

杨飞, 申志超, 杜江民, 等. 有机酸对致密砂岩中黏土矿物的选择性溶蚀研究[J]. 岩矿测试, 2023, 42(3): 478–490. doi: [10.15898/j.ykcs.202211210222](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202211210222).

YANG Fei, SHEN Zhichao, DU Jiangmin, et al. Selective Dissolution of Clay Minerals in Tight Sandstone by Organic Acids[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(3): 478–490. doi: [10.15898/j.ykcs.202211210222](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202211210222).

有机酸对致密砂岩中黏土矿物的选择性溶蚀研究

杨飞^{1,2}, 申志超^{1,2*}, 杜江民^{1,2}, 王芳³, 董博^{1,2}

- (1. 河北地质大学地球科学学院, 河北 石家庄 050031;
2. 河北省战略性关键矿产研究协同创新中心, 河北 石家庄 050031;
3. 河北地质大学华信学院, 河北 石家庄 050031)

摘要: 提升致密背景下相对优质储层预测的能力, 是当今油气勘探开发理论亟待破解的瓶颈和难题。致密油气储层的非均质性强, 黏土矿物含量高且是吸附油接触最多的矿物之一。有机酸对黏土矿物的溶蚀影响, 是实现致密油高效开采的关键。本文选择鄂尔多斯盆地三叠系延长组为研究对象, 通过有机酸与砂岩的溶蚀模拟实验, 对实验产物进行 pH 值、阳离子检测、孔隙度和渗透率测试以及扫描电镜观察。探讨了时间、温度和不同有机酸类型对黏土矿物的溶蚀影响。实验结果显示: ①随着时间的增长(1~9d), 孔隙度增幅呈先增长后降低的趋势, 渗透率的增幅呈持续增长趋势; 温度升高(80~95℃)对有机酸溶蚀致密砂岩中的黏土矿物具有促进作用; ②不同类型的有机酸对黏土矿物具有选择性溶蚀作用。酒石酸溶蚀大量黏土矿物、碎屑长石以及少量方解石胶结物; 乙酸则相反, 主要溶蚀方解石; 甲酸、乙酸和丙酸配比的合酸以及甲酸、乙酸、丙酸和酒石酸配比的合酸溶液, 均优先溶蚀绿泥石化、泥化的长石和方解石, 直至方解石完全溶解; ③不同类型的有机酸对储层物性的改造能力不同, 甲酸对孔隙度的改善不明显, 乙酸和丙酸对孔隙度改善明显, 合酸对孔隙度的影响是单一酸改善的综合反映。综合分析, 有机酸流体与致密砂岩的溶蚀反应机理主要为两种: ①有机酸流体提供氢离子, 溶蚀致密砂岩中的易溶矿物; ②有机酸直接与致密砂岩矿物发生络合反应, 影响络合物稳定性的因素主要是有机酸种类和 pH 值。乙酸、甲酸、丙酸和酒石酸等不同类型的有机酸对致密砂岩中黏土矿物的选择性溶蚀, 对储层物性影响程度不一致。

关键词: 黏土矿物; 致密砂岩; 有机酸; 溶蚀模拟实验

要点:

- (1) 时间的增长、温度的升高能有效地促进有机酸对砂岩中黏土矿物的溶蚀改造能力的增强。
- (2) 不同类型的有机酸对黏土矿物具有选择性溶蚀作用。酒石酸主要溶蚀黏土矿物、碎屑长石以及少量方解石胶结物; 乙酸则相反, 主要溶蚀方解石。
- (3) 有机酸流体提供氢离子, 溶蚀致密砂岩中的易溶矿物。
- (4) 有机酸直接与致密砂岩矿物发生络合反应, 影响络合物的稳定性的因素主要是有机酸种类和 pH 值。

中图分类号: P589.1

文献标识码: A

随着全球油气需求的持续增长, 油气勘探开发理论与技术的进步, 非常规油气资源在世界能源结

构中的比重不断上升^[1]。以致密油藏为代表的非常规油气资源是当今油气勘探开发领域的热点。致密

收稿日期: 2022-11-21; 修回日期: 2022-12-23; 接受日期: 2023-04-06

基金项目: 河北省高等学校科学技术研究项目(ZD2022057); 河北省高等学校研究项目(QN2022064); 河北地质大学青年科技基金项目(QN202233); 河北地质大学教学改革研究与实践项目(2021J57)

第一作者: 杨飞, 博士, 讲师, 从事非常规油气储层研究。E-mail: yfyaolan@sina.com。

通信作者: 申志超, 博士, 讲师, 从事岩石成因、矿床成因(斑岩铜矿)研究。E-mail: shenzhichao1042@163.com。

油是指以吸附或游离态赋存于生油岩中,或与生油岩互层、紧邻的致密砂岩、致密碳酸盐岩等储集岩中,未经过大规模长距离运移的石油聚集。在中国,致密油气分布广泛,潜力巨大,在中国鄂尔多斯、四川、渤海湾、松辽、准噶尔等盆地中发现了丰富的致密油资源,其中致密油储层主要为陆相细砂岩、粉砂岩和泥质粉砂岩^[2]。酸性流体的溶蚀作用导致了致密储层孔隙明显增加,是致密储层增孔的主要因素,也是在致密储层中寻找“甜点”的关键途径^[3]。对于流体改造储层成岩和影响油气成藏方面的研究,前人作了大量的探索,明确有机质热演化流体对致密储层的溶蚀机理是次生孔隙形成的重要机理^[3-7],其中从有机质脱羧引起的碳酸溶蚀假说^[4]和有机酸电离引起的有机酸溶蚀假说^[5]为典型成果。Paul等^[6]提出有机质演化生成的CO₂在完全电离的情况下,最大限度地提供H⁺仅能改善1%~2%的孔隙度。Meshri^[5]认为,烃源岩热演化释放的有机酸提供H⁺的能力是有机质热演化生成CO₂形成碳酸的6~350倍。故对于致密储层来说,探讨有机酸流体对储层的溶蚀机理显得尤为重要。

近些年,前人开展了大量有机酸溶蚀砂岩进而形成次生孔隙的水岩反应模拟实验。诸如:乙酸作用于碎屑长石会形成次生高岭石微晶集合体,与其伴生的还有微晶自形石英^[7]。通过油田水在恒温100℃下持续两周溶蚀斜长石实验,指出砂岩中次生孔隙的发育源于碳酸盐岩和铝硅酸盐的溶解^[8]。斜长石和钾长石为砂岩储层中分布最为广泛的易溶骨架颗粒,其溶解增孔是次生孔隙形成的主要原因^[9-11]。配制与地层水中有机酸组分相近的反应液(浓度为0.17mmol/L、pH为2.75的乙酸),模拟开放-半开放条件下晚成岩期乙酸的溶解作用,提出乙酸优先溶解方解石,其溶出速度大于白云石;钠长石溶出速度大于钾长石;溶解沉淀物为硅质和铝硅酸盐类,由于沉淀时间短,其晶形较差^[12]。通过微斜长石在不同羧酸溶液(乙酸和乙二酸)的100℃和140℃温度下的溶解实验数据,发现温度升高,溶液中阳离子的活性和迁移性均有所增强,提出了温度促进长石的溶解^[13]。而也有专家指出温度对水岩溶蚀作用的影响存在一个温度敏感极值点,在90℃左右^[14],或者在60~80℃之间^[15]。有学者模拟埋藏成岩作用的温压条件,分析了致密砂岩动态溶蚀的孔隙特征及影响因素^[16-18],提出除温压条件外,溶液pH值、长石结构与成分及有机酸类型等多种因素亦会影响有机酸的溶蚀敏感性^[18]。

综合前人对砂岩中有机酸溶蚀作用的研究发现,学者们侧重于研究有机酸对碳酸盐类矿物和长石类矿物溶解的化学机理。有研究表明方解石的溶蚀需要更低的pH值^[19],有机酸中二元酸的酸性很强,能大幅度地提高铝硅酸盐矿物的溶解度^[20-22]。但鄂尔多斯盆地砂岩的非均质性强,其复杂的矿物组分和孔隙结构特征差别很大;致密砂岩储层具有更高的黏土矿物含量,并且在成岩过程中,黏土矿物经常以自生矿物沉淀于孔隙内壁的刚性颗粒表面,原油接触的最主要矿物是致密砂岩储层中的黏土矿物^[23-25]。绿泥石、高岭石、伊利石等矿物作为普遍存在以及重要的黏土的矿物类型,作为影响储层勘探开发的重要因素,其有机酸对黏土矿物的溶蚀影响有待深入研究。本文选择鄂尔多斯盆地三叠系延长组为研究对象,根据烃源岩热演化流体中有机酸类型及含量的比例进行配比,用于酸性流体与砂岩的溶蚀模拟实验,对实验产物的流体样进行pH值和阳离子检测;对反应后的柱体岩样在PoroPDP-200型覆压孔渗仪上进行孔隙度和渗透率的测试,磨制薄片,以及利用扫描电子显微镜进行观察,探讨致密背景下不同有机酸类型对黏土矿物的溶蚀影响,对提升致密背景下相对优质储层预测能力和岩性-地层等隐蔽油气藏的勘探开发具有指导意义。

1 地质背景与样品选取

1.1 地质背景

鄂尔多斯盆地位于华北地台西部,是中国形成最早的陆上第二大盆地,是一个形成于太古界稳定基底上的“稳定沉降、拗陷迁移、扭动明显”的多旋回沉积型克拉通盆地。盆地内可划分为六个一级构造单元(图1),盆地在东南缘在中生代时受陕北斜坡、晋西挠褶带和渭北隆起三个构造单元的区域构造背景控制^[26]。岩性以三角州相、湖相、河流相沉积的砂岩和暗色泥岩为主,且砂岩孔隙结构较好,是较好的储层;泥岩整体沉积厚,有机质丰度很高,是较好的生油及生气的烃源岩。长8和长7油层组位于延长组中下部,代表湖盆最大湖泛期,是延长组的最主要的生油岩系。

1.2 样品选取

在鄂尔多斯盆地南部陕西省铜川市境内姚湾村(科研钻井YW-1)选取岩心样品(采样位置见图1),深度为36.54~156.4m,共86块延长组7段样品,岩性主要为细砂岩和粉砂岩,用于整体把握延长组7段砂岩的岩石学特征以及其中黏土矿物特征。磨制

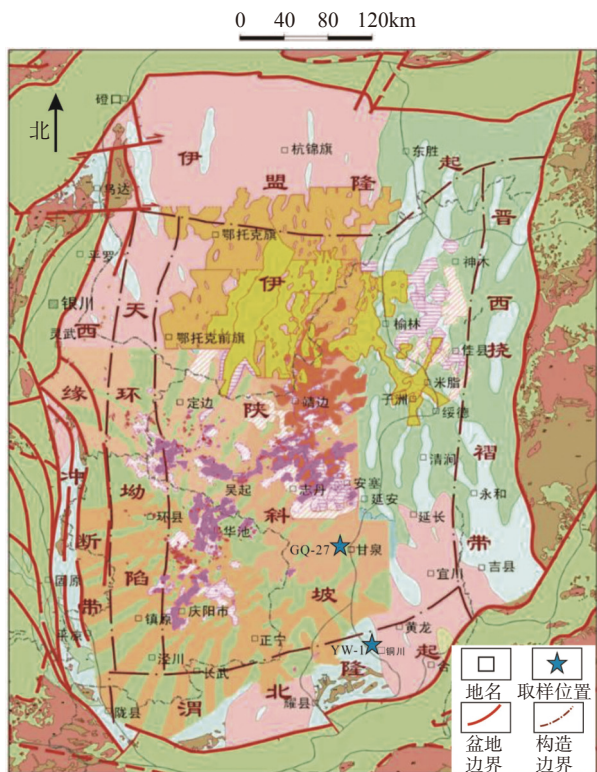


图1 鄂尔多斯盆地构造单元划分及采样位置图
Fig. 1 The substructure and sampling location map of the Ordos Basin.

薄片, 进行 X 射线荧光光谱(XRF)和 X 射线衍射(XRD)分析(图 2), 结果显示: 长 7 段致密砂岩储层中的黏土矿物含量在 5.40%~19.90% 之间(平均 11.89%), 而黏土矿物中绿泥石相对含量平均高达 62.16%。由于岩心样品同一深度只能钻出 3 个实验所需的柱体样品, 选取出致密性强且黏土矿物含量高的样品, 钻出 3 个柱样(直径 2.5cm, 长度 3cm), 作为验证实验组(C7-1), 保障实验结果的真实有效性。

除此之外, 根据钻井样品对延长组 7 段砂岩的初步筛选特征, 在鄂尔多斯盆地甘泉地区挑选长 6 和长 7 露头样品(采样位置见图 1), 共 5 大块, 磨制薄片和 XRF 分析筛选出黏土含量高的样品, 分别选出 C6-1 和 C6-2 两块黏土矿物含量高的样品进行钻柱, 共 23 个柱样(直径 2.5cm, 长度 3cm), 用于多组有机酸对砂岩矿物溶蚀的平行实验。对原始样品进行了孔隙度检测, 均为致密砂岩样品。

2 实验方案制定与分析

2.1 实验方案

综合前人的实验条件及实验成果分析, 设置了本次实验考虑到的参数指标, 分别为温度、溶液 pH、时间、有机酸类型和鄂尔多斯盆地特征砂岩等因素。梳理前人开展的有机酸溶蚀砂岩的模拟实验, 发现前人实验所用有机酸流体性质的确定主要是来源地层水特征和流体包裹体性质分析, 且多以单酸进行溶蚀实验。本次研究中有有机酸类型是根据生烃模拟实验分析检测出的有机酸类型^[27]进行了单一有机酸的选择, 除了有机酸中常见的甲酸、乙酸、丙酸之外, 把此次内陆湖盆相富有机质泥页岩生烃过程中前人未曾注重的酒石酸列入实验元素之一。栾国强等^[28]在泥页岩热演化生成有机酸的实验中也检测到了占比很高的酒石酸(表 1); 除此之外, 根据烃源岩热演化生烃模拟出的致密油大量排出阶段的主要有机酸类型和含量比例(甲酸: 乙酸: 丙酸: 酒石酸的体积比例为 1: 47: 7.4: 84)配制溶蚀实验的反应液^[27]。

通过前人大量的水岩反应实验得知最佳水岩的体积比介于 10: 1 至 15: 1^[28], 本次实验统一设置了水岩体积比为 12.5: 1。在储层成岩过程中, 随着地

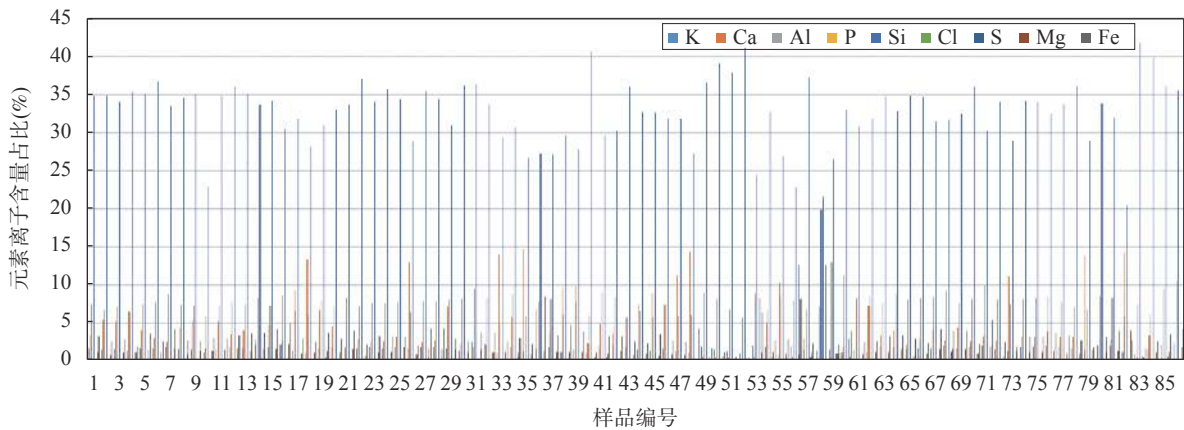


图2 延长组 7 段砂岩 XRF 数据分析
Fig. 2 The map of XRF data analysis of sandstone in Section 7 of Yanchang Formation.

表 1 主要有机酸类型占总有机酸的比例

Table 1 Data comparison of major organic acids.

样品	流体压力 (MPa)	实验温度 (℃)	主要有机酸类型占总有机酸的比例						实验系统
			乙酸(%)	丙酸(%)	甲酸(%)	柠檬酸(%)	酒石酸(%)	富马酸(%)	
1	16.9	250	84.81	9.92	1.55	0.00	0.00	0.00	封闭 ^[27]
2	22.1	300	54.09	9.43	1.14	2.32	29.56	0.39	
3	32.5	350	45.09	7.54	1.16	4.30	38.89	0.15	
4	37.7	370	32.77	5.15	0.68	0.83	57.51	0.00	
5	42.9	400	87.09	10.29	0	0.00	0.00	0.00	
6	52.2	450	34.12	2.71	0.90	60.47	0.00	0.00	
1	15	150	1.04	0	0	0.00	97.67	0.00	半封闭 ^[28]
2	20	200	1.31	0	0	0.72	96.26	1.13	
3	25	250	4.11	0	0	1.44	86.63	1.38	
4	30	300	4.91	2.96	0.46	4.13	72.00	11.06	

层的埋藏深增加,地温也随之增加,因此,温度是储层成岩作用的关键影响因素^[17]。曹平等^[15]指出温度的升高可以促进水岩作用,并且存在一个温度敏感极值点(90℃左右,或者60~80℃之间)。当温度低于敏感极值点时,温度的升高可以加速促进水岩作用,而高于敏感极值点时,水岩作用对温度的敏感性明显降低。综合鄂尔多斯盆地延长组埋深及地热史,在温度点选择了95℃和80℃,代表了成岩埋藏中期对应的温度条件。综合前人对pH值的实验结果和条件设置,为了缩短实验反应时间,选择了pH值为2.5的设置。在储层形成演化过程中,时间是储层重要的影响因素^[29],相对于地质形成演化漫长的时间模拟实验反应时间是短暂的,然而前人的实验均表现出时间对有机酸溶蚀改造储层的影响^[16]。时间的设置参考了大量的前人水岩溶蚀反应结果,确保实验槽中有机酸对矿物的充分溶蚀,选择了3天、6天和9天的两组不同样品的对比实验以及一组连续7天的验证实验。

2.2 产物分析方法

反应后的流体样:①检测pH值;②使用Optima 8000电感耦合等离子体发射光谱仪(美国PerkinElmer公司)检测阳离子,所测标准曲线实用范围为0.1~20mg/L,不在测试范围内的进行稀释,其所作的标准曲线共包含8种离子:K、Ca、Na、Mg、Al、Si、P、Mn。

反应后的柱体岩样用蒸馏水多次冲洗,置于烘干箱中,烘干24h,取出岩样进行测试:①柱体岩样在PoroPDP-200型覆压孔渗仪上进行孔隙度和渗透率的测试,该仪器按照美国石油学会标准(API RP-40)的要求模拟地层覆压(<70MPa)条件下,测量岩样克

氏渗透率(测量范围为0.00001~10md)、岩样孔隙体积和孔隙度(测量范围为0.01%~40%)。渗透率测量采用非稳态法,即压力脉冲衰减法。孔隙度测量通过氦气膨胀原理,采用波依尔定律进行计算采用高精度压力传感器,压力范围0~100psi,精度为全量程的±0.1%;②切片磨制薄片,统计面孔率,对比观察溶蚀孔喉结构和矿物变化;③挑选5~8cm的小块样进行氩离子抛光,采用Quanta450 FEG型场发射环境扫描电子显微镜(中国科学院兰州油气资源研究中心)进行镜下观察。

3 实验结果

3.1 时间和温度变化下有机酸溶蚀砂岩的实验结果

季汉成^[12]通过7d的反应时间,指出了乙酸对碎屑岩颗粒的溶蚀,优先释放的是Ca、Mg、Na、K离子,Al、Si离子释放较慢;溶解沉淀物为硅质和铝硅酸盐类,由于沉淀时间短,其晶形较差。杨俊杰^[7]通过33d的反应时间,模拟出乙酸溶蚀碎屑长石,及次生高岭石微晶集合体和微晶自形石英形成过程。刘锐娥等^[16]通过100h动态溶蚀观察对鄂尔多斯盒8段不同类型砂岩进行孔隙特征分析。王琪等^[17]、汪洋等^[30]通过72h的反应时间,探讨了长石溶蚀率明显增大;方解石溶蚀率先增后减的一个过程。前人使用的实验温度在60~300℃之间^[7,12-14,17,26,31],指出温度对于酸性流体溶蚀砂岩起到促进作用。进而设计了本研究的前2组实验,实验条件的恒温温度设置为96℃,其反应液pH值为2.5的甲酸、乙酸、丙酸和酒石酸的合酸反应液(表2中用甲乙丙酒简写,表示有机酸种类和含量的体积配比为1:47:7.4:84的合酸反应液;文章中之后出现的合酸亦是

此反应液的简称。表 4、表 5 和图中出现的甲乙丙酸是甲酸、乙酸和丙酸含量配比为的 1 : 47 : 7.4 的反应液的缩写), 时间设定为 3d、6d 和 9d。从表 2 实验结果可以看出, 实验后的 pH 值均增大, 说明溶蚀反应消耗有机酸量, 且在 6d 时 pH 值最大。与此同时, 对于 C6-1 和 C7-1 这两个砂岩样品均在 6d 时实验后的孔隙度最大。相较于 C6-1 样品来说, 原始更为致密的 C7-1 样品增孔量不大。

为更好地观察时间对有机酸溶蚀砂岩的影响, 补充一组 1、2、3、4、5、6、7d 的连续性的合酸溶蚀实验(表 3), 其恒温温度为 80℃, 初始 pH 均为 2.5。实验后的 pH 逐渐变大, 说明反应时间和消耗的酸量呈正相关, 推断随着时间的增加(1~7d), 有机酸溶蚀砂岩的作用在持续进行。薄片的镜下统计的总面孔率数据显示, 在 4d 时, 面孔率和 1d 时相同, 其余天数面孔率均明显增大, 推测 4d 的镜下切片存在一定的误差。随着时间的增加, 合酸对砂岩的溶蚀面孔率改善呈增大的趋势。

3.2 不同有机酸类型溶蚀砂岩的实验结果

为探讨不同有机酸类型对砂岩中矿物溶蚀的差异性, 设计了单一酸和合酸的溶蚀致密砂岩的对比实验(表 4 和表 5)。C6-1 样品实验的恒温温度为 95℃, 初始 pH 值均为 2.5(表 4)。C6-2 样品实验的

恒温温度为 80℃, 初始 pH 值均为 2.5(表 5)。表 4 显示: 有机酸类型对砂岩的溶蚀作用的影响结果显示, 合酸对孔隙度的影响大于单一的酸。薄片下的总面孔率统计是观察的薄片孔隙情况, 与实测的孔隙度增长存在一定的差别, 推测为磨的薄片位置的选择性差异导致。故对砂岩物性的影响分析主要参考实验前后孔隙度和渗透率数据。表 5 数据显示: 孔隙度和渗透率均有所增加; 面孔率统计可见甲酸改善作用最小, 丙酸和合酸对致密砂岩样品的改善作用明显。

4 讨论

4.1 有机酸流体对储层砂岩的物性改造分析

随着时间的增长, 有机酸溶蚀砂岩的孔隙度的增长量呈先增长后降低的趋势(图 3), 在 4d 时孔隙度的增长量达到最大, 随后孔隙度的增长量趋于缓慢降低; 有机酸对于砂岩渗透率的作用与反应时间呈线性关系, 其拟合指数 R^2 达到 0.9264, 表明随着时间的增加, 有机酸对砂岩渗透率的溶蚀改善持续增长。

不同的有机酸类型对孔隙度和渗透率的影响存在明显差异(图 4), 在酒石酸、乙酸、甲酸和丙酸 4 种单一酸对孔隙度的影响中丙酸最强(图 4a), 对渗

表 2 样品实验条件及实验后的 pH 值、孔隙度和总面孔率统计数据

Table 2 Sample experimental conditions and statistical data of pH value, porosity, and total porosity after the experiment.

实验样品编号	岩性	溶液配比	温度点(℃)	恒温时间(d)	实验后 pH 值	实验后孔隙度(%)	总面孔率(%)
C7-1-1	砂岩	甲乙丙酒	96	3d	3.74	8.034	2
C7-1-2	砂岩	甲乙丙酒	96	6d	4.26	8.575	5
C7-1-3	砂岩	甲乙丙酒	96	9d	4.21	8.509	5
C6-1-1	砂岩	甲乙丙酒	96	3d	3.51	11.745	15
C6-1-2	砂岩	甲乙丙酒	96	6d	3.97	13.343	16
C6-1-3	砂岩	甲乙丙酒	96	9d	3.7	12.805	10

注: 甲乙丙酒为甲酸、乙酸、丙酸、酒石酸的体 积比为 1 : 47 : 7.4 : 84。

表 3 不同时间的溶蚀实验前后样品的 pH 值、总面孔率和物性变化

Table 3 Changes in pH value, total porosity, and physical properties of samples before and after experiments at different time.

实验样品编号	实验时间	实验后 pH	原孔隙度(%)	实验后孔隙度(%)	原渗透率(md)	实验后渗透率(md)	总面孔率(%)
C6-2-1	1d	3.01	8.233	8.465	0.0138	0.0141	5
C6-2-2	2d	3.4	7.296	7.487	0.0101	0.0181	7
C6-2-3	3d	3.52	7.488	7.756	0.0111	0.0266	9
C6-2-4	4d	3.52	7.905	8.42	0.0101	0.0268	5
C6-2-5	5d	3.67	6.974	7.361	0.0103	0.0283	10
C6-2-6	6d	3.72	8.032	8.43	0.0125	0.0396	14
C6-2-7	7d	3.8	7.407	7.741	0.0119	0.0384	13

表 4 不同类型有机酸溶蚀实验后样品的 pH 值、孔隙度和总面孔率统计数据

Table 4 Statistical data on pH value, porosity, and total porosity of samples in different types of organic acid dissolution experiments.

实验样品编号	实验条件	原始 pH 值	实验后的 pH 值	实验后孔隙度(%)	总面孔率(%)
C6-1-0	去离子水, 25℃, 9d	-	-	9.794	6
C6-1-5	酒石酸, 95℃, 9d	2.5	3.26	10.448	6
C6-1-6	乙酸, 95℃, 9d	2.5	3.6	10.29	20
C6-1-7	甲乙丙酸 ^a , 95℃, 9d	2.5	3.81	12.0623	20
C6-1-8	甲乙丙酒酸 ^b , 95℃, 9d	2.5	3.7	12.8085	10

注: a 为甲酸、乙酸、丙酸的体积比为 1 : 47 : 7.4; b 为甲酸、乙酸、丙酸、酒石酸的体积比为 1 : 47 : 7.4 : 84。下同。

表 5 不同类型有机酸溶蚀实验前后样品的 pH 值、总面孔率和物性变化

Table 5 Changes in pH value, total porosity, and physical properties of samples before and after different types of organic acid dissolution experiments.

实验样品编号	溶液配比	实验前 pH 值	实验后 pH 值	原始孔隙度(%)	实验后孔隙度(%)	原始渗透率(md)	实验后渗透率(md)	总面孔率(%)
C6-2-0	去离子水	-	7.94	7.401	7.472	0.0141	0.0184	5
C6-2-8	酒石酸	2.5	3.47	7.348	7.541	0.0133	0.0261	8
C6-2-9	乙酸	2.5	3.58	7.425	7.921	0.013	0.0372	8
C6-2-10	甲酸	2.5	3.55	7.872	8.363	0.0126	0.0285	6
C6-2-11	丙酸	2.5	3.65	7.764	8.751	0.0131	0.0301	10
C6-2-12	甲乙丙酸	2.5	3.67	8.252	9.164	0.0122	0.0311	8
C6-2-13	甲乙丙酒酸	2.5	3.72	8.032	8.43	0.0125	0.0396	14

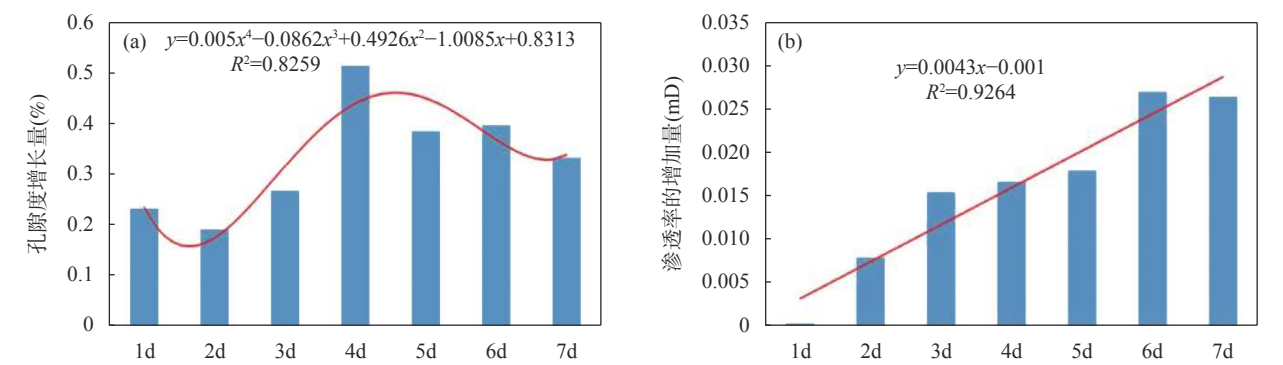


图3 时间与有机酸溶蚀砂岩孔隙度(a)和渗透率(b)的关系

Fig. 3 Effect of time on (a) porosity and (b) permeability of organic acid solution sandstone.

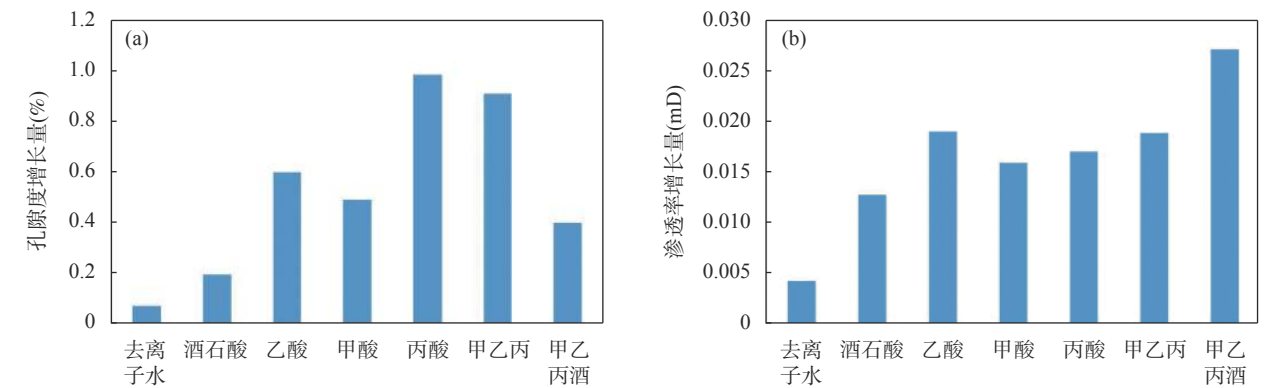


图4 不同的有机酸类型对储层(a)孔隙度和(b)渗透率的影响

Fig. 4 Effects of different organic acids types on (a) reservoir porosity and (b) permeability.

透率的影响中乙酸最强(图4b);合酸对致密砂岩孔隙度的影响是单一酸的综合。综合这两组实验的物性数据,推断不同的有机酸类型对储层改造的能力不同。

4.2 有机酸溶蚀致密砂岩中黏土矿物能力的因素分析

不同有机酸类型对砂岩黏土矿物溶蚀的差异性实验后,反应溶液中 Mg、Fe、Na、Al、Ca 和 K 离子等析出的离子浓度(图5)。图5显示除酒石酸外,其余有机酸溶液溶蚀均大量析出 Ca 离子(图5中 a,c)。酒石酸几乎不析出 Ca 离子,与乙酸相比,相差3个数量级(图5中 a,c),分析其他金属离子析出情况见图5中 b,d。而 Ca 离子多用于指示碳酸盐矿物,推断不同的有机酸类型对于碳酸盐矿物的改造能力不同。观测其反应后溶液组分和溶出的 K、Na 离子浓度的变化,发现不同的有机酸类型对于 K 和 Na 离子的影响虽然不同,但整体析出量变化范围不大,推断溶液中的不同的有机酸类型对于 K 长石的改造能力

的影响不大,其中 Na 离子的析出量较 K 离子高,根据矿物能量原理,相同条件下,分解钾长石所需要的能量高于钠长石,钠长石较钾长石优先分解^[16]。

与此同时,Al 和 Si 离子的析出量只有在酒石酸的反应液中析出量较大,酒石酸又称二羟基琥珀酸,属于二元酸,可以显著地加快长石溶解速度^[32],而乙酸和丙酸对长石溶解速率的影响很小^[33]。在酒石酸中析出的 Al 离子明显高于其他离子,推测酒石酸可对黏土矿物溶蚀起到一定的影响;其他反应酸溶液中 Al 离子析出量很低,印证了有机酸与长石类矿物反应的过程中羧酸根离子与溶液中 Al^{3+} 发生络合反应,流体中 Al^{3+} 的浓度降低的理论。酒石酸析出的 Mg、Al、Fe、Si 离子的量明显高于其他单酸。不同的有机酸类型对于 Mg 和 Fe 离子的影响不同,酒石酸溶蚀析出的 Mg、Fe 离子浓度明显高于其他反应液,推测酒石酸溶蚀蒙脱石和绿泥石的能力强于其他酸,或者说酒石酸促进黏土矿物的转化。

通过对不同类型的有机酸与 C6-2 砂岩样品的

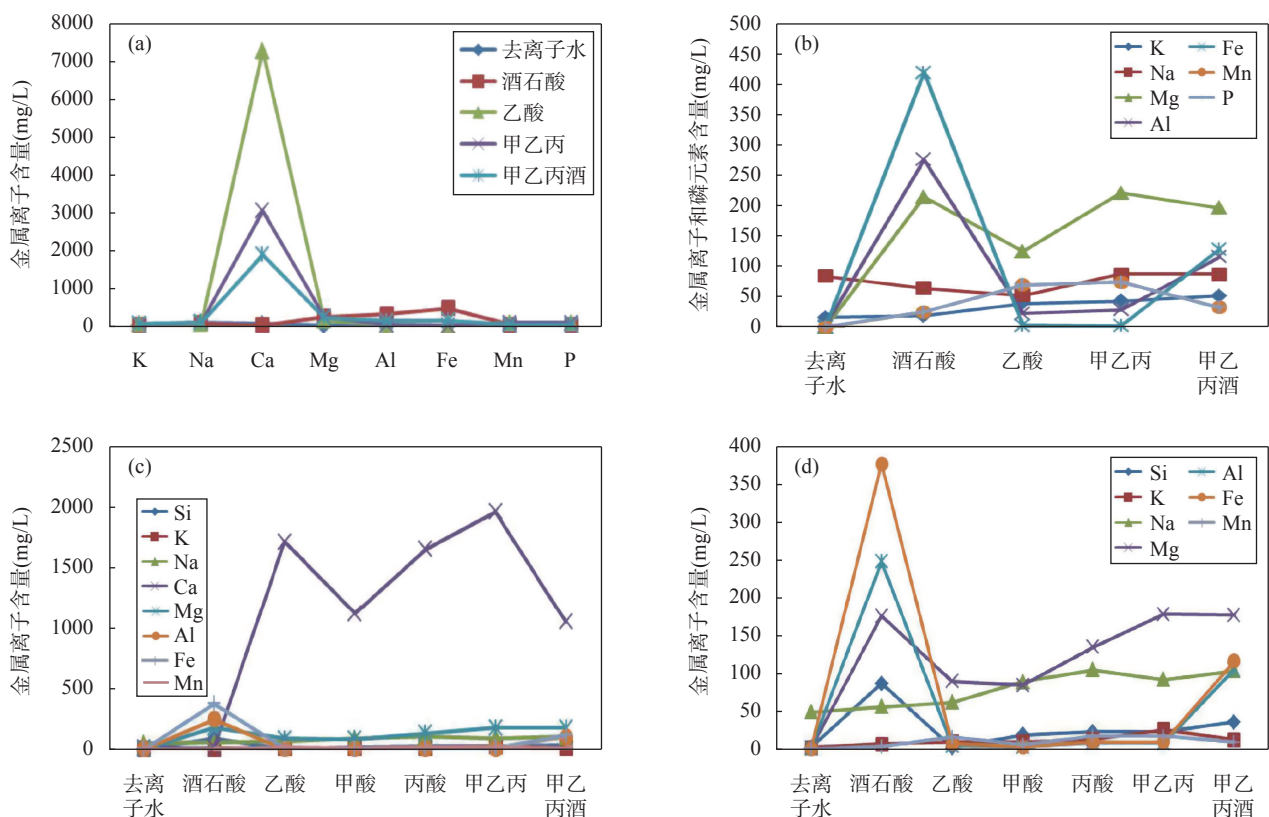


图5 两组实验不同有机酸类型溶蚀砂岩析出金属离子含量分析(a和c是两组实验的所有金属离子含量分析。由于Ca离子析出量过多,b和d是对应剔除Ca离子的其他离子含量分析)

Fig. 5 Analysis of metal cations precipitated from corroded sandstone with different organic acids in two groups of experiments. a and c are all metal ion content analysis for the two sets of experiments. Due to the excessive precipitation of Ca ions, b and d are the analysis of other ions content excluding Ca ion.

溶蚀实验后的固体样品进行扫描电镜观察,发现酒石酸溶蚀过后的样品中方解石溶蚀圆化的边缘,还存在很多方解石(图6中a,b);溶出的多为绿泥石组分(图6c),形成孔喉;Na长石溶蚀现象明显(图6d)。乙酸溶蚀过后的样品中方解石已全部溶蚀干净,且长石溶蚀现象明显(图6中e,f,g,h);溶蚀后形成的粒间孔(图6g)。合酸溶蚀过后的样品中局部可见少量未溶方解石,只剩下残余斑状(图6中i,j);可见K长石表面的黏土矿物溶蚀(图6j);长石溶蚀现象明显(图6中k,l);长石溶蚀附近可见新生矿物颗粒附着(图6l)。综合溶蚀作用析出的不同阳离子情况和镜下观察,指出不同的有机酸类型溶蚀不同的矿物,其中酒石酸对黏土矿物溶蚀能力更强。

综合有机酸和有机酸根离子与砂岩的交换反应实验分析:伴随烃类的充注流体呈酸性,有机酸流体提供氢离子溶蚀致密砂岩中的易溶矿物;除此之外,有机酸溶液与致密砂岩矿物发生络合反应,会形成与金属的配位共价键,得到单齿或多齿螯合物,或者弱电子供体-受体复合物^[17,19]。络合物的稳定性受多

种因素的影响,特别是有机酸种类和pH值^[20],与本研究结果一致。酒石酸是多功能 α -羟基酸与黏土矿物在配体交换反应中是非常有效的。

黏土组分的溶蚀分析主要参考溶出的Mg、Fe、Na、Al和Si离子浓度的变化(图7)。时间对Mg、Fe离子浓度的影响受原始样品的影响(图7中a,b)。对于C6-2样品来说,在Fe、Al、Si、K和Na离子在4d之后出现稳定下降的趋势(图7中b,c,d,e,f),其离子浓度的变化与时间呈多项式关系,拟合指数 R^2 约为0.9以上。随温度的升高(80℃升到95℃),析出的阳离子有增多的趋势,温度对Mg、Fe、Al和K离子的浓度影响明显(图7中a,b,c,e),析出量明显增大。提出温度只影响溶蚀速率;温度对矿物的溶蚀确实有促进作用。

5 结论

本文选择鄂尔多斯盆地三叠系延长组为研究对象,根据烃源岩热演化流体中有机酸类型及含量的比例进行反应液配比,用于砂岩的溶蚀模拟实验。

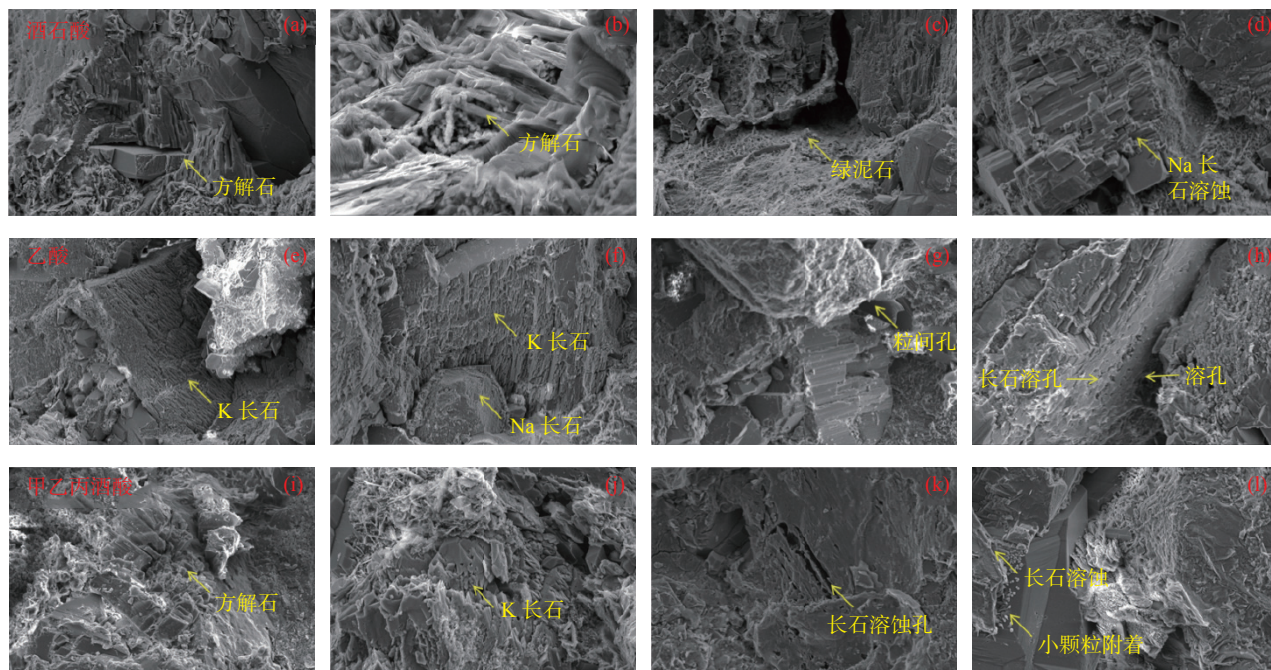


图6 酒石酸溶蚀过后,仍存在很多方解石(a,b),溶出的多为绿泥石组分(c);形成孔喉;钠长石溶蚀现象明显(d)。乙酸溶蚀过后,长石溶蚀现象明显(e,f,g,h);溶蚀后形成粒间孔(g)。合酸溶蚀后局部可见少量未溶方解石(i);见钾长石表面的黏土矿物溶蚀(j);长石溶蚀附近可见新生矿物颗粒附着(k,l)

Fig. 6 After tartaric acid dissolution, the dissolution of calcite is not obvious, and there are still many calcites (a, b); most of the dissolution is chlorite component (c), forming pore throat; Na feldspar dissolution is obvious (d). No calcite was found in the samples after acetic acid dissolution, feldspar dissolution was obvious (e, f, g, h), and intergranular pore formed after dissolution (A small amount of undissolved calcite (i) can be seen locally in the samples after acid dissolution, clay mineral dissolution on the surface of K feldspar (j), and new mineral particles attachment (k, l) can be seen near feldspar dissolution.

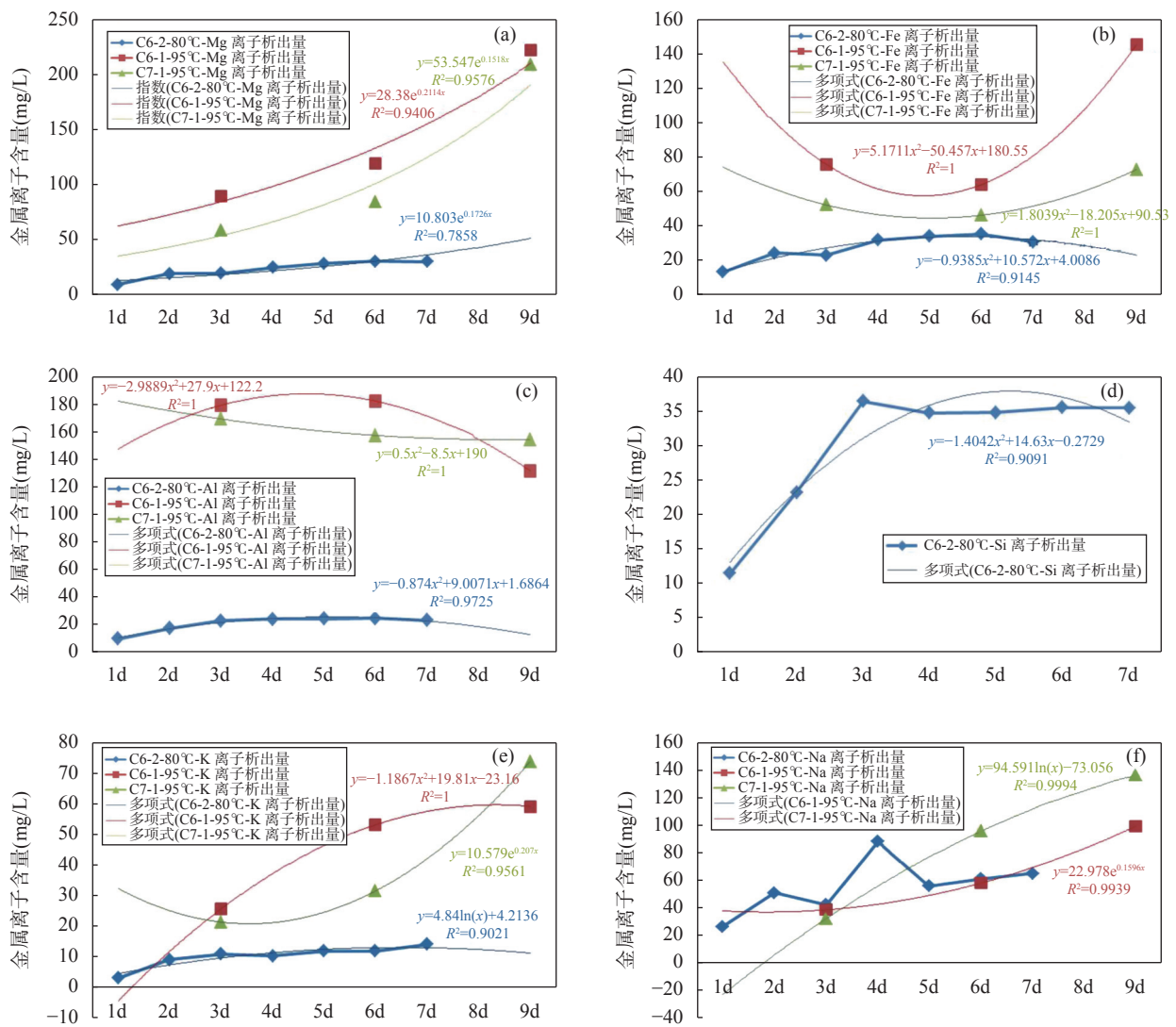


图7 时间与有机酸溶蚀砂岩析出 Mg (a)、Fe (b)、Al (c)、Si (d)、K (e) 和 Na (f) 离子的浓度

Fig. 7 Relationship between time and the concentration of Mg (a), Fe (b), Al (c), Si (d), K (e), and Na (f) ions precipitated from organic acid eroded sandstone.

通过实验前后柱体岩样在 PoroPDP-200 型覆压孔渗仪上进行孔隙度和渗透率测试,量化溶蚀作用强弱;薄片鉴定和扫描电子显微镜下观察样品的岩石学特征,对比实验前后样品的胶结物和孔隙表征;结合 pH 值和流体中溶蚀析出的阳离子数据,量化有机酸对黏土矿物的溶蚀情况,用于探讨不同反应条件下有机酸对砂岩中黏土矿物的溶蚀程度。实验结果表明:①随着时间的增长(1~9d),其孔隙度溶蚀增幅先增长后降低,渗透率的增幅呈持续增长趋势;温度升高对有机酸溶蚀砂岩确实起到促进作用。②酒石酸大量溶蚀粒间黏土矿物,只少量溶蚀方解石胶结物;乙酸则相反,主要溶蚀方解石;丙酸溶蚀的先后顺序为:从方解石到长石碎屑颗粒,从溶蚀

胶结物杂基到泥化了的长石;甲乙丙合酸和甲乙丙酒合酸从绿泥石化和泥化的长石和方解石开始溶解,到方解石逐渐溶完形成定向性的溶蚀颗粒。③甲酸对孔隙的改善非常不明显;丙酸对孔隙度改善很大;合酸对孔隙度的影响是单酸影响的综合反映。

本研究结合烃源岩热演化过程中不同阶段产生的有机酸类型及含量,探讨了砂岩成岩过程中有机酸流体对黏土矿物的改造能力。对提升致密背景下相对优质储层预测能力提供了理论依据,但有机酸流体对原始致密样品的物性改善作用有限,原始孔隙越好有机酸的溶蚀作用越强,改善的孔隙度和渗透率越大;且不同的有机酸类型对矿物具有选择性

溶蚀现象;致密砂岩样品的矿物种类的多样性;这三点限制了有机酸对黏土矿物的溶蚀机理分析。今后研究可尝试开展黏土单矿物与不同有机酸的溶蚀机理分析。

Selective Dissolution of Clay Minerals in Tight Sandstone by Organic Acids

YANG Fei^{1,2}, SHEN Zhichao^{1,2}, DU Jiangmin^{1,2}, WANG Fang³, DONG Bo^{1,2}*

(1. College of Earth Sciences, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, China;

2. Hebei Province Collaborative Innovation Center for Strategic Critical Mineral Research, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, China;

3. Huaxin College of Hebei Geo University, Shijiazhuang 050031, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The increase in time and temperature can effectively promote the enhanced ability of organic acids to dissolve and transform clay minerals in sandstone.
- (2) Different types of organic acids have selective dissolution effects on clay minerals. Tartaric acid mainly dissolves clay minerals, detrital feldspar and a small amount of calcite cement; on the contrary, acetic acid mainly dissolves calcite.
- (3) Organic acid fluids provide hydrogen ions to dissolve easily occurring minerals in dense sandstone.
- (4) Organic acids directly react with dense sandstone minerals, and the main factors affecting the stability of the complex are the type and pH of organic acids.

ABSTRACT

BACKGROUND: Improving the prediction ability of relatively high-quality reservoirs under tight backgrounds is a bottleneck and a challenge in current oil and gas exploration and development theories. For tight reservoirs, exploring the dissolution mechanism of organic acid fluids on the reservoir is particularly important. Previous researchers have conducted a large number of water rock reaction simulation experiments on the dissolution of organic acids leading to the formation of secondary pores. It is proposed that the dissolution effect of acidic fluids is the main factor for increasing porosity in tight reservoirs, and it is also a key way to find “sweet spots” in tight reservoirs^[3]. Based on previous research on dissolution pores in sandstone, scholars have focused on studying the chemical mechanism of organic acids in the dissolution of carbonate and feldspar minerals. Some studies have shown that the dissolution of calcite requires a lower pH^[19] and the acidity of binary acid is very strong, which can greatly improve the solubility of aluminosilicate minerals^[20-22]. However, the heterogeneity of tight sandstone reservoirs is strong, and its complex mineral components and pore structure characteristics differ greatly; it has a higher content of clay minerals, and during the diagenesis process, clay minerals often precipitate on the rigid particle surface of the pore inner wall as authigenic minerals. The main mineral in contact with crude oil is of clay composition in dense sandstone reservoirs^[23-25]. Chlorite, kaolinite, illite and other minerals are common and important clay mineral types. As important factors affecting reservoir exploration and development, their organic acid dissolution effects on clay minerals need to be further studied.

OBJECTIVES: (1) In order to explore the main influencing factors of organic acids on the dissolution of clay minerals in tight sandstone, by analyzing the influence of time, temperature and different types of organic acids on the dissolution of clay minerals. (2) To reveal the dissolution reaction mechanism between organic acid fluids and

tight sandstone, providing a theoretical basis for improving the prediction ability of relatively high-quality reservoirs under tight backgrounds.

METHODS: (1) The Triassic Yanchang Formation in the Ordos Basin was selected as the research object, and the ratio of reaction fluid to sandstone dissolution simulation experiment was conducted according to the type and content of organic acid in the thermal evolution fluid of Source rock. (2) After the reaction, the column rock sample was rinsed multiple times with distilled water, placed in a drying oven, dried for 24h, and then taken out for testing. The porosity and permeability of the column rock sample after the reaction were tested on the PoroPDP-200 overlying pressure pore permeability meter before and after the experiment, and the intensity of dissolution was quantitatively calibrated. (3) Small samples of 5-8cm for argon ion polishing were selected, and observed under the Quanta450FEG field emission environment scanning electron microscope (Lanzhou Oil and Gas Resources Research Center, Chinese Academy of Sciences). Then, through thin section identification and scanning electron microscope observation of the petrology characteristics of the samples, the cement and pore characteristics of the samples before and after the experiment were compared. (4) Using Optima 8000 inductively coupled plasma-optical emission spectrometer (PerkinElmer Company, USA) to detect cations, the practical range of the measured standard curve was 0.1-20mg/L, and samples that were not within the test range were diluted. The standard curve solution contains a total of 8 ions: K, Ca, Na, Mg, Al, Si, P and Mn.

RESULTS: (1) With the increase of time (1-9 days), the increase of porosity dissolution increases first and then decreases, reaching its peak at 6 days; the increase of penetration rate shows a continuous growth trend. The increase in temperature can also promote the dissolution of sandstone by organic acids (Fig.3, Fig.4). (2) Different types of organic acids have selective dissolution of clay minerals. Tartaric acid mainly dissolves clay minerals, detrital feldspar and a small amount of calcite cement; on the contrary, acetic acid mainly dissolves calcite. The sequence of propionic acid dissolution is from calcite to feldspar detrital particles, from dissolution cement matrix to argillized feldspar; the mixed acid solution of formic acid, acetic acid and propionic acid and mixed acid solution of formic acid, acetic acid, propionic acid and tartaric acid preferentially dissolve chlorinated and argillized feldspar and calcite until calcite is completely dissolved (Fig.4, Fig.5). (3) The improvement of pores by formic acid is not significant among different types of organic acids. Propionic acid greatly improves porosity. The influence of combined acids on porosity is a comprehensive reflection of the influence of single acids (Fig.6).

CONCLUSIONS: Formic acid has little effect on porosity, whereas acetic acid and propionic acid have obvious effect on porosity. The combined effects of formic acid, acetic acid, propionic acid, and tartaric acid on porosity and permeability are a comprehensive reflection of the improvement of a single acid. The selective dissolution of clay minerals in tight sandstone by different types of organic acids has different effects on the physical properties of the reservoir, providing a scientific basis for improving the prediction ability of relatively high-quality reservoirs under tight background.

KEY WORDS: clay minerals; dense sandstone; organic acid; corrosion simulation experiment

参考文献

- [1] 王艳忠, 操应长, 惠克来, 等. 碎屑岩储层地质历史时期孔隙度演化恢复方法——以济阳坳陷东营凹陷沙河街组四段上亚段为例[J]. 石油学报, 2013, 34(6): 12.

Wang Y Z, Cao Y C, Xian K L, et al. The method of

porosity evolution and restoration in clastic rock reservoir during geological history—Taking the upper sub member of the fourth member of Shahejie Formation in Dongying Depression of Jiyang Depression as an example[J]. Journal of Petroleum, 2013, 34(6): 12.

- [2] Guo Q L, Wang S J, Chen X M. Assessment on tight oil

- resources in major basins in China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2019, 178: 52–63.
- [3] 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 D K, Zhu X M, Zhou X Y, et al. Formation stages and dissolution mechanism of secondary pores: Taking Silurian bituminous sandstone in Tazhong area as an example[J]. *Natural Gas Industry*, 2006, 26(9): 21–24.
- [4] Ronald S, Laura J, Crossey E, et al. Organic-inorganic interactions and sandstone diagenesis[J]. *AAPG Bulletin* 1989, 73(1): 1–23.
- [5] Meshri I D. On the reactivity of carbonic and organic acids and generation of secondary porosity[J]. *SEPM*, 1986, 38: 123–128.
- [6] Paul D, Robert E, Sweeney G, et al. Soil gas methane at petroleum contaminated sites: Forensic determination of origin and source[J]. *Environmental Forensics*, 2000, 1(1): 3–10.
- [7] 杨俊杰, 黄思静. 乙酸对长石砂岩溶蚀作用的实验模拟[J]. *石油勘探与开发*, 1995, 22(4): 10.
- Yang J J, Huang S J. Experimental simulation of dissolution of feldspar sandstone by acetic acid[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 1995, 22(4): 10.
- [8] Macgowan D B, Fisher K J, Surdam R C. Alumino-silicate dissolution in the subsurface: Experimental simulation of a specific geologic environment[J]. *AAPG Bulletin*, 1986, 70: 10–48.
- [9] 于川淇, 宋晓蛟, 李景景, 等. 长石溶蚀作用对储层物性的影响——以渤海湾盆地东营凹陷为例[J]. *石油与天然气地质*, 2013, 34(6): 765–770.
- Yu C Q, Song X J, Li J J, et al. The influence of feldspar dissolution on reservoir physical properties—Taking Dongying Depression in Bohai Bay Basin as an example[J]. *Petroleum and Natural Gas Geology*, 2013, 34(6): 765–770.
- [10] 罗静兰, Ketzer J M, 李文厚, 等. 延长油田侏罗系—上三叠统层序地层与生储盖组合[J]. *石油与天然气地质*, 2001, 22(4): 337–401.
- Luo J L, Ketzer J M, Li W H, et al. Jurassic upper Triassic sequence stratigraphy and source reservoir cap rock assemblage of Yanchang oilfield[J]. *Oil and Gas Geology*, 2001, 22(4): 337–401.
- [11] 罗静兰, 罗晓容, 白玉彬, 等. 差异性成岩演化过程对储层致密化时序与孔隙演化的影响[J]. *地球科学与环境学报*, 2016, 38(1): 79–92.
- Luo J L, Luo X R, Bai Y B, et al. Influence of differential diagenetic evolution process on reservoir densification timing and pore evolution[J]. *Journal of Earth Science and Environment*, 2016, 38(1): 79–92.
- [12] 季汉成, 徐珍. 深部碎屑岩储层溶蚀作用实验模拟研究[J]. *地质学报*, 2007, 2(2): 212–219.
- Ji H C, Xu Z. Experimental simulation study on dissolution of deep clastic rock reservoir[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2007, 2(2): 212–219.
- [13] 向廷生, 蔡春芳, 付华娥. 不同温度、羧酸溶液中长石溶解模拟实验[J]. *沉积学报*, 2004(4): 597–602.
- Xiang T S, Cai C F, Fu H E. Simulation experiment of feldspar dissolution in carboxylic acid solution at different temperatures[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2004(4): 597–602.
- [14] 范明, 黄继文, 陈正辅. 塔里木盆地库车坳陷烃源岩热模拟实验及油气源对比[J]. *石油实验地质*, 2009, 31(5): 518–521.
- Fan M, Huang J W, Chen Z F. Thermal simulation experiment of hydrocarbon source rocks and correlation of oil and gas sources in Kuqa Depression, Tarim Basin[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2009, 31(5): 518–521.
- [15] 曹平, 宁果果, 范祥, 等. 不同温度的水岩作用对岩石节理表面形貌特征的影响[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2013, 44(4): 1510–1516.
- Cao P, Ning G G, Fan X, et al. The influence of water rock interaction at different temperatures on the surface morphology of rock joints[J]. *Journal of Central South University (Natural Science Edition)*, 2013, 44(4): 1510–1516.
- [16] 刘锐娥, 吴浩, 魏新善, 等. 酸溶蚀模拟实验与致密砂岩次生孔隙成因机理探讨: 以鄂尔多斯盆地盒8段为例[J]. *高校地质学报*, 2015, 21(4): 758–766.
- Liu R E, Wu H, Wei X S, et al. Acid dissolution simulation experiment and discussion on the formation mechanism of secondary pores in tight sandstone: Taking the 8 Member of Ordos Basin as an example[J]. *Journal of University Geology*, 2015, 21(4): 758–766.
- [17] 王琪, 许勇, 李树同, 等. 鄂尔多斯盆地姬塬地区长8致密储层溶蚀作用模拟及其影响因素[J]. *地球科学与环境学报*, 2017, 39(2): 225–237.
- Wang Q, Xu Y, Li S T, et al. Corrosion simulation of Chang 8 tight reservoir in Jiyuan area of Ordos Basin and its influencing factors[J]. *Journal of Earth Science and Environment*, 2017, 39(2): 225–237.
- [18] 吴泓辰, 张晓丽, 何金先, 等. 致密砂岩长石溶蚀机制及其影响因素[J]. *石油化工高等学校学报*, 2017, 30(5): 42–49.
- Wu H C, Zhang X L, He J X, et al. The dissolution mechanism of feldspar in tight sandstone and its

- influencing factors[J]. *Journal of Petrochemical University*, 2017, 30(5): 42–49.
- [19] Yuan G H, Cao Y C. Coupled mineral alteration and oil degradation in thermal oil-water-feldspar systems and implications for organic-inorganic interactions in hydrocarbon reservoirs[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 248: 61–87.
- [20] Crundwell F K. The mechanism of dissolution of the feldspars; Part I. Dissolution at conditions far from equilibrium[J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 151: 151–162.
- [21] Crundwell F K. The mechanism of dissolution of minerals in acidic and alkaline solutions; Part V. Surface charge and zeta potential[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 161: 174–184.
- [22] 孙小龙, 张宪国, 林承焰, 等. 基于核磁共振标定的高压压汞孔喉分布定量评价方法[J]. *岩矿测试*, 2017, 36(6): 601–607.
- Sun X L, Zhang X G, Lin C Y, et al. Quantitative evaluation method for high-pressure mercury injection pore throat distribution based on nuclear magnetic resonance calibration[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(6): 601–607.
- [23] 葛云锦, 任来义, 贺永红, 等. 鄂尔多斯盆地富县—甘泉地区三叠系延长组7油层组密油富集主控因素[J]. *石油与天然气地质*, 2018, 39(6): 1190–1200.
- Ge Y J, Ren L Y, He Y H, et al. Main controlling factors of dense oil enrichment in Triassic Yanchang Formation 7 oil-bearing formation in Fuxian Ganquan area of Ordos Basin[J]. *Petroleum and Natural Gas Geology*, 2018, 39(6): 1190–1200.
- [24] 曾溅辉, 朱志强, 吴琼. 烃源岩的有机酸生成及其影响因素的模拟实验研究[J]. *沉积学报*, 2007, 25(6): 847–851.
- Zeng Z H, Zhu Z Q, Wu Q, et al. Simulation experiment study on organic acid generation in Source rock and its influencing factors[J]. *Journal of Sedimentation*, 2007, 25(6): 847–851.
- [25] 曾溅辉, 杨智峰, 冯泉, 等. 致密储层油气成藏机理研究现状及其关键科学问题[J]. *地球科学进展*, 2014, 29(6): 651–661.
- Zeng J H, Yang Z F, Feng X, et al. Research status and key scientific issues of tight reservoir oil and gas accumulation mechanism[J]. *Progress in Earth Science*, 2014, 29(6): 651–661.
- [26] 朱晴, 乔向阳, 张磊. 高压压汞在致密气藏孔喉分布表征和早期产能评价中的应用[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(3): 373–383.
- Zhu Q, Qiao X Y, Zhang L. Application of high-pressure mercury injection in characterizing pore throat distribution and early productivity evaluation of tight gas reservoirs[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(3): 373–383.
- [27] Yang F, Xue L H, Yang S, et al. Characteristics of organic acids in lacustrine organic-rich shale, Ordos Basin, China[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2019, 37: 876–881.
- [28] 栾国强, 董春梅, 马存飞, 等. 基于热模拟实验的富有机质泥页岩成岩作用及演化特征[J]. *沉积学报*, 2016, 34(6): 1208–1216.
- Luan G Q, Dong C M, Ma C F, et al. Diagenesis and evolution characteristics of organic rich shale based on thermal simulation experiment[J]. *Journal of Sedimentology*, 2016, 34(6): 1208–1216.
- [29] 黄思静, 梁瑞, 黄可可, 等. 鄂尔多斯盆地上古生界碎屑岩储层中的鞍形白云石胶结物及其对储层的影响[J]. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 2010, 37(4): 366–376.
- Huang S J, Liang R, Huang K K, et al. Saddle dolomite cement in upper Paleozoic clastic rock reservoirs in Ordos Basin and its impact on reservoirs[J]. *Journal of Chengdu University of Technology (Natural Science Edition)*, 2010, 37(4): 366–376.
- [30] 汪洋, 李树同, 牟伟卫, 等. 姬塬西部地区长8-1致密储层特征及孔隙度演化分析[J]. *岩性油气藏*, 2016, 28(4): 59–66.
- Wang Y, Li S T, Mou W W, et al. Chang 8, Western Jiyuan 8-1. Analysis of tight reservoir characteristics and porosity evolution[J]. *Lithologic Reservoirs*, 2016, 28(4): 59–66.
- [31] 杨磊磊. 酸性流体参与的成岩过程中水岩化学作用及对砂岩储层孔隙度的影响[D]. 长春: 吉林大学, 2015.
- Yang L L. Chemical action of water and rock during diagenesis with acid fluid participation and its impact on sandstone reservoir porosity[D]. Changchun: Jilin University, 2015.
- [32] Huang S J, Huang K K, Feng W L, et al. Mass exchanges among feldspar, kaolinite and illite and their influences on secondary porosity formation in clastic diagenesis—A case study on the upper Paleozoic, Ordos Basin and Xujiahe Formation, western Sichuan Depression[J]. *Geochimica*, 2009, 38: 498–506.
- [33] Welch S A, Ullman W J. Feldspar dissolution in acidic and organic solutions: Compositional and pH dependence of dissolution rate[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996(16): 2939–2948.