文章编号:1000-0550(2014)01-0138-10

塔中地区志留系海相碎屑岩储层石英溶蚀成因 及影响因素分析^①

万友利¹² 丁晓琪¹² 白晓亮¹³ 黄方方² 朱志良²

(1. 成都理工大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室 成都 610059;2. 成都理工大学能源学院 成都 610059;3. 西南石油大学资源与环境学院 成都 610500)

摘 要 塔中地区志留系柯坪塔格组顶部不整合面附近沥青砂岩中发育大量因石英及次生加大边的溶蚀贡献的次 生孔隙 根据薄片(铸体)观察、SEM 观察显示石英溶蚀主要有3种赋存状态,其中对储层有建设性作用的溶蚀主要有 石英硅质颗粒边缘的溶蚀及次生加大边的溶蚀两种,而对储层建设性作用不大的溶蚀为碳酸盐对石英及硅质的交代 作用,这些 SiO₂的溶蚀路径可分为碱性环境和酸性环境下的 SiO₂溶解,统计表明碱性环境下的 SiO₂溶蚀普遍发育,但 程度较低,而在酸性环境中溶解时对有机酸的种类、数量、流体性质、溶解环境中的流体能力以及地层温度的要求更 为苛刻。本次研究中的酸性流体介质条件下的石英溶解即为古油藏破坏过程中受微生物降解烃类释放出大量的草 酸起主要作用,因其降低了石英颗粒表面溶解反应的活化能,并在地层水中碱金属离子的"盐效应"作用下,大大提高 了 SiO₂的溶解速率,溶解产物扩散到地层水中被带走,从而造成强烈的石英溶蚀现象,研究同时表明溶蚀程度强烈但 具有很强的局限性。SiO₂的溶蚀(解)作用能够提供一定量的油气富集空间,改善储层的物性,对在埋藏较深、时代较 老的志留系海相致密碎屑岩储层中发育孔隙度较高的优质储层具有重要意义。

关键词 溶蚀机理 控制因素 海相碎屑岩 柯坪塔格组 塔里木盆地

第一作者简介 万友利 男 1984 年出生 博士研究生 储层地质与储层地球化学 E-mail: wanyori2006@gmail. com

中图分类号 TE122.2⁺21 文献标识码 A

0 引言

自从"有机酸对次生孔隙的形成有着重要意义" 的观点^[1]提出后,人们在讨论碎屑岩次生孔隙成因 时,更多地围绕长石、岩屑等铝硅酸盐矿物以及碳酸 盐胶结物等开展工作,深入研究并总结其溶蚀作用机 理^[2~12],而对石英颗粒及其次生加大边等 SiO₂的溶 蚀作用研究却很少。在人们的印象中,SiO₂是处于硅 酸盐金字塔顶端的矿物,是成分和结构最简单的端 元,其溶蚀的机理在很多方面完全不同于硅酸盐矿 物^[13~15] 特别是对其在酸性条件下的溶蚀机理研究 更少。但我们在实际工作中仍能够发现石英颗粒及 其次生加大边的溶蚀现象相当普遍,尤其是在碱性成 岩环境中,并且其溶蚀后能够提供的大量的次生孔 隙,对于这些石英的溶蚀现象定量统计分析认为一般 石英颗粒边缘溶蚀可增加 3% ~4% 的次生孔隙,在 海相石英砂岩中甚至可高达 7%^[16],很多学者尝试 着提出解释,但均未能够详细总结出石英的溶蚀机 理^[17~25] 特别是钟大康、朱筱敏(2006,2007)等结合 塔里木盆地古、中生代碎屑岩成岩史、黏土矿物成分、 古流体介质条件、有机质演化史及油气成藏史等方面 研究分析指出塔里木盆地碎屑岩的溶蚀可能存在酸 性及碱性两种溶蚀路径^[21,22]。现代地球化学研究也 是通过实验手段分别从 pH 值^[26~32]、温度^[29,33]、离子 强度^[34,35]以及石英表面因素^[36,37]等单方面解释石英 的溶蚀现象,但仍缺乏复杂地质环境下的认识。本次 研究以塔中志留系柯坪塔格组下沥青砂岩段海相碎 屑岩为研究对象,结合其在地质过程中复杂"水一岩 相互作用"过程,分析储层砂体中石英溶蚀机理,总 结其溶蚀过程的主要控制因素,以期丰富碎屑岩油藏 勘探理论。

1 地质背景

塔中地区志留系海相碎屑岩储层主要发育在一

①国家自然科学基金面上项目(批准号: 41272168) 与国家"十二五"重大科技专项(编号:2011ZX05002-003) 联合资助 收稿日期:2012-11-12;收修改稿日期:2013-01-21 套滨岸相沉积的石英砂岩中。砂体进入埋藏环境到 第一期油气充注前^[38,39],相当于志留系末—泥盆系 初 随着细菌活动及造岩矿物与流体之间的反应持续 进行,地层水的 pH 值逐渐升高^[40~43],这一时期内发 生了第一期石英溶蚀,主要表现为石英颗粒及硅质岩 边缘溶蚀,随后接受加里东晚期时第一次烃类充注, 石英溶蚀作用停止。在泥盆系受早海西运动的影响, 志留系地层被抬升出露遭受剥蚀,第一期油气充注形 成的古油藏因接近地表甚至暴露被破坏,大面积的烃 类因微生物的降解而产生大量的有机酸,这一时期的 石英及硅质碎屑遭受第二期溶蚀(解)根据镜下观察 统计显示,第二期溶蚀程度远大于第一期。第二期溶 蚀的 SiO₂在晚二叠系一三叠系时形成第一期石英次生 加大。受晚海西运动一印支运动影响,发生第二次油 气充注, 烃类来自于满加尔坳陷上奥陶统烃源岩^[36,37]。 薄片镜下观察显示分别在燕山期和喜山期还发生过第 三期、第四期石英溶蚀,表明这两次溶蚀仍与下古生界 烃源岩再次排烃释放有机酸有关^[21,22]。



图 1 显微镜及 SEM 下各种溶蚀现象、黏土矿物特征及石英胶结特征

Fig. 1 The dissolution phenomenon characteristics, clay mineral and quartz cementation characteristics by microscope and SEM GD. 颗粒边缘溶蚀; OD. 次生加大边溶蚀; RD. 交代溶蚀; HC. 烃类

a b. 单偏光及正交光下石英溶蚀,沿石英颗粒边缘溶蚀呈港湾状,石英次生加大边溶蚀呈断续状态,中 11-5₁kp - 5 093.28m(10×5); c. 正交光下 石英溶蚀特征,沿颗粒边缘溶蚀,次生加大边呈不联系状态,中 1-51kp-5 116.62 m(10×10); d. 方解石交代岩屑及石英颗粒,方解石胶结,中 1-5₁ kp-5 113.52 m(10×5); e. 孔隙发育,以粒间孔为主,刚性颗粒石英含量高,塑性物质含量极低,石英沿边缘被溶蚀,顺 902H-5₁kp-5 300.23 m(10× 5); f. 孔隙以粒间孔为主,塑性物质含量极低,颗粒主要为刚性颗粒石英,中 11-5₁kp-5 093.28 m(10×5); g. 丝状、片状伊利石,顺 901-5₁kp-5 500. 75 m; h. 石英次生加大及自生石英晶体,顺 901-5₁kp-5 500.75 m; i. 石英晶体溶蚀,呈现出断口状,顺 8 井-5₁kp-6 131.70 m(据蒲仁海,顺 9 井区柯 坪塔格组沉积相与储层展布研究 2011.12) 部分资料来自中石化西北油田分公司勘探开发研究院。

2 溶蚀现象

通过薄片观察显示在志留系下砂岩段顶部不整 合面附近的沥青砂岩中石英溶蚀最为发育,并可根据 颗粒溶蚀部位分为 3 种赋存状态,而对储层具有建设 性作用的仅有两种:① 石英颗粒边缘溶蚀,镜下显示 溶蚀后一般呈蚕食状或锯齿状,甚至可呈港湾状(图 la,b,c,e,f,i)^[44,45];② 石英次生加大边溶蚀,镜下 观察显示石英颗粒边缘发育的次生加大边因溶蚀而 残缺不全,呈断续状分布于颗粒边缘(图 la,c)。而 对储层建设性作用不大的石英溶蚀则为石英颗粒部 分或全部被碳酸盐交代(图 ld),钟大康解释这种现 象为偏碱性环境下石英表面发生溶解,溶解的 SiO₂ 以 H₄SiO₄分子膜形式向孔隙水中扩散,遇到孔隙溶 液中存在的过量 Ca²⁺和 HCO₃⁻,此时将 Ca²⁺和 HCO₃⁻ 因浓度差向 H₄SiO₄分子膜扩散,从而导致方 解石对石英的交代^[22]。

3 溶蚀路径分析

石英在不同 pH 值的条件下溶蚀机理不同,现代 地球化学研究表明在"石英一水"反应体系中,石英 表面的 Si一O—Si 键的水解断裂是溶蚀反应过程的 关键步骤,溶解动力学研究显示在碱性条件下的石英 溶解速率取决于水分子靠近基团 Q1(Si)的过程,而 在酸性和中性条件下的反应速率由 Q1(Si) —O 键断 裂过程决定^[13~15]。石英在纯水中不同 pH 值条件下 反应的路径与活化能显示出在碱性条件下石英的溶 解速率会随着 pH 值的增大而呈指数增加,在酸性和 中性条件下的溶解速率则会降低,但是温度确定的情 况下,溶蚀流体中电解质、有机酸^[46-48]的存在以及电 解质的离子强度都可以降低石英溶蚀的活化能,进而 提高石英的溶解速率。

3.1 碱性地层水的溶蚀路径

对发生石英溶蚀层段(中1、中11 井、顺901 井) 的自生黏土矿物分析表明石英溶蚀较强的层段中自 生黏土矿物主要是伊利石(图1g),而高岭石少见甚 至不发育,赵杏媛(1990)认为伊利石形成于富钾的 碱性环境中,而高岭石主要形成于酸性水介质条件, 表明这些石英的溶蚀经历了相当长的一段偏碱性的 成岩环境中^[49],贾承造(2002)、顾家裕(2002)的研 究也表明塔中地区志留系一泥盆系发育的是一套克 拉通背景下的纯净的滨岸相石英砂岩沉积^[50,51],受 内部或者外部的有机流体影响微弱,从而形成长期的 封闭的碱性成岩环境,一直维持着这种碱性成岩环境 直到加里东晚期发生第一次油气充注^[38,99]。

表 1 柯坪塔格组砂体自生黏土矿物(基于 X 衍射)(顺 901) Table 1 The authigenic clay mineral of Kepingtage Formation

sandstone (Based on X-ray diffraction) (Well shun901)

深度/m		伊/蒙混层比				
	S	Kao	It	С	I / S	1%
5 496.57	—	5	75	5	15	14
5 500.24	—	11	71	14	4	13
5 500.73	_	10	73	11	6	11
5 500.81	—	8	71	11	10	15

注:(1) S-蒙脱石; Kao-高岭石; It-伊利石; C-绿泥石; I/S-伊/蒙混层。 (2) 测试单位: 西北石油地质中心实验室。

前人研究表明在酸性至弱碱性(pH 值 < 9) 条件 下石英的溶解度基本不受 pH 值的影响,但当 pH 值 >9 时,其溶解度则因硅酸离解成 $H_3SiO_4^-(1)$ 随着 pH 增大而上升^[48]。

 $H_4 SiO_4 = H^+ + H_3 SiO_4^-$ ⁽¹⁾

但当 pH 值≥6.8 时,由于 OH⁻的催化作用将使 石英矿物的溶解速率呈指数性变化,同时由于地层水 中"盐效应"的影响,对石英溶解速率的提升更是达 到纯水中的100 倍左右(图2),并且这种"盐效应"对 其他硅酸盐矿物的溶解速率几乎可以忽略。

3.2 酸性及中性地层水的溶蚀路径

在泥盆纪末期受海西早期构造运动影响,志留系 地层抬升至地表,志留系聚集油气成藏的下砂岩段暴 露,古油藏被破坏,烃类经细菌降解形成大量有机酸, 并在大气淡水淋滤、冲洗的共同作用下发生酸性条件 下的石英溶解^[52],并伴生有强烈的长石溶蚀。

有机酸特别是草酸、柠檬酸存在的条件下,H⁺连 接到 Si—O—Si 的桥氧上形成络合物,使得酸性条件 下的反应活化能降低至 25 kJ/mol,此值甚至会远低 于中性条件下的 130 kJ/mol^[14],并且随后生成的络 合物扩散到地层水中,降低了石英颗粒及次生加大边 表面的 H_4SiO_4 浓度,促使反应(2)向右进行^[53,54],加 速石英溶解。

$$r \text{SiO}_2(\text{qz}) \pm n \text{H}_2 \text{O} = r(\text{SiO}_2) \cdot n(\text{H}_2 \text{O}) \text{(aq)}$$

(2)

r 和 n 可取不同的值;
当 r = 1 指石英单体分子 r > 1 为多聚物;
当 r = 1、n = 2 对应的为 H₄SiO₄;
当地层水中的 H₄SiO₄的浓度过饱和时又会就近





沉淀,以石英次生加大边或者自生石英晶体(图1h) 的形态产出,薄片观察统计也表明在志留系下砂岩段 中上部不整合面附近古油藏被破坏的地方,石英颗粒 表面溶蚀较为严重,在溶蚀边缘外部又发育有石英次 生加大边,并在溶蚀边缘和石英次生加大边中间分布 有残余沥青。

Bennett *et al.* (1991) 在实验室测定 25℃~70℃ 时石英在草酸、柠檬酸、水杨酸、醋酸、邻苯二甲酸及 邻苯二酚中的溶解速率时发现草酸及柠檬酸的浓度 可以显著提高石英的溶解速率^[55],并且上述各种有 机酸对石英的溶解速率与其与 SiO₂的络合强度一 致 ,Blake(1999) 的实验也表明 70℃时草酸、柠檬酸 能够提高提高石英的溶解速率 1 倍以上,但不会增加 石英的溶解度^[56]。

Bacdecker *et al.*(1985),钟大康和朱筱敏等(2007)用烃类降解过程中产生的有机酸与 SiO₂可络 合成有机硅酸酯解释美国明尼苏达州 Bemidji 附近 受原油污染带中石英溶解作用^[22]。Bennett P, Siegel D I(1987), Marley *et al.*(1989)用激光拉曼光谱和傅 里叶变换红外光谱方法证实草酸可与硅酸中的硅络 合成草酸二氧化硅酯^[57,58],梅博文(1991,1994)做 的实验也证实草酸、草酸盐及其他有机酸也可对石英 产生溶蚀^[22]。

4 溶蚀影响因素讨论

4.1 有机酸的种类、数量

Bennett et al. (1991)的实验表明有机酸溶液中 的石英的溶解速率与有机酸的反应性和络合强度一 致,即在柠檬酸与草酸中的溶解速率远大于在水杨 酸、领苯二甲酸、醋酸及邻苯二酚中的溶解速率,且在 柠檬酸、草酸中的溶解速率随着有机酸的浓度增大而 增大,但并不随有机酸离子浓度的增加而成比例增 高^[55]。同时在沉积物进入埋藏状态后,成岩过程中 有机质成熟过程中生成的有机酸首先对围岩中的矿 物进行选择性溶蚀,特别是对碳酸盐矿物(如早期胶 结的方解石)、铝硅酸盐矿物(如长石、岩屑)等酸性 条件下易溶矿物的溶蚀。

前已述及塔中志留系下砂岩段是一套稳定克拉 通背景下的滨岸相石英砂岩,在第一期油气充注前受 有机流体影响较小,即使有少许有机酸进入也沿流体 疏导介质体系首先选择性溶蚀铝硅酸盐矿物及早期 胶结的方解石^[40] 很难有足量的有机酸溶蚀(解)储 层中的石英或者硅质。在研究区志留系柯坪塔格组 发生石英酸性条件溶蚀时,需要满足足量的有机酸及 有机酸种类条件,只有在古油藏破坏时,烃类遭受细菌 降解生成的大量的草酸,并在漫长的地质历史时期中 沿着先存发育较好的渗透性储层孔隙介质源源不断的 对石英颗粒、次生加大边及隐微晶硅质进行溶蚀(解)。 4.2 地层水类型及矿化度

在中性、碱性条件下,低浓度的 Na⁺、K⁺、Ca²⁺、 Mg²⁺离子会使石英的溶解速率增大 100 倍左右(图 2),Ca²⁺、Mg²⁺与石英表面 Si—O⁻成键,Na⁺、K⁺也 可Si—O⁻与形成较弱的离子键,从而极大消弱了 Si—O⁻的键强,使之更容易断裂,从而加速石英的溶 解速率,也就是所谓的"盐效应"。实验表明在多种 离子共存的溶液中各种离子对石英溶蚀速率的影响 趋势相同,并且当浓度增大到一定范围时其影响效果 将会逐渐减小^[13-15]。然而在酸性条件下,由于石英 颗粒表面 H⁺离子的存在,碱金属阳离子很难靠近基 团 Q1(Si),甚至还会使 Si—O—Si 键能增强(表 2)。 对塔中地区北斜坡顺 901、顺 902H 井柯坪塔格 组储层砂体中地层水分析(表 3) 表明柯坪塔格组局 表 2 不同 pH 值时不同电解质对 Si—O—Si 键断裂反应 的影响(Helen S *et al.*, 1997)

Table 2 Reaction energy for Si—O—Si bond breaking under different electrolytes at different pH (Helen S *et al.*, 1997)

低 pH	中性	碱性
5.8	16.4	27.2
21.6	5.8	—
14.7	14.8	25.7
11.2	15.7	26.5
10	15.4	26.3
7.1	15.2	26
6	14.9	25.7
	低 pH 5.8 21.6 14.7 11.2 10 7.1 6	低 pH中性5.816.421.65.814.714.811.215.71015.47.115.2614.9

部的地层水偏碱性 此处的石英溶蚀为碱性地层水溶

蚀路径 而在顺 902H 井中柯坪塔格组地层水基本上 处于弱酸─中性 特别是以中性地层水分布占主导地 位 地层水中碱金属离子含量远大于显著影响效果最 大浓度 并且这种弱酸─中性的地层水对储层砂体中 石英颗粒的溶解作用一直延续到现在。

4.3 地层温度

温度可以改变溶液中水分子的电离常数^[59,60], 并且随着温度的升高迅速提高水中 Si—O⁻ 的浓 度^[61],从而可以提高石英的溶解反应速率,但对溶解 反应机理没有影响。实验表明当温度从 25℃上升到 430℃时,石英的溶解速率增大 11 个数量级(图 3)^[62],并且在温度低于 150℃条件离子强度对溶蚀 速率的影响要远大于温度的影响^[63,64],而温度一旦 超过 150℃,离子强度对速率的影响发生了转折。

表 3 柯坪塔格组地层水 pH 值及各种碱金属离子浓度(顺 901 顺 902H 井) Table 3 pH and the various alkali metal ion concentration of Kepingtage Formation(Well shun 901, shun 902H)

井名	pH 值		K ⁺ 、Na ⁺ /mmol	K^+ Na $^+$ /mmol • L^{-1}		$Ca^{2 +} /mmol \cdot L^{-1}$		$Mg^{2+}/mmol \cdot L^{-1}$	
	范围	均值	范围	均值	范围	均值	范围	均值	
顺 901	_	6.3	—	1 789.48	—	582.93	—	58.83	
	7~8.1	7.6	65.12~1682.19	795.62	28.42~486.75	230.92	$0 \sim 78.78$	27.31	
顺 902日	5.7~6.7	6.45	991.5~1 980.87	1 474.12	224.19~585.5	418.35	4.52~81.16	22.94	

测试单位:西北石油地质中心实验室。



图 3 Na⁺ 溶液中不同温度下的石英溶解速率

(Dove P M, 1994)



志留系柯坪塔格组在沉降过程中受地温梯度的 影响 随着埋深的增加地层温度逐渐上升,局部区域 还会发生一些热反应(化学反应的热交换及放射性 元素的衰变放热),这些热在一定程度上会导致区域 内部地层水的流动,从而改变区域内平衡系统,进而 加速地层水与围岩的反应速度^[65]。根据对研究区石 英次生加大边捕获的盐水包体的均一温度(图4)统 计显示研究区流体温度分布在100℃~150℃区间。

这种地层水的流动同时会改变平衡系统的温度 和浓度分布,使得一部分区域的溶液为过饱和,另一 部分区域的溶液则变为欠饱和,石英颗粒表面形成的 络合物则也因扩散到流体中被带走,从而加快了石英 的溶蚀。

4.4 流体输导介质条件

薄片观察显示在研究区志留系下砂岩段储层中, 凡是杂基、岩屑等塑性物质含量较高的样品中因上覆 地层强烈的压实作用造成杂基、岩屑等变形填充、堵 塞原生粒间孔隙,造成后期成岩流体难以充分接触矿 物颗粒,因为次生孔隙不发育。而对于塑性物质含量 较低,而刚性颗粒石英含量较高的砂体中,较多的刚 性颗粒可以更好的保存更多的原生粒间孔隙^[66],为 后期的地层水,特别是古油藏被破坏形成的酸性水以 及地层水中的碱金属离子提供良好的运移通道,长石 等溶蚀更为彻底,在有机酸、碱金属离子"盐效应"及 离子强度共同作用下,石英(次生加大边)及隐微晶



图 4 柯坪塔格组石英中盐水包体均一温度分布(顺 901 井) Fig. 4 Distribution frequency of uniform temperature distribution of brine inclusions in quartz, Kepingtage Formation (Well Shun 901)

硅质的溶蚀也更为发育。结合测井解释研究表明 GR 值较低的石英砂岩段中一般都发育高孔高渗段 优质储层,而杂基、岩屑含量较低的砂岩段物性则都 很差,所以研究区志留系下砂岩段中高孔渗带发育具 有很强的局限性,即发育地层一岩性油气藏。

5 成岩系统

第1期

泥盆纪末的海西早期构造运动使塔中地区地层 大幅度抬升 研究区内隆起部分泥盆系被剥蚀,目前 志留系下砂岩段沥青砂岩距离志留系顶部不整合面 只有几百米 原来封闭的成岩环境也因构造运动的影 响改变为开放或者半开放的成岩环境,古油藏受细菌 降解及大气淡水淋滤被破坏 古油藏被破坏时产生的 大量有机酸 特别是草酸沿着先期保存较好的原生孔 隙下渗,对途经的围岩矿物进行溶蚀,首先被选择性 溶蚀的是早期胶结的碳酸盐胶结物及长石、岩屑等铝 硅酸盐矿物。同时因古油藏的破坏是一个漫长的地 质历史时期 ,大量的有机酸可以长时间沿着较好的渗 滤通道对围岩矿物(包括石英)进行溶蚀(解),石英 酸性条件溶蚀(解) 过程中扩散到地层水中的 H_aSiO_a 也随流体的流动被带走 而不会在溶蚀部位附近再次 沉淀 从而保证流体疏导通道的畅通 同时也降低了 石英颗粒表面附近的 H₄SiO₄浓度 ,使石英溶蚀程度 加大。

即使后来的构造运动使其再次进入埋藏状态的 封闭体系,也可因地层内部一些放射性元素的衰变释 放出热能,甚至受到深部热液流体的作用,也在局部 形成流体相对的流动状态,使得原本封闭的成岩环境 在局部呈现出半封闭状态。 虽然石英在酸性环境中的溶解度很低,但在有机 酸特别是大量的草酸存在的条件下,大为提高石英的 溶解速率,并且在时间对溶解的补偿效应下,研究区 志留系柯坪塔格组下沥青砂岩的中的石英溶蚀才表 现出现在的局部强烈溶蚀特征。

6 结论

通过大量的薄片观察(统计)、扫面电镜观察及 结合测井资料分析认为塔中地区志留系柯坪塔格组 沥青砂岩段中局部发育的大量次生孔隙是由于刚性 颗粒保存较多的原生粒间孔隙及后期受到多期次的 溶蚀共同作用的结果。

(1) 塔中地区志留系柯坪塔格组中的高孔渗段 主要发育在靠近上部不整合面附近的沥青砂岩中 在 第一次油气充注前以粒间孔为主,储层质量发育较 好 经受泥盆系末期的构造抬升后再次被深埋至 5 000 m以下,在上覆地层压力及成岩作用共同作用 下,原生孔隙急剧降低,孔隙主要以次生溶蚀孔隙为 主,包括长石、岩屑等铝硅酸盐的溶蚀、先期方解石胶 结物的溶蚀、石英(次生加大边)及隐微晶硅质的溶 蚀。

(2)在第一期油气充注前的溶蚀包括酸→碱性 环境下的溶蚀作用 这一期中酸性条件下的溶蚀主要 发生在铝硅酸盐及先期沉淀的钙质等碱金属胶结物 中 碱性条件下的溶蚀主要是普遍发生的石英颗粒及 隐微晶硅质边缘的溶蚀 但这种溶蚀强度很低。

(3) 第一次油气充注后,受构造运动影响,地层 被抬升遭受剥蚀,古油藏被破坏释放出大量的有机 酸,在下沥青砂岩段顶部不整合面附近因古油藏破坏 产生的有机酸及大气淡水共同溶蚀,这一期的溶蚀是 酸性环境中的溶蚀作用,被溶蚀的物质包括铝硅酸盐 矿物、碳酸盐胶结物、石英(次生加大边)及隐微晶硅 质。石英的溶蚀主要有碱性条件下的溶蚀及酸性环 境中的溶解 酸性环境中石英的溶蚀是缘于草酸等有 机酸和 H₄SiO₄络合,降低了石英表面反应的活化能, 而草酸等只能提高石英的溶解速率,对溶解度的贡献 极小。

(4)研究区志留系柯坪塔格组沥青砂岩中石英 发生溶蚀(溶解)作用的主要控制因素包括有机酸的 种类、数量、地层水的性质以及地层温度等,当地层水 流体呈中性─碱性时,以碱性溶蚀路径为主,此时地 层水中的各种碱金属阳离子的"盐效应"可以大为提 高石英的溶蚀速率;而酸性溶蚀主要是因为有机酸的 参与; 同时刚性颗粒含量较高的砂体保存较高的孔隙 度,可以为地层水提供运移通道,也控制了石英溶蚀 发生的部位。石英的溶蚀主要有碱性条件下的溶蚀 及酸性环境中的溶解,酸性环境中石英的溶蚀是缘于 草酸等有机酸和 H₄SiO₄络合,降低了石英表面反应 的活化能,而草酸等只能提高石英的溶解速率,对溶 解度的贡献极小。

(5) 塔中柯坪塔格组储层砂岩中石英的溶蚀能 够提供更多的储集空间,薄片鉴定结果表明,石英溶 蚀能够提高研究区储层砂体的孔隙度3%~5%左 右,最高可提供6.8%的孔隙度,这对在塔中深层海 相碎屑岩致密储层中发育优质储层具有决定性意义。

参考文献(References)

- Surdam R C , Boese S W , Crossey L J. The chemistry of secondary porosity [J]. AAPG Memoir , 1984 37: 127-150
- 2 Schmidt V, MacDonald D A. Secondary reservoirs porosity in the course of sandstone diagenesis [J]. AAPG Continuing Course Note Series, 1979, 12: 4-39
- 3 朱国华. 成岩作用与砂岩(层) 孔隙演化[J]. 石油与天然气地质, 1982 3(3):195-205 [Zhu Guohua. Diagenes is in relation to evolution of pore in sandstone [J]. Oil & Gas Geology, 1982, 3(3): 195-205]
- 4 朱国华, 裘亦楠. 成岩作用对砂岩储集层孔隙结构的影响[J]. 沉 积学报, 1984 2(1):1-17 [Zhu Guohua, Qiu Yinan. Effects of various kinds of diagenesis on pore texture of reservoir sandstones [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1984 2(1):1-17]
- 5 Surdam R C , Crossey L J , Hangen E S , et al. Organic-inorganic interaction and sandstone diagenesis [J]. AAPG Bulletin , 1989 , 73 (1):1-23
- 6 Surdam R C , Jiao Z S , MacGowan D B. Redox reaction involving hydrocarbons and mineral oxidants: A mechanism for significant porosity enhancement in sandstones [J]. AAPG Bulletin , 1993 ,77 (9): 1509– 1518
- 7 郑浚茂 庞明. 碎屑储集岩的成岩作用研究[M]. 北京:中国地质 大学出版社,1989:110-129[Zheng Junmao, Pang Ming. Research on Diagenesis of the Clastic Reservoir Rocks[M]. Beijing: China University of Geosciences Press,1989: 110-129]
- 8 Stoessell R K, Pittman E D. Secondary porosity revisited: The chemistry of feldspar dissolution by carboxylic acids and an ions let in [J]. AAPG Bulletin, 1990 74(12):1795-1805
- 9 史基安, 晋惠娟, 薛莲花. 长石砂岩中长石溶解作用发育机理及其 影响因素分析[J]. 沉积学报, 1994, 12(3): 67-75 [Shi Ji'an, Jin Huijuan, Xue Lianhua. Analysis on mechanism of feldspar dissolution and its influencing factors in feldspar-rich sandstones reservoir [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1994, 12(3): 67-75]
- 10 王方平,王正允,林小云,等. 塔北隆起三叠一侏罗系储集特征 [J]. 石油与天然气地质,1995,16(3):277-284 [Wang Fangping, Wang Zhengyun, Lin Xiaoyun, *et al.* Characters of Triassic-Jurassic

reservoirs in northern Tarim Uplift[J]. Oil & Gas Geology , 1995 ,16 (3):277-284]

- 11 王正允, 王方平 林小云,等. 塔北三叠、侏罗系孔隙类型及次生 孔隙的成因[J]. 石油与天然气地质, 1995, 16(3): 203-210 [Wang Zhengyun, Wang Fangping, Lin Xiaoyun, et al. Pore types and origin of secondary pores of Triassic and Jurassic in Tarim Basin[J]. Oil & Gas Geology, 1995, 16(3): 203-210]
- 12 孙永传,李忠,李惠生.中国东部含油气断陷盆地的成岩作用 [M].北京:科学出版社,1996:26-97 [Sun Yongchuan, Li Zhong, Li Huisheng. Diagenesis in the Eastern China Petroliferous Rift Basin [M]. Beijing: Science Press, 1996: 26-97]
- 13 张思亭,刘耘.石英溶解机理的研究进展[J]. 矿物岩石地球化学 通报 2009 28(3): 294-300 [Zhang Siting, Liu Yun. Progress review of quartz dissolution models [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2009, 28(3): 294-300]
- 14 张思亭,刘耘.不同 pH 值条件下石英溶解的分子机理[J].地球 化学 2009 38(6):549-557 [Zhang Siting, Liu Yun. Molecular level dissolution mechanisms of quartz under different pH conditions [J]. Geochimica, 2009, 38(6): 549-557]
- 15 张思亭,刘耘.不同 pH 值下电解质对石英溶解的分子机理影响 [J].矿物学报 2009 38(6):294-295 [Zhang Siting, Liu Yun. Different pH values of electrolyte on the molecular mechanism of quartz dissolution [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2009, 38(6): 549-557]
- 16 朱筱敏,钟大康,赵澄林,等. 塔里木盆地台盆区古生界优质碎屑 岩储层形成机理及预测[J]. 科学通报,2002,47(增刊):30-35 [Zhu Xiaomin, Zhong Dakang, Zhao Chenglin, et al. Genetic mechanism and prediction of Paleozoic clastic reservoirs in platform, Tarim Basin[J]. Chinese Science Bulletin, 2002,47(Suppl.): 30-35]
- 17 朱国华. 碎屑岩储集层孔隙的形成、演化和预测[J]. 沉积学报, 1992, J0(3):114-123 [Zhu Guohua. Origin and evolution and prediction of porosity in clastic reservoir rocks[J]. Acta Sedimentologica Sinica, J992, 10(3): 114-123]
- 18 孙玉善 杨帆. 再论东河砂岩孔隙成因——以塔中地区为例[J]. 沉积学报,1999,17(增刊):699-705 [Sun Yushan, Yang Fan. Rediscussion on pore genesis of Donghe sandstones—An example from Tazhong area [J]. Acta Sedimentologica Sinica,1999,17(Suppl.): 699-705]
- 19 邱隆伟,姜在兴,操应长,等. 泌阳凹陷碱性成岩作用及其对储层的影响[J]. 中国科学(D辑):地球科学,2001 31(9):752-759 [Qiu Longwei, Jiang Zaixing, Cao Yingchang, et al. Alkali diagenesis and their effect on the reservoirs in Biyang sag[J]. Science China (Seri. D): Earth Sciences, 2001 31(9):752-759]
- 20 王京 赵彦超,刘琨,等. 鄂尔多斯盆地塔巴庙地区上古生界砂岩 储层"酸+碱"叠加溶蚀作用与储层质量主控因素[J]. 地球科 学 2006 21(2):221-228 [Wang Jing, Zhao Yanchao, Liu Kun, et al. Superimposing controls of acidic and alkaline dissolutions on sandstone reservoir quality of the Paleozoic Xiashihezi and Shaxi Formations in Tabamiao area, Ordos Basin [J]. Earth Science, 2006, 21 (2):221-228]
- 21 钟大康,朱筱敏,周新源,等.次生孔隙形成期次与溶蚀机理—— 以塔中地区志留系沥青砂岩为例[J].天然气工业 2006 26(9):

21-24 [Zhong Dakang , Zhu Xiaomin , Zhou Xinyuan , et al. Phases of secondary pore generation and dissolution mechanism: Taking Silurian asphaltic sandstone in central Tarim Basin as an example [J]. Natural Gas Industry , 2006 26(9):21-24]

- 22 钟大康,朱筱敏,周新源,等.初论塔里木盆地砂岩储层中 SiO₂的 溶蚀类型及其机理[J].地质科学,2007,42(2):403-414[Zhong Dakang, Zhu Xiaomin, Zhou Xinyuan, et al. An approach to categoryies and chanismes of SiO₂ dissolution in sandstone reservoirs in the Tarim basin[J]. Chinese Journal of Geology, 2007, 42(2): 403-414]
- 23 谭先锋,田景春,李祖兵,等.碱性沉积环境下碎屑岩的成岩演 化——以山东东营凹陷陡坡带沙河街组四段为例[J].地质通 报 2010 29(4):535-543 [Tan Xianfeng, Tian Jingchun, Li Zhubing, et al. Diagenesis evolution of fragmental reservoir in alkali sediment environment—taking the Member 4 of Shahejie Formation of steep-slope zone in Dongying sag, Shangdong, China for example[J]. Geological Bulletin of China 2010 29(4): 535-543]
- 24 张胜斌,刘震,刘红俊,等.四川盆地包河场须家河组碱性成岩作用[J].新疆石油地质 2011 32(5):464-468 [Zhang Shengbin, Liu Zhen, Liu Hongjun, et al. Alkali diagenesis of Xujiahe sandstone in Hebaochang Block in Sichuan Basin [J]. Xinjiang Petroleum Geogoly 2011 32(5): 464-468]
- 25 刘清俊,于炳松,周芳芳,等.阿克库勒凸起东河砂岩成岩作用与成岩相[J].西南石油大学学报:自然科学版,2011,33(5):54-62][Liu Qingjun, Yu Bingsong, Zhou Fangfang, et al. Diagenesis and diagenetic facies of Donghe sandstone of Akekule Uplift in Tarim basin [J]. Journal of Southwest Petroleum University: Science & Technology Edition, 2011, 33(5):54-62]
- 26 Dove P M. The dissolution kinetics of quartz in sodium chloride solutions at 25°C to 300°C [J]. American Journal of Science , 1994 294 (6): 665-712
- 27 Dove P M , Nix C J. The influence of the alkaline earth cations , magnesium , calcium and barium on the dissolution kinetics of quartz [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta , 1997 , 61(16) : 3329-3340
- 28 Dove P M, Elston S F. The low temperature dissolution kinetics of quartz in sodium chloride solution: Analysis of existing data and a rate model for 25°C, pH 2-I3 [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1992, 56: 4147-4156
- 29 Dove P M, Craven C M. Surface charge density on silica in alkaline and alkali earth chloride electrolyte solution [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005 69(21):4963-4970
- 30 Criscenti J L , Kubicki J D , Brantley S L. Silicate glass and mineral dissolution: Calculated reaction paths and activation energies for hydrolysis of a Q₃Si by H₃O⁺ using ab initio methods [J]. Journal of Physical Chemistry , 2006 ,110: 198-206
- 31 Nangia S , Garrison B J. Reaction rates and dissolution mechanisms of quartz as a function of pH[J]. Journal of Physical Chemistry , 2008 , 112(10): 2027-2033
- 32 Chen Y , Brant ley S L. Dissolution of forsteritic olivine at 65 $^{\circ}C$ and 2 $<\,pH\,<5[J].$ Chemical Geology ,2000 ,165(3-4) : 267-281
- 33 Brady P V. Silicate surface chemistry at elevated temperatures [J].

Geochimica et Cosmochimica Acta , 1992 56: 2941-2946

- 34 Gratz A J and Bird P. Quartz dissolution: Negative crystal experiments and a rate law [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta ,1993 , 57: 965-976
- 35 Helene S , Lars G. M , Pettersson L S. Quantum chemical studies of the effects on silicate mineral dissolution rates by adsorption of alkali metals [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta ,1997 , 61(13):2577– 2587
- 36 Lasaga A C , Luttge A. Kinetics justification of the solubility product application of ageneral dissolution model [J]. J Journal of Physical Chemistry , b , 2005 ,109(4):1635-1642
- 37 Nangia S , Garrison B J. Reaction rates and dissolution mechanisms of quartz as a function of pH[J]. Journal of Physical Chemistry , 2008 , 112(10): 2027-2033
- 38 刘洛夫,赵建章,张水昌,等. 塔里木盆地志留系沥青砂岩的成因 类型及特征[J]. 石油学报,2000,21(6):12-47 [Liu Luofu, Zhao Jianzhang, Zhang Shuichang, et al. Genetic types and characteristics of the Silurian asphaltic sandstones in Tarim basin [J]. Acta Petrolei Sinica 2000, 21(6): 12-47]
- 39 刘洛夫,赵建章,张水昌,等. 塔里木盆地志留系沥青砂岩的形成 期次及演化[J]. 沉积学报,2000,18(6):475-479[Liu Luofu, Zhao Jianzhang, Zhang Shuichang, et al. Hydrocarbon filling ages and evolution of the Silurian asphalt sandstones in Tarim Basin[J]. Acta Sedimentologica Sinica 2000,18(6):475-479]
- 40 蔡春芳 梅博文,马亭,等. 塔里木盆地有机酸来源、分布及对成 岩作用的影响[J]. 沉积学报,1997,15(3):103-110[Cai Chunfang, Mei Bowei, Ma Ting, *et al.* The source, distribution of organic acids in oilfield waters and their effects on mineral diagenesis in Tarim Basin[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1997,15(3):103-110]
- 41 蔡春芳,顾家裕 蔡洪美. 塔中地区志留系烃类侵位对成岩作用 的影响[J]. 沉积学报 2001 (1):60-66 [Cai Chunfang, Gu Jiayu, Cai Hongmei. Effect of hydrocarbon emplacement on diagenesis of Silurian sandstone of central Tarim Basin [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2001 (1):60-66]
- 42 郑浚茂,应凤祥. 煤系地层(酸性水介质)的砂岩储层特征及成岩 模式[J]. 石油学报,1997,18(4):19-24 [Zheng Junmao, Ying Fengxiang. Reservoir characteristics and diagenetic model of sandstone intercalated in coal-bearing strata(acid water menium) [J]. Acta Petrolei Sinica, 1997,18(4):19-24]
- 43 朱彤. 成岩作用对致密砂岩储层储集性的控制作用研究——以 川西新场气田上沙溪庙组气藏为例[J]. 成都理工学院学报, 1999 26(2):157-160[Zhu Tong. Control of diagenesis on the tight sandstone revervoirs—Taking the gas reservoir of Upper Shaximiao Formation in Xinchang gas field, Western Sichuan Basin as an example[J]. Journal of Chengdu University of Technology, 1999 26(2): 157-160]
- 44 钟大康,朱筱敏,周新源,等. 塔里木盆地中部泥盆系东河砂岩成 岩作用与储集性能控制因素[J]. 古地理学报,2003 5(3):378-390 [Zhong Dakang, Zhu Xiaomin, Zhou Xinyuan, et al. Diagenesis and controlling factors of reservoir quality of Devonian Donghe sandstones in central Tarim basin[J]. Journal of Palaeogeography, 2003,

5(3):378-390]

- 45 钟大康,朱筱敏,周新源,等.构造对砂岩孔隙演化的控制作用——以塔里木中部地区东河砂岩为例[J].地质科学 2004 39 (2):214-222 [Zhong Dakang, Zhu Xiaomin, Zhou Xinyuan, et al. Effect of structure on sandstones porosity evolution: A case study from the Donghe sandstones in central Tarim[J]. Chines Journal of Geology, 2004 39(2):214-222]
- 46 Benett P C. The dissolution of quartz in dilute aqueous solutions of organic acids at 25°C [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta , 1988 , 52: 1521-1530
- 47 Bennett P C. Quartz dissolution in organic-rich aqueous system [J].
 Geochiminca et Cosmochimica Acta 1991 55: 1781-1998
- 48 张生. 石英表面配合物与溶解动力学模型[J]. 地质地球化学, 1997 (4):33-39 [Zhang Sheng. Quartz-surface compelexes and kinetic models of dissolution [J]. Geology-Geochemistry, 1997, (4): 33-39]
- 49 赵杏媛 涨有瑜. 粘土矿物与粘土矿物分析 [M]. 北京: 海洋出版 社,1990: 313-318 [Zhao Xingyuan, Zhang Youyu. Clay Mineral and Clay Mineral Analysis [M]. Beijing: China Ocean Press, 1990: 313-318]
- 50 贾承造 魏国齐. 塔里木盆地构造特征与含油气性[J]. 科学通报 2002 47(增刊):1-8[Jia Chengzao, Wei Guoqi. Tectonic characteristics and hydrocarbon bearing probability in Tarim Basin[J]. Chinese Science Bulletin, 2002 47(Suppl.):1-8]
- 51 顾家裕,贾进华,方辉. 塔里木盆地储层特征与高孔隙度高渗透 率储层成因[J]. 科学通报 2002 47(增刊):9-45 [Gu Jiayu, Jia Jinhua, Fang Hui. Reservoir characteristics and formation of high porosity and permeability reservoir in Tarim Basin[J]. Chinese Science Bulletin, 2002 47(Suppl.):9-45]
- 52 朱筱敏,钟大康,赵澄林,等. 塔里木盆地台盆区古生界优质碎屑 岩储层形成机理及预测[J]. 科学通报,2002,47(增刊):30-35 [Zhu Xiaomin, Zhong Dakang, Zhao Chenglin, *et al.* Genetic mechanism and prediction of Paleozoic clastic eureservoirs in plat form, Tarim Basin[J]. Chinese Science Bulletin, 2002,47(Suppl.):30-35]
- 53 Weill D F , Bottinga Y. Thermodynamic analysis of quartz and cristobalite solubilities in water at saturation vapour pressure. Contrib [J]. Mineral Petrology , 1970 25: 125-132
- 54 张生. 二氧化硅水溶物种与热力学性质[J]. 世界地质,1997,16
 (2):16-22 [Zhang Sheng. Aqueous species of dissolved silica and their thermodynamic properties [J]. World Geology, 1997, 16(2):

16-22]

- 55 Bennett P C. Quartz dissolution in organic-rich aqueous system [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta , 1991 , 55: 1781-1798
- 56 Blake , et al. Kinetics of feldspar and quartz dissolution at 70 ~ 80 and near neutral pH effects of acids and Nacl[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta , 1999 , 63: 2043-2059
- 57 Marley N A , Bennet P , Janecky D R , et al. Spectroscopic evidence for organic acid complexation with silica in aqueous systems-I oxalic acid[J]. Organic Geochemistry , 1989 , 14(5): 525-528
- 58 Bennett P , Siegel D I. Increased solubility of quartz in water due to complexing by organic compounds [J]. Nature , 1987 ,326 (6114): 684-686
- 59 Lyklema J. Electric double layers on oxides: Disparate observation and unifying principles [J]. Chemistry and Industry, 1987, 2: 741-747
- 60 Brady P V. Silica surface chemistry at elevated temperatures [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta , 1992 , 56: 2941-2946
- 61 Dove P M. The dissolution kinetics of quartz in aqueous mixed cation solution [J] . Geochimica et Cosmochimica Acta ,1999 ,63(22) : 3715-3727
- 62 Dove P M, Rimstidt J D. Silica-water interactions [J]. Review of Mineral, 1994, 29:259-308
- House W A , Hickinbotham L A. Dissolution kinetics of silica between
 and 35 °C [J]. Journal of Chemistry Society. Faraday Trans , 1992 ,
 88: 2021-2026
- 64 Bark er P , Fontes J C , Gasse F. Experimental dissolution of diatom silica in concentrated salt solutions and implications for paleoen vironmental reconstruction [J]. Limnology Oceanography , 1994 , 39: 99– 110
- 65 杨瑞琰,鲍征宇. 热质输运——反应体系的石英溶解与沉淀的模 拟研究[J]. 物探化探计算技术 2005(4):331-334[Yang Ruiyan, Bao Zhengyu. Quartz dissolution and precipitation for heat and mass transportation and chemical interaction in a hydrothermal system[J]. Computing Techniques for Geophysical and Geochemical Exploration, 2005(4):331-334]
- 66 万友利, 丁晓琪, 葛鹏莉, 等. 鄂尔多斯盆地富县地区长 8 油层组 高效储层形成机理[J]. 石油天然气学报, 2010, 32(6):181-485
 [Wan Youli, Ding Xiaoqi, Ge Pengli, et al. The formation mechanism of high efficient reservoir Chang 8 in Fuxian area of Ordos Basin
 [J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2010, 32(6): 181-485]

Quartz Dissolution Causes and Influencing Factors in the Silurian Marine Clastic Reservoir Rocks in Central Tarim Basin

WAN You-li^{1 2} DING Xiao-qi^{1 2} BAI Xiao-liang^{1 3} HUANG Fang-fang² ZHU Zhi-liang²

(1. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation , Chengdu University of Technology , Chengdu 610059;

2. College of Energy , Chengdu University of Technology , Chengdu 610059;

3. College of Resources and Environment , Southwest Petroleum University , Chengdu 610500)

Abstract: A large number of secondary porosity due to quartz overgrowths dissolution , at the top of the Lower Sandstone the bituminous sandstone near the unconformity in Kepingtag Formation , in the Silurian marine clastic reservoirs in the central of Tarim Basin. By microscopic and SEM observation , dissolutions of SiO₂ of sandstone reservoirs can be divided into 3 types , in which the reservoir constructive roles include quartz siliceous particles edge of dissolution and overgrowths dissolution , while carbonate replacement of quartz and silicon has little constructive. The path of the SiO₂ dissolution path can be divided into the alkaline environment and acidic environment , statistics show that SiO₂ dissolution generally in the alkaline environment of development , but the low level , dissolved in the acidic environment of the type of organic acids , the number of fluid properties , dissolved in fluid ability , as well as the formation temperature requirements are more demanding. Quartz dissolution under acidic fluid medium conditions in the study is the ancient reservoirs destruction process by microbial degradation of hydrocarbons releasing large amounts of oxalic acid plays a major role , because it reduces the surface of the quartz grains activation energy of the dissolving reaction , and formation water alkali metal ion salt effect role , which greatly improve the dissolution rate of SiO₂ lysate spread into the ground water was taken away , resulting in a strong quartz dissolution phenomena , research also shows that the dissolution degree of strong but has a strong limitations. Dissolution of SiO₂ (solution) role is to provide a certain amount of space for oil and gas , and important significance to the deep clastic rocks in the Tarim Basin.

Key words: mechanism of quartz dissolution; influencing factor; marine clastic rocks; Kalpintag Formation; Tarim Basin