

文章编号: 1000-0550(2006)05-0627-09

成岩作用中的地下水碳酸体系与方解石溶解度^①

于炳松 赖兴运

(中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室 北京 100083)

中国地质大学岩石圈构造、深部过程及探测技术教育部重点实验室 北京 100083)

摘要 方解石在沉积岩成岩环境中的溶解度与地下水化学特征、温度等有着极为密切的关系。地下水碳酸体系中各碳酸组分的比例是溶液 pH 值的函数,可溶性 CO_2 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 分别在 $\text{pH} \leq \text{p}K_1$ 的酸性介质、 $\text{p}K_1 \leq \text{pH} \leq \text{p}K_2$ 的弱酸至中性介质和 $\text{pH} \geq \text{p}K_2$ 的碱性介质中具有绝对数量。而地下水体系中碳酸总量及各组分的变化受到 pH 值、气相 CO_2 分压 P_{CO_2} 及固相方解石的溶解-沉淀效应的控制。通过限定溶液中离子的电价平衡和质量守恒约束条件可以确定各种温压环境中的地下水组成及方解石的溶解度特征。溶液 pH 值和温度是方解石溶解度的最直接的控制因素,且方解石的溶解随 pH 值不同分别在强酸、弱酸和碱性介质中表现出不同的反应方式。基于质量守恒条件,溶液中初始 $[\Sigma\text{CO}_2]_0 - [\text{Ca}^{2+}]_0$ 值对中性至碱性介质中的方解石溶解度带来很大的影响,当 $[\Sigma\text{CO}_2]_0 < [\text{Ca}^{2+}]_0$ 有利于方解石的溶解,当 $[\Sigma\text{CO}_2]_0 > [\text{Ca}^{2+}]_0$ 时有利于方解石的沉淀。如果 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$ 体系同时受到电价平衡和质量守恒条件的约束,则方解石只在酸性介质中溶解,碱性介质中沉淀。新疆塔里木盆地库车坳陷克拉 2 气田及相关储层中方解石分布特征表明,该区碎屑岩储层中方解石的大量沉淀发生于重碳酸钠型地下水环境中,而孔隙度极好、次生孔隙发育的储集段则出现于氯化型的地下水环境,从而验证了成岩作用中地下水类型对方解石溶解-沉淀的控制机制。

关键词 地下水碳酸体系 方解石溶解度 水-岩作用 塔里木 储层

第一作者简介 于炳松 男 1962 年出生 教授 沉积学与油气地质学

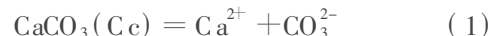
中图分类号 P588.2 **文献标识码** A

沉积物埋藏成岩过程中方解石等碳酸盐矿物的沉淀-溶解对沉积岩的原生孔隙具有明显的改造作用,进而影响到油气储集层的质量^[1,2]。正因如此,探讨方解石在成岩环境中的化学行为特征已成了认识沉积岩次生孔隙(如粒间溶孔)形成和发育的重要途径之一^[3-6]。方解石是碎屑岩中最常见的成岩自生矿物之一,绝大多数陆源碎屑岩的孔隙之中都会出现方解石胶结物沉淀或者早期方解石胶结物被溶蚀的现象。自上世纪 60 年代以来关于常温常压下天然水或者海水中方解石稳定性的实验研究取得了重要的成果^[7-10],而对成岩作用中温压较高条件下的方解石与岩石孔隙水之间的化学作用研究的较少。本文拟对这种温压较高的成岩作用中方解石的稳定性及地下水的碳酸组分特征进行研究,并将其应用到塔里木盆地库车坳陷的气田储层进行实际验证。

1 地下水的碳酸系统

碳酸盐矿物(方解石、白云石等)的沉淀-溶解是碎屑岩成岩过程中最主要的水-岩作用之一,直接

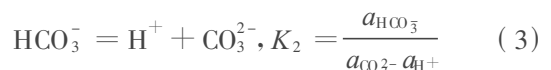
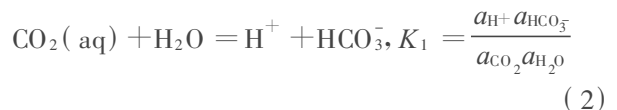
涉及到岩石的胶结或去胶结物化作用,并进一步改变岩石的孔隙系统(大小和几何形态等)。其中方解石(Cc)的溶解-沉淀平衡反应为:



显然,溶液中的 CO_3^{2-} 离子的数量直接影响到碳酸盐矿物的溶解-沉淀平衡。然而, CO_3^{2-} 作为地下水碳酸系统的重要组成部分,它必须同时满足溶液中的碳酸平衡,因此,碳酸溶液体系与成岩期碳酸盐矿物的溶解-沉淀反应之间存在着密切的相关联系。

1.1 成岩流体中碳酸组分的相对含量

成岩过程中的地下水是一个复杂的物理化学体系。 $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ 构成了碳酸溶液中简单的二元体系,其中与碳酸组分直接相关的电离反应及其相关的平衡常数为:



① 国家 973 项目(编号: 2001CB209104、2005CB422103)和国家自然科学基金项目(批准号: 49902016、40272032)联合资助。

收稿日期: 2005 10 29 收修日期: 2006 02 16

上式中, K_1 等为平衡常数, a_i 为离子活度, 据 Henry 定律, 稀溶液中离子活度近似于浓度 (mol/l), 即 $a_i = [i]$ 。水的活度 $a_{H_2O} = 1$ 。溶液中总碳酸的含量 $\Sigma CO_2 = a_{CO_2} + a_{HCO_3^-} + a_{CO_3^{2-}}$, 其中和碳酸组分的摩尔分数, $X_i = a_i / \Sigma CO_2$ 。

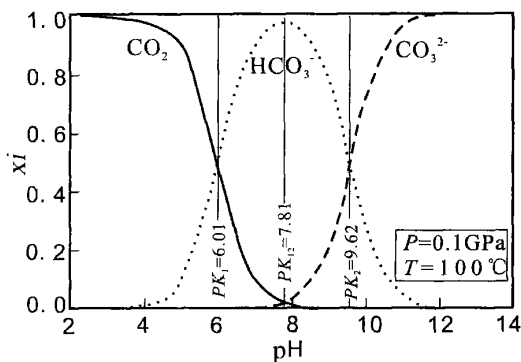


图 1 地下水流体中碳酸组分含量与 pH 值的相关图

Fig. 1 Variations of CO_2 , HCO_3^- and CO_3^{2-} versus pH of groundwater

本文采用水溶液中离子的 HKF (Helgeson-Kirkham-Fowers) 模型^[11~12] 以及 Helgeson^[13] 热力学数据库和 Maier-Kelly^[14] 的矿物热焓模型, 经计算后获得上述诸反应的平衡常数 (表 1)。在温压恒定的情况下, 各平衡常数是个常量。将它们代入公式 (2) 和 (3) 式后即可得到水溶液中各种碳酸组分的摩尔分数 (X_i) 的数表达式:

$$X_{CO_2} = \frac{a_{CO_2}}{\Sigma CO_2} = \frac{a_{H^+}}{a_{H^+} + K_1 a_{H^+} + K_1 K_2} \quad (4)$$

$$X_{HCO_3^-} = \frac{a_{HCO_3^-}}{\Sigma CO_2} = \frac{K_1 a_{H^+}}{a_{H^+} + K_1 a_{H^+} + K_1 K_2} \quad (5)$$

$$X_{CO_3^{2-}} = \frac{a_{CO_3^{2-}}}{\Sigma CO_2} = \frac{K_1 K_2}{a_{H^+} + K_1 a_{H^+} + K_1 K_2} \quad (6)$$

上式表明, 溶液中碳酸组分的摩尔分数与 pH 值及碳酸的电离常数 K_1 和 K_2 之间存在密切的相关性。如图 1 表明了 0.1 GPa, 100°C 时溶液中的碳酸组分的摩尔分数与 pH 值之间演变关系。这里分以下几种情况讨论:

(1) 当 $a_{H^+} \leq K_2$, 或 $pH \geq pK_2 = -\log K_2 = 9.62$ 时, $X_{CO_2} \leq \frac{K_2}{K_1} = 10^{-3.604}$, 表明溶液中 CO_2 的含量降至很低的程度, 而且随 pH 值的增大, 进一步降低, 以至于趋向于 0。显然, 此时溶液中占主导地位的离子为 CO_3^{2-} 。

(2) 当 $\sqrt{K_1 K_2} \geq a_{H^+} \geq K_2$, 或 $pK_{12} = (pK_1 + pK_2) / 2 = 7.81 \leq pH \leq pK_2 = 9.62$ 时, $\frac{\sqrt{K_2}}{\sqrt{K_1}} = 10^{-1.805} \geq X_{CO_2} \geq \frac{K_2}{K_1} = 10^{-3.604}$, 溶液中 CO_2 虽然随 pH 值的降

低, 但仍然很低, 即不超过 1% 的含量, 但此时溶液中 HCO_3^- 离子明显增加, 并逐渐占居主导地位。

表 1 不同温压条件下反应的平衡常数

Table 1 The equilibrium constants for reactions involved carbon acid components

P/GPa	T/°C	K_0	K_1	K_2	K_{Cc}	K_w
1×10^{-9}	25	3.40×10^{-2}	4.52×10^{-7}	6.9×10^{-11}	3.31×10^{-9}	10^{-14}
1×10^{-6}	100	3.56×10^{-3}	9.71×10^{-7}	2.42×10^{-10}	3.47×10^{-9}	3.38×10^{-13}

(3) 当 $K_1 \geq a_{H^+} \geq \sqrt{K_1 K_2}$, 或 $pK_{12} = (pK_1 + pK_2) / 2 = 7.81 \leq pH \leq pK_1 = 6.01$ 时, $\frac{1}{2} X_{CO_2} \geq \frac{K_2}{K_1} = 10^{-1.805}$, 溶液中 CO_2 随 pH 值降低迅速增加, 而 HCO_3^- 离子呈现出下降的趋势, 但仍占主导地位。

(4) 当 $a_{H^+} \geq K_1$, 或 $pH \leq pK_1 = 6.01$ 时, $X_{CO_2} \geq \frac{1}{2}$, 且 $X_{CO_2} \approx \frac{a_{H^+}}{K_1 + a_{H^+}}$, 溶液中 CO_2 的数量急剧增加, 并构成了溶液中碳酸的主要组分, 尤其是 $pH < 4$ 时, $X_{CO_2} \geq 0.99$ 表明溶液中其它碳酸组分基本上消失, 只有 CO_2 或 H_2CO_3 占据了绝对的主导地位。

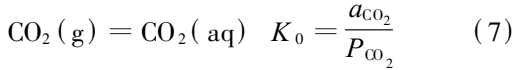
由此可见, 正是碳酸 (H_2CO_3) 在水溶液中的二级电离 (反应式 (2) 和 (3)) 决定了其体系中各组分的相对含量与 pH 值之间的关系。其中一级电离 ($K_1 = 9.71 \times 10^{-7}$) 远大于二级电离 ($K_2 = 2.42 \times 10^{-10}$), 并决定了溶液中 H^+ 的分布。图 1 表明溶液中的 H^+ 含量与 CO_2 之间呈现出正相关的趋势, 尤其是 $7.81 > pH > 4$ 之间有个 CO_2 迅速增加的过程, 当 $pH < 4$ 时, CO_2 的摩尔分数基本上趋于一个常数, 即 100%。

上述各种酸性条件下碳酸组成的比例与溶液中碳酸的总含量无关, 亦即无论溶液体系中碳酸总量如何改变, 其中 CO_2 , HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的比例都保持不变。

1.2 成岩流体中碳酸含量与相关关系

成岩流体中碳酸各组分的含量及碳酸总量与体系的相组成密切相关。此外, 任何自然流体的稳定存在除了满足体系中的各种化学反应的平衡热力学条件外, 还必须遵从电性中和与质量守恒原理, 即溶液中正电荷的数量始终与负电荷的量相等。

对于 H₂O—CO₂ 的开放体系来说, 当溶液与含 CO₂ 的气体相接触, 两者之间必然存在一个动态的化学平衡:



该反应直接控制了体系中的碳酸总量。除了反应 (2)、(3) 和 (7) 外, 体系中必定存在水的电离平衡和电性中和方程, 即:



当 P_{CO₂} 固定时, 体系的自由度在温压恒定的条件下为 0 亦即溶液中碳酸总量、各种碳酸组分含量及 pH 值也就唯一地被确定; 如果 P_{CO₂} 是个独立变量, 体系的自由度为 1 体系的碳酸总量、各种碳酸组分含量及 pH 值将会随气相中 P_{CO₂} 的改变而改变。这样的开放体系代表了成岩流体不断接受来自深部干酪根成熟过程中裂解而释放的 CO₂ 气体, 或深层碳酸盐岩高温变质而释放的 CO₂ 气体的情况。

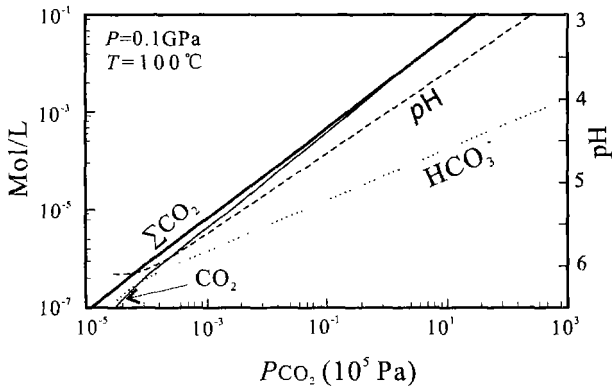


图 2 碳酸总量 ΣCO_2 、 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 、 HCO_3^- 含量 (mol/L) 及 pH 与气相中 CO_2 分压 P_{CO_2} 之间的相关性

Fig 2 Variation of contents of total carbon acid ΣCO_2 $\text{CO}_2(\text{aq})$ and HCO_3^- with partial pressure of CO_2 of gas phase coexisting with carbon acid solutions

如图 2 所示, 与气相平衡的碳酸溶液体系中碳酸总量 ΣCO_2 、 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 和 HCO_3^- 的含量与气相中 CO_2 的分压 (P_{CO_2}) 呈明显的正相关的关系。当 P_{CO_2} 升高时, H^+ 含量增加, pH 值下降, 致使溶液的酸度增加。如果 P_{CO_2} 与围限压力 (或地层静压) 相等, 即 $P_{\text{CO}_2} = P = 0.1 \text{ GPa}$ 时, $\text{pH} = 2.73$ 该值代表了纯 H₂O—CO₂ 体系中 pH 的最低值, 这时要求与流体平衡的气相由纯 CO₂ 组成, 而且整个气相的压力与地层的静压力相等, 显然这种情况在自然界中是比较少见的。当气相

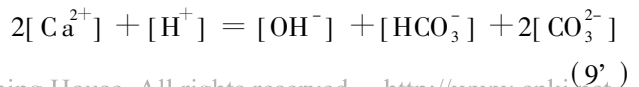
中 P_{CO_2} 降低时, 整个体系中 ΣCO_2 、 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 和 HCO_3^- 都要随之降低, 溶液的 pH 值反而升高, OH^- 数量增多。但对于碳酸体系而言, pH 值的升高有个极限值。为了维持溶液的正负电荷平衡中, 溶液中 H^+ 的数量不可能少于 OH^- (如方程 (9)), 因此 $[\text{H}^+] \geq \sqrt{K_w}$, 即 $\text{pH} \leq \frac{1}{2} \text{p}K_w = -\frac{1}{2} \log(K_w) = 6.13$ 该值代表了 0.1 GPa、100 °C 条件下纯碳酸体系中 pH 值的最大值, 此时体系中 H^+ 与 OH^- 的数量相等, 无任何碳酸组成, 且气相中 CO_2 的分压 P_{CO_2} 为 0。由此可得出在 0.1 GPa、100 °C 条件下纯 CO₂—H₂O 体系的 pH 值介于 2.73~6.13 之间, CO_3^{2-} 的数量极低, 碳酸组成主要为 CO_2 和 HCO_3^- , 且随 pH 值的减小, CO_2 增加的速度要比 HCO_3^- 大得多。

当流体中加入了方解石后, 出现了 CO₂—H₂O—CaCO₃ 两相体系。由于方解石的溶解可使其中的 CO_3^{2-} 进入溶液, 引起体系中碳酸总量的增加, 反之方解石的沉淀可使溶液中的 CO_3^{2-} 进入固相的方解石, 引起溶液中碳酸总量的降低, 因此成岩流体中碳酸总量是随着方解石的溶解—沉淀平衡而变化的。但在整个固液体系中物质的量是守恒的, 即溶液中 Ca^{2+} 变化的数量应与碳酸总量的变化是相当的, 所以质量守恒方程为:

$$[\Sigma \text{CO}_2] - [\Sigma \text{CO}_2]_0 = [\text{Ca}^{2+}] - [\text{Ca}^{2+}]_0 \quad (10)$$

上式中下标代表初始含量。结合方程 (1)、(2)、(3) 和 (10) 可确定溶液中各碳酸组分的组成及其与 pH 值的关系 (图 3)。溶液的初始溶液组成 $[\Sigma \text{CO}_2]_0 - [\text{Ca}^{2+}]_0$ 对溶液中碳酸总量及组成影响很大。如图 3 所示, 对于 pH 值 $\leq \text{p}K_1$ 的酸性溶液初始 $[\Sigma \text{CO}_2]_0 - [\text{Ca}^{2+}]_0$ 影响不大, 基本上仍以 CO_2 为主, 但当 pH 值 $\geq \text{p}K_2$ 时, 溶液中碳酸总量随 $[\Sigma \text{CO}_2]_0 - [\text{Ca}^{2+}]_0$ 的增加而增加, 且碳酸总量基本上与溶液中的 CO_3^{2-} 数量相等。当 $\text{p}K \leq \text{pH} \leq \text{p}K'$ 时, 随 pH 的降低, 碳酸总量出现一个明显增加的趋势, 其数值与溶液中的 HCO_3^- 的数量基本相当。正是这种溶液的不同初始条件将会对体系中的方解石的溶解—沉淀平衡带来重要的影响 (见后面的讨论)。

在方解石固相、液相和含 CO₂ 的气体相共处的三相 CaCO₃—CO₂—H₂O 体系中, 由于 Ca^{2+} 溶液中的出现电性中和方程 (9) 变为:



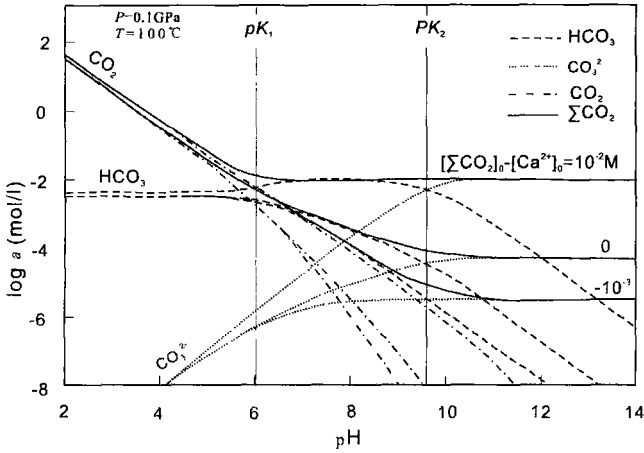


图 3 $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系中碳酸组成及其与初始溶液中 $[\Sigma\text{CO}_2]_0 - [\text{Ca}^{2+}]_0$ 值的关系, pK_1 和 pK_2 见图 1 和正文

Fig 3 Carbon acidic components of $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system with variety of initial values of $[\Sigma\text{CO}_2]_0 - [\text{Ca}^{2+}]_0$

溶液中各碳酸组及 pH 值的变化如图 4 所示, 与 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 简单体系的情况类似, 碳酸总量 ΣCO_2 、 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 、 HCO_3^- 和 pH 值明显随 P_{CO_2} 的增加而升高。值得注意的是 CO_3^{2-} 的含量随着 P_{CO_2} 的增加先升高, 至一个最高点后出现反而下降的趋势。该最高点的 pH 值大约在 8~9 之间, CO_3^{2-} 的这一异常变化对于体系中方解石的溶解度变化影响极大(见后面的讨论)。此外, 该体系中 pH 值的变化范围极之, 无明显的上下限的限值, 因此可以说溶液中 Ca^{2+} 的出现使其碱性程度提高了。

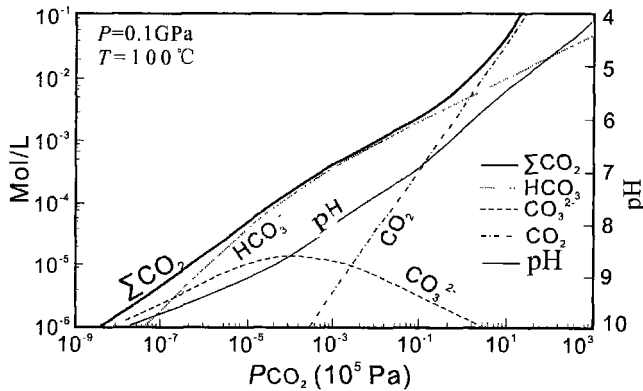


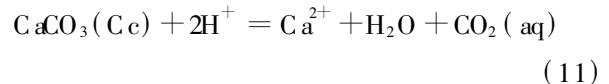
图 4 $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系中碳酸组成及其与 CO_2 分压 P_{CO_2} 的关系

Fig 4 Variation of contents of carbon acidic components of $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system with partial pressure of CO_2

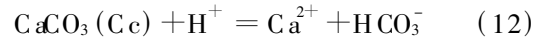
2 方解石的溶解度

方解石的溶解度与碎屑岩中碳酸盐类胶结物的形成及溶解有密切的关系, 并进一步影响到岩石中原生孔隙的破坏和次生孔隙的形成过程。它的大小与体系所处的温压环境、流体中的碳酸组成相关。这里从以下几个方面进行讨论:

(1) pH 值和温压对方解石溶解度的影响。在相同的碳酸总量的前提下, 酸性溶液溶解方解石, 而碱性溶液沉淀方解石。如图 5 所示, 随 pH 值的降低, 方解石的溶解度呈现指数增加的现象。在 $\text{pH} \leq pK_1$ 的强酸性的溶液中方解石的溶解反应为:



溶解物中除 Ca^{2+} 之外, 还增加了溶液中 CO_2 的含量。当 $pK_1 \leq \text{pH} \leq pK_2$ 的弱酸至中性溶液与方解石相遇, 方解石的溶解反应为:



溶液中 HCO_3^- 离子明显增加, 且方解石的溶解度随 pH 增加大幅度降低。在 $\text{pH} \geq pK_2$ 的碱性溶液中方解石的溶解度极低, 且基本上为一恒定值, 其溶解过程如反应 (1) 所示。

温度对方解石溶解度的影响呈反相关的关系, 即随温度升高, 其溶解度反而呈现降低的关系(图 5)。

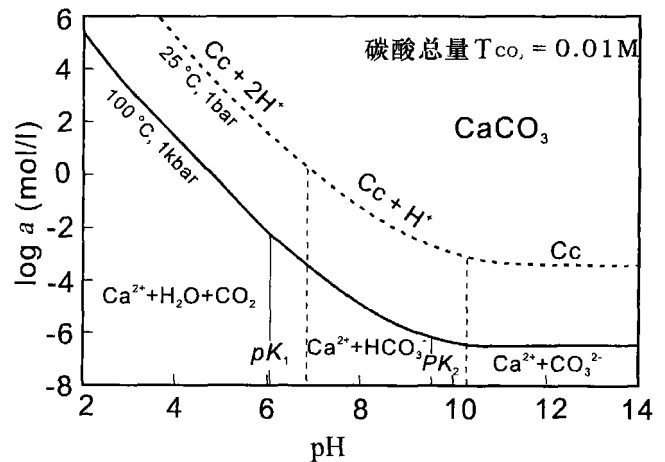


图 5 方解石的溶解度, 假定碳酸总量 $\Sigma\text{CO}_2 = 0.01\text{M}$

Fig 5 Solubility of calcite total amounts of carbon acidic components $\Sigma\text{CO}_2 = 0.01\text{M}$

(2) 地下水类型对方解石溶解度的影响。地下水对方解石溶解度的影响主要表现于初始水中碳酸总量与 Ca^{2+} 的相对数量多少方面, 即 $[\Sigma\text{CO}_2]_0 -$

$[Ca^{2+}]_0$ 值的大小。如图 6 所示, 在强酸条件下, 即 $pH \leq pK_1$, 方解石的溶解度受溶液的初始 $[\sum CO_2]_0 - [Ca^{2+}]_0$ 值影响较小, 随酸度的增加而增加, 其溶解反应为 (11)。在酸性至中性的条件下, 方解石的溶解度与溶液的初始 $[\sum CO_2]_0 - [Ca^{2+}]_0$ 值的相关性很明显。当 $[\sum CO_2]_0 - [Ca^{2+}]_0 \leq 0$ 即溶液中的碳酸含量低于 Ca^{2+} 的浓度, 如 $CaCl_2$ 型的地下水就是这样, 方解石的溶解度在同样的 pH 值时明显增大, 这种地下水对方解石的溶解能力远远超过了正常淡水的溶解能力; 当 $[\sum CO_2]_0 - [Ca^{2+}]_0 \geq 0$ 即溶液中的碳酸含量高于 Ca^{2+} 数量, 如 Na_2CO_3 型、 $NaHCO_3$ 型的地下水, 方解石的溶解度将会大幅度降低, 甚至要低于正常淡水中的溶解度。当 $[\sum CO_2]_0 - [Ca^{2+}]_0 = 0$ 有两种情况: A 初始溶液中既不含碳酸组分, 也不含 Ca^{2+} , 相当于正常的淡水溶液或其它类型的地下水, 如 $NaCl$ 型、 Na_2SO_4 型等; B 初始溶液中同时含碳酸组分和 Ca^{2+} , 但碳酸总量与 Ca^{2+} 的数量相等, 如 $CaCO_3$ 型的地下水。不论哪种情况, 方解石的溶解度如图 6 中 $[\sum CO_2]_0 - [Ca^{2+}]_0 = 0$ 的黑实线所示, 在碱性条件下, $pH \geq pK_2$, 方解石的溶解度大致为一恒定值, $\sqrt{2K_2}$ 。相当于蒸馏水中方解石溶解度的 $\sqrt{2}$ 倍; 溶解反应为反应 (1); 当 $pK_1 \leq pH \leq pK_2$, 方解石的溶解度随 pH 值的降低从 $\sqrt{K_1}$ 迅速增加到 $\sqrt{K_1 K_2}$ 。(相当于蒸馏水中方解石的 $\sqrt{K_1 K_2}$ 倍), 溶解反应为反应 (12)。由上述结果可看出, 在讨论方解石的溶解度时初始水的水化学特征 (如水的类型及 pH 值等) 是一个值的考虑的重要因素。

(3) 质量守恒和电价平衡条件下, 纯 $CaCO_3 - CO_2 - H_2O$ 体系中方解石的溶解 - 沉淀过程。地下水成分往往是极复杂的, 其中的电价平衡并不限于 Ca, C, H, O 元素的离子之间。对于强电解的盐类离子, 如 $NaCl$ 而言, 它们对电价平衡方程 (9) 和 (9') 没有影响, 因为溶液中 Na^+ 和 Cl^- 的数量相等, 在等号的两侧互相抵消了, 但对弱酸盐或弱碱盐, 如 $NaAc$ 由于盐类水解形成了弱酸或弱碱, 将会引起电价平衡方程 (9) 和 (9') 的改变, 进而影响体系中方解石溶解度的变化。在没有其它弱酸盐或弱碱盐存在的前提下, 方程 (9') 是 $CaCO_3 - CO_2 - H_2O$ 体系平衡的一个重要约束因素。同时, 考虑到方解石溶解 - 沉淀过程中的质量守恒条件 - 关系式 (10), 我们就会得到体系在同时满足电价平衡和质量守恒约束条件下的方解石溶解度关系 (图 7)。如图 7 所示, 在电价平衡和

质量守恒关系式同时约束下, 方解石的溶解条件是极为苛刻的。只有 $pH \leq 7$ 的酸性溶液中方解石才有可能发生溶解, 而且随 pH 值的下降其溶解度急剧升高。此外, 只有当初始溶液中 $[\sum CO_2]_0 - [Ca^{2+}]_0 \geq 0$ 的情况下才会发生溶解, 而且当 $[\sum CO_2]_0 - [Ca^{2+}]_0$ 值越高时, 方解石溶解要求的溶液酸度越大, 亦即越难溶解, 当 $[\sum CO_2]_0 - [Ca^{2+}]_0$ 值越接近

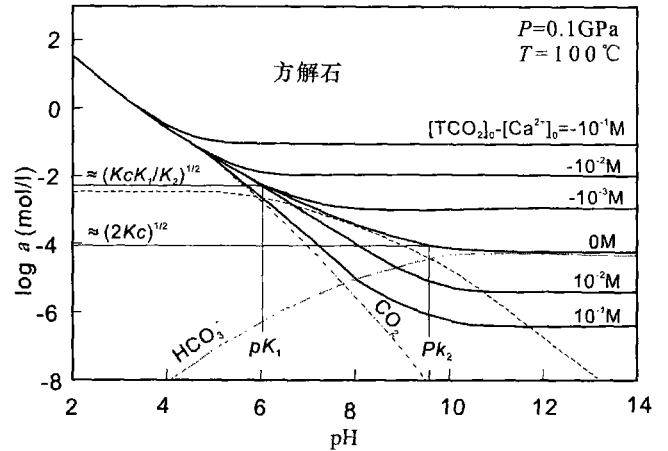


图 6 方解石的溶解度 (a mol/l) 与 pH 值的相关图, 假定溶液中的 Ca^{2+} 和总碳酸 $\sum CO_2$ 的变化满足质量平衡关系, 其中浅色实线和虚线代表了初始 $[\sum CO_2]_0 - [Ca^{2+}]_0$ 时的方解石溶解度和各碳酸组成, pK_1 和 pK_2 见图 1 和正文
Fig 6 Solubility of calcite versus pH of ground water The mass balance relation controls solubility of calcite in mediate and alkaline ground waters

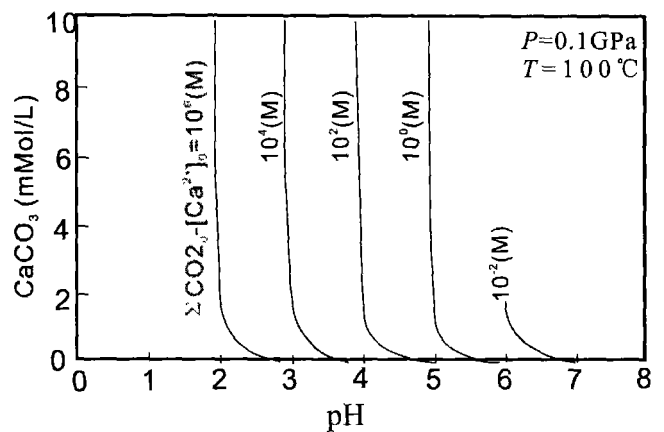


图 7 方解石的溶解度 (a mol/l) 与 pH 值的相关图, 体系同时满足电价平衡和质量守恒的约束条件。 $[\sum CO_2]_0 - [Ca^{2+}]_0$ 代表初始溶液中碳酸总量与 Ca^{2+} 的浓度差值
Fig 7 Solubility of calcite versus pH of ground water Both the relations of balance of electronic charge and conservation of mass control solubility of calcite in ground waters

于0时,方解石溶解要求的溶液酸度越低,更接近于中性溶液。显然,这一结论可以很好地能解释方解石溶于强酸性介质的现象,但不能说明自然界中某些弱酸甚至碱性介质对方解石的溶解现象。因为,自然界中地下水中广泛的弱酸盐或弱碱盐的存在以及 Ca^{2+} 除了满足方解石的溶解平衡之处,还要满足体系中可能存在的含钙硅酸盐矿物(如斜长石等)的水-岩化学平衡,所以自然界中地下水中的电价平衡和质量守恒约束方程与本文中关系式(9)、(9')和(10)有一定的差别。图7可作为纯 $\text{CaCO}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系方解石溶解度控制因素的模式图解。

3 地质应用示例

塔里木盆地北部库车坳陷的克拉2气田是我国最主要的大气田之一。其储集层基本上位于3600m之下的古近系—白垩系的碎屑岩内^{①②}。储集岩层完全处于异常高压带内,其顶部有巨厚的古近系膏盐岩层封盖,致使储层中孔隙流体流速很慢并与周围的岩石

处于热力学平衡状。地热梯度约为 $2.1^\circ\text{C}/100\text{m}$,钻井测温资料表明,储层温度基本上在 $92\sim 100^\circ\text{C}$ 之间,地层压力接近静压力: $0.07\sim 0.09\text{GPa}$ 。储集岩由中、细粒岩屑砂岩组成,普遍具有分选好、杂基少,碳酸盐类矿物(白云石和方解石)胶结物十分发育。本文基于前述的方解石的溶解度变化特征主要对储层中方解石的形成机理进行分析。地层中方解石的含量分析采用X-衍射分析法,在Dmax-c衍射仪上得出。地层水化学成分用分光光度计测出,其中 Ca^{2+} 的活度采用Debye-Huckel模型计算得出(表2)。

本区地层水的类型随深度而变化(表2和图8)。井下3600~3630m的范围内地层水的类型为 Na_2SO_4 型,pH值在6.7~7.6之间, HCO_3^- 是主要的水溶性碳酸组分。绝大部分样品的 $[\Sigma\text{CO}_2]-[\text{Ca}^{2+}]\geq 0$ 基本上在 $-0.008\sim 0.003$ 之间,与0接近。其周围的岩石中石膏是主要的胶结物,方解石胶物偶尔出现。根据地水下中 Ca^{2+} 所对应的方解石的溶解度,可以预测这种类型的地下水与方解石之间的

表2 新疆库车坳陷油田水类型及主要成分(mol/l)

Table 2 The types and chemical compositions of ground water from Kuchedepression of Tarim basin

深度/m	水型	pH	CO_3^{2-}	HCO_3^-	$[\Sigma\text{CO}_2]-[\text{Ca}^{2+}]$	Ca^{2+}	$a_{\text{Ca}^{2+}}$
3600~3607	硫酸钠	6.7	0.022	0.003	0.019	0.003	
		6.3	0.021	0.002	0.019	0.003	
		6.2	0.019	-0.008	0.027	0.004	
		7.6	0.017	0.001	0.016	0.003	
3630~3640		7.7	0.029	0.023	0.006	0.002	
		7.4	0.030	0.027	0.003	0.001	
3665~3695	重碳酸钠	8.1	0.012	0.011	0.001	0.000	
		8.1	0.023	0.018	0.005	0.001	
		8.1	0.023	0.018	0.005	0.001	
		7.5	0.017	0.013	0.003	0.001	
3728~3799		6.8	0.003	-0.199	0.202	0.024	
		6.1	0.003	-0.191	0.194	0.023	
3770~3795		6.4	0.008	-0.016	0.024	0.006	
		7.2	0.018	-0.017	0.035	0.007	
3918~3925	氯化钙	6.8	0.019	-0.024	0.042	0.008	
		10.0	0.053	0.000	-0.034	0.087	0.011
		9.1	0.066	0.000	-0.021	0.087	0.011
		8.6	0.026	0.000	-0.061	0.087	0.011
3926~3930		6.8	0.010	-0.143	0.152	0.019	
		6.6	0.012	-0.130	0.142	0.018	
3936~3938		6.7	0.009	-0.119	0.128	0.016	
		5.9	0.005	-0.156	0.161	0.020	
		5.6	0.003	-0.155	0.158	0.020	

① 顾家裕,张师本,朱筱敏,等.塔里木盆地地层、沉积与储层研究.“九五”国家重点科技攻关项目,1999.

② 顾家裕,贾进华,朱筱敏,等.库车坳陷中新生界储层评价和预测.“九五”国家重点科技攻关项目,2000.

相互作用关系,如图 9 所示,该 Na_2SO_4 型孔隙水成分基本上分布于 $[\Sigma\text{CO}_2] - [\text{Ca}^{2+}] = 0$ 的方解石-溶液平衡线附近,说明此时的孔隙水刚好与方解石处于平衡态,局部出现方解石的沉淀或者溶解都很正常。这一现象与实际观察到的硫酸钠型地下水带的情况完全一致(图 8)。

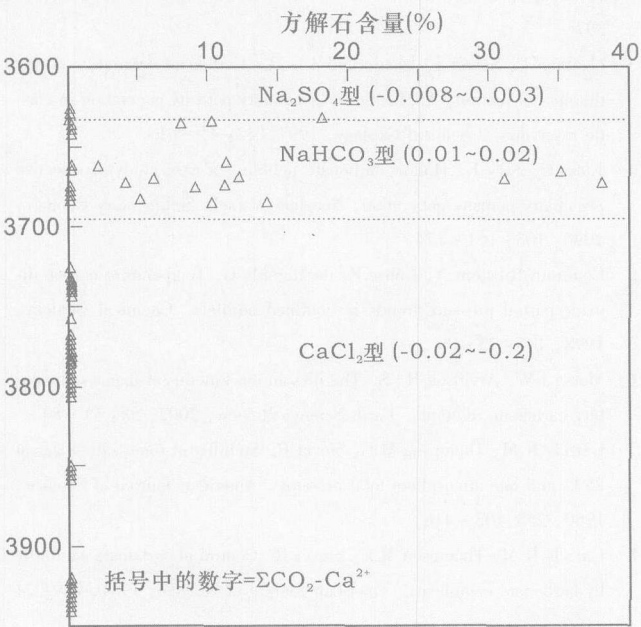


图 8 塔里木盆地库车坳陷方解石的深度分布图,其中标注了水型及水中 $[\Sigma\text{CO}_2]_0 - [\text{Ca}^{2+}]_0$ 值

Fig 8 Variation of contents of calcite with depth in Kuqa depression of Tarim basin and water types and values of $[\Sigma\text{CO}_2]_0 - [\text{Ca}^{2+}]_0$ of the oil water are shown

重碳酸钠型地下水位于井下 3 630 ~ 3 695 m 的储集层中, pH 值在 7.4 ~ 8.1 之间,比硫酸钠型地下水层高, HCO_3^- 仍是最主要的水溶性碳酸组分。所有地下水的 $[\Sigma\text{CO}_2] - [\text{Ca}^{2+}] > 0$ 分布于 0.011 ~ 0.027 之间,基本上超过了硫酸钠型地层水的一个数量级。与其对应的储层中有大量的方解石胶结物出现(图 8)。与上述 $[\Sigma\text{CO}_2] - [\text{Ca}^{2+}]$ 值对应的方解石溶解度相当于图 9 中 $[\Sigma\text{CO}_2] - [\text{Ca}^{2+}] = 10^{-2}\text{M}$ 的曲线,在图 9 上我们可清晰地发现重碳酸钠型水完全分布于这条曲线的上方,表明这种类型的地下水不可能产生方解石的溶解,它是一种典型的方解石过饱和溶液,只有利于大量方解石的不断沉淀,因此,本区重碳酸钠型的地下水中碎屑岩的孔隙中沉淀了大量的方解石胶结物。

氯化钙型地下水位于井下 3 728 ~ 3 938 m 的储

集层中, pH 值在 5.6 ~ 10.0 之间, HCO_3^- 仍是最主要的水溶性碳酸组分,但 pH 值较高的碱性溶液中 CO_3^{2-} 含量明显偏高(表 2)。这种类型的地下水中 $[\Sigma\text{CO}_2] - [\text{Ca}^{2+}] < 0$ 分布于 -0.02 ~ -0.2 之间,与重碳酸钠型和硫酸钠型水差别很大。与其对应的储集岩层中基本上无方解石胶结物出现(图 8)。该储集岩层具有异常高的孔隙度和渗透率(赖兴运等,正在出版中),是本区最重要的油气目标层,说明后期成岩过程中方解石胶结物的溶解作用是该储层次生孔隙发育的重要因素之一。与上述 $[\Sigma\text{CO}_2] - [\text{Ca}^{2+}]$ 值对应的方解石溶解度基本上位于图 9 中 $[\Sigma\text{CO}_2] - [\text{Ca}^{2+}] = -10^{-2}\text{M}$ 以上的位置。从图 9 中氯化钙型地层水的分布区域和 $[\Sigma\text{CO}_2] - [\text{Ca}^{2+}] = -10^{-2}\text{M}$ 的方解石溶解度线可看出,本区的绝大多数氯化钙型水落在了方解石溶解的区域,表明如此高的欠饱和的孔隙水根本不可能有利于方解石的沉淀,只能促进地层中早期形成的方解石胶结物的溶解,并进一步导致次生的粒间溶孔的发育(图 8)。

4 结论

通过以上的水-岩作用理论研究和塔里木盆地库车坳陷中油田水与其对应储层中成岩矿物成因的应用分析,可以得出如下结论:

(1) 地下水碳酸体系中各碳酸组分所占的比例是介质 pH 值的函数,其中可溶性 CO_2 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 分别在 $\text{pH} \leq \text{p}K_1$ 的酸性介质、 $\text{p}K_1 \leq \text{pH} \leq \text{p}K_2$ 的弱酸至中性介质和 $\text{pH} \geq \text{p}K_2$ 的碱性介质中具有绝对数量。

(2) 在地下水与气相共存的 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 体系中 CO_2 分压 P_{CO_2} 决定了溶液中碳酸总量,且其 pH 值 $\leq \text{p}K_w - 2 = 6.13$ 表明溶液是个弱酸性介质。当地下水与方解石两相共存时, pH 值和溶液初始 $[\Sigma\text{CO}_2]_0 - [\text{Ca}^{2+}]_0$ 对介质的碳酸总量及各碳酸组分的分布有明显影响,当 $[\Sigma\text{CO}_2]_0 - [\text{Ca}^{2+}]_0 > 0$ 时,碳酸总量及各碳酸组分相应升高,反之则下降,同时溶液的 pH 值范围也相应地变宽。

(3) pH 值和温度是方解石溶解度最主要的两个控制因素, pH 值和温度降低有利于方解石的溶解,且方解石在强酸、弱酸和碱性介质中的溶解反应极不相同。地下水化学特征对方解石溶解度的影响主要表现为于初始溶液中的 $[\Sigma\text{CO}_2]_0 - [\text{Ca}^{2+}]_0$ 值,当该值小于 0 时,中至碱性的地下水介质有利于溶解方解石,

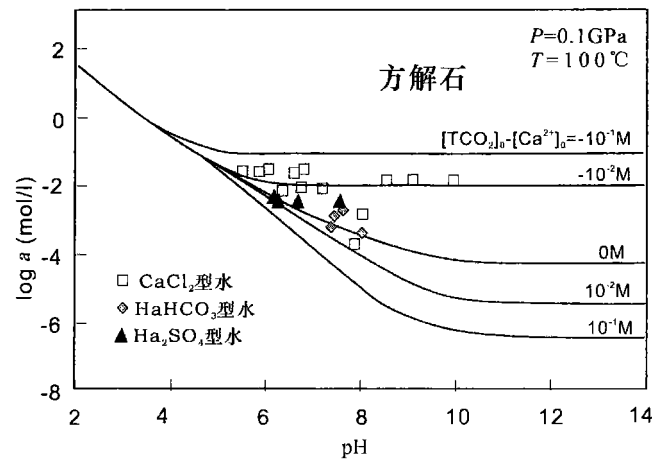


图9 塔里木盆地库车坳陷方解石溶解与pH值的关系图, 其中标注了水型及水中 $[\sum \text{CO}_2]_0 - [\text{Ca}^{2+}]_0$ 值

Fig. 9 Solubility of calcite in Kuqa depression of Tarim basin and water types and values of $[\sum \text{CO}_2]_0 - [\text{Ca}^{2+}]_0$ of the oil-water are shown

反之则极易形成方解石的沉淀, 当 $[\sum \text{CO}_2]_0 - [\text{Ca}^{2+}]_0 = 0$ 时方解石的溶解度与淡水溶液中的情况类似。

(4)在 $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3$ 体系中如果有电价平衡和质量守恒方程的边界约束条件存在, 则方解石只可能在酸性溶液中发生溶解, 而在碱性介质中沉淀。而且溶液中 $[\sum \text{CO}_2]_0 - [\text{Ca}^{2+}]_0$ 值越大, 方解石溶解时要求的酸度越高, 发生沉淀的可能性越大。

(5)塔里木盆地中库车坳陷的油气储集岩中早期方解石胶结物的形成以及后期与次生粒间孔隙相关的方解石溶解过程严格受到孔隙中地下水类型的控制。处于重碳酸钠型地下水层的储层普遍含有大量方解石的胶结物沉淀, 次生孔隙不发育, 这与重碳酸钠孔隙水中 $[\sum \text{CO}_2]_0 - [\text{Ca}^{2+}]_0 < 0$ 导致方解石溶解度降低, 易形成孔隙胶结的特性有关。而该区氯化钙型地下水中的储层普遍缺少方解石的胶结物, 并且出现大量方解石溶解后留下的粒间溶孔, 显然该氯化钙型地下水中 $[\sum \text{CO}_2]_0 - [\text{Ca}^{2+}]_0 > 0$ 的特征有利于早期方解石胶结物的溶解, 并且这种地下水至今仍保留着方解石欠饱和的特征。而本区硫酸型地下水的 $[\sum \text{CO}_2]_0 - [\text{Ca}^{2+}]_0 \approx 0$ 接近方解石的饱和溶液, 因此, 在硫酸钠型地下水层的储层中偶尔出现方解石胶结物, 但远不及重碳酸钠型水层中的方解石普遍。

参考方献 (References)

- 1 Taylor J R. The influence of calcite dissolution on reservoir porosity in Miocene sandstones, Pecos field, offshore Texas Gulf Coast. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1983, 60: 322~334
- 2 Giles M R, de Boer R B. Origin and significance of redistributional secondary porosity. *Marine and Petroleum Geology*, 1990, 7: 379~397
- 3 Genthon B, Schott J, Dandurand J-L. Carbonate diagenesis during thermo convection: Application to secondary porosity generation in clastic reservoirs. *Chemical Geology*, 1997, 142: 41~61
- 4 Kafri U, Sass E. Hollow carbonate pebbles: a case study of selective secondary porosity generation. *Neogene Israel Sedimentary Geology*, 1996, 103: 161~174
- 5 Coudrain Ribstein A, Gouze P, de Marsily G. Temperature carbon dioxide partial pressure trends in confined aquifers. *Chemical Geology*, 1998, 145: 73~89
- 6 Morse J W, Arvidson R S. The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. *Earth Science Review*, 2002, 58: 51~84
- 7 Garrels R M, Thompson M E, Siever R. Stability of some carbonates at 25°C and one atmosphere total pressure. *American Journal of Science*, 1960, 258: 402~418
- 8 Garrels R M, Thompson M E, Siever R. Control of carbonate solubility by carbonate complexes. *American Journal of Science*, 1961, 259: 24~25
- 9 Peterson M N A. Calcite rates of dissolution in a vertical profile in the central Pacific. *Science*, 1966, 154: 1542~1544
- 10 Berger W H. Foraminiferal ooze solution at depths. *Science*, 1967, 156: 38~385
- 11 Tanger N J G, and Helgeson H C. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: revised equations of state for the standard partial molar properties of ions and electrolytes. *American Journal of Science*, 1988, 288: 19~98
- 12 王高尚, 李鹏九. 热液平衡计算数据手册. 北京: 地质出版社, 1991. 100 [Wang Gaoshang, Li Pengjiu. Handbook for Hydrothermal Equilibrium Calculation. Beijing: Geological Publishing House, 1991. 100]
- 13 Helgeson H C, Delany J M, Nesbitt H W, and Bird D K. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. *American Journal of Science*, 1978, 278 A: 1~229
- 14 Maier C G, Kelly K K. An equation for the representation of high temperature heat content data. *American Chemical Society Journal*, 1932, 54(8): 3243~3246

Carbonic Acid System of Groundwater and the Solubility of Calcite during Diagenesis

YU Bing-song LAIXing-yun

(State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083; Key Laboratory of Lithosphere Tectonics and Lithoprob ing Technology of Ministry of Education, China University of Geosciences, Beijing 100083)

Abstract The solubility of calcite in the diagenesis is closely related to the chemistry of groundwater and the temperature. The percentage of components of carbonic acid in groundwater is dependent on the pH value. Soluble CO_2 , HCO_3^- and CO_3^{2-} are the predominant components in the acidic medium with $\text{pH} \leq \text{p}K_1$, the neutral one with $\text{p}K_1 \leq \text{pH} \leq \text{p}K_2$ and the alkaline one with $\text{pH} \geq \text{p}K_2$, respectively. The total carbonic acid and the component concentrations in groundwater are controlled by the pH value, the partial pressure of gas CO_2 and the solution-deposit effect of solid calcite. The pH value and the temperature of solution is the main factors to control the solubility of calcite. Based on the mass conservation condition, the initial $[\Sigma\text{CO}_2] - [\text{Ca}^{2+}]$ value deeply influences the solubility of calcite in neutral and alkaline media. The condition with $[\Sigma\text{CO}_2]_0 < [\text{Ca}^{2+}]_0$ in the solution is favorable to dissolution of calcite and that with $[\Sigma\text{CO}_2]_0 > [\text{Ca}^{2+}]_0$ is favorable to deposit of calcite. It is shown from the distribution of calcite cements in sandstone reservoirs from Kela 2 gas field, Tarim basin, that the deposit of calcite cement occurs in the sandstone reservoirs with the groundwater of NaHCO_3 patterns and the dissolution takes place in those with groundwater of CaCl_2 patterns. It gives us an example to discuss the mechanism of dissolution and deposit of calcite cement controlled by groundwater patterns.

Key words carbonic acid system, groundwater, solubility of calcite, water-rock reaction, Tarim basin