

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

碎屑岩成岩过程中浊沸石形成条件的热力学解释

黄思静 刘洁 沈立成 武文慧

成都理工学院油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 沉积地质研究所, 610059

内容提要 不同温度和压力条件下, 与碎屑岩成岩作用中浊沸石形成有关的两个反应吉布斯自由能增量(ΔG)的计算结果说明, 埋藏成岩条件下斜长石蚀变(斜长石、石英和水反应)形成浊沸石的反应在温度大于36℃的条件下就可以进行(按埋藏深度2000 m, 正常压力梯度考虑相应压力), 而高岭石与方解石反应形成浊沸石(同时有石英和水参与)所需的最低温度为170℃(埋藏深度2000 m, 正常压力梯度考虑相应压力); 与温度相比, 压力对碎屑岩成岩作用中浊沸石的形成影响较小。因而沉积岩成岩过程中形成的浊沸石主要与斜长石蚀变有关, 同时也不应将浊沸石一概作为低级变质作用的产物。

关键词 吉布斯自由能 浊沸石 温度 压力 成岩作用

含油气盆地碎屑岩储层中普遍存在浊沸石(张璞瑜, 1985; 朱国华, 1985; 梅志超等, 1987; 杨宝星等, 1991; Wopfner et al., 1991; 张立飞, 1992a, 1992b; 孙玉善, 1993; Noh et al., 1993; 赵孟为, 1995; 柳益群, 1996), 但其形成条件, 尤其是形成温度是一个颇有争议的问题。传统的观点认为, 浊沸石作为沸石相的重要成员通常被认为是埋藏变质作用的产物(地质部地质辞典办公室, 1981)。由于埋藏变质作用已属甚低级变质作用范畴(Frey, 1987), 而甚低级变质作用是指绿片岩相出现之前的最低级变质作用阶段(Winker, 1979), 因而浊沸石也被认为是埋藏成岩作用与变质作用的界线。张立飞(1992a)认为陕北三叠系延长组浊沸石的形成温度小于250℃, 并认为该区已属埋藏变质地区(张立飞, 1992b)。近年来, 不少研究者根据浊沸石产出层位中其他温度判别标志获得浊沸石形成的温度在一个很宽的范围内变动, 如: 90~160℃(鄂尔多斯盆地三叠系延长组(赵孟为, 1995)), 87~109℃(鄂尔多斯盆地三叠系延长组(柳益群, 1996)), 90~92℃(美国加里福尼亚北 Tejon 油田中新统(Noh et al., 1993)), 小于75℃(南坦桑尼亚 Ruhuhu 盆地下三叠统(Wopfner et al., 1991))。有的研究者甚至认为, 在温度低于50℃的条件下, 就可有浊沸石形成(孙善平, 1993)。这些研究所得出的结论主要来自于地质

证据。在热力学上, 浊沸石的形成与温度的关系如何, 尚无报道, 其原因主要在于任意温度压力条件下热力学计算的困难性。

热力学上, 化学反应的吉布斯自由能增量(ΔG)可作为热力学过程的方向和限度的判据, 以及作为过程不可逆性大小的量度。当 $\Delta G > 0$, 过程不可能自动发生; $\Delta G = 0$, 过程平衡; $\Delta G < 0$, 过程自动发生(不可逆)。 ΔG 值越低, 说明自动过程越易发生, 而且反应越快。我们利用计算机计算了成岩过程中形成浊沸石的两个主要反应在不同温度和压力条件下的吉布斯自由能增量(ΔG), 试图从吉布斯自由能增量(ΔG)和温度压力的关系获得浊沸石形成所需的最小温度。

1 计算公式

不同温度、压力条件下, 反应物质的吉布斯自由能增量计算方程式为:

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

式中 $\Delta_r G$ 为任意 p 、 T 条件下的吉布斯自由能增量变化, 下标 r 表示反应; $\Delta_r H^0$ 为标准状态下反应进

注: 本文为西南石油学院油气藏地质及开发工程国家重点实验室资助项目的研究成果。

收稿日期: 2000-07-01; 改回日期: 2000-12-07; 责任编辑: 刘淑春。

作者简介: 黄思静, 男, 1949年生。1982年获武汉地质学院北京研究生部沉积岩石学专业理学硕士学位。现为成都理工学院油气藏地质及开发工程国家重点实验室副主任, 沉积地质研究所教授, 博士生导师。从事沉积岩石学及其相关学科的教学与科研工作。通讯地址: 610059, 成都理工学院沉积地质研究所; 电话: 028-4079073; Email: hsj@cdit.edu.cn。

表 1 高岭石和方解石反应形成浊沸石有关反应物和生成物的热力学数据

Table 1 The thermodynamic data for the reaction of kaolinite and calcite to form laumontite

		Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	CaCO ₃	SiO ₂	H ₂ O	CO ₂	CaAl ₂ Si ₄ O ₁₂ ·4H ₂ O
$\Delta_f H_m^0$ (kJ)		-4109.01	-1208.22	-909.108	-285.83	-393.52	-7233.651
S_m^0 (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)		203	92.68	41.3	69.91	213.69	485.8
V_m^0 (cm ³ ·mol ⁻¹)		99.52	36.934	22.688	18.068	24465	207.55
C_p 系数	a	304.5	104.5	46.94	30.5	44.22	515.47
	b	0.1222	0.0219	0.0343	0.0103	0.00879	0.1861
	c	9004000	2590000	1130000	0	862000	6874000

注:据殷辉安,1988;Helgeson, 1978, 1981。

度为 1 mol 的焓变; $\Delta_r S^0$ 是标准状态下化学反应进度为 1 mol 时的熵变; T 为温度; p 为压力; $\Delta_r C_p$ 为热容变化(更详细的定义见(5)式); $\Delta_r V$ 为体积变化(更详细的定义见(6)式和(7)式)。

由于浊沸石的形成反应中有流体相(H₂O 和 CO₂)参与,属于固体—流体相反应。对于固体流体相反应,通常将(1)式中的体积积分项分成固体和流体相处理,(1)式即为:

$$\Delta_r G = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 + \int_{298.15}^T \Delta_r C_p dT - T \int_{298.15}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT + \Delta_r V^0(p - 10^5) + \nu_B \int_{10^5}^p \Delta_r V_m dp \quad (2)$$

式中 B 表示反应式中的任一物质, ν_B 为该物质的化学计量数。

此式(2)即为 ΔG 的基本计算方程。

(2)式中 $\Delta_r H^0$ 可根据热力学手册上查出的各物质的标准摩尔生成热 H_m^0 进行计算,即:

$$\Delta_r H^0 = (\sum_B \nu_B H_m^0)_{pr} - (\sum_B \nu_B H_m^0)_{re} \quad (3)$$

式中 pr 为产物, re 为反应物。

(2)式中 $T \Delta_r S^0$ 是温度为 T 时化学反应的熵变,可根据计算物质的标准摩尔熵 S_m^0 进行计算,即:

$$T \Delta_r S^0 = T[(\sum_B \nu_B S_m^0)_{pr} - (\sum_B \nu_B S_m^0)_{re}] \quad (4)$$

$$(2) \text{ 式中 } \int_{298.15}^T \Delta_r C_p dT - T \int_{298.15}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT \quad (5)$$

为温度 T 状态下反应进度为 1 mol 时的热容变化,根据相应的热容系数 a, b, c ,由公式 $C_p = a + bT - cT^{-2}$ 求算。

(2)式中的 $\Delta_r V^0(p - 10^5)$ 是压力为 p 时化学反应的固体相体积变化对 GIBBS 自由能的贡献,可按下式计算:

$$\Delta_r V^0(p - 10^5) = [(\sum_B \nu_B V_m^0)_{pr} - (\sum_B \nu_B V_m^0)_{re}](p - 10^5) \quad (6)$$

(6)式中 V_m^0 为标准状态下固体相的摩尔体积。

(2)式中的最后一项

$$\nu_B \int_{10^5}^p \Delta_r V_m dp = \nu_B \left\{ p V_m - 1 \text{ bar } V_m^0 - RT \ln \frac{V_m - b}{V_m^0 - b} - \frac{a}{bT^{1/2}} \ln \frac{V_m^0(V_m + b)}{V_m(V_m^0 + b)} \right\} \quad (7)$$

为流体相(本文实验涉及的流体为二氧化碳和水)反应过程中体积变化对反应的 GIBBS 自由能的贡献。式中 V_m^0 为纯流体相 B 在温度 t 和压力 $p = 10^5$ Pa 的摩尔体积。纯流体相在任意温度和压力下的体积 V_m 可通过解 Redlich-Kwong 状态方程求得(Holloway, 1977):

$$p = RT/(V_m - b) - a/[V_m(V_m + b)T^{1/2}]$$

Redlich-Kwong 状态方程中, T, p 为任意温度和压力, R 为摩尔气体常数, a, b 可由下式确定:

$$a = 0.42748 T_c^{2.5} R^2 / P_c \quad \text{bar K}^{1/2} \cdot \text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$b = 0.08664 RT_c / P_c \quad \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

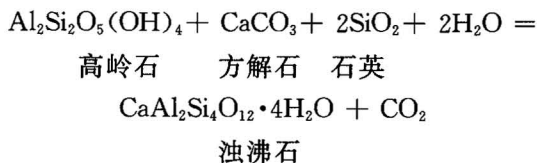
此处 P_c, T_c 分别为流体的临界压力和温度。

整个计算过程须在计算机上编程完成。

2 吉布斯自由能增量(ΔG)的计算

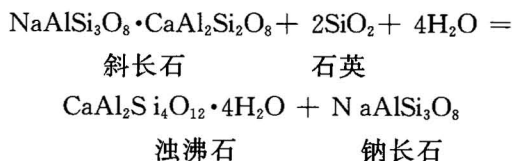
大多数的研究者(张立飞,1992a,1992b;Noh et al., 1993; 柳益群,1996)认为,沉积岩中的成岩浊沸石主要是由下面两个反应形成的。

(1)高岭石和方解石反应形成浊沸石:

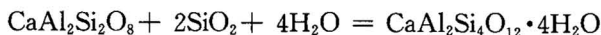


反应物和生成物的热力学数据如表1所示。

(2)斜长石蚀变形成浊沸石:



实际计算中,该反应可简化为:



反应物和生成物的热力学数据如表2所示。

表2 斜长石蚀变形成浊沸石有关反应物和生成物的热力学数据

Table 2 The thermodynamic data for the reaction of plagioclase alteration to form laumontite

	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	SiO ₂	H ₂ O	CaAl ₂ Si ₄ O ₁₂ ·4H ₂ O
$\Delta_f H_m^0$ (kJ)	-4217	-909.108	-285.83	-7233.651
S_m^0 (J·K ⁻¹ mol ⁻¹)	205	41.3	69.91	485.8
V_m^0 (cm ³ · mol ⁻¹)	101	22.688	18.068	207.55
Cp 系数	a	265	46.94	515.47
	b	0	0.0343	0.0103
	c	6460000	1130000	0

注:据殷辉安,1988;Helgeson,1978,1981。

以90℃、20 MPa 的地层条件为例,对于高岭石和方解石反应形成浊沸石的过程:

$$(3) \text{ 式 } = \Delta_r H^0 = (\sum_B \nu_B H_m^0)_{pr} - (\sum_B \nu_B H_m^0)_{re} = 79.935 \text{ (kJ/mol)}$$

$$(4) \text{ 式 } = T \Delta_r S^0 = T [(\sum_B \nu_B S_m^0)_{pr} - (\sum_B \nu_B S_m^0)_{re}] = 65.872 \text{ (kJ/mol)}$$

$$(5) \text{ 式 } = \int_{298.15}^T \Delta C_p dT - T \int_{298.15}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT = -0.291 \text{ (kJ/mol)}$$

$$(6) \text{ 式 } = \Delta_r V^0 (p - 10^5) = [(\sum_B \nu_B V_s^0)_{pr} - (\sum_B \nu_B V_s^0)_{re}] (p - 10^5) = -1.126 \text{ (kJ/mol)}$$

$$(7) \text{ 式 } = \nu_B \int_{10^5}^p \Delta_r V_m dp = 15.886 \text{ (kJ/mol)}$$

根据(2)式:

$$\Delta G = (3) \text{ 式 } - (4) \text{ 式 } + (5) \text{ 式 } + (6) \text{ 式 } + (7) \text{ 式 } = 79.935 - 65.872 - 0.291 - 1.126 + 15.886 = 28.532 \text{ (kJ/mol)}$$

在90℃、20 MPa 的地层条件下,对于斜长石蚀变形成浊沸石的过程:

$$\Delta G = (3) \text{ 式 } + (4) \text{ 式 } + (5) \text{ 式 } + (6) \text{ 式 } + (7) \text{ 式 } = -55.593 + 29.575 - 0.381 - 0.217 + 5.151 = -21.468 \text{ (kJ/mol)}$$

3 计算结果及地质解释

3.1 高岭石和方解石反应形成浊沸石

高岭石和方解石反应形成浊沸石的 ΔG 的计算结果列在表3中,计算的压力范围5~40 MPa、温度范围25~220℃。可以看出,在温度小于160℃时, ΔG 没有出现负值, ΔG 出现负值的最低温度

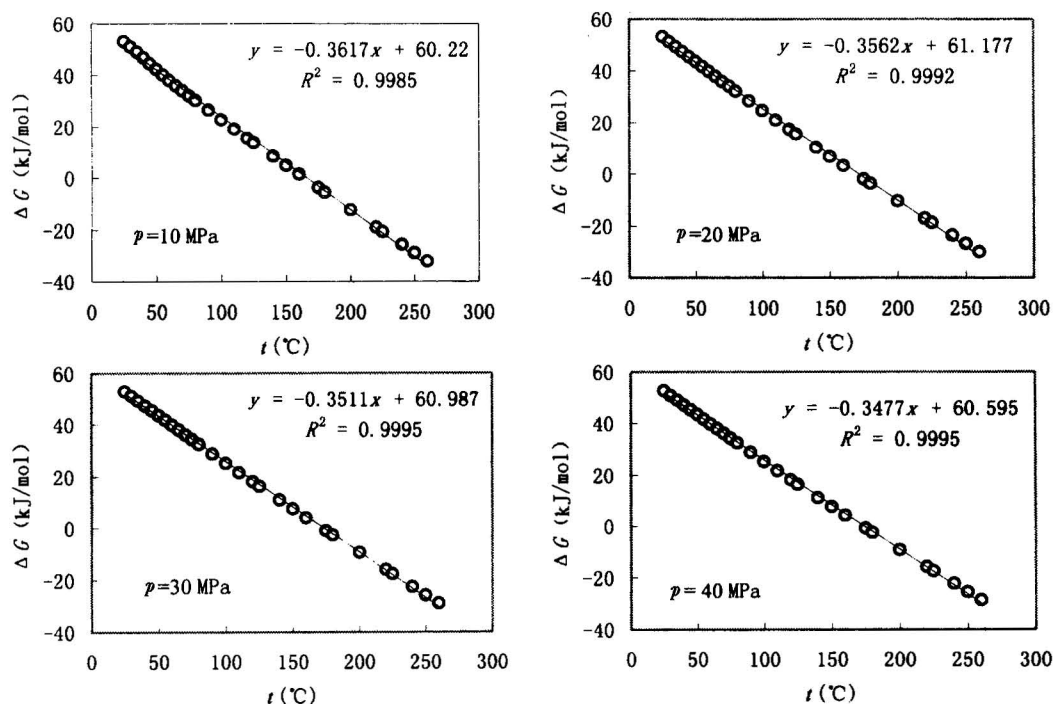


图1 不同压力条件下,高岭石和方解石反应形成浊沸石过程的 ΔG 计算值和温度的关系

Fig. 1 The relationship between ΔG calculating values and temperatures for the reaction of kaolinite and calcite to form laumontite

表 3 压力5~40 MPa、温度25~220℃条件下高岭石和方解石反应形成浊沸石的 ΔG 值Table 3 ΔG values for the reaction of kaolinite and calcite to form laumonite ($p=5\sim 40$ MPa and $t=25\sim 220^\circ\text{C}$)

$t(^{\circ}\text{C})$	$p(\text{MPa})$	$\Delta G(\text{kJ/mol})$	$t(^{\circ}\text{C})$	$p(\text{MPa})$	$\Delta G(\text{kJ/mol})$	$t(^{\circ}\text{C})$	$p(\text{MPa})$	$\Delta G(\text{kJ/mol})$	$t(^{\circ}\text{C})$	$p(\text{MPa})$	$\Delta G(\text{kJ/mol})$
25	5	49.584	25	15	53.292	25	25	53.212	25	35	52.923
30	5	47.609	30	15	51.327	30	25	51.302	30	35	51.036
35	5	45.647	35	15	49.362	35	25	49.397	35	35	49.157
40	5	43.698	40	15	47.395	40	25	47.499	40	35	47.284
45	5	41.760	45	15	45.426	45	25	45.606	45	35	45.419
50	5	39.832	50	15	43.454	50	25	43.719	50	35	43.560
55	5	37.914	55	15	41.480	55	25	41.837	55	35	41.708
60	5	36.006	60	15	39.505	60	25	39.960	60	35	39.862
65	5	34.106	65	15	37.531	65	25	38.089	65	35	38.023
70	5	32.215	70	15	35.563	70	25	36.224	70	35	36.190
80	5	28.457	80	15	31.667	80	25	32.510	80	35	32.544
90	5	24.731	90	15	27.845	90	25	28.822	90	35	28.923
100	5	21.035	100	15	24.099	100	25	25.161	100	35	25.328
110	5	17.367	110	15	20.418	110	25	21.530	110	35	21.759
120	5	13.727	120	15	16.789	120	25	17.931	120	35	18.215
140	5	6.526	140	15	9.660	140	25	10.831	140	35	11.206
160	5	-0.573	160	15	2.668	160	25	3.861	160	35	4.302
180	5	-7.575	180	15	-4.208	180	25	-2.988	180	35	-2.499
200	5	-14.482	200	15	-10.979	200	25	-9.725	200	35	-9.199
220	5	-21.295	220	15	-17.652	220	25	-16.360	220	35	-15.803
25	10	53.109	25	20	53.292	25	30	53.083	25	40	52.738
30	10	51.050	30	20	51.362	30	30	51.187	30	40	50.859
35	10	48.956	35	20	49.436	35	30	49.297	35	40	48.988
40	10	46.807	40	20	47.515	40	30	47.414	40	40	47.124
45	10	44.575	45	20	45.596	45	30	45.537	45	40	45.267
50	10	42.301	50	20	43.682	50	30	43.666	50	40	43.417
55	10	40.132	55	20	41.771	55	30	41.802	55	40	41.574
60	10	38.079	60	20	39.864	60	30	39.944	60	40	39.738
65	10	36.096	65	20	37.961	65	30	38.091	65	40	37.908
70	10	34.155	70	20	36.063	70	30	36.246	70	40	36.086
80	10	30.350	80	20	32.283	80	30	32.572	80	40	32.459
90	10	26.615	90	20	28.532	90	30	28.924	90	40	28.859
100	10	22.930	100	20	24.817	100	30	25.301	100	40	25.284
110	10	19.285	110	20	21.144	110	30	21.705	110	40	21.735
120	10	15.676	120	20	17.515	120	30	18.137	120	40	18.210
140	10	8.552	140	20	10.380	140	30	11.085	140	40	11.237
160	10	1.540	160	20	3.391	160	30	4.148	160	40	4.363
180	10	-5.369	180	20	-3.473	180	30	-2.679	180	40	-2.413
200	10	-12.180	200	20	-10.225	200	30	-9.399	200	40	-9.094
220	10	-18.896	220	20	-16.875	220	30	-16.018	220	40	-15.682

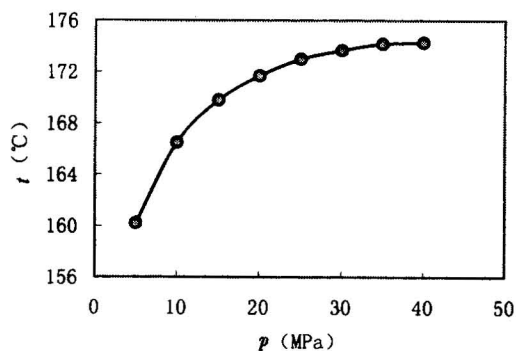
表 4 高岭石和方解石反应形成浊沸石过程

在不同压力条件下 $\Delta G=0$ 时的温度值Table 4 The temperature values under different pressures when $\Delta G=0$, for the reaction of kaolinite and calcite to form laumonite

$p(\text{MPa})$	5	10	15	20	25	30	35	40
$t(^{\circ}\text{C})$	160.2	166.5	169.8	171.7	173.0	173.7	174.2	174.3

为160℃、压力为5 MPa。图1是部分压力条件下,为160℃、方解石反应形成浊沸石的 ΔG 的计算值和温度的关系,我们可由这些关系方程,获得不同压力条件下 $\Delta G=0$ 的温度值(表4)。按 $\Delta G=0$ 时,温度和压力的关系(图2)估算,地表常压条件下, $\Delta G=0$ 的温度在150℃左右。按正常压力梯度,埋藏深度为2000 m 时,高岭石与方解石反应形成浊沸石的温度在

172℃左右。

图 2 $\Delta G=0$ 时, 温度和压力的关系
(高岭石和方解石反应形成浊沸石)Fig. 2 The relationship between temperature and pressure when $\Delta G=0$, for the reaction of kaolinite and calcite to form laumonite

压力对高岭石和方解石反应形成浊沸石过程的影响很小(图3)。如在180℃的条件下,压力从5 MPa升至40 MPa, ΔG 从-7.575 kJ/mol 改变至-2.413 kJ/mol, 改变量只有5.162 kJ/mol。如果按正常压力梯度,当地层压力改变35 MPa时,地层厚度将改变3500 m,温度将改变105℃(按3℃/100 m 地温梯度), ΔG 变化值为36.509 kJ/mol,因而和温度相比,压力对该反应浊沸石的形成影响很小。

3.2 斜长石蚀变形成浊沸石

斜长石蚀变形成浊沸石的 ΔG 的计算结果列在

表5中,计算的压力范围5~40 MPa、温度范围25~220℃。可以看出, $\Delta G > 0$ 的最低温度可以在30℃左右(压力40 MPa时),因而30℃就是计算的温度和压力范围内斜长石蚀变形成浊沸石所需的最低温度。图4是部分压力条件下,斜长石蚀变形成浊沸石的 ΔG 的计算值和温度的关系,由这些关系方程获得的不同压力条件下, $\Delta G = 0$ 的温度值列于表6中,可以看出,随着压力的升高,形成浊沸石所需的最小温度是降低的(图5)。

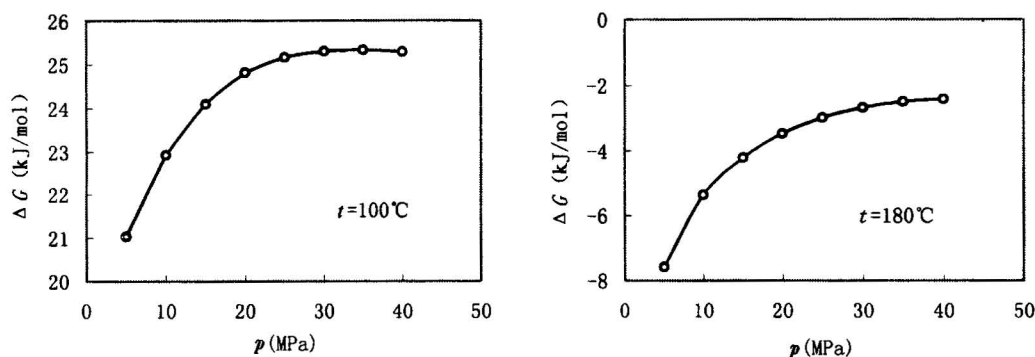


图3 在100℃和180℃的温度下,压力和 ΔG 的关系(高岭石和方解石反应形成浊沸石)

Fig. 3 The relationship between ΔG values and pressures for the reaction of kaolinite and calcite to form laumontite ($t=100^\circ\text{C}$ and $t=180^\circ\text{C}$)

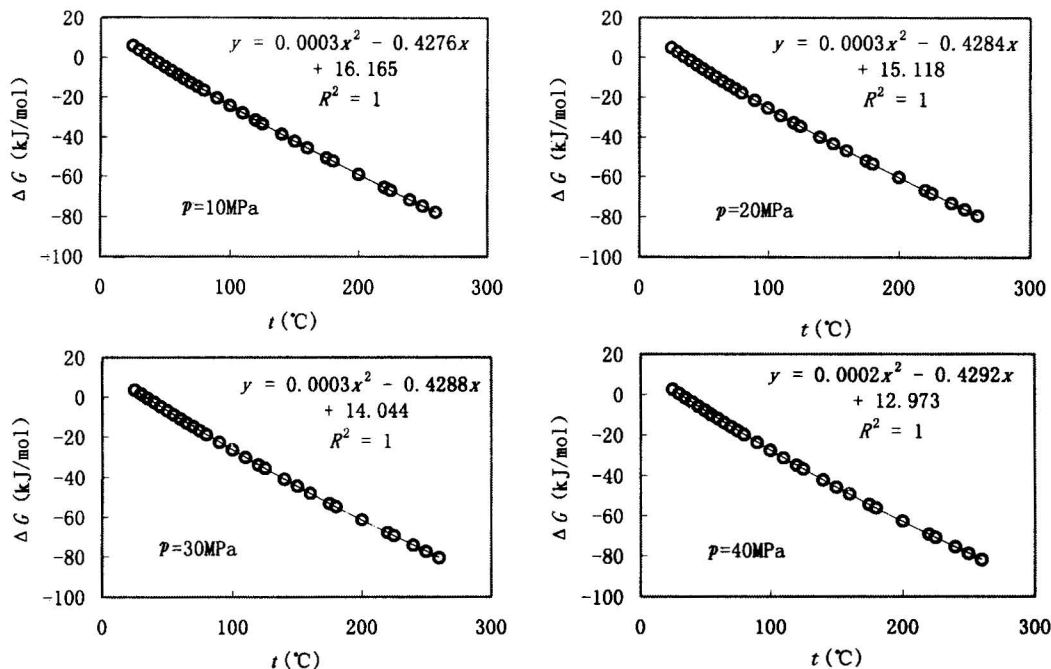


图4 不同压力条件下,斜长石蚀变形成浊沸石的 ΔG 的计算值和温度的关系

Fig. 4 The relationship between ΔG calculating values and temperatures for the reaction of plagioclase alteration to form laumontite

表 5 压力 5~40 MPa、温度 25~220℃ 条件下斜长石蚀变形成浊沸石的 ΔG 值Table 5 ΔG values for the reaction of plagioclase alteration to form laumontite

(p=5~40 MPa and t=25~220℃)

t(℃)	p(MPa)	ΔG (kJ/mol)	t(℃)	p(MPa)	ΔG (kJ/mol)	t(℃)	p(MPa)	ΔG (kJ/mol)	t(℃)	p(MPa)	ΔG (kJ/mol)
25	5	6.365	25	15	5.279	25	25	4.195	25	35	3.113
30	5	4.236	30	15	3.146	30	25	2.058	30	35	0.972
35	5	2.130	35	15	1.035	35	25	-0.057	35	35	-1.147
40	5	0.045	40	15	-1.054	40	25	-2.150	40	35	-3.244
45	5	-2.018	45	15	-3.122	45	25	-4.222	45	35	-5.321
50	5	-4.061	50	15	-5.169	50	25	-6.274	50	35	-7.377
55	5	-6.085	55	15	-7.197	55	25	-8.307	55	35	-9.414
60	5	-8.089	60	15	-9.207	60	25	-10.321	60	35	-11.432
65	5	-10.075	65	15	-11.197	65	25	-12.317	65	35	-13.432
70	5	-12.043	70	15	-13.171	70	25	-14.294	70	35	-15.415
80	5	-15.928	80	15	-17.066	80	25	-18.199	80	35	-19.330
90	5	-19.747	90	15	-20.896	90	25	-22.040	90	35	-23.180
100	5	-23.504	100	15	-24.664	100	25	-25.820	100	35	-26.971
110	5	-27.203	110	15	-28.375	110	25	-29.542	110	35	-30.704
120	5	-30.845	120	15	-32.030	120	25	-33.209	120	35	-34.382
140	5	-37.972	140	15	-39.184	140	25	-40.389	140	35	-41.588
160	5	-44.902	160	15	-46.146	160	25	-47.380	160	35	-48.605
180	5	-51.649	180	15	-52.927	180	25	-54.194	180	35	-55.450
200	5	-58.223	200	15	-59.541	200	25	-60.844	200	35	-62.134
220	5	-64.630	220	15	-65.995	220	25	-67.340	220	35	-68.668
25	10	5.821	25	20	4.737	25	30	3.654	25	40	2.573
30	10	3.690	30	20	2.601	30	30	1.515	30	40	0.430
35	10	1.582	35	20	0.489	35	30	-0.602	35	40	-1.691
40	10	-0.505	40	20	-1.602	40	30	-2.697	40	40	-3.790
45	10	-2.570	45	20	-3.672	45	30	-4.772	45	40	-5.869
50	10	-4.616	50	20	-5.722	50	30	-6.826	50	40	-7.927
55	10	-6.642	55	20	-7.753	55	30	-8.861	55	40	-9.966
60	10	-8.648	60	20	-9.764	60	30	-10.877	60	40	-11.987
65	10	-10.637	65	20	-11.757	65	30	-12.875	65	40	-13.989
70	10	-12.607	70	20	-13.733	70	30	-14.855	70	40	-15.974
80	10	-16.497	80	20	-17.633	80	30	-18.765	80	40	-19.894
90	10	-20.322	90	20	-21.468	90	30	-22.611	90	40	-23.749
100	10	-24.085	100	20	-25.243	100	30	-26.396	100	40	-27.544
110	10	-27.789	110	20	-28.959	110	30	-30.123	110	40	-31.283
120	10	-31.438	120	20	-32.620	120	30	-33.796	120	40	-34.967
140	10	-38.579	140	20	-39.788	140	30	-40.989	140	40	-42.185
160	10	-45.525	160	20	-46.764	160	30	-47.993	160	40	-49.215
180	10	-52.290	180	20	-53.562	180	30	-54.823	180	40	-56.075
200	10	-58.884	200	20	-60.194	200	30	-61.491	200	40	-62.775
220	10	-65.315	220	20	-66.669	220	30	-68.006	220	40	-69.327

表 6 斜长石蚀变形成浊沸石过程在

不同压力条件下 $\Delta G=0$ 时的温度值Table 6 The temperature values under different pressures when $\Delta G=0$, for the reaction of plagioclase alteration to form laumontite

p(MPa)	5	10	15	20	25	30	35	40
t(℃)	40.208	38.864	37.505	36.208	34.826	33.539	31.919	30.664

按正常压力梯度,埋藏深度为 2000 m 时,斜长石蚀变形成浊沸石的反应在温度大于 36℃ 的条件下就能进行。压力对斜长石蚀变形成浊沸石过程的影响很小(图 6)。在 80℃ 的条件下,压力从 5 MPa 升至 40 MPa 时, ΔG 从 -15.928 kJ/mol 改变至 -19.894

kJ/mol,改变量只有 3.966 kJ/mol。如果按正常压力梯度,当地层压力改变 35 MPa 时,地层厚度将改变 3500 m,温度将改变 105℃(按 3℃/100 m 的地温梯度), ΔG 的变化值为 39.155 kJ/mol,因而和温度相比,压力对该反应浊沸石的形成影响很小。

3.3 地质意义

计算结果说明,在成岩过程中,高岭石与方解石反应(同时有水和石英参与)形成浊沸石的温度应在 150℃ 以上。如果考虑地层压力的影响,该温度值应该高一些,如埋藏深度 2000 m 时,按地层压力 20 MPa,则高岭石与石英反应形成浊沸石的温度应在 170℃ 以上。该过程受压力的影响较小,在 5~40

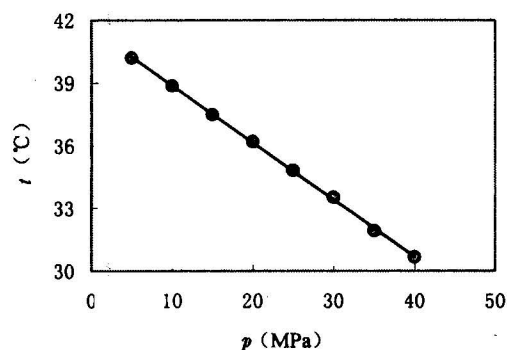


图5 $\Delta G=0$ 时,温度和压力的关系
(斜长石蚀变形成浊沸石)

Fig. 5 The relationship between temperature and pressure when $\Delta G=0$, for the reaction of plagioclase alteration to form laumontite

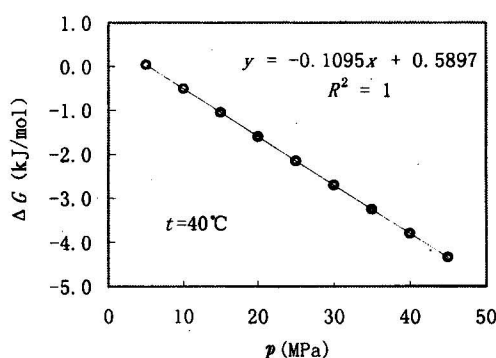
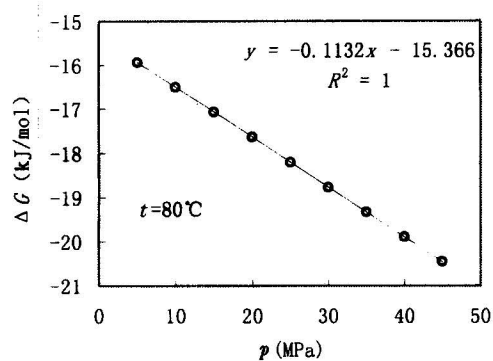


图6 在40°C和80°C的温度下,压力和 ΔG 的关系
(斜长石蚀变形成浊沸石)

Fig. 6 The relationship between ΔG values and pressures for the reaction of plagioclase alteration to form laumontite
($t=40^\circ\text{C}$ and $t=80^\circ\text{C}$)

参考文献

- 地质部地质辞典办公室. 1981. 地质辞典(二), 矿物岩石地球化学分册. 北京: 地质出版社, 211.
- 柳益群. 1996. 关于成岩作用与变质作用界线的讨论——从沸石相谈起. 地质论评, 42(3): 216~222.
- 梅志超, 刘文荣. 1987. 鄂尔多斯盆地三叠系长石砂岩中的自生浊沸石. 西北大学地质系成立四十五周年学术报告会论文集(上册). 西安: 陕西科学技术出版社, 95~101.
- 孙玉善. 1993. 克拉玛依油区沸石类矿物特征及其与油气的关系. 岩相古地理, 13(2): 37~48.
- 杨宝星, 林仲虔, 古世祥. 1991. 松辽盆地北部下白垩统下部含油沸石砂岩的成岩作用. 石油与天然气地质, 12(1): 1~9.
- 殷辉安. 1988. 岩石学相平衡. 北京: 地质出版社.
- 张立飞. 1992a. 陕北三叠系延长统浊沸石的成因及形成条件的理论计算. 岩石学报, 8(2): 145~152.

- 张立飞. 1992b. 陕北鄂尔多斯盆地埋藏变质作用研究. 地质学报, 66(4): 339~349.
- 张璞璐. 1985. 克拉玛依二叠系粗碎屑储集体中自生沸石的析出与孔隙演化. 新疆石油地质, (2总18): 30~47.
- 赵孟为. 1995. 划分成岩作用与埋藏变质作用的指标及其界线. 地质论评, 41(3): 238~244.
- 朱国华. 1985. 陕北浊沸石次生孔隙砂体的形成与油气关系. 石油学报, 6(1): 1~8.

References

- Editor of Geological Glossary of the Ministry of Geology. 1981. Geological Glossary (2), Mineralogy, Petrology and Geochemistry. Beijing: Geological Publishing House, 211(in Chinese).
- Frey M. 1987. Very low-grade metamorphism of clastic sedimentary rocks. In: Frey M. Low temperature metamorphism. London: Blackie & Son Limited, 9~58.

- Helgeson H C. 1978. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming Minerals. *Am. J. Sci.*, 278-A: 1~298.
- Helgeson H C. 1981. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at highpress and temperatures. IV. Calculation of activity co-efficients, osmotic coefficient, and apparent molal and standard and relative partial Molal properties to 600°C and 5 kb. *Am. J. Sci.*, 281: 1249~1516.
- Holloway J R. 1977. Fugacity and activity of molecular species in supercritical fluids, In: Fraser D G, ed. *Thermodynamics in geology*. Netherlands: D. Reidel Pub. Co., 161~181.
- Liu Yiqun. 1996. The boundary between diagenesis and metamorphism—A discussion with reference to Zeolite facies. *Geological Review*, 42(3): 216~222(in Chinese with English abstract).
- Mei Zhichao, Liu Wenrong. 1987. Authigenetic laumontite of arkose in Triassic, Ordos Basin. Thesis of academic report on 45 anniversaries of Geological Department, Northwest University(I). Xi'an: Shaanxi Science & Technology Press, 95~101(in Chinese).
- Noh Jin Hwan, Boles James R. 1993. Origin of zeolite cements in the miocene sandstones, North Tejon oil fields, California. *Journal of Sedimentary Petrology*, 63(2): 248~260.
- Sun Yushan. 1993. Mineralogical characteristics of zeolite minerals and their bearings to the reservoir beds in the Karamay Oil Field. *Sedimentary Facies and Palaeogeography*, 13(2): 37~48(in Chinese with English abstract).
- Winker H G G. 1979. *Petrogenesis of metamorphic rocks*. 5th edition. New York: Springer Verlag, 1~2.
- Wopfner H. Markwort S. Semkiwa P M. 1991. Early diagenetic laumontite in the Lower Triassic Manda Beds of the Ruhuhu Basin, southern Tanzania. *Journal of Sedimentary Petrology*, 61(1): 65~72.
- Yang Baoxing, Lin Zhongqian, Gu Shixiang. 1991. Diagenesis of laumontite-bearing sandstones in Lower Part of Lower Cretaceous, North Songliao Basin. *Oil & Gas Geology*, 12(1): 1~9(in Chinese with English abstract).
- Yin Huian. 1988. *Petrologic Phase Equilibria*. Beijing: Geological Publishing House(in Chinese).
- Zhang Lifei. 1992a. Origin of laumontite and condition for its formation in Triassic Yanchang Series, North Shaanxi. *Acta Petrologica Sinica*, 8(2): 145~152(in Chinese with English abstract).
- Zhang Lifei. 1992b. Burial metamorphism of the basin in Northern Shaanxi. *Acta Geologica Sinica*, 66(4): 339~349(in Chinese with English abstract).
- Zhang Puhü. 1985. Precipitation of authigenetic laumontite and porosity evolution in the coarse clastic reservoir in Permian, Karamay. *Xinjiang Petroleum Geology*, (2 of 18): 30~47(in Chinese).
- Zhao Mengwei. 1995. The indicators and boundary for separating diagenesis from burial metamorphism. *Geological Review*, 41(3): 238~244(in Chinese with English abstract).
- Zhu Guohua. 1985. Formation of laumontic sand bodies with secondary porosity and their relationship with hydrocarbons. *Acta Petrologica Sinica*, 6(1): 1~8(in Chinese with English abstract).

Thermodynamic Interpretation for the Conditions of the Formation of Laumontite Related to Clastic Diagenesis

HUANG Sijing, LIU Jie, SHEN Licheng, WU Wenhui

Chengdu University of Technology, Chengdu, 610059

Abstract

We calculate the increment of Gibbs free energy (ΔG) of the two chemical reactions for the formation of laumontite related to clastic diagenesis under different temperatures and pressures. The result of calculation shows that the temperature needed for the formation of laumontite by alteration of plagioclase (reaction of plagioclase, quartz and water) is more than 36°C only (burial depth: 2000 m and normal pressure gradient). However, the temperature needed for the formation of laumontite by the reaction of kaolinite, calcite, quartz and water should be more than 170°C (burial depth: 2000 m and normal pressure gradient). The pressure needed for the formation of laumontite is not as important as the temperature. So the origin of laumontite related to clastic diagenesis is mainly from the alteration of plagioclase. We could not use the laumontite as the boundary for separating diagenesis from burial metamorphism.

Key words: increment of Gibbs free energy; laumontite; temperature; pressure; clastic diagenesis