

成岩作用的热力学分析及应用实例^{*}

张文涛 关平^{**} 熊金玉

北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871

摘要 介绍了通过热力学计算来绘制热力学相图的基本原理, 采用从多维相图中切取不同平面的方法来研究多组分体系中各变量的影响关系, 并应用此方法对江汉盆地西南缘砂岩的成岩作用进行了分析, 指出其成岩作用发生的主要控制因素, 并估算出其发生硬石膏胶结与交代作用时的环境介质条件: pH 值应该在 4—5 之间, $[Ca^{2+}]$ 在 $10^{-3}—10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, $[HCO_3^-]$ 在 $10^{-3}—10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, $[SO_4^{2-}]$ 在 $10^{-2.9}—10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, $[Ca^{2+}]/[Mg^{2+}] < 5$.

关键词 热力学相图 成岩作用 成岩反应 砂岩

随着油气勘探的发展, 对成岩作用的研究越来越深入, 并取得了很多的成果. 例如无机有机相互作用及次生孔隙的形成^[1-3]; 盆地中成岩作用的系统分析和时空属性^[4,5]; 水岩相互作用的地球化学模拟^[6,7]; 成岩演化的数值模拟和储集层评价^[8-10]等诸多方面. 现在, 成岩作用的研究已经成为了沉积学中一个非常重要的领域.

其中关于成岩作用发生的介质环境和控制条件的研究可以分为模拟实验和理论计算两个方面. 模拟实验方面, 有研究者对方解石、白云石和硬石膏的溶解沉淀和相互转化进行了实验研究^[11-13]. 理论计算方面, Garrels 较早将热力学相图应用到矿物的沉淀溶解平衡及相互转化中^[14], 他不仅介绍了利用热力学平衡计算绘制相图的方法, 而且收集和总结了一些常见矿物组合的二维或三维相图. 赖兴运^[15]通过长石与高岭石相互反应的热力学相图, 讨论了不同成分斜长石和钾长石在成岩作用期间与地下流体的反应平衡关系, 以及温度和流体成分对长石溶解的影响. 关平在他的硕士毕业论文中, 曾通过计算热力学相图研究了辽河盆地泥岩的成岩作用, 并对温度、压力、介质条件等影响体系中成岩反应的各种因素做了定量的说明, 不过该成果并未发表. 另外也有研究者对成岩过

程中方解石、白云石和硬石膏之间的沉淀溶解平衡作出了一些物理化学解释^[16].

成岩作用是一个复杂和漫长的过程, 通过实验模拟的方法来研究成岩作用必然受到实验条件的限制. 而热力学相图是考察矿物之间相互反应平衡关系和控制因素的有力的工具, 它可以弥补实验模拟受实验条件影响的缺陷, 从理论上考察各种成岩作用发生的介质环境和控制因素, 并推动成岩作用从定性分析向定量分析发展. 热力学平衡相图在变质岩的研究中已经得到广泛应用^[17], 但是在沉积成岩过程研究中的应用却很少. 前人已发表的成果中, 多数都是对单一反应和简单体系的讨论. 对于多组分体系, 一种方法是用计算机进行模拟, 目前在变质岩研究领域常用的模拟软件是 THERMOCALC, 其方法是根据体系中各矿物的含量和组合来计算变质反应的温压条件. 在成岩作用过程中, 主要的影响因素是 pH 等流体条件的变化, 而且反应的温压条件比变质反应低得多, 目前还没有找到合适的计算机处理软件. 因此可以通过人工计算的方法, 以二维相图的形式来考察各因素的影响. 本文拟将介绍通过热力学计算来绘制多组分体系热力学相图的原理和方法, 并通过江汉盆地西南缘白垩系渔洋组

2006 12 19 收稿, 2007 03 06 收修改稿

^{*} 国家自然科学基金资助(批准号: 40573007)

^{**} 通信作者, E-mail: pguan1@pku.edu.cn

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

砂岩中的应用实例, 说明热力学相图在晚期成岩作用中的用途.

1 热力学计算原理和相图的绘制方法

1.1 热力学体系

热力学的研究总是在一定的热力学体系中进行的. 简单地说, 体系就是划分出来作为研究对象的一部分物质. 研究对象不同, 选择的体系也不同. 根据造岩矿物的元素组成, 地质问题通常可以用 $MgO-Al_2O_3-CaO-FeO-Na_2O-K_2O-SiO_2$ 这样一个七组分的体系来研究; 对于成岩作用来说, 常常还要加上 CO_2 和水; 如果没有钾长石和钠长石, Na_2O 和 K_2O 两个组分可以不考虑; 如果只研究碳酸盐的胶结和溶解, 也可以不考虑 SiO_2 . 因此, 体系的组分不是固定不变的, 也不是越多越好, 需要结合具体的研究对象来考虑, 有时为了研究的方便还要做一些简化处理.

1.2 反应平衡的热力学计算

对于任一成岩反应: $0 = \sum_B \nu_B B$, 当反应达到平衡时, 有:

$$\Delta_r G^\ominus(p, T) = -2.30RT \lg \prod [B]^{\nu_B} \quad (1)$$

(1) 式中 $\Delta_r G^\ominus(p, T)$ 是压力为 p , 温度为 T , 反应进度达 1 mol 时 Gibbs 自由能变化; B 为反应式中任一物质; $[B]$ 为物质 B 的物质的量浓度, 单位为 mol/L; ν_B 为 B 物质的化学计量数; R 为摩尔气体常数. $\Delta_r G^\ominus(p, T)$ 可通过下式计算:

$$\Delta_r G^\ominus(p, T) = \Delta_r H^\ominus(298.15 K) - T \Delta_r S^\ominus(298.15 K) + \int_{298.15 K}^T \Delta C_p dT - T \int_{298.15 K}^T (\Delta C_p / T) dT + \int_{10^5}^p \Delta_r V dp \quad (2)$$

(2) 式中 $\Delta_r H^\ominus(298.15 K)$ 为标准状态下反应达 1 mol 时的焓变, 可通过各反应物和生成物的标准摩尔生成焓算出, $\Delta_r S^\ominus(298.15 K)$ 为标准状态下反应达 1 mol 时的熵变, 可通过各反应物和生成物的标准摩尔熵算出. 各物质在标准状态下的摩尔生成焓和熵可以在各种热力学手册中查到^[18].

C_p 为各物质的热容, 与 C_p 相关的项为温度变化对反应自由能变化的影响. 对于分子和原子型的化合物, C_p 的值可由公式 $C_p = a + bT - cT^{-2}$ 求得. 其中 a, b, c 为热容系数, 可以在有关的热力学手册中查到. 成岩作用发生的过程常常是在溶液中进行的, 溶液中离子的热容可采用 HKF 模型计算得出^[19, 20], 某些温度下的热容也可以直接采用一些资料中提供的热力学数据^[20-22].

(2) 式中 $\int_{10^5}^p \Delta_r V dp$ 是反应前后体积变化对自由能变化的影响. 对于固体相—流体相反应, 通常把这一项分开成固体相和流体相处理:

$$\int_{10^5}^p \Delta_r V dp = -\Delta_r V_s^\ominus(298.15 K)(p - 10^5 Pa) + \int_{10^5}^p \sum_{UB} \nu_B V_m dp \quad (3)$$

(3) 式中 $\Delta_r V_s^\ominus(298.15 K)(p - 10^5 Pa)$ 为固体相体积变化产生的自由能变化量, 可通过下式计算:

$$\Delta_r V_s^\ominus(298.15 K)(p - 10^5 Pa) = \left\{ \sum_B \nu_B V_m^\ominus(B, 298.15 K) \right\}_{pr} - \left\{ \sum_B \nu_B V_m^\ominus(B, 298.15 K) \right\}_{re} \quad (4)$$

其中 $V_m^\ominus(B, 298.15 K)$ 为标准状态下的摩尔体积, pr 表示生成物, re 表示反应物.

(3) 式中 V_m 是 p, T 状态下的摩尔体积, 可从下列 Redlich Kwong 状态方程中求得:

$$R = pT / (V_m - b) - a / \{ (V_m(V_m + b)) T^{1/2} \} \quad (5)$$

式中 p, T 为任意温度和压力, R 为摩尔气体常数, a, b 与流体的临界温度 T_c 和临界压力 p_c 有关: $a = 0.42748 T_c^{2.5} R^2 / p_c$; $b = 0.08664 R T_c / p_c$.

1.3 温度和压力条件的影响

从化学热力学中我们知道, 温度通常对化学反应有着较大的影响. 对于埋藏很浅, 深度接近地表时发生的成岩反应, 其温度与地表温度相差不大, 这时可以把成岩温度当作标准状态来处理. 如果埋藏较深, 温度相对较高(在成岩作用的范围内, 温度一般不超过 420 K), 则需要根据地温梯度等获得相应的温度

值, 然后应用该温度下的热力学数据进行计算.

成岩过程中压力变化一般小于 100 MPa, 若研究体系中只有固体和流体时, 压力变化所引起的体积变化很小, 其对成岩反应的影响可以忽略不计, 可以假定成岩反应的压力条件为 1 标准大气压 (-10^5 Pa). 但是如果在体系中含有气体相, 那么就需要考虑压力的影响.

1.4 相图的绘制

相图反映了存在于体系中的相共生体与外加条件的函数关系. 二组分体系和三组分体系可以用二维相图或三维相图直观地表示出来^[23], 但是成岩作用过程是一个复杂的过程, 碰到的通常是多组分体系. 由多组分体系构成的相图是多维相图, 而多维相图难以用图形的形式直观地表示出来, 因此需要从多维相图中截取各种虚拟切面(pseudo section)来研究有关变量的影响作用. 对于 n 组分的体系来说, 在温度和压力条件固定的情况下, 要想得到二维的虚拟切面, 需要固定 $(n-2)$ 个变量. 理论上讲, 我们可以从中截取无数个切面. 在实际应用时, 需要选择最能反映实际地质情况的切面. 或者可以先假定不同数值, 然后对比看哪种假定最后得出的结论更为合理. 至于哪个切面才是最接近实际的地质情况, 则要根据具体情况来分析, 同时也会受到获取资料的情况和研究者的经验等的影响.

以 $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 这个五组分体系为例, 体系中可能存在的反应列出如下. 反应 1—反应 3 是酸的电离反应. 假定温度为 298.15 K, 压力为 1 标准大气压, 对反应 1 来说, 由(1)–(5)式可得:

$$-2.30RT \lg([H^+][SO_4^{2-}]/[HSO_4^-]) = \Delta_r H^\ominus(298.15 \text{ K}) - T \cdot \Delta_r S^\ominus(298.15 \text{ K})$$

当 $[SO_4^{2-}] = [HSO_4^-]$ 时, 将各物质的焓和熵代入上式, 整理后得 $\text{pH} = 1.994$. 因此在 $\text{pH} < 1.994$ 时, 认为溶液中的硫主要以 HSO_4^- 的形式存在, 而在 $\text{pH} > 1.994$ 时, 认为溶液中的硫主要以 $[HSO_4^-]$ 的形式存在. 同样, 由反应 2 和反应 3 可以得出(7), (8)式.

反应 4 为方解石的溶解反应式, 假定温度为 298.15 K, 压力为 1 标准大气压, 则由(1)–(5)式可得,

$$-2.30RT \lg([Ca^{2+}][CO_3^{2-}]) = \Delta_r H^\ominus(298.15 \text{ K}) - T \cdot \Delta_r S^\ominus(298.15 \text{ K})$$

将各反应物和生成物的焓和熵值代入上式, 整理后得到(9)式. 要注意的是, 由于这一反应生成的是碳酸根离子, 因此由(8)式可知, 这一反应应该在 $\text{pH} > 10.34$ 的条件下进行, 如果 $\text{pH} < 10.34$, 那么溶液中发生的反应应该是反应 5. 如果把这一反应平衡曲线绘制在相图上, 在 $\text{pH} < 10.34$ 的部分就是不符合实际情况的, 应该去除.

同理, 对该体系中可能发生的其他各种化学反应(反应 5—反应 15), 都可得到包含各离子浓度和 pH 值的等式(10)–(20).

$$\text{反应 1: } HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-} \quad \text{pH} = 1.994 \quad (6)$$

$$\text{反应 2: } H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \quad \text{pH} = 6.39 \quad (7)$$

$$\text{反应 3: } HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-} \quad \text{pH} = 10.34 \quad (8)$$

$$\text{反应 4: } CaCO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-} \quad \lg [Ca^{2+}] + \lg [CO_3^{2-}] = -8.307 \quad (9)$$

$$\text{反应 5: } CaCO_3 + H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + HCO_3^- \quad \lg [Ca^{2+}] + \text{pH} + \lg [HCO_3^-] = 2.033 \quad (10)$$

$$\text{反应 6: } CaSO_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + SO_4^{2-} \quad \lg [Ca^{2+}] + \lg [SO_4^{2-}] = -4.162 \quad (11)$$

$$\text{反应 7: } CaSO_4 + H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + HSO_4^- \quad \lg [Ca^{2+}] + \text{pH} + \lg [HSO_4^-] = -2.168 \quad (12)$$

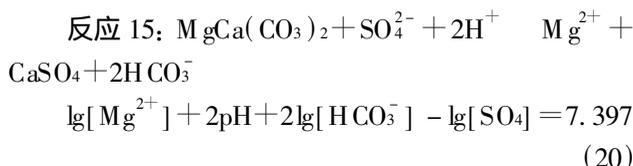
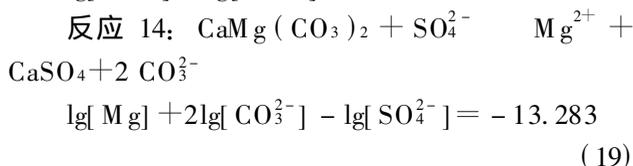
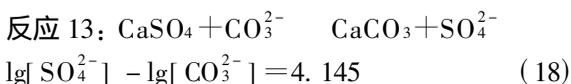
$$\text{反应 8: } CaMg(CO_3)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + Ca^{2+} + 2CO_3^{2-} \quad 0.5 \lg [Ca^{2+}] + 0.5 \lg [Mg^{2+}] + \lg [CO_3^{2-}] = -8.723 \quad (13)$$

$$\text{反应 9: } CaMg(CO_3)_2 + 2H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2HCO_3^- \quad 0.5 \lg [Ca^{2+}] + 0.5 \lg [Mg^{2+}] + \text{pH} + \lg [HCO_3^-] = 1.617 \quad (14)$$

$$\text{反应 10: } CaMg(CO_3)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + CaCO_3 + CO_3^{2-} \quad \lg [Mg^{2+}] + \lg [CO_3^{2-}] = -9.138 \quad (15)$$

$$\text{反应 11: } CaMg(CO_3)_2 + H^+ \rightleftharpoons CaCO_3 + Mg^{2+} + HCO_3^- \quad \lg [Mg^{2+}] + \text{pH} + \lg [HCO_3^-] = 1.202 \quad (16)$$

$$\text{反应 12: } CaSO_4 + HCO_3^- \rightleftharpoons CaCO_3 + H^+ + SO_4^{2-} \quad \text{pH} + \lg [HCO_3^-] - \lg [SO_4^{2-}] = 6.195 \quad (17)$$



由于这是一个五组分体系, 在温度和压力条件都已经给出的情况下, (6)–(20)式中应包含 5 个变量, 所构成的相图是五维的. 五维相图难以用平面图形的形式直接和直观地表示出来, 但可以从五维相图中截取各种切面来研究有关变量的关系. 例如要考察 pH 值和 Ca 离子浓度对成岩反应的影响, 需要设定其他的几个变量, 这里假定 $[\text{HCO}_3^-] = 0.01 \text{ mol/L}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.1 \text{ mol/L}$, $[\text{Ca}^{2+}] / [\text{Mg}^{2+}] = 1$.

将 $[\text{HCO}_3^-] = 0.01 \text{ mol/L}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.1 \text{ mol/L}$, $[\text{Ca}^{2+}] / [\text{Mg}^{2+}] = 1$ 代入 (6)–(20) 式, 然后把得到的各函数式绘制在以 pH 和 $\lg[\text{Ca}^{2+}]$ 为轴的平面图上, 并将不符合实际情况的反应曲线去除, 最终得到图 1 所示的热力学相图. 同理, 我们也可以通过类似的方法作出不同条件下的相图来考察不同变量的影响.

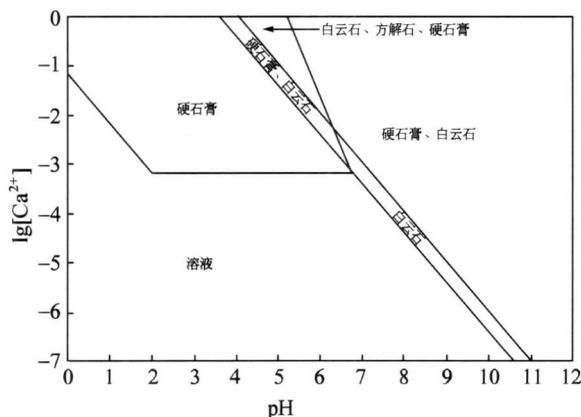


图 1 $\lg[\text{Ca}^{2+}] - \text{pH}$ 相图

$[\text{HCO}_3^-] = 0.01 \text{ mol/L}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.1 \text{ mol/L}$,
 $[\text{Ca}^{2+}] / [\text{Mg}^{2+}] = 1$, $T = 298.15 \text{ K}$, $p = 10^5 \text{ Pa}$

2 热力学相图的应用实例

下面我们通过江汉盆地的实例来说明热力学相图在晚期成岩作用中的应用. 渔洋组是江汉盆地复兴场和采穴区块的主要储层和产层, 研究区域内的砂岩发育有各种成岩作用, 并可分为 5 个成岩期次^[24]. 其中晚期碳酸盐的溶解和硬石膏的胶结、交代作用与油气分布有着密切的关系. 因此应用热力学相图研究这一成岩作用发生的控制因素和成岩环境对于油气的勘探有着重要的意义.

研究区内晚期碳酸盐的溶解和硬石膏的胶结、交代作用的主要参与矿物为方解石、白云石和硬石膏. 此外体系中还含有 Sr、Fe 等一些其他的元素和矿物, 为简化起见, 在研究这一期次的成岩作用时, 我们仅考虑上述三种主要的成岩矿物, 其体系为 $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SO}_2 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 这个五组分体系. 研究区 CO_2 含量较低, 没有形成气体相, 而对固体和流体来说, 在沉积岩发生成岩作用的阶段, 压力变化引起的体积变化很小, 其对反应的 ΔG 的影响可以忽略不计, 因此我们取压力为恒定值 10^5 Pa . 有研究表明, 本地区碳酸盐溶解和硬石膏胶结与交代作用发生时的古地温约为 $358 - 413 \text{ K}$, 这里我们取温度为固定值 400 K . 前面的论述中已经提到, 在截取虚拟切面时, 需要选择最能反映地质情况的参数值. 本体系中各离子在地层中的实际浓度通常为 $0.01 - 0.1 \text{ mol/L}$ ^[25], 我们以此作为最接近实际情况的参数值来截取虚拟切面, 根据实际需要作出了 $\lg[\text{Ca}^{2+}] - \text{pH}$, $\lg[\text{SO}_4^{2-}] - \text{pH}$, $\lg[\text{HCO}_3^-] - \text{pH}$ 几类二元相图(图 1—图 5).

本地区成岩过程中硬石膏的胶结与交代作用对油气的分布有着重要的影响. 从图 2 中可以看出, 硬石膏在酸性环境下较为稳定, 当 $\text{pH} < 6$, $[\text{Ca}^{2+}] > 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时, 硬石膏就会发生沉淀或交代碳酸盐. 而方解石和白云石在偏碱性环境下稳定, 且随 pH 增大白云石比方解石先沉淀下来. 通过图 2 可以看出, 这一成岩过程中环境介质的 pH 值应该在 $4 - 5.9$ 之间, $[\text{Ca}^{2+}]$ 在 $10^{-3.9} - 10^{-2} \text{ mol/L}$ 之间.

为了考察温度对各成岩作用的影响, 在图 1 中绘制了温度为 298.15 K 时的相图. 与图 2 比较可以看出, 在其他条件相同, 温度升高时, 硬石膏、方解石和白云石都将发生沉淀. 这说明硬石膏、方解

石和白云石的溶解度随温度升高而减小. 即在流体介质条件不变的情况下, 随埋深增加, 硬石膏、方解石和白云石都倾向于发生胶结作用.

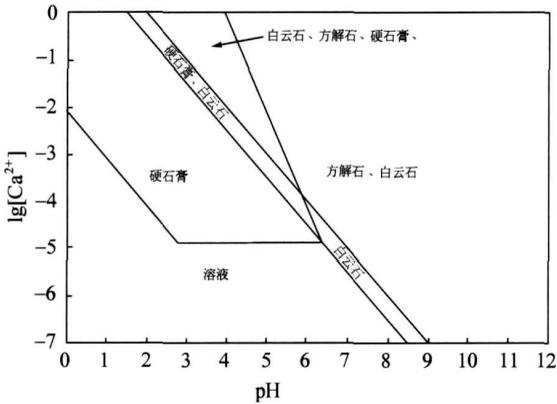


图 2 $\lg [Ca^{2+}] - pH$ 相图

$[HCO_3^-] = 0.01 \text{ mol/L}$, $[SO_4^{2-}] = 0.1 \text{ mol/L}$
 $[Ca^{2+}] / [Mg^{2+}] = 1$, $T = 400 \text{ K}$, $p = 10^5 \text{ Pa}$

图 3 为 $[Ca^{2+}] / [Mg^{2+}] = 5$ 时的情况, 与图 1 相比可以看出, Mg^{2+} 浓度的降低对硬石膏和方解石的溶蚀没有直接的影响, 但可以引起白云石的溶解. 由于本区存在着大量的白云石, 可以推断成岩作用发生时, 溶液中 $[Ca^{2+}] / [Mg^{2+}] < 5$.

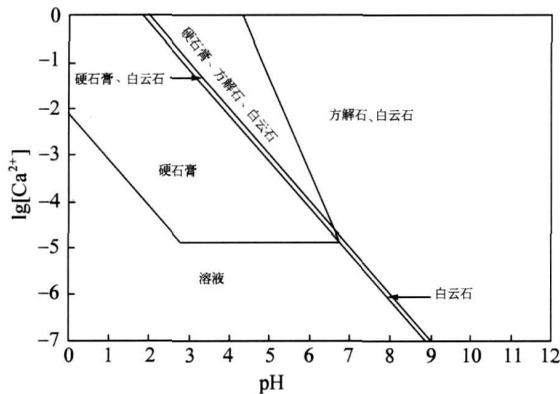


图 3 $\lg [Ca^{2+}] - pH$ 相图

$[HCO_3^-] = 0.01 \text{ mol/L}$, $[SO_4^{2-}] = 0.1 \text{ mol/L}$
 $[Ca^{2+}] / [Mg^{2+}] = 5$, $T = 400 \text{ K}$, $p = 10^5 \text{ Pa}$

图 4 反映了 SO_4^{2-} 离子浓度的变化对各成岩反应的影响. 当 $[SO_4^{2-}] < 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, 硬石膏不发生沉淀, SO_4^{2-} 离子浓度变化亦不会引起方解石和白云石的变化. 当 $[SO_4^{2-}] > 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, 随 SO_4^{2-} 浓度

的增加, 开始出现硬石膏沉淀, 而方解石和白云石则因为 Ca^{2+} 的消耗而溶解, 即发生硬石膏交代碳酸盐的现象. 根据图 2 得出的结果, 反应的 pH 为 4—5.9 的范围内, 这一条件下, 硬石膏交代碳酸盐时要求 $[SO_4^{2-}]$ 在 $10^{-2.9} - 10 \text{ mol/L}$ 之间. 但实际地质流体中的 $[SO_4^{2-}]$ 一般小于 0.1 mol/L , 因此通过图 4 我们对 pH 进一步限定, 即 $[SO_4^{2-}]$ 在 $10^{-2.9} - 10^{-1} \text{ mol/L}$ 之间, pH 在 4—5 之间. 这样, 由图 2 可以进一步缩小 $[Ca^{2+}]$ 的范围为 $10^{-3} - 10^{-2} \text{ mol/L}$ 之间.

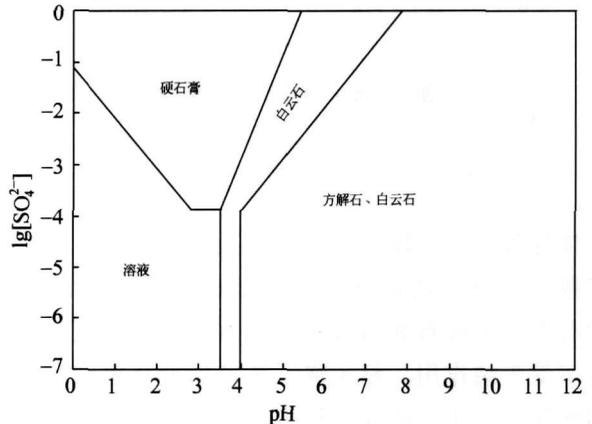


图 4 $\lg [SO_4^{2-}] - pH$ 相图

$[HCO_3^-] = 0.01 \text{ mol/L}$, $[Ca^{2+}] = 0.01 \text{ mol/L}$
 $[Mg^{2+}] = 0.01 \text{ mol/L}$, $T = 400 \text{ K}$, $p = 10^5 \text{ Pa}$

从图 5 可以明显看出 HCO_3^- 的浓度对成岩反应的影响. $[HCO_3^-]$ 增加则碳酸盐交代硬石膏, $[HCO_3^-]$ 减少则硬石膏交代碳酸盐. 在 pH 为 4—5 的条件下, 硬石膏交代白云石和方解石发生的条件是 $10^{-3} \text{ mol/L} < [HCO_3^-] < 10^{-1} \text{ mol/L}$.

综合上面各相图分析的结果, 我们就可以得出本区发生硬石膏胶结与交代作用时的介质条件: pH 值应该在 4—5 之间, $[Ca^{2+}]$ 在 $10^{-3} - 10^{-2} \text{ mol/L}$ 之间, $[HCO_3^-]$ 在 $10^{-3} - 10^{-1} \text{ mol/L}$ 之间, $[SO_4^{2-}]$ 在 $10^{-2.9} - 10^{-1} \text{ mol/L}$ 之间, $[Ca^{2+}] / [Mg^{2+}] < 5$.

由以上相图分析容易看出, 成岩环境的 pH 值对各成岩作用的发生起着重要的作用. 硬石膏的胶结及交代作用和碳酸盐的溶解代表了酸性的成岩环境和相对较高的 SO_4^{2-} 浓度. 结合本区情况来看, 硬石膏的胶结与交代作用还伴随有油气的注入. 在油气运移的前缘, 流体中含有较多的有机酸, 可以认为正是油气运移前缘地带中酸性的、相对富硫的

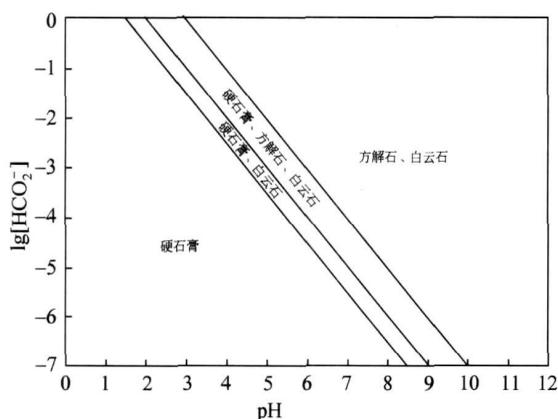


图 5 $\lg [\text{HCO}_3^-]$ - pH 相图

$[\text{SO}_4^{2-}] = 0.1 \text{ mol/L}$, $[\text{Ca}^{2+}] = 0.01 \text{ mol/L}$

$[\text{Mg}^{2+}] = 0.01 \text{ mol/L}$, $T = 400 \text{ K}$, $p = 105 \text{ Pa}$

流体导致了该次硬石膏的胶结及交代作用。温度对矿物的溶解平衡也有一定的影响，当温度增加时，硬石膏、方解石和白云石的溶解度降低，更容易发生沉淀胶结作用。相关离子浓度的变化也会影响成岩作用的发生，阳离子浓度增加有利于各矿物的沉淀，阴离子中 SO_4^{2-} 浓度的增加会造成硬石膏的沉淀和方解石、白云石的溶解，而 CO_3^{2-} 浓度的增加则会造成方解石、白云石的沉淀和硬石膏的溶解。

3 结论

本文介绍了绘制多组分体系热力学相图的基本原理和方法，并结合江汉盆地白垩系渔洋组砂岩的具体实例，应用相图分析了该地区成岩作用发生的控制因素，推断出其成岩环境的地球化学条件。可以看出，热力学相图是研究成岩作用的控制因素和成岩环境的非常有利的工具。

通过相图分析可以获得某一成岩事件发生时的环境介质条件。江汉盆地渔洋组砂岩中硬石膏的胶结与交代作用是油气分布有关的重要成岩作用，通过热力学分析认为其成岩作用发生时的环境介质的地球化学特征为：pH 约在 4—5 之间，钙离子浓度在 $10^{-3} - 10^{-2} \text{ mol/L}$ 之间，硫酸根离子的浓度在 $10^{-2.9} - 10^{-1} \text{ mol/L}$ 之间，碳酸氢根离子浓度在 $10^{-3} - 10^{-1} \text{ mol/L}$ 之间，钙镁浓度比小于 5。

根据相图可以定量的获得成岩反应中各因素的影响。在硬石膏、方解石和白云石的沉淀溶解和相

互交代过程中，酸碱度起着十分重要的作用，pH 值的增加会造成白云石和方解石的沉淀和硬石膏的溶解，反之，pH 值的降低会造成硬石膏的沉淀和方解石、白云石的溶解。而硬石膏的胶结及交代作用则表明成岩环境由中性或碱性向酸性转变及硫酸根浓度的增加，例如酸性的油气前锋流体的注入。另外随温度增加，硬石膏、方解石和白云石的溶解度降低。因此，当流体环境不变时，随埋深增加，这几种矿物倾向于发生胶结作用。阳离子浓度增加有利于各矿物的沉淀，阴离子中 SO_4^{2-} 浓度的增加会造成硬石膏的沉淀和方解石、白云石的溶解，而 CO_3^{2-} 浓度的增加则会造成方解石、白云石的沉淀和硬石膏的溶解。

参 考 文 献

- Surlam RC, Crossey LJ, Hagen ES, et al. Organic inorganic interactions and sandstone diagenesis. *AAPG Bull.* 1989, 73(1): 1-23
- 关平. 辽河盆地第三系成岩作用与有机质成熟作用的关系. *石油与天然气地质*, 1989, 10(1): 23-29
- Harrison WJ, Thyne GD. Predictions of diagenetic reactions in the presence of organic acids. *Geochim Cosmochim Acta*, 1992, 56(2): 565-586
- 李忠, 韩登林, 寿建峰. 沉积盆地成岩作用系统及其时空属性. *岩石学报*, 2006, 22(8): 2151-2164
- 李忠. 沉积盆地大尺度成岩作用研究. *地学前缘*, 1998, 5(3): 157-158
- Powley DE. Pressures and hydrogeology in petroleum basins. *Earth Science Reviews*, 1990, 29: 215-226
- 涂光炽, 等. 低温地球化学. 北京: 科学出版社, 1998, 227-253
- 孟元林, 王志国, 杨俊生. 成岩作用过程综合模拟及其应用. *石油实验地质*, 2003, 25(2): 211-220
- 应凤祥, 罗平, 何东博, 等. 中国含油气盆地碎屑岩储集层成岩作用与成岩数值模拟. 北京: 石油工业出版社, 2004, 239-278
- 何东博, 应凤祥, 郑俊茂, 等. 碎屑岩成岩作用数值模拟及其应用. *石油勘探与开发*, 2004, 31(6): 66-68
- 杨俊杰, 黄思静, 张文正, 等. 表生和埋藏成岩作用的温压条件下不同组成碳酸盐岩溶蚀成岩过程的实验模拟. *沉积学报*, 1995, 13(4): 49-54
- 黄思静, 杨俊杰, 张文正, 等. 石膏对白云岩溶解影响的实验模拟研究. *沉积学报*, 1996, 14(1): 103-108
- Dolgaleva IV, Gorichev IG, Izotov AD, et al. Modeling of the effect of pH on the calcite dissolution kinetics. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2005, 39(6): 614-621
- Garrels RM, Christ LC. *Solutions Minerals and Equilibria*. Boston: Jones and Bartlett Publishers, 1965

- 15 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 辑, 2004 34(1): 45-53
- 16 肖林萍, 黄思静. 方解石和白云石溶蚀实验热力学模型及地质意义. 矿物岩石, 2003, 23(1): 113-116
- 17 魏春景, 周喜文. 变质相平衡的研究进展. 地学前缘 2003 10(4): 341-351
- 18 Dean JA. Lange's Handbook of Chemistry. 15th ed. Beijing: Beijing World Pub, 1999. 6. 81-6. 142
- 19 Helgesen HC. Theoretical prediction of the thermodynamics behavior of electrolytes at high press and temperature. IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 °C and 5 kb. Am Jour Sci, 1981, 218: 1249-1516
- 20 王高尚, 李鹏九. 热液平衡计算数据手册. 北京: 地质出版社, 1992, 1-21
- 21 Helgesen HC, Delany JM, Nesbitt HW, et al. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock forming minerals. Am Jour Science, 1978, 27(8): 1-229
- 22 林传仙, 白正华, 张哲儒. 矿物及有关化合物热力学数据手册. 北京: 科学出版社, 1985, 13-265
- 23 Ehlers EG 著, 殷辉安译. 地质学相图解释. 北京: 地质出版社, 1981, 5-67
- 24 关平, 张文涛, 吴雪松, 等. 江汉盆地白垩系渔洋组砂岩的成岩作用及其热力学分析. 岩石学报, 2006, 22(8): 2144-2150
- 25 刘宝瑞, 张锦泉. 沉积成岩作用. 北京: 科学出版社, 1992, 54-56

欢迎订阅 2008 年度《自然科学进展》(中英文版)

《自然科学进展》(月刊)、《Progress in Natural Science》(月刊)是反映我国自然科学领域基础研究和应用基础研究成果的综合性学术期刊. 刊登具有创造性、高水平、有重要意义的学术论文, 国内外发行.

《Progress in Natural Science》自 1993 年起被 CA (Chemical Abstracts) 收录. 1996 年被 ISI (The Institute for Scientific Information) 收入 SCI Search, Research Alert 和 Current Contents Physical, Chemical & Earth Sciences. 凡刊登在《Progress in Natural Science》上论文, 全部进入国际联网检索系统. 该刊海外由 Elsevier 发行.

《自然科学进展》为中国科技信息情报所信息分析中心、中国科学院中国科学引文数据库和中国生物医学文献光盘数据库等的统计源期刊.

主要栏目

专题评述 介绍国内外在某一研究领域的最新研究进展.

学术论文 报道具有原始创新性的未发表过的成果.

研究简讯 简要、快速报道某一研究工作的主要结论或阶段性成果.

实验室通讯 介绍国家重点实验室的研究活动概况和进展.

学术论坛 对某一学术观点开展讨论.

订阅价格: 自然科学进展: 780.00 元; Progress in Natural Science: 900.00 元
全年订阅《自然科学进展》中、英文, 可享受六折优惠.

联系方式

联系电话: 010 62327204; **传真:** 010 62326921; **邮编:** 100085

通信地址: 北京海淀区双清路 83 号 国家自然科学基金委员会杂志社

联系人: 刘俐 程宇

E mail: chengyu@nsfc.gov.cn

银行账户名: 国家自然科学基金委员会科学基金杂志社

开户银行: 中国工商银行北京北太平庄支行 **帐号:** 0200010009200062483

订阅截止日为 2008 年 1 月 20 日

