中国科学: 地球科学 2013 年 第 43 卷 第 11 期: 1797 ~ 1806
www.scichina.com earth.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

热力学和动力学双重控制下的大气降水溶蚀-充填机制

孟庆强[①②], 朱东亚[①②*], 胡文瑄[③], 金之钧[①②]

① 中国石化石油勘探开发研究院油气勘探研究所, 北京 100083;
② 中国石化石油勘探开发研究院构造-沉积储层实验室, 北京 100083;
③ 南京大学地球科学系, 南京 210093
* 联系人, E-mail: zhudy.syky@sinopec.com

收稿日期: 2012-09-12; 接受日期: 2013-04-28; 网络版发表日期: 2013-10-30
国家重点基础研究发展计划(编号: 2012CB214802)和国家自然科学基金项目(批准号: 41002037, 41102075 和 41230312)资助

摘要 受构造抬升运动的影响, 塔里木盆地奥陶系碳酸盐岩多次暴露至地表遭受大气降水溶蚀改造, 形成丰富的岩溶孔洞型油气储集空间. 但钻井表明许多大型岩溶洞穴、小的孔洞、裂缝等遭受方解石的充填, 造成储集性能变差. 塔北地区奥陶系岩溶孔洞中所充填的方解石具有非常轻的氧同位素组成和高的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值, 其 $\delta^{18}O_{PDB}$ 位于−21.2‰~−13.3‰, 平均值为−16.3‰, $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值位于 0.709561~0.710070, 平均值为 0.709843. 同位素组成表明岩溶孔洞中所充填的方解石与大气降水有关. 理论分析表明, 大气降水对碳酸盐岩的溶蚀和充填作用受热力学和动力学双重机制控制. 碳酸盐岩溶解的热力学因素决定大气降水在从地表向地下流动过程中对碳酸盐岩具有从溶解到饱和再到沉淀充填的作用特征, 即地表之下大气降水对碳酸盐岩溶蚀作用发育的深度具有一定限度, 而不能无限制的向深处发展; 碳酸盐岩溶解的动力学因素控制着岩溶作用发育的强度、深度和广度, 即岩溶作用还受地形地貌、气候、断裂/裂缝发育程度等多种因素制约. 在热力学和动力学因素共同控制下, 大气降水对塔里木盆地奥陶系碳酸盐岩的岩溶作用仅在不整合面之下一定深度(多数 200 m)范围内发生, 再往深处则会沉淀碳酸盐岩矿物, 从而造成对已有空间的充填作用.

关键词
塔里木
碳酸盐岩
岩溶
充填
热力学
动力学

受多次构造抬升(邬光辉等, 2008; 陈瑞银等, 2009)运动的影响, 塔里木盆地下古生界碳酸盐岩分别在加里东中期(早奥陶世末期至奥陶纪末期)、海西早期(泥盆纪)、海西晚期(二叠纪末期)多次暴露至地表, 遭受了多期次强烈的大气降水溶蚀改造作用(闫相宾等, 2005; 苗继军等, 2007; 陈强路等, 2007), 形成 O_1/O_2, O/C 和 O/T 之间的多个岩溶不整合面和广泛的岩溶分布(图 1).

前人研究表明, 大气降水可以下渗至地表之下数千米的深处(Matthews 等, 1999; Morrison, 2007). 尽管塔里木盆地切穿基底和碳酸盐岩沉积地层的深大断裂非常发育(贾承造, 1997), 但实际钻探结果表明大气降水岩溶作用一般只发育在地表岩溶不整合面之下 200 m 左右的深度范围之内(闫相宾, 2002; 云露等, 2004), 局部也仅发育至 1100 m 深度(刘春燕等, 2006).

中文引用格式: 孟庆强, 朱东亚, 胡文瑄, 等. 热力学和动力学双重控制下的大气降水溶蚀-充填机制. 中国科学: 地球科学, 2013, 43: 1797–1806
英文引用格式: Meng Q Q, Zhu D Y, Hu W X, et al. Dissolution-filling mechanism of atmospheric precipitation controlled by both thermodynamics and kinetics. Science China: Earth Sciences, 2013, doi: 10.1007/s11430-013-4711-5

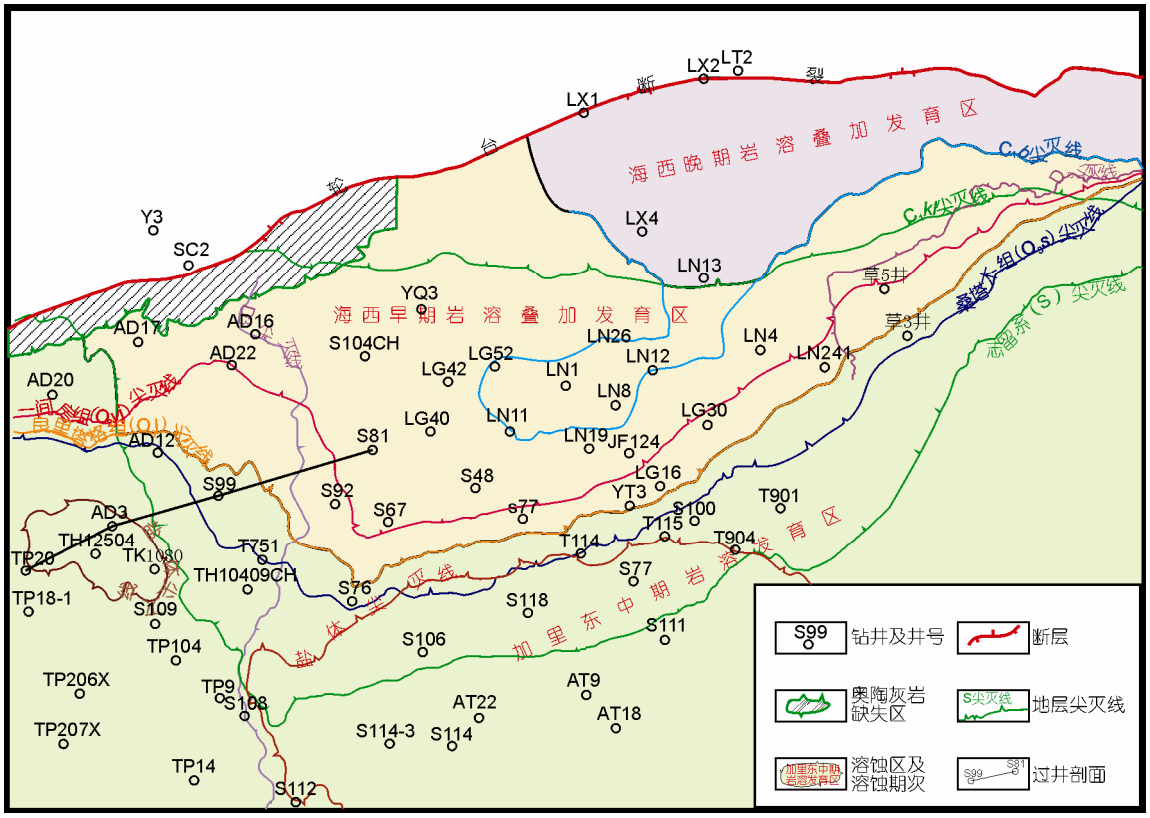


图 1　塔里木盆地北部塔河地区奥陶系碳酸盐岩岩溶发育简图

大气降水岩溶作用在碳酸盐岩中形成的岩溶缝洞型储层是塔里木盆地北部塔河、轮南等油田下古生界碳酸盐岩的主力油气产层. 在地震剖面上, 岩溶洞穴具有串珠状的反射的特征. 但以“串珠状反射”作为目标进行钻探时, 有不少钻井揭示这些岩溶洞穴被方解石完全充填, 如 AD3 井、S85 井和 T904 井等, 导致油气勘探的失利.

仍有一些科学问题需要厘清. 首先, 大气降水对碳酸盐岩的溶蚀作用为什么仅限于地表岩溶不整合面之下一定深度范围, 而不随大气降水的向下渗透而持续向下发育?岩溶发育的深度范围受什么因素制约?其次, 岩溶洞穴充填的方解石是否也与大气降水活动有关, 大气降水对碳酸盐岩的溶蚀充填作用有什么规律, 受什么因素控制?这些问题的解决不仅将丰富对大气降水岩溶作用基本特征的认识, 而且对指导岩溶型储层油气勘探, 降低勘探风险也有一定积极意义.

本文利用碳、氧和锶同位素组成数据研究了塔河油田部分钻井奥陶系碳酸盐岩岩溶洞穴中所充填的方解石的成因, 并结合实例, 从碳酸盐岩溶蚀-碳酸盐岩矿物沉淀的热力学和动力学两个方面分析了大气降水作用下碳酸盐岩的溶蚀-充填的作用机制.

1　样品与方法

1.1　岩溶洞穴充填方解石地化分析

具有串珠状地震反射特征(图 2(a))的大型岩溶洞穴是塔里木盆地下古生界碳酸盐岩中的重要油气储集空间, 是油气勘探的主要目标. 但许多钻井都揭示这些具有串珠状反射特征岩溶洞穴被方解石充填: AD3 井在中下奥陶统鹰山组 6546.44~6549.15 m 钻遇 2.71 m 厚方解石充填洞穴(图 2(b)); AD12 井在中下奥陶统鹰山组 6450.52~6445.14 m 钻遇 5.36 m 厚方解石充填洞穴; S85 井在中下奥陶统 5960.00~5966.58 m 钻遇 6.58 m 厚方解石充填洞穴; T904 井在一间房组 5892.46~5900.41 钻遇 7.95 m 厚方解石充填洞穴. 论文采集了部分钻井的岩溶孔洞充填的方解石, 进行碳、氧和锶同位素分析, 以确定其成因类型.

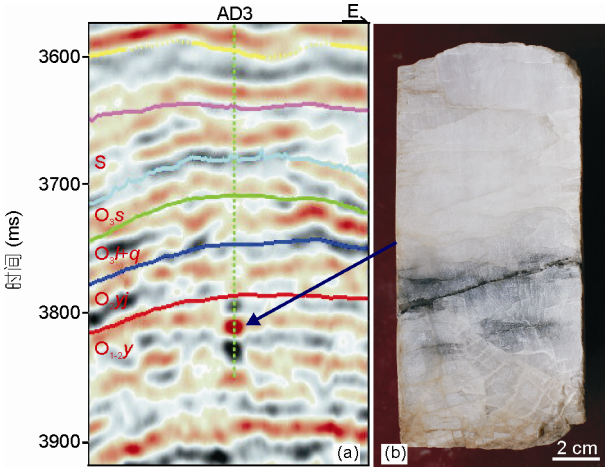


图 2　塔里木盆地塔河地区 AD3 井岩溶洞穴发育地震剖面及方解石充填特征

(a) 过 AD3 井地震剖面, 见有岩溶洞穴"串珠状"反射典型特征; (b) 岩溶洞穴中充填的方解石, $O_{1-2}y$, 6547.84 m

为了准确进行地球化学分析, 精心挑选纯净的方解石颗粒和灰岩围岩作样品. 将样品研磨成小于 200 目的粉末用于碳、氧和锶同位素分析. 碳氧同位素分析用 100%磷酸法, 在 Mat252 质谱仪上进行. 锶同位素测定在 Finnigan MAT Triton TI 质普仪上进行, 测得的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值按照 $^{87}Sr/^{86}Sr=0.1194$ 的质量分馏标准进行校正. 测得的 NBS987 标准样品锶同位素平均值为(0.710273±0.000012). 分析结果见表 1.

1.2　理论方法

碳酸盐岩矿物是最为常见的矿物种类之一, 在地质条件下易于溶解和沉淀, 长期以来受到了广泛的关注. 对碳酸盐岩溶蚀沉淀规律方面的研究可归结为两类: 一类是关于酸盐岩矿物在水溶液中溶解的动力学机制, 另一类是关于碳酸盐岩在水溶液中溶解的热力学机制. 前者影响着碳酸盐岩的溶解速度, 后者影响着碳酸盐岩的溶解度. 本次研究主要综合归纳并应用前人关于碳酸盐岩矿物溶解动力学和热力学方面的研究成果, 结合塔北下古生界碳酸盐岩岩溶缝洞发育和方解石充填特征来分析大气降水作用下碳酸盐岩溶蚀和充填作用机制.

2　讨论与结果

2.1　溶洞充填方解石成因

对塔里木盆地塔河油田奥陶系碳酸盐岩岩溶孔洞中充填的方解石(以下简称方解石)和奥陶系灰岩围岩(以下简称灰岩)都进行了碳、氧和锶同位素分析(表 1), 以此作为主要依据分析方解石的成因.

表 1　塔里木盆地奥陶系灰岩和岩溶洞穴充填方解石碳、氧和锶同位素组成

井位	深度(m)	层位	$^{87}Sr/^{86}Sr$	$\delta^{13}C_{PDB}$ (‰)	$\delta^{18}O_{PDB}$ (‰)
岩溶孔洞充填方解石					
AD12	6450.52	$O_{1-2}y$	0.709989	−1.51	−18.9
AD12	/	$O_{1-2}y$	0.710048	−2	−21.2
T904	5899.88	O_2yj	0.709931	−2.4	−14.1
T904	5892.42	O_2yj	0.709857	−1.6	−13.3
AD3	6547.84	O_2yj	0.709777	−1.4	−14.8
AD3	/	O_2yj	0.710070	−2.0	−15.3
S85	5960.1	O_1	0.709561	−2.3	−15.9
S85	5961	O_1	0.709736	−2. 3	−17. 2
T114	5602.46	O_2yj	0.709753	−2.6	−13.3
AD20	/	$O_{1-2}y$	0.709706	−2.7	−18.7
平均			0.709843	−2.1	−16.3
奥陶系灰岩					
Tz44	4850. 2	O_3l	0.708418	0.5	−6. 7
Tz44	4846. 6	O_3l	0.708397	0.9	−5. 1
Tz12	4711.8	O_3l	0.708276	0.7	−7.2
Tz12	4742	O_3l	0.708269	1.2	−4.7
S76	5583.57	O_2yj	0.708765	2.0	−6.4
S100	5617.63	O_2yj	0.708764	0. 9	−6.6
S102	6046.22	O_2yj	0.708741	0.5	−6.7
S109	6250.63	O_2yj	0.708782	0.4	−7
T115	5586.4	O_2yj	0.708802	0.5	−5.8
YQ3	5726.52	$O_{1-2}y$	0.708869	−0.8	−7
S99	6173.8	O_2yj	0.708813	0.3	−6.3
S114	6413.39	$O_{1-2}y$	0.708692	−0.3	−6.3
S114	6461.31	$O_{1-2}y$	0.708718	−0.8	−5.7
T901	5572.2	O_2yj	0.708150	0.1	−7.6
T901	5550.4	O_2yj	0.708632	0.8	−6.1
平均			0.708606	0.5	−6.3

2.1.1　碳、氧同位素组成特征

塔里木盆地奥陶系灰岩的氧同位素 $\delta^{18}O_{PDB}$ 值位于−7.6‰~−4.7‰, 平均值为−6.3‰; $\delta^{13}C_{PDB}$ 值位于−0.8‰~2.0‰, 平均值为+0.5‰, 与世界范围奥陶系碳酸盐岩碳和氧同位素组成基本一致(Veizer 等, 1999).

方解石的 $\delta^{18}O_{PDB}$ 和 $\delta^{13}C_{PDB}$ 值变化范围分别位于−21.2‰~−13.3‰和−2.7‰~−1.4‰, 平均值分别为−16.3‰和−2.1‰. 从碳、氧同位素分布图(图 3)上可以看出方解石与灰岩围岩之间存在着显著差别, 其氧和碳同位素组成均明显轻于灰岩围岩.

塔里木盆地奥陶系碳酸盐岩地层中活跃的流体

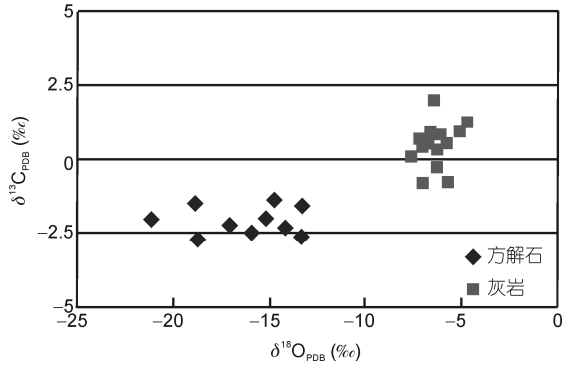


图 3　塔里木盆地奥陶系岩溶洞穴中充填的方解石和灰岩围岩碳氧同位素组成特征

类型主要有三种来源(Cai 等, 2001, 2008; Li 等, 2011). 下渗的大气降水, 地层水和从盆地深部自下而上运移的热液流体. 大气降水通常具有较轻的氧同位素组成, 塔里木盆地晚海西期大气降水的$\delta^{18}O_{SMOW}$ 值约为–9‰~–7‰(蔡春芳等, 2009), 对应 PDB 标准为–38.7‰~–36.7‰.

同生地层水是封存于沉积岩中的海水或大气降水, 随着埋藏深度的增加和温度的增加, 由于持续的水岩作用, 赋存于地层孔隙中的地层水的$\delta^{18}O$ 值会逐渐变重(Gat, 1996). 前人研究(Cai 等, 2001; 蔡春芳等, 2009)表明, 塔里木盆地地层水的$\delta^{18}O_{SMOW}$ 值位于–4‰~5‰.

与岩浆作用有关的深部热液流体由于与岩浆发生氧同位素的交换而具有较重的氧同位素组成. 如与原始幔源岩浆平衡的岩浆热液流体的氧同位素组成与原始幔源岩浆相似, 其$\delta^{18}O_{SMOW}$ 值在 5‰~7‰; 大部分高温下与岩浆平衡的岩浆热液的$\delta^{18}O$ 位于 6‰~8‰(郑永飞和陈江峰, 2000). 热液流体在较高温度下与围岩矿物发生同位素交换也能导致较重的氧同位素组成, 如在 150℃温度条件下, 与碳酸盐岩达到平衡的流体, 其$\delta^{18}O_{SMOW}$ 值为 10‰±3‰(Friedman 和 O'Neil, 1977); 与粘土/云母矿物达到平衡的流体, 其$\delta^{18}O_{SMOW}$ 值为 3‰~7‰(Sheppard 等, 1969; Savin 和 Epstein, 1970).

在从流体沉淀生成过程中, 方解石与流体之间发生氧同位素的分馏作用, ^{18}O 分馏系数为 $1000\ln\alpha = 2.78\times10^6/T^2 - 2.89$(O'Neil 等, 1969). 由分馏关系式可以看出, 方解石氧同位素组成与流体氧同位素组成和沉淀时的温度有关; 流体氧同位素组成较轻(如大气降水)或者具有较高的温度(如深部热液流体), 所形成的方解石通常会具有较轻的氧同位素组成. 根据上面的分馏关系式, 如果是从大气降水($\delta^{18}O_{SMOW}$ 值约为–9‰~–7‰)中沉淀形成的, 计算的形成温度一般在几十度左右; 如果是从深部热液($\delta^{18}O_{SMOW}$ 值约为 7‰左右)中沉淀形成, 计算的形成温度一般在 200℃以上. 蔡春芳等(2009)所研究的塔北塔河地区下古生界碳酸盐岩中深部热液成因方解石的流体包裹体均一温度都低于 200℃, $\delta^{18}O_{PDB}$ 值多数都高于 –14‰. 由此可以看出, 如果本次研究中的岩溶洞穴方解石形成与深部热液流体活动有关, 与蔡春芳等(2009)研究应该存在较大差别. 所以, 本次研究中所测试的岩溶洞穴充填方解石应是从大气降水中沉淀形成的, 与前人研究(刘存革等, 2007)具有一致性.

方解石的碳同位素组成由溶液中的碳酸根或 CO_2 决定. 通常有机成因的碳酸根(CO_3^{2-})或 CO_2 具有较低的碳同位素值, 其$\delta^{13}C_{PDB}$ 值一般低于–20‰(Irwin 等, 1977; Cai 等, 2002), 受此影响的碳酸盐岩矿物也会具有较轻的碳同位素组成, 因此, 风化壳上有机成因的 CO_2/CO_3^{2-}(如有机质的氧化)会具有较轻的碳同位素组成. 大气降水可以从地表风化壳中获得有机成因的 CO_2/CO_3^{2-}, 从而导致所沉淀形成的方解石具有较轻的碳同位素组成.

2.1.2　锶同位素

灰岩锶同位素 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值位于 0.708150~0.708869, 平均值为 0.708606, 基本位于 Denison 等(1998)所确定的奥陶系海相碳酸盐岩的 Sr 同位素组成范围之内. 方解石锶同位素 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值位于 0.709561~0.710070, 平均值为 0.709843, 明显高于奥陶系灰岩围岩的值(表 1 和图 4).

^{87}Sr 一般来源于放射性元素 Rb 的衰变, 丰度随时间和地点改变而改变; ^{86}Sr 则不属于放射性成因, 丰度较为固定. 长英质碎屑岩和泥岩中通常会因含

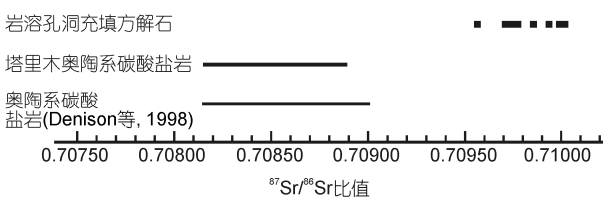


图 4　塔里木盆地奥陶系岩溶孔洞充填方解石和灰岩围岩锶同位素组成

有较多的放射性成因 ^{87}Sr 而具有较高的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值, 前人从大西洋中部 Alpha 洋脊晚新生代沉积物中分离出的硅酸盐碎屑物质组分的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值位于 0.713100~0.725100(Winter 等, 1997). 地幔部分熔融所形成的基性岩浆岩通常具有较低的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值, 大约在 0.7044 左右(张云霄, 2000); 由于含有较多的放射性成因 ^{87}Sr, 中酸性火成岩也会具有较高的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值.

地表大气降水对砂泥质碎屑物质的风化淋滤可以使流体中相对富集 ^{87}Sr, 从而具有较高的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值, 从中沉淀形成的方解石也会具有高的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值. 本文所研究的塔河地区方解石具有较重的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值, 表明其具有大气降水的成因, 与前述碳和氧同位素分析结果一致. 前人的一些研究(刘春燕等, 2006; 刘存革等, 2007; 张涛和蔡希源, 2007)也认为奥陶系碳酸盐岩中具有较高 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值方的解石脉是从大气降水中形成的.

2.2 大气降水对碳酸盐岩作用的热力学控制因素

某种类型流体之所以能对碳酸盐岩产生溶蚀, 就是因为碳酸盐岩的物质组成 $CaCO_3$ 在一定温压等条件下在流体中有一定的溶解度. 溶解度随温压等条件的变化影响着 $CaCO_3$ 的溶解和沉淀. 溶解度的大小受热力学平衡因素控制. 我们这里将选择合适的 $CaCO_3$ 溶解-沉淀的热力学平衡模型来模拟大气降水对碳酸盐岩的溶蚀和沉淀过程.

2.2.1 模型的选择

针对碳酸盐岩矿物在水溶液中溶解量的多少的研究, 已有不少的模型可以参考, 如 PHREEQC (Parkhurst 和 Appelo, 1999), PHRQPITZ (Plummer 等, 1988), WATEQ4F (Ball 和 Nordstrom, 1991) 和 MINTEQA2 (Allison 等, 1991). 但这些模型能够应用的温度和压力范围有限, 与真实地质条件差别较大. Duan 等(2008)在相平衡和物质平衡的基础上建立了 CO_2-H_2O-$CaCO_3$-NaCl 体系的热力学模型, 可以用于计算含有一定量 CO_2 和一定盐度(NaCl)水溶液中的 $CaCO_3$ 的溶解度. 该模型具有较宽的温度(0~250℃)和压力(1~1000 bar)适应范围, 并且考虑到了盐度的影响, 能更逼真地模拟真实的地质环境.

大气降水在降落至地表与暴露在地表的碳酸盐岩相互作用过程中, 开始会含有一定量的 CO_2, 也逐渐具有一定的盐度, 因此可以采用 Duan 等(2008)的 CO_2-H_2O-$CaCO_3$-NaCl 热力学模型来模拟大气降水与碳酸盐岩的相互作用. 通过模拟, 可以得到大气降水在向下渗透过程中对 $CaCO_3$ 溶解能力的变化, 然后结合实际地质情况进一步探讨大气降水下渗过程中 $CaCO_3$ 的溶蚀-充填机制.

采用 CO_2-H_2O-$CaCO_3$-NaCl 热力学模型进行计算时, 需要设定 CO_2 含量、温度、压力和 NaCl 含量(盐度)等参数. 由于大气降水可以从空气中溶解得到 CO_2, 因此, 本文假设大气降水中 CO_2 的含量是饱和的. 在地表条件下, CO_2 的饱和含量可根据 Duan 等(2006)建立的 H_2O-CO_2 体系分子动力学模型来进行计算, 其计算值为 0.044253 mol kg^{-1}. 根据上述模型, CO_2 饱和含量具有随大气降水向下渗透而增加的趋势, 但增加的幅度不大. 若非遇到特殊情况, 如局部遇到深部来源 CO_2 补充进来, 大气降水在向下渗透的过程中实际所含的 CO_2 可能不会有显著增加. 因此, 在区域范围上, 即使地层中会有一定量的不同形式的 CO_2 的存在, 也不会很大程度上改变大气降水在向下渗流过程中的 CO_2 含量, 所以本文假设大气降水 CO_2 值为恒定的 0.044253 mol kg^{-1}.

不同深度下的温度的确定方法如下:

$$T_h=T_s+g_c\times h, \tag{1}$$

式中, T_h 为垂深为 h 时地层温度(K); T_s 为地表温度(K), 根据前人研究(陈瑞银等, 2009), 本文取 288.15 K; g_c 为地温梯度(K km^{-1}), 根据前人研究(李慧莉等, 2005), 本文取 30 K km^{-1}; h 为地层垂深(km).

压力为静水压力, 计算方法为

$$P_h=P_a+\rho g h, \tag{2}$$

式(2)中, P_h 为深度为 h 时的压力(Pa), P_a 为大气压(101325 Pa); ρ为水的密度(1 g cm^{-3}); g 为重力加速度, h 为地层垂深(m).

盐度分别采样 0, 1 和 5wt%, 分别代表淡水环境、半咸水环境和咸水环境.

Duan 等(2008)建立的 CO_2-H_2O-$CaCO_3$-NaCl 体系热力学模型及 Duan 等(2006)的 H_2O-CO_2 体系分子动力学模型计算网址入口为 http://calc.geochem-model.org/Default.aspx, 可在线计算, 并得到相关结果.

2.2.2 温度、压力(深度)的影响

利用 Duan 等(2008)的 CO_2-H_2O-$CaCO_3$-NaCl 体系热力学模型对大气降水从地表向地下渗透过程中

$CaCO_3$ 溶解度的变化进行了在线模拟计算, 结果见表 2. 由于模型采用的温度和压力分别是对应于该表中的某一深度时的温度和压力, 与深度密切相关, 因此, 同一 NaCl 盐度条件下, $CaCO_3$ 溶解度随温度和压力的变化也就是随深度的变化.

从表 2 可以看出, 在地层温度和压力下, 无论盐度是 0, 1 还是 5%, 大气降水对 $CaCO_3$ 溶解度在比较浅的深度条件下(小于 20 m)达到最大值, 然后开始逐渐降低, 表明大气降水在向下渗透过程中, 在浅部几米或十几米深度范围内对碳酸盐岩具有持续的溶解能力, 再向下部渗透过程中不再具有溶蚀能力, 相反析出碳酸盐矿物, 充填原先存在的孔隙; 也就是说如果仅从下渗深度(对应特定的温压条件)角度考虑, 大气降水对碳酸盐岩的岩溶作用仅存在于地表几米或十几米的范围内.

2.2.3 盐度的影响

溶液中盐度的变化对 $CaCO_3$ 溶解能力有着很大的影响, 在盐度低于 2 mol kg^{-1}(即 11.76wt%)时, $CaCO_3$ 溶解具有随盐度增大而增加的特点(Duan 等, 2008). 大气降水降落到地表时的盐度可以认为是 0, 在与碳酸盐岩作用过程中, 大气降水的盐度会逐渐增加, $CaCO_3$ 溶解度也随之增加. 在初始盐度为 0 时, 溶解度最大值为 10.279×10^{-3} mol kg^{-1}(表 2). 当盐度增加到 1wt%时, 溶解度最大值为 13.89×10^{-3} mol kg^{-1}; 在下渗至深度为 1500~2000 m 时, 溶解度才降低至盐度为 0 时的最大溶解度附近. 也就是说, 当盐度从 0 增加到 1wt%时, 在大气降水下渗至 1500~2000 m 的过程中都具有溶解碳酸盐岩的能力. 与之类似, 当盐度从 0 增加到 5wt%时, 大气降水在 3000 m 的深度范围内对灰岩都具有溶蚀能力. 这些特点表明, 大气降水在下渗过程中, 如果其盐度持续增加, 在相当深的深度范围内都会对碳酸盐岩具有溶蚀能力.

2.3 大气降水对碳酸盐岩作用的动力学控制因素

大气降水对碳酸盐岩的溶解-沉淀特征除受热力学平衡条件所决定的溶解能力(溶解度)的制约外, 还与碳酸盐岩溶解的动力学因素有关: 动力学因素制约着碳酸盐岩的溶解速度.

表 2 静水压力和地层温度下不同 NaCl 含量(盐度)时 $CaCO_3$ 溶解度

深度 (m)	压力 (Pa)	温度 (K)	CO_2 含量 (10^{-3} mol kg^{-1})	NaCl (wt%)	$CaCO_3$ 溶解度 (10^{-3} mol kg^{-1})	NaCl (wt%)	$CaCO_3$ 溶解度 (10^{-3} mol kg^{-1})	NaCl (wt%)	$CaCO_3$ 溶解度 (10^{-3} mol kg^{-1})
0	101325	288.15	44.253	0	10.163	1	13.504	5	16.478
20	297956	288.75	44.253	0	10.279	1	13.89	5	18.141
40	494588	289.35	44.253	0	10.258	1	13.862	5	18.087
60	691219	289.95	44.253	0	10.243	1	13.841	5	18.042
80	887850	290.55	44.253	0	10.231	1	13.823	5	18.003
100	1084481	291.15	44.253	0	10.219	1	13.805	5	17.966
200	2067638	294.15	44.253	0	10.159	1	13.714	5	17.789
300	3050794	297.15	44.253	0	10.081	1	13.607	5	17.609
400	4033951	300.15	44.253	0	9.9834	1	13.481	5	17.417
500	5017107	303.15	44.253	0	9.8672	1	13.336	5	17.212
600	6000264	306.15	44.253	0	9.7345	1	13.175	5	16.994
700	6983420	309.15	44.253	0	9.5874	1	12.998	5	16.765
800	7966577	312.15	44.253	0	9.4275	1	12.809	5	16.524
900	8949733	315.15	44.253	0	9.2567	1	12.608	5	16.274
1000	9932890	318.15	44.253	0	9.0766	1	12.397	5	16.015
1500	14848672	333.15	44.253	0	8.0845	1	11.237	5	14.625
2000	19764455	348.15	44.253	0	7.0337	1	9.9953	5	13.154
2500	24680237	363.15	44.253	0	6.0125	1	8.7635	5	11.689
3000	29596019	378.15	44.253	0	5.072	1	7.5998	5	10.289
3500	34511802	393.15	44.253	0	4.2373	1	6.5382	5	8.9932
4000	39427584	408.15	44.253	0	3.5166	1	5.594	5	7.8217
4500	44343366	423.15	44.253	0	2.9064	1	4.771	5	6.7831
5000	49259149	438.15	44.253	0	2.398	1	4.0646	5	5.8763

Mores 等(2002)在对碳酸盐岩溶解动力学机制和溶解速度控制因素方面进行了全面研究的基础上, 认为影响碳酸盐岩矿物溶解速度的主要因素有温度、CO_2 分压、pH、反应物/产物在矿物和溶液间的扩散速度、反应物/产物在矿物表面的吸附和脱附、矿物表面积的大小等, 其中温度、CO_2 分压和 pH 等对碳酸盐岩矿物溶解速度影响较为显著. 通常情况下, 随温度增加、CO_2 分压增大、pH 增大、反应物/产物在矿物和溶液间的扩散速度越快、反应物/产物在矿物表面的吸附和脱附速度越快、矿物表面积越大, 溶液对碳酸盐岩的溶蚀速度就越快.

除温度、压力外, 影响大气降水地表岩溶作用发育的动力学因素还包括大气降水量的多少、流动速度的大小和流动通道发育情况等. 大气降水量的多少受气候因素的制约, 流动速度的大小受地形地貌的影响, 流动通道发育情况受与构造作用有关的断裂/裂缝发育情况影响. 通常情况下, 大气降水的量越大、流动速度越快、断裂/裂缝等通道越发育, 碳酸盐岩地表岩溶作用发育的强度就越大.

2.4　热力学和动力学对碳酸盐岩溶蚀-沉淀特征的双重控制作用

上述根据热力学模型计算可知大气降水对 $CaCO_3$ 溶解能力在地表之下几米或十几米的较浅部位就达到极限, 再往深处就会析出 $CaCO_3$ 沉淀. 但实际上岩溶洞穴一般发育在不整合面之下几百至上千米的深度范围内(闫相宾, 2002; 云露等, 2004; 刘春燕等, 2006), 究其原因, 是大气降水对碳酸盐岩的溶蚀-充填作用除受热力学平衡作用控制外, 还受溶蚀作用动力学控制, 热力学和动力学共同作用的结果.

在地表/近地表条件下, 受热力学因素的影响, 大气降水在下渗过程中始终会具有对碳酸盐岩的溶蚀能力; 并且, 大气降水形成的地表径流因流量大、流动速度快, 同时受到碳酸盐岩溶解速度较慢等动力学因素的影响, 实际上也并不能很快溶解足够多的碳酸盐岩而达到饱和状态. 在继续下渗到地下一定深度之后, 虽然从热力学角度来说应该已经达到溶解平衡, 但受动力学因素的影响, 大气降水仍然具有一定的溶解能力. 此时, 大气降水对碳酸盐岩的溶蚀过程主要受碳酸盐岩的溶解动力学因素控制.

随着大气降水持续向地下深处流动, 对碳酸盐岩的溶解持续进行, 但此时流体的量会逐渐减少(水/岩比降低). 当大气降水下渗到一定深度, 分布于碳酸盐岩的孔隙、裂缝等的流体的量相对碳酸盐岩围岩来说是少而又少的, 即此时水/岩比值较小. 在水/岩比较小的情况下, 溶液会很快与碳酸盐岩达到平衡状态, 即达到饱和而不再具有溶解能力. 此时, 碳酸盐岩溶蚀-沉淀过程主要受热力学因素控制, 溶解动力学因素和溶解速度的大小对碳酸盐岩溶解-沉淀的影响已不再重要; 此时, 流体对碳酸盐岩溶解能力大小以及溶解能力随温压条件的变化而变化的特征是首要考虑的因素.

前述可知, 地表/近地表条件下, 当大气降水的量较大时, 对碳酸盐岩的溶蚀特征主要受溶蚀动力学因素控制. 动力学因素控制着地表岩溶作用发育的强度、广度和不整合面之下发育的深度等特征. 当大气降水下渗到地下一定深度, 由于流体的量减少导致水/岩比的降低, 会逐渐达到对 $CaCO_3$ 的饱和状态; 流体进一步向下渗透会产生方解石的沉淀. 所以, 碳酸盐岩溶解热力学平衡因素决定着大气降水岩溶作用在岩溶不整合面之下发育的深度范围是有限的, 而不会持续向深处发展, 再往深处反而会析出方解石, 充填已有空间.

2.5　塔北实例解剖

2.5.1　大气降水岩溶作用发育特征

处于塔里木盆地塔北隆起阿克库勒凸起上的塔河-轮南油田的主力油气产层就是发育在岩溶不整合面附近的岩溶缝洞型储层. 塔北地区奥陶系碳酸盐岩主要遭受有三期地表岩溶作用, 分别发生在加里东中期(早奥陶世末期至奥陶纪末期)、海西早期(泥盆纪)、海西晚期(二叠纪末期)(闫相宾等, 2005; 苗继军等, 2007; 陈强路等, 2007).

阿克库勒凸起的构造高点在加里东中期、海西早期和海西晚期分别位于阿克库勒凸起西北部艾丁地区、阿克库勒凸起主体区和阿克库勒凸起东北部的于奇地区. 各个时期构造高点部位也是岩溶作用发育最为强烈的部位.

加里东中期岩溶可分为多个幕次, 主要在中奥陶统一间房组(O_2yj)与上奥陶统恰尔巴克组(O_3q), 上奥陶统良里塔格组(O_3l)与桑塔木组(O_3s)之间发育有岩溶不整合面. 海西早期岩溶作用是对奥陶系碳酸盐岩影响最大的一期岩溶作用, 发生于晚泥盆世末

及早石炭世初. 该期岩溶作用在阿克库勒凸起大部分地区都有发育, 中上奥陶统碳酸盐岩遭受岩溶剥蚀, 形成中下奥陶统与石炭系之间的不整合面. 海西晚期的构造高点主要在阿克库勒凸起的于奇地区, 所以该期的岩溶作用只在塔河油田北部于奇地区发育, 形成中下奥陶统与三叠系之间的岩溶作用不整合面, 而在塔河-轮南油田主体及南部地区均不发育.

2.5.2 大气降水溶蚀-充填控制因素分析

塔里木盆地塔北塔河轮南地区岩溶作用的一个重要特征是各期岩溶作用发育具有相互重合的区域, 在这些重合的区域, 晚期岩溶作用会对早期岩溶产生叠加改造, 包括在高点部位对前期岩溶孔洞体系的叠加溶蚀作用和在低点部位对前期孔洞体系的充填作用(图 5). 根据前文所述, 这种叠加改造作用受热力学和动力学的共同控制.

以海西早期岩溶发育期为例, 在塔河主体区的构造高点部位, 大气降水在剥蚀完上覆地层之后, 会对早期(加里东中期)岩溶地貌和缝洞体系进行进一步的溶蚀改造, 如在 S81 和 S99 井附近(图 5). 虽然从热力学的角度来说, 溶蚀作用只能向下延伸到十几至二十米的深度, 但由于大气降水的量较大, 水/岩比较高, 受动力学因素的限制, 大气降水不能很快达到对碳酸盐岩的饱和状态, 溶蚀作用会持续到地表之下一定深度. 于是便形成两期岩溶作用叠加并存的特征. 在西部或南部的斜坡部位, 大气降水会沿早期岩溶不整合面继续向下渗透(Cai 等, 2001). 在向下

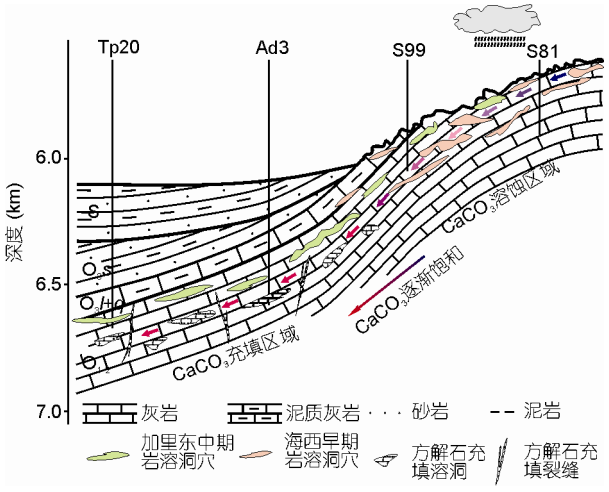


图 5 塔里木盆地塔河地区海西早期奥陶系碳酸盐岩岩溶改造-充填作用发育模式图

渗透过程中, 由于流体的量逐渐减少, 对碳酸盐岩的溶蚀作用逐渐转变为主要受热力学因素控制;流体于是会逐渐达到对 $CaCO_3$ 的饱和, 再往深处渗透就会在已有的早期岩溶洞穴中产生方解石的沉淀充填, 如 AD3 和 TP20 井附近(图 5).

S99 井在奥陶系 6179 m 揭示有未发生方解石充填的岩溶洞穴, 海西早期(晚泥盆世末及早石炭世初)不整合面(C/O)深度为 5919 m, 由此推测岩溶洞穴形成的深度为 260 m. 按照前文所述地温梯度 30 K km^{-1} 和静水压力的计算方法, 碳酸盐岩溶蚀形成岩溶洞穴对应的温度和压力分别约为 296 K(23℃)和 25 bar. 前文从碳、氧和锶同位素已经表明了 AD3 井奥陶系岩溶洞穴中充填的方解石是从大气降水中沉淀出来的. 该井岩溶洞穴发生方解石充填的深度为 6546.44 m, 海西早期不整合面(C/D)深度位于 5974 m, 由此可以推测岩溶洞穴遭受方解石充填时的深度大约在 572.44 m. 按照前文所述地温梯度 30 K km^{-1}和静水压力的计算方法, 发生方解石充填对应的温度和压力分别约为 306 K(33℃)和 59 bar. 两口井实际结果表明了大气降水在下渗过程中, 在较浅部位具有溶蚀碳酸盐岩的特点, 在较深部位具有沉淀充填的特点, 与理论分析结果相一致.

与之相似, 在海西晚期, 大气降水会在于奇地区形成对海西早期岩溶作用的叠加改造, 并沿海西早期岩溶不整合面向周围地区渗透, 在深部形成对已有岩溶洞穴的充填作用, 如 T904 井、S85 等井的充填作用.

3 结论

(1) 碳、氧和锶同位素特征表明了塔里木盆地奥陶系碳酸盐岩岩溶孔洞中充填的方解石为大气降水作用下形成的, 表明大气降水对碳酸盐岩既具有溶蚀能力, 也具有充填能力.

(2) 碳酸盐岩溶解的热力学因素决定了大气降水下渗过程对碳酸盐岩溶蚀的深度具有一定的限度, 再往深处产生碳酸盐岩的沉淀充填.

(3) 碳酸盐岩溶解的动力学因素控制着大气降水地表岩溶作用所能发育的强度、深度和广度.

(4) 热力学和动力学双重因素决定了塔里木盆地奥陶系碳酸盐岩大气降水表生岩溶作用仅在地表岩溶不整合面之下一定深度发生, 再往深处则产生碳酸盐岩的沉淀充填.

致谢 南京大学地球科学系陆现彩教授和两位审稿专家对本文修改提出了宝贵的意见和建议, 在此表示感谢.

参考文献

蔡春芳, 李开开, 李斌, 等. 2009. 塔河地区奥陶系碳酸盐岩缝洞充填物的地球化学特征及其形成流体分析. 岩石学报, 25: 2399–2404
陈强路, 何治亮, 李思田. 2007. 塔中地区奥陶系碳酸盐岩储层与油气聚集带. 石油实验地质, 29: 367–372
陈瑞银, 赵文智, 张水昌, 等. 2009. 塔里木盆地下古生界油气晚期成烃成藏的地质依据. 地学前缘, 16: 173–181
贾承造. 1997. 中国塔里木盆地构造特征与油气. 北京: 石油工业出版社
李慧莉, 邱楠生, 金之钧, 等. 2005. 塔里木盆地的热史. 石油与天然气地质, 26: 613–617
刘春燕, 吴茂炳, 巩固. 2006. 塔里木盆地北部塔河油田奥陶系加里东期岩溶作用及其油气地质意义. 地质通报, 25: 1128–1134
刘存革, 李国蓉, 张一伟, 等. 2007. 锶同位素在古岩溶研究中的应用——以塔河油田奥陶系为例. 地质学报, 81: 1398–1406
苗继军, 贾承造, 邹才能, 等. 2007. 塔中地区下奥陶统岩溶风化壳储层特征与勘探领域. 天然气地球科学, 18: 497–500, 606
闫相宾. 2002. 塔河油田下奥陶统古岩溶作用及储层特征. 江汉石油学院学报, 24: 23–25
闫相宾, 李铁军, 张涛, 等. 2005. 塔中与塔河地区奥陶系岩溶储层形成条件的差异. 石油与天然气地质, 26: 202–207
云露, 肖志高, 徐明军. 2004. 浅谈塔里木盆地台盆区天然气勘探前景. 石油与天然气地质, 25: 429–432
张涛, 蔡希源. 2007. 塔河地区加里东中期古岩溶作用及分布模式. 地质学报, 81: 1125–1134
张云霄. 2000. 西天山哒拉达拉基性岩及其构造背景. 新疆地质, 18: 258–263
郑永飞, 陈江峰. 2000. 稳定同位素地球化学. 北京: 科学出版社
邬光辉, 陈利新, 徐志明, 等. 2008. 塔中奥陶系碳酸盐岩油气成藏机理. 天然气工业, 28: 19–22
Allison J D, Brown D S, Novo-Gradac K J. 1991. MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0 User's Manual. EPA 600-3-91021. Georgia: Environmental Research Laboratory Office of Research and Development U. S. Environmental Protection Agency Athens. 30605
Ball J W, Nordstrom D K. 1991. User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic database and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters. U. S. Geological Survey, Open-File Report. 91–183
Cai C F , Li K K, Li H T. 2008. Evidence for cross formational hot brine flow from integrated $^{87}Sr/^{86}Sr$, REE and fluid inclusions of the Ordovician veins in Central Tarim, China. Appl Geochem, 23: 2226–2235
Cai C F, Franks S G, Aagaard P. 2001. Origin and migration of brines from Paleozoic strata in Central Tarim, China: Constraints from $^{87}Sr/^{86}Sr$, δD, $\delta^{18}O$ and water chemistry. Appl Geochem, 16: 1269–1283
Cai C F, Worden R H, Wang Q H, et al. 2002. Chemical and isotopic evidence for secondary alteration of nature gas in the Hetianhe Field, Bachu uplift of the Tarim Basin. Org Geochem, 33: 1415–1427
Denison R E, Koepnick R B, Burke W H, et al. 1998. Construction of the Cambrian and Ordovician seawater $^{87}Sr/^{86}Sr$ curve. Chem Geol, 152: 325–340
Duan Z H, Li D D. 2008. Coupled phase and aqueous species equilibrium of the H_2O-CO_2-NaCl-$CaCO_3$ system from 0 to 250℃, 1 to 1000 bar with NaCl concentrations up to saturation of halite. Geochim Cosmochim Acta, 72: 5128–5145
Duan Z H, Zhang Z G. 2006. Equation of state of the H_2O-CO_2 system up to 10 GPa and 2573K: Molecular dynamics simulations with ab initio potential surface. Geochim Cosmochim Acta, 70: 2311–2324
Friedman I, O'Neil J R. 1977. Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. U S Geol Surv Prof Paper, 440 KK: 12
Irwin H, Curtis C, Coleman M. 1977. Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic rich sediments. Nature, 269: 209–213
Gat J R. 1996. Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrologic cycle. Annu Rev Earth Planet Sci, 24: 225–262
Li K K, Cai C F, He H, et al. 2011. Origin of paleo-waters in the Ordovician carbonates in Tahe oilfield, Tarim Basin: Constraints from fluid inclusions and Sr, C and O isotopes. Geofluids, 11: 71–86
Matthews A, Lieberman J, Avigad D, et al. 1999. Fluid-rock interaction and thermal evolution during thrusting of an Alpine metamorphic complex (Tinos island, Greece). Contrib Mineral Petrol, 135: 212–224
Mores J W, Avidson R S. 2002. The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. Earth-Sci Rev, 58: 51–84
Morrison J. 2007. Meteoric water-rock interaction in the lower plate of the Whipple Mountain metamorphic core complex, California. J Metamorph Geol, 12: 827–840
O'Neil J R, Clayton R N, Mayeda T K. 1969. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. J Chem Phys, 51: 5547
Parkhurst D L, Appelo C A J. 1999. User's guide to PHREEQC (version 2)—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional

transport, and inverse geochemical calculations. U. S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report. 99–4259

Plummer L N, Parkhurst D L, Fleming G W, et al. 1988. A computer program incorporating Pitzer's equationsfor calculation of geochemical reactions in brines. U. S. Geological Survey. Water-Resources Investigations Report. 88-4153

Savin S M, Epstein S. 1970. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals. Geochim Cosmochim Acta, 34: 25–42

Sheppard M F, Nielsen R L, Taylor H P, et al. 1969. Oxygen isotope ratios of clay minerals from porphyrycopper deposits. Econ Geol, 64: 755–777

Veizer J, Ala D, Azmy K, et al. 1999. $^{87}Sr/^{86}Sr$, $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ evolution of Phanerozoic seawater. Chem Geol, 161: 59–88

Winter B L, Johnson C M, Clark D. 1997. Strontium, neodymium, and lead isotope variations of authigenic and silicate sediment components from the Late Cenozoic Arctic Ocean: Implications for sediment provenance and the source of trace metals in seawater. Geochim Cosmochim Acta, 61: 4181–4200