

文章编号: 1000-0550(2009) 05-0896-08

油气储层埋藏成岩过程中的地球化学热力学^①

于炳松 林畅松

(中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室 北京 100083)

摘要 成岩作用是影响油气储层质量的重要因素,而对于埋藏过程中各种化学成岩作用的有效预测直接关系到储层的评价和预测。为了探索油气储层埋藏成岩过程中主要成岩作用对储层质量影响的预测方法,本文利用地球化学热力学的理论,分析了影响储层质量的主要化学成岩作用,包括砂岩中长石的溶解作用、碳酸盐矿物的溶解与沉淀作用和方解石—白云石的转化作用,建立其埋藏条件下溶解—沉淀的地球化学热力学模型。通过这些模型,试图利用地球化学趋势定量地预测砂岩储层次生孔隙的发育趋势、碳酸盐岩埋藏岩溶—充填趋势和埋藏白云石化趋势,为储层评价预测提供理论依据。

关键词 油气储层 成岩作用 地球化学热力学 储层评价

第一作者简介 于炳松 男 1962 年出生 教授 博士生导师 沉积学 E-mail yub@cug.edu.cn

中图分类号 P588.2 **文献标识码** A

0 引言

储层质量预测和评价是石油地质综合评价的关键内容。储层物性的好坏受控于原始沉积相带和后期埋藏过程中的成岩演化。因此,储层成岩作用研究是储层预测和评价的基础,一直受到勘探地质学家的高度重视。储层化学成岩作用的实质就是孔隙流体与岩石颗粒的相互作用所导致的矿物的溶解与沉淀。特别是近年来盆地规模流体与岩石相互作用研究为储层成岩作用研究开拓了新的思维空间,将成岩作用与整个盆地演化相联系,对以前那种“一个成岩阶段或事件对应于某一个深度”的空间现象进行了反思,认为成岩事件是盆地发育某一时间的产物,即盆地热事件、沉降事件等引起流体的重新分布,导致某些矿物的溶解或沉淀作用的发生^[1]。这种从盆地演化的整体性研究出发,恢复不同地质时期储层砂体所处的温度、压力和流体状态,进而历史地、动态地研究成岩作用序列及其对储层砂体物性的影响的思路和研究方法,打破了过去局限于在打井后描述和解释储层特征的“尸体解剖”性局面,而进入了据有机—无机相互作用建立成岩预测模型的新时代^[2],这无疑为预测储层的有利区带提供了更为有效的途径。因此,将成岩作用与盆地的温度场、压力场和流体场相联系起来研究成岩作用场是近年来储层成岩作用的主趋势和发展方向。也就是把储集体放入到盆地总体的温度

场、压力场和流体场中,研究不同位置、不同深度储集体中的成岩作用结果,根据化学热力学和动力学原理,应用地球化学趋势预测有利次生孔隙发育带。这是目前储层成岩作用研究的主要发展方向,也是沉积学研究的重要前沿领域之一。

本文试图对影响储层质量的主要化学成岩作用,包括砂岩中长石的溶解作用、碳酸盐胶结物的溶解与沉淀作用,碳酸盐岩中的岩溶作用和方解石—白云石的转化作用进行深入分析,建立其地球化学热力学模型,为储层评价预测提供理论依据。

1 砂岩中长石颗粒溶解—沉淀的地球化学热力学

碎屑岩中长石颗粒的溶解并被迁移出岩石体系,其直接结果就是增加了岩石的孔隙体积,尤其在深埋压实条件下碎屑颗粒的溶解是石油、天然气储层形成的重要过程^[3-7]。将热力学原理应用于碎屑岩的成岩过程,确定成岩过程中长石矿物的稳定性及其相关关系是过去 30 年以来沉积地球化学的一个重要进展^[8,9]。已有的关于碎屑岩中长石溶解的热力学研究基本上建立于纯组分矿物(钾长石、钠长石及钙长石)基础之上的^[8,10-12],但自然界碎屑岩中的长石及岩屑来自于母岩的风化产物,其成分极为复杂,很难用简单的端元长石的热力学地球化学性质反映实际

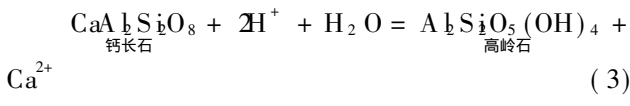
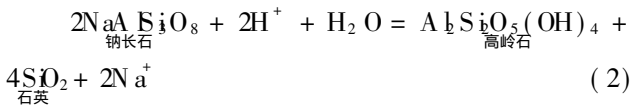
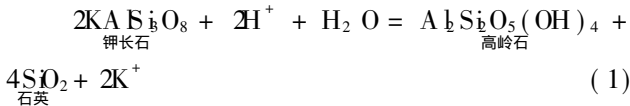
①国家重点基础研究发展规划(973)项目(2006CB202302,2005CB422103)和国家自然科学基金项目(批准号:40672079)联合资助。

收稿日期:2009-09-03

的成岩过程, 但可以通过端元长石的溶解—沉淀趋势探讨砂岩中不同成分的骨架长石及岩屑颗粒的溶解特征及其对储层物性的影响。

1.1 热力学模型

已有资料表明处于深埋压实带的岩石孔隙流体流速很慢, 与其周围的矿物有足够的时间进行物质和能量交换, 从而达到化学平衡^[13], 因此通过热力学平衡原理解释成岩矿物转变是合理和可行的。成岩作用中的长石组分往往通过下述反应溶解:



当反应达平衡时,

$$\Delta H_{Tr,P_r} = \int_{T_r}^T \Delta C_p dT + \int_{P_r}^P \Delta V dp - T \Delta S_{Tr,P_r} - T \int_{T_r}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT + RT \ln K = 0 \quad (4)$$

其中, $\Delta H_{Tr,P_r}$, $\Delta S_{Tr,P_r}$ 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。长石、高岭石和石英的焓值和熵值取自于 Helgeson^[14]; ΔV 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 与温度、压力的关系不大, 即矿物的压缩因子和膨胀因子为 $Q = \Delta V_{P,T} = \Delta V_{P_r,T_r}$; C_p 是矿物的热熔热函数, Maier-Kelly (1932)^[15] 的模式是目前仍被广泛采用的模式; 水溶液中 Na^+ 、 K^+ 和 Ca^{2+} 的热力学参数采用 Tanger 等^[16, 17] 提出的 HKF 模型而得到的; R 为理想气体常数; K 为平衡常数。碎屑岩中钾长石、高岭石和石英基本上是纯的矿物晶体, 其活度永远为 1 (此处未考虑钾长石中 Si—A 离子占位有序—无序的问题, 因其对矿物自由能的影响较小)。由此可得出上述三个反应的平衡常数表达式分别为:

$$K_1 = \frac{a_{K^+}^2}{a_{H^+}}; \quad K_2 = \frac{a_{Na^+}^2}{a_{Ab} a_{H^+}}; \quad K_3 = \frac{a_{Ca^{2+}}}{a_{An} a_{H^+}}$$

其中, a_{Ab} 、 a_{An} 等分别为钠长石 (Ab)、钙长石 (An) 的活度。斜长石中钠长石与钙长石组分的非理想性质可用对称正规固溶体模式近似, 即

$$a_{An} = X_{An} \gamma_{An}, \quad \ln \gamma_{An} = (1 - X_{An})^2 W_{An-Ab}$$

$$a_{Ab} = (1 - X_{An}) \gamma_{Ab}, \quad \ln \gamma_{Ab} = X_{An}^2 W_{An-Ab}$$

γ_{An} 、 γ_{Ab} 为别为钙长石和钠长石的活度系数, X_{An} 和 X_{Ab} 代表斜长石的摩尔分数, W_{An-Ab} 是钙长石与钠长石之间的协作能, 大约为 $9800 \text{ J/mol}^{[18]}$ 。

基于上述的热力学数据库及斜长石固溶体模型, 方程 (4) 变为含 $P, T, \ln K$ 三个独立变量的表达式, 因此我们可在 $P, T, \ln K$ 三维空间中建立长石溶解—沉淀的相关系图 (图 1~4)。

1.2 长石溶解的热力学条件及相关系

钠长石与钾长石的溶解明显受温度的控制。当温度升高时, 长石的稳定域迅速扩大, 有利于长石的沉淀, 形成自生的钠长石或者钾长石, 温度下降时长石的稳定性降低, 有利于高岭石及石英的形成 (图 1 和 2), 因此, 对于含有相同富 H^+ 流体的砂岩, 其中长石的溶解主要发生于温度降低的成岩环境中。压力对长石溶解的影响虽没有温度效应那样明显, 但图 1 和 2 中的相关系表明: 压力升高将导致长石的溶解度增加, 有利于高岭石粘土和石英的形成。在正常的地热梯度下 (如 $25^\circ\text{C}/\text{km}$), 随埋藏深度的增加, 温度增加导致的长石溶解度的降低大大超过了因压力增加而导致的长石溶解效应。对比图 1 和 2 即可发现, 在相同的温压及溶液酸度条件下, 钠长石的溶解性比钾长石的溶解性要强, 即 $a_{Na^+} > a_{K^+}$ (溶液中的 Na^+ 的浓度要高于 K^+ 的浓度)。溶液的酸度对长石的影响比较明显, pH 值升高长石的稳定域缩小, 有利于高岭石的形成, 导致长石的溶解, 因此, 这可以很好解释长石在酸性介质中极易向高岭石转化溶解的现象。溶液中与长石相关的阳离子的浓度, 或者说溶液的矿化度对长石的溶解度的影响主要表现为稀溶液更有利于长石的溶解, 而高矿化度的水溶液往往促使长石的沉淀。

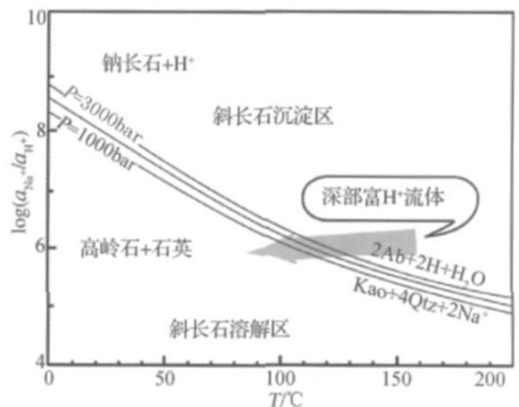


图 1 钠长石活度—温度相图

Fig 1 Phase diagram of activity vs temperature for albite

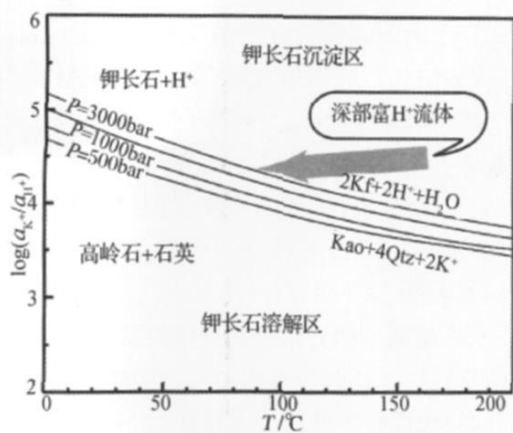


图 2 钾长石组分活度—温度相图

Fig. 2 Phase diagram of activity vs temperature for K-feldspar

综合上述的各种因素可得出碎屑岩埋藏成岩过程中来自深部富含 H^+ 的水溶液在向上运移过程中随温度压力的迅速下降可导致长石的溶解和转化, 形成有利于油气等资源储集的次生孔隙。流体中 H^+ 可能来源于: (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^[19]; (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, 为长石的溶解提供了必要的 H^+ ^[6]。低盐度流体也是长石溶解所必需的条件之一。

除了上述的环境变量(温度、压力、流体成分等)对长石溶解的约束作用之外, 长石本身的化学成分及结构也是制约其溶解过程的重要因素。如图 3 所示, 斜长石中钠长石组分的溶解度随斜长石的牌号(钙含量)的增加而增加, 亦即越富钙的斜长石越容易溶解, 而钠含量越高的斜长石稳定性越大, 越不容易溶解。与斜长石中钠长石组分的溶解相对比, 钙长石组分的溶解性相比前者容易的多(图 4)。在同样温压及溶液酸度条件下, 钙长石溶解的平衡常数要比钠长石的高 7~10 数量级, 可见斜长石固溶体中钙长石组分是最先离开晶体而溶入流体的。由此可见, 斜长石固溶体矿物的溶解本身具有不均一性, 或者说选择性溶解的内在因素, 它表现为: 斜长石中的钙组分最先溶解, 其次才是钠长石组分的溶解, 而且钠长石的溶解程度还受到斜长石钙含量的影响, 高钙斜长石中的钠长石比低钙斜长石容易溶解, 而低钙斜长石又比纯钠长石易溶, 最稳定的矿物当数纯钠长石。由此可解释大部分碎屑岩中斜长石普遍存在的选择性溶解现象, 如美国 Gulf Coast 地区的斜长石大部分表现为核

部强烈溶解, 边部溶解很弱, 甚至还有钠长石的次生加大^[19], 这是因为碎屑岩中的斜长石晶体继承了母岩中正环带斜长石(中心钙高, 边缘钠石)的特征, 进一步在成岩过程中遭受地层流体不均一溶解的结果。

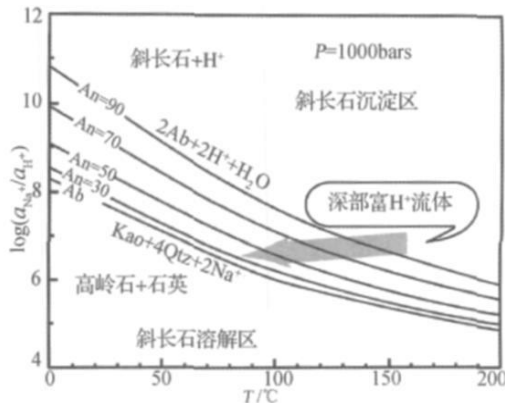


图 3 斜长石固溶体中钠长石组分溶解活度—温度相图

Fig. 3 Phase diagram of activity vs temperature for albite end-member in plagioclase

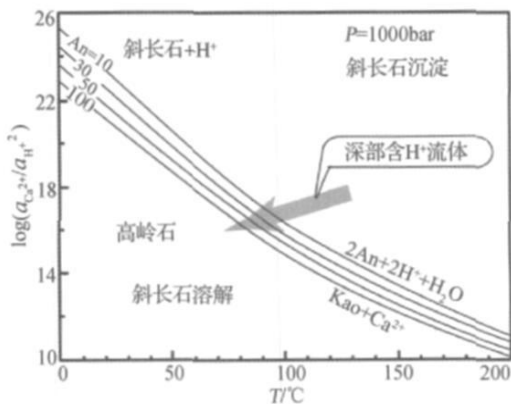


图 4 斜长石固溶体中钙长石组分溶解活度—温度相图

Fig. 4 Phase diagram of activity vs temperature for anorthite end-member in plagioclase

斜长石中钙长石组分的易溶性不仅是碎屑岩骨架颗粒溶解的主要途径, 而且钙长石的溶解与纯钠长石或者钾长石溶解相比具有更大的次生孔隙生成潜力。因为钙长石的溶解产物中不出现自生石英, 这就大大降低了石英次生加大而引起的孔隙度减少的效应(反应(1)、(2)和(3))。因此, 以钙长石组分为主要溶解组分的碎屑岩中自生石英次生加大的现象基本上不发育。

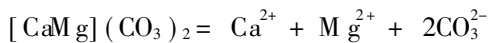
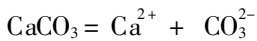
2 碳酸盐矿物溶解—沉淀的地球化学热力学

方解石、白云石等碳酸盐矿物不仅是碳酸盐岩的

主要矿物组成, 而且也碎屑岩成岩作用过程中重要的自生矿物, 故方解石、白云石与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^[20], 因此, 成岩环境中碳酸盐矿物—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。

2 1 化学热力学模型

对于现代埋藏于地下的碳酸盐岩而言, 其溶解和沉淀取决于现代埋藏条件下流体与矿物之间发生的各种物理化学作用。对于灰岩和白云岩, 有如下的电离方程式:



上述电离方程式向正方向还是向反方向进行, 即方解石和白云石是溶解还是沉淀, 取决于该反应的吉布斯自由能 ΔG 。

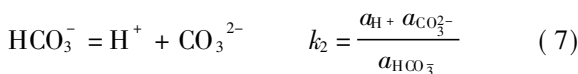
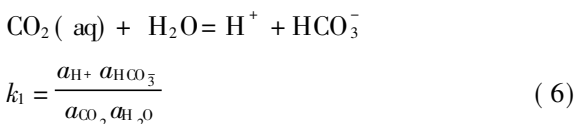
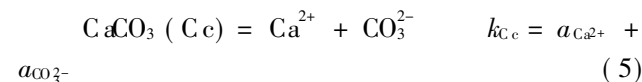
$$\begin{aligned} \Delta G &= \text{生成物自由能} - \text{反应物自由能} \\ &= \Delta G^0 + RT \ln K \end{aligned}$$

式中 K 为平衡常数。

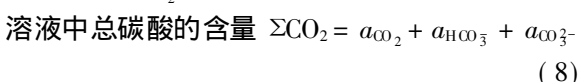
当 $\Delta G < 0$ 时, 反应向溶解方向进行, 有利于溶解; 当 $\Delta G > 0$ 时, 反应向沉淀方向进行, 有利于方解石和白云石的晶出; 当 $\Delta G = 0$ 时, 反应处于动态平衡。因此, 建立水—岩体系化的学热力学模型求解 ΔG 值是研究的关键环节。

2 2 水—方解石相互作用的化学热力学模型

地层水与方解石体系中主要的反应及其相关平衡常数为:



上式中, K_i 为平衡常数, a_i 为离子活度, 据 Henry 定律, 稀溶液中离子活度近似于浓度 (mol/l), 即 $a_i = [i]$ 。水的活度 $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$



此外, 方解石溶解后, 其中的 CO_3^{2-} 进入溶液, 引

起体系中碳酸总量的增加, 反之方解石的沉淀可使溶液中的 CO_3^{2-} 进入固相的方解石, 使溶液中碳酸总量降低, 因此溶液中碳酸总量必然会随着方解石的溶解—沉淀平衡而改变。但整个固液体体系遵从质量守恒原则, 即溶液中 Ca^{2+} 变化的数量应与碳酸总量的变化是相当的, 因此有:

$$[\Sigma \text{CO}_2] - [\Sigma \text{CO}_2]_{\text{eq}} = [\text{Ca}^{2+}] - [\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}} \quad (9)$$

溶液中离子的自由活动性可使碳酸的电离平衡 (反应 (6) 和 (7)) 在极快的时间内达到平衡, 因此溶液中 CO_3^{2-} 总是受碳酸电离平衡的控制, 基本上处于平衡态。所以反应 (5) 的吉布斯自由能 ΔG 可用下式求出:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^0 + RT \ln K = -RT \ln K_{\text{eq}} + RT \ln K \\ &= RT \ln (K / K_{\text{eq}}) = RT \ln (a_{\text{Ca}^{2+}} / a_{\text{Ca}^{2+}})_{\text{eq}} \quad (10) \end{aligned}$$

其中, K_{eq} 为反应 (5) 达到平衡时的平衡常数; K 为实际溶液中的离子活度积, $a_{\text{Ca}^{2+}}$ 为实际溶液中的 Ca^{2+} 活度, $a_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{eq}}$ 为反应达平衡态时的离子活度, T 为水样所在的深度的温度, 可用研究区地温梯度求得。 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 。

其中 $a_{\text{Ca}^{2+}}$ 可以用公式 (11) 计算:

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = [\text{Ca}^{2+}] r \quad (11)$$

r 为活度系数, 可用 Debye—Huckel 方程计算, 其模型为:

$$\log r_i = - \frac{AZ_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i^0 B \sqrt{I}} \quad (12)$$

式中 $I = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2$, I 为离子的强度,

其中 A 、 B 为特定温度和压力下表述溶剂特征常数; Z_i —— i 离子电荷数; m_i —— i 离子的摩尔浓度;

a_i^0 ——与 i 离子有效直径有关的常数。

在式 (9) 反应达到平衡时, 稀溶液中 $a_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{eq}}$ 离子活度可以近似等于浓度, 即有 $a_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{eq}} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}}$ 。

由式 (5) (6) (7) 可知当反应达到平衡时

$$k_{\text{C.c}} = a_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{eq}} + a_{\text{CO}_3^{2-}}^{\text{eq}} \quad k_1 = \frac{a_{\text{H}^+}^{\text{eq}} a_{\text{HCO}_3^-}^{\text{eq}}}{a_{\text{CO}_2}^{\text{eq}} a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}}$$

$$k_2 = \frac{a_{\text{H}^+}^{\text{eq}} a_{\text{CO}_3^{2-}}^{\text{eq}}}{a_{\text{HCO}_3^-}^{\text{eq}}}$$

三式可以求得:

$$a_{\text{CO}_2}^{\text{eq}} = \frac{(a_{\text{H}^+}^{\text{eq}})^2 k_{\text{C.c}}}{k_1 k_2 a_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{eq}}} \quad a_{\text{HCO}_3^-}^{\text{eq}} = \frac{a_{\text{H}^+}^{\text{eq}} k_{\text{C.c}}}{k_2}$$

$$a_{\text{CO}_3^{2-}}^{\text{eq}} = \frac{k_{\text{C.c}}}{a_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{eq}}}$$

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, G raf等称其为原白云石 (pro todo km ite)^[30]。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 CaM g (CO₃)₂。其中, Ca和 M g离子分别主要分布在 M 2和 M 1位上。基于 B ragg- W illiam s理论模型^[31], $s = 2X_{Ca}^{M2} - 1 = 2X_{Mg}^{M1} - 1$ 。其中, X_{Ca}^{M2} 、 X_{Mg}^{M1} 分别指 M 2位和 M 1位上 Ca和 M g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_{d01})和无序白云石组分 (a_{d0l})的活度分别为:

$$a_{d0l} = X_{Ca}^{M2} X_{Mg}^{M1} = (1 + s)^2 / 4$$

$$a_{d01} = 4(X_{Ca}^{M2} X_{Mg}^{M2} X_{Ca}^{M1} X_{Mg}^{M1})^{0.5} = 1 - s^2$$

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了^[32, 33]。这种白云石常含 Fe²⁺, 而且其含量随深

度增加而增加, 以致于出现铁白云石^[21]。虽然, 白云石中可含有相当数量的 FeCO₃ (< 0. 05~ 17 m o %), 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 CaM g比值^[34], 因此可忽略白云石的活度表达式中 Fe²⁺的影响。

对于接近理想成分的白云石晶体来说, 其有序度 (*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, 以致于可视为常数项^[6]。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 CaM g值控制了方解石—白云石之间的化学平衡。当地下水的 CaM g值降低时, 反应 (30)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 CaM g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, 它们之间有下列的热力学关系式:

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

其中, ΔG^0 标准态下平衡反应的 G l b s自由能差值, 是温度压力的函数。其中, 在 25℃, 10⁵ Pa的参考

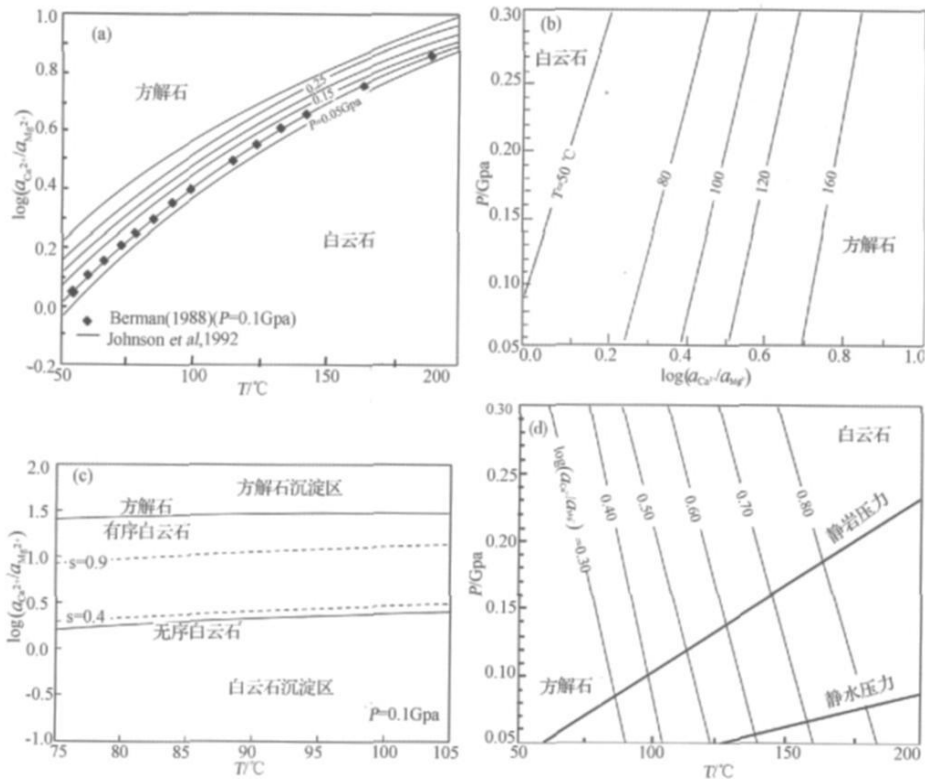


图 5 方解石—白云石—水体系相图

(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 2.65g/cm³ 为准

Fig 5 Phase diagram calcite—dolomite—water system

态下,有关方解石和白云石的热力学热参数来自于 Helgeson^[35] 和 Berman^[36] 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^[37-38]。 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^[39], 可以获得方解石—白云石—水体系的热力学相关关系图(图 5)。

4 结论

影响油气储层质量的化学成岩作用的实质是埋藏条件的温度、压力和流体作用下,矿物的溶解和沉淀作用。本文利用化学热力学的原理,建立了埋藏条件下,长石、方解石和白云石胶结物溶解和沉淀的热力学相关关系,可用于分析碎屑岩储层埋藏成岩过程中次生孔隙的发育规律,也可用于分析碳酸盐岩储层在表生和埋藏条件下的岩溶作用趋势。通过建立方解石—白云石之间的热力学相平衡,可为我们分析碳酸盐岩储层埋藏白云石化的趋势提供理论依据。总之,埋藏条件下沉积岩中各种矿物与孔隙流体相互作用的地球化学热力学,是我们分析和预测油气储层次生孔隙发育的重要理论基础,借助于矿物溶解—沉淀趋势的合理预测,为我们进行有效的储层评价预测提供了重要的技术手段。

参考文献 (References)

- 1 Horbury A D, Robinson A G. Diagenesis and Basin Development [J]. AAPG Studies in Geology #36 The American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, Oklahoma USA 1993 1-269
- 2 梅博文译. 储层地球化学译文集 [M]. 西安: 西北大学出版社, 1991: 1-241
- 3 Hayes J B. Sandstone diagenesis—the hole truth [C] // Scholle P A, Schluger P R, eds. Aspects of Diagenesis Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Special Publication, 1979, 26: 127-139
- 4 Schmitt V, McDonald D A, Platt R L. Pore geometry and reservoir aspects of secondary porosity in sandstones [J]. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 1977, 25: 271-290
- 5 Heald M T, Larese R E. The significance of the solution of feldspar in porosity development [J]. Journal of Sedimentary Petrology, 1973, 43: 458-460
- 6 Siebert R M, Moncure G K, Lahann R W. A theory of framework grain dissolution in sandstones [C] // McDonald D A, Surdian R C, eds. Clastic Diagenesis The American Association of Petroleum Geologists Tulsa, Oklahoma USA 1985: 1-429
- 7 Boks JR. Secondary porosity reactions in the Stevens sandstone San Joaquin Valley, California [C] // McDonald D A, Surdian R C, eds. Clastic Diagenesis The American Association of Petroleum Geologists Tulsa, Oklahoma USA 1985: 1-429
- 8 Garreis R M, Christ C L. Solutions Minerals and Equilibria [M]. New York: Harper and Row, 1965: 1-450
- 9 Burley S D, Kantowicz J D, Waugh B. Clastic diagenesis [C] // Brenchley P T, Williams B P, eds. Sedimentology: Recent Developments and Applied Aspects Geological Society Special Publication 1985, 18: 189-226
- 10 Kaiser W R. Predicting reservoir quality and diagenetic history in the Frio Formation (Oligocene) of Texas [C] // McDonald D A, Surdian R C, eds. Clastic Diagenesis The American Association of Petroleum Geologists Tulsa, Oklahoma USA, 1985: 1-429
- 11 涂光炽. 低温地球化学 [M]. 北京: 地质出版社, 1998: 1-265
- 12 Lai Xingyun, Yu Bingsong, Chen Junyuan, et al. Thermodynamic conditions of framework grain dissolution of clastic rocks and its application in Kela 2 gas field [J]. Science in China Series D, 2005, 48 (1): 21-31
- 13 Capuano R M. Hydrochemical constraints on fluid-mineral equilibria during compaction diagenesis of kerogen-rich geopressed sediments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta 1990, 54: 1283-1299
- 14 Helgeson H C, Delany J M, Nesbitt H W, et al. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals [J]. American Journal of Science 1978, 278-A, 1-229
- 15 Maier C G, Kelly K K. An equation for the representation of high temperature heat content data [J]. Am. Chemical Soc. Jour., 1932, 54 (8): 3243-3246
- 16 Tanger V J C, Helgeson H C. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures. Revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes [J]. American Journal of Science, 1988, 288: 19-98
- 17 王高尚, 李鹏九. 热液平衡计算数据手册 [M]. 北京: 地质出版社, 1991: 1-100
- 18 Holland T J B, Powell R. An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest [J]. Journal of Metamorphic Geology, 1998, 16: 309-343
- 19 Surdian R C, Bosese S W, Crossey L J. The chemistry of secondary porosity [C] // McDonald D A, Surdian R C, eds. Clastic Diagenesis The American Association of Petroleum Geologists Tulsa, Oklahoma USA, 1985: 1-429
- 20 于炳松, 赖兴运. 成岩作用中的地下水碳酸体系与方解石溶解度 [J]. 沉积学报, 2006, 24 (5): 627-635
- 21 Land L S. The origin of massive dolomite [J]. Journal of Geology Education 1985, 33: 112-125
- 22 Land L S, Prezdowski D R. Chemical constraints and origins of four groups of Gulf Coast reservoir fluids. Discussion [J]. AAPG Bulletin, 1985, 69: 119-121
- 23 Stoessell R K, Moore C H. Chemical constraints and origins of four groups of Gulf Coast reservoir fluids. Discussion [J]. AAPG Bulletin, 1985, 69: 122-126
- 24 Usdowski E. Synthesis of dolomite and geochemical implications [C] // Purser B, Tucker M, Zenger D, eds. Dolomite A Volume in Honour of Dolomite. International Association of Sedimentologists. Spe-

- cial Publication, 1994, 21: 346-360
- 25 Malone M J, Barer P A, Bums S J. Recrystallization of dolomite: An experimental study from 50 ~ 200°C [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1996, 60(12): 2189-2207
- 26 Hyeong K, Capuano R M. Ca/Mg of brines in Miocene/Oligocene clastic sediments of the Texas Gulf Coast: Buffering by calcite/disordered dolomite equilibria [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2001, 65(18): 3065-3080
- 27 于炳松, 赖兴运, 高志前. 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 [J]. *自然科学进展*, 2007, 3: 339-345
- 28 Lippmann F. *Sedimentary carbonate minerals* [J]. New York: Springer-Verlag, 1973: 1-220
- 29 Tribble J S, Arvidson R S, Lane M III *et al*. Crystal chemistry and thermodynamic and kinetic properties of calcite, dolomite, apatite and biogenic silica: Applications to petrologic problems [J]. *Chemical Geology* 1995, 95: 11-37
- 30 Graf D L, Goldsmith J R. Some hydrothermal syntheses of dolomite and protodolomite [J]. *Journal of Geology* 1956, 64: 173-186
- 31 Holland T, Powell R. Thermodynamics of order-disorder in minerals. I. Symmetric formalism applied to minerals of fixed composition [J]. *American Mineral* 1996, 81: 1413-1424
- 32 Boles J R. Active ankerite cementation in the subsurface Eocene of southwest Texas [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 1978, 68: 13-22
- 33 Land L S, Dutton S P. Cementation of a Pennsylvanian deltaic sandstone: isotopic data [J]. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1978, 48: 1167-1176
- 34 Woods T L, Garel R M. Calculated aqueous solution-solid relations in the low-temperature system CaO-MgO-FeO-CO₂-H₂O [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1992, 56: 3031-3043
- 35 Helgeson H C, Delany H W, Nesbitt H W, *et al*. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals [J]. *American Journal of Science* 1978, 278-A: 1-229
- 36 Robie R A, Hemingway B S, Fisher J R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15K and 1 bar (10⁵ Pascals) pressure and at higher temperatures [J]. *USGS Bulletin* 1452. U. S. Geological Survey, 1979: 1452-1456
- 37 Tanger J C IV, Helgeson H C. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Standard partial molar properties of ions and electrolytes [J]. *American Journal of Science* 1988, 288: 19-98
- 38 Shock E L, Helgeson H C. 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 [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1988, 52(8): 2009-2036
- 39 Johnson J W, Oelkers E H, 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 [J]. *Computers & Geosciences* 1992, 18(7): 899-947

Geochemical Thermodynamics of Diagenesis in Reservoirs for Oil and Gas

YU Bing-song LIN Chang-song

(State Key Lab of Geological Process and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083)

Abstract Diagenesis plays an important role in reservoir quality. Prediction of chemically diagenetic trend is the key of reservoir evaluation. In order to search after the predicting method for reservoir quality basing on the diagenesis thermodynamic models of some main kinds of diagenesis affecting porosity and permeability, including dissolution of feldspars, carbonate minerals and calcite-dolomite equilibrium, have been constructed. With the help of these models, we can calculate the dissolution-precipitation trend of diagenetic minerals. Based on these trends, we can analyze the developing extent of secondary pores in clastic reservoirs, karstification and dolomitization in carbonate reservoirs, which provide the geochemical data for the reservoir evolution.

Key words reservoir; diagenesis; geochemical thermodynamics; reservoir evolution