



储层孔隙系统“水-岩”反应结晶动力学研究进展

伍坤宇, 熊鹰, 谭秀成, 刘向君, 张云峰, 陈晓冬, 李亚锋, 郭荣涛, 曹喆, 王鹏

引用本文:

伍坤宇, 熊鹰, 谭秀成, 刘向君, 张云峰, 陈晓冬, 李亚锋, 郭荣涛, 曹喆, 王鹏. 储层孔隙系统“水-岩”反应结晶动力学研究进展[J]. 沉积学报, 2022, 40(4): 996-1009.

WU KunYu, XIONG Ying, TAN XiuCheng, LIU XiangJun, ZHANG YunFeng, CHEN XiaoDong, LI YaFeng, GUO RongTao, CAO Zhe, WANG Peng. Study of the Crystallization Kinetics for “Water-Rock” Interactions in the Reservoir Pore-System: An overview[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2022, 40(4): 996-1009.

相似文章推荐 (请使用火狐或IE浏览器查看文章)

Similar articles recommended (Please use Firefox or IE to view the article)

页岩储层成岩作用及其对储层脆性的影响——以渝西地区五峰组—龙马溪组深层页岩为例

Diagenesis of a Shale Reservoir and Its Influence on Reservoir Brittleness: Taking the deep shale of the Wufeng-Longmaxi Formation in western Chongqing as an example

沉积学报. 2021, 39(4): 811-825 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2021.034>

浅海微孔泥晶碳酸盐岩储层研究进展

Research Progress on Shallow-sea Microporous Micritic Carbonate Reservoirs

沉积学报. 2021, 39(6): 1580-1592 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2021.063>

构造成岩作用研究现状及展望

An Overview of Structural Diagenesis

沉积学报. 2018, 36(6): 1177-1189 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2018.120>

库车坳陷白垩系深层致密砂岩储层溶蚀作用实验模拟研究

Experimental Simulation for Dissolution of Cretaceous Tight Sand Rocks as Deep Reservoir in Kuqa Depression

沉积学报. 2018, 36(5): 946-956 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2018.079>

塔里木盆地顺南501井鹰山组白云岩储层特征与成因

Characteristics and Genesis of Dolomite Reservoirs in the Yingshan Formation of Well SN501 in the Tarim Basin

沉积学报. 2018, 36(6): 1206-1217 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2018.092>

文章编号:1000-0550(2022)04-0996-14

DOI: 10.14027/j.issn.1000-0550.2021.029

储层孔隙系统“水—岩”反应结晶动力学研究进展

伍坤宇^{1,2,3,4},熊鹰^{1,4,5},谭秀成^{1,4,5},刘向君^{1,2,4,5},张云峰^{1,4,5},陈晓冬³,李亚锋³,
郭荣涛⁶,曹喆⁶,王鹏⁷

- 1.西南石油大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室,成都 610500
- 2.西南石油大学石油与天然气工程学院,成都 610500
- 3.中国石油青海油田分公司勘探开发研究院,甘肃敦煌 736202
- 4.中国石油集团碳酸盐岩储层重点实验室西南石油大学研究分室,成都 610500
- 5.西南石油大学地球科学与技术学院,成都 610500
- 6.中国石化石油勘探开发研究院,北京 100083
- 7.广东工业大学环境科学与工程学院,广州 510000

摘要 “水—岩”反应作为储层成岩作用研究的重要组成部分,其研究结果对解释储层非均质性成因机制、综合评价储层品质等方面都具有重要意义。近年来随着基础理论、分析测试手段、物理实验方法和模拟技术的进步,该领域研究取得了诸多进展。成岩物理模拟实验的进步实现了对流体—围岩/矿物体系“水—岩”作用过程的宏观尺度观测和研究,也明确了各物理化学参数对体系内矿物溶解—结晶过程的影响,但分辨率限制了其在微观(纳米)尺度解释许多现象成因机制和约束条件方面的应用。晶体生长理论的建立和发展为解释储层孔隙系统中“水—岩”作用过程的结晶动力学原理奠定了基础,特别是近年来伴随纳米科技而发展起来的各种在线和非在线测量技术大大提高了储层孔隙系统结构和内部晶体生长情况的观测精度,将“水—岩”作用研究分辨率提升至纳米级,这为从微观尺度了解孔隙系统中流体—矿物体系的溶解—结晶(沉淀)相平衡过程及其控制因素提供了方案。储层孔隙系统中流体的结晶动力学行为与孔隙介质和流体性质密切相关,是成核自由能、矿物表面电化学特征、传质速率等多因素综合作用的结果。对不同成岩环境和孔隙系统中孔隙流体结晶动力学行为的系统研究,有助于了解孔隙系统空间结构、底衬表面化学特性、表面能效应等对矿物晶体成核生长与溶解过程的影响,为进一步深入解释储层非均质性的结晶动力学原理奠定了理论基础。

关键词 储层;孔隙系统;成岩作用;“水—岩”反应;结晶动力学

第一作者简介 伍坤宇,男,1986年出生,博士,高级工程师,石油天然气地质及地球化学,E-mail: wukunyu1986@126.com

通信作者 谭秀成,男,教授,碳酸盐岩沉积与储层,E-mail: tanxiucheng70@163.com

中图分类号 TE122 **文献标志码** A

0 引言

统计表明,我国石油、天然气对外依存度正快速上升。截至2019年,石油和天然气的对外依存度分别达到72.6%和42.7%^[1],导致能源安全风险激增。在此背景下,国家向油气行业提出了“加强油气勘探开发,增强国家能源安全”的要求。为满足国民经济建设和国家能源战略安全的需求,加快接替资源的勘探步伐、提高探明资源的开发效率已成为油气行

业科研和生产的中心任务。尽管在科研机构和企业共同努力下我国2019年原油产量止跌回升,天然气产量增加8.3%^[2]。但现阶段以非常规和难采资源为主的情况下,科研和生产依然面临诸多挑战,其中有利储层预测和提高采收率便是勘探与开发工作所面临的两大难题^[3-6],而这些问题本质上都与储层孔隙系统结构有直接关联。尽管诸多成岩作用都会对孔隙系统结构产生影响,但受控于孔隙流体结晶动力学过程的溶解和胶结作用无疑是影响孔隙系统结

收稿日期:2020-06-02;收修改稿日期:2021-02-05

基金项目:中国石油—西南石油大学创新联合体科技合作项目(2020CX010000);国家科技重大专项(2016ZX05004002-001);国家自然科学基金(41702122)[**Foundation:** Science and Technology Cooperation Project of the CNPC-SWPU Innovation Alliance, No. 2020CX010000; National Science and Technology Major Project, No. 2016ZX05004002-001; National Natural Science Foundation of China, No. 41702122]

构的重要因素^[7],尤其是在岩石化学活动性较强或理化条件波动较为剧烈的储层中表现得尤为明显^[8-9]。实验证实,储层孔隙系统中矿物—流体体系的地球化学条件发生改变会引起异相波动,进而改变结晶动力学反应方向^[10],导致孔隙结构变化并影响储层孔隙系统的储集和运移能力^[11]。由此可见,孔隙系统中流体—矿物结晶动力学研究对深入了解不同理化条件下矿物结晶与生长的影响因素和作用机制,解释矿物结晶或溶解过程中储层非均质性形成的物理化学原理等均有重要意义。

由于很难在不改变或破坏样品完整性的情况下对岩石内部孔隙系统中晶体的形成、生长和演化过程进行观测,导致对多孔介质中流体结晶过程的研究一直是一个较难开展的命题。早期研究,通过取样并分析孔隙流体的组成是获取地下流体与孔隙介质相互作用(“水—岩”作用)信息的唯一实用方法^[12]。但该方法必须根据渗透率与流量变化的关系,以及不同矿物溶解度差异来推断沉淀矿物的种类和分布,因此其本质是推测,这使其在面临许多问题时难以准确解答^[13]。随着晶体成核和生长理论的发展,以及各类原位和非原位显微成像和多孔介质分析技术的进步,储层孔隙系统内部“水—岩”作用过程中矿物结晶学行为的研究和观测精度实现了从毫米级到纳米级的跨越^[14],使得以往难以开展的研究工作变成可能。本文对储层孔隙系统“水—岩”作用过程、矿物结晶动力学机理以及观测方法等方面进行了总结,在现有基础理论框架下对各种现象本身的复杂性和约束控制因素进行了剖析,籍以讨论各类分析测试手段、物理实验方法和模拟技术对推动理论研究和应用技术转化方面的意义。

1 储层水岩反应

孔隙系统作为储层流体(油、气、水)的储集空间与运移通道,是储层研究的重要方面。大量勘探、开发实践表明,孔隙系统结构对储层储集和渗流能力会产生直接影响,并最终决定油气资源的分布和储层的生产能力^[15]。因此,准确描述孔隙系统发育特征对油气资源评价和开发至关重要^[16]。作为储层成岩作用的重要组成部分,孔隙流体与围岩之间的“水—岩”反应无疑是控制储层孔隙系统结构,并影响储层非均质性的主要因素之一。其对储层孔隙系统结构产生影响的实质可理解为孔隙流体与围岩矿物之间

的结晶(沉淀)—溶解相平衡过程^[7];同时,由于储层矿物组成和流体性质不同,碎屑岩和碳酸盐岩储层中该过程造成的影响也存在较为显著的差异。通常对同一地区、同一层位、同一成岩演化阶段的碳酸盐岩储层而言,由于其矿物组成较为单一,孔隙流体与围岩间相平衡反应的结晶动力学控制因素也较为相似。早在20世纪60年代,Chilingar *et al.*^[17]就总结了碳酸盐岩储层不同成岩作用阶段孔隙流体与围岩之间的“水—岩”反应特征,并认为从同生阶段储层矿物(文石、高镁方解石等)发生新生变形,到之后的各成岩阶段储层发生胶结、交代、溶蚀等一系列过程,无不受控于孔隙流体与矿物之间的相平衡反应。不同于碳酸盐岩储层,碎屑岩储层因其组成矿物种类多样,孔隙流体与围岩之间“水—岩”反应对储层储集性能的控制机制往往更为复杂。除常见的胶结和溶蚀作用外,由于硅酸盐矿物溶解—沉淀平衡反应所形成的自生黏土矿物也会对储层产生重要影响。20世纪60年代Heald *et al.*^[18]在研究Tuscarora砂岩时就已经注意到储层孔隙系统内表面衬里绿泥石对原生孔隙的保护作用,随着深层砂岩异常高孔储层的发现^[19-20],相关研究迅速跟进,并逐步揭示了碎屑岩储层成岩过程中自生黏土矿物包膜的成因机制和物理化学约束条件。田建锋等^[21]通过总结国内外研究成果,将孔隙衬里绿泥石成因分为3种类型:同沉积黏土膜转化型(转化型)、富铁镁物质溶蚀再结晶型(溶蚀结晶型)与直接结晶混合型(混合型),而这几种成因模式中由于成岩物理化学条件改变所导致的富铁镁矿物溶蚀与重结晶作用是决定绿泥石包膜形成或溶解的主控机制。此外,碎屑岩储层中不同矿物之间会存在结晶动力学关联,在成岩过程中,难溶碎屑矿物(如长石)的溶解速率可能受黏土矿物成核速率的影响。这主要是由于孔隙流体能溶解的溶质很少,因此一定埋藏条件下若黏土矿物不发生沉淀,则长石不会溶解;同时,由于孔隙中晶体生长尺寸受限,矿物晶体无法持续生长,只能大量成核从而沉淀许多新晶体^[22]。尽管碳酸盐岩和碎屑岩储层组成矿物和流体性质通常存在差异,但其孔隙流体与围岩矿物之间结晶(沉淀)—溶解相平衡反应的物理化学原理并没有本质区别。随着柱塞实验、转盘式反应釜和金刚石压腔(DAC)等技术的出现,各类模拟地层条件下的“水—岩”作用观测实验得以广泛开展。其中针对温度和压力因素对碳酸盐岩溶解过程影响

的研究最为广泛。一般认为碳酸盐矿物溶蚀程度最初会随着温度升高逐步增加,在中温阶段达到峰值,之后随着温度的进一步上升而减弱^[23];压力对碳酸盐矿物溶蚀强度的影响较为单一,通常溶蚀强度随着压力升高而增加,且压力升高到一定值时溶蚀强度会迅速增加^[24-25]。也有部分模拟实验同时考虑温度、压力和介质条件等多种控制因素,结果表明随着温度、压力的升高,方解石、白云石的溶蚀程度均不断增加;不同矿物之间,低温、常温、中温阶段方解石都比白云石更易溶;在高温、高压阶段,白云岩溶蚀速率超过灰岩^[26]。这些研究成果对不同成岩条件下矿物溶解相平衡进行较为系统的描述,解释了储层流体与矿物之间的“水—岩”反应约束机制。如杨俊杰等^[26]通过开展不同储层条件下灰岩和白云岩溶蚀模拟实验,揭示了不同成岩阶段灰岩和白云岩岩溶作用强度的差异,明确了两类储层分布层位的成岩作用机制。Pokrovsky *et al.*^[27]基于转盘溶蚀模拟技术对方解石、白云石和菱镁矿三种碳酸盐矿物溶蚀速率开展观测实验,揭示了二氧化碳分压($p\text{CO}_2$)、pH、表界面特征等参数与碳酸盐溶蚀速率之间的定量关系,为进一步准确描述岩溶作用过程中“水—岩”反应相平衡提供了参考^[22](图1)。于志超等^[28]通过开展室内岩心驱替试验,模拟了松辽盆地南部长石砂岩地层条件下(100 °C, 24 MPa)饱和 CO_2 地层水驱过程中的“水—岩”相互作用,揭示了该长石砂岩储层各种矿物溶解、沉淀及相变的动力学差异,解释了储层物性变化的“水—岩”作用机制。除成岩作用这类自然过程外,人为因素也会影响储层中矿物—流体相互作用,从而打破能量和物质平衡,导致已有矿物溶

解—沉淀平衡发生移动^[29]。油气开发过程中提高采收率的各种技术手段便是人为改变“水—岩”反应方向和进程的典型案例,外源流体的注入会改变原有矿物—流体“水—岩”反应条件,这一过程中原生矿物蚀变形成次生矿物的过程由溶解—结晶(沉淀)平衡驱动,且理化条件和流体成分对溶解—沉淀平衡反应具有明显的控制作用^[30]。

这类基于流体—围岩/矿物体系的模拟实验实现了对储层物理化学参数控制“水—岩”作用过程的观测,通过物理化学参数从宏观尺度解释了体系矿物溶解—结晶过程的作用机理;但受限于分辨率,这些控制因素并未包括储层孔隙系统的孔径、迂曲度、配位数等空间结构和表面性质等,也难以在微观(纳米)尺度解释实际储层中许多现象的成因机制和约束条件,如储层差异溶蚀、孔隙系统差异胶结、开发过程中析盐反应的空间差异性等。在对不同类型碳酸盐岩储层的对比可以发现,不同尺度上碳酸盐岩储层孔隙系统普遍存在差异胶结现象(图2),为弥补地球化学体系热力学研究的不足,这种储层孔隙系统“水—岩”反应体系内“大孔胶结、小孔残余”的现象需要引入结晶动力学理论和方法对其进行研究和描述。

2 晶体生长理论

人类对晶体研究可追溯的历史较长,早期该领域主要致力于几何晶体学研究,其工作主要集中在矿物晶体标本形态和几何特征描述^[31]。18世纪—19世纪早期的结晶实验,催生了对晶体生长的研究,已经观察到过冷以及结晶热现象^[32];同一时期,对饱

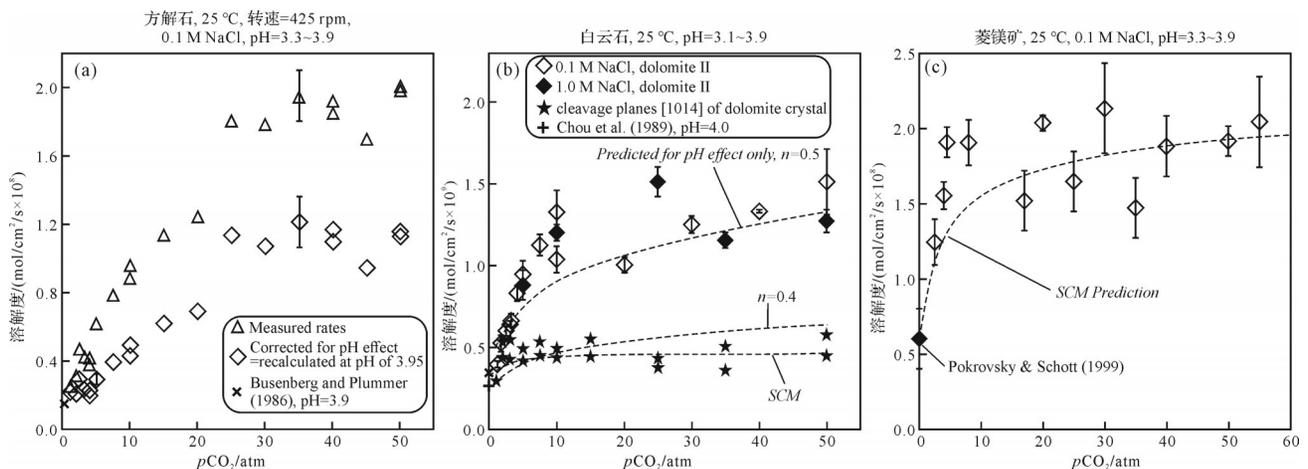


图1 各理化参数对不同碳酸盐矿物溶解度的影响(据文献[25]修改)

Fig.1 Impact of physical-chemical factors on different carbonate minerals (modified from reference [25])

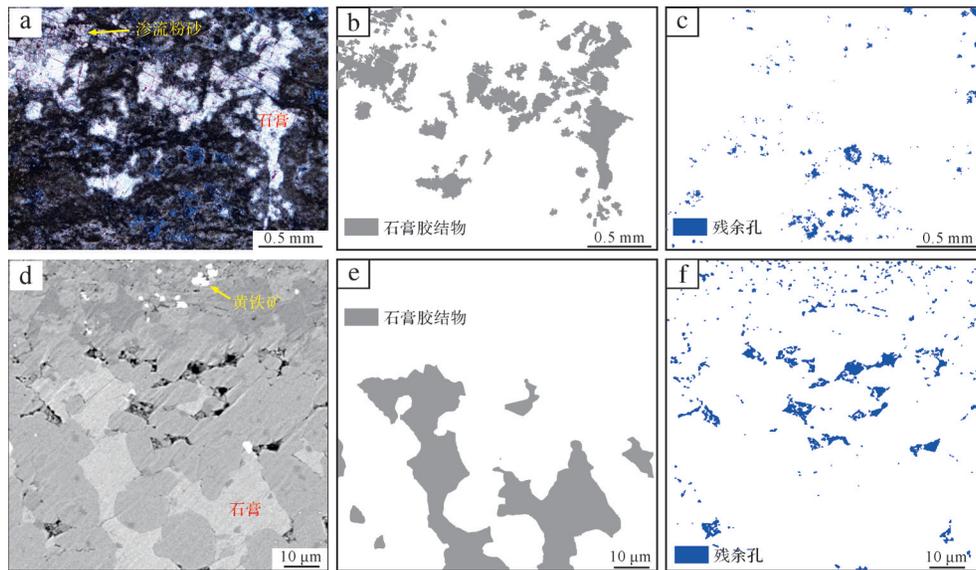


图2 碳酸盐岩储层孔隙差异胶结

(a~c)鄂尔多斯盆地马家沟组第五段6小层准同生岩溶储层;(d~f)柴达木盆地地下干柴沟组上段致密碳酸盐岩储层;(a)为铸体薄片单偏光照片;(d)氩离子抛光背散射电子(BSE)扫描电镜图像;(b,c,e,f)胶结物和孔隙图像分割

Fig.2 Differential cementation in the pore space of carbonate reservoirs

(a-c) show the penecontemporaneous karst reservoir in the 6th layer of the 5th member in the Majiagou Formation in the Ordos Basin; (d-f) show the tight carbonate reservoir in the Upper member of the Xiaganchaigou Formation in the Qaidam Basin; (a) is a plane-polarized light photo of a casting thin section; (d) is a scanning electron microscopic image of the Ar ion polished reservoir sample taken in the backscattered electron model (BSE); (b, c, e, f) show the image segmentations of the cement and pores

和溶液过冷现象的研究通过类比熔体—过冷与过饱和和一过冷现象总结出过饱和度的约束条件以及晶种对晶体形成的重要性^[33],发现在流体介质内(熔体,溶液,气相)晶体的结晶和生长过程中热量和物质的传递起着重要作用^[34-35]。但这一时期基础理论和工艺水平并不完善,难以通过系统的晶体生长实验来全面认识矿物晶体形成、生长与溶解的动力学过程。直到19世纪末,物理化学理论的快速发展推动了结晶成核和生长理论的进步,这一时期研究成果定义了溶液热力学亚稳态区(过冷、过饱和的存在范围),提出了临界核的概念和扩散边界层理论,将晶体溶解过程定义为一种扩散现象,之后Nernst建立了扩散与生长速率拟合方程^[32],用以描述物质浓度的变化对晶体生长速率的影响,这些研究得到了干涉实验对生长晶体周围的物质浓度分布测量结果的支持^[36]。20世纪初,在上述研究成果基础上开展的结晶实验发现,通过搅拌促进流体循环会对亚稳态区物质的结晶过程产生重要影响,传质过程对晶体生长的控制作用进一步明确^[37]。

Kossel^[38]提出了解释晶体生长机理的原子模型,即台面—台阶—扭折模型(terrace-step-kink),该模型将晶体表面描述为由立方单元构成,这些单元形成单原子高度的受台阶或边缘限制的层。Stranski *et*

al.^[39]提出“层岛式生长”(Stranski-Krastanow, SK)模型,用以描述吸附质晶体薄膜生长与底衬、应变、化学势以及成核作用之间的关系,从而开创了晶体薄膜生长理论。1958年,Bauer^[40]在其发表于《晶体学杂志》的著名论文中从表面和界面自由能角度总结和定义了3种经典的晶体生长模式,即“层岛式生长”模式(Stranski-Krastanow, SK)、“岛状生长”模式(Volmer-Weber, VW)和“逐层生长”模式(Frank-van der Merwe, FVM)(图3),并由此确立了晶体层状生长过程基本理论。

由于绝大多数造岩矿物都是晶体^[41],因此晶体生长理论为许多地质研究工作提供了理论依据,实际工作中通常会将地质学与结晶学理论相结合来解释诸多地质现象,在沉积或成岩环境研究与矿物生长条件有关的晶体学特征可用作地质环境重建的重要指标^[42]。沉积地质研究最常见的几种晶体生长情况包括:1)沉积盆地水体蒸发浓缩结晶过程;2)沉积物孔隙系统中流体结晶沉淀;3)沉积期—早成岩期矿物与流体之间因“水-岩”反应而发生溶解、蚀变和重结晶。这一系列过程都伴随着系统物理化学条件的改变,并对矿物生长的热力学和动力学产生显著影响,从而形成特定的矿物或矿物晶体形态,如干旱封闭的盐湖条件下,强烈蒸发或混合作用驱动下

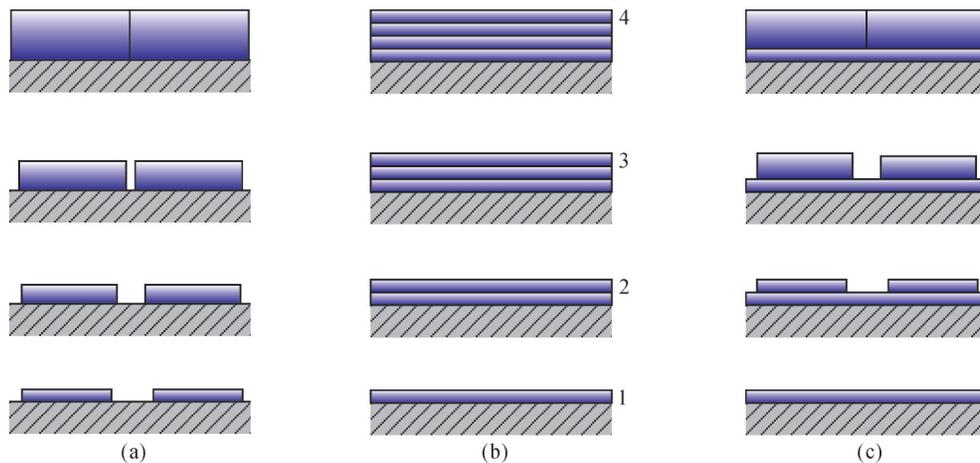


图3 不同晶体生长模式(修改自文献[40])

(a)“岛状生长”模式(VW);(b)“逐层生长”模式(FVM);(c)“层岛式生长”模式(SK)

Fig.3 Different models of crystal growth (modified from reference [40])

(a)Volmer-Weber mode (VW); (b)Frank-van der Merwe mode (FVM); (c)Stranski-Krastanow mode (SK)

地表水往往具有较强成核能力和较高晶体生长速率,这种情况下晶体生长时间较短,难以形成粗大晶体,但可形成大量晶体堆积的蒸发矿物沉积层;相比之下,在成岩环境中由地下流体缓慢混合引起过饱和而发生结晶时,矿物晶体则有充足的时间生长为大晶体;此外,作用于矿物表面流体的生物活动也会对矿物结晶过程和晶体形态产生影响^[43]。由此可见,成核作用和晶体生长在化学、生物化学沉积以及成岩作用过程中都起到举足轻重的作用。

3 孔隙系统结晶沉淀及观测技术

3.1 结晶沉淀模式及其影响

通常在孔隙岩石或土壤中,孔径可通过控制参与反应的表面积来影响矿物质溶解和沉淀的速率,而孔隙系统比表面积又与孔径成反比,因此在其他条件相同的情况下,矿物表面反应速率将随孔径减小而加快^[44]。但实际情况远比这要复杂,尤其在细小的微米—纳米孔中,除孔径外其他因素也会影响反应速率。受孔隙介质内流体—矿物体系物理化学条件的影响^[45],矿物在孔隙系统内的结晶行为较为复杂,既会发生均匀结晶现象^[46],也会发生小孔中结晶沉淀作用受抑制^[44]和小孔优先结晶现象^[47]。图4所示几种孔隙介质中的结晶沉淀模式表明,不同模式对孔隙系统结构会产生不同的影响,进而导致孔隙介质的孔隙度和渗透率发生改变,而这一系列变化会最终导致孔隙介质中流体运移路径和运移量发生改变。Freeze *et al.*^[48]在描述储层流体传导系数与渗透

率关系时认为,理想孔隙介质的渗透率与组成矿物直径的平方成正比,即颗粒越大,孔径越大,渗透率越高。由此可见,当结晶沉淀作用优先发生在储层矿物颗粒较大的区域时,对整体渗透率的影响最大(图4c);相反,如果沉淀优先发生在最小的孔隙中,则对整体渗透率的影响可能很小,但当这一过程会阻塞孔隙喉道时,将严重影响渗透率(图4d)。此外,当结晶沉淀矿物均匀包覆在储层矿物颗粒表面时,随着结晶过程的进行,孔喉将充满矿物沉淀,尽管这会留下大量孔隙空间,但这种情况下地层的渗透性也会显著降低,甚至会阻断流体运移(图4b)。

3.2 孔隙系统及流体结晶观测手段

由于结晶沉淀过程会显著改变岩石孔隙系统结构,进而对其流体储集和运移能力产生巨大影响,因此对孔隙系统中流体结晶过程的研究由来已久。但受技术手段的限制,长期以来很难在不改变或破坏岩石内部结构的情况下观测正在发生的过程,早期所采用的基于各种间接观测参数来推断晶体沉淀种类及其分布的方法难以满足研究的需求^[13]。随着纳米科技的发展,各种在线和非在线测量技术取得了巨大的进步,如纳米晶体研究中为测量量子点粒径所广泛应用的紫外可见光谱(UV-vis)^[49]、透射电子显微镜(TEM)^[50-51]、小角度/超小角度散射成像(SANS/USAN)、聚焦离子束扫描电镜成像(FIB-SEM)、核磁共振成像(NMR)和多尺度计算机层析成像(Multiscale CT)技术等^[14]。这些技术的出现大大提高了储层岩石孔隙系统结构和内部晶体生长情况的观

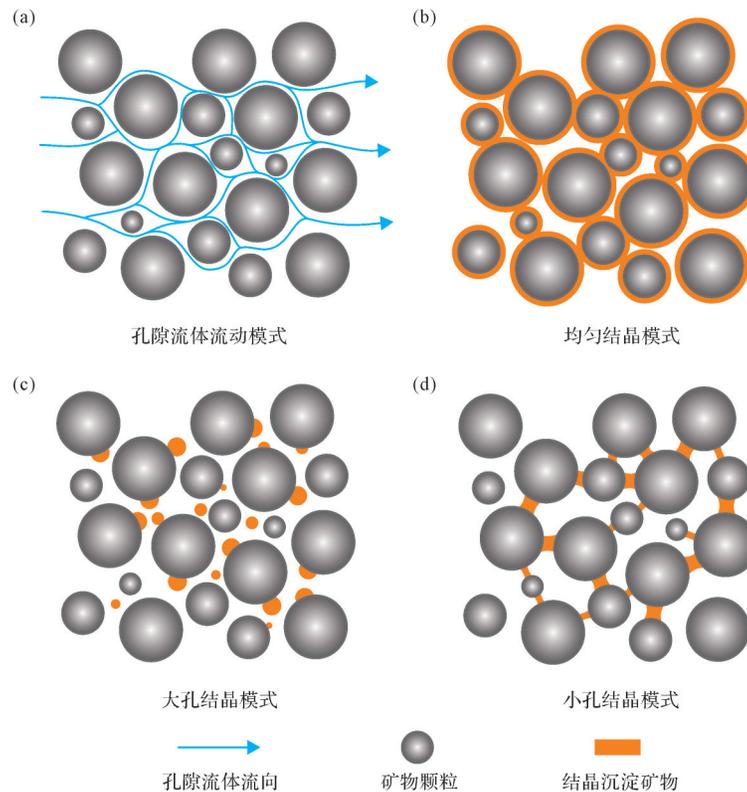


图4 孔隙系统中矿物结晶沉淀模式

Fig.4 Models of mineral crystal precipitation in the pore system

测精度,使研究分辨率实现了从微米级到纳米级的跨越(图5),同时也提供了有关孔隙流体结晶状态和孔隙结构协同演变的动态监测手段,这对于储层成岩作用模拟实验研究中的孔隙演化定量跟踪和表征尤为重要。但由于单一方法或仪器一般会存在分辨率不能完全覆盖岩石所有孔径区间、分辨率与观测范围之间存在矛盾等问题,因此在实际研究工作中往往综合运用多种方法进行观测^[46]。如Clarkson *et al.*^[52]和Swift *et al.*^[53]采用压汞法(MIP)和小角度/超小角度散射成像(SANS/USAN)相结合对孔隙结构进行描述,这种流体法与射线成像法相结合的孔隙显微结构描述方法充分结合了压汞法在连通孔喉尺寸分布测量上的优势,以及SANS/USANS在系统表征孔尺寸、孔隙度、孔体积、比表面积和分形特征等方面的长处,实现了孔隙系统微观尺度的全面刻画。但实际工作中采用这种方法时也应当注意一些问题,如采用SANS/USANS累积孔体积数据来计算孔径分布时需要考虑孔隙的形状因子,因为在微观尺度上孔隙形状因子的差异会导致孔隙/颗粒边界的分形特征变化,从而影响计算模型的精度。而核磁共振成像(NMR)、多尺度计算机层析成像(Multiscale CT)技术结合二维SEM成像可以方便地分析孔隙、矿物颗粒表面和内部的变化,使得孔隙

特征参数三维可视化、孔隙流体状态在线监测以及孔隙流体渗流模拟等成为现实。但当这些方法之间分辨率重叠较少的情况下相互之间有可能出现较大的试验误差(如渗透率计算出现量级误差),此时就需要借助流体法对仿真模拟数据进行校正。

尽管各种方法之间存在一定的测量误差,从而导致观测或模拟结果不一致,但实际工作中这些新技术的发展或新老技术相结合还是对研究工作起到了巨大的推动作用,并取得了许多有益的成果。Wang *et al.*^[54]采用小角度/超小角度中子散射(SANS/USANS)、X射线散射(SAXS)与传统的扫描电镜背散射成像(SEM-BSE)技术相结合,对燃烧变质过程中岩石孔隙演化过程进行研究。该方法可以较好地恢复和跟踪孔隙介质中的矿物结晶与孔隙结构系统协同的动态演化过程,获取了变质岩中不同数量级的孔径空间分布及其占比,并揭示了变质程度与孔径之间的负相关关系,即随着变质程度增加小孔对总孔隙度的贡献相对减小,这意味着在这一过程中较小的孔隙往往会先闭合^[54]。而Anovitz *et al.*^[55]同样采用小角度/超小角度中子散射(SANS/USANS)和扫描电镜背散射成像(SEM-BSE)技术对南威斯康辛州的St. Peter砂岩石英次生加大实验进行观测,对胶结物的

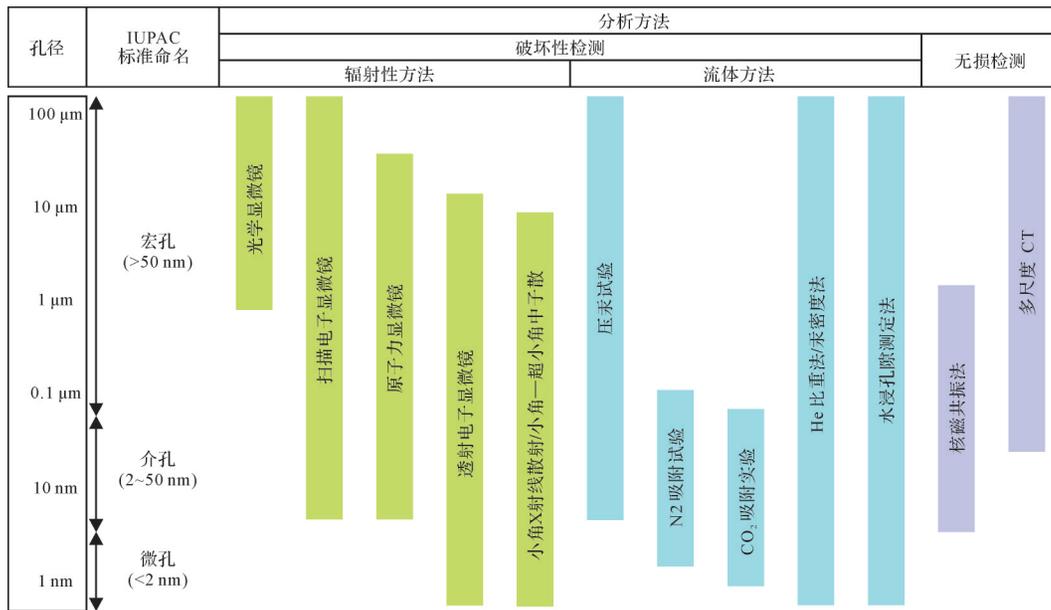


图5 储层孔隙系统主要观测手段(修改自文献[14])

Fig.5 Main investigation technologies for a pore system in a reservoir (modified from reference [14])

结晶状态和优先沉淀部位进行判识,结果表明尽管暴露于石英过饱和溶液,小孔中的初始石英次生加大边先发生了溶解,然后在较大的孔中结晶沉淀。这种胶结物在小孔中溶解、大孔中沉淀的现象与 Wang *et al.*^[54]的观测现象相反,却与图2中小孔残余、大孔胶结的现象一致。由此可见,储层孔隙系统中流体结晶行为存在显著的差异性,更表明不同的环境条件对结晶动力学过程会产生重要影响。

4 结晶动力学机制

结晶动力学理论和方法可以对储层流体中晶体的成核、生长、老化等一系列物理化学过程开展系统研究,为了解孔隙流体溶解—结晶(沉淀)平衡过程的直接和间接控制因素提供方案。因此,从结晶动力学层面对碳酸盐岩储层孔隙系统中成岩流体成核作用进行系统研究将有助于进一步理解成岩演化过程中的“水—岩”作用机制。通常溶液结晶(沉淀)是借助于化学反应产生难溶或不溶固相物质的过程,该过程是一个复杂的传热、传质过程。成核作为溶液结晶沉淀的第一步,是晶核(晶种)充当晶体生长模板的过程。在不同的物理化学环境下会表现出不同的结晶学行为,当成核作用在整个溶液中均匀形成时,会发生均相成核,而在结构不均匀(如杂质、晶体界面、晶格位错等)处会形成非均相成核^[56]。而后的晶体生长和老化等过程中当分散在溶剂中的溶质

粒子小至微米级时,其溶解度不仅是温度的函数,还是粒度的函数。结晶过程进行的速度很大程度上取决于晶核的大小及溶解度,当晶核粒度大于临界粒度时晶体生长,小于临界粒度则溶解,等于临界粒度时为成核过程^[57]。因此,从成核控制晶体生长的角度可以认为体系的成核速率是结晶过程和晶体生长速率的主控因素,在储层孔隙—流体系统中就表现为矿物溶解—沉淀,即成核速率大于溶解速率时矿物从过饱和溶液结晶析出,反之则矿物溶解。这与经典成核理论所强调的,在成核能达到特定值之前,溶液必须达到临界过饱和度的观点一致,并得到结晶动力学模型计算的支持^[158-159]。

结晶动力学理论可通过研究结晶沉淀过程中自由能变化及其对晶核大小的依赖性来量化描述这一过程^[58]。均相成核作用可以认为是半径为 r 的球形核在体积溶液中形成(图6a),其成核自由能变化(ΔG)为体积自由能(ΔG_v)和表面自由能(ΔG_s)之和,当 $d\Delta G/dr=0$ 时这两项的总和具有最大值(图6b),此时可求得晶体生长临界半径 r_c (表1)。类似的方法也可以用于分析异相成核作用,但该情况下需要考虑底衬—晶体、液体—晶体和液体—底衬之间的3种界面自由能(图6c)。当晶体—底衬界面的自由能小于底衬—液体界面的自由能时,且底衬上晶核半径达到晶体生长临界半径(r_c),其成核自由能将低于体积溶液中均相成核自由能的值(表1)。

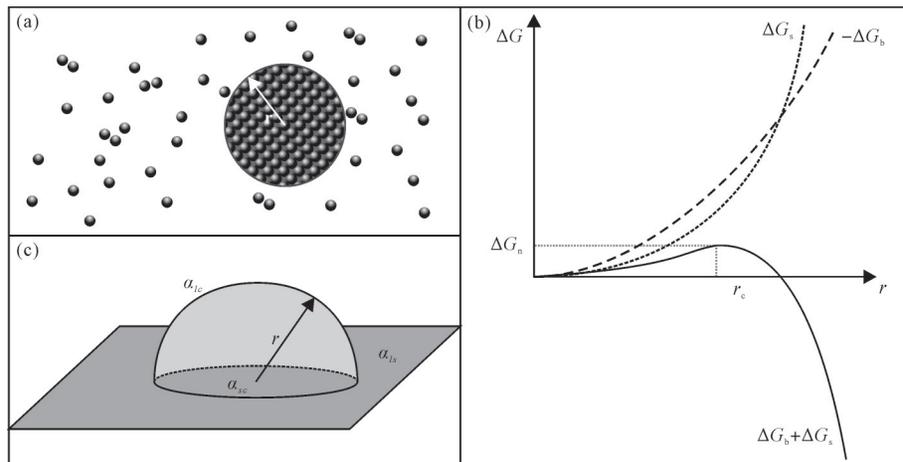


图6 均相与非均相成核动力学模式(据文献[58])

(a)溶液均相成核作用形成半径为r的球形核并导致自由能变化;(b)体积自由能和表面自由能交叉及其相反的符号导致自由能垒(ΔG_n);(c)非均相成核作用底衬表面形成半球形核

Fig.6 Models of homogeneous and heterogeneous nucleation dynamics (after reference [58])

(a) Homogenous nucleation in the liquid forms spherical nuclei with a radius of r and trigger the change of free energy; (b) the free energy barrier (ΔG_n) caused by the intersection and opposition of their symbols of the volume free energy and surface free energy; (c) heterogeneous nucleation forms semispherical nuclei on the substrate

表1 晶体成核与生长动力学模型(据文献[58])

Table 1 Crystal nucleation and growth dynamic model (after reference [58])

成核作用类型	成核自由能	晶核临界半径
均相成核	$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s = -\frac{4\pi r^3 \Delta \mu}{3\Omega} + 4\pi r^2 \alpha$	$r_c = \frac{2\Omega\alpha}{\Delta \mu} = \frac{2\Omega\alpha}{kT\sigma}$
非均相成核	$\Delta G = -\frac{2\pi r^3 \Delta \mu}{3\Omega} + \pi r^2 (2\alpha_{lc} + \alpha_{sc} - \alpha_{ls})$	$r_c = \frac{2\Omega\alpha'}{k_b T\sigma}; \alpha' = \alpha_{lc} \left[1 - \frac{(\alpha_{ls} - \alpha_{sc})}{2\alpha_{lc}} \right]$

注:ΔG:成核自由能;ΔG_v:体积自由能;ΔG_s:表面自由能;Δμ:化学势变化;Ω:分子体积;α:界面自由能;r:球核半径;r_c:临界半径;k_b:玻尔兹曼常数;T:绝对温度;σ:饱和度指数;“sc”、“lc”和“ls”分别是指底衬-晶体、液体-晶体和液体-底衬。

由此可见,储层孔隙流体结晶行为差异性本质上受控于成核自由能的差异,结晶过程中成核自由能是成核有利程度(尤其是晶核的临界半径)的主要影响因素^[58]。如果孔隙介质特征能改变表1方程式中的任何一项,将改变成核有利程度。Fernandez-Martinez^[60]通过模拟硅铝酸盐纳米管的铝八面体表面位点酸度值发现,其比宏观三水铝石表面等效位点高1个酸度单位;同样,孔径为4.7 nm的多孔非晶硅(MCM-41)中锶和铀解吸相对于块状二氧化硅更加困难^[61],表明纳米孔的存在确实对孔隙介质内流体的结晶动力学行为产生了显著影响。这主要是由于以纳米孔占主导的多孔非晶硅相较于块状二氧化硅具有更高的晶体-底衬界面自由能,其孔隙流体结晶的成核自由能也更高。因此,这些纳米孔内的锶和铀在解吸过程中需要克服相对更大的晶体-底衬界面自由能和成核自由能,所以更不容易发生解吸。此外,如果结晶沉淀本身与底衬物质组成相同时(ΔG_v不变),底衬-溶液和衬底-晶体之

间的表面自由能(ΔG_s)可能由于化学反应性或表面电荷变化而发生改变,从而影响临界核的大小,这种情况下需要调整溶液饱和度来产生维持结晶沉淀的进程。这从饱和度影响的角度反映出有利的孔隙结构可有效地降低成核自由能垒,从而降低底衬上非均相成核发生所需的临界饱和度^[47]。而不利的孔隙结构会限制其内部沉淀晶核尺寸,导致表面能增加,使较小的晶核因具有较大的表面能而不稳定,直接表现为受限尺寸沉淀物的表观溶解度增加,其发生非均相沉淀时需要更高的临界饱和度。这种“孔控溶解度”效应在天然储层岩石和实验室模拟研究中普遍可以观测到,尽管大多数情况下晶体会优先从大孔隙中浸出^[44,62],但该现象并非绝对发生。Stack *et al.*^[45]对多孔非晶硅(PCG)孔隙中碳酸盐矿物的结晶行为研究表明,较小的纳米孔中成核作用是否受到抑制并非简单受控于孔径,沉淀物与底衬之间的表界面化学特征同样会对成核作用产生重要影响。

储层矿物表面电化学特征对其性质有重要影响,孔隙流体的均相和异相凝结、胶体絮凝、非特异性离子吸附和离子交换作用等都在一定程度上受控于表面电荷或电位^[56]。Parks 表面电荷可以分为3类,即:永久结构电荷、配位表面电荷和解离表面电荷。其中永久结构电荷与矿物中的类质同象有关,如层状硅酸盐矿物晶格四面体位点中的 Al³⁺取代 Si⁴⁺所产生的电荷;配位表面电荷与离子和表面官能团发生配位反应所产生的电荷相关,如氧化物包括表面吸附 H⁺或 OH⁻;解离表面电荷由反离子电荷在颗粒表面聚集而成^[60]。表面电荷、致密/Stern 电荷和扩散层电荷层在一起,称为双电层(EDL),常用的双电层模型主要有 Gouy-Chapman 和 Stern-Grahame 模型(图7、表2),后者实际上是前者的改进型^[63]。双电层模型表明,颗粒与溶液间界面的存在破坏了表面原子的成键环境,当水吸附在矿物表面时会导致水发

生解离,而矿物表面电荷产生的电位会吸引相反的离子吸附到矿物表面。离子也会聚集在延伸到溶液中的双电层区域,直到电位被抵消为止。实际情况下表现为矿物表面电性相反离子浓度升高,而相同离子浓度降低。在孔隙介质中当孔径减小到足以使扩散层发生重叠时,溶液中的离子浓度将会发生显著变化。这会导致孔隙流体中电解质的组成和浓度发生变化,进而影响矿物结晶沉淀反应的机理和速率^[64-65],其在溶液成核作用过程中表现为成核机理差异(均相/非均相成核)^[66-67]以及阴/阳离子比对晶体生长速率的影响^[62]。Stack *et al.*^[45]观察到由于活化后的多孔非晶硅表面电荷密度比原始状态的非晶硅要小,这将有利于晶体成核,因此活化后的多孔非晶硅纳米孔中方解石成核作用强度要高于原始状态的多孔非晶硅材料,这一现象真实地反应了双电层如何改变纳米孔中离子浓度,进而影响晶体成核过程。

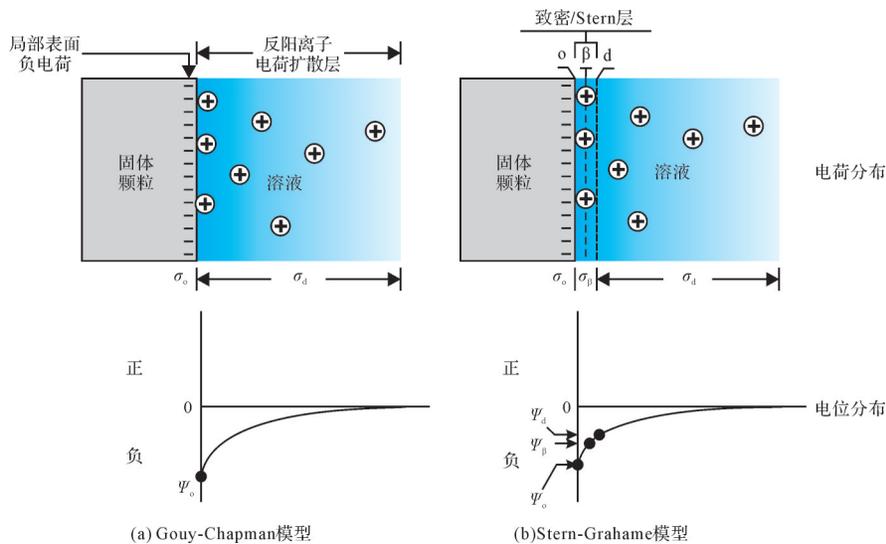


图7 颗粒与溶液界面双电层结构模型(修改自文献[63])

Fig. 7 Models of the electrical double layer (EDL) structure at the boundary between grain and liquid (modified from reference [63])

表2 双电层结构模型(据文献[63])

Table 2 Electrical double layer models (after reference [63])

模型类型	电荷分布	电位分布
Gouy-Chapman	$\sigma_0 + \sigma_d = 0; \sigma_d = -0.1174c^{1/2} \sinh\left(\frac{ze\Psi_0}{2kT}\right)$	$\Psi_0 = \Psi_d$
Stern-Grahame	$\sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_d = 0; \sigma_d = -0.1174c^{1/2} \sinh\left(\frac{ze\Psi_d}{2kT}\right)$	$\Psi_\beta - \Psi_d = \frac{\sigma_0 + \sigma_\beta}{C_2} = -\frac{\sigma_d}{C_2}$

注: σ_0 : 表面电荷密度, 为永久与配位表面电荷密度之和; σ_d : 扩散层电荷密度; σ_β : 致密/Stern 层电荷密度; c : 电解液浓度; z : 离子电荷的符号和大小; e : 电子电荷; k : 玻尔兹曼常数; T : 绝对温度; Ψ_0 : 固体表面电势; Ψ_β : 致密层电势; Ψ_d : 扩散层电势; C_2 : 致密层与扩散层间等效电容。

除表面化学特征外,传质速率也是控制储层孔隙系统中流体—矿物体系结晶—溶解动力学的重要因素。方解石的溶解观测实验表明,孔隙系统内方解石溶解速率与流体的流速呈正相关关系,但由于孔隙系统非均质性导致的渗透率差异使得不同孔隙的流速和溶解速率存在差异,且整体溶解速率比开放体系慢^[68]。这从一个侧面表明当岩石孔隙系统变得复杂时,其内部流体的传质过程将进一步受限,并显著影响其内部的“水—岩”反应速率^[69]。

整体看来,储层孔隙系统中流体结晶行为与孔隙介质和流体性质密切相关,是成核自由能、矿物表面电化学特征、传质速率等多因素综合作用的结果。一般情况下储层孔隙系统表现为不同尺度(微米—纳米)的孔隙空间共生,图2所展示的大孔隙趋于被胶结(盐类或碳酸盐矿物)而小孔隙更易于保存,即为这一系列过程共同影响流体成核过程而产生的结果。通过前文所总结的成核动力学控制因素可以看出,在储层成岩演化过程中成核反应条件有利与否可总结为两方面:1)有利条件:储层矿物表面与孔隙与流体间成核自由能低、低表面电荷密度和良好传质通道,在此类系统中,当成岩流体过饱和时,成核作用较强,储层易发生胶结,不利于储集空间的保存;而成岩流体不饱和时,此类系统同样由于其良好的水岩反应条件,会导致溶解作用加强,有利于次生孔隙系统的发育。2)不利条件:储层矿物表面与孔隙与流体间成核自由能和表面电荷密度均较高,同时孔隙系统渗流能力较弱,传质作用受阻,因此这类系统中结晶和溶解作用均受到较大的限制。这类由成岩流体结晶动力学条件不同所导致的储层物性差异在碳酸盐岩丘滩储集体中较为常见,一般情况下在成岩流体相对活跃的碳酸盐岩丘滩储集体边缘的孔隙更易于发生胶结而致密化,使得丘滩核部由于流体成核作用受限而使得孔隙保存更好^[70]。这些现象既反映出储层孔隙系统微观结构的空间差异,同时也表明这些差异会对储层“水—岩”作用体系的理化条件(成核自由能、均相/异相表面电化学特征)产生显著影响,进而导致成岩流体结晶成核能力的空间差异,并最终引起储层物性差异和非均质性增强。因此,对不同成岩环境和孔隙系统中流体结晶动力学行为主控因素的系统研究,有助于对储层成岩作用过程及孔隙演化、分布规律的全面了解。

5 结语

岩石孔隙系统“水—岩”作用是一系列极为复杂的结晶动力学反应过程,近年来随着基础理论、分析测试手段、物理实验方法和模拟技术的进步,该领域研究取得了诸多进展。

(1) 成岩物理模拟实验的进步实现了对流体—围岩/矿物体系“水—岩”作用过程的宏观尺度观测和研究,也明确了各物理化学参数对体系内矿物溶解—结晶过程的影响,但分辨率限制了其在微观(纳米)尺度解释许多现象的成因机制和约束条件方面的应用。

(2) 晶体生长理论的建立和发展为解释储层孔隙系统中“水—岩”作用过程的结晶动力学原理奠定了基础,特别是近年来伴随纳米科技而发展起来的各种在线和非在线测量技术大大提高了储层孔隙系统结构和内部晶体生长情况的观测精度,将“水—岩”作用研究分辨率提升至纳米级,这为从微观尺度了解孔隙系统中流体—矿物体系的溶解—结晶(沉淀)相平衡过程及其控制因素提供方案。

(3) 储层孔隙系统中流体的结晶动力学行为与孔隙介质系统和流体性质密切相关,是成核自由能、矿物表面电化学特征、传质速率等多因素综合作用的结果。通常有利成核反应条件包括低成核自由能、低表面电荷密度和良好传质通道,反之则结晶和溶解作用均受限。

对不同成岩环境和孔隙系统中孔隙流体结晶动力学行为的系统研究,有助于了解孔隙系统空间结构、底衬表面化学特性、表面能效应等对矿物晶体成核作用以及晶体生长过程的影响,为进一步深入理解储层非均质性的结晶动力学原理奠定了理论基础。

致谢 文章评审过程中编辑部与评审专家提出了诸多有益修改意见,在此一并致谢!

参考文献(References)

- [1] BP. Statistical review of world energy 2020 69th ed[R]. London: B P P L C, 2020: 14-49.
- [2] 刘朝全,姜学峰. 2019年国内外油气行业发展报告[M]. 北京:石油工业出版社,2020. [Liu Chaoquan, Jiang Xuefeng. Development report of oil and gas industry at home and abroad in 2019 [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2020.]

- [3] 朱超,夏志远,王传武,等. 致密油储层甜点地震预测[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2015, 45(2): 602-610. [Zhu Chao, Xia Zhiyuan, Wang Chuanwu, et al. Seismic prediction for sweet spot reservoir of tight oil[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2015, 45(2): 602-610.]
- [4] Zhou H T, Li D Y, Liu X T, et al. Sweet spot prediction in tight sandstone reservoir based on well-bore rock physical simulation[J]. Petroleum Science, 2019, 16(6): 1285-1300.
- [5] 周福建,苏航,梁星原,等. 致密油储集层高效缝网改造与提高采收率一体化技术[J]. 石油勘探与开发, 2019, 46(5): 1007-1014. [Zhou Fujian, Su Hang, Liang Xingyuan, et al. Integrated hydraulic fracturing techniques to enhance oil recovery from tight rocks[J]. Petroleum Exploration and Development, 2019, 46(5): 1007-1014.]
- [6] Saravanan A, Kumar P S, Vardhan K H, et al. A review on systematic approach for microbial enhanced oil recovery technologies: Opportunities and challenges[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 258: 120777.
- [7] Duan Y P, Feng M S, Zhong X Y, et al. Thermodynamic simulation of carbonate cements-water-carbon dioxide equilibrium in sandstone for prediction of precipitation/dissolution of carbonate cements[J]. PLoS One, 2016, 11(12): e0167035.
- [8] Moore C H. Carbonate reservoirs: Porosity evolution and diagenesis in a sequence stratigraphic framework[M]. Amsterdam; Elsevier, 2001: 1-425.
- [9] 赵彦彦,郑永飞. 碳酸盐沉积物的成岩作用[J]. 岩石学报, 2011, 27(2): 501-519. [Zhao Yanyan, Zheng Yongfei. Diagenesis of carbonate sediments[J]. Acta Petrologica Sinica, 2011, 27(2): 501-519.]
- [10] García-Ruiz J M, Otálora F. Crystal growth in geology: Patterns on the rocks[M]// Nishinaga T. Handbook of crystal growth fundamentals 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2015: 1-39.
- [11] Chagneau A, Claret F, Enzmann F, et al. Mineral precipitation-induced porosity reduction and its effect on transport parameters in diffusion-controlled porous media[J]. Geochemical Transactions, 2015, 16: 13.
- [12] Morse J W, Zullig J J, Bernstein L D, et al. Chemistry of calcium carbonate-rich shallow water sediments in the Bahamas[J]. American Journal of Science, 1985, 285(2): 147-185.
- [13] Steefel C I, Druhan J L, Maher K. Modeling coupled chemical and isotopic equilibration rates[J]. Procedia Earth and Planetary Science, 2014, 10: 208-217.
- [14] Anovitz L M, Cole D R. Characterization and analysis of porosity and pore structures[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2015, 80(1): 61-164.
- [15] 杨正明,姜汉桥,李树铁,等. 低渗气藏微观孔隙结构特征参数研究:以苏里格和迪那低渗气藏为例[J]. 石油天然气学报(江汉石油学院学报), 2007, 29(6): 108-110, 119. [Yang Zhengming, Jiang Hanqiao, Li Shutie, et al. Characteristic parameters of microscopic pore structures of low permeability gas reservoirs: By using Sulige and Dina low permeability gas reservoirs for example[J]. Journal of Oil and Gas Technology (Journal of Jiangnan Petroleum Institute), 2007, 29(6): 108-110, 119.]
- [16] 王瑞飞,沈平平,宋子齐,等. 特低渗透砂岩油藏储层微观孔喉特征[J]. 石油学报, 2009, 30(4): 560-563, 569. [Wang Ruifei, Shen Pingping, Song Ziqi, et al. Characteristics of micro-pore throat in ultra-low permeability sandstone reservoir[J]. Acta Petrolei Sinica, 2009, 30(4): 560-563, 569.]
- [17] Chilingar G V, Bissell H J, Wolf K H. Diagenesis of carbonate rocks[J]. Developments in Sedimentology, 1967, 8: 179-322.
- [18] Heald M T, Anderegg R C. Differential cementation in the Tuscarora sandstone [virginia-west virginia][J]. Journal of Sedimentary Research, 1960, 30(4): 568-577.
- [19] Ehrenberg S N. Preservation of anomalously high porosity in deeply buried sandstones by grain-coating chlorite: Examples from the Norwegian continental shelf[J]. AAPG Bulletin, 1993, 77(7): 1260-1286.
- [20] Bloch S, Lander R H, Bonnell L. Anomalously high porosity and permeability in deeply buried sandstone reservoirs: Origin and predictability[J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(2): 301-328.
- [21] 田建锋,喻建,张庆洲. 孔隙衬里绿泥石的成因及对储层性能的影响[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2014, 44(3): 741-748. [Tian Jianfeng, Yu Jian, Zhang Qingzhou. The pore-lining chlorite formation mechanism and its contribution to reservoir quality[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2014, 44(3): 741-748.]
- [22] Wilkinson M. Does the nucleation of clay minerals control the rate of diagenesis in sandstones? [J]. Clay Minerals, 2015, 50(3): 275-281.
- [23] 黄尚瑜,宋焕荣. 碳酸盐岩的溶蚀与环境温度[J]. 中国岩溶, 1987, 6(4): 287-296. [Huang Shangyu, Song Huanrong. The corrosion of carbonates and environment temperature[J]. Carsologica Sinica, 1987, 6(4): 287-296.]
- [24] 蒋小琼,王恕一,范明,等. 埋藏成岩环境碳酸盐岩溶蚀作用模拟实验研究[J]. 石油实验地质, 2008, 30(6): 643-646. [Jiang Xiaoqiong, Wang Shuyi, Fan Ming, et al. Study of simulation experiment for carbonate rocks dissolution in burial diagenetic environment[J]. Petroleum Geology and Experiment, 2008, 30(6): 643-646.]
- [25] 王炜,黄康俊,鲍征宇,等. 不同类型鲕粒灰岩储集层溶蚀动力学特征[J]. 石油勘探与开发, 2011, 38(4): 495-502. [Wang Wei, Huang Kangjun, Bao Zhengyu, et al.

- Dissolution kinetics of different types of oolitic limestones in northeastern Sichuan Basin [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2011, 38(4): 495-502.]
- [26] 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.]
- [27] Pokrovsky O S, Golubev S V, Schott J, et al. Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25°C and 0 to 50 atm $p\text{CO}_2$ [J]. *Chemical Geology*, 2005, 217(3/4): 239-255.
- [28] 于志超, 杨思玉, 刘立, 等. 饱和 CO_2 地层水驱过程中的水-岩相互作用实验 [J]. *石油学报*, 2012, 33(6): 1032-1042. [Yu Zhichao, Yang Siyu, Liu Li, et al. An experimental study on water-rock interaction during water flooding in formations saturated with CO_2 [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2012, 33(6): 1032-1042.]
- [29] Prieto M. Thermodynamics of solid solution-aqueous solution systems [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2009, 70(1): 47-85.
- [30] Minde M W, Zimmermann U, Madland M V, et al. Mineral replacement in long-term flooded porous carbonate rocks [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 268: 485-508.
- [31] Amorós J L. *La gran aventura del cristal* [D]. Madrid: Universidad Complutense, 1978.
- [32] Scheel H J. Historical introduction [M]//Hurler D T J. *Handbook of crystal growth*. Amsterdam: Elsevier, 1993: 3-41.
- [33] Lowitz T. Bemerkungen über das krystallisiren der salze, und anzeige eines sichern mittels, regelmässige krystallen zu erhalten [J]. *Chemische Annalen*, 1795, 1: 3-11.
- [34] Rouelle G F. Sur le sel marin (premiere partie.) de la crystallization du sel marin [J]. *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences*, 1745: 57-79.
- [35] Frankenheim M L. Die lehre von der cohäsion, umfassend die elasticität der gase, die elasticität und cohärenz der flüssigen und festen körper und die krystallkunde [M]. Breslau: August Schultz und Comp., 1835: 1-345.
- [36] Elwell D, Scheel H J. *Crystal growth from high-temperature solutions* [M]. London: Academic Press, 1975: 1-50.
- [37] Scheel H J. Historical aspects of crystal growth technology [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2000, 211(1/2/3/4): 1-12.
- [38] Kossel W. Zur Theorie des kristallwachstums [J]. *Nachrichten der Gessellschaft der Wissenschaften Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, 1927, 2: 135-143.
- [39] Stranski I N, Krastanow L. Zur theorie der orientierten ausscheidung von ionenkristallen aufeinander [J]. *Monatshefte für Chemie*, 1937, 71(1): 351-364.
- [40] Bauer V E. Phänomenologische theorie der kristallabscheidung an oberflächen. II [J]. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 1958, 110(1/2/3/4/5/6): 395-431.
- [41] García-Ruiz J M, Otálora F. *Crystal growth in geology: Patterns on the rocks* [M]//Rudolph P. *Handbook of crystal growth*. Amsterdam: Elsevier, 2015: 1-39.
- [42] Sunagawa I. *Crystals: Growth, morphology and perfection* [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2005: 1-295.
- [43] Edwards K J, Becker K, Colwell F. The deep, dark energy biosphere: Intraterrestrial life on earth [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2012, 40: 551-568.
- [44] Emmanuel S, Ague J J, Walderhaug O. Interfacial energy effects and the evolution of pore size distributions during quartz precipitation in sandstone [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(12): 3539-3552.
- [45] Stack A G, Fernandez-Martinez A, Allard L F, et al. Pore-size-dependent calcium carbonate precipitation controlled by surface chemistry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(11): 6177-6183.
- [46] Borgia A, Pruess K, Kneafsey T J, et al. Numerical simulation of salt precipitation in the fractures of a CO_2 -enhanced geothermal system [J]. *Geothermics*, 2012, 44: 13-22.
- [47] Hedges L O, Whitlam S. Patterning a surface so as to speed nucleation from solution [J]. *Soft Matter*, 2012, 8(33): 8624-8635.
- [48] Freeze R A, Cherry J A. *Groundwater* [M]. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1979: 15-75.
- [49] Yu W W, Qu L H, Guo W Z, et al. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals [J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(14): 2854-2860.
- [50] Zheng H M, Smith R K, Jun Y W, et al. Observation of single colloidal platinum nanocrystal growth trajectories [J]. *Science*, 2009, 324(5932): 1309-1312.
- [51] Jasieniak J, Smith L, Van Embden J, et al. Re-examination of the size-dependent absorption properties of CdSe quantum dots [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(45): 19468-19474.
- [52] Clarkson C R, Freeman M, He L, et al. Characterization of tight gas reservoir pore structure using USANS/SANS and gas adsorption analysis [J]. *Fuel*, 2012, 95: 371-385.
- [53] Swift A M, Anovitz L M, Sheets J M, et al. Relationship between mineralogy and porosity in seals relevant to geologic CO_2 sequestration [J]. *Environmental Geoscience*, 2014, 21(2): 39-57.
- [54] Wang H W, Anovitz L M, Burg A, et al. Multi-scale characterization of pore evolution in a combustion metamorphic

- complex, Hatrurim Basin, Israel: Combining (ultra) small-angle neutron scattering and image analysis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 121: 339-362.
- [55] Anovitz L M, Cole D R, Jackson A J, et al. Effect of quartz overgrowth precipitation on the multiscale porosity of sandstone: A (U)SANS and imaging analysis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 158: 199-222.
- [56] Thanh N T K, Maclean N, Mahiddine S. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(15): 7610-7630.
- [57] 陆杰,王静康. 反应结晶(沉淀)研究进展[J]. *化学工程*, 1999, 27(4): 24-27. [Lu Jie, Wang Jingkang. Research progress of reactive crystallization (precipitation) [J]. *Chemical Engineering (China)*, 1999, 27(4): 24-27.]
- [58] De Yoreo J J, Vekilov P G. Principles of crystal nucleation and growth[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2003, 54(1): 57-93.
- [59] Godinho J R A, Stack A G. Growth kinetics and morphology of barite crystals derived from face-specific growth rates[J]. *Crystal Growth & Design*, 2015, 15(5): 2064-2071.
- [60] Fernández-Martínez A. Physics of natural nanoparticles-water interfaces: Chemical reactivity and environmental implications [D]. *Mineralogy: Université de Grenoble*, 2009: 75-110.
- [61] Singer D M, Guo H, Davis J A. U(VI) and Sr(II) batch sorption and diffusion kinetics into mesoporous silica (MCM-41) [J]. *Chemical Geology*, 2014, 390: 152-163.
- [62] Putnis A, Mauthe G. The effect of pore size on cementation in porous rocks[J]. *Geofluids*, 2001, 1(1): 37-41.
- [63] James R O, Parks G A. Characterization of aqueous colloids by their electrical double-layer and intrinsic surface chemical properties [M]//Matijević E. *Surface and colloid science*. Boston: Springer, 1982: 119-216.
- [64] Kubicki J D, Sofo J O, Skelton A A, et al. A New hypothesis for the dissolution mechanism of silicates[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(33): 17479-17491.
- [65] Bracco J N, Stack A G, Steefel C I. Upscaling calcite growth rates from the mesoscale to the macroscale[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(13): 7555-7562.
- [66] Gebrehiwet T A, Redden G D, Fujita Y, et al. The effect of the CO_3^{2-} to Ca^{2+} ion activity ratio on calcite precipitation kinetics and Sr^{2+} partitioning[J]. *Geochemical Transactions*, 2012, 13: 1.
- [67] Stack A G. Next generation models of carbonate mineral growth and dissolution[J]. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 2014, 4(3): 278-288.
- [68] Molins S, Trebotich D, Steefel C I, et al. An investigation of the effect of pore scale flow on average geochemical reaction rates using direct numerical simulation[J]. *Water Resources Research*, 2012, 48(3): W03527.
- [69] Liu C X, Shang J Y, Kerisit S, et al. Scale-dependent rates of uranyl surface complexation reaction in sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 105: 326-341.
- [70] Xiong Y, Tan X C, Dong G D, et al. Diagenetic differentiation in the Ordovician Majiagou Formation, Ordos Basin, China: Facies, geochemical and reservoir heterogeneity constraints[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2020, 191: 107179.

Study of the Crystallization Kinetics for “Water-Rock” Interactions in the Reservoir Pore-System: An overview

WU KunYu^{1,2,3,4}, XIONG Ying^{1,4,5}, TAN XiuCheng^{1,4,5}, LIU XiangJun^{1,2,4,5}, ZHANG YunFeng^{1,4,5}, CHEN XiaoDong³, LI YaFeng³, GUO RongTao⁶, CAO Zhe⁶, WANG Peng⁷

1. State Key Laboratory of Oil & Gas Reservoir Geology and Exploitation Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China

2. School of Petroleum and Natural Gas Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China

3. Institute of Exploration and Development, Qinghai Oil Field Branch Company, PetroChina, Dunhuang, Gansu 736202, China

4. Southwest Petroleum University, Division of Key Laboratory of Carbonate Reservoirs, CNPC, Chengdu 610500, China

5. School of Geoscience and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China

6. SINOPEC Petroleum Exploration and Production Research Institute, Beijing 100083, China

7. School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510000, China

Abstract: The “water-rock” interaction is an important part of the study of reservoir diagenesis, and its research results are of great significance in explaining the genetic mechanism of reservoir heterogeneity and the comprehensive evaluation of reservoir quality. In recent years, with the progress of basic theory, analytical testing methods, physical experiment methods, and simulation technology, much progress has been made in this field. For example, the improvement of physical modeling experiments of diagenesis has realized the macroscopic observation and research of the “water-rock” interaction process of the fluid-host rock/mineral system and clarified the influence of various physicochemical parameters on the mineral dissolution-crystallization process that take place in the system. However, the low resolution of physical modeling experiments on diagenesis limits its application in explaining the genetic mechanism and constraints of many phenomena on the micro (nano) scale. The establishment and development of crystal growth theory has laid a foundation for explaining the crystallization kinetics of the “water-rock” interaction process in the reservoir pore system. In particular, various on-line and off-line measurement techniques developed with nanotechnology in recent years have greatly improved the observation accuracy of the reservoir pore system structure and internal crystal growth, enhancing the resolution of “water-rock interaction” research to the nanometer level. This improvement provides a basis for understanding the dissolution crystallization (precipitation) phase equilibrium process and its mechanism of the fluid mineral system in pore system from the microscopic scale. The crystallization kinetics of fluid in the reservoir pore system is closely related to the pore medium system and fluid properties, which is the result of the comprehensive action of nucleation free energy, surface electrochemical characteristics of the mineral, mass transfer rate, and other factors. A systematic study on pore fluid crystallization kinetics in different diagenetic environments and pore systems is helpful in understanding the effects of the pore system spatial structure, surface chemical properties of the substrate, and surface energy on the nucleation and growth process of mineral crystals, laying a theoretical foundation for further understanding the crystallization kinetics principle of reservoir heterogeneity.

Key words: reservoir; pore system; diagenesis; “water-rock” interaction; crystallization kinetics