

# 克拉 2 气田砂岩储层中成岩方解石白云石的平衡及其对储层质量的影响<sup>\*</sup>

于炳松<sup>\*\*</sup> 赖兴运 高志前

中国地质大学 1. 地质过程与矿产资源国家重点实验室

2. 岩石圈构造、深部过程及探测技术教育部重点实验室, 北京 100083

**摘要** 基于水-岩化学反应平衡原理, 利用相关矿物及流体的热力学数据库及白云石有序度参数, 建立了成岩条件下方解石-白云石-水溶液的热力学相关关系图解. 发现温度和地下水的 Ca/Mg 值对成岩环境中方解石-白云石平衡起了重要的控制作用, 同时, 成岩环境中白云石的有序度反过来又决定了孔隙水的 Ca/Mg 值, 但白云石的有序度不受水溶液的控制, 而是结晶温度和时间的函数. 据此, 分析了库车坳陷克拉 2 气田储层砂岩中碳酸盐胶结物及孔隙特征与孔隙水化学之间的密切关系, 指出在不同深度的储层内, 方解石-白云石-孔隙水之间平衡体系的不同对砂岩储层质量的控制.

**关键词** 成岩作用 方解石 白云石平衡 次生孔隙 克拉 2 气田

方解石、白云石等碳酸盐矿物是碎屑岩成岩作用过程中重要的自生矿物, 其中方解石-白云石-地下水之间的化学平衡直接与岩石中次生孔隙的生成作用及胶结作用相关, 并对岩石的孔隙度、渗透率等物理性质产生明显的影响, 因此, 成岩环境中碳酸盐胶结物-流体相互作用对探讨石油、天然气及地下水等矿产资源在岩石中的运移、储集等都具有重要的地质意义, 长期以来受到石油地质学、水文地质学等领域的高度重视.

迄今为止, 有关低温 (< 200 °C) 环境中方解石-白云石-地下水体系的相平衡及反应动力学的研究将近 40 年<sup>[1-6]</sup>, 但与之相关的水-岩反应相关性及矿物热力学资料仍十分缺乏并有较大的争议. 争议的核心就是白云石, 即在实验室仍无法模拟自然界中白云石的形成过程<sup>[7,8]</sup>. 这直接导致了上述碳酸盐矿物-水溶液相互作用体系缺乏直接的低温实验证据. 本文拟通过相关的矿物热力学数据库, 结合实

际岩石孔隙结构、孔隙度、渗透率等物理性质, 对塔里木盆地库车坳陷克拉 2 气田的碎屑岩储层成岩期方解石、白云石等碳酸盐胶结物与孔隙水之间的相互作用体系进行分析研究.

## 1 成岩作用方解石-白云石-孔隙水平衡体系

成岩作用中方解石-白云石-孔隙水之间的平衡关系可用下述反应式表示:



$$K = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{D}}}{a_{\text{Mg}^{2+}} a_{\text{C}}^2}$$

其中  $K$  为平衡常数;  $a_{\text{Ca}^{2+}}$ ,  $a_{\text{Mg}^{2+}}$ ,  $a_{\text{C}}$  和  $a_{\text{D}}$  分别为  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  离子, 方解石和白云石的活度. 前人对这个反应的热力学相平衡研究中基本上假定方解

2006 04 20 收稿, 2006 08 15 收修稿

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 40472064)和国家“九七三”项目(编号: 2005CB422103、2001CB209104)资助

<sup>\*\*</sup> E-mail: yubs@cugb.edu.cn

©1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

石和白云石为纯组分矿物, 且不考虑白云石有序度的问题, 因此,  $a_c = a_D = 1$ . 这样上述的平衡常数表达式就可简化为,  $K = a_{Ca^{2+}} / a_{Mg^{2+}}$ .

由于方解石中不涉及阳离子占位分配的问题, 故其活度可用纯组分矿物的活度来代替, 即  $a_c = 1$ . 然而, 白云石的活度要复杂得多, 当白云石的成分偏离理想成分, 并且离子排列不完全有序时, Graf 等<sup>[9]</sup>称其为原白云石(protodolomite). 即使成岩期的白云石成分十分接近理想白云石的化学成分, 但离子排列的部分有序现象仍然存在, 故本文在确定上述平衡常数时引进了有序度变量( $s$ ). 理想白云石的晶体化学式为  $CaMg(CO_3)_2$ . 其中, Ca 和 Mg 离子分别主要分布在 M2 和 M1 位上. 基于 Bragg-Williams 理论模型<sup>[10]</sup>,  $s = 2X_{Ca}^{M2} - 1 = 2X_{Mg}^{M1} - 1$ . 其中,  $X_{Ca}^{M2}$ ,  $X_{Mg}^{M1}$  分别指 M2 位和 M1 位上 Ca 和 Mg 的摩尔分数.  $s = 0$  时为完全无序白云石,  $s = 1$  时为有序白云石. 因此, 白云石晶体中有序白云石组分( $a_{oD}$ )和无序白云石组分( $a_{uD}$ )的活度分别为

$$a_{oD} = X_{Ca}^{M2} X_{Mg}^{M1} = (1 + s)^2 / 4$$

$$a_{uD} = 4(X_{Ca}^{M2} X_{Mg}^{M2} X_{Ca}^{M1} X_{Mg}^{M1})^{0.5} = 1 - s^2$$

该白云石的活度即可代入上述的平衡常数表达式中进行相关的计算.

碎屑岩的成岩作用中, 白云石可以作为后期胶结物, 这已为砂岩的埋藏成岩作用的研究资料明确地证实<sup>[11, 12]</sup>. 这种白云石常含  $Fe^{2+}$ , 而且其含量随深度增加而增加, 以至于出现铁白云石<sup>[1]</sup>. 虽然, 白云石中可含有相当数量的  $FeCO_3$  (其摩尔分数  $< 0.05\% - 17\%$ ), 但它们对上述反应平衡影响很小, 尤其是不会明显改变该平衡体系中水溶液的 Ca/Mg 比值<sup>[13]</sup>, 因此可忽略白云石的活度表达式中  $Fe^{2+}$  的影响.

对于接近理想成分的白云石晶体来说, 其  $s$  主要决定于温度. 当处于一定地质环境的方解石-白云石地下水平衡体系, 白云石的有序度变化很小, 以至于可视为常数<sup>[9]</sup>. 这样, 平衡常数  $K$  就直接变成了水溶液中  $a_{Ca^{2+}} / a_{Mg^{2+}}$  的度量. 亦即成岩环境中地层水的 Ca/Mg 值控制了方解石-白云石之间的化学平衡. 当地下水的 Ca/Mg 值降低时, 反应(1)将向白云石沉淀、方解石溶解的方向进行, 碎屑岩的胶

结物中出现白云石逐渐取代方解石的现象; 而当水溶液中 Ca/Mg 升高时, 将出现白云石溶解并被方解石取代的现象. 平衡常数  $K$  是温度与压力的函数, 它们之间有下述的热力学关系式

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

其中,  $\Delta G^0$  标准态下平衡反应的 Gibbs 自由能差值, 是温度压力的函数. 其中, 在  $25^\circ C$ ,  $10^5 Pa$  的参考态下, 有关方解石和白云石的热力学热参数来自于 Helgeson<sup>[14]</sup> 和 Berman<sup>[15]</sup> 的矿物数据库; 而  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  的热力学参数来自于有关水合离子的热力学模型<sup>[16, 17]</sup>.  $R$  为理想气体常数. 利用有关的热力学相平衡模拟计算软件 SUPCRT92<sup>[18]</sup>, 可以获得方解石-白云石-水体系的热力学相关系图(图 1).

## 2 库车坳陷克拉 2 气田孔隙-流体相互作用

塔里木盆地北部库车坳陷的克拉 2 气田是我国最主要的大气田之一. 绝大部分气田深埋于 3600 m 之下的下第三系白垩系的碎屑岩内. 岩石孔隙度和渗透率在 3600—4000 m 显示出异常高值, 孔隙度一般在  $10\% - 20\%$  之间, 平均约  $12.5\%$ , 严重偏离了沉积物正常压实过程中孔隙体积的变化趋势(图 2). 该区高孔渗带与异常高压带完全吻合. 本文拟以该区的克拉 201 井为代表, 探讨碎屑岩储层中碳酸盐矿物-孔隙流体之间的相互作用及其对储层质量的影响.

### 2.1 碳酸盐胶结物与孔隙度、渗透率的关系

本区碎屑岩中碳酸盐矿物主要是方解石和白云石胶结物, 其含量与孔隙度和渗透率值随深度的变化呈反消长关系(图 2), 即从井深 3600—3800 m, 孔隙度和渗透率随深度增加而增加, 但总碳酸盐矿物含量出现明显下降的趋势; 从 3800—4000 m, 孔隙度和渗透率逐渐随深度的增加而下降, 而总碳酸盐矿物含量表现出增加的趋势. 显然在 3800 m 附近与高孔隙度、高渗透率对应的低碳酸盐矿物含量特征, 反映了在这个深度上大量碳酸盐胶结物被溶解移出, 并形成大量的次生孔隙. 其实, 对碳酸盐矿物含量的进一步分析可发现, 随着深度的变化, 正

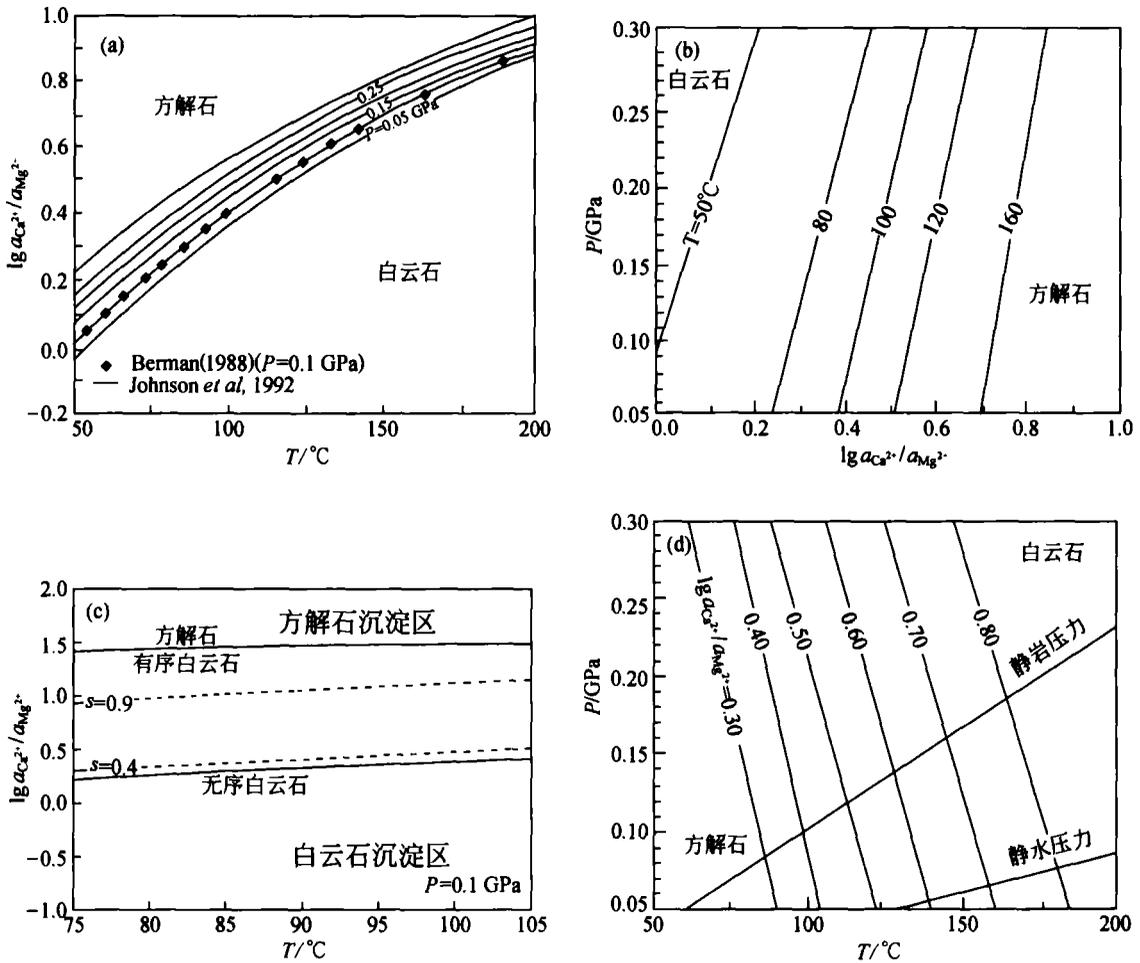


图 1 方解石-白云石-水体系相图

(a) 等值线为压力值; (b) 等值线代表温度; (c)  $s$  为白云石的有序度;

(d) 静岩压力的计算以岩石密度为  $2.65 \text{ g/cm}^3$  为准

是胶结物中方解石含量的变化才是引起总碳酸盐矿物含量变化的真正原因。因为自浅而深，白云石含量除了局部白云岩的层位之外，并未出现明显的含量变化趋势，而方解石的含量与孔隙度和渗透率之间呈现明显的反相关关系。在 3800 m 的深度附近，方解石胶结物的含量几乎为零，向上或向下都有明显的含量增加趋势。因此，碳酸盐含量的多少基本上反映了岩石中胶结物被溶解的程度。胶结物中方解石含量与岩石孔隙度和渗透率之间的联系反映了方解石的溶解-沉淀对次生孔隙的发育起了至关重要的作用。尽管长石颗粒的溶解对次生孔隙的形成也有一定的贡献，但其数量少，且在该层段纵向分布

较均匀<sup>[19]</sup>，故可以推测，本区中等深度上成岩作用过程中孔隙流体性质的改变导致方解石胶结物溶解，并产生粒间溶孔是储层次生孔隙发育的主要原因。

### 2.2 孔隙水化学与水-岩相互作用

克拉 2 气田的地热梯度为  $2.1 \text{ }^\circ\text{C}/100\text{m}$ ，钻井测温资料表明，储层温度基本上在  $92\text{--}100 \text{ }^\circ\text{C}$  之间，地层压力约为  $0.07\text{--}0.09 \text{ GPa}$ 。该区的地下水成分用分光光度计测出，其中绝大部分溶液的离子强度小于 3.0，故可近似用 Debye-Hückel 的活度模型计算  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的活度(表 1)。

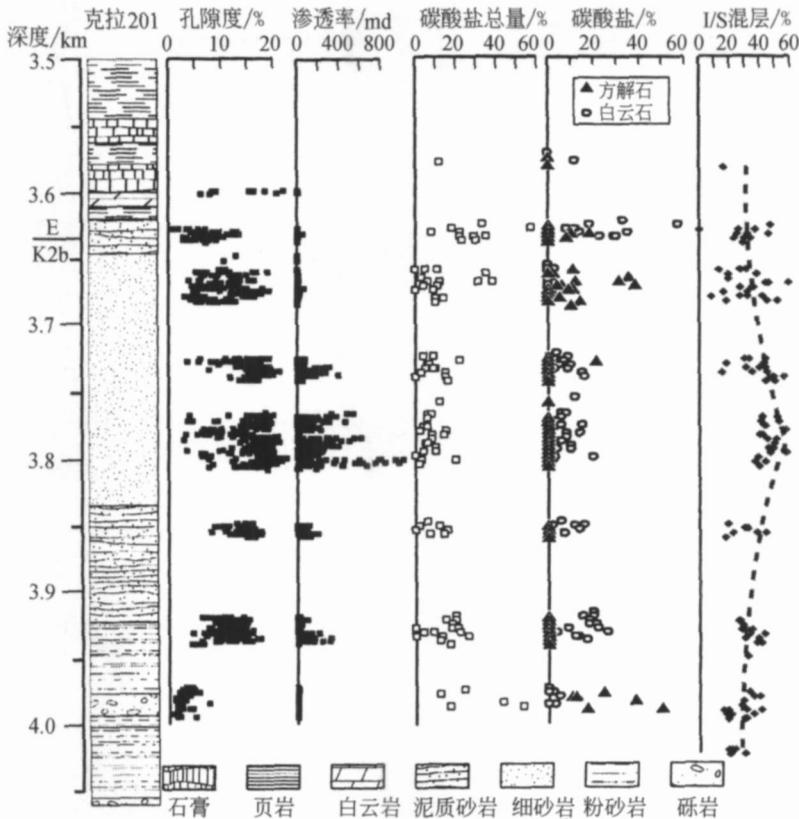


图 2 克拉 2 气田克拉 201 井孔隙度、渗透率、碳酸盐矿物和 I/S 混层矿物

表 1 克拉 2 气田地层水成分 (mmol·L<sup>-1</sup>)、离子强度 (I)、离子活度 a

层位	深度/m	T/°C	pH	浓度/(mmol·L <sup>-1</sup> )										I	a <sub>Ca<sup>2+</sup></sub> / 10 <sup>-3</sup>	a <sub>Mg<sup>2+</sup></sub> / 10 <sup>-3</sup>
				CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	B <sup>3+</sup>			
E	3600	92.4	6.68	0.0	22.1	892.5	49.7	18.7	10.8	910.4	28.2	0.1	5.4	1.1	2.97	2.42
E	3600	92.4	6.28	0.0	21.0	817.3	30.9	19.2	7.6	798.6	29.6	0.1	6.0	1.0	3.17	1.74
E	3600	92.4	6.2	0.0	19.0	786.0	44.0	27.2	9.7	776.7	26.6	0.3	5.0	1.0	4.47	2.23
E	3600	92.4	7.57	0.0	17.1	535.5	16.2	16.0	8.1	505.5	19.3	0.0	4.0	0.6	3.01	2.03
E	3630	93.1	7.7	0.0	29.0	128.1	14.0	6.2	0.0	175.0	0.0	0.2	0.0	0.2	1.70	0.00
E	3630	93.1	7.42	0.0	30.4	814.2	2.6	3.2	4.9	812.9	12.9	1.0	2.0	0.9	0.55	1.14
K2b	3665	94.0	8.1	0.0	12.0	55.5	5.7	1.1	2.8	70.1	0.8	0.1	0.0	0.1	0.38	1.14
K2b	3665	94.0	8.07	0.0	22.6	144.1	7.9	4.8	5.9	127.7	19.9	0.6	4.0	0.2	1.30	1.93
K2b	3665	94.0	8.1	0.0	23.0	187.9	6.3	5.3	5.4	197.7	2.8	0.6	0.0	0.2	1.38	1.70
K2b	3665	94.0	7.65	0.0	15.1	43.8	9.4	5.3	2.7	38.9	13.7	0.0	3.0	0.1	1.83	1.05
K2b	3665	94.0	7.48	0.0	16.6	40.7	6.8	3.2	4.3	25.9	17.9	0.0	4.0	0.1	1.12	1.71
K2b	3728	95.6	6.8	0.0	2.8	3175.8	3.0	202.2	40.1	2646.6	34.7	2.6	3.8	3.4	23.99	7.42
K2b	3728	95.6	6.1	0.0	3.0	3073.5	20.5	194.0	28.7	2620.1	34.0	2.0	4.4	3.4	23.13	5.33
K2b	3770	96.0	8.6	1.9	30.1	97.4	13.5	0.0	2.7	155.4	0.0	0.3	0.0	0.2	0.00	0.91
K2b	3770	96.0	8.08	0.0	15.8	40.5	5.2	3.2	2.7	15.2	23.7	0.0	5.4	0.1	1.13	1.08
K2b	3770	96.0	6.41	0.0	7.9	223.0	6.8	24.0	5.4	134.2	30.7	0.5	6.6	0.3	5.77	1.61
K2b	3770	96.0	7.85	0.0	23.9	51.7	0.5	0.5	7.6	0.0	35.8	0.0	9.2	0.1	0.17	2.84
K2b	3770	96.0	7.23	0.0	17.7	440.9	9.9	35.0	8.4	352.0	24.1	0.0	5.3	0.5	6.90	2.17
K2b	3770	96.0	7.9	0.0	43.5	110.5	4.2	0.5	3.2	125.8	17.3	0.0	3.9	0.2	0.15	1.09
K2b	3770	96.0	6.78	0.0	18.6	507.8	39.8	42.4	10.8	465.7	21.3	0.4	3.9	0.7	7.71	2.65

续表

层位	深度/m	T/°C	pH	浓度/(mmol·L <sup>-1</sup> )										I	a <sub>Ca<sup>2+</sup></sub> / 10 <sup>-3</sup>	a <sub>Mg<sup>2+</sup></sub> / 10 <sup>-3</sup>
				CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	B <sup>3+</sup>			
K2b	3918	98.8	10	52.8	0.0	1986.5	0.0	87.2	8.8	1468.8	196.7	0.1	78.2	2.5	11.17	1.71
K2b	3918	98.8	9.13	66.0	0.0	2044.0	1.4	87.2	4.4	2086.0	0.0	0.2	11.7	2.5	11.14	0.86
K2b	3918	98.8	8.59	26.4	0.0	2038.8	0.0	87.2	5.9	1973.0	0.0	0.2	0.0	2.3	11.40	1.16
K2b	3926	98.9	6.8	0.0	9.9	2608.9	8.6	152.4	40.8	2190.3	37.3	0.0	7.4	2.9	18.87	7.77
K2b	3936	99.1	6.63	0.0	11.9	2453.9	8.4	142.0	33.5	2062.3	42.9	0.1	8.7	2.7	17.83	6.44
K2b	3936	99.1	6.7	0.0	9.5	2255.2	6.0	128.4	32.7	1882.5	44.4	0.0	9.2	2.5	16.46	6.36
K2b	3936	99.1	5.91	0.0	4.8	2749.8	8.9	161.2	37.0	2315.4	38.0	0.6	7.1	3.0	19.73	7.00
K2b	3936	99.1	5.56	0.0	2.5	2666.7	2.1	158.0	38.1	2225.0	35.3	0.5	6.6	2.9	19.51	7.24

本区的地下水从浅至深可依次分为硫酸钠型 (<3600 m)、重碳酸钠型 (3630—3795 m) 和氯化钙型 (>3795 m)。地下水的 pH 值为 5.6—8.1, 呈弱碱至中性。重碳酸钠型地下水中 pH 值较高, 一般大于 7, 而氯化钙型的水大部分小于 7。矿化度在 5—17 g·L<sup>-1</sup> 之间, 大部分膏盐层之下的硫酸钠型水和深度大于 3900 m 的氯化钙型水的矿化度较高, 而 (3800±50) m 处的矿化度明显较低, 一般小于 50 g·L<sup>-1</sup>, 这样的低矿化度地下水有利于岩石中矿物的溶解。成岩作用期间方解石等自生矿物的沉淀和溶解现象与其所处的地下水化学环境有密切的关系。方解石大量出现的层位正好与碳酸氢钠型水相对应, 而方解石溶解消失的层位基本上以氯化钙型水为主。硫酸钠型水的层位中方解石只有零星分布。

地层水成分控制了成岩作用中孔隙流体之间的化学平衡。尤其是水中的 Ca/Mg 值对方解石白云石平衡有很大的影响。由于沉积岩中白云石有序度的变化致使方解石、白云石与流体之间的平衡条件差异很大。如图 3 所示, 方解石与有序白云石平衡时所要求的溶液 Ca/Mg 浓度值要比无序白云石高得多。库车坳陷克拉 2 气田高压带中的地层水大部分 (T<90 °C 和 T>103 °C) 分布于在方解石与有序度 s=0.4 和 s=0.9 之间的白云石+方解石的平衡共生区内, 这与本区储层中观察到的较浅处 (<3700 m) 和较深处 (>3900 m) 中普遍出现白云石+方解石碳酸盐胶结物现象一致。如图 2 所示, 在 <3700 m 和 >3900 m 的储层内, 孔隙度和渗透率明显偏低, 与其对应的孔隙流体通量小、渗透速率低, 孔隙流体在岩石中有足够的驻留时间, 致使孔隙流体之间十分接近化学反应平衡, 因此, 方解石和部分有序的白云石 (s 介于 0.4—0.9 之间) 与孔隙流体之间的化

学反应 (1) 基本上达到平衡态。在这种低孔、渗的地质条件下, 孔隙流体体系是一个很好的缓冲系。也就是说, 此时水溶液中的 Ca/Mg 比主要决定于岩石中方解石白云石之间的平衡反应和白云石的有序度, 流体成分的有限改变 (例如, 少量的外来流体的加入等), 不会改变水溶液中的 Ca/Mg 值和岩石中的方解石白云石平衡。这也正是人们用自然界碳酸盐流体体系标定低温下方解石白云石平衡的重要依据<sup>[6]</sup>。

库车坳陷克拉 2 气田中等深度的地层水 (温度在 90—103 °C 之间) 在图 3 中则基本上偏离白云石+方解石平衡共生带而落入到白云石沉淀区内。当这样的地层水进入到岩石中, 孔隙中的方解石胶结物必然被溶解, 并导致白云石的沉淀。即使孔隙中形成的白云石胶结物是完全无序的 (在自然界中几乎不存在这样的白云石), 仍有相当一部分的水溶液, 对方解石是严重欠饱和的, 致使本区中等深度的储层内方解石几乎全部被溶解, 因而产生大量的次生孔隙。这与我们在图 2 中所观察到的 3800 m 附近方解石大量缺失, 而岩石的孔隙度和渗透率都很高的情况完全吻合。另一方面, 本区中等深度的储层内高孔隙度和渗透率的特征促使该区内的地下水通量高、渗透速率快, 岩石孔隙始终处于被地层水淋滤冲刷的状态, 以至于孔隙中的方解石白云石地层水之间的化学反应 (1) 很难达到平衡。相对来说, 溶解度较大的方解石被孔隙水不断的溶解移出岩石, 使得岩石中次生孔隙更加发育。相对来说, 溶解度极低的白云石可以不断从孔隙流体中沉淀出来, 同时来自于蒙脱石向伊利石转化及绿泥石分解释放出的 Fe<sup>2+</sup> 进入到白云石的晶格中形成铁白云石。显然, 处于这些高孔隙度、渗透率带的孔隙流

体系不是一个理想的缓冲体系,也不可能从这类高孔、高渗的水岩体系中得到低温条件下方解石白云石水溶液的平衡热力学参数。

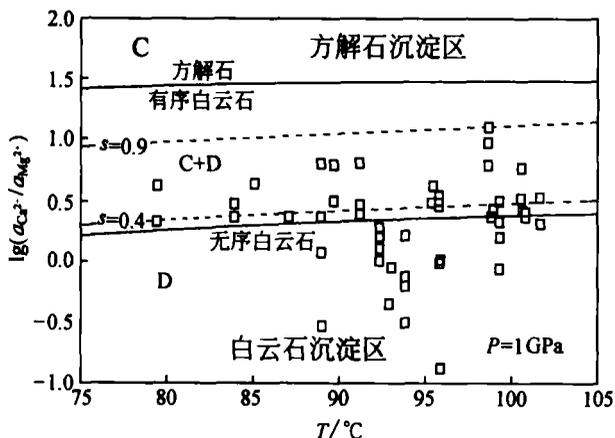


图 3 克拉 2 气田孔隙水与碳酸盐矿物相图  
s 为白云石的有序度

### 3 讨论与结论

本文基于碳酸盐矿物及有关水合离子的热力学数据库,并根据 Bragg-Williams 理论模型在白云石中引入有序度参数获得了方解石白云石水溶液之间的热力学相图。从中可发现温度对方解石白云石水溶液化学反应体系的影响很大,而压力的影响较小。由于碎屑岩地层水的渗透流动性,这些孔隙水的温度在岩石中渗透流动时随其所处的地温环境而变化,将必会影响到岩石孔隙中方解石和白云石之间的平衡。起初与方解石和白云石处于平衡的地表或近地表水,如沉积水(depositional water),在向深部渗透时,随着温度的升高而变得对方解石不饱和了,必然引起方解石的溶解,促使其向白云石转变,产生白云石化作用。类似地,来自深部的热流体(thermobaric water)或泥岩等压实水(compaction water)沿压力梯度降低的方向向上运移时因变冷而变得对白云石不饱和,导致白云石的溶解和方解石的沉淀,即去白云石化作用(图 1(a))。这一地下反应已被 Land 等<sup>[20]</sup>和 Budai<sup>[21]</sup>的研究所证实。

库车坳陷克拉 2 气田储层中,在较浅处(<3700 m)和较深处(>3900 m)的低孔隙度和低渗透率的岩石中同时出现方解石白云石孔隙水的平衡体系,而在中等深度(≈3800 m)的高孔隙度和和

透率带的碳酸盐胶结物中方解石几乎完全消失(图 2)。基于上述的热力学相关关系图可作如下推断:(1)本区中等深度(90 °C < T < 103 °C)地层水的 Ca/Mg 值明显低于浅层和较深层的地层水的 Ca/Mg 值(图 2)。因此,这样的地层水化学特征不可能是大量沉积水下渗到中等深度的储层内溶解方解石后所产生的。此外,本区储层之上覆盖的很厚的膏盐盖层对沉积水的向下渗透起了很好的阻止作用。(2)本区中等深度孔隙水中很低的 Ca/Mg 值可以解释储集岩中的白云石化作用,但并不能完全说明该深度上出现的大量的次生孔隙(图 2)。只有大量富含 H<sup>+</sup> 的地层水进入储层中引起方解石的溶解才是本区中等深度上高孔隙度和高渗透率带发育的真正原因。

成岩作用中孔隙流体中的 Ca/Mg 值不仅受到孔隙流体中方解石白云石化学平衡的控制,而且白云石的有序度对它也有很大的影响。而有序度参数的大小反映了本区成岩作用的时代和成岩温度的高低。一般来说,温度越高,形成的时间越久,白云石有序度值也越高。克拉 2 气田储层较浅深度(<3700 m)和较大深度上(>3900 m)中方解石白云石在低孔隙度和渗透率的岩石中,方解石白云石与孔隙流体之间基本上处于热力学平衡态。其中白云石呈部分有序状态,有序度参数在 0.4—0.9 之间。鉴于研究区较低的地温梯度,推断本区较高的白云石有序度值是对本区长久的埋藏成岩作用时间(约 150 Ma)的直接响应,而温度对其有序度的影响较小。类似地本区较高的白云石有序度也对应着储层中方解石白云石孔隙流体中较高的 Ca/Mg 值(图 3)。

### 参 考 文 献

- Land LS. The origin of massive dolomite. *J Geol Edu*, 1985, 33: 112—125
- Land LS, Prezbindowski DR. Chemical constraints and origins of four groups of Gulf Coast reservoir fluids; Discussion. *AAPG Bull*, 1985, 69: 119—121
- Stoessel RK, Moore CH. Chemical constraints and origins of four groups of Gulf Coast reservoir fluids; Discussion. *AAPG Bull*, 1985, 69: 122—126
- Udowski E. Synthesis of dolomite and geochemical implications. In: Purser B, Tucker M, Zenger D, eds. *Dolomite: A Volume*

- in Honour of Dolomieu. International Association of Sedimentologists, Special Publication, Oxford: Blackwell, 1994, 21: 3456—360
- 5 Malone MJ, Barer PA, Burns SJ. Recrystallization of dolomite: An experimental study from 50—200 °C. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60(12): 2189—2207
  - 6 Hyeong K, Capuano RM. Ca/Mg of brines in Miocene/Oligocene clastic sediments of the Texas Gulf Coast: Buffering by calcite/disordered dolomite equilibria. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, 65(18): 3065—3080
  - 7 Lippmann F. *Sedimentary Carbonate Minerals*. New York: Springer Verlag, 1973, 1—220
  - 8 Tribble JS, Arvidson RS, Lane M III, et al. Crystal chemistry, and thermodynamic and kinetic properties of calcite, dolomite, apatite, and biogenic silica: Applications to petrologic problems. *Chem Geol*, 1995, 95: 11—37
  - 9 Graf DL, Goldsmith JR. Some hydrothermal syntheses of dolomite and protodolomite. *J Geology*, 1956, 64: 173—186
  - 10 Holland T, Powell R. Thermodynamics of order disorder in minerals: I. Symmetric formalism applied to minerals of fixed composition. *Am Mineral*, 1996, 81: 1413—1424
  - 11 Boles JR. Active ankerite cementation in the subsurface Eocene of southwest Texas. *Contrib Mineralogy and Petrology*, 1978, 68: 13—22
  - 12 Land LS, Dutton SP. Cementation of a Pennsylvanian deltaic sandstone: isotopic data. *J Sed Petrology*, 1978, 48: 1167—1176
  - 13 Woods TL, Garel R. Calculated aqueous solution solid relations in the low temperature system CaO MgO FeO CO<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O. *Geochim Cosmochim Acta*, 1992, 56: 3031—3043
  - 14 Helgeson HC, Delany HW, Nesbitt HW, et al. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock forming minerals. *Am J Sci*, 1978, 278 A: 1—229
  - 15 Robie RA, Hemingway BS, Fisher JR. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15K and 1 bar (10<sup>5</sup> pascals) pressure and at higher temperatures. USGS Bulletin 1452, US Geological Survey, 1979, 1452—1456
  - 16 Tanger JC IV, Helgeson HC. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Standard partial molal properties of ions and electrolytes. *Am J Sci*, 1988, 288: 19—98
  - 17 Shock EL, Helgeson HC. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000 °C. *Geochim Cosmochim Acta*, 1988, 52(8): 2009—2036
  - 18 Johnson JW, Oelders EH, Helgeson HC. SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000 °C. *Computers & Geosciences*, 1992, 18(7): 899—947
  - 19 赖兴运, 于炳松, 陈军元, 等. 碎屑岩骨架颗粒溶解的热力学条件及其在克拉 2 气田的应用. *中国科学, D*, 2004, 42: 45—53
  - 20 Land LS, Prezbinsowski DR. The origin and evolution of saline formation water, Lower Cretaceous, south central Texas, USA. *J Hydrology*, 1981, 54: 54—71
  - 21 Budai JM. Subsurface dedolomitization of the Madison limestone, Wyoming. *Geol Soc America Abs with Programs*, 1981, 1—419