

文章编号: 1001- 4810(2009)01- 0007- 04

温度及CO₂对方解石、白云石溶解度影响特征分析*

闫志为^{1,2}, 刘辉利^{1,2}, 张志卫¹

(1. 桂林工学院资源与环境工程系, 广西 桂林 541004; 2 广西环境工程与保护评价重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要: 借助水文地球化学模拟软件——PHREEQC 对不同P_{CO₂}(0~ 100bar)和不同温度条件下(0~ 100)方解石、白云石在纯水中的溶解度进行模拟和分析。结果表明, P_{CO₂}和温度对方解石和白云石溶解度的影响均很大: 无 P_{CO₂}时其溶解度随着温度的升高而逐渐增大, 这是因为对于方解石、白云石晶格破坏及溶解高温能提供的能量较大所致; 当P_{CO₂}较大时(P_{CO₂} 10^{-3.5}bar)其溶解度随温度的升高而降低, 原因主要是CO₂在高温下形成碳酸的能力较差; 当P_{CO₂}很小(0< P_{CO₂}< 10^{-3.5} bar)、温度较低时, 方解石、白云石的溶解度随着温度的升高而逐渐降低, 当温度升高到一定程度后其溶解度则随着温度的升高而逐渐升高, 其原因是在低温时方解石和白云石的溶解主要是CO₂发挥作用, 而在高温时主要是温度起作用; 在高P_{CO₂}条件下方解石、白云石的溶解度大于同温度、低P_{CO₂}条件下的溶解度; 当含较多CO₂的深部高温地下水与浅部常态地下水混合时, 其溶蚀能力将明显增强。

关键词: 方解石; 白云石; 溶解度; 温度; P_{CO₂}

中图分类号: P599 **文献标识码:** A

0 引言

关于热水岩溶问题, 前人已经作了较多研究, 如闫庆桐认为“地下热水中高浓度CO₂的出现, 使得热水比冷水对碳酸盐岩的溶蚀能力更强^[1]”, 其观点对国内热水岩溶研究具有重要的代表性。早在上世纪中叶, O. K. 扬娜齐耶娃、C. 索科洛夫(1962)通过实验研究得出方解石、白云石的溶解度随温度的升高而降低, 随P_{CO₂}的增高而增大的结论^[2]。1952年, 半勒通过实验较系统地分析了不同P_{CO₂}下方解石的溶解度与温度的关系^[1], 并得出在相同P_{CO₂}条件下方解石的溶解度随温度的升高而降低的结论。刘再华研究得出了两种不同的纯CaCO₃- CO₂- H₂O饱和溶液相混合, 将导致溶液对CaCO₃重新具有侵蚀性, 离子强度效应、酸效应和离子对效应使方解石的溶解度增加, 而同离子效应和碱效应使方解石的溶解度降低; 与方

解石溶解平衡相比, 其它条件相同时, 白云石溶解平衡pH较高, 在温度< 70 时溶解度较大, 但在温度> 70 时溶解度较小的结论^[3]。

笔者在前人研究的基础上, 应用现代水化学理论, 借助成熟的水文地球化学模拟软件 - PHREEQC, 对不同P_{CO₂}下方解石、白云石的溶解度随温度变化进行较系统的研究和解释, 对热水岩溶作用的水化学机理进行分析。

1 不同P_{CO₂}和温度下纯水中方解石、白云石溶解度的模拟

模拟计算中选用的P_{CO₂}为0~ 100bar, 温度为0~ 100 。计算中采用的平衡常数、焓、自由能等热力学常数取自phreeqc软件所附带并得到学术界高度认可的phreeqc.dat数据库。方解石和白云石的溶解度分别

* 基金项目: 广西环境工程与保护评价重点实验室研究基金(桂科能0701K001)、广西高校人才小高地建设“环境工程”创新团队资助计划项目(桂教人[2007]71号)、中国地质调查局项目(编号: 1212010634803)

第一作者简介: 闫志为(1963-), 男, 副研究员, 长期从事岩溶、水文地球化学与水文地质等方面的教学与科研工作。E-mail: zhiweiyan@tom.com 或 yzw@glite.edu.cn

收稿日期: 2008- 01- 09

采用其在不同条件下溶解平衡(饱和指数 $S_I = 0$)时的溶解量。模拟结果如表1(因篇幅所限,表中只列出了 P_{CO_2} 为0~0.1bar的模拟计算结果)和图1所示。

从模拟结果可看出方解石、白云石在不同温度和 P_{CO_2} 条件下纯水中的溶解度具有如下特征:

表1 不同 P_{CO_2} 与不同温度条件下方解石、白云石在纯水中的溶解度

Tab. 1 The solubility of calcite and dolomite at different P_{CO_2} and temperature in pure water

温度(°C)	P_{CO_2}/bar									
	0		10^{-4}		$10^{-3.5}$		10^{-2}		10^{-1}	
	S_c	S_d	S_c	S_d	S_c	S_d	S_c	S_d	S_c	S_d
0	10.43	15.75	50.39	67.81	74.38	99.99	252.03	343.37	590.73	821.36
5	10.74	15.16	46.39	59.62	68.36	87.71	231.11	299.48	541.59	713.67
10	11.09	14.74	42.79	52.76	62.92	77.43	212.09	263.15	496.75	624.23
15	11.46	14.48	39.52	46.99	57.97	68.78	194.88	232.54	455.91	549.54
20	11.86	14.35	36.55	42.10	53.48	61.46	179.06	206.72	418.48	486.84
25	12.28	14.32	33.86	37.97	49.38	55.23	164.75	184.78	384.25	433.73
30	12.73	14.41	31.42	34.43	45.64	49.90	151.54	166.02	352.92	388.37
35	13.19	14.58	29.21	31.42	42.24	45.33	139.53	149.94	324.09	349.64
40	13.66	14.85	27.21	28.86	39.13	41.40	128.52	136.09	297.77	316.45
45	14.14	15.19	25.41	26.68	36.28	38.01	118.41	124.11	273.65	287.68
50	14.63	15.60	23.82	24.88	33.70	35.09	109.10	113.67	251.43	262.78
55	15.11	16.09	22.41	23.36	31.35	32.59	100.49	104.56	231.11	241.21
60	15.57	16.65	21.19	22.17	29.22	30.45	92.69	96.59	212.49	222.21
65	16.02	17.27	20.16	21.26	27.29	28.64	85.48	89.59	195.38	205.62
70	16.45	17.96	19.31	20.65	25.57	27.15	78.82	83.41	179.66	190.86
75	16.85	18.72	18.66	20.34	24.04	25.93	72.70	77.97	165.25	177.99
80	17.20	19.55	18.20	20.36	22.70	25.01	67.05	73.14	151.94	166.54
85	17.50	20.45	17.93	20.69	21.54	24.36	61.83	68.88	139.73	156.36
90	17.76	21.41	17.85	21.41	20.56	24.03	57.01	65.10	128.42	147.29
95	17.96	22.46	17.96	22.53	19.75	23.99	52.56	61.74	118.01	139.21
100	18.10	23.60	18.25	24.14	19.12	24.31	48.46	58.79	108.50	132.02

注:表中 S_c 、 S_d 分别表示方解石、白云石的溶解度,单位mg/L。

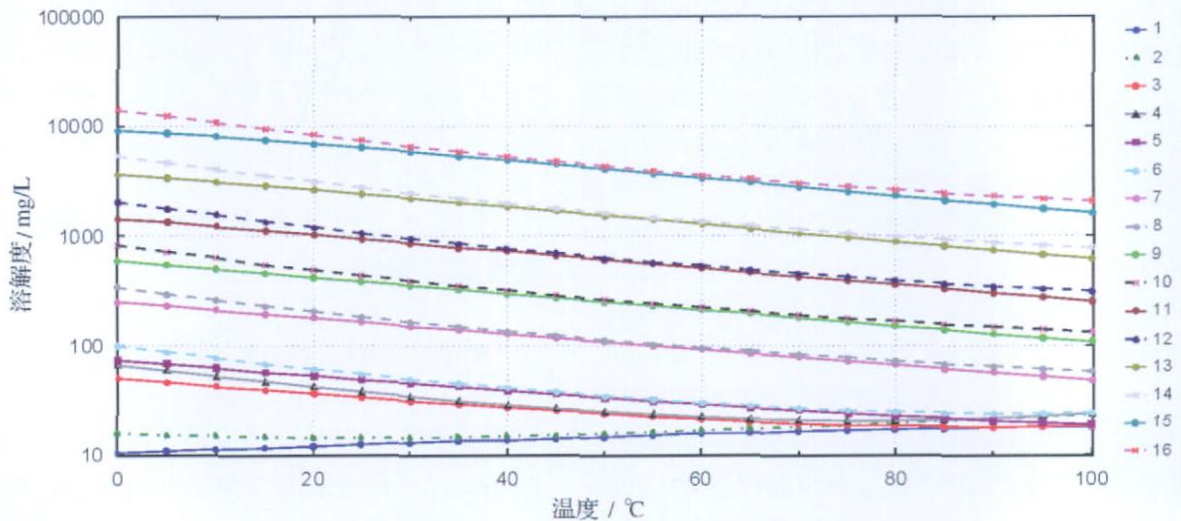


图1 不同 P_{CO_2} 与温度条件下纯水中方解石、白云石溶解度的模拟

Fig. 1 Simulated solubility of calcite and dolomite at different P_{CO_2} and temperature in pure water

1. 无 CO_2 分压时 S_c ; 2. 无 CO_2 分压时 S_d ; 3. $P_{CO_2} = 10^{-4}$ bar时 S_c ; 4. $P_{CO_2} = 10^{-4}$ bar时 S_d ; 5. $P_{CO_2} = 10^{-3.5}$ bar时 S_c ; 6. $P_{CO_2} = 10^{-3.5}$ bar时 S_d ; 7. $P_{CO_2} = 10^{-2}$ bar时 S_c ; 8. $P_{CO_2} = 10^{-2}$ bar时 S_d ; 9. $P_{CO_2} = 10^{-1}$ bar时 S_c ; 10. $P_{CO_2} = 10^{-1}$ bar时 S_d ; 11. $P_{CO_2} = 10^0$ bar时 S_c ; 12. $P_{CO_2} = 10^0$ bar时 S_d ; 13. $P_{CO_2} = 10^1$ bar时 S_c ; 14. $P_{CO_2} = 10^1$ bar时 S_d ; 15. $P_{CO_2} = 10^2$ bar时 S_c ; 16. $P_{CO_2} = 10^2$ bar时 S_d

P_{CO₂}和温度对方解石和白云石溶解度的影响均很大。

从图1可看出, 在无P_{CO₂}条件下, 方解石、白云石的溶解度随着温度的升高而逐渐增大。方解石、白云石100 °C的溶解度分别为0 °C的1.74和1.50倍。

P_{CO₂}在10^{-3.5} bar以上时, 方解石、白云石的溶解度则随着温度的升高而逐渐降低。

如P_{CO₂}=1 bar时, 方解石、白云石100 °C的溶解度分别为0 °C的0.176和0.152倍。同时, P_{CO₂}越大, 方解石、白云石的溶解度越大, 这一点在较低温度下表现尤其明显。而在较高温度下, 虽然也遵循P_{CO₂}越大溶解度越大的规律, 但在高P_{CO₂}条件下的溶解度与低P_{CO₂}条件下的溶解度相差倍数远不如低温下的大。

在P_{CO₂}小于10^{-3.5} bar而大于0 bar时, 方解石、白云石的溶解度在温度较低时随着温度的升高而逐渐降低, 当温度升高到一定程度后其溶解度则随着温度的升高而逐渐升高, 并且P_{CO₂}越小, 随温度增高而增高的溶解度变化曲线的拐点温度越低, P_{CO₂}越大, 拐点温度越大。而对于这个温度拐点来说, 在同等P_{CO₂}下, 白云石的温度拐点低于方解石。如P_{CO₂}=10⁻⁴ bar时, 白云石的温度拐点出现在75~80 °C之间, 方解石的温度拐点则出现在90~95 °C之间。

在P_{CO₂}、温度相同条件下, 若溶解度以“mg/L”计, 白云石溶解度总是大于方解石溶解度, 而大约在50~55 °C时, 方解石和白云石的溶解度较接近, 高于或低于此温度段二者相差均较大。

2 模拟结果分析

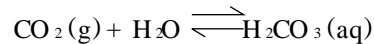
结合现代水化学理论和前人的认识, 对模拟结果分析如下:

P_{CO₂}越大, 方解石、白云石的溶解度越大, 是因为大P_{CO₂}时形成的碳酸较多所致。而无P_{CO₂}条件下, 方解石、白云石的溶解度随着温度的升高而逐渐增大, 是因为高温为两种矿物晶格破坏溶解提供的能量较大所致。

据模拟结果可认为, 在较低温度和较高P_{CO₂}条件下的水中, 方解石和白云石的溶解度更大。当深部

高温、高P_{CO₂}的地下热水在运移到浅部与常温冷水混合后可形成较低温度且P_{CO₂}较高的混合水, 由于混合溶蚀作用, 使得石灰岩或白云岩的岩溶作用将更加强烈^[3,4]。如P_{CO₂}为10 bar、温度为100 °C的1个体积单位的热水和P_{CO₂}为10⁻² bar、温度为18 °C的5个体积单位的冷水相混合, 算得在混合前的原热水和原冷水中方解石的溶解度分别为780.05 mg/L和185.17 mg/L。混合后水的P_{CO₂}和温度将分别为1.675 bar和31.667 °C, 计算得方解石在混合液中的溶解度为1.021.92 mg/L。可见混合液中方解石溶解度比混合前的原热水和原冷水中均增大许多。

前面模拟结果显示方解石、白云石的溶解度在无P_{CO₂}时随着温度的升高逐渐增大, 在P_{CO₂}较大时其溶解度则随着温度的升高而逐渐降低, 产生这种现象的原因显然与溶解过程中CO₂有关。笔者经过反复对比分析认为, 这主要是由于CO₂溶于水形成H₂CO₃的反应受温度影响很大造成的。下面我们分析该反应过程:



按质量作用定律, 平衡时有:

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{CO}_2(\text{g})]}$$

式中: K_{CO_2} 为反应式的平衡常数(无量纲); 方括号内各项为活度(单位mol/L)。

经用PHREEQC软件模拟, K_{CO_2} 随温度的增高明显降低(表2), 0 °C时 K_{CO_2} 是100 °C时 K_{CO_2} 的7.413倍, 那么在相同P_{CO₂}下, 100 °C时H₂CO₃的活度比0 °C时将降低7.413倍。这也就是说, 在相同P_{CO₂}下, 温度越高H₂CO₃的活度越低。高温溶液中形成H⁺也必然会少很多, 因此该溶液对方解石、白云石的侵蚀性必然显著降低。根据所选定较高P_{CO₂}(10^{-3.5} bar以上)的模拟结果, 方解石、白云石的溶解度在100 °C时分别为0 °C时0.14~0.19倍和0.14~0.17倍。从上述分析可看出, 目前许多文献只是简单地认为方解石、白云石的溶解度随着温度的升高而逐渐降低的观点是不全面的, 之所以产生如此结论, 应该是与前人只做了有一定P_{CO₂}条件下的溶蚀实验而没有进行无P_{CO₂}或P_{CO₂}很小条件下实验有很大关系的。

表2 不同温度条件下的K_{CO₂}计算值

Tab 2 The calculated K_{CO_2} at different temperature

温度	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
lg K_{CO_2}	-1.11	-1.27	-1.41	-1.52	-1.62	-1.71	-1.78	-1.85	-1.90	-1.94	-1.98

对于在所模拟的0~100 温度范围内,当 P_{CO_2} 很小($0 < P_{CO_2} < 10^{-3.5}$ bar)时所出现的方解石、白云石溶解度开始是随着温度的升高而逐渐降低,当温度升高到一定程度后其溶解度则随着温度的升高而逐渐升高,并且 P_{CO_2} 越小,其溶解度出现随温度增高而增高的拐点温度越低的现象,应该是碳酸和温度对方解石和白云石溶解所起的作用不同所致。即在温度较低时,碳酸对方解石、白云石的溶解起主要作用,因此表现出同高 P_{CO_2} 条件下相似的变化特点,即溶解度随温度的升高而降低;当温度较高时,由于 CO_2 量很少,所形成的碳酸量更少,碳酸对方解石、白云石溶解起的作用很有限,而此时较高的温度能量对方解石、白云石的溶解起主要作用,其溶解度表现出和无 P_{CO_2} 条件下的情形一样,即随着温度的升高而逐渐增大。因此也就出现 P_{CO_2} 越小,高温水热能量对方解石、白云石溶解起的作用就越小,所以其溶解度出现随温度增高而增高的拐点温度越低的现象。

3 结论与讨论

从前面的分析可推论, P_{CO_2} 和温度对方解石和白云石溶解度的影响均很大;无 P_{CO_2} 时其溶解度随着温度的升高而逐渐增大;当 P_{CO_2} 较大($P_{CO_2} > 10^{-3.5}$ bar)时其溶解度随温度的升高而降低;当 P_{CO_2} 很小时($0 < P_{CO_2} < 10^{-3.5}$ bar),温度较低时,其溶解度随着温度的升高而逐渐降低,当温度升高到一定程度后其溶解度则随着温度的升高而逐渐升高,其原因是碳酸和温度对方解石和白云石溶解所起的作用大小不同而引起。高 P_{CO_2} 时的溶解度大于同温度下低 P_{CO_2} 条件下的溶解度;溶解度在较大 P_{CO_2} 时随温度的升高而降低的原因主要是 CO_2 在高温下形成碳酸的能力较差所致;在 P_{CO_2} 、温度相同条件下,若溶解度以“mg/L”计,白云石溶解度总是大于方解石溶解度,并且约在50~55 时,方解石和白云石的溶解度较接近,高于或低于此温度段二者相差均较大。在地下深部温度较高的地下水由于变质作用、热液入侵等原因常含较高的 CO_2 ^[5],故其对碳酸盐岩的侵蚀性较高。但前述分析表明,较低温度和较高 P_{CO_2} 的地下水对石灰岩、白云岩侵蚀性更强。当高温、高 P_{CO_2} 的地下水运移至地下

浅部与冷水混合成温度较低的水时,虽然混合水的 P_{CO_2} 较原深部热水有所降低,但混合水中方解石、白云石的溶解度比混合前的原热水和原冷水中均增大许多,也就是说混合水对方解石、白云石具有很强的侵蚀性。热水岩溶区地下浅部岩溶发育程度常比深部强烈应与此作用有一定关系。

在同一天然热水岩溶区,经常会见到水温高时岩溶发育程度较低,钻孔涌水量或泉水流量较小,而水温较低时岩溶发育程度较强烈,钻孔涌水量或泉水流量较大的现象。人们常将这种现象归结为深部热水在向地表浅部运移过程中由于浅部地下水循环条件较好,岩溶较发育,从而造成冷热水混合,致使水温降低,而大量冷水的混入造成水量增大。本文分析应该认为,不仅浅部地下水循环条件较好,岩溶较发育,造成冷热水混合,而且混合后的岩溶水又反过来促进岩溶作用的发展。

此外,在天然地下热水中常含有较多的 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 K^+ 、 Na^+ 等离子,由于盐效应,将大大提高石灰岩、白云岩的溶解度^[3,6,7],在一些条件下,地下热水中还含有硫酸等,它也会使碳酸盐岩的溶蚀作用增大很多。

致谢: 在本文的撰写过程中得到刘再华研究员的指正和帮助,在此表示感谢。

参考文献

- [1] 闫庆桐. 热水岩溶与热水成矿初探[J]. 水文地质工程地质, 1983, (1): 17- 22
- [2] 张之淦. 岩溶发生学[M]. 桂林: 广西师范大学出版社, 2006: 36 - 39
- [3] 刘再华, W. D reybrodt, 韩军, 等. $CaCO_3$ - CO_2 - H_2O 岩溶系统的平衡化学及其分析[J]. 中国岩溶, 2005, 24(1): 1- 14
- [4] 任美镔, 刘振中. 岩溶学概论[M]. 北京: 商务印书馆, 1983: 4: 94 - 97.
- [5] 闫志为, 韦复才. 地下水中 CO_2 的成因综述[J]. 中国岩溶, 2003, 22(2): 118- 123
- [6] 闫志为. 硫酸根离子对方解石和白云石溶解度的影响[J]. 中国岩溶, 2008, 27(1): 24- 31.
- [7] 闫志为, 张志卫. 氯化物对方解石和白云石矿物溶解度的影响[J]. 水文地质工程地质, 2009, 36(1): 113- 118

(下转第41页)

Development mechanism of relative high-quality oil reservoir in the deeply buried sandstone in the Junggar Basin — Leaching and corrosion

HU Hairyan¹, WANG Guo-jian²

(1. School of Geosciences, Yangtze University, Jingzhou, Hubei 434023, China;

2. Institute of SINOPEC's petroleum geology, Wuxi, Jiangsu 214151, China)

Abstract: The target formation, Jurassic sandstone is buried deeply (deeper than 5 800m), so if there is high-quality reservoir is the key problem in oil exploration. The formation mechanism of the Jurassic sandstone and development mechanism of the high-quality reservoir by means of microscope, logging and experiment test and so on are studied in the paper. The results show: (1) The Jurassic sandstone has been under super-pressure during the late diagenesis stage, leading to fine grain size, mainly siltstone and fine sandstone, with high fragment content (up to 90%) and low degree of composition maturity. Grain coat of chlorite is favorable for porosity but liable to make the pore throat being jammed, resulting in lower permeability. The organic acid in the earlier accumulated oil and gas dissolves the feldspar and debris forming precipitating material of kaolinite and quartz, which is unfavorable for the formation of the reservoirs. (2) There is a secondary pore developed zone in the sandstone of the upper Xishanyao Group, the Jurassic System, whose porosity and permeability increases respectively from 7% to 11% and from 0.5md to 2.5md. That secondary pore developed zone, mainly formed by both of the atmospheric fresh water leaching on the surface and the afterwards corrosion under the ground, locates in the weathered sandstone beneath the unconformity (about - 5 850m deep) between the Jurassic and Cretaceous Systems.

Key words: the Junggar Basin; deep reservoir; grain coats; super-pressure; early oil or gas accumulation

(上接第10页)

Influences of temperature and P_{CO_2} on the solubility of calcite and dolomite

YAN Zhiwei, LU Hui-li, ZHANG Zhi-wei

(1. Department of Resource and Environmental Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China;

2. The Guangxi Key Laboratory of Environmental Engineering, Protection and Assessment, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract: With the hydro geochemistry program PHREEQC, the solubility of calcite and dolomite in pure water are simulated and analyzed under different conditions (P_{CO_2} 0~ 100bar and temperature 0~ 100 °C). The result shows that P_{CO_2} and temperature have great effect on their solubility. The solubility increases along with temperature when there is no P_{CO_2} due to the more energy provided by the crystal lattice destruction and the high dissolution temperature. The solubility decreases along with the increases in temperature at higher P_{CO_2} ($P_{CO_2} = 10^{-3.5}$ bar) because it is difficult for CO_2 to become carbonic acid at high temperature. At lower P_{CO_2} ($0 < P_{CO_2} < 10^{-3.5}$ bar), the solubility also decreases along with the temperature increasing at low temperature, but increases at certain high temperature. The solubility of calcite and dolomite mainly depends on CO_2 at low temperature, but depends on temperature at high temperature. The solubility under high P_{CO_2} is greater than that under low P_{CO_2} at the same temperature. When the deep hot water with more CO_2 mixed with the shallow normal underground water, the corrosion will be enhanced remarkably.

Key words: calcite; dolomite; solubility; temperature; P_{CO_2}