

碎屑岩骨架颗粒溶解的热力学模型及地质意义

张萌¹, 黄思静¹, 冯明石², 王琦², 黄裕雄², 董少峰², 彭美丽²

(1. 成都理工大学 油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 四川 成都 610059; 2. 成都理工大学 地球科学学院, 四川 成都 610059)

[摘要] 基于热力学平衡原理, 探讨了不同温压条件下, 碎屑岩在成岩过程中各种骨架颗粒溶解相关的9个反应吉布斯自由能增量和平衡常数的计算结果说明: 各种骨架颗粒(钾长石、钠长石、钙长石以及铁镁暗色矿物中的辉石、角闪石等)在成岩过程中的稳定性都较弱, 抗溶蚀能力都不高; 铁镁暗色矿物和中-基性斜长石在碎屑岩的成岩条件酸性介质中, 比酸性斜长石和碱性长石更易发生溶解, 形成次生溶蚀孔隙, 为油气的储集和运移提供空间和通道。

[关键词] 碎屑岩; 骨架颗粒; 溶解; 热力学模型; 地质意义

[中图分类号] P578.6; O795 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6561(2006)04-0021-05

Thermodynamics Model for Dissolution of Petrogenetic Minerals of Clastic and Its Geological Significances

ZHANG Meng¹, HUANG Si jing¹, FENG Ming shi², WANG Qi²,
HUANG Yu xiong², DONG Shao feng², PENG Mei li²

(1. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Chengdu University of Technology, Chengdu 610069, Sichuan, China; 2. School of Earth Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, Sichuan, China)

Abstract: According to equilibrium principle of thermodynamics, this paper calculates the increment of Gibbs free energy (ΔG) and equilibrium constant (K) of the nine chemical reactions for dissolution of petrogenetic minerals of clastic diagenesis under different temperatures and pressures. The result of calculation shows that these petrogenetic minerals (i. e. K feldspar, albite, anorthite, pyroxene and hornblende) related to clastic diagenesis have comparatively weak stability to fight corrosion; The femic dark minerals, neutral and basic plagioclase are much more easy to dissolve and even to appear more secondary interstice in acid solution than acid plagioclase and alkali feldspar, which can offer space and passageway for reservoir rock.

Key words: clastic; petrogenetic mineral; dissolution; thermodynamic model; geological significances

0 引言

地下沉积物中油气储层的各种特征受其形成的整个过程即沉积—成岩过程控制。从时间与进程来说, 沉积阶段所经历的时间相对较短而进程较快, 而成岩阶段所经历的时间相对较长而进程较

慢。从其对孔隙度和渗透率的控制作用来说, 成岩阶段的研究难度相对较大, 因而沉积—成岩作用研究一直是石油地质学与沉积学研究的重要领域。在成岩作用与次生孔隙的关系研究中, 成岩过程的水—岩相互作用尤其是该成岩过程的模拟研究一直是重要的前沿热点领域。近年来, 通过对典型盆地沉积物埋藏前的组成、成岩过程的温度、压力、时

[收稿日期] 2006 02 14

[基金项目] 中国石油天然气股份有限公司长庆油田分公司综合研究项目

[作者简介] 张萌(1974—), 女, 四川成都人, 讲师, 从事矿物学、岩石学、矿床学的教学与研究。

间、流体性质、系统的开放性和封闭性、烃类的占位、各种自生矿物以及粘土矿物的含量与结构,成岩反应的热力学与动力学机制等方面的研究,已大大加深了人们对成岩作用及其与油气储层特征关系的认识。

水-岩作用模拟的研究方法大致可分为室内实验模拟和数值模拟分析。与室内实验模拟比较,数值模拟分析法具有明显的优点^[1],特别是将热力学模拟计算应用于碎屑岩的成岩过程研究,确定成岩过程中碎屑矿物的稳定性及其相关性,是近 30 年来沉积地球化学的一个重要进展^[2,3]。目前,作为水岩间相互作用的热力学过程的方向和限度的判据主要包括吉布斯自由能增量 (ΔG) 和平衡常数 (K)。两者在热力学原理上基本一致,只是从不同角度提供了一种定量分析不同条件下水岩间相互作用过程及其特点的研究途径。

对储集砂岩来说,岩石中主要骨架颗粒尤其是骨架组分为埋藏成岩作用提供了重要的物质基础,埋藏前组成的差异对成岩作用、砂岩初始孔隙度以及原生孔隙的改造和次生孔隙的发育,都起着十分重要的作用。成岩过程中存在大量与骨架颗粒溶解有关的化学反应,很多反应都是人们通过地质过程假想的,这些反应是否可以进行,哪些进行的趋势更大(即更容易发生),这是需要通过热力学计算来回答的问题。

1 热力学模型

笔者试图通过热力学相平衡原理,建立碎屑岩在成岩过程中各种骨架颗粒(钾长石、钠长石、钙长石以及铁镁暗色矿物中的辉石、角闪石等)溶解的热力学数据库以及相应的固体-流体相反应模型,从而了解碎屑岩在成岩过程中各种骨架颗粒发生溶解的热力学条件。

1.1 碎屑岩成岩中各种骨架颗粒溶解的化学反应

在设计碎屑岩在成岩过程中各种骨架颗粒发生溶解的化学反应方程式时,在考虑是否有热力学数据的同时,还尽可能设置了与碎屑岩尤其是存在火山物质(包括中基性和中酸性火山物质)的碎屑岩埋藏成岩过程有关的化学反应。其中,暗色矿物的阳离子,同时考虑了铁、镁、钙;浅色矿物的生成物中,除钾、钠、钙等金属与碱金属阳离子外,还同时考虑了高岭石;暗色矿物在考虑了铁、镁、钙等阳

离子的同时,分别设计了产物为高岭石、绿泥石和伊利石(用云母类矿物代替其热力学参数,全文相同)的 3 种不同类型的反应。

笔者认为,碎屑岩在成岩过程中各种骨架颗粒(钾长石、钠长石、钙长石以及铁镁暗色矿物中的角闪石、辉石等)在酸性介质中的溶解主要表现为 3 类 9 个反应。

1.1.1 长石在酸性介质中发生溶解的化学反应

(1) 钾长石溶解过程: $2\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ (钾长石) + $2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (高岭石) + 4SiO_2 (硅质) + 2K^+ 。

(2) 钠长石溶解过程: $2\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (钠长石) + $2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (高岭石) + 4SiO_2 (硅质) + 2Na^+ 。

(3) 钙长石的溶解过程: $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (钙长石) + $2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (高岭石) + Ca^{2+} 。

1.1.2 角闪石在酸性介质中发生溶解的化学反应

(1) 角闪石的溶解过程(生成高岭石): $\text{NaCa}_2\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ (铁韭闪石) + $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ (透闪石) + $26\text{H}^+ = 4\text{Ca}^{2+} + 4\text{Fe}^{2+} + 5\text{Mg}^{2+} + 13\text{H}_2\text{O} + 9\text{SiO}_2 + \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (钠长石) + $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (高岭石)。

(2) 角闪石的溶解过程(生成绿泥石): $\text{NaCa}_2\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ (铁韭闪石) + $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ (透闪石) + $16\text{H}^+ = 4\text{Ca}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 3\text{Mg}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O} + 8\text{SiO}_2 + \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (钠长石) + $\text{Mg}_2\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ (绿泥石)。

(3) 角闪石的溶解过程(生成云母类矿物,假定体系中有额外的钾存在): $3\text{NaCa}_2\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ (铁韭闪石) + $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ (透闪石) + $50\text{H}^+ + \text{K}_2\text{O} = 8\text{Ca}^{2+} + 12\text{Fe}^{2+} + 5\text{Mg}^{2+} + 27\text{H}_2\text{O} + 11\text{SiO}_2 + 3\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (钠长石) + $2\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ (云母)。

1.1.3 辉石在酸性介质中发生溶解的化学反应

(1) 辉石的溶解过程(生成高岭石): $\text{CaFe}(\text{SiO}_3)_2$ (钙铁辉石) + $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ (透辉石) + $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ (Ca Al 辉石) + $10\text{H}^+ = 3\text{Ca}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (高岭石) + 3SiO_2 (硅质) + $3\text{H}_2\text{O}$ 。

(2) 辉石的溶解过程(生成绿泥石): $4\text{CaFe}(\text{SiO}_3)_2$ (钙铁辉石) + $3\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ (透辉石) + $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ (Ca Al 辉石) + $20\text{H}^+ = 8\text{Ca}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$

+ Mg²⁺ + Mg₂Fe₃Al₂Si₃O₁₀(OH)₈ (绿泥石) + 12SiO₂ (硅质) + 6H₂O。

(3) 辉石的溶解过程(生成云母类矿物, 假定体系中有额外的钾存在): CaFe(SiO₃)₂ (钙铁辉石) + CaMg(SiO₃)₂ (透辉石) + 3CaAl₂SiO₆ (Ca Al 辉石) + 14H⁺ + K₂O = 5Ca²⁺ + Fe²⁺ + Mg²⁺ + 2KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂ (云母) + SiO₂ (硅质) + 5H₂O。

1.2 计算公式

根据热力学原理, 吉布斯自由能增量(ΔG)可作为热力学过程的方向和限度的判据以及过程不可逆性大小的量度。当 ΔG > 0 时, 过程不可能自动发生; 当 ΔG < 0, 自动(不可逆)过程, 且 ΔG 值越低, 说明自动过程越易发生, 而且反应越快; 当 ΔG = 0 时, 平衡态标志或可逆过程。

不同温度、压力条件下, 反应物质的 GIBBS 自由能增量计算方程式为^[4]

$$\Delta G = \Delta_r H^0(298.15\text{K}) - T\Delta_r S^0(298.15\text{K}) + \int_{298.15}^T \Delta C_p dT - \int_{298.15}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT + \int_{10^5}^P \Delta_r V dp \quad (1)$$

式中: Δ_rH⁰(298.15K) 和 Δ_rS⁰(298.15K) 分别为标准状态下反应进度为 1 mol 的焓变和熵变; C_p 为热容, 由于该反应属固体-流体相反应, 因此体积积分项分成固体相和流体相来计算。

平衡常数(K)作为判断化学反应的程度、预测反应方向另一重要的热力学参数, 更侧重于衡量反应进行程度大小, 即当 K 值越大时, 反应进行程度越大, 反应进行越完全; 当 K 值愈小时, 反应进行得愈不完全; 当 K 值不太大也不太小(10⁻³ < K < 10³) 时, 反应物部分地转化为生成物。

任意温压条件下平衡常数的计算式为^[7]

$$\log K = \frac{\Delta G}{-RT \ln(10)} \quad (2)$$

计算中所涉及的热力学数据可根据热力学数据手册查得^[4-6]。

2 计算结果及地质意义

2.1 碎屑岩在成岩过程中各种骨架颗粒溶解反应的焓与熵

因为等温等压下 Δ_rG_m ≈ Δ_rH_m - TΔ_rS_m, 所以 Δ_rG_m 主要依赖于焓与熵两个函数的变化。通过计算碎屑岩在成岩过程中各种骨架颗粒溶解反应的

焓与熵(表 1), 可以知道:

(1) 化学反应③~⑨均属放热, 熵减反应, 即 Δ_rH_m < 0, Δ_rS_m < 0, Δ_rG_m 是否小于零取决于 Δ_rH_m 和 TΔ_rS_m 的相对大小, 一般温度较低时, Δ_rG_m < 0 反应自发向正方向进行; 温度较高时, Δ_rG_m > 0 不能自发向正方向进行。因此, 在碎屑岩的成岩过程中, 温度越低越有利于钙长石和铁镁暗色矿物(辉石、角闪石)的溶解, 而温度越高越有利于钙长石和铁镁暗色矿物(辉石、角闪石)的沉淀。

表 1 碎屑岩在成岩过程中各种骨架颗粒溶解反应的焓与熵
Tab. 1 Enthalpy and Entropy of Chemical Reaction for Dissolution of Petrogenetic Minerals of Clastic Diagenesis

化学反应	Δ _r H(298.15 K, 0.1 MPa) / Δ _r S(298.15 K, 0.1 MPa) /	
	(kJ·mol ⁻¹)	(kJ·mol ⁻¹)
① 钾长石溶解生成高岭石	-21.752	0.073
② 钠长石溶解生成高岭石	-77.572	0.001
③ 钙长石溶解生成高岭石	-150.345	-0.128
④ 角闪石溶解生成高岭石	-1253.065	-0.888
⑤ 角闪石溶解生成绿泥石	-1882.223	-0.562
⑥ 角闪石溶解生成云母类矿物	-2843.525	-1.586
⑦ 辉石溶解生成高岭石	-559.490	-0.336
⑧ 辉石溶解生成绿泥石	-2139.124	-0.571
⑨ 辉石溶解生成云母类矿物	-1310.250	-0.405

(2) 化学反应①②均属放热, 熵增反应, 即 Δ_rH_m < 0, Δ_rS_m > 0, 因而在任何温度下 Δ_rG_m < 0, 反应自发向正方向进行, 并且随着温度的不断升高, Δ_rG_m 不断减小。因此, 在碎屑岩的成岩过程中, 高温更有利于钠长石和钾长石溶解生成高岭石。

2.2 碎屑岩在成岩过程中各种骨架颗粒溶解的 ΔG 和 log K 的计算结果与讨论

笔者旨在探讨碎屑岩中各种骨架颗粒在成岩过程中的溶解特征, 因此, 模拟计算的条件设定在: 压力 0.1~40 MPa、温度 25~200 °C, 大致代表了成岩各阶段的温压条件。

通过相同温压条件下碎屑岩在不同成岩阶段各种骨架颗粒溶解反应的 ΔG 与 log K 对比直方图(图 1)类似和相同压力条件下碎屑岩中各种骨架颗粒溶解反应的 ΔG 和 log K 的计算值与温度的关系(图 2)类似, 可以知道:

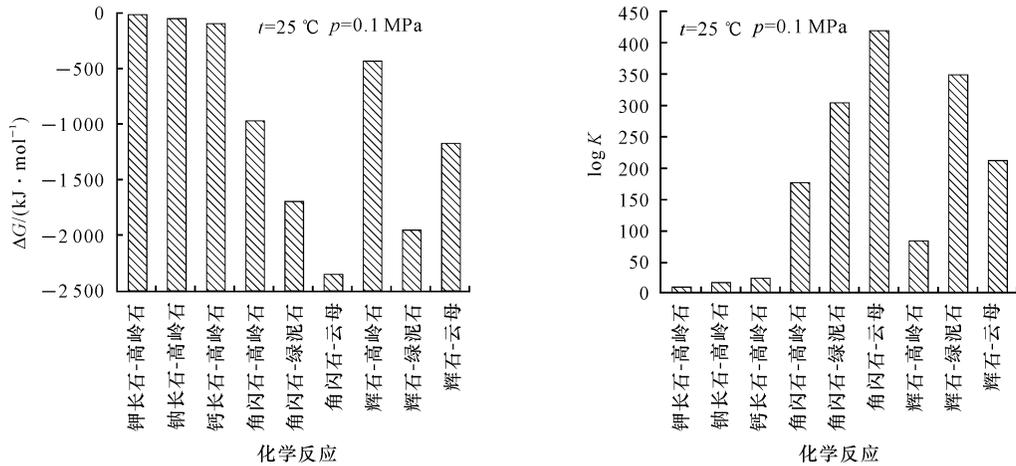
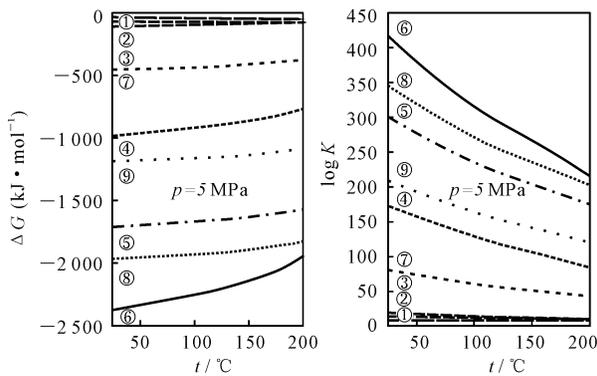


图 1 相同温压条件下碎屑岩中各种骨架颗粒溶解反应的 ΔG 与 $\log K$ 对比直方图

Fig. 1 Histogram for the Relationship between ΔG and $\log K$ Calculating Values and Temperatures for the Dissolution of Petrogenetic Minerals of Clastic Diagenesis



- ① 钾长石溶解生成高岭石; ② 钠长石溶解生成高岭石; ③ 钙长石溶解生成高岭石; ④ 角闪石溶解生成高岭石; ⑤ 角闪石溶解生成绿泥石; ⑥ 角闪石溶解生成云母类矿物; ⑦ 辉石溶解生成高岭石; ⑧ 辉石溶解生成绿泥石; ⑨ 辉石溶解生成云母类矿物

图 2 相同压力条件下碎屑岩中各种骨架颗粒溶解反应的 ΔG 和 $\log K$ 的计算值与温度的关系

Fig. 2 Relationship between ΔG and $\log K$ Calculating Values and Temperatures for the Dissolution of Petrogenetic Minerals of Clastic Diagenesis

(1) 在所设定的任意成岩温度和压力条件下, ΔG 均为负值, $\log K$ 均为正值, 说明碎屑岩在成岩过程中各种骨架颗粒(钾长石、钠长石、钙长石以及铁镁暗色矿物中的角闪石、辉石等)都能在酸性溶液中发生溶解, 证明了这几种骨架颗粒在成岩过程中的稳定性都较弱, 抗溶蚀能力都不高。

(2) 温度是控制碎屑岩在成岩过程中各种骨架颗粒(钾长石、钠长石、钙长石以及铁镁暗色矿物中的角闪石、辉石等)在酸性溶液中发生溶解的主要因素, 与温度相比, 压力的影响较小。

(3) 通过碎屑岩在成岩过程中各种骨架颗粒

(钾长石、钠长石、钙长石以及铁镁暗色矿物中的角闪石、辉石等)在酸性溶液中发生溶解的 9 个溶解反应方程的计算结果(见图 1, 图 2)可以看出: ΔG 值从小到大的顺序与 $\log K$ 从大到小的顺序依次排列均为⑥⑧⑤⑨④⑦③②①。因此, 铁镁暗色矿物(如角闪石、辉石)和以钙长石为主的中-基性斜长石在酸性介质条件下的易溶性可能是碎屑岩骨架颗粒溶解产生次生孔隙的主要途径。

(4) 在相同的成岩温压条件下, 9 个溶解反应都呈现出一致的变化趋势: 其一, 所有暗色矿物的溶解反应(本文涉及角闪石和辉石参与的 6 个有关反应)的 ΔG 计算值均小于浅色矿物(本文涉及 3 种具有单元组分的长石参与的 3 个有关反应), 由于得出这种结论的计算温度为 25 ~ 200 °C 和压力为 0.1 ~ 40 MPa, 因而基本包括了从风化—搬运—沉积—成岩的大多数温度和压力条件, 基本涉及了沉积岩形成的整个过程, 因而可能认为, 在沉积—成岩过程中, 辉石、角闪石等暗色矿物比长石(无论何种长石)更容易溶解, 其稳定性相对较差, 作为陆源碎屑的暗色矿物很难在正常沉积岩中以单矿物形式保存(少数暗色矿物以重矿物的形成存在于沉积岩中), 一些分布于沉积岩中的暗色矿物可能来源于同期火山物质, 它们没有经历风化作用, 只经历短距离搬运后便沉积埋藏, 并得以保存并可能在成岩过程中发生溶解和形成一些特殊的次生孔隙; 其二, 就 3 种长石而言, 稳定性依次表现为: 钾长石 > 钠长石 > 钙长石。这与从矿物化学成分及其晶体构造特征的角度所得到的鲍文反应系列以及戈迪

奇(S S Goldich, 1938)^[8]所提出的在风化带中矿物稳定序列相一致, 即鲍文反应系列下端的矿物, 其氧离子和阳离子之间键强度总数较大, 所以其风化稳定性较高, 由此从热力学模拟定量计算的角度证实了矿物在碎屑岩成岩过程(也包括了风化作用过程)中的相对稳定性及其溶解顺序; 其三, 就铁镁暗色矿物(如角闪石、辉石)在酸性介质条件下发生溶解所形成的自生矿物而言, 绿泥石比高岭石更容易生成, 这就可能为成岩早期碎屑颗粒表面绿泥石衬里的出现提供了有利的热力学模拟计算证据。

(5) 沉积岩与岩浆岩相比较, 具有以下矿物成分特点: 在岩浆岩中大量存在的矿物, 如橄榄石、普通辉石、普通角闪石等铁镁矿物以及基性斜长石, 在沉积岩中则很稀少, 这些矿物是在高温高压下由岩浆结晶形成的, 而转入地表的常温常压条件后则不稳定; 在岩浆岩中数量甚多的矿物, 如钾长石、酸性斜长石及石英, 在沉积岩中也广泛存在, 这些矿物形成于岩浆结晶晚期, 因而在地表环境中比较稳定^[8]。由于碎屑岩在热力学模拟计算所设定的成岩条件下, 各种骨架颗粒发生溶解的先后顺序依次为: 铁镁暗色矿物(角闪石、辉石) > 钙长石 > 钠长石 > 钾长石, 因此在碎屑岩的矿物组分中, 很少或几乎没有铁镁暗色矿物; 并且在碎屑岩中常见的长

石类型是碱性长石系列和斜长石系列中的酸性斜长石, 而很少甚至没有中-基性斜长石, 这与碎屑岩中各种骨架颗粒本身的溶解习性是密不可分的。

[参 考 文 献]

- [1] 周祖权, 宋汉周. 水岩作用模拟中地下水水质组分存在形式的研究[J]. 水利水电科技进展, 2001, 21(6): 17-20.
- [2] 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[J]. 中国科学: D 辑, 2004, 34(1): 45-53.
- [3] 钱 会, 王晓娟, 李便琴, 等. 地下水系统平衡化学模型的研究现状及发展方向[J]. 地球科学与环境学报, 2005, 27(1): 59-64.
- [4] 殷辉安. 岩石学相平衡[M]. 北京: 地质出版社, 1988.
- [5] 林传仙, 白正华, 张哲儒. 矿物及有关化合物热力学数据手册[K]. 北京: 科技出版社, 1985.
- [6] Helgeson H C. Theoretical Prediction of the Thermodynamic Behavior of Aqueous Electrolytes at High Pressures and Temperatures. IV. Calculation of Activity Coefficients, Osmotic Coefficient and Apparent Molal and Standard and Relative Partial molal Properties to 600 °C and 5 kb[J]. Am J Sci, 1981, 281: 1249-1516.
- [7] Andri Stefansson. Dissolution of Primary Minerals of Basalt in Natural Waters. I. Calculation of Mineral Solubilities From 0 °C to 350 °C[J]. Chemical Geology, 2001, 172: 225-250.
- [8] 曾允孚, 夏文杰. 沉积岩石学[M]. 北京: 地质出版社, 1986.

欢迎赐稿 欢迎订阅

2007 年《地球科学与环境学报》

《地球科学与环境学报》(1979 年创刊, 刊名先后为《西安地质学院学报》、《西安工程学院学报》、《长安大学学报(地球科学版)》)是教育部主管、长安大学主办的地学综合类学术期刊, 系中国科技核心期刊, 其先后被《美国化学文摘》、《美国地质学题录与索引》、《俄罗斯文摘杂志》、《中国核心期刊(遴选)数据库》、《中国科学引文数据库》、《中国地质文摘》、《中国石油文摘》等国内外十余家著名权威文摘或数据库固定收录。

本刊刊登内容主要有基础地质与矿产地质、水文地质与工程地质、环境地质与生态地质、地球物理、地球信息科学等, 重点报道地学前缘及交叉学科的高水平科技成果, 突出西部大开发中资源勘查、干旱与半干旱地区地质与生态环境保护以及国家重要基础工程建设中重大地质科技问题。

在此, 热诚欢迎广大地学科技工作者为本刊撰写论文, 对高质量特别是国家各种基金项目或重大科技攻关项目产出的论文将优先发表。

《地球科学与环境学报》为季刊, 每季末月出版, 112 页, 每册定价 8 元, 邮发代号 52-280, 国外代号 Q4115, 邮局漏订者亦可直接同本刊编辑部联系。

本刊地址: 西安市雁塔路南段 126 号长安大学雁塔校区; 邮政编码: 710054; 电话: (029)82339978;

E mail: dkyhxb@chd.edu.cn

©1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net