

# 确定沉积岩成岩作用顺序的定量方法

罗明高<sup>①</sup>

(西南石油学院 南充 637001)

**提 要** 本文从热力学基本定律出发,将复杂的成岩作用过程归结为各种不同的化学反应,从而建立了一套利用反应自由能定量确定成岩作用顺序的方法。该方法将沉积岩成岩作用历史研究从定性引向定量,使其更具理论依据,结果更可靠。利用本方法对国内外两个不同碎屑岩定量研究结果表明,这种方法获得的结果与传统方法的顺序完全一致,从而说明了该方法的良好实用性。

**关键词** 成岩作用顺序 物理化学热力学定律 反应自由能

**第一作者简介** 罗明高 男 37岁 副教授 石油地质学 储层地质学

## 1 前 言

沉积物埋藏之后,在地层水的参与下发生各种复杂的地质作用过程,颇具储层意义的是那些引起储层性质变化的成岩作用,包括降低孔隙度的胶结作用和自生矿物的形成;可能增加孔隙度的交代作用,改良储层性质的溶蚀作用。由于沉积岩性各异、沉积环境不同、埋藏条件变化、胶结作用和交代作用的类型繁多,研究这些不同成岩作用发生的历史、相互间的关系,不仅是岩石学和沉积学的重要任务,也是油气储层地质研究的重要内容,而且正是目前发展的定量研究地质过程的盆地演化数字模拟和油藏描述的关键内容。

传统沉积岩石学研究成岩作用顺序主要依据岩石薄片的镜下观察,根据各种矿物间的接触关系等产状特征,确定其先后顺序<sup>[1,2]</sup>。定量研究地质过程的规律是目前的总趋势,本文是在沉积岩石学方面的一次尝试。

早期对成岩作用的研究已注意到吉布斯(Gibbs)自由能的重要控制作用,Thomas(1978)在研究北美砂岩时,曾用自生矿物的标准形成自由能来解释细粒砂中的形成序列<sup>[3]</sup>。

在自然界有各种各样的地质事件在不停地进行着,作者认为这些事件的产生和发展都受物理化学基本定律的控制,本文根据热力学第二和第三定律定量确定地质条件下各种事件发生的次序,从而更好恢复储层岩石的成岩演化史,使储层地质研究从定性到定量。

## 2 物理化学原理

### 2.1 热力学基本定律

热力学第二定律指出<sup>[4]</sup>,任何自发过程都是不可逆过程,其实质是使熵增加的过程,也是使自由能减少的过程,据此可获得热力学第二定律的几种不同数学表达式。

<sup>①</sup> 刘士光参加了部分工作

在孤立体系中有熵增加原理,即

$$(\Delta S)_{孤} \begin{cases} > 0 & \text{自动过程} \\ < 0 & \text{不可能自动发生的过程} \\ = 0 & \text{可逆过程或平衡状态的标志} \end{cases}$$

当体系不作有用功时为向着自由能减少的方向进行

$$(\Delta G)_{P,T} \begin{cases} < 0 & \text{自动(自发)过程} \\ = 0 & \text{平衡状态的标志} \end{cases}$$

由平衡常数与自由能改变量的关系式  $\Delta G = -RT \ln K$  可得平衡常数控制反应方向的物理化学原理,即

$$K \begin{cases} > 1 & \text{反应向右进行} \\ < 1 & \text{反应向左进行} \\ = 1 & \text{平衡状态} \end{cases}$$

## 2.2 成岩作用的物理化学实质

沉积物沉积、压实、压溶以后,在地下的地质演化是一系列的物理化学过程。主要的成岩作用有胶结作用、交代作用和溶蚀作用,胶结作用是地下水溶液中的物质在过饱和状态下析出、结晶形成矿物的过程,是多组分系统的相态转变,形成新相态平衡的物理化学过程。交代作用是有其它物质加入或带出的矿物转化地质过程,为多组分系统中的固相互转化的物理化学过程。溶蚀作用是矿物在非饱和过程。综上所述,这些过程都是在自然条件下,自发产生的物理化学过程,每种地质成岩作用都可用相应的化学反应方程式来描述,根据反应物和生成物的热力学参数可计算每一过程熵前后熵、焓和自由能改变量,通过比较各不同过程的改变量可确定其相对发生的顺序,这是确定自然界各种成岩事件发生相对顺序的物理化学思想。本文仅介绍用反应自由能来确定成岩作用顺序的方法。

## 3 确定方法及步骤

确定方法包括写出每种成岩作用的反应方程式、定量计算其反应自由能、根据熵自由能定量排序三个基本步骤。

### 3.1 化学反应方程式的确定

各种反应均可用化学反应方程来表达,胶结作用是由各种不同的离子生成化合物的反应,交代作用是一种以上的化合物与离子作用形成新的化合物和离子的反应,溶蚀作用则是由化合物形成各种离子的反应。通过对各种储层岩石的镜下组构特征的观察,已经获得了不同矿物的胶结作用、矿物间的交代作用及矿物的溶蚀作用特征,根据储层岩石的实际特征可确定研究区各种成岩作用发生的类型,从而可得到相应的化学反应式。

### 3.2 计算反应自由能

化学反应的自由能是指其自由能改变量,等于生成物总自由能减去反应物的总自由能。计算反应自由能的方法较多,使用较广泛的是根据热力学第三定律,利用熵和焓近似计

算<sup>[5]</sup>。

$$\Delta Gr = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298} + \int_{298}^T \Delta Cp dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta Cp}{T} dT \quad (1)$$

当  $\Delta Cp$  为恒定时有

$$\Delta Gr = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298} - T\Delta Cp \left( \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right) \quad (2)$$

当  $\Delta Cp=0$  时有

$$\Delta Gr = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298} \quad (3)$$

以上各式中

$\Delta Gr$ ——反应自由能

$\Delta H_{298}$ ——标准状态下(25℃, 0.1MPa)的焓改变量

$$\Sigma(H_{298})_{\text{生成物}} - \Sigma(H_{298})_{\text{反应物}}$$

$\Delta S_{298}$ ——标准状态下的熵改变量,生成物标准熵与反应物标准熵之差,

$$\Sigma(H_{298})_{\text{生成物}} - \Sigma(H_{298})_{\text{反应物}}$$

T——反应温度,开尔文,K

$\Delta Cp$ ——热容改变量

ln——自然对数符号

以上各式中的标准焓( $\Delta H_{298}$ )和标准熵( $S_{298}$ )可从有关的物理化学手册中查出。

### 3.3 根据反应自由能确定顺序

成岩作用的环境可能为封闭体系,也可能为非封闭体系。无重大地质事件(如构造运动、火山、地震等)时,各种成岩作用过程可看成封闭体系;由于地质事件而引起地表水或地壳深处水的渗入、热液岩浆的侵入、生油层中油气初次运移等,使储层内的物理化学条件好生明显变化,则这时的成岩作用可看成非封闭体系。热力学第二定律均适合于这两种体系,因此根据各种成岩作用反应自由能的大小序列能的大小序列能确定其先后次序,即  $\Delta Gr < 0$  时,该成岩作用为无外部能量的加入而自发产生的地质过程, $\Delta Gr$  越小其发生的时间越早, $\Delta Gr$  越大则发生的时间越晚; $\Delta Gr \geq 0$  时必须要有外部能量的加入才能产生。

## 4 应用实例

### 4.1 胜利油田第三系碎屑岩的成岩作用顺序

胜利油田位于黄河口附近的济阳坳陷,该区在新生代时期为持续下沉的断陷盆地,沉积了巨厚的碎屑岩(约 7000m 以上),其主要岩性为砂岩、粉砂岩和泥岩互层,成份以长石砂岩为主  $Q_{50-60}$   $F_{30-40}$   $R_{10-20}$ ,地层发育完整,无大的沉积间断<sup>[1]</sup>。

周自立(1988)的研究表明,该储层的成岩作用有蒙脱石向伊利石转化、高岭石形成、石英次生加大、石榴石形成、方解石胶结和交代、白云石胶结和交代、绿泥石和伊利石形成、伊利石交代高岭石等(图 1)。根据每种作用的岩石学特征和化学反应方程式计算出各自的反应自由能(表 1)。

从表 1 可见该砂岩储层的成岩作用顺序与标准反应自由  $\Delta G_{298}$  递增序列一致,即  $\Delta G_{298}$  越小,发生越早,反之  $\Delta G_{298}$  越大发生越晚。

### 4.2 Maxon 砂岩的成岩作用顺序

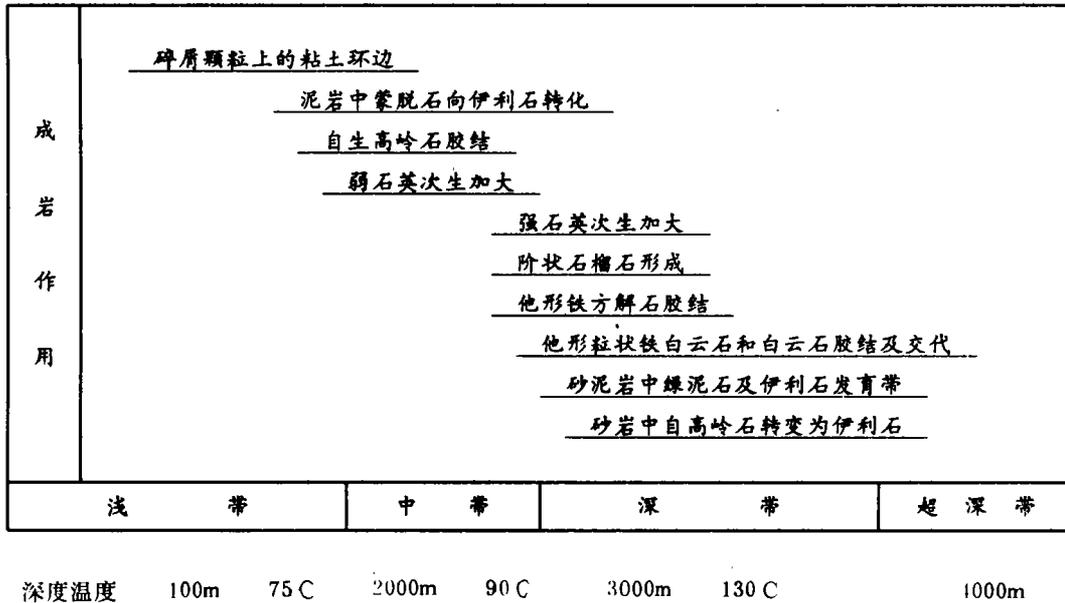


图 1 东营凹陷第三系碎屑岩中成岩作用顺序

Fig. 1 The diagenetic sequences of Tertiary clastic rocks

表 1 东营凹陷第三系碎屑岩成岩作用方程式及自由能

Table 1 The reactions and Gibbs energy of Tertiary Clastic rock in Dong Ying, China

成岩作用	反应方程式	生成物 自由能 千卡/摩尔	反应物 自由能 千卡/摩尔	标准反应 自由能 千卡/摩尔
蒙脱石向 伊利石转化	$3\text{NaAl}_7\text{Si}_{11}\text{O}_{30}(\text{OH})_6 + 7\text{K}^+ \rightarrow 3\text{Na}^+ + 12\text{SiO}_2 + 7\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 4\text{H}^+$	-11566.419	-4194.1	-7372.319
长石高岭石化 及石英次生加大	$2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + \text{SiO}_2 + 2\text{K}^+$	-1863.516	-1842.324	-21.192
方解石胶结	$\text{Ca}^{++} + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-326.47	-310.085	-16.385
白云石交代方解石	$\text{Mg}^{++} + 2\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{Ca}^{++}$	-652.68	-648.55	-4.13
伊利石交代高岭石	$3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 2\text{K}^+ = 2\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	-2719.47	-2864.932	145.462
绿泥石和方解石 交代高岭石、 白云石和石英	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 5\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_6 + 5\text{CaCO}_3 + 5\text{CO}_2$	-3771.55	-3512.5	259.05

美国德克萨斯州马拉松地区下白垩统 Maxon 砂岩<sup>(2)</sup>是次长石砂岩(Q<sub>87</sub>F<sub>10</sub>R<sub>3</sub>)经成岩作用改造而成为石英砂岩(Q<sub>96</sub>F<sub>1</sub>R<sub>3</sub>)该类砂岩经历了四个不同的成岩作用序列,其中最常见的是压实作用、石英胶结作用、高岭石胶结和交代作用、方解石胶结和交代作用、白云石胶结和

菱铁矿胶结作用序列(图 2),对上述不同的成岩作用进行物理化学定量计算得表 2,它表明实验室方法确定的成岩作用顺序与物理化学方法确定的顺序完全相同。

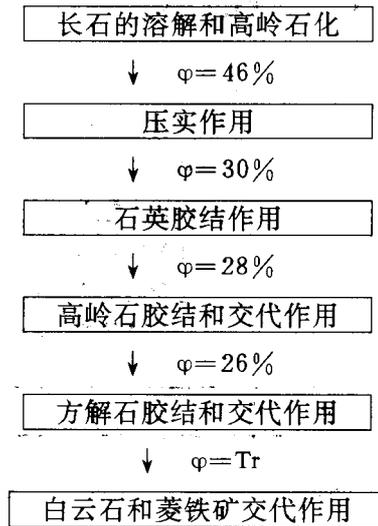


图 2 Maxon 砂岩成岩作用顺序

Fig. 2 The diagenetic sequences of Maxon sandstone

表 2 Maxon 砂岩成岩作用方程式及反应自由能

Table 2 The reactions and Gibbs energy of Maxon Sandstone, Marathon region, Texas

成岩作用	反应方程式	生成物 自由能 千卡/摩尔	反应物 自由能 千卡/摩尔	标准反应 自由能 千卡/摩尔
长石高岭石化 及石英次生加大	$2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 4\text{SiO}_2 + 2\text{K}^+$	-1863.516	-1842.324	-21.192
方解石胶结	$\text{Ca}^{++} + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-326.47	-310.085	-16.385
白云石交代方解石	$\text{Mg}^{++} + 2\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{Ca}^{++}$	-652.68	-648.55	-4.13
菱铁矿胶结	$\text{CaCO}_3 + \text{Fe}^{++} \rightarrow \text{FeCO}_3 + \text{Ca}^{++}$	-293.24	-290.08	-3.16

上述两例的地质学意义表明,在地表或浅埋藏条件下的胶结作用和交代作用常发生在标准反应自由能低的成岩作用中,而在中等埋藏和深埋藏条件下发生标准反应自由能高的成岩作用,常形成复要的成岩作用过程。

## 结 论

1) 热力学定律适合于自然界地质条件下的各种复杂作用过程。用反应自由能确定成岩作用顺序依据更充分,结果更可靠。

2)本文所建立的方法有坚实的理论基础和简单的计算方法,可应用于不同类型的沉积岩研究中。

3)定量确定成岩作用顺序的方法较传统方法更直观、更准确,具有良好的实用性和适应性。可简单归结为确定反应方程式、计算反应自由能、定量排序三步骤。

4)通过两个国内外的实便分析,证明该方法的可靠性。

当然,自然界的地质条件是十分复杂的,本文仅是在定量和科学地确定成岩作用方面的一次尝试,为确定成岩作用顺序提供了一种新的方法。

收修改稿日期:1993—3—8

### 参 考 文 献

- [1] 周自立,1988,胜利油田下第三系中阶状石榴石的自生成因及形成温度,沉积学报,6(1):13~19。
- [2] McBride E. F., 1987, Diagenesis of the Maxon Sandstone (EARLY CRETACEOUS), MARATHON REGION, TEXAS; A DIAGENETIC QUARTEARENITE. J S P 57(1):98~107.
- [3] Thomas J. B., 1978, Diagenetic Sequences in Low—permeability Argillaceous Sandstones. JGS 135(1):93~99.
- [4] 孙作为,李鹏丸,1979,物理化学,北京:地质出版社,34~49。
- [5] 饶纪龙,1979,地球化学中的热力学,北京:科学出版社,104~107。

## Quantitative Method of Determining Sedimentary Diagenetic Sequences

Luo Minggao

(Exploration Department, Southwest Petroleum Institute)

### Abstract

During sediments to be overlaid, a series of geological events occurred. Especially when the underground water took part in, they become very complex. In these events, a large amount of minerals generated or converted and some minerals or clastics dissolved, which resulted in lots of secondary pores generation. It is not only important to improve the properties of reservoir rock, but also to form diagenetic trap. Therefore, studying the complex diagenetic events is not only a part of lithology and sedimentology, but also a part of petroleum geology and reservoir geology.

In this paper, all of those geological events occurred in underground environment assumed to be a series of physicochemical reactions. Those reactions always follow Thermodynamic—Second—Law and Third—Law. According to those assumptions, a method is derived which can be used to determine the diagenetic sequences by calculating the reaction Gibbs energy. The method is more logical and more reliable than the traditional method by which the sequences are determined use of identifying the contacts and shapes of secondary minerals. At last this method is verified by two examples which are from two models of oil fields (China and American). This paper presents a good demonstration for how to research reservoir rock development history quantitatively.

**Key words:** Diagenetic Sequences, Physicochemistry, Thermodynamics. Reaction Gibbs Energy.