞仙关组埋至最深, 约 7 km, 温度约 230°C 。此后, 长兴组和飞仙关组进入抬升阶段, 现今深度约 5 km。本文参考川东北古地温梯度, 实验模拟长兴组和飞仙关组的埋藏及抬升过程。

2 原位溶蚀实验样品及方法

地层中碳酸盐岩矿物以方解石和白云石共生为主, 为了排除碳酸盐岩组构等其他因素的影响, 更好地体现灰岩与白云岩的溶蚀差异, 模拟实际碳酸

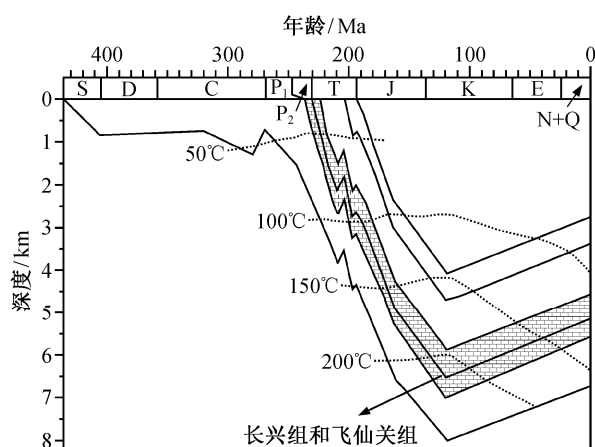
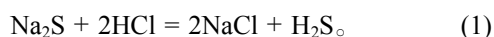


图 1 川东北长兴组和飞仙关组海相碳酸盐岩埋藏及热演化史(修改自文献[33])

Fig. 1 Burial and thermal history for marine carbonate of Changxing and Feixianguan Formations in north-eastern Sichuan Basin (modified from Ref. [33])

盐岩地层随埋深增加水-岩反应的溶蚀(沉淀)趋势,本实验选取方解石、白云石标准矿物以及川东北元坝地区 224 井飞仙关组的泥晶灰岩和长兴组的细晶白云岩,粉碎至 150 目(100 μm 左右)作为固体实验样品。岩石样品成分见表 1。实验中酸性流体为常温常压下饱和的 H₂S 溶液,浓度为 0.12 mol/L,利用下列反应式配制:



实验装置参考前人 HDAC 设备^[34-35],设计实验加温部分,自主组装的碳酸盐岩原位溶蚀模拟实验装置如图 2 所示。压砧选取热导系数高、台面为 1000 μm 的金刚石,垫片选取高温高压下性质稳定的惰性金属铼片(厚 280 μm)。利用激光打孔制作样品腔(孔径 300 μm),并将陶瓷加热片固定到垫片周围,对样品腔加热。将 K 型热电偶连接到金刚石表面,对样品腔测温。

由于样品腔是一个封闭体系,压力会随着温度的升高而增大,需利用石英 464 cm⁻¹ 拉曼主峰的偏移量来标定压力^[36]。因此,只要手动改变温控仪的设定温度,就可以同时改变实验的温度和压力,实

现原位实验观察。实验观察和测量在上海高压先进科研中心激光拉曼实验室完成(拉曼光谱型号为 RenishawinVia, 波长 532 nm, 激光发射功率 100 mW, 激光光斑大小 2~3 μm, 20 倍的 Leica 物镜, 扫描范围为 1500~4000 cm⁻¹, 扫描时间为 30 s, 叠加次数为 1 次)。

长兴组和飞仙关组埋深最大(约 7 km)时,温度约为 230°C (图 1)。参考川东北地区的古地温梯度 30°C/km^[37], 实验中设计升温 and 降温两个过程。升温过程从室温升至 230°C, 代表埋藏过程, 每间隔 30°C (埋深增加 1 km)为一个实验点, 温度上限 230°C 代表埋深最大时的地层温度。之后, 逐步降至室温, 代表抬升过程。实验过程中共设计 14 个实验点(表 2), 每个实验点恒温半小时, 至多次拉曼测量谱线不再变化, 以保证样品与流体的反应达到平衡。

研究表明, 在相同实验条件下, 溶液中具拉曼活性的物质相对浓度比值与其拉曼谱峰强度的比值成正比^[38]。以方解石、白云石-H₂S 溶液体系为例, 方解石、白云石与 H₂S 溶液的反应可分别表示为

表 1 岩石样品主量元素含量及孔隙度
Table 1 Major elements and porosity value of rock samples

样品编号	岩性	层位	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	孔隙度 %
Yb224-2	泥晶灰岩	T ₁ f ²	54.07	0.82	1.00	0.28	0.25	3.26
Yb224-26	细晶白云岩	P ₃ ch	33.38	18.77	0.10	0.02	0.02	3.38

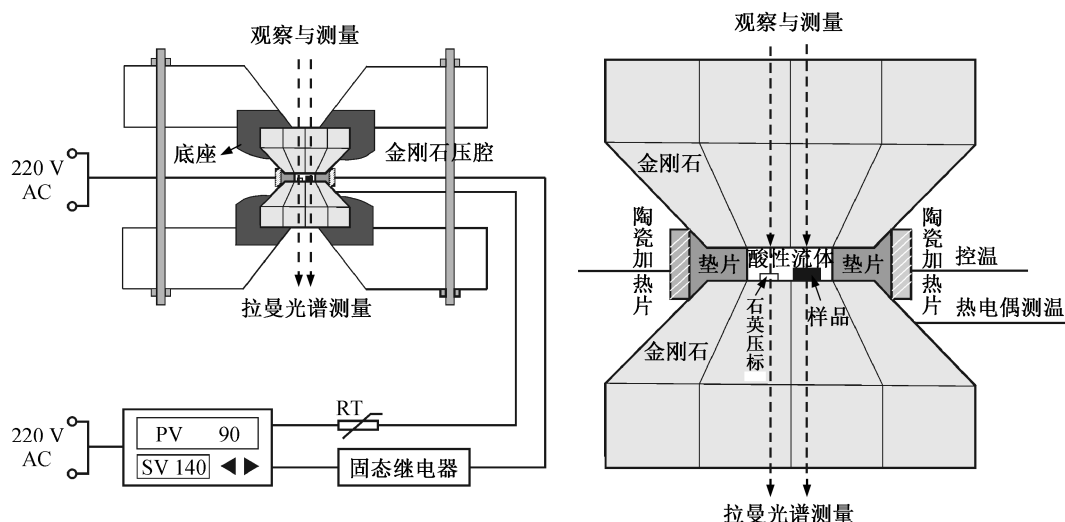
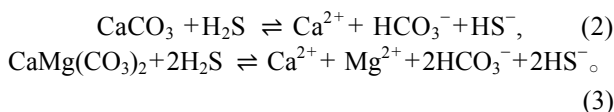


图 2 原位溶蚀模拟实验 HDAC 装置及金刚石压腔内部结构简图

Fig. 2 Schematic diagram of *in-situ* simulation HDAC device and internal structure of DAC

表 2 不同实验点温度及代表的埋藏深度
Table 2 Temperature and representative depth of different experimental point

实验点	温度/°C	埋深/km
1	室温	地表
2	50	1
3	80	2
4	110	3
5	140	4
6	170	5
7	200	6
8	230	7
9	200	6
10	170	5
11	140	4
12	110	3
13	60	1.3
14	室温	地表



当反应达到平衡时, Ca^{2+} 含量与 HS^- 含量成正比。如果随着温度压力的升高, HS^- 含量增多, Ca^{2+} 含量也增多, 平衡向右移动, 碳酸盐岩趋于溶蚀, 反之趋于沉淀。 HS^- 具有拉曼活性, 利用 HS^- 与 H_2O 的拉曼谱峰强度比值 $R(\text{HS}^-/\text{H}_2\text{O})$ 反映 HS^- 含量的变化, 进而半定量反映随着温度、压力变化碳酸盐岩的溶蚀-沉淀趋势。

3 实验结果与分析

原位溶蚀模拟实验分为升温(室温→230°C)和降温(230°C→室温)两个阶段。利用显微镜原位观察不同温压条件下反应体系平衡时的图像, 辨别碳酸盐岩的溶蚀与沉淀。结合激光拉曼光谱进行物相鉴定和离子浓度检测, 最终实验原位观察方解石与 H_2S 溶液(图3)、白云石与 H_2S 溶液(图4)、泥晶灰岩与 H_2S 溶液(图5)以及细晶白云岩与 H_2S 溶液(图6)的反应。升温阶段从室温逐步升温到 230°C, 方解石和白云石大量沉淀, 边缘可以看到明显的沉淀现象(如图 3(c)和图 4(c)箭头位置), 同时灰岩和白云岩颗粒边缘也发生不同程度的增生(图 5(c)和图 6(c)箭头位置), 但与方解石和白云石相比, 灰岩和白云

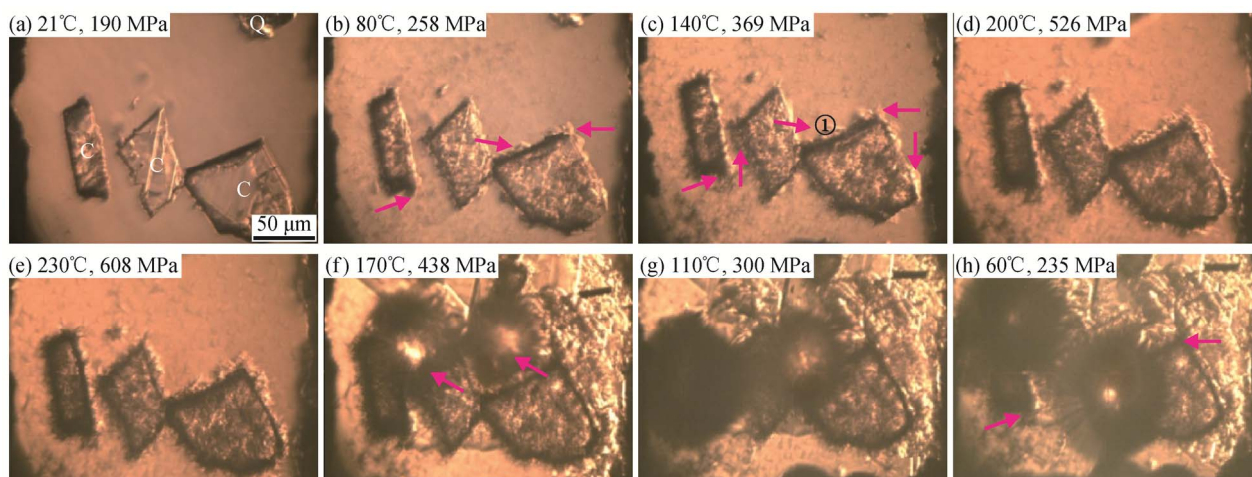
岩增生程度较小。总体来说, 在碳酸盐岩颗粒的平直边缘或棱角处易发生沉淀。利用激光拉曼对图 3(c)中位置①、图 4(c)中位置②、图 5(c)中位置③和图 6(c)中位置④的沉淀物进行检测, 发现①和③处沉淀物的主峰位于 1087 cm^{-1} 附近, ②和④处沉淀物的主峰位于 1099 cm^{-1} 附近(图 7), 确定①和③处沉淀物为方解石, ②和④处沉淀物为白云石。对比图 3(c)和(e), 图 4(c)和(d), 图 5(c)和(d), 图 6(c)和(d), 发现无论是方解石、白云石, 还是灰岩、白云岩, 高温阶段样品颗粒横截面积变化不大, 沉淀量均非常有限。

降温阶段从 230°C 逐步降至室温, 样品腔内均出现气泡(图 3(f)、图 4(e)、图 5(e)和图 6(e)箭头位置), 并随着温度、压力的降低气泡的体积逐步增大, 同时颗粒边缘沉淀物遭受溶蚀而小量减少。降温至 60°C 或室温, 颗粒边缘沉淀物仍然存在(图 3(h)、图 4(f)和图 6(f)箭头位置), 并没有完全消失, 降温过程溶蚀量相对较少。

实验过程中每个实验点恒温半小时, 至多次拉曼测量谱线不再变化, 以保证反应达到平衡, 利用激光拉曼对溶液中 HS^- 浓度进行检测。实验数据(图 8)表明: 升温阶段, 随着温度、压力的升高, $R(\text{HS}^-/\text{H}_2\text{O})$ 单调降低, Ca^{2+} 也相应减少, 反应式(2)和(3)平衡向左移动, 碳酸盐岩趋于沉淀, 且随着温度升高, 沉淀速度逐渐变慢, 沉淀量逐渐减少; 降温阶段, 随着温度、压力的降低, $R(\text{HS}^-/\text{H}_2\text{O})$ 逐渐增大, 表明 Ca^{2+} 浓度也逐渐升高, 反应式(2)和(3)平衡向右移动, 碳酸盐岩遭受少量溶蚀。

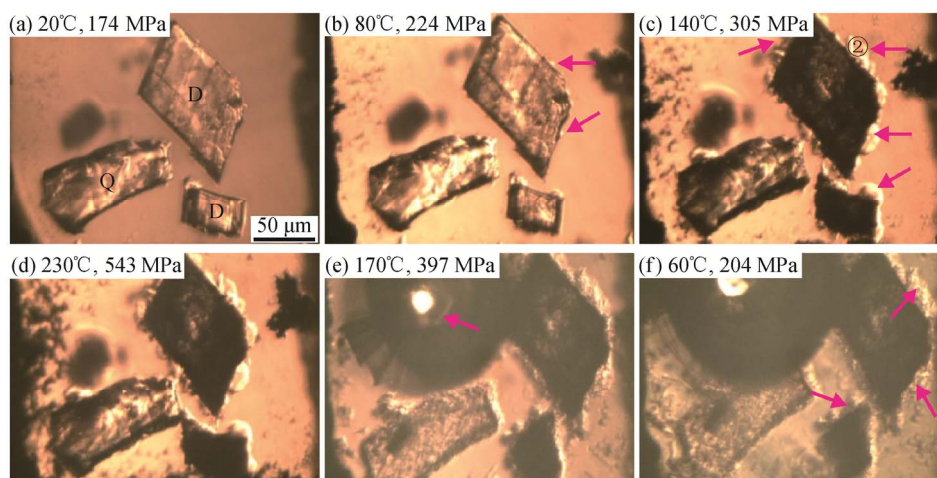
本实验模拟封闭条件下碳酸盐岩的升温及降温过程, 考虑温度、压力两种因素对碳酸盐岩水-岩反应的共同影响。温度升高, 反应式(2)和(3)平衡常数变小, 平衡向左移动; 压力升高, H_2S 气体分压增大, 平衡向右移动。因此, 碳酸盐岩的溶蚀-沉淀趋势是温度、压力共同作用的结果。当温度效应更大时, 碳酸盐岩表现为沉淀; 当压力效应更明显时, 碳酸盐岩表现为溶蚀。

图 9 为实验温压梯度与川东北地区平均温压梯度^[39]的对比。升温阶段(图 9(a)), 不同实验点的压力均明显高于实际地层压力, 且高温阶段压力的偏高更明显。与实际地层相比, 实验中创造了一个对溶蚀相对有利的环境。即使这样, 随着温度、压力的升高, 实验中碳酸盐岩仍趋于沉淀。据此, 推测封闭条件下实际埋藏过程中碳酸盐岩整体趋于沉



(a)~(e)为升温过程, (f)~(h)为降温过程。(a) C 为方解石, Q 为石英; (b) 方解石颗粒边缘可见明显的固体沉淀物(箭头位置), 多分布于平直边缘或棱角处; (c) 方解石颗粒边缘继续增生, 箭头位置沉淀量明显增大; (d) 方解石颗粒边缘继续沉淀, 沉淀量进一步加大; (e) 方解石颗粒边缘持续沉淀, 但与(d)相比增加有限; (f) 样品腔内箭头位置产生两个小气泡, 方解石颗粒边缘的固体沉淀物有所减少; (g) 气泡明显增大, 方解石颗粒边缘沉淀物进一步减少, 但仍大量存在; (h) 气泡进一步增大, 方解石颗粒边缘沉淀物继续减少, 但箭头位置并未消失。(b)~(h)比例尺同(a)

图 3 不同温压条件下方解石与 H₂S 酸性流体反应原位显微镜下观察结果
Fig. 3 *In-situ* microscopic observation of interaction between calcite and H₂S acid fluid at different high temperature and high pressure

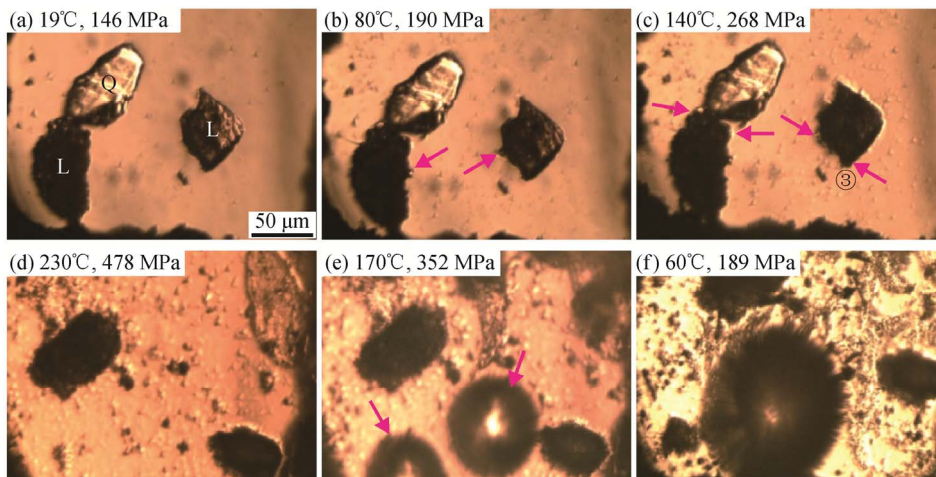


(a)~(d)为升温过程, (e)~(f)为降温过程。(a) D 为白云石, Q 为石英; (b) 白云石颗粒边缘(箭头位置)可见少量固体沉淀物, 多分布于平直边缘或棱角处; (c) 白云石颗粒边缘大量增生, 箭头位置沉淀量明显增大; (d) 白云石颗粒周围进一步沉淀, 但与(c)相比沉淀量增加有限; (e) 样品腔左侧箭头位置产生气泡, 白云石颗粒边缘的固体沉淀物少量减少; (f) 气泡继续增大, 白云石颗粒边缘沉淀物持续减少, 但并未消失, 在箭头位置仍然存在。(b)~(f)比例尺同(a)

图 4 不同温压条件下白云石与 H₂S 酸性流体反应原位显微镜下观察结果
Fig. 4 *In-situ* microscopic observation of interaction between dolomite and H₂S acid fluid at different high temperature and high pressure

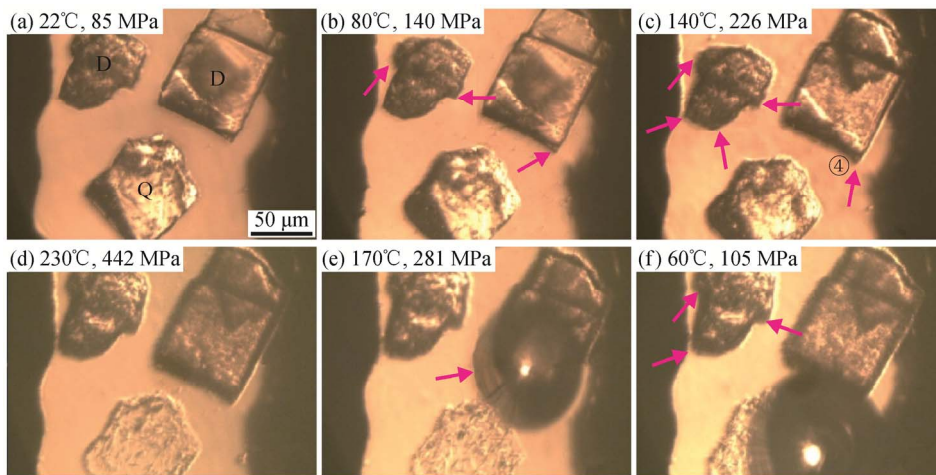
淀, 且沉淀量较小, 碳酸盐岩快速封闭埋藏孔隙能得到较好的保存。降温阶段(图 9(b)), 各实验点压力仍高于实际地层压力。压力偏高对溶蚀有利, 然而实验中碳酸盐岩仅少量溶蚀, 推测封闭条件下储

层缓慢抬升, 碳酸盐岩遭受少量溶蚀, 有利于次生溶孔的形成。实验中矿物颗粒边缘附着的固体沉淀物明显多于岩石, 矿物稳定性相对较差。图 8 中升温阶段, 方解石和灰岩的 $R(\text{HS}^-/\text{H}_2\text{O})$ 值降幅分别大



(a)~(d)为升温过程, (e)~(f)为降温过程。(a) L 为泥晶灰岩, Q 为石英; (b) 灰岩颗粒边缘(箭头位置)可见少量的固体沉淀物, 与方解石、白云石相比沉淀量较少; (c) 灰岩颗粒边缘继续增生, 箭头位置沉淀量加大, 多分布于颗粒棱角处; (d) 颗粒位置发生相对移动; (e) 样品腔下部箭头位置产生两个气泡, 颗粒边缘固体沉淀物少量减少; (f) 两个气泡融合形成一个更大的气泡, 灰岩颗粒边缘沉淀物持续减少, 但并未消失。(b)~(f)比例尺同(a)

图 5 不同温压条件下泥晶灰岩与 H_2S 酸性流体反应原位显微镜下观察结果
Fig. 5 *In-situ* microscopic observation of interaction between micrite limestone and H_2S acid fluid at different high temperature and high pressure



(a)~(d)为升温过程, (e)~(f)为降温过程。(a) D 为细晶白云岩, Q 为石英; (b) 白云岩颗粒边缘(箭头位置)可见少量固体沉淀物, 多位于颗粒棱角处; (c) 白云岩颗粒边缘继续增生, 箭头位置沉淀量加大; (d) 白云岩颗粒边缘微量沉淀, 与(c)相比沉淀量增加有限; (e) 样品腔右侧箭头位置产生气泡, 白云岩颗粒边缘的固体沉淀物少量消失; (f) 气泡继续增大, 白云岩颗粒边缘沉淀物持续减少, 但箭头位置仍然存在。(b)~(f)比例尺同(a)

图 6 不同温压条件下细晶白云岩与 H_2S 酸性流体反应原位显微镜下观察结果
Fig. 6 *In-situ* microscopic observation of interaction between fine crystal dolomite and H_2S acid fluid at different high temperature and high pressure

于白云石和白云岩, 表明方解石和灰岩颗粒边缘的固体沉淀物更多, 方解石比白云石、灰岩比白云岩更不稳定。综上所述, 稳定性排序为白云岩>灰岩>白云石>方解石。

4 原位溶蚀模拟实验的地质意义

川东北元坝地区二叠-三叠系碳酸盐岩储层经历多种相互叠加的成岩作用, 如多期次的胶结作用

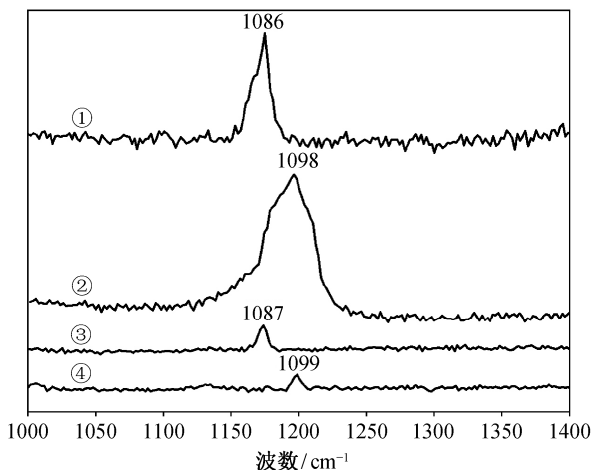


图 7 沉淀物激光拉曼光谱
Fig. 7 Raman spectra of the precipitation location

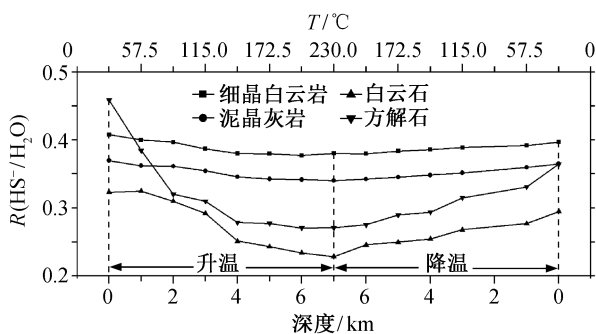


图 8 随着温度变化溶液中 HS⁻ 含量变化趋势
Fig. 8 Variation tendency of HS⁻ with the change of temperature

及溶蚀作用等。在开放的体系下，受早期大气淡水影响，过量的不饱和流体对碳酸盐岩颗粒持续溶蚀，元坝地区飞仙关组亮晶鲕粒灰岩和长兴组细晶白云

岩内部发育铸模孔和晶间溶孔(图 10(a)和(c))。在相同的体系下，后期埋藏阶段流体过饱和，在鲕粒灰岩粒间溶孔及粒内溶孔内持续沉淀，溶蚀空间被胶结物充填，对孔隙破坏强烈(图 10(a))。随着埋深增加，流体流速和补充受到限制，体系趋于封闭，储层成岩作用以胶结作用为主(图 10(b)和(d)箭头位置)，与岩石总孔隙相比，沉淀量相对较少，对储层物性破坏有限，鲕粒灰岩粒间溶孔和粒内溶孔以及细晶白云岩晶间溶孔得到很好的保存，为油气提供储集空间。根据实验结果推测，在封闭的体系下，无论流体不饱和或过饱和，流体在与碳酸盐岩的反应中快速达到平衡，演变为饱和流体，此后只有埋深(温度、压力)变化时，平衡才会轻微移动，发生少量沉淀或溶蚀，对储层物性影响有限，说明元坝地区飞仙关组鲕粒灰岩粒内溶孔和粒间溶孔以及长兴组细晶白云岩晶间溶孔在封闭埋藏条件下得到较好的保存。

由于淡水淋滤、压实、压溶、断裂、岩浆和油气充注等作用，储层在埋藏过程中的封闭可能是阶段性的，碳酸盐岩存在二次溶蚀的可能性^[40-41]。只要储层进入封闭埋藏，随着埋深的不断增加，温度和压力升高，碳酸盐岩总体趋于沉淀，但沉淀量较小，原生孔隙能够得到相当程度的保存。因此，储层原始储集空间对碳酸盐岩储层具有非常重要的意义，原始孔隙度较高的储层在沉积后能够较快地进入埋藏阶段，越早转变为封闭体系，对孔隙的保存越有利，而埋藏过程中储集空间的开放活化与油气充注时间是否匹配，是储层成藏的关键。实际地层中封闭埋藏保存下来的原生孔隙与深部溶蚀形成的

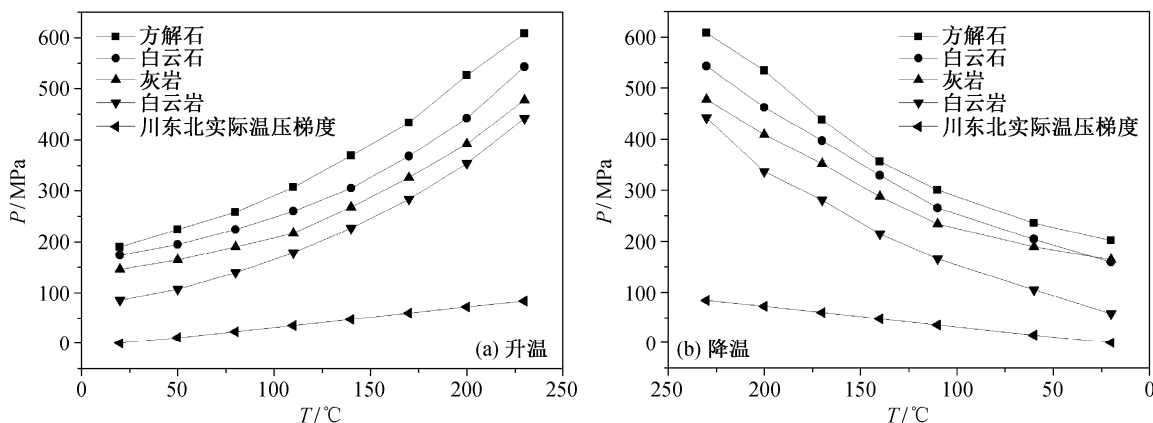
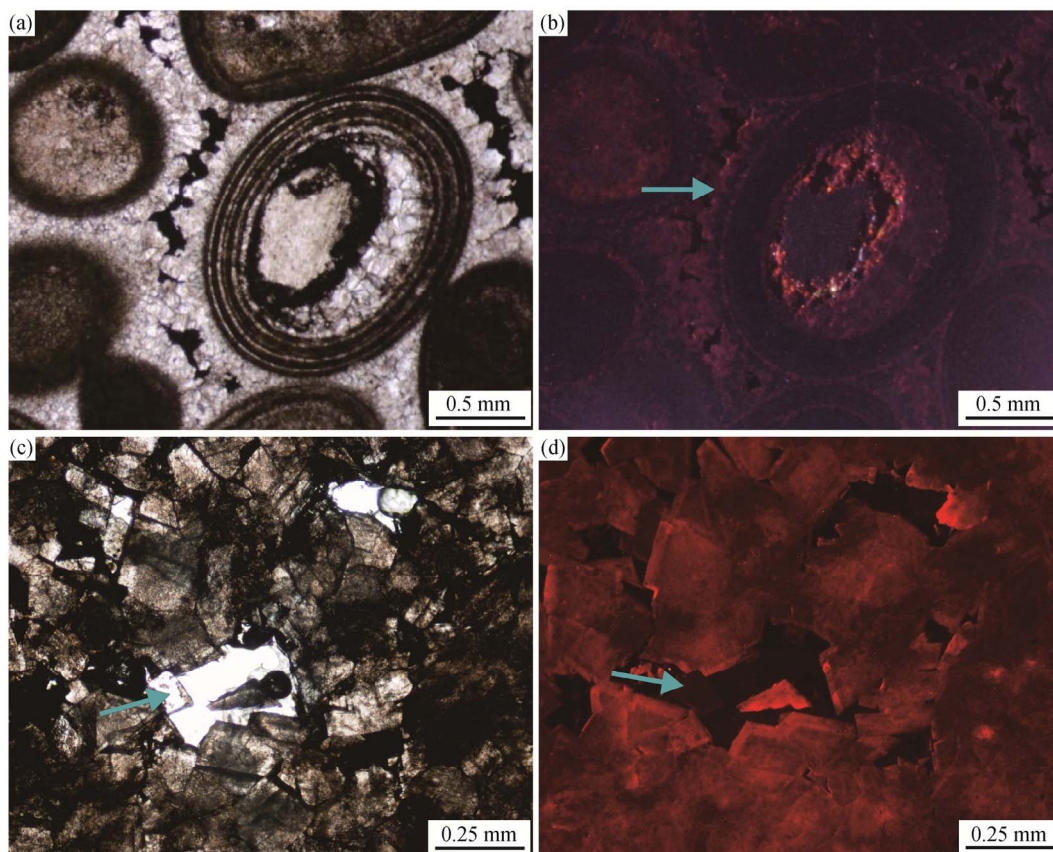


图 9 实验温压梯度与川东北地区平均温压梯度对比
Fig. 9 Comparison of temperature vs. pressure gradient between experiment and the Northeast Sichuan



(a) 飞仙关组亮晶鲕粒灰岩粒内溶孔及粒间溶孔发育, 样品 YB205-2, 深 6310.7 m, 层位 T_{1f}; (b) 为(a)的阴极发光照片, 箭头位置可见多期方解石胶结; (c) 长兴组细晶白云岩晶间溶孔发育, 后期白云石在孔内沉淀(如箭头所指), 样品 YB27-27, 深 6299.4 m, 层位 P_{3ch}; (d) 为(c)的阴极发光照片, 箭头指后期沉淀形成的白云石

图 10 川东北元坝地区飞仙关组亮晶鲕粒灰岩、长兴组细晶白云岩显微照片和阴极发光照片

Fig. 10 Photomicrographs and cathodoluminescence photos of oolitic limestone in the Feixianguan Formation and fine crystal dolomite in the Changxing Formation in northeastern Sichuan Basin

次生溶孔可能同时存在, 地区不同, 对储集层物性的贡献也不同^[42]。下一步可统计不同地区原生孔隙与次生溶孔所占比例, 研究其对储集空间的相对贡献。

5 结论与认识

1) 本研究通过原位溶蚀模拟实验, 模拟封闭环境温度、压力对碳酸盐岩与 H₂S 溶液水-岩反应的共同作用。实验结果表明: 升温过程中碳酸盐岩总体趋于沉淀, 低温(室温至 140°C)下大量沉淀, 高温(140~230°C)下沉淀较少; 降温过程中碳酸盐岩遭受少量溶蚀。

2) 由于实验压力远高于实际地层压力, 而压力偏高对溶蚀有利, 可以推测封闭条件下埋藏过程中碳酸盐岩整体也是趋于沉淀, 且随埋深增加沉淀量

逐渐减少, 储层的快速封闭埋藏有利于孔隙的保存。地层抬升过程中, 储层遭受少量溶蚀, 有利于次生溶孔的形成。埋藏及抬升过程中碳酸盐岩稳定性表现为白云岩>灰岩>白云石>方解石。

3) 储层在埋藏过程中的封闭可能是阶段性的, 碳酸盐岩存在二次溶蚀的可能性, 但只要进入封闭埋藏, 伴随埋深增加, 原生孔隙就能得到较好的保存。因此, 储层原始储集空间非常重要, 越早进入封闭体系, 对孔隙的保存越有利, 而埋藏过程中储集空间的开放活化与油气充注时间是否匹配是储层成藏的关键。

参考文献

- [1] Cai C, Worden R H, Bottrell S H, et al. Thermochemical sulfate reduction and the generation of

- hydrogen sulfide and thiols (mercaptans) in Triassic carbonate reservoirs from the Sichuan Basin, China. *Chemical Geology*, 2003, 202(1): 39-57
- [2] Worden R H, Smalley P C, Oxtoby N H. The effects of thermochemical sulfate reduction upon formation water salinity and oxygen isotopes in carbonate gas reservoirs. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(20): 3925-3931
- [3] Heydari E. The role of burial diagenesis in hydrocarbon destruction and H₂S accumulation, Upper Jurassic Smackover Formation, Black Creek Field, Mississippi. *AAPG Bulletin*, 1997, 81(1): 26-45
- [4] Heydari E, Moore C H. Burial diagenesis and thermochemical sulfate reduction, Smackover Formation, southeastern Mississippi Salt Basin. *Geology*, 1989, 17(12): 1080-1084
- [5] Xiang C, Pang X, Wang J, et al. Thermochemical sulfate reduction in the Tazhong District, Tarim Basin, Northeast China: evidence from formation water and natural gas geochemistry. *Acta Geologica Sinica: English Edition*, 2010, 84(2): 358-369
- [6] 妥进才. 深层油气研究现状及进展. *地球科学进展*, 2002, 17(4): 565-571
- [7] 石昕, 戴金星, 赵文智. 深层油气藏勘探前景分析. *中国石油勘探*, 2005, 10(1): 1-10
- [8] 曾平. 高含硫碳酸盐岩气藏低伤害酸压技术及压后硫沉积规律研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2006: 15-16
- [9] Hao F, Guo T, Zhu Y, et al. Evidence for multiple stages of oil cracking and thermochemical sulfate reduction in the Puguang gas field, Sichuan Basin, China. *AAPG Bulletin*, 2008, 92(5): 611-637
- [10] Worden R H, Smalley P C. H₂S-producing reactions in deep carbonate gas reservoirs: Khuff Formation, Abu Dhabi. *Chemical Geology*, 1996, 133(1): 157-171
- [11] Goldhaber M B, Orr W L. Kinetic controls on thermochemical sulfate reduction as a source of sedimentary H₂S. *ACS Symposium Series*, 1995, 612(6): 412-425
- [12] Cross M M, Manning D A C, Bottrell S H, et al. Thermochemical sulphate reduction (TSR): experimental determination of reaction kinetics and implications of the observed reaction rates for petroleum reservoirs. *Organic Geochemistry*, 2004, 35(4): 393-404
- [13] Zhang T, Amrani A, Ellis G S, et al. Experimental investigation on thermochemical sulfate reduction by H₂S initiation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(14): 3518-3530
- [14] Zhang T, Ellis G S, Walters C C, et al. Geochemical signatures of thermochemical sulfate reduction in controlled hydrous pyrolysis experiments. *Organic Geochemistry*, 2008, 39(3): 308-328
- [15] Zhang T, Ellis G S, Ma Q, et al. Kinetics of uncatalyzed thermochemical sulfate reduction by sulfur-free paraffin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 8(9): 1-17
- [16] Worden R H, Smalley P C, Cross M M. The influence of rock fabric and mineralogy on thermochemical sulfate reduction: Khuff Formation, Abu Dhabi. *Journal of Sedimentary Research*, 2000, 70(5): 1210-1221
- [17] Zhang T, Ellis G S, Wang K, et al. Effect of hydrocarbon type on thermochemical sulfate reduction. *Organic Geochemistry*, 2007, 38(6): 897-910
- [18] Zhang S C, Shuai Y H, Zhu G Y. TSR promotes the formation of oil-cracking gases: evidence from simulation experiments. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2008, 51(3): 451-455
- [19] Lu H, Chen T, Liu J, et al. Yields of H₂S and gaseous hydrocarbons in gold tube experiments simulating thermochemical sulfate reduction reactions between MgSO₄ and petroleum fractions. *Organic Geochemistry*, 2010, 41(11): 1189-1197
- [20] Lu H, Greenwood P, Chen T, et al. The role of metal sulfates in thermochemical sulfate reduction (TSR) of hydrocarbons: insight from the yields and stable carbon isotopes of gas products. *Organic Geochemistry*, 2011, 42(6): 700-706
- [21] Xiao Q, Sun Y, Chai P. Experimental study of the effects of thermochemical sulfate reduction on low molecular weight hydrocarbons in confined systems and its geochemical implications. *Organic Geochemistry*, 2011, 42(11): 1375-1393
- [22] 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. *岩石学报*, 2006, 22(8): 2182-2194
- [23] 范明, 蒋小琼, 刘伟新, 等. 不同温度条件下 CO₂ 水溶液对碳酸盐岩的溶蚀作用. *沉积学报*, 2007, 25(6): 825-830
- [24] Taylor T R, Giles M R, Hathon L A, et al. Sandstone

- diagenesis and reservoir quality prediction: models, myths, and reality. AAPG Bulletin, 2010, 94(8): 1093-1132
- [25] Ehrenberg S N, Walderhaug O, Bjørlykke K. Carbonate porosity creation by mesogenetic dissolution: reality or illusion?. AAPG Bulletin, 2012, 96(2): 217-233
- [26] 张建勇, 周进高, 潘立银, 等. 川东北地区孤立台地飞仙关组优质储层形成主控因素: 大气淡水淋滤及渗透回流白云石化. 天然气地球科学, 2013(1): 9-18
- [27] Chen T S, He Q, Lu H, et al. Thermal simulation experiments of saturated hydrocarbons with calcium sulfate and element sulfur: implications on origin of H₂S. Science in China: Ser D, 2009, 52(10): 1550-1558
- [28] Ding K, Li S, Yue C, et al. Simulation experiments on thermochemical sulfate reduction using natural gas. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2007, 35(4): 401-406
- [29] Yue C, Li S, Ding K, et al. Study of simulation experiments on the TSR system and its effect on the natural gas destruction. Science in China: Ser D, 2005, 48(8): 1197-1202
- [30] Chou I, Anderson A J. Diamond dissolution and the production of methane and other carbon-bearing species in hydrothermal diamond-anvil cells. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73(20): 6360-6366
- [31] Ma Y, Guo X, Guo T, et al. The Puguang gas field: new giant discovery in the mature Sichuan Basin, Southwest China. AAPG Bulletin, 2007, 91(5): 627-643
- [32] Ma Y, Zhang S, Guo T, et al. Petroleum geology of the Puguang sour gas field in the Sichuan Basin, SW China. Marine and Petroleum Geology, 2008, 25(4): 357-370
- [33] Hao F, Guo T, Zhu Y, et al. Evidence for multiple stages of oil cracking and thermochemical sulfate reduction in the Puguang gas field, Sichuan Basin, China. AAPG Bulletin, 2008, 92(5): 611-637
- [34] Bassett W A, Shen A H, Bucknum M, et al. A new diamond anvil cell for hydrothermal studies to 2.5 GPa and from -190 to 1200°C. Review of Scientific Instruments, 1993, 64(8): 2340-2345
- [35] Presser V, Hei B M, Nickel K G. EOS calculations for hydrothermal diamond anvil cell operation. Review of Scientific Instruments, 2008, 79(8): 1-9
- [36] Schmidt C, Ziemann M A. *In-situ* Raman spectroscopy of quartz: a pressure sensor for hydrothermal diamond-anvil cell experiments at elevated temperatures. American Mineralogist, 2000, 85(11): 1725-1734
- [37] Cai C, Xie Z, Worden R H, et al. Methane-dominated thermochemical sulphate reduction in the Triassic Feixianguan Formation East Sichuan Basin, China: towards prediction of fatal H₂S concentrations. Marine and Petroleum Geology, 2004, 21(10): 1265-1279
- [38] Sun Q, Qin C. Raman OH stretching band of water as an internal standard to determine carbonate concentrations. Chemical Geology, 2011, 283(3): 274-278
- [39] 赵文智, 汪泽成, 王一刚. 四川盆地东北部飞仙关组高效气藏形成机理. 地质论评, 2006, 52(5): 708-718
- [40] 楼章华, 李梅, 金爱民, 等. 中国海相地层水文地质地球化学与油气保存条件研究. 地质学报, 2008, 82(3): 387-396
- [41] 杨云坤, 刘波, 秦善, 等. 碳酸盐矿物随埋深增加的溶蚀响应机制及其储层意义. 北京大学学报: 自然科学版, 2013, 49(5): 859-866
- [42] Mazzullo S J, Harris P M. Mesogenetic dissolution: its role in porosity development in carbonate reservoirs (1). AAPG Bulletin, 1992, 76(5): 607-620