

文章编号: 1000-0550(2006)05-0636-05

地层水条件下碳酸盐矿物热力学平衡条件 及其在克拉 2 气田的应用^①

刘建清^{1,2} 赖兴运¹ 于炳松¹ 陈晓林¹ 隋成¹

(1. 中国地质大学地球科学与资源学院 北京 100083 2. 成都地质矿产研究所沉积与能源地质研究室 成都 610082)

摘要 基于热力学平衡理论及库车盆地的实际,建立了该区地层水温度、压力条件下方解石溶解、白云石对方解石交代作用的热力学平衡条件,并根据地层水介质特征探讨了该区方解石溶解、白云石交代方解石的具体成岩反应状况,认为该区地层水条件下正进行着方解石溶蚀及白云石对方解石的交代作用,方解石的溶蚀是形成该区深层次生孔隙的根本因素。

关键词 方解石溶解 白云石交代作用 孔隙水 克拉 2 气田

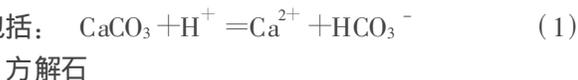
第一作者简介 刘建清 男 1969 年出生 硕士 沉积学

中图分类号 P512.2 **文献标识码** A

以化学热力学为基础的相平衡研究,一直是岩石学发展的重要方向,在推动岩石学由定性到定量的研究中起着重要作用。赖兴运^[1]已运用该理论建立了库车盆地白垩系储层碎屑岩骨架矿物的热力学平衡条件,并探讨了该区斜长石系列的选择性溶蚀特征及次生孔隙发育的机理,具有重要的理论和现实意义。本文旨在将该理论应用于该区碎屑岩储层中广泛分布的碳酸盐胶结物,探讨在地层水条件下其地球化学行为及其与储层物性的相关关系。

1 成岩环境下平衡条件的建立

处于异常高压带的岩石孔隙流体流速很慢,与周围的矿物有足够的时间进行物质和能量的交换,从而达到化学平衡,因此,通过热力学原理解释成岩矿物的转化是合理和可行的。就库车盆地而言,其主力储层为一套白垩系紫红色岩屑砂岩、长石岩屑砂岩,其中广泛发育碳酸盐胶结物,在地层水条件下其成岩作用类型主要包括长石的溶解、岩屑的溶解、方解石的溶解、白云石对方解石的交代作用等,这些成岩反应同处于一个大的水-岩作用体系中,它们相互影响、互为制约,其中与碳酸盐平衡体系相关的成岩反应主要包括:



其中(1)式为方解石的溶解,(2)式为白云石对方解石的交代作用,当反应达到平衡时,

$$\Delta H_{T_r, P_r} + \int_{T_r}^T \Delta C_p dT + \int_{P_r}^P \Delta V_s dP - T \Delta S_{T_r, P_r} - T_r \int_{T_r}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT + RT \ln K = 0 \quad (3)$$

其中, $\Delta H_{T_r, P_r}$, $\Delta S_{T_r, P_r}$ 分别指 25°C, 1 个大气压时反应生成物与反应物焓、熵的差值。方解石、白云石的焓值和熵值取自于 Helgeson(1978); ΔV_s 指温度、压力为 T, P 时反应前后的体积改变量。对于温度压力不太高的成岩作用来说, ΔV_s 与温度、压力的关系不大,即矿物、离子的压缩因子和膨胀因子为 0 $\Delta V_{R, T} = \Delta V_{T_r, T_r}$; C_p 是矿物的热焓函数,为温度(T)、压力(P)的函数,不同的矿物均有其固有的函数表达式, Maier-Kelly(1932)的模式是目前被广泛采用的模式;水溶液中 H^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的热力学参数采用 Tanger 等(1988)提出的 HKF 模式而得到的; R 为理想气体常数; K 为平衡常数。因此,对于特定的成岩反应,其化学平衡常数是温度(T)、压力(P)的函数,当其成岩反应的温度(T)、压力(P)一定时,其化学反应平衡常数就唯一地确定了,这是进行成岩反应热力学模拟的首要理论基础。对于式(1)、(2)成岩反应,其化学平衡常数为:

$$K = \frac{a_{\text{HCO}_3^-} a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{H}^+}} \quad (4)$$

$$K = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{Dol}}}{a_{\text{Mg}^{2+}}}, \text{ 或 } \frac{a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{Mg}^{2+}}} = K a_{\text{Dol}} \quad (5)$$

① 国家“973”项目(2001CB209104)资助。

收稿日期: 2005-09-13 收修修改稿日期: 2005-11-30

式 (4)、(5) 中 $a_{Ca^{2+}}$ 、 a_{H^+} 、 $a_{Mg^{2+}}$ 、 $a_{HCO_3^-}$ 分别为 Ca^{2+} 、 H^+ 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 的活度, 即离子的有效浓度。离子的活度是由于“离子氛”的作用, 导致离子浓度有效值降低的结果, 在离子强度小于 3 的情况下, 可采用 Debye-Huckel 公式计算^[2]。对于固体矿物而言, 考虑到固熔体及矿物晶体中离子占位的影响, 也需考虑其活度。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 $a_{Cc} = 1$ 在 (4) 式中该项予以省略; 然而, 白云石的活度要复杂的多, 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 和 Goldsmith^[3] 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 Bagg-Williams 理论模型^[4], 有: $a_{Dol} = 4(X_{Ca}^{M2} X_{Mg}^{M2} X_{Ca}^{M1} X_{Mg}^{M1})$ (6) 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。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。

根据钻井测温资料, 库车盆地次生孔隙发育地段地层温度在 $80 \sim 105^\circ C$ 之间。地层压力采用以下公式计算:

$$P_f(\text{bar}) = 0.003588 \rho_{\text{泥浆}} \text{深度}(\text{m}) \quad (\text{据 Hamner } 1998^{[5]}) \quad (7)$$

式中 $\rho_{\text{泥浆}}$ 为钻井泥浆密度。当计算压力与静水压力相等时, 为正常压力带; 当计算压力 > 静水压力时为高压带; 当计算压力远远大于静水压力, 并接近静岩压力时, 为超高压带。由图 1 可以看出, 该区地层压力在 $500 \sim 1000 \text{Bar}$ 之间 (1Bar 约为一个大气压) (图 1), 大多处于高压—超高压带, 并与储层物性异常有着明显的相关关系, 超高压带储层孔隙度最高可达 25%。因此, 采用该区地层条件下的温度 (T), 压力 (P) 数据, 利用有关的热力学平衡模拟计算软件 SUPCRT92^[6] 可建立白云石交代方解石、方解石溶解的化学平衡相图, 如图 2 底图所示。

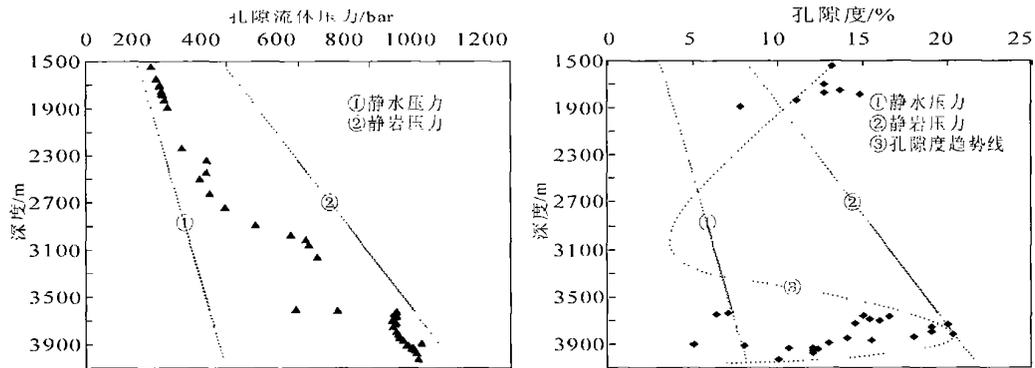
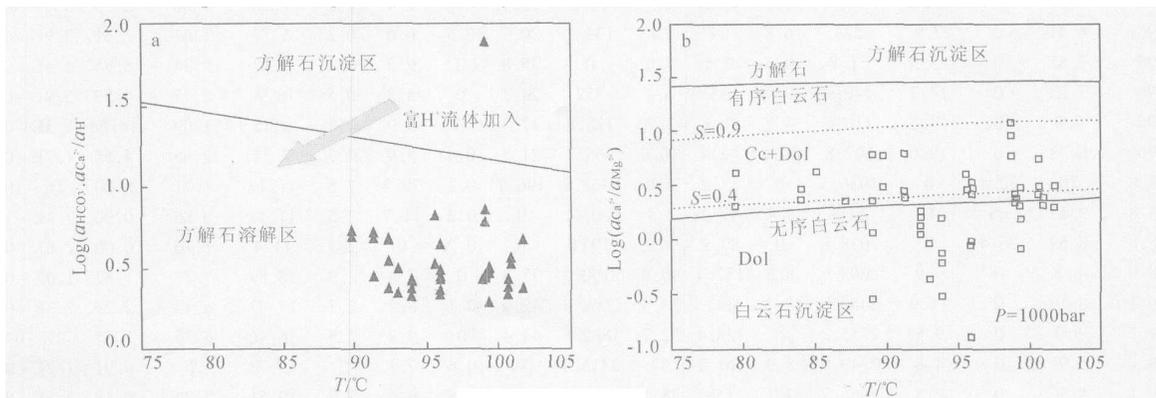


图 1 克拉 2 气田地层压力系统中超高压带与次生孔隙发育带的关系

Fig 1 The overpressure in strata system and it's relationship with the secondary porosity



注: (a) 方解石平衡相图中反映出方解石大多处于溶蚀状态, 沉淀属个别现象; (b) 白云石—方解石平衡体系孔隙水特征反映出白云石对方解石有交代的趋势

图 2 方解石溶解、白云石交代方解石的平衡相图及孔隙水特征

Fig 2 The characteristics of oilfield water shows the calcite dissolution and the replacement of dolomite to calcite

2 孔隙水特征

克拉2气田的地热梯度为 $2.1^{\circ}\text{C}/100\text{m}$ ，钻井测温资料表明，储层温度基本上在 $92\sim 100^{\circ}\text{C}$ 之间，地层压力约为 $500\sim 1000\text{Bar}$ 。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-Huckel 的活度模型计算 Ca^{2+} 、 H^{+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^{-} 的活度（表1）。

将所计算的离子活度进行离子活度的比值计算，并在上述建立的理论平衡相图上投点，可以看出该区白云石对方解石有交代的趋势，而方解石大多处于溶蚀状态，这与电镜扫描图像及铸体薄片中所见到的情形是一致的（图3）。图3可以看出，方解石被溶蚀成“秃顶”状，而在铸体薄片可见白云石、铁白云石与方解石之间呈港湾状的接触边界以及方解石呈交代

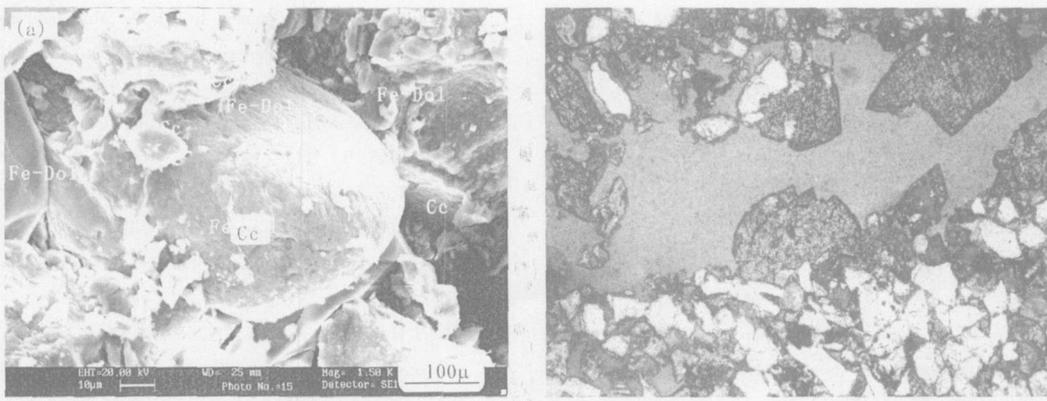
残留体被铁白云石包围。这些都是应用热力学相平衡理论及孔隙水特征研究成岩作用进行状态的实践证明。

在促进方解石溶蚀的过程中需要有 H^{+} 的参与，成岩作用中 H^{+} 可来源于：（1）干酪根成熟过程中裂解而形成大量的短链有机酸进入到孔隙水中^[7]；（2）干酪根生油前的脱氧释重，形成大量 CO_2 ，这些 CO_2 进孔隙流体后形成大量碳酸，为矿物的溶解提供了必要的 H^{+} ^[8]。同时，作为长石溶解、白云石对方解石交代的溶剂，水来自于：（1）随着岩石的逐渐埋深，与砂岩相伴生的泥岩中挤出水，沿压力梯度向上部运移；（2）蒙脱石（包括蒙脱石-伊利石混层矿物中的蒙脱石层）向伊利石转化过程中释放出大量的吸附水，既降低了溶液中的离子活度，又增加了自由移动的流体；（3）干酪根成熟过程中的释放水。

表1 K01井克拉2气田地层水成分 (mmol/L)、离子强度 (I)、离子活度 $a_{\text{Ca}^{2+}}$ 、 $a_{\text{Mg}^{2+}}$ 、 $a_{\text{HCO}_3^{-}}$ 、 $a_{\text{H}^{+}}$

Tab 1 The components ionic activity ionic intensity of oilfield water in Kuqua depression

T(°C)	pH	mmol/l										I	$a_{\text{Ca}^{2+}}$ $\times 10^3$	$a_{\text{Mg}^{2+}}$ $\times 10^3$	$a_{\text{HCO}_3^{-}}$ $\times 10^3$	$a_{\text{H}^{+}}$
		CO_3^{2-}	HCO_3^{-}	Cl ⁻	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}	Fe^{2+}	B^{3+}					
92.4	6.68	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	4.95	2.1E-07
92.4	6.28	0	21	817.3	30.9	19.2	7.6	798.6	29.6	0.1	6	1	3.17	1.74	4.82	5.2E-07
92.4	6.2	0	19	786	44	27.2	9.7	776.7	26.6	0.3	5	1	4.47	2.23	4.34	6.3E-07
92.4	7.57	0	17.1	535.5	16.2	16	8.1	505.5	19.3	0	4	0.6	3.01	2.03	4.27	2.7E-08
93.1	7.7	0	29	128.1	14	6.2	0	175	0	0.2	0	0.2	1.7	0	9.44	2E-08
93.1	7.42	0	30.4	814.2	2.6	3.2	4.9	812.9	12.9	1	2	0.9	0.55	1.14	7.14	3.8E-08
94	8.1	0	12	55.5	5.7	1.1	2.8	70.1	0.8	0.1	0	0.1	0.38	1.14	4.85	7.9E-09
94	8.07	0	22.6	144.1	7.9	4.8	5.9	127.7	19.9	0.6	4	0.2	1.3	1.93	7.32	8.5E-09
94	8.1	0	23	187.9	6.3	5.3	5.4	197.7	2.8	0.6	0	0.2	1.38	1.7	7.23	7.9E-09
94	7.65	0	15.1	43.8	9.4	5.3	2.7	38.9	13.7	0	3	0.1	1.83	1.05	5.86	2.2E-08
94	7.48	0	16.6	40.7	6.8	3.2	4.3	25.9	17.9	0	4	0.1	1.12	1.71	6.55	3.3E-08
95.6	6.8	0	2.8	3175.8	3	202.2	40.1	2646.6	34.7	2.6	3.8	3.4	23.99	7.42	0.52	1.6E-07
95.6	6.1	0	3	3073.5	20.5	194	28.7	2620.1	34	2	4.4	3.4	23.13	5.33	0.56	7.9E-07
96	8.6	1.9	30.1	97.4	13.5	0	2.7	155.4	0	0.3	0	0.2	0	0.91	10.19	2.5E-09
96	8.08	0	15.8	40.5	5.2	3.2	2.7	15.2	23.7	0	5.4	0.1	1.13	1.08	6.29	8.3E-09
96	6.41	0	7.9	223	6.8	24	5.4	134.2	30.7	0.5	6.6	0.3	5.77	1.61	2.35	3.9E-07
96	7.85	0	23.9	51.7	0.5	0.5	7.6	0	35.8	0	9.2	0.1	0.17	2.84	8.95	1.4E-08
96	7.23	0	17.7	440.9	9.9	35	8.4	352	24.1	0	5.3	0.5	6.9	2.17	4.59	5.9E-08
96	7.9	0	43.5	110.5	4.2	0.5	3.2	125.8	17.3	0	3.9	0.2	0.15	1.09	14.66	1.3E-08
96	6.78	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	4.55	1.7E-07
98.8	10	52.8	0	1986.5	0	87.2	8.8	1468.8	196.7	0.1	78.2	2.5	11.17	1.71	0.00	1E-10
98.8	9.13	66	0	2044	1.4	87.2	4.4	2086	0	0.2	11.7	2.5	11.14	0.86	0.00	7.4E-10
98.8	8.59	26.4	0	2038.8	0	87.2	5.9	1973	0	0.2	0	2.3	11.4	1.16	0.00	2.6E-09
98.9	6.8	0	9.9	2608.9	8.6	152.4	40.8	2190.3	37.3	0	7.4	2.9	18.87	7.77	1.87	1.6E-07
99.1	6.63	0	11.9	2453.9	8.4	142	33.5	2062.3	42.9	0.1	8.7	2.7	17.83	6.44	2.29	2.3E-07
99.1	6.7	0	9.5	2255.2	6	128.4	32.7	1882.5	44.4	0	9.2	2.5	16.46	6.36	1.85	2E-07
99.1	5.91	0	4.8	2749.8	8.9	161.2	37	2315.4	38	0.6	7.1	3	19.73	7	0.91	1.2E-06
99.1	5.56	0	2.5	2666.7	2.1	158	38.1	2225	35.3	0.5	6.6	2.9	19.51	7.24	0.48	2.8E-06



注: (a)方解石溶蚀形成的秃顶状, 克拉 201 井 3 923.27 m; (b)铸体片, 克拉 2 气田中构造裂隙及白云石交代方解石现象, 铁白云石沿裂隙沉淀, 并在白云石 (Dol) 边部次生加大, 方解石 (Cc) 呈溶蚀残留体, 被铁白云石取代, 克拉 201 井 3 663 m

图 3 方解石溶蚀、白云石交代方解石的典型图片

Fig 3 The typical pictures of calcite dissolution and the replacement of dolomite to calcite in Kuqua depression

白云石对方解石的交代作用需要大量的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子, 而且如上文图 3 中所见, 本区白云石形成过程中有较多的 Fe 进入到矿物晶体中, 致使较早期的白云石有逐渐被铁白云石取代的趋势。一般来说, 碎屑岩中的地层水往往是十分贫镁的, 难以满足大量白云石胶结物形成时所需的 Mg, 以至于碎屑岩中方解石—白云石—孔隙水之间的化学平衡很难维持。但是, 自然界中粘土矿物之间的转变为白云石的形成提供了重要的 Mg、Fe 等物质成分^[9]。已有研究表明, 在 3 800 m 附近高孔隙度和渗透率带的地方也是 IS 混层矿物含量最高的地方, 同时该处也是大量白云石、铁白云石大量形成的地方^[11]。众所周知, 随着埋藏成岩温度的逐渐提高, 蒙脱石 (S) 将向伊利石 (I) 转变, 并导致 IS 混层比的逐渐提高。而在蒙脱石向伊利石转变的过程中, 这种混层矿物会释放出较多的 Mg、Fe 等离子^[10-11], 无疑这些从粘土矿物转变过程中释放出来的 Mg、Fe 变成了白云石构成的重要组成部分。此外, 本区岩石中普遍存在的粘土矿物绿泥石通过反应: $\text{绿泥石} + 10\text{H}^+ = \text{高岭石} + \text{石英} + 5\text{Mg}^{2+}$, 也是白云石形成的 Mg 的一个来源。还有该碎屑岩中长石骨架颗粒在水—岩作用过程中的选择性溶解, 可以释放较多的 Ca^{2+} , 这些 Ca 是白云石形成的重要组成物质^[11]。

3 结论与讨论

对库车凹陷的成岩研究表明, 库车盆地是中国深埋地层条件下, 次生孔隙发育的典型地区。该区次生孔隙发育主要集中在地表以下 3 800 m 左右, 与储层中自生矿物分带及方解石胶结物低含量带具明显一

致性^[12]。成岩作用产生次生孔隙从本质上是由于反应物、生成物所产生的体积效应, 斜长石的溶解、白云石对方解石的交代作用都因有新的固体矿物生成, 没有太大的体积空间形成, 而方解石的溶蚀形成的 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 离子被水带走, 则可形成新的孔隙空间, 因此, 将该区深层次次生孔隙的发育解释为方解石的溶蚀是科学和合理的。

将热力学平衡理论应用于成岩作用的研究, 定量地探讨地层水条件下矿物的地球化学行为及其与储层物性的相关关系, 具有科学的理论依据和重要的现实意义, 目前, 对这一领域的研究, 已有比较成熟的水—岩作用软件, 如: E Q3 K SOIM INEQ. 88 SUPCRT92. NETPATH. PHREEQE 等。这些软件是建立在与地质环境无关的化学和热力学原理基础上, 研究不同温压条件下系统中矿物、气体、有机质和水溶液间可能发生的化学反应。目前, 影响和制约这一领域研究的主要因素有: ① 个别成岩矿物在低温条件下的热力学参数缺乏, 需作进一步的测定, 同时, 矿物模型需更加完善; ② 成岩作用过程矿物溶蚀需要酸性流体的参与, 实际参与反应的多为有机酸, 而成岩作用热力学模拟多建立在无机酸参与的基础上。因此, 有机酸与无机酸在矿物溶解过程中的具体影响和差异, 需作进一步的研究。这些都将随着基础研究的重大进展, 而更加完善。

后记: 谨以此文深切缅怀我的导师赖兴运副教授。赖老师因积劳成疾, 不幸于出差途中去世。

参考文献 (References)

- 1 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 [Lai Xingyuan, Yu Bingsong, Chen Junyuan, *etal*. The thermodynamic condition of rock fragment dissolution and it's application in Kela 2 gas field. Science in China (Series D), 2004, 42: 45 ~ 53]
- 2 沈照理, 朱宛华. 水文地球化学基础. 北京: 地质出版社, 1999 [Shen Zhao li, Zhu Wan hua. Elementary Chemical Geohydrology. Beijing: Geological Publishing House, 1999]
 - 3 Graf D L and Goldsmith J R. Some hydrothermal syntheses of dolomite and protodolomite. Journal of Geology, 1956, 64: 173 ~ 186
 - 4 Holland T and Powell R. Thermodynamics of order/disorder in minerals. I. Symmetric formalism applied to minerals of fixed composition. American Mineralogist, 1996, 81: 1413 ~ 1424
 - 5 Hanor J S. Origin and migration of subsurface sedimentary brines. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists. Short Course 21, 1988
 - 6 Johnson J W, Oelkers E H, and Helgeson H C. SUPCRT92: A software package for calculating the standard molar 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
 - 7 Surdam R G, Bosse S W, and Crossey L J. The chemistry of secondary porosity. In: McDonald D A, and Surdam R G, eds. Clastic Diagenesis. The American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, Oklahoma, USA, 1985, 429
 - 8 Seibert R M, Moncure G K, and Lahann R W. A theory of framework grain dissolution in sandstones. In: D. A. McDonald and R. C. Surdam (eds), Clastic Diagenesis. The American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, Oklahoma, USA, 1985, 429
 - 9 Land L S. The origin of massive dolomite. Journal of Geological Education, 1985, 33: 112 ~ 125
 - 10 Hower J, Eslinger E V, Hower M E, and Perry E A. Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment. I. Mineralogical and chemical evidence. Geological Society of America Bulletin, 1976, 87: 725 ~ 737
 - 11 Ahn J H and Peacor D R. Transmission and analytical electron microscopy of the smectite to illite transition. Clays and Clay Minerals, 1986, 34: 165 ~ 179
 - 12 刘建清, 赖兴运, 于炳松, 等. 库车凹陷克拉 2 气田深层优质储层成因及成岩作用模式. 沉积学报, 2005, 23(3): 10 ~ 47 [Liu Jianqing, Lai Xingyuan, Yu Bingsong, *etal*. The origin of the deep-buried high quality reservoir and the model of diagenesis evolution in Kela 2 gas field, Kuqua depression. Acta Sedimentologica Sinica, 2005, 22(2): 359 ~ 364]
 - 13 吉利明, 郑建京, 孟任祥. 松花粉热降解甾族分子生物标志化合物及其热演化特征. 沉积学报, 2005, 23(1): 175 ~ 183 [Ji Limin, Zhen Jianjin, Meng Qianxiang. Characteristics and thermal evolution of the sterol biomarkers from pyrolysis of pine pollens. Acta Sedimentologica Sinica, 2005, 23(1): 175 ~ 183]

The Thermodynamics Equilibrium Condition of Carbonate Minerals in Strata Environment and It's Application in Kela 2 Gas field, Kuqua Depression

LU Jianqing^{1,2} LAIXingyun¹ YU Bingsong¹ CHEN Xiaolin¹ SUICHeng¹

(1 China University of Geosciences, Beijing 100083; 2 Chengdu Institute of Geology and Mineral Resources, Chengdu 610082)

Abstract Based on the thermodynamics equilibrium theory and the reality in Kuqua depression, in this paper two diagenetic reactions in strata environment have been conducted, including the calcite dissolution and the replacement of dolomite to calcite. Furthermore, according to characteristics of oilfield water, the current situation of calcite dissolution and replacement of dolomite to calcite have been discussed. Lots of information implies that the two diagenetic reactions are carrying out in oilfield water; the dissolution of calcite cement is essential factor for the deep-buried secondary porosity anomaly in this area.

Key words calcite dissolution, dolomite replacement, oilfield water, Kela 2 gas field