

文章编号: 1000-0550(2012)02-0219-12

# 碳酸盐岩溶解—沉淀热力学模型及其在塔北地区的应用<sup>①</sup>

陈圆圆 于炳松

(中国地质大学 地球科学与资源学院 北京 100083)

**摘要** 碳酸盐岩作为一种化学岩类其物性受成岩作用的影响十分明显,溶解作用是否发育直接关系到碳酸盐岩储层质量的好坏。碳酸盐矿物在埋藏环境中的溶解度与地层水的化学成分、环境的温度、pH等有着密切的关系。利用地层水化学资料,根据化学热力学的理论,通过方解石及白云石与地层水作用的平衡反应,计算吉布斯自由能变化 $\Delta G$ ,以此来判断方解石及白云石的溶解趋势,并建立了封闭系统中这两种矿物与水作用的热力学模型。根据这个理论模型,对塔北地区159口井奥陶系及6口井的寒武系地层水进行了 $\Delta G$ 的计算,结果显示,塔北地区碳酸盐岩与地层水反应的 $\Delta G$ 基本为负值,表明该地区总体处于碳酸盐岩溶解的环境,寒武系白云岩反应的自由能小于奥陶系灰岩,即在这种深埋条件下白云岩比灰岩更易溶解,这一点在实际岩芯资料上及前人的实验模拟中均有显示。塔北于奇地区自由能的计算结果也为负值,说明该地区强烈的充填作用并非发生在现今条件下,于奇地区现今的埋藏环境是有利于碳酸盐矿物溶解的,这一结论也在该地区奥陶系及寒武系岩芯上得到了验证。

**关键词** 碳酸盐矿物 化学热力学 溶解作用 吉布斯自由能

**第一作者简介** 陈圆圆 女 1988年出生 硕士 储层地质学 E-mail: 517371457@qq.com

**中图分类号** P588.24+5 **文献标识码** A

## 0 引言

碳酸盐岩在地壳中分布极广,不仅是有用的矿产,被广泛用于建筑、装饰等工业,更是重要的油气储集体。长期以来,国内外对于碳酸盐岩储层的大量研究成果已证实了岩溶作用对于储层形成的重要性<sup>[1,2]</sup>。古岩溶作用形成的各种溶蚀孔洞在后期埋藏中的保存机理以及现代埋藏条件下岩溶发育趋势的研究,仍是学术界的一个难题。而这方面的研究,将是决定溶蚀形成的各种孔洞能否在埋藏条件下成为有效储集空间的关键。碳酸盐岩的溶解与沉淀的实质是水—岩—气之间的相互物理化学作用,其作用的结果主要表现在:碳酸盐岩矿物的溶解形成孔洞,而沉淀则会造成孔洞的充填。以化学热力学为基础的相平衡研究目前是岩石学发展的前沿,在推动岩石学由定性到定量的研究中起着重要作用。碳酸盐矿物在一定物理化学条件下是溶解还是沉淀可以用化学热力学参数定量表示。热力学是研究能量相互转换过程中应遵循的规律的科学,主要研究一定条件下某种过程能否自发进行以及进行程度的问题。热力

学的一切结论基本是建立在热力学三大定律的基础上,这三个热力学定律虽不能用理论方法加以证明,但其正确性已由无数次的实验事实所证实。应用热力学基本原理解决在化学过程及与化学有关的物理过程中的能量效应、反应可行性及被研究物质的稳定性等一系列问题上具有重要意义。在热力学上,化学反应的吉布斯自由能增量( $\Delta G$ )可作为热力学过程的方向和限度的判据,还可作为过程不可逆性大小的量度。当 $\Delta G > 0$ ,过程不可能自动发生; $\Delta G = 0$ ,过程平衡; $\Delta G < 0$ ,过程自动发生(不可逆), $\Delta G$ 值越低,说明自动过程越易发生,而且反应越快<sup>[3]</sup>。Helgeson等<sup>[4]</sup>1978年对造岩矿物的热力学性质进行了总结,给出各种矿物及离子的热力学数据,成为相平衡研究的重要数据库。Tribble等<sup>[5]</sup>1995年研究了白云石等矿物的晶体化学及热力学性质。Pierre Genthon等<sup>[6]</sup>1997年研究了碳酸盐矿物在碎屑岩储层中对次生孔隙发育的贡献。John W Morse<sup>[7]</sup>等2002年探讨了四种碳酸盐矿物的溶解动力学。国内,林传仙等1985年建立了矿物及有关化合物的热力学数据库<sup>[8]</sup>,王高尚等1991年将Helgeson等人提出的估算高温高压

<sup>①</sup>国家973项目(编号:2011CB201100-03 2012CB214802)和国家油气专项(编号:2011ZX05005-004-HZ06 2011ZX05009-002)联合资助。  
收稿日期:2011-01-20; 收修改稿日期:2011-04-21

条件下水溶液中电解质和离子的标准偏摩尔性质的 HKF 模型做了详细介绍<sup>[9]</sup>。前人的众多成果使得各种化学反应的热力学计算有了数据支持。近年,于炳松、刘建清等研究了地层水条件下碳酸盐矿物热力学平衡条件并将其应用于油气田的储层分析,取得了良好的效果<sup>[10~14]</sup>。

本文建立了碳酸盐岩体系中水—岩作用的化学热力学模型,通过计算现代埋藏条件下方解石和白云石化学反应的吉布斯自由能  $\Delta G$  值,提供一种判别现代埋藏条件下碳酸盐岩岩溶发育与保存趋势的方法,并通过在塔北地区的实际应用,对该方法进行了初步的应用效果验证,旨在探索碳酸盐岩储层研究的新思路。

## 1 化学热力学模型

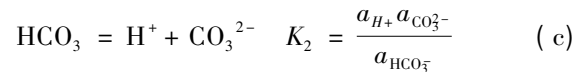
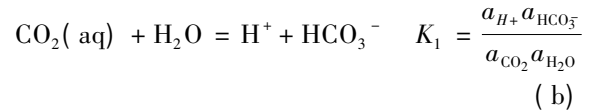
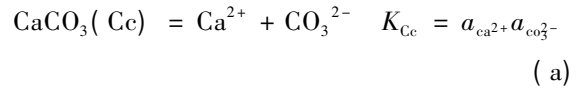
热力学在解决问题时所用的方法是严格的数理逻辑推理方法,具有以下特点:首先,热力学的研究对象是具有足够大量质点的系统,热力学只研究物质的宏观性质,对于物质的微观性质即个别或少数分子、原子的行为无法解释;其次,热力学只需知道系统的起始状态和最终状态以及过程进行的外界条件,就可以进行相应的计算,它不依赖于物质结构的知识,也无需了解过程进行的机理,由于这个原因,对过程自发性的判断,只能是表面了解而不知其内在原因;在热力学研究的变量中,没有时间的概念,所以它不涉及过程进行的时间问题,所以只能说明过程能不能自发进行以及进行到什么程度,至于过程发生的时间及具体的速率,热力学无法预测。这些既是热力学方法的优点也是它的局限性<sup>[3]</sup>。

热力学模型的建立通常涉及到系统、环境、状态、相、热力学平衡几个概念。研究的对象物质统称为系统,将系统之外的但和系统之间关系密切的其余物质和空间称为环境。系统的物理性质和化学性质的综合表现称为状态,系统状态的性质称为状态性质或状态函数,如温度、压力、焓、熵等,应注意系统的热力学状态性质只说明系统当时所处的状态,而不能说明系统以前的状态<sup>[15]</sup>。反应处于热力学平衡态时,系统与环境之间没有任何物质和能量交换,系统中各个状态性质均不随时间变化。

考虑到热力学研究的特点,本文选择已知温度的封闭系统作为平衡体系,不考虑系统的物质迁移转化、热量的进出,对碳酸盐岩在现今埋藏环境中溶解反应的发生方向及反应程度进行了预测。

### 1.1 方解石—水相互作用热力学模型

方解石在地层水中主要存在如下电离方程式:



任意化学反应的吉布斯自由能  $\Delta G$  可表示为

$$\Delta G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q_a = -RT \ln K_{\text{eq}} + RT \ln Q_a = RT \ln \frac{Q_a}{K_{\text{eq}}} \quad (1)$$

式中  $\Delta_r G^0$  为反应的标准吉布斯自由能变化,  $Q_a$  为活度商,表示为  $Q_a = \prod_B (a_B)^{\nu_B}$ ,  $B$  表示反应式中的任一物质,  $a_B$  为溶液中离子的活度,  $\nu_B$  为该物质的化学计量数,  $K_{\text{eq}}$  为反应的平衡常数。因此对于方解石溶解沉淀的反应有如下方程式:

$$\Delta G = RT \ln \frac{Q_a}{K_{\text{eq}}} = RT \ln \left( \frac{a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{Ca}^{2+} \text{eq}}} \right) \quad (2)$$

其中  $a_{\text{Ca}^{2+}}$  为现今实际溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  活度积,计算公式如下:

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = [\text{Ca}^{2+}] \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \quad (3)$$

其中  $[\text{Ca}^{2+}]$  为现今溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度,  $\gamma_{\text{Ca}^{2+}}$  为  $\text{Ca}^{2+}$  活度系数。

Debye 和 Huckel 于 1923 年引入了离子云的概念,用数学方法导出了离子溶液中活度系数的计算公式:

$$\lg \gamma_i = - \frac{Az_i \sqrt{I}}{1 + a_i B \sqrt{I}}$$

式中  $\gamma_i$  为第  $i$  种组分的活度系数;  $A$ 、 $B$  为主要取决于水的温度  $T$  ( $^\circ\text{C}$ ) 的常数,其函数关系可近似表示为  $A = 0.0009T + 0.4869$ ,  $B = 0.0002T + 0.3241$ ;  $a_i$  为与离子水化学半径有关的常数;  $I$  为溶液的离子强度,其定义式为  $I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M m_i z_i^2$ ,  $M$  为水溶液中离子组分的个数,  $m_i$  为第  $i$  种离子组分的浓度 ( $\text{mol/L}$ ),  $z_i$  为第  $i$  种离子所带的电荷数<sup>[16]</sup>。大量实验表明 Debye-Huckel 公式仅适用于离子强度小于 0.1 的溶液。Tresdell 和 Jones (1974) 修改了 Debye-Huckel 公式使计算结果在离子强度不大于 6 的范围内均是可信的<sup>[16]</sup>,公式如下:

$$\lg \gamma_i = -\frac{Az_i\sqrt{I}}{1+a_iB\sqrt{I}} + bI \text{ 式中 } b \text{ 为常数。}$$

表 1 碳酸盐岩地层水中常出现离子的活度系数参数

Table 1 Activity coefficients parameters of common ions in carbonate strata water

离子	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
<i>a<sub>i</sub></i>	9	3.5	6	8	5	4	3	6	9
<i>b</i>			0.165	0.2	0	0	0.015		

(2) 式中  $a_{Ca^{2+}}$  为反应达到平衡时  $Ca^{2+}$  活度积,  $T$  为水样所在深度的温度。稀溶液中物质的活度近似于浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 即  $a_i = [i]$ 。水的活度可近似为 1。即反应的进行程度主要取决于现今地下水中的  $Ca^{2+}$  活度、反应平衡态时  $Ca^{2+}$  的理论活度以及实际地下水的温度。

反应平衡态时  $Ca^{2+}$  活度可以根据现今地层水溶液中离子浓度及一定温度下反应平衡常数求得。反应前后整个固液体系遵从质量守恒原则, 溶液中  $Ca^{2+}$  变化的数量应与碳酸总量的变化相等, 即

$$[\sum CO_2] - [\sum CO_{2eq}] = [Ca^{2+}] - [Ca^{2+}_{eq}] \quad (4)$$

表 2 碳酸盐溶解反应中常见组分的标准焓变  $\Delta_r H^0 \text{ m}$

Table 2 The standard enthalpy change  $\Delta_r H^0 \text{ m}$  of common components in carbonate dissolve reaction

组分	CaCO <sub>3</sub>	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
$\Delta_r H^0 \text{ m} / \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-1208.22	-2329.86	-543.083	-465.96	-677.139
组分	CO <sub>2</sub> (aq)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>
$\Delta_r H^0 \text{ m} / \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-413.798	-691.992	-285.83	0	-230.025

将 (3) 式及 (8) 式代入 (2) 式中即可求得  $\Delta G$ 。

### 1.2 白云石—水相互作用热力学模型

埋藏成岩作用中白云石 ( $CaMg(CO_3)_2$ ) 的溶解和沉淀取决于埋藏环境中流体与矿物之间发生的各种物理化学反应。对于白云岩与地层水的封闭体系, 存在如下电离方程式:

$$CaMg(CO_3)_2 = Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2CO_3^{2-} \quad K_{Dol} = \frac{a_{Ca^{2+}} a_{Mg^{2+}} a_{CO_3^{2-}}}{a_{Dol}} \quad (d)$$

$$CO_2(aq) + H_2O = H^+ + HCO_3^- \quad K_1 = \frac{a_{H^+} a_{HCO_3^-}}{a_{CO_2} a_{H_2O}} \quad (e)$$

$$HCO_3^- = H^+ + CO_3^{2-} \quad K_2 = \frac{a_{H^+} a_{CO_3^{2-}}}{a_{HCO_3^-}} \quad (f)$$

$$\sum CO_2 = a_{CO_2} + a_{HCO_3^-} + a_{CO_3^{2-}} \quad (5)$$

$$\sum CO_{2eq} = a_{CO_{2eq}} + a_{HCO_3^-eq} + a_{CO_3^{2-}eq} \quad (6)$$

由上述各反应平衡常数  $K_{Cc}$ 、 $K_1$ 、 $K_2$  与反应式中各离子活度的函数关系可以推导出

$$\sum CO_{2eq} = \frac{K_{Cc}}{a_{Ca^{2+}} K_2} \left[ K_2 + a_{H^+eq} + \frac{1}{K_1} (a_{H^+eq})^2 \right] \quad (7)$$

将式 (7) 代入式 (4) 中可得:

$$a_{Ca^{2+}eq} = [Ca^{2+}eq] = -[CO_2] + [Ca^{2+}] + \sqrt{\frac{4K_{Cc} (K_1 K_2 + K_1 a_{H^+} + a_{H^+eq}^2)}{K_1 K_2}} \quad (8)$$

根据 Van't Hoff 公式可计算化学反应平衡常数随温度的变化, 在恒压条件下有

$$\ln K = \ln K_0 + \frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

$\Delta H^0_R$  为一定温度下化学反应的标准焓变, 如果  $\Delta H^0_R$  与温度无关或温度的变化范围比较小, 在此温度范围内,  $\Delta H^0_R$  可近似作为常数处理, 查表可得, 此时若已知温度为  $T_0$  时的平衡常数  $K_0$ , 即可根据上式求得温度为  $T$  时的化学反应平衡常数  $K$ 。

白云石溶解后, 生成的  $CO_3^{2-}$  进入溶液, 引起体系中碳酸总量的增加, 而白云石的沉淀使溶液中的  $CO_3^{2-}$  进入固相白云石, 使溶液中碳酸总量降低, 因此溶液中碳酸总量会随着白云石的溶解—沉淀平衡而改变<sup>[17]</sup>。反应前后整个固液体系遵从质量守恒原则, 溶液中  $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  总和变化的数量应与碳酸总量的变化相等, 即

$$[\sum CO_2] - [\sum CO_2] = ([Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]) - ([Ca^{2+}eq] + [Mg^{2+}eq]) \quad (9)$$

反应达平衡时溶液中总碳酸的含量为:

$$\sum CO_2 = a_{CO_3^{2-}eq} + a_{HCO_3^-eq} + a_{CO_2eq} \quad (10)$$

与求解方解石溶解沉淀反应的自由能原理相同, 白云石与水作用过程的自由能变化可由下面的公式

表示:

$$\Delta G = RT \ln \frac{Q_a}{K_{eq}} = RT \ln \frac{a_{Ca^{2+}} a_{Mg^{2+}}}{a_{Ca^{2+eq}} a_{Mg^{2+eq}}} \quad (11)$$

其中  $a_{Ca^{2+}}$ 、 $a_{Mg^{2+}}$  为实际溶液中  $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  活度积,可用 Debye-Huckel 模型计算得出。

$$a_{Ca^{2+}} a_{Mg^{2+}} = [Ca^{2+}] \gamma_{Ca^{2+}} [Mg^{2+}] \gamma_{Mg^{2+}} \quad (12)$$

$\gamma_{Ca^{2+}}$  和  $\gamma_{Mg^{2+}}$  为活度系数,可由 Debye-Huckel 公式求出。

$a_{Ca^{2+eq}} a_{Mg^{2+eq}}$  为反应达到平衡时  $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  活度积,  $T$  为水样所在深度的温度。稀溶液中物质的活度近似于浓度 (mol/L), 即  $a_i = [i]$ 。水的活度可近似为 1。

由白云石在水中反应的平衡常数推导可得:

$$a_{CO_3^{2-}eq} = \sqrt{\frac{K_{Dol} a_{Dol}}{a_{Ca^{2+eq}} a_{Mg^{2+eq}}}} \quad (13)$$

$$a_{HCO_3^-eq} = \frac{a_{H^+}}{K_2} \sqrt{\frac{K_{Dol} a_{Dol}}{a_{Ca^{2+eq}} a_{Mg^{2+eq}}}} \quad (14)$$

$$a_{CO_2eq} = \frac{a_{H^+}}{K_1 K_2 a_{H_2O}} \sqrt{\frac{K_{Dol} a_{Dol}}{a_{Ca^{2+eq}} a_{Mg^{2+eq}}}} \quad (15)$$

将(13)(14)(15)代入(10)式可得:

$$\sum CO_2eq = \sqrt{\frac{K_{Dol} a_{Dol}}{a_{Ca^{2+eq}} a_{Mg^{2+eq}}}} \left( \frac{a_{H^+}}{K_1 K_2 a_{H_2O}} + \frac{a_{H^+}}{K_2} + 1 \right) \quad (16)$$

反应达到平衡时,反应混合物中各组分的浓度保持不变,反应式中生成物的浓度之比等于化学计量数之比,因此有

$$\frac{a_{Ca^{2+eq}}}{a_{Mg^{2+eq}}} = 1 \quad (17)$$

将(16)(17)式代入(9)式可得:

$$a_{Ca^{2+eq}} a_{Mg^{2+eq}} = \left( \frac{-u + \sqrt{u^2 + 8c}}{4} \right)^2 \quad (18)$$

其中,  $u = [CO_2] - ([Ca^{2+}] + [Mg^{2+}])$ ,  $c =$

$$\sqrt{K_{Dol} a_{Dol}} \left( \frac{a_{H^+}}{K_1 K_2 a_{H_2O}} + \frac{a_{H^+}}{K_2} + 1 \right)$$

最后将(12)(18)代入(11)式即可求出  $\Delta G$ 。

### 1.3 模型适用条件

本文中方解石及白云石溶解沉淀的热力学模型均建立在封闭系统内,本质为计算恒温定压条件下方解石、白云石与含  $CO_2$  的地层水发生化学反应过程中做非体积功的最大限度,即吉布斯自由能的变化。本文模型是在已知离子浓度及反应平衡常数  $K$  的前提下进行计算的,  $K$  主要随温度的变化而变化,大量实验证明压力对其也有一定影响,因此系统必须是恒温

恒压的环境,且温度、压力可求。

计算离子活度时应用的 Debye-Huckel 模型,是建立在非缔合电解质溶液中仅存在库伦力、水为连续介质等假设的基础上,认为离子服从 Boltzman 分布,并采用 Poisson 方程处理离子氛电位,从而推导出离子的平均活度系数方程,该理论是第一个严格导出的有解析式的电解质溶液理论,适用于离子强度  $I < 0.1$  mol/L 的极稀电解质溶液<sup>[18]</sup>,Tresdell 和 Jones 在此基础上添加新参数而引出的修正模型,使之在  $I < 6$  mol/L 的溶液中均适用<sup>[16]</sup>。

## 2 热力学模型在塔北地区的应用

采用化学热力学方法计算吉布斯自由能  $\Delta G$  正值可以判别方解石及白云石溶解与沉淀趋势,理论的正确性毋庸置疑,但这种方法在岩溶储层预测中是否具有可操作性或者说能否切合实际,并最终取得良好的效果,需要用实际的资料与计算结果进行吻合验证。塔北地区钻探程度较高,地层水资料丰富,碳酸盐岩地层在该区埋深较大。而在深埋条件下,流体运移缓慢,可作为一个封闭的系统,在一定时间段内特定的深度区域之间其温度及压力基本保持不变,地层温度及压力均可根据钻井资料求出,因此塔北地区碳酸盐岩储层具备本文热力学模型的应用条件。

### 2.1 塔北地区地质概况

塔河油田位于塔里木盆地塔北隆起区阿克库勒凸起中段的西南斜坡,西邻哈拉哈塘凹陷,东靠草湖凹陷,南接顺托果勒低凸起和满加尔凹陷,北部为雅克拉断凸<sup>[19]</sup>。塔里木盆地北部存在加里东中晚期—海西早期、海西晚期—印支期、燕山期—喜马拉雅早期及喜马拉雅晚期四大水文地质旋回。塔河油区处于阿克库勒凸起南斜坡,具有长期相对稳定的有利区域水动力背景。加里东—海西早期水文地质环境造就了奥陶系主要是下奥陶统规模巨大的碳酸盐岩岩溶—缝洞型储集体;海西晚期以来,满加尔、草湖烃源岩区的沉积压实水为油气运移提供了动力与载体;喜马拉雅晚期由于塔北上古生界—中生界地层反转,造成部分中生界成藏油气的调整,但未改变下古生界宏观南倾的格局;晚期油气依然沿南倾的  $T_7^4$ 、 $T_7^0$  等不整合面由南部及东部烃源区向塔河运移聚集<sup>[20]</sup>。地层水资料统计结果表明,塔河油田奥陶系地层水以  $CaCl_2$  水型为主,偶见  $Na_2SO_4$  水型,矿化度在 150 ~ 300 g/L 之间。

塔河油田奥陶系的易溶岩层主要位于中—下奥

陶统,为一套较为纯净的碳酸盐岩;而上奥陶统则混杂了较多的泥质,不利于岩溶作用的进行<sup>[25]</sup>(图 1)。研究区大部分钻井都揭示了一间房组及鹰山组,从岩性上看,主体都为颗粒灰岩及泥晶灰岩,其中一间房组泥晶灰岩—生物礁灰岩—颗粒灰岩—藻粘结灰岩的旋回式发育特征较为明显,而鹰山组向下白云石化呈增强趋势。塔河油田目前钻遇寒武系的井数量较少,且基本停留在上寒武丘里塔格组,发育一套微晶—细晶白云岩。

2.2 化学热力学分析

2.2.1 方解石溶解—沉淀化学热力学分析

为了解塔河油田奥陶系深埋藏碳酸盐岩储集物性与方解石溶解—沉淀、孔隙水化学之间的成因联系,本文选取了塔河油田 159 口井,利用埋藏条件下地下水—方解石相互作用的热力学原理,对这些井深 5 000 ~ 5 500 m 的奥陶系碳酸盐岩储集层在现今埋藏地下水作用下的岩溶趋势进行研究。研究区奥陶系储集岩主要为灰岩和白云质灰岩,孔隙度及渗透率均较高,地下水成分为塔里木油田分公司实验中心用分光光度计测得。

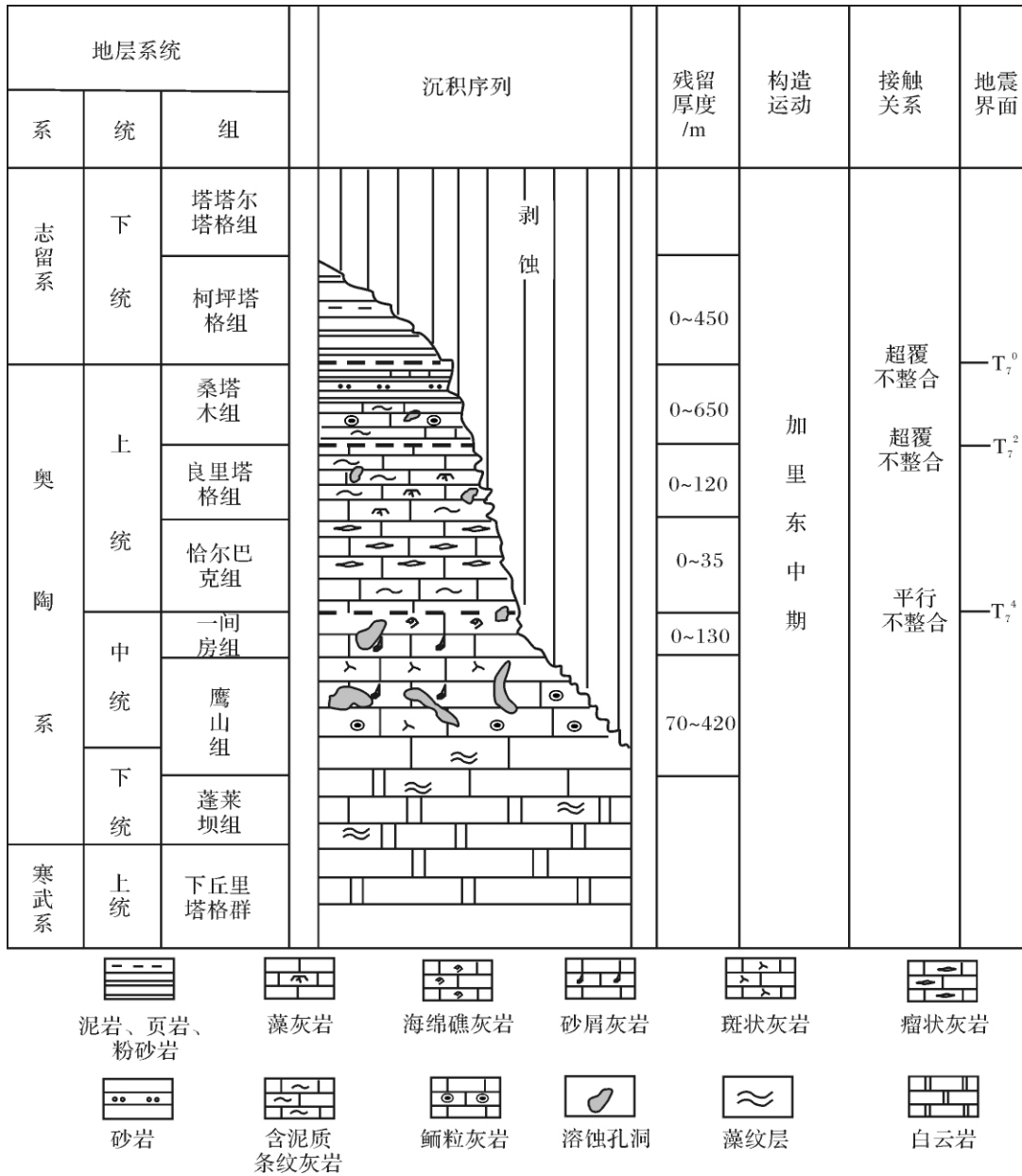


图 1 塔河地区寒武—奥陶系地层柱状图(据严威等 2011)<sup>[25]</sup>

Fig. 1 Synthetic columnar of the Cambrian-Ordovician formations in Tahe area

根据钻井测温资料,塔河地区平均地温梯度约  $2.2^{\circ}\text{C}/100\text{m}$ ,塔河油田奥陶系地层温度在  $120 \sim 130^{\circ}\text{C}$  之间。地层压力采用以下公式计算<sup>[12]</sup>:

$$P_f(\text{bar}) = 0.003588\rho \text{ 泥浆深度}(\text{m})$$

塔河油田奥陶系泥浆当量密度大约为  $1.08 \sim 1.12 \text{ g/cm}^3$ ,前人通过大量的数据点计算认为塔河油田奥陶系储层的地层压力约在  $50 \sim 100 \text{ MPa}$  之间。根据塔河油田的温压条件,选择在  $100^{\circ}\text{C}$  及  $100 \text{ MPa}$  条件下的各反应平衡常数(表3),以此来计算反应平衡状态下的  $\text{Ca}^{2+}$  eq 活度。经过初步计算,地层水中离子强度在  $2 \sim 5$  之间,因此现今地层水中的  $\text{Ca}^{2+}$  活度选用 Tresdell 和 Jones 修改后的 Debye-Huckel 的活度模型来计算。根据塔河油田基本覆盖全区的 159 口井的地层水各项值计算得到了现代条件下方解石在这些井中的岩溶趋势( $\Delta G$ ),其中鹰山组 96 口井,一间房组 63 口井,并应用 Surfer 软件绘制了相应的溶解趋势等值线图(图2、3)。

表3 碳酸盐岩反应的平衡常数

Table 3 The equilibrium constants of the carbonate reactions

$P/\text{MPa}$	$T/^{\circ}\text{C}$	$K_1$	$K_2$	$K_{\text{Cc}}$	$K_{\text{Dol}}$
100	100	$9.71 \times 10^{-7}$	$2.42 \times 10^{-10}$	$3.47 \times 10^{-9}$	$3.31 \times 10^{-20}$

## 2.2.2 白云石溶解—沉淀化学热力学分析

为了了解白云石溶解—沉淀与碳酸盐岩储集物性的关系,本文选择了塔北地区寒武系白云岩作为研究对象。塔北地区寒武系埋藏深度大,多在  $6000 \text{ m}$  以下,钻揭寒武系的探井也很少。据现有资料,选取了 6 口揭示寒武系丘里塔格组的钻井进行分析。丘里塔格组以大套结晶白云岩及残余颗粒白云岩为主,是寒武系中最好的碳酸盐储层<sup>[21]</sup>。该组泥浆当量密度大约为  $1.02 \sim 1.16 \text{ g/cm}^3$ ,与奥陶系大致相同,本文选择在  $100^{\circ}\text{C}$  及  $100 \text{ MPa}$  条件下的各反应平衡常数来进行计算。经过初步计算,寒武系地层水中离子强度在  $1 \sim 3$  之间,因此现今地层水中的  $\text{Ca}^{2+}$  及  $\text{Mg}^{2+}$  活度也选用 Tresdell 和 Jones 修改后的 Debye-Huckel 的活度模型来计算。

白云石是一种较为特殊的碳酸盐矿物,其活度的计算要考虑晶体离子占位的问题。理想白云石晶体的化学式为  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ,其中, Ca 和 Mg 离子分别主要分布在 M2 和 M1 位上。基于 Bragg-Williams 理论模型,有  $s = 2X_{\text{M}_2} - 1 = 2X_{\text{M}_1} - 1$ 。其中,  $X_{\text{M}_2}$ 、 $X_{\text{M}_1}$  分别指 M2 位和 M1 位上 Ca 和 Mg 的摩尔分数。 $s = 0$

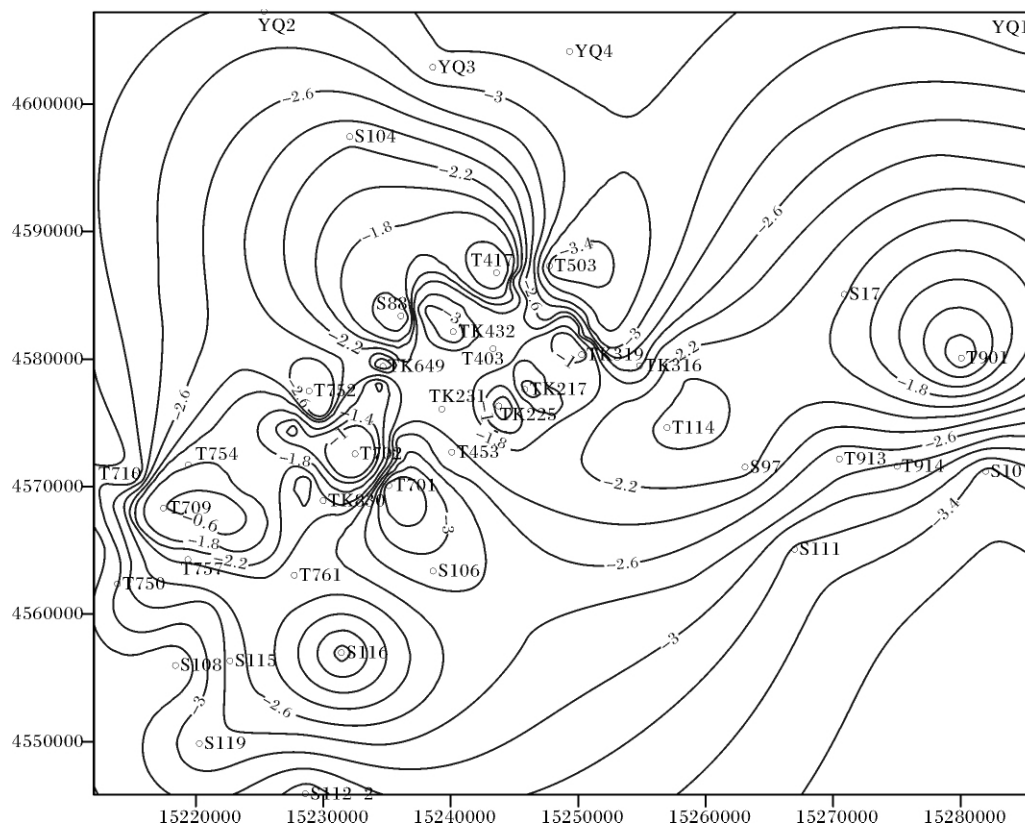


图2 塔河地区鹰山组埋藏岩溶趋势图

Fig. 2 Burial karst trend contour map of Yingshan group in Tahe area

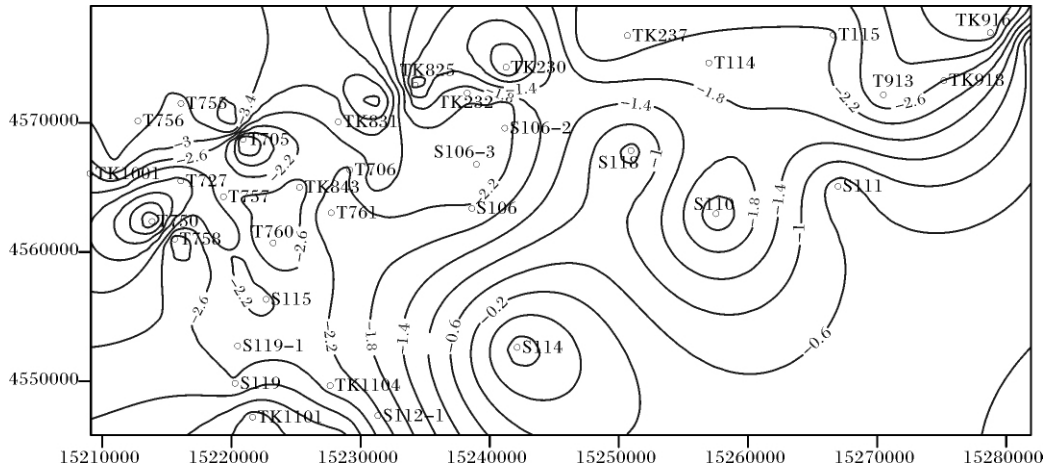


图 3 塔河地区一间房组埋藏岩溶趋势图

Fig. 3 Burial karst trend contour map of Yijianfang group in Tahe area

时为完全无序白云石,  $s = 1$  时为有序白云石,  $s$  为白云石的有序度。白云石晶体中有序白云石组分 ( $a_{oD}$ ) 和无序白云石组分 ( $a_{dD}$ ) 的活度分别为<sup>[12]</sup>

$$a_{oD} = X_{M2}^{Ca} X_{M1}^{Mg} = (1 + s)^2 / 4$$

$$a_{dD} = 4 (X_{M2}^{Ca} X_{M2}^{Mg} X_{M1}^{Ca} X_{M1}^{Mg})^{0.5} = 1 - s^2$$

对于接近理想成分的白云石晶体来说, 其  $s$  主要决定于温度。Goldsmith 和 Heard (1961) 作出了 0 ~ 1 200℃ 之间白云石有序度与温度的关系图 (图 4)<sup>[4]</sup>。研究区寒武系地层温度在 400K 左右, 有序度  $s \approx 1$ , 因此白云石活度  $a_{Dol} = 1$ 。将其代入白云石—水相互作用的热力学模型, 计算结果如表 4 所示。

### 2.3 讨论

#### 2.3.1 奥陶系灰岩埋藏岩溶趋势分析

根据塔河地区奥陶系鹰山组及一间房组现今埋藏条件下方解石溶解—沉淀反应的  $\Delta G$  平面分布情况 (图 2、3) 可知, 塔河奥陶系方解石溶解反应的  $\Delta G$  基本都小于 0, 表明该地区现今的埋藏条件整体是有利于方解石溶解的环境。如图 5 所示, T704 井、T705 井缝合线溶蚀及胶结物溶解的现象, 说明埋藏溶蚀作用在该区较为发育。局部  $\Delta G$  接近 0 或大于 0 的区

域位于塔河油田北部、于奇地区的南部, 呈北东向展布。

对于奇地区钻井资料进行分析可知, 该地区大量的缝洞均被充填, 但是在岩芯观察中, 可以发现原来被充填的缝或洞又发生了溶蚀现象, 如图 6 所示, 说明尽管地质历史时期于奇地区大量的方解石发生沉

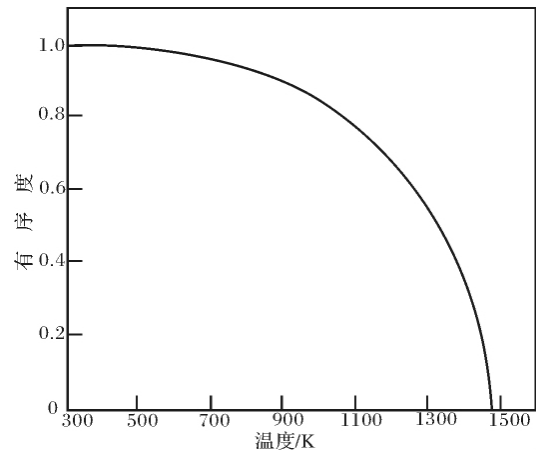


图 4 白云石有序度与温度的函数关系<sup>[4]</sup>

Fig. 4 Function relationship between dolomite order degree and temperature

表 4 寒武系地层水离子强度、离子活度与吉布斯自由能

Table 4 The ionic intensity, ionic activity and Gibbs free energy of Cambrian oilfield water

井号	层位	井深/m	pH	$a_{H+}$	$I$	$a_{Ca^{2+}} + a_{Mg^{2+}}$	$a_{Ca^{2+} + eq} a_{Mg^{2+} + eq}$	$\Delta G / (KJ/mol)$
YK7	$\in_{3q} l$	5391.16	6.50	3.16E-07	1.79	0.0027	0.0286	-7.34
YK13	$\in_{3q} l$	5417.50	6.21	6.17E-07	1.85	0.0026	0.0331	-7.94
XH2	$\in_{3q} l$	5515.67	6.70	2.00E-07	2.40	0.0062	0.0604	-7.08
DG1	$\in_{3q} l$	6256.21	6.00	1.00E-06	1.30	0.0013	0.0167	-7.92
YQ6	$\in_{3q} l$	7130	6.32	4.79E-07	3.34	0.0137	0.1117	-6.51
TS1	$\in_{3q} l$	7466.0	6.66	2.19E-07	0.55	0.0001	0.0014	-8.14

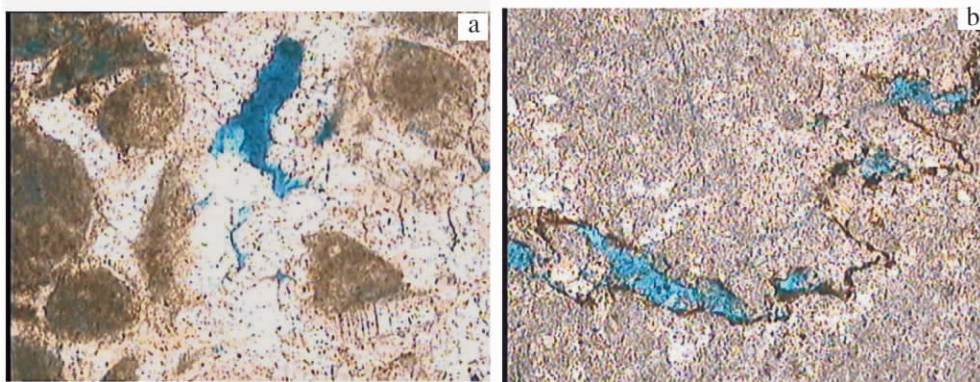


图5 塔河地区钻井埋藏岩溶现象

a. 亮晶砂屑灰岩,胶结物发生溶蚀。T705井,5661.55m,×60; b. 沿缝合线溶蚀。T704井,5740.31m,×60

Fig. 5 Buried karst phenomenon in Tahe area

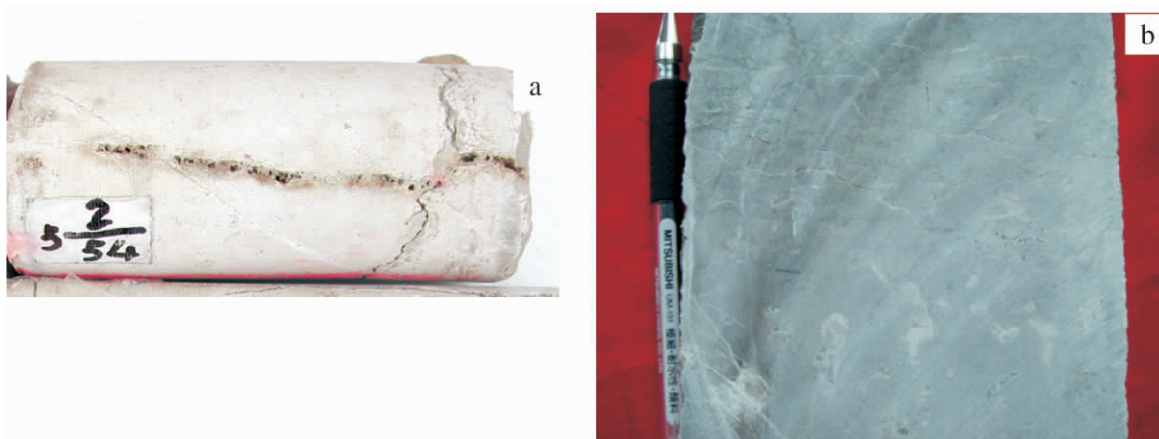


图6 于奇地区岩芯缝洞溶蚀特征

a. 于奇1井  $O_{1-2y}$  浅黄灰色泥晶灰岩,充填溶蚀缝内发育溶孔; b. 于奇6井  $O_{1-2y}$  黄灰色泥晶砂屑灰岩,被方解石全充填的溶洞发育溶孔,未充填。

Fig. 6 Dissolution characteristics on cores in Yuqi area

淀,但在现今埋藏条件下,方解石与地层水的反应向发生溶解的方向进行。在鹰山组埋藏岩溶趋势图中,于奇地区自由能在 $-3\text{ kJ/mol}$ 左右,这也表明计算结果与实际资料吻合性较好。

岩溶作用及其孔洞缝网络体系的发育与岩溶古地貌关系密切。岩溶高地是岩溶大气水的区域补给区,地下水动力以垂向渗入渗流带为主,水平潜流带欠发育,决定了储渗空间以溶蚀裂缝、孤立孔洞发育为特征,潜水面洞穴层和洞穴层储层欠发育;而岩溶谷地的地下水动力分带不明显,地下水的动力和化学溶蚀能力均已减弱;岩溶斜坡相带是连接岩溶高地和岩溶谷地的过渡带,地下渗流和水平潜流均发育,决定了该带是岩溶储层发育的最好区带。在塔河地区,海西早期阿克库勒凸起冲断褶皱强烈,下奥陶统顶部及上覆地层剥蚀夷平,塔河地区岩溶斜坡发育。

在奥陶纪末至早石炭世,阿克库勒凸起以北部高地、东西两侧的谷地以及中部的丘丛—洼地相间的古地貌形态出现,使得塔河地区奥陶系碳酸盐岩发育大规模、多旋回岩溶带。由图7可知,塔河地区奥陶系岩溶高地呈北东向延伸,这与图2、图3中的 $\Delta G$ 相对高值区分布情况有着良好的对应关系。

鹰山组和一间房组在塔河地区大部分钻井中均有揭示,而于奇地区则缺失一间房组。鹰山组属于典型的碳酸盐台地相沉积,岩性以泥晶灰岩为主,夹杂部分颗粒灰岩。一间房组主要为台地浅滩—台内礁相沉积,岩性表现为泥晶灰岩、生物丘灰岩、颗粒灰岩均有发育,其中砂屑灰岩、生屑灰岩等颗粒灰岩占主要优势。受不同地区沉积微相、沉积后成岩作用及构造运动的影响,奥陶系中下统灰岩段非均质性较为显著<sup>[21]</sup>。在图2、图3上表现为,塔河油田南部地区鹰



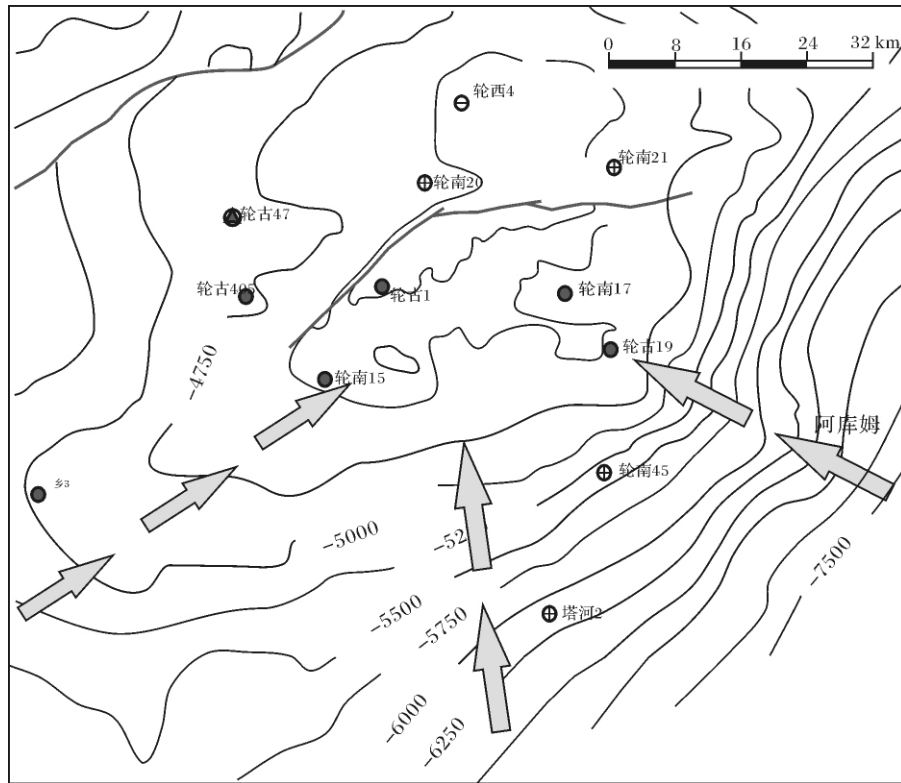


图7 塔河地区奥陶系岩溶地貌

Fig. 7 Ordovician karst landform in Tahe area

山组的  $\Delta G$  明显小于一间房组,而部分地区(T727—T705井区)鹰山组的  $\Delta G$  则大于一间房组。但整体上显示出鹰山组岩溶趋势略强于一间房组,这在鹰山组及一间房组岩芯溶蚀孔洞发育程度上也有所体现。

### 2.3.2 寒武系白云岩埋藏岩溶趋势分析

根据表4可知,寒武系丘里塔格组吉布斯自由能在  $-6 \sim -8$  kJ/mol 之间,属于典型的白云石溶蚀环境。分析表中6口井资料也可以发现,这些井极为发育溶蚀孔洞,且基本未充填,如图7所示。

以YQ6井为例,如前文所述,该地区大量的缝洞被充填,但是这种充填作用并不是发生在现今条件下,根据YQ6井寒武系的岩芯观察,在全充填的缝洞上发育了许多未充填或半充填的溶孔(图9a),此外如图8c扫描电镜下,白云石矿物发生溶蚀,这表明现今条件该地区地层水是有利于白云石溶解的。塔深1井(TS1)是目前钻探深度最大的井,计算出该井上寒武统吉布斯自由能为  $-8.14$  kJ/mol,根据热力学原理,吉布斯自由能越小反应越容易进行,而该井在埋深8000多米的上寒武统白云岩中揭示了蜂窝状溶蚀孔洞的存在(图9b),而且在溶洞中还发现了黄褐色的液态烃,恰好验证了这一原理。

与奥陶系灰岩溶解的吉布斯自由能相比,寒武系白云岩自由能值明显较低,这就表示在压力100 MPa、温度100℃条件下白云岩比灰岩更容易发生溶解。从图6b及图9a上即可看出,同一口井的寒武系白云岩次生孔隙明显多于奥陶系灰岩。杨俊杰、黄思静等1995年至2003年通过大量实验模拟了表生及埋藏条件下碳酸盐岩溶蚀过程,实验证明表生与相对浅埋藏的温压条件下,石灰岩的岩溶作用较白云岩发育;但在深埋藏阶段,由溶解作用造成的白云岩次生孔隙应比方解石更为发育<sup>[22~24]</sup>。本文理论计算判别结果与实际资料溶蚀孔洞发育情况及实验模拟结果都具有较好的一致性。由此可知,应用化学热力学方法判别岩溶的发育与保存是可靠而有效的。

$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 在现代海水中呈过饱和状态,但在常温常压下无法从海水中直接沉淀出白云石,所以白云石的溶解沉淀不仅仅是热力学问题,更是动力学问题。根据化学动力学理论,在任何反应中,并不是所有的分子都能参加反应,而是具有一定能量水平的分子(离子)才能参加反应,这些分子称为活化分子,活化分子的平均能量与所有分子的平均能量的差叫做活化能。反应的发生首先需要克服活化能,因此即使

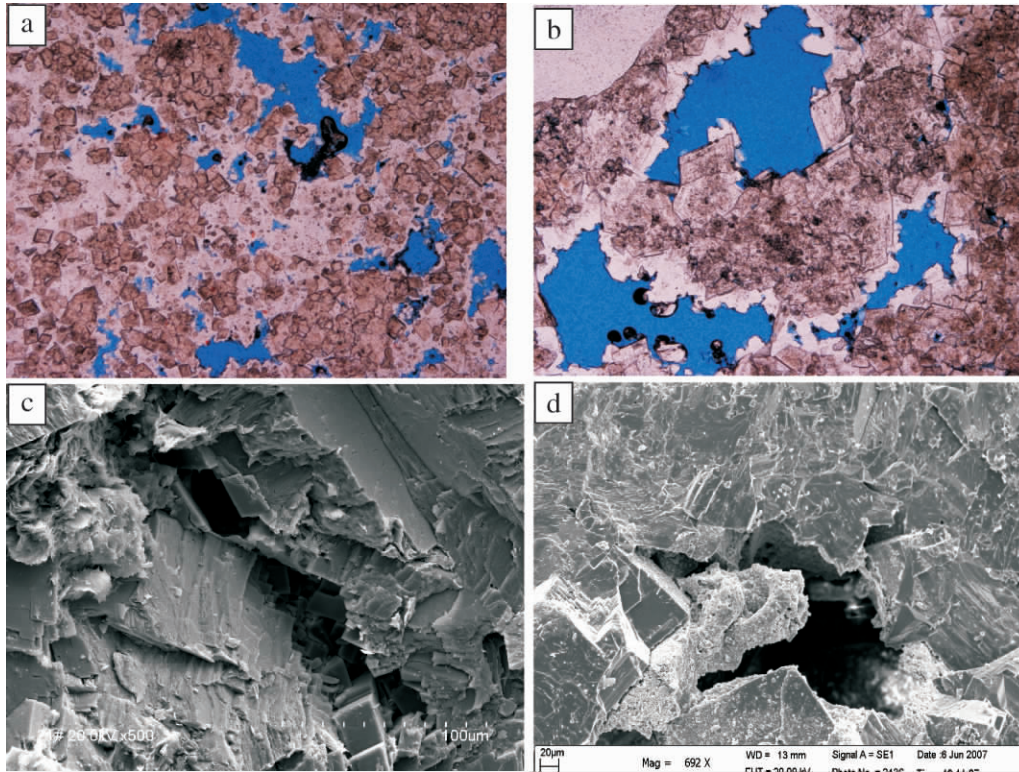


图8 白云石溶蚀现象

- a. XH2 井铸体薄片 5 516.27 m 白云岩, ×40; b. DG1 井铸体薄片 6 258.81 m 白云岩, ×40;
- c. YQ6 井 7 118.58 m, 白云石溶蚀, ×500; d. DG1 井 6 256.31 m 晶间溶孔, ×692

Fig. 8 Dissolution phenomenon of dolomite

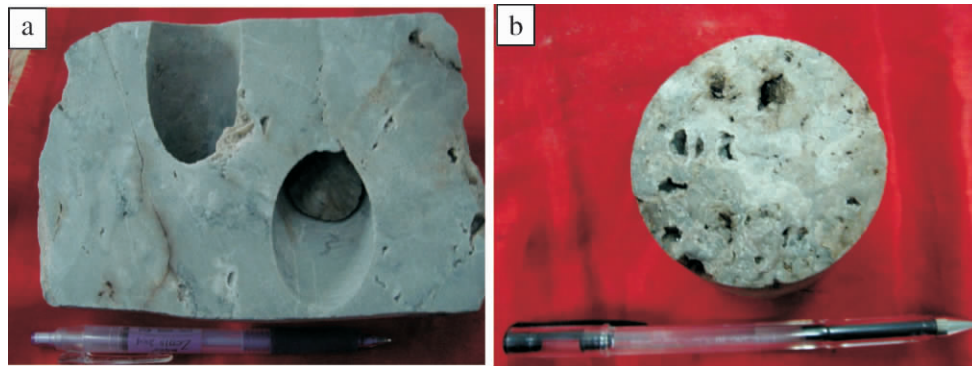


图9 寒武系岩芯照片

- a. YQ6 井第4 筒上寒武统 7 115.32 m 浅灰色中细晶白云岩; b. 塔深1 井第4 筒上寒武统 7 873.98 m 白云岩溶蚀孔洞

Fig. 9 Cambrian core photo pictures

根据热力学原理能够自发进行的反应也未必能够发生。克服活化能的方法包括升高温度及提高反应物的浓度,从而提高分子有效碰撞次数<sup>[26]</sup>。塔北地区寒武系埋深基本都大于 5 500 m,由地温梯度换算其地层温度都在 120℃ 以上,地层水为高矿化度卤水。这种深埋藏的物理化学环境有利于白云石溶解沉淀反应克服活化能,因此在符合该反应发生的动力学条

件下,应用热力学手段判断反应进行的方向也是可行的。

### 3 结论

(1) 本文热力学模型建立在温度压力可知的封闭系统内,不考虑物质转化迁移及热量传递,是一个较为简单的地球化学模型。推导过程主要应用了质

量守恒定律及 Debye-Huckel 模型,质量守恒定律是自然界普遍存在的基本定律之一,而 Debye-Huckel 模型则不断的被修正使其适用范围更广,因此了解模型的适用条件是十分必要的。

(2) 根据热力学模型的各种参数可以看出,埋藏条件下碳酸盐岩溶解反应的吉布斯自由能主要受温度、压力、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  离子浓度及孔隙流体 pH 的控制。由计算结果可知,塔北地区埋藏环境总体上有利于碳酸盐岩溶解的,寒武系白云岩溶蚀反应比奥陶系灰岩更易发生。

(3) 于奇地区在地质历史时期发生过严重的充填作用,但现今埋藏条件对方解石及白云石以溶蚀作用为主,理论上该区吉布斯自由能表现为负值,在岩心及扫描电镜分析中可见曾经充填的孔、缝内发生进一步溶蚀的现象,说明了计算结果的正确性。

(4) 热力学模型算法在判别塔北地区碳酸盐岩储层次生孔隙发育中能很好的切合实际,说明化学热力学可以作为一种新的辅助手段应用于油气储层预测中。

### 参考文献 (References)

- 梅博文译. 储层地球化学译文集 [M]. 西安: 西北大学出版社, 1991: 1-241 [Translated by Mei Bowen. Reservoir Geochemistry (Translated Papers) [M]. Xi'an: Northwestern University Press, 1991: 1-241]
- 蔡春芳. 沉积盆地流体—岩石相互作用研究的现状 [J]. 地球科学进展, 1996, 11(6): 575-578 [Cai Chunfang. Advancements of fluid-rock interactions in sedimentary basin [J]. Advance in Earth Science, 1996, 11(6): 575-578]
- 印永嘉, 奚正楷, 李大珍. 物理化学简明教程 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1992: 1-580 [Yin Yongjia, Xi Zhengkai, Li Dazhen. The Concise Course of Physicochemistry [M]. Beijing: Higher Education Press, 1992: 1-580]
- Helgeson H C, Delany J M, Nesbitt H W, et al. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals [J]. American Journal of Science, 1978, 278-A: 1-229
- Tribble J S, Arvidson R S, Lane M III, et al. Crystal chemistry, and thermodynamic and kinetic properties of calcite, dolomite, apatite and biogenic silica: Applications to petrologic problems [J]. Chemical Geology, 1995, 95: 11-37
- Pierre Genthon, Jacques Schott, Jean-Louis Dandurand. Carbonate diagenesis during thermo-convection: Application to secondary porosity generation in elastic reservoirs [J]. Chemical Geology, 1997, 142: 41-61
- John W. Morse, Rolf S. Arvidson. The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals [J]. Earth-Science Reviews, 2002, 58: 51-84
- 王高尚, 李鹏九. 热液平衡计算数据手册 [M]. 北京: 地质出版社, 1991: 1-400 [Wang Gaoshang, Li Pengjiu. The Data Handbook of Hydrothermal Equilibrium Calculation [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1991: 1-400]
- 林传仙, 白正华, 张哲儒. 矿物及有关化合物热力学数据手册 [M]. 北京: 科技出版社, 1985: 1-354 [Lin Chuanxian, Bai Zhenghua, Zhang Zheru. The Thermodynamic Data Handbook of Mineral and Related Compounds [M]. Beijing: Science and Technology Press, 1985: 1-354]
- 赖兴运, 于炳松, 陈军元, 等. 碎屑岩骨架颗粒溶解的热力学条件及其在克拉 2 气田的应用 [J]. 中国科学: D 辑, 2004, 42: 45-53 [Lai Xingyun, Yu Bingsong, Chen Junyuan, et al. The thermodynamic condition of rock fragment dissolution and its application in Kela 2 gas field [J]. Science in China: Series D, 2004, 42: 45-53]
- 于炳松, 赖兴运. 克拉 2 气田储集岩中方解石胶结物的溶解及其对次生孔隙的贡献 [J]. 矿物岩石, 2006, 26(2): 74-79 [Yu Bingsong, Lai Xingyun. Dissolution of calcite cement and its contribution to the secondary pores of reservoir in the Kela 2 gas field in the Tarim Basin [J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2006, 26(2): 74-79]
- 刘建清, 赖兴运, 于炳松. 地层水条件下碳酸盐矿物热力学平衡条件及其在克拉 2 气田的应用 [J]. 沉积学报, 2006, 24(5): 636-640 [Liu Jianqing, Lai Xingyun, Yu Bingsong. The thermodynamics equilibrium condition of carbonate minerals in strata environment and its application in Kela 2 gas field [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2006, 24(5): 636-640]
- 于炳松, 赖兴运. 成岩作用中的地下水碳酸体系与方解石溶解度 [J]. 沉积学报, 2006, 24(5): 627-635 [Yu Bingsong, Lai Xingyun. Carbonic acid system of groundwater and the solubility of calcite during diagenesis [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2006, 24(5): 627-635]
- 于炳松, 赖兴运, 高志前. 克拉 2 气田砂岩储层中成岩方解石—白云石的平衡及其对储层质量的影响 [J]. 自然科学进展, 2007, 3: 339-345 [Yu Bingsong, Lai Xingyun, Gao Zhiqian. The equilibrium between calcite and dolomite during diagenesis in sandstone reservoir in Kela 2 gas field and the influence to quality of reservoir [J]. Progress in Natural Science, 2007, 3: 339-345]
- 陈家玮, 鲍征宇. 地球化学反应平衡模型的建模方法 [J]. 地质科技情报, 2001, 20(3): 41-46 [Chen Jiawei, Bao Zhengyu. Approaches to geochemical reaction equilibrium modeling [J]. Geological Science and Technology Information, 2001, 20(3): 41-46]
- 钱会, 马致远. 水文地球化学 [M]. 北京: 地质出版社, 2005: 1-235 [Qian Hui, Ma Zhiyuan. Hydrogeochemistry [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2005: 1-235]
- 于炳松, 林畅松. 油气储层埋藏成岩过程中的地球化学热力学 [J]. 沉积学报, 2009, 27(5): 896-903 [Yu Bingsong, Lin Changsong. Geochemical thermodynamics of diagenesis in reservoirs for oil and gas [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2009, 27(5): 896-903]
- 覃东棉, 刘桂华, 李小斌, 等. Debye-Hückel 理论的研究进展 [J]. 材料导报, 2010, 24(13): 107-112 [Qin Dongmian, Liu Guihua, Li Xiaobin, et al. Research progress of Debye-Hückel theory

- [J]. *Materials Review*, 2010, 24(13): 107-112]
- 19 朱蓉, 楼章华, 金爱民, 等. 塔河油田 S48 缝洞单元流体分布及开发动态响应[J]. *浙江大学学报: 工学版*, 2009, 43(7): 1344-1348 [Zhu Rong, Lou Zhanghua, Jin Aimin, *et al.* Fluid distribution and dynamic responses to exploitation in fracture-cave unit S48 in Tahe Oilfield [J]. *Journal of Zhejiang University: Engineering Science*, 2009, 43(7): 1344-1348]
- 20 顾忆, 黄继文, 马红强. 塔河油区油气分布特点及其控制因素[J]. *中国西部油气地质*, 2006, 2(1): 19-25 [Gu Yi, Huang Jiwen, Ma Hongqiang. Petroleum distribution and controlling factors in the Tahe Oilfield [J]. *West China Petroleum Geosciences*, 2006, 2(1): 19-25]
- 21 叶德胜, 王根长, 林忠民, 等. 塔里木盆地北部寒武-奥陶系碳酸盐岩储层特征及油气前景[M]. 成都: 四川大学出版社, 2000: 1-151 [Ye Desheng, Wang Gengchang, Lin Zhongmin, *et al.* Characteristics of Cambrian-Ordovician Carbonate Reservoir and Its Gas and Oil Foreground in the Northern Tarim Basin [M]. Chengdu: Sichuan University Press, 2000: 1-151]
- 22 杨俊杰, 黄思静, 张文正, 等. 表生和埋藏成岩作用的温压条件下不同组成碳酸盐岩溶蚀成岩过程的实验模拟[J]. *沉积学报*, 1995, 13(4): 49-54 [Yang Junjie, Huang Sijing, Zhang Wenzheng, *et al.* Experimental simulation of dissolution for carbonate with different composition under the conditions from epigenesis to burial diagenesis environment [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1995, 13(4): 49-54]
- 23 杨俊杰, 张文正, 黄思静, 等. 埋藏成岩作用的温压条件下白云岩溶解过程的实验模拟研究[J]. *沉积学报*, 1995, 13(3): 83-87 [Yang Junjie, Zhang Wenzheng, Huang Sijing, *et al.* Experimental simulation for dolomite dissolution under the conditions of burial temperature and pressure [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1995, 13(3): 83-87]
- 24 肖林萍, 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 [Xiao Linping, Huang Sijing. Model of thermodynamics for dissolution of carbonate and its geological significances [J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2003, 23(1): 113-116]
- 25 严威, 王兴志, 张廷山, 等. 塔河油田加里东中期第Ⅲ幕岩溶作用[J]. *石油学报*, 2011, 32(3): 411-416 [Yan Wei, Wang Xingzhi, Zhang Tingshan, *et al.* Investigations of the karst during the episode III of the mid-Caledonian in the Tahe Oilfield [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2011, 32(3): 411-416]
- 26 陈永权, 周新源, 杨文静. 白云石形成过程中的热力学与动力学基础及白云岩形成环境划分[J]. *海相油气地质*, 2009, 14(1): 21-25 [Chen Yongquan, Zhou Xinyuan, Yang Wenjing. Thermodynamic and kinetic principle in dolomitization process and the division of dolomite diagenetic environment [J]. *Marine Origin Petroleum Geology*, 2009, 14(1): 21-25]

## Dissolution-Precipitation Thermodynamic Models of Carbonate Rock and the Application in the Northern Part of Tarim Basin

CHEN Yuan-yuan YU Bing-song

(School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083)

**Abstract:** As a kind of chemical rock, the porosity and permeability of carbonate rock is influenced obviously by diagenesis. Dissolution is directly related to the quality of carbonate reservoir. The solubility of carbonate minerals in the buried environments is closely controlled by the chemistry of groundwater, the temperature, pH value and so on. According to the chemical thermodynamics theory, Gibbs free-energy change  $\Delta G$  of the equilibrium reaction of calcite and dolomite can be calculated to judge the dissolution trend of calcite and dolomite. Thermodynamic models of the reactions between the minerals and groundwater were established in a closed system. This theoretical model is used in the northern part of Tarim Basin to evaluate the dissolution trend of the Cambrian-Ordovician under the buried condition. The calculated results of  $\Delta G$  from the reactions between carbonate rock and formation water are almost negative in the study area, which indicates that the buried environment is favorite for the dissolution of carbonate rock in the Cambrian-Ordovician. Gibbs free-energy of Cambrian dolomite is less than Ordovician limestone, and that means dolomite is easier to dissolve than limestone in this deeply buried condition. This conclusion is also supported by cores and previous experimental simulation. Calculation results in Yuqi area are also negative, which implies the strong precipitation of calcite in the caves in this region does not happen in present condition. This conclusion also can be proved from the cores of the Cambrian-Ordovician.

**Key words:** carbonate minerals; chemical thermodynamics; dissolution; Gibbs free energy