

文章编号: 1000-0550(2010)01-0001-09

碳酸盐倒退溶解模式的化学热力学基础^①

——与 H₂S 有关的溶解介质及其与 CO₂ 的对比

黄思静 黄培培 黄可可 佟宏鹏 张雪花 郇金来 刘丽红

(成都理工大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室 沉积地质研究院 成都 610059)

摘要 以化学热力学中的吉布斯自由能增量为基础,计算了与 H₂S(g) / H₂S(aq) / HS⁻ / H⁺ / S²⁻ 系统有关反应在不同温度下的平衡常数,同时根据方解石和白云石在酸性条件下的溶解过程,获得了这两种碳酸盐矿物溶解过程中地层中流体 pH 值与 P_{CO₂}、地层压力和埋藏深度的关系。在此基础上,对比了从地表到深埋藏的温度和压力条件下,与 CO₂ 和 H₂S 有关的酸性介质对流体 [H⁺] 贡献的差异性,以及对于碳酸盐溶解作用的差异性。计算结果表明:1) 无论以 CO₂ 还是以 H₂S 作为溶解介质,温度增加和(或) P_{CO₂} 增加,都会造成方解石和白云石溶解所需要的 [H⁺] 增加,在深埋藏相对高温和高压条件下,高 P_{CO₂} 条件会使得碳酸盐矿物的溶解更加困难,如果 [H⁺] 受到缓冲,CO₂ 的增加不仅不能造成碳酸盐矿物的溶解,反而会造成碳酸盐矿物的沉淀;2) 无论在何种酸性介质中,碳酸盐矿物的倒退溶解模式在化学上都是成立的,低温的成岩环境,深部地层中高温流体的向上运移、构造抬升所造成的温度降低(-ΔT) 都会提高 H₂S 和(或) CO₂ 流体(也包括其它酸性介质)对碳酸盐矿物溶解能力;3) 在地表和近地表条件下(几百米深度范围内),在同时存在 CO₂ 和 H₂S 的环境中,CO₂ 对应酸的电离提供的 [H⁺] 略多于 H₂S 对应酸的电离,与 CO₂ 有关的酸性流体对碳酸盐矿物溶解相对重要,而在深埋藏条件下,尤其是深度大于 4 000 m 的深埋藏地层中,H₂S 对应酸的电离提供的 [H⁺] 显著大于 CO₂,其对碳酸盐矿物的溶解更为重要,在存在硫酸盐还原作用的深埋藏地层中,碳酸盐的深部溶解作用会更为发育,这可能是川东北地区深埋藏条件下次生孔隙发育的重要原因之一。

关键词 倒退溶解模式 H₂S 和 CO₂ 深部溶解作用 地层条件 碳酸盐储层

第一作者简介 黄思静 男 1949 年出生 教授 博士生导师 沉积地质学 E-mail: hsj@cudt.edu.cn

中图分类号 P594 **文献标识码** A

次生孔隙在碳酸盐岩中具有比碎屑岩更为重要的地位^[1-3],溶解作用是次生孔隙的主要形成机制。埋藏成岩过程中碳酸盐矿物的溶解与温度、压力、埋藏深度密切相关。已有的地质研究表明,相对低温的浅埋藏条件更有利于碳酸盐矿物的溶解,即所谓的倒退溶解模式^[3,4-8]。由于地层条件下碳酸盐矿物的溶解过程十分复杂,尤其是该过程与温度、压力的关系及相应的化学热力学机理并没有为人们详细研究,一些问题至今也没有完全解决。如 Davies 等^[4]在讨论流体运移对碳酸盐溶解作用的影响时,对流体流动过程温度降低的同时所出现的孔隙流体压力的降低与 P_{CO₂} 的作用、CO₂ 的增加以及 pH 值改变等问题都没有给予明确的回答,相应的图件中的这些内容也都是作为问题处理的。前人^[8]研究了与 CO₂(g) / CO₂(aq) / H₂CO₃ / HCO₃⁻ / H⁺ / CO₃²⁻ 有关反应在不同温度下的平衡常数,同时根据方解石和白云石在酸性条

件下的溶解过程,获得了碳酸盐矿物溶解过程中地层中流体的 H⁺ 离子浓度(或 pH 值)与 P_{CO₂}、地层压力和埋藏深度的关系,有关研究结果从化学上支持碳酸盐的倒退溶解模式。然而,仍然存在一些沉积学家和石油地质学家关心的问题没有得到圆满回答,如在硫酸盐还原作用(热化学或细菌硫酸盐还原作用,即 TSR 或 BSR,全文相同)极为发育的川东北飞仙关组天然气储层来说,由于 H₂S 和 CO₂ 都是硫酸盐还原作用最为重要的产物,在 H₂S(g) / H₂S(aq) / HS⁻ / H⁺ / S²⁻ 系统中,与 H₂S 有关的酸性流体(以及其它酸性流体)对碳酸盐矿物溶解过程是否也支持倒退溶解模式,这是本文试图回答的问题之一。另外,前人有关研究认为:室温和一个大气压的条件下,碳酸的一级电离常数是氢硫酸的约 4 倍^[9],我们的有关计算也有类似计算结果。标准状况下碳酸一级电离 H₂CO₃ ⇌ H⁺ + HCO₃⁻ 的电离常数为 4.287E-07,而氢硫酸

①国家自然科学基金项目(批准号:40839908 和 40672072) 的联合资助。
收稿日期:2009-01-20; 收修改稿日期:2009-02-23

相应的电离反应 $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$ 的电离常数为 $9.013\text{E-}08$ 。碳酸的一级电离常数也是氢硫酸一级电离常数的 4.76 倍^[8]，因而当碳酸盐与氢硫酸同时存在时，碳酸电离产生的氢离子显然会抑制氢硫酸的电离，因而在地表的温度和压力条件下，如果同时存在碳酸和氢硫酸，碳酸对 $[\text{H}^+]$ 的贡献显然大于氢硫酸，说明在地表条件下，与 CO_2 有关的溶解介质比 H_2S 更为重要。然而在埋藏条件下，尤其是像川东北飞仙关组这样的深埋藏条件（地层温度可能高于 200°C ，地层压力可能大于 60 MPa ）下，碳酸和氢硫酸对 $[\text{H}^+]$ 的贡献是否存在这种相对关系，在不同的温度和 P_{CO_2} 分压条件下，或者说，在不同埋藏深度条件下， H_2S 和 CO_2 对 $[\text{H}^+]$ 的贡献是怎样变化的，这两种流体对碳酸盐矿物的溶解能力究竟存在怎样差别，这是本文试图回答的另一问题。

1 与 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})/\text{H}_2\text{S}(\text{aq})/\text{HS}^-/\text{H}^+/\text{S}^{2-}$ 系统有关反应的平衡常数

在存在 H_2S 的环境中，气体 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 溶于水，并最终电离成 H^+ 、 HS^- 或 S^{2-} 的过程直接影响流体的 pH 值，从而控制碳酸盐矿物的溶解与沉淀，该过程涉及如下三个平衡反应：

1) 不溶于水的 H_2S 气体分子（即 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ ）和溶于水中的 H_2S （即 $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ ）之间的平衡反应：



$$\text{相应的平衡常数为: } K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{S}(\text{aq})]}{P_{\text{H}_2\text{S}}} \quad (\text{公式 1})$$

2) 溶于水中的 H_2S （即 $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ ），即氢硫酸

（ H_2S ）的一级电离反应：



$$\text{相应的平衡常数为: } K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}(\text{aq})]} \quad (\text{公式 2})$$

3) 氢硫酸（ H_2S ）的二级电离反应：



$$\text{相应的平衡常数为: } K_3 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} \quad (\text{公式 3})$$

不同温度下反应各的 ΔG_T° 按如下方法计算：

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

ΔG_T° 为不同温度时各反应的吉布斯自由能增量； ΔH° 和 ΔS° 分别为在标准状况下各反应的焓变和熵变； T 为热力学温度。

各反应的在不同温度条件下的平衡常数按如下公式计算：

$$-\Delta G_T^\circ = RT \ln K$$

R 为气体常数； K 为平衡常数。

计算中所需要的热力学参数来自 Stull 等、叶大论等、林传仙等和殷辉安的相关文献^[10-13]。

在 $25^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ （按 25°C 的温度间隔）的温度范围内，由上面方法计算的平衡常数 K_1 、 K_2 、和 K_3 以及 $K_1 \cdot K_2$ 如表 1 所示。

2 方解石和白云石的溶解过程

当 H_2S 作为方解石的溶解介质，在忽略 H_2S 二级电离常数的条件下，其对方解石的溶解反应是按如

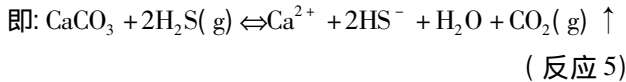
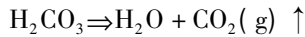
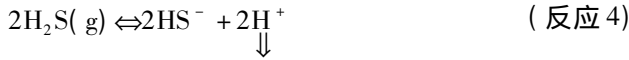
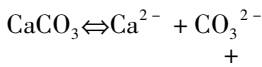
表 1 反应 $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ 、 $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$ 、 $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$ 和 $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$ 在 25°C 到 250°C 的温度范围内的平衡常数*

Table 1 Equilibrium constants for reactions of $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ 、 $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$ 、 $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$ and $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$ at the temperatures of 25°C to 250°C

温度 / $^\circ\text{C}$	温度 / K	$\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$		$\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$		$\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$		$\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$	
		$\ln K_1$	K_1	$\ln K_2$	K_2	$\ln K_3$	K_3	$\ln(K^* K_2)$	$K^* K_2$
25	298.15	-2.381	9.24E-02	-16.22204	9.013E-08	-29.522	1.509E-13	-18.603	8.332E-09
50	323.15	-2.982	5.07E-02	-15.51205	1.833E-07	-27.962	7.186E-13	-18.494	9.295E-09
75	348.15	-3.496	3.03E-02	-14.90402	3.367E-07	-26.625	2.734E-12	-18.400	1.021E-08
125	398.15	-4.331	1.32E-02	-13.91704	9.035E-07	-24.456	2.393E-11	-18.248	1.188E-08
150	423.15	-4.675	9.33E-03	-13.51102	1.356E-06	-23.564	5.841E-11	-18.186	1.265E-08
175	448.15	-4.980	6.88E-03	-13.15029	1.945E-06	-22.771	1.291E-10	-18.130	1.337E-08
200	473.15	-5.253	5.23E-03	-12.82769	2.685E-06	-22.062	2.623E-10	-18.080	1.405E-08
225	498.15	-5.498	4.09E-03	-12.53746	3.59E-06	-21.424	4.963E-10	-18.036	1.469E-08
250	523.15	-5.720	3.28E-03	-12.27498	4.667E-06	-20.847	8.837E-10	-17.995	1.53E-08

*：表中仅公布了部分数据（按 25°C 温度间隔），若需要其它温度的数据，可直接与作者联系

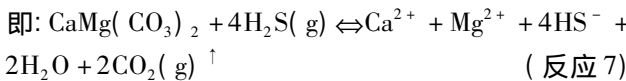
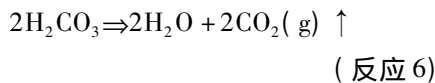
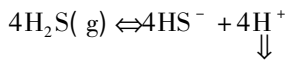
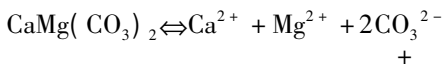
下方式进行的:



其平衡常数可表达为:

$$K_4 = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{HS}^-]^2 \cdot P_{\text{CO}_2}}{(P_{\text{H}_2\text{S}})^2} = \frac{[\text{HS}^-]^2}{(P_{\text{H}_2\text{S}})^2} \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot P_{\text{CO}_2} \quad (\text{公式 4})$$

如果 H_2S 可以作为白云石的溶解介质, 在忽略 H_2S 二级电离常数的条件下, 其对白云石的溶解反应可能是按如下方式进行的:



其平衡常数可表达为:

$$K_5 = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{HS}^-]^4 \cdot (P_{\text{CO}_2})^2}{(P_{\text{H}_2\text{S}})^4} = \frac{[\text{HS}^-]^4}{(P_{\text{H}_2\text{S}})^4} \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Mg}^{2+}] \cdot (P_{\text{CO}_2})^2 \quad (\text{公式 5})$$

方解石和白云石的溶解与沉淀主要取决于溶液中 H^+ 的浓度。如果系统中有足够的 H^+ 的浓度, 作为难溶盐的 CaCO_3 或 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 溶解反应产生的少量 CO_3^{2-} 会与 H_2S 电离产生的 H^+ 结合形成难电离的 H_2CO_3 , 由于 H_2CO_3 的分解和 CO_2 的逸出使得反应向反应右边移动, 只要保持溶液中足够的 H^+ 的浓度, $[\text{CO}_3^{2-}]$ 和 $[\text{Ca}^{2+}]$ 的乘积会始终小于其溶度积, 直到方解石或白云石全部溶解。

从(反应 1)、(反应 2), 以及相应的(公式 1)和(公式 2) 我们可以有:

$$\frac{K_1 \cdot K_2}{[\text{H}^+]^2} = \frac{\text{HS}^-}{P_{\text{H}_2\text{S}}} \quad (\text{公式 6})$$

将该(公式 6)代入(公式 4) 则:

$$K_4 = \frac{(K_1 \cdot K_2)^2}{[\text{H}^+]^2} \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot P_{\text{CO}_2}$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg \sqrt{\frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot (K_1 \cdot K_2)^2}{K_4}}$$

$$= \frac{1}{2} \lg \frac{K_4}{(K_1 \cdot K_2)^2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot P_{\text{CO}_2}} \quad (\text{公式 7})$$

将(公式 6)代入(公式 5) 整理后得:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] =$$

$$-\lg^4 \sqrt{\frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Mg}^{2+}] \cdot (P_{\text{CO}_2})^2 \cdot (K_1 \cdot K_2)^4}{K_5}} =$$

$$\frac{1}{4} \lg \frac{K_5}{(K_1 \cdot K_2)^2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Mg}^{2+}] (P_{\text{CO}_2})^2} \quad (\text{公式 8})$$

当以 CO_2 作为溶解介质 根据黄思静等(2009)的推导过程 我们可以有类似的公式: 对于方解石:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg \sqrt{\frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot K_{1c} \cdot K_{2c} \cdot K_{3c}}{K_{4c}}}$$

$$= \frac{1}{2} \lg \frac{K_{4c}}{(K_{1c} \cdot K_{2c} \cdot K_{3c} \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot P_{\text{CO}_2})} \quad (\text{公式 9})$$

K_{1c} 、 K_{2c} 和 K_{3c} 分别是不溶于水的 CO_2 气体分子(即 $\text{CO}_2(\text{g})$) 和溶于水中的 CO_2 (即 $\text{CO}_2(\text{aq})$) 之间的平衡($\text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{aq})$)、溶于水中的 CO_2 (即 $\text{CO}_2(\text{aq})$) 和碳酸(H_2CO_3) 之间的平衡($\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$) 和碳酸(H_2CO_3) 的一级电离反应($\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$) 的平衡常数 K_{4c} 是方解石在酸性条件下的溶解反应($\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$) 的平衡常数;

对于白云石:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg$$

$$4 \sqrt{\frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Mg}^{2+}] \cdot (P_{\text{CO}_2})^2 \cdot K_{1c} \cdot K_{2c} \cdot K_{3c}}{K_{5c}}} = \frac{1}{4} \lg$$

$$\frac{K_{5c}}{(K_{1c} \cdot K_{2c} \cdot K_{3c} \cdot P_{\text{CO}_2})^2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Mg}^{2+}]} \quad (\text{公式 10})$$

K_{5c} 是白云石酸性条件下的溶解反应($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$) 的平衡常数。

从(公式 7) 我们可以有:

$$-\frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]^2} = \frac{K_4}{(K_1 \cdot K_2)^2}$$

从(公式 9) 我们可以有:

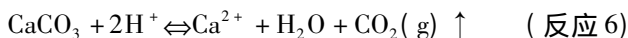
$$-\frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]^2} = \frac{K_{4c}}{K_{1c} \cdot K_{2c} \cdot K_{3c}}$$

因此:

$$\frac{K_4}{(K_1 \cdot K_2)^2} = \frac{K_{4c}}{K_{1c} \cdot K_{2c} \cdot K_{3c}} = -\frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

(公式 11) 的左边正好也是方解石在酸性条件下

溶解通式:



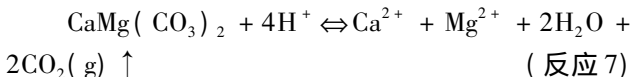
的平衡常数的表达方式。

这说明以 CO_2 和以 H_2S 作为方解石溶解介质 (也包括其它溶解介质) 时, 反应过程中的 $\frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]^2}$ 是相等的, 即溶解出的 $[\text{Ca}^{2+}]$ 、溶液的 pH 值 (或 $[\text{H}^+]$) 和 P_{CO_2} 的关系是固定的, 只是在不同溶解介质中, 表达这种关系的平衡常数的组合关系不同而已。

同样, 从 (公式 8) 和 (公式 10) 我们可以有:

$$\frac{K_5}{(K_1 \cdot K_2)^4} = \frac{K_{5c}}{(K_{1c} \cdot K_{2c} \cdot K_{3c})^2} = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Mg}^{2+}] \cdot (P_{\text{CO}_2})^2}{[\text{H}^+]^4} \quad (\text{公式12})$$

(公式 12) 的左边正好也是白云石在酸性条件下溶解通式:



的平衡常数的表达方式。

这同样说明以 CO_2 和以 H_2S 作为白云石溶解介质 (也包括其它溶解介质) 时, 反应过程中的 $\frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Mg}^{2+}] \cdot (P_{\text{CO}_2})^2}{[\text{H}^+]^4}$ 是相等的, 即溶解出的 $[\text{Ca}^{2+}]$ 、 $[\text{Mg}^{2+}]$ 含量、溶液的 pH 值 (或 $[\text{H}^+]$) 和 P_{CO_2} 的关系是固定的, 同样也只是在不同溶解介质

中, 表达这种关系的平衡常数的组合关系不同而已。

基于此, 我们没有必要再讨论方解石和白云石的溶解过程中, 以 H_2S 作为溶解介质时, $[\text{Ca}^{2+}]$ (或 $[\text{Ca}^{2+}]$ 、 $[\text{Mg}^{2+}]$ 含量)、溶液的 pH 值 (或 $[\text{H}^+]$) 和 P_{CO_2} 的关系, 前人^[8] 公布的以 CO_2 作为溶解介质得出的 $[\text{Ca}^{2+}]$ (或 $[\text{Ca}^{2+}]$ 、 $[\text{Mg}^{2+}]$ 含量)、溶液的 pH 值 (或 $[\text{H}^+]$) 和 P_{CO_2} 的关系在这里同样适用于以 H_2S 作为溶解介质。

图 1 是黄思静等^[8] 作出的不同温度、不同地层压力条件下和不同埋藏深度条件下, 方解石和白云石溶解过程平衡时的 P_{CO_2} 所对应的 pH 值, 我们用其解释以 H_2S 作为溶解介质时, $[\text{Ca}^{2+}]$ (或 $[\text{Ca}^{2+}]$ 、 $[\text{Mg}^{2+}]$ 含量)、溶液的 pH 值 (或 $[\text{H}^+]$) 和 P_{CO_2} 的关系。图 1 说明, 当混合气体中 CO_2 的 mole 分数不变时, P_{CO_2} 越高, 溶解平衡时溶液的 $[\text{H}^+]$ 更高, 同时温度越高, 方解石和白云石溶解所需要的 $[\text{H}^+]$ 更高, 即 pH 值越低。在深埋藏的相对较高温度的条件下, 要从方解石或白云石中溶出数量相同的 $[\text{Ca}^{2+}]$ 或 $([\text{Ca}^{2+}]$ 、 $[\text{Mg}^{2+}]$ 含量), 需要流体具有更高的 H^+ 浓度或更低的 pH 值。因此, 无论从温度角度、还是 P_{CO_2} 的角度或埋藏深度角度, 无论以 CO_2 作为溶解介质, 还是以 H_2S 作为溶解介质, 在混合气体中 CO_2 含量相同的情况下, 地层埋藏深度越大, 或地层压力越大, P_{CO_2} 越高, 方解石和白云石的溶解将更加困难, 碳酸盐矿物的倒退溶解模式在化学上是成立的。

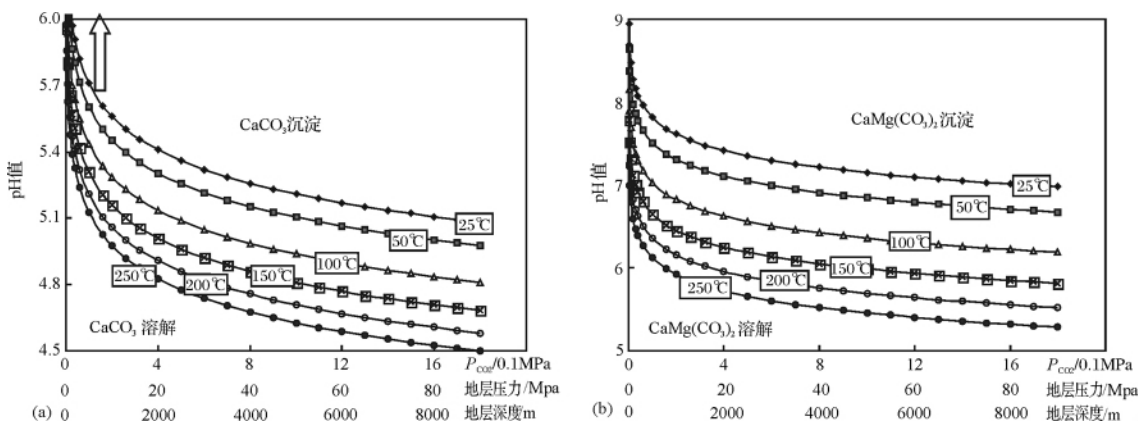


图 1 综合的不同温度、不同地层压力条件下和不同埋藏深度条件下, 方解石溶解过程平衡时的 P_{CO_2} 和所对应的 pH 值投点图

(a) 和白云石溶解反应在不同温度条件下平衡时 P_{CO_2} 和 pH 值投点图 (b)。(假定地层压力梯度 1MPa/100m、

气体中 CO_2 的 mol 分数为 0.02, $[\text{Ca}^{2+}]$ (方解石) 或 $[\text{Ca}^{2+}]$ 和 $[\text{Mg}^{2+}]$ 之和 (白云石) 为 0.05M) 据文献 [8]

Fig. 1 Plot chart for P_{CO_2} and pH values in calcite solution equilibrium under different buried depths, formation pressures and temperatures (a) and plot chart for P_{CO_2} and pH values in dolomite solution equilibrium under different buried depths, formation pressures and temperatures (b)

(suppose the formation pressure gradient is 1MPa/100m; mole fraction of CO_2 is 0.02; $[\text{Ca}^{2+}]$ is 0.05M)

3 不同温度和 P_{CO_2} 分压条件下, H_2S 和 CO_2 对 $[\text{H}^+]$ 贡献的讨论

前边的讨论说明, 无论以 CO_2 还是以 H_2S 作为溶解介质(也包括其它溶解介质), 方解石或白云石溶解反应中溶出的 $[\text{Ca}^{2+}]$ (或 $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Mg}^{2+}]$ 含量)、溶液的 pH 值(或 $[\text{H}^+]$) 和 P_{CO_2} 的关系是固定, $[\text{H}^+]$ 是溶解过程至关重要的变量, 不同的溶解介质对 $[\text{H}^+]$ 有着不同的贡献, 这里还涉及温度、压力等重要的地层条件对 $[\text{H}^+]$ 的影响。由于深埋藏条件下、尤其是与热化学硫酸盐还原作用有关的深埋藏条件, CO_2 和 H_2S 是碳酸盐溶解最为重要的介质, 我们想通过这方面的研究, 更深入地理解这两种流体在不同温度和 P_{CO_2} 分压条件下对 $[\text{H}^+]$ 的贡献的差异。

我们在前边有关章节中给出了不同温度条件下气体 H_2S 溶解于水并电离成 H^+ 和 HS^- (这实际上是 $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ 和 $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$ 两个反应的加和) 反应的电离常数, 前人^[8]也公布了 CO_2 溶解于水并电离成 H^+ 和 HCO_3^- (这实际上是 $\text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{aq})$ 、 $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ 三个反应的加和) 反应的电离常数, 我们很容易根据公式:

$$K = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{P_{\text{CO}_2}} \text{ 和 } K = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{P_{\text{H}_2\text{S}}}$$

求得在不同 $P_{\text{H}_2\text{S}}$ 和不同 P_{CO_2} 条件下, 反应 $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$ 和 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ 平衡时流体的 pH 值, 有关计算结果列于表 2 和表 3 中。

表 2 不同地层条件下, 反应 $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$ 的平衡常数及平衡时流体的 pH 值¹⁾

Table 2 Equilibrium constants and corresponding fluid pH when equilibrium for reactions of $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$ under different formation conditions

地层深度/m→	0	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000	4500	5000	5500	6000	6500	7000		
地层压力/MPa→	0.1	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70		
$P_{\text{H}_2\text{S}}/0.1\text{MPa}^2 \rightarrow$	$10^{-3.5}$	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3	0.35	0.4	0.45	0.5	0.55	0.6	0.65	0.7		
温度/℃ ↓ 温度/K ↓ 平衡 ³⁾ 常数 ↓	pH ↓	pH ↓	pH ↓	pH ↓	pH ↓	pH ↓	pH ↓	pH ↓	pH ↓	pH ↓	pH ↓	pH ↓	pH ↓	pH ↓	pH ↓		
25	298.15	8.33E-09	5.79	4.69	4.54	4.45	4.39	4.34	4.30	4.27	4.24	4.21	4.19	4.17	4.15	4.13	4.12
50	323.15	9.29E-09	5.77	4.67	4.52	4.43	4.37	4.32	4.28	4.24	4.21	4.19	4.17	4.15	4.13	4.11	4.09
75	348.15	1.02E-08	5.75	4.65	4.50	4.41	4.35	4.30	4.26	4.22	4.19	4.17	4.15	4.13	4.11	4.09	4.07
100	373.15	1.11E-08	5.73	4.63	4.48	4.39	4.33	4.28	4.24	4.21	4.18	4.15	4.13	4.11	4.09	4.07	4.06
125	398.15	1.19E-08	5.71	4.61	4.46	4.37	4.31	4.26	4.22	4.19	4.16	4.14	4.11	4.09	4.07	4.06	4.04
150	423.15	1.26E-08	5.70	4.60	4.45	4.36	4.30	4.25	4.21	4.18	4.15	4.12	4.10	4.08	4.06	4.04	4.03
175	448.15	1.34E-08	5.69	4.59	4.44	4.35	4.29	4.24	4.20	4.16	4.14	4.11	4.09	4.07	4.05	4.03	4.01
200	473.15	1.41E-08	5.68	4.58	4.43	4.34	4.28	4.23	4.19	4.15	4.13	4.10	4.08	4.06	4.04	4.02	4.00
225	498.15	1.47E-08	5.67	4.57	4.42	4.33	4.27	4.22	4.18	4.14	4.12	4.09	4.07	4.05	4.03	4.01	3.99
250	523.15	1.53E-08	5.66	4.56	4.41	4.32	4.26	4.21	4.17	4.14	4.11	4.08	4.06	4.04	4.02	4.00	3.99

1) 表中仅公布了部分数据(按 25℃ 温度间隔), 若需要其它温度的数据, 可直接与作者联系; 2) 假定地层压力梯度为 1MPa/100m, 气体中 H_2S 摩尔分数为 0.1%, 地表条件按 H_2S 摩尔分数为 $10^{-3.5}$ 取与大气中 CO_2 摩尔分数相同值以便对比; 3) 平衡常数数据黄思静等(2009)

需要提请注意的是, 计算时我们考虑了 H_2S 和 H_2CO_3 的一级电离而忽略了它们的二级电离, 可以从一级电离计算结果中看出来, 流体 pH 值基本上都在 6 以下, 因而两种酸的二级电离都是极不重要的。

计算结果表明: 正如人们根据碳酸盐和氢硫酸在地表条件下的平衡常数所推测的, 在近地表的常温常压条件下, 由于碳酸的电离常数是硫化氢电离常数的 4.76 倍, 因而在同时存在碳酸和硫化氢的环境中, 碳酸电离提供的氢离子是主要的, 碳酸优先电离并抑制硫化氢的电离。

从 CO_2 气体到 H^+ 、 HCO_3^- 的反应 ($\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$) 以及从 H_2S 气体到 H^+ 、 HS^- 的反应 ($\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$) 也具有类似的趋势, 在近地表的常温常压条件下, 由于前一个反应的电离常数是后一反应的约 2 倍, 因而在同时存在气体 CO_2 和气体 H_2S 的环境中, 流体的氢离子也主要是通过气体 CO_2 溶解于水形成碳酸并电离提供的。

然而, 反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ 和反应 ($\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$) 的平衡常数具有完全不同的随温度和压力(主要影响 P_{CO_2}) 的变化趋势, 我们取 3℃/100m 的地温梯度(地表 25℃) 和 1MPa/100m 的压力梯度, 可以将温度和压力值换算成地层的埋藏深度, 因而两个反应的平衡常数也具有完全不同的随埋藏深度的变化趋势(表 4), 两个反应平衡常数的变化趋势也导致了最终电离的 H^+ 浓度的变化趋势(表 4 图 2) 这种变化趋势表现在以下几个方面:

表3 不同地层条件下,反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ 的平衡常数及平衡时流体的 pH 值[†]Table 3 Equilibrium constants and corresponding fluid pH when equilibrium for reactions of $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ under different formation conditions

地层深度/m →	0	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000	4500	5000	5500	6000	6500	7000		
地层压力/MPa →	0.1	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70		
$P_{\text{CO}_2}/0.1\text{MPa}^{**} \rightarrow$	$10^{-3.5}$	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3	0.35	0.4	0.45	0.5	0.55	0.6	0.65	0.7		
温度/℃ ↓	温度/K ↓	平衡常数 ↓	pH ↓	pH ↓	pH ↓	pH ↓	pH ↓	pH ↓	pH ↓	pH ↓	pH ↓	pH ↓	pH ↓	pH ↓	pH ↓		
25	298.15	1.48E-08	5.66	4.56	4.41	4.33	4.26	4.22	4.18	4.14	4.11	4.09	4.06	4.04	4.03	4.01	3.99
50	323.15	9.99E-09	5.75	4.65	4.50	4.41	4.35	4.30	4.26	4.23	4.20	4.17	4.15	4.13	4.11	4.09	4.08
75	348.15	7.12E-09	5.82	4.72	4.57	4.49	4.42	4.37	4.34	4.30	4.27	4.25	4.22	4.20	4.18	4.17	4.15
100	373.15	5.31E-09	5.89	4.79	4.64	4.55	4.49	4.44	4.40	4.37	4.34	4.31	4.29	4.27	4.25	4.23	4.22
125	398.15	4.11E-09	5.94	4.84	4.69	4.61	4.54	4.49	4.45	4.42	4.39	4.37	4.34	4.32	4.30	4.29	4.27
150	423.15	3.27E-09	5.99	4.89	4.74	4.65	4.59	4.54	4.50	4.47	4.44	4.42	4.39	4.37	4.35	4.34	4.32
175	448.15	2.68E-09	6.04	4.94	4.79	4.70	4.64	4.59	4.55	4.51	4.49	4.46	4.44	4.42	4.40	4.38	4.36
200	473.15	2.24E-09	6.08	4.98	4.83	4.74	4.67	4.63	4.59	4.55	4.52	4.50	4.48	4.46	4.44	4.42	4.40
225	498.15	1.90E-09	6.11	5.01	4.86	4.77	4.71	4.66	4.62	4.59	4.56	4.53	4.51	4.49	4.47	4.45	4.44
250	523.15	1.64E-09	6.14	5.04	4.89	4.80	4.74	4.69	4.65	4.62	4.59	4.57	4.54	4.52	4.50	4.49	4.47

* :假定地层压力梯度为(1MPa/100m),气体中 CO_2 摩尔分数为0.1%,地表条件按大气中 CO_2 摩尔分数为 $10^{-3.5}$ (0.032%),平衡常数数据黄思静等(2009)表中仅公布了部分数据(按25℃温度间隔),若需要其它温度的数据,可直接与作者联系;

** : $10^{-3.5}$ 为地表值

表4 不同地层条件下,反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ 的平衡常数及平衡时流体的 pH 值和反应 $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$ 的平衡常数及平衡时流体的 pH 值的对比。温度变化按(地表25℃)压力变化按1MPa/100 mTable 4 The comparison between equilibrium constants and pH of reaction $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ and reaction $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$ under different formation conditions. The change of temperature is 3℃/100 m (the surface temperature is 25℃), and that of pressure 1MPa/100 m

地层深度 /m	温度 /℃	温度 /K	地层压力 /MPa	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$			$\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$				
				平衡常数 $P_{\text{CO}_2}/0.1\text{MPa}$	$[\text{H}^+]$	pH	平衡常数 $P_{\text{H}_2\text{S}}(0.1\text{MPa})$	$[\text{H}^+]$	pH		
0	25	298.15	0.1	1.48E-08	0.001	2.17E-06	5.66	8.33E-09	0.001	1.62E-06	5.79
500	40	313.15	5	1.16E-08	0.05	2.41E-05	4.62	8.92E-09	0.05	2.11E-05	4.68
1000	55	328.15	10	9.30E-09	0.10	3.05E-05	4.52	9.48E-09	0.10	3.08E-05	4.51
1500	70	343.15	15	7.59E-09	0.15	3.37E-05	4.47	1.00E-08	0.15	3.88E-05	4.41
2000	85	358.15	20	6.30E-09	0.20	3.55E-05	4.45	1.06E-08	0.20	4.60E-05	4.34
2500	100	373.15	25	5.31E-09	0.25	3.64E-05	4.44	1.11E-08	0.25	5.26E-05	4.28
3000	115	388.15	30	4.53E-09	0.30	3.69E-05	4.43	1.16E-08	0.30	5.89E-05	4.23
3500	130	403.15	35	3.91E-09	0.35	3.70E-05	4.43	1.20E-08	0.35	6.49E-05	4.19
4000	145	418.15	40	3.42E-09	0.40	3.70E-05	4.43	1.25E-08	0.40	7.07E-05	4.15
4500	160	433.15	45	3.01E-09	0.45	3.68E-05	4.43	1.29E-08	0.45	7.63E-05	4.12
5000	175	448.15	50	2.68E-09	0.50	3.66E-05	4.44	1.34E-08	0.50	8.18E-05	4.09
5500	190	463.15	55	2.40E-09	0.55	3.63E-05	4.44	1.38E-08	0.55	8.71E-05	4.06
6000	205	478.15	60	2.16E-09	0.60	3.60E-05	4.44	1.42E-08	0.60	9.23E-05	4.04
6500	220	493.15	65	1.96E-09	0.65	3.57E-05	4.45	1.46E-08	0.65	9.73E-05	4.01
7000	235	508.15	70	1.79E-09	0.70	3.54E-05	4.45	1.49E-08	0.70	1.02E-04	3.99

1) 无论是 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ 的反应, 还是 $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$ 的反应, 随着地层埋藏深度的增加, 在混合气体中 CO_2 或 H_2S 摩尔分数不变的情况下, 两个反应提供的 H^+ 浓度都是增加的, 相应流体的 pH 值是降低的;

2) 反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ 的平衡常数随地层埋藏深度的增加而减小, 而反应 $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons$

$\text{H}^+ + \text{HS}^-$ 的平衡常数随地层埋藏深度的增加而增加(图2a);

3) 在埋藏深度小于1000 m 的相对浅部地层中(按3℃/100m 的地温梯度(地表25℃)和1MPa/100m 的压力梯度), 反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ 的平衡常数大于反应 $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$ 的平衡常数, 而在埋藏深度大于1000m 的相对深部地

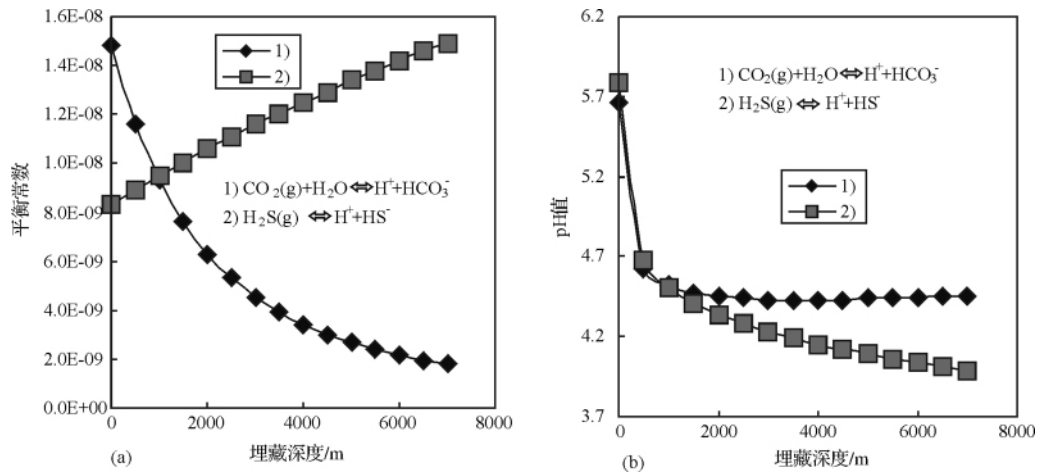


图 2 反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ 和反应 $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$ 电离常数和地层埋藏深度投点图 (a) 和反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ 和反应 $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$ 平衡时流体的 pH 值和地层埋藏深度投点图 (b)。

温度变化按 $3^\circ\text{C}/100\text{m}$ (地表 25°C) , 压力变化按 $1\text{MPa}/100\text{m}$

Fig. 2 Plot chart for the ionization constants and buried depths of reaction $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ (a) and plot chart for the ionization constants and buried depths of reaction $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$. The change of temperature is $3^\circ\text{C}/100\text{m}$ (the temperature of surface is 25°C), and that of pressure $1\text{MPa}/100\text{m}$

层中, 反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ 的平衡常数小于反应 $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$ 的平衡常数 (pH 值, 图 2 a);

4) 在埋藏深度小于 1000m 的地层中, 尤其是近地表条件下, 当混合气体中同时存在 CO_2 和 H_2S 且其含量相等的情况下, CO_2 对应酸的电离提供的 H^+ 略多于 H_2S 对应酸的电离, 在地表的条件下, 与 CO_2 对应酸的电离提供的 $[\text{H}^+]$ 是 H_2S 对应酸的电离的 1.3 倍 (表 4, 图 2 b);

5) 在埋藏深度大于 1000m 、尤其是埋藏深度大于 4000m 的深埋藏地层中, CO_2 及其对应酸的电离提供的 H^+ 显著少于 H_2S 对应酸的电离, 在埋藏深度 6000m 的条件下, 与 H_2S 对应酸的电离提供的 $[\text{H}^+]$ 是 CO_2 对应酸的电离的 2.7 倍 (表 4, 图 2 b);

6) CO_2 是沉积盆地中各种有机物热演化的主要产物, 当然也存在一部分无机成因的 CO_2 (如我国东部的新生代含油气盆地和南中国海新生代盆地^[14, 15]) , 但 H_2S 主要是硫酸盐还原作用的产物 (当然硫酸盐还原作用还同时产生 CO_2 ^[16]) , 因而在缺乏硫酸盐还原作用的深埋藏地层中, 其深部溶解作用的发育程度会显著小于存在硫酸盐还原作用的地层;

7) 川东北地区飞仙关组地层广泛发育热化学硫酸盐还原作用^[17~20], 一些钻井的 H_2S 含量显著多于 CO_2 ^[9], 这可能是川东北地区深埋藏条件下次生孔隙

发育的重要原因之一。

4 结论

1) 无论以 CO_2 还是以 H_2S 作为溶解介质, 方解石或白云石溶解反应中溶出的 $[\text{Ca}^{2+}]$ (或 $[\text{Ca}^{2+}]$ 、 $[\text{Mg}^{2+}]$ 含量)、溶液的 pH 值 (或 $[\text{H}^+]$) 和 P_{CO_2} 的关系是固定的, 温度增加和 (或) P_{CO_2} 增加, 都会造成方解石和白云石溶解所需要的 $[\text{H}^+]$ 更高, 在深埋藏的相对高温和高地层压力条件下, 高温和高 P_{CO_2} 条件会使得碳酸盐矿物的溶解更加困难, 如果此时 $[\text{H}^+]$ 受到缓冲, CO_2 的增加不仅不能造成碳酸盐矿物的溶解, 反而会造成碳酸盐矿物的沉淀。

2) 无论在何种酸性介质中, 碳酸盐矿物的倒退溶解模式在化学上都是成立的, 相对低温的成岩环境, 深部地层中高温流体的向上运移和/或构造抬升所造成的温度降低 ($-\Delta T$ 的产生) 都会提高 H_2S 和 (或) CO_2 流体 (也包括其它酸性介质) 对碳酸盐矿物溶解能力, 对于前一种情况, 与之有关的构造低点应该是我们的主要的勘探目标, 在后一种情况, 与之有关的构造高点应该是我们的主要的勘探目标 (如川东北地区的燕山运动构造层), 我们应在勘探过程中区别对待。

3) 在碳酸盐的溶解过程中, 除 P_{CO_2} 以外, $[\text{H}^+]$ 是至关重要的变量, 不同的溶解介质对 $[\text{H}^+]$ 有着不

同的贡献,这里还涉及温度、压力等重要的地层条件对 $[H^+]$ 的影响,由于深埋藏条件下、尤其是与硫酸盐还原作用有关的深埋藏条件, CO_2 和 H_2S 是碳酸盐溶解最为重要的介质,这两种流体在不同温度和 P_{CO_2} 分压条件下对 $[H^+]$ 的贡献存在如下差异:

(1) 在地表和近地表条件下(几百米的深度范围内)在同时存在 CO_2 和 H_2S 的环境中, CO_2 对应酸的电离提供的 H^+ 略多于 H_2S 对应酸的电离,在地表的条件下,与 CO_2 对应酸的电离提供的 $[H^+]$ 是 H_2S 对应酸电离的1.3倍;

(2) 在埋藏深度大于1 000 m、尤其是埋藏深度大于4 000 m的深埋藏地层中, CO_2 及其对应酸的电离提供的 H^+ 显著少于 H_2S 对应酸的电离,在埋藏深度6 000 m的条件下,与 H_2S 对应酸的电离提供的 $[H^+]$ 是 CO_2 对应酸电离的2.7倍。

4) CO_2 是沉积盆地中各种有机物热演化的主要产物,但 H_2S 主要是硫酸盐还原作用的产物(当然硫酸盐还原作用还同时产生 CO_2),因而在缺乏硫酸盐还原作用的深埋藏地层中,其深部溶解作用的发育程度会显著小于存在硫酸盐还原作用的地层,由于川东北地区飞仙关组地层广泛发育热化学硫酸盐还原作用,这可能是川东北地区深埋藏条件下次生孔隙发育的重要原因之一。

参考文献(References)

- Ehrenberg S N. Porosity destruction in carbonate platforms [J]. *Journal of Petroleum Geology*, 2006, 29: 41-52
- Ehrenberg S N, Nadeau P H, Aqrabi A A M. A comparison of Khuff and Arab reservoir potential throughout the Middle East [J]. *AAPG Bulletin*, 2007, 91(3): 275-286
- 黄思静,王春梅,黄培培,等. 碳酸盐成岩作用的研究前沿和值得思考的问题[J]. 成都理工大学学报:自然科学版, 2008, 35(1): 1-10 [Huang Sijing, Wang Chunmei, Huang Peipei, et al. Scientific research frontiers and considerable questions of carbonate diagenesis [J]. *Journal of Chengdu University of Technology*, 2008, 35(1): 1-10]
- Davies G R, Smith J L B. Structurally controlled hydrothermal dolomite reservoir facies: An overview [J]. *AAPG Bulletin*, 2006, 90(11): 1641-1690
- Honor J S. Basinal brines as transport agents for metals and as dolomitizing fluids [C]//Inden R, ed. *Hydrothermal Dolomite Symposium And Core Workshop: Rocky Mountain Association of Geologists, SEPM Rocky Mountain Section, Golden, Colorado, Guidebook*. Petroleum Technology Transfer Council, 2004: 10-11
- 黄思静,侯中健. 地下孔隙率和渗透率在时间和空间上的变化及控制因素[J]. 沉积学报, 2001, 19(2): 224-231 [Huang Sijing, Hou Zhongjian. Spatio-temporal variation of subsurface porosity and permeability and its influential factors [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2001, 19(2): 224-231]
- 黄思静, Qing Hairuo, 胡作维, 等. 四川盆地东北部三叠系飞仙关组硫酸盐还原作用对碳酸盐成岩作用的影响 [J]. 沉积学报, 2007, 25(6): 815-824 [Huang Sijing, Qing Hairuo, Hu Zuowei, et al. Influence of sulfate reduction on diagenesis of Feixianguan carbonate in Triassic, NE Sichuan Basin of China [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2007, 25(6): 815-824]
- 黄思静, 黄可可, 张雪花, 等. 碳酸盐倒退溶解模式的化学热力学基础——与 CO_2 有关的溶解介质[J]. 成都理工大学学报:自然科学版, 2009, 36(5): 457-464 [Huang Sijing, Huang Keke, Zhang Xuehua, et al. Chemical thermodynamics foundation of retrograde solubility for carbonate: solution media related to CO_2 [J]. *Journal of Chengdu University of Technology*, 2009, 36(5): 457-464]
- 王一刚, 文应初, 洪海涛, 等. 四川盆地三叠系飞仙关组气藏储层成岩作用研究拾零[J]. 沉积学报, 2007, 25(3): 831-839 [Wang Yigang, Wen Yingchu, Hong Haitao, et al. Diagenesis of triassic Feixianguan formation in Sichuan Basin, Southwest China [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2007, 25(6): 831-839]
- Surdam R C, Crossey L J, Hagen E S, et al. Organic-inorganic interactions and sandstone diagenesis [J]. *AAPG Bulletin*, 1989, 73(1): 1-23
- 叶大论, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 206-215 [Ye Dalun, Hu Jianghua. *The Chemical Thermodynamic Data of Inorganic Compounds* [M]. Beijing: Metallurgy Industry Publishing House, 2002: 206-215]
- 林传仙, 白正华, 张哲. 矿物及有关化合物热力学数据手册 [M]. 北京: 科学出版社, 1985: 113-184 [Lin Chuanxian, Bai Zhenghua, Zhang Zhe. *The Chemical Thermodynamic Data of Mineral and Relation Compounds* [M]. Beijing: Science Press, 1985: 113-184]
- 殷辉安. 岩石学相平衡 [M]. 北京: 地质出版社, 1988: 264-275 [Yin Hui'an. *Phase Equilibrium in Petrology* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1988: 264-275]
- 何家雄, 陈刚. 莺歌海盆地 CO_2 气的成因及其主气源 [J]. 中国海上油气(地质), 1998, 12(3): 164-167 [He Jiaxiang, Chen Gang [J]. *The origin of CO_2 and its main source in Yinggehai Basin* [J]. *China Offshore Oil and Gas (Geology)*, 1998, 12(3): 164-167]
- 金云表, 徐佰承, 赵荣, 等. 松辽盆地南部 CO_2 气藏的形成条件 [J]. 大庆石油学院学报, 2000, 24(2): 82-84 [Jin Yunbiao, Xu Baicheng, Zhao Rong, et al. Research on the formation condition of CO_2 gas pool in the southern Songliao basin [J]. *Journal of Daqing Petroleum Institute*, 2000, 24(2): 82-84]
- Machel H G. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings—old and new insights [J]. *Sedimentary Geology*, 2001, 140: 143-175
- 朱光有, 张水昌, 梁英波, 等. 川东北地区飞仙关组高含 H_2S 天然气 TSR 成因的同位素证据 [J]. 中国科学: D 辑, 2005, 35(11): 1037-1046 [Zhu Guangyou, Zhang Shuichang, Liang Yingbo, et al. Isotopic evidence for TSR origin of high H_2S -bearing natural gas

- in Feixianguan Formation, NE Sichuan Basin [J]. Science in China: Series D, 2005, 35(11): 1037-1046]
- 18 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 Guangyou, Zhang Shuichang, Liang Yingbo, *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]
- 19 朱光有, 张水昌, 梁英波, 等. 四川盆地高含 H₂S 天然气的分布与 TSR 成因证据 [J]. 地质学报, 2006, 80(8): 1208-1218 [Zhu Guangyou, Zhang Shuichang, Liang Yingbo, *et al.* Distribution of high H₂S-bearing natural gas and evidence of TSR origin in the Sichuan Basin [J]. Acta Geologica Sinica, 2006, 80(8): 1208-1218]
- 20 马永生, 郭彤楼, 朱光有, 等. 硫化氢对碳酸盐储层溶蚀改造作用的模拟实验证据——以川东飞仙关组为例 [J]. 科学通报, 2007, 52(增刊 I): 136-141 [Ma Yongsheng, Ge Tonglou, Zhu Guangyou, *et al.* The evidence of experimental simulation of effect of H₂S on dissolution of carbon reservoirs [J]. Chinese Science Bulletin, 2007, 52 (Supp. I): 136-141]

Chemical Thermodynamics Foundation of Retrograde Solubility for Carbonate: Solution Media Related to H₂S and Comparing to CO₂

HUANG Si-jing HUANG Pei-pei HUANG Ke-ke TONG Hong-peng
ZHANG Xue-hua HUAN Jin-lai LIU Li-hong

(State Key Laboratory of Oil/Gas Reservoir Geology and Exploitation, Institute of Sedimentary Geology, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059)

Abstract In this paper, the equilibrium constant of the reactions related to the H₂S (g) / H₂S (aq) / HS⁻ / H⁺ / S²⁻ system at various temperatures has been calculated as a foundation of increment of Gibbs free energy. The relationship between pH, fluid pressure and buried depth during the dissolution of calcite and dolomite in acetic medium are attained. The different contributions of CO₂ and H₂S to [H⁺] and different dissolution ability to carbonate of the two media under the conditions from surface to deep buried are described as follow: 1) Temperature and (or) P_{CO₂} increasing will lead to the elevation of [H⁺] that need to dissolve the calcite and dolomite whether CO₂ or H₂S as a solvent. At relatively deep burial conditions, high P_{CO₂} led by high fluid pressure would make the carbonate dissolution more difficult. CO₂ increasing may cause the precipitation of carbonate minerals instead of the dissolution if [H⁺] was buffered; 2) The retrograde solubility model of carbonate minerals is tenable on chemistry no matter what type of acid medium. Low temperature diagenesis environment, upward migration of deep hydrothermal and the tectonic uplift would result in the temperature decreasing (-ΔT) and improve the solution ability of H₂S and CO₂ (including other acid medium) to carbonate minerals; 3) In surface and near surface (the depth range of several hundred meters), the [H⁺] contributed by dissolved CO₂ is slightly higher than that contributed by dissolved H₂S when CO₂ and H₂S coexist. Acid fluid related to CO₂ is relatively important for the dissolution of carbonate minerals, however, the [H⁺] contributed by dissolved H₂S is much greater than that contributed by dissolved CO₂ in deep burial, especially when the depth is more than 4000 m. Deep dissolution of carbonate would be more developed in deep buried condition where sulfate reduction exists, which could be one of the important reasons why secondary porosity develop in deep burial, NE Sichuan.

Key words retrograde solubility; H₂S and CO₂; hydrothermal dissolution; formation conditions; carbonate reservoir