

粘土矿物转化的化学动力学模型与应用^①

孟元林 肖丽华 王建国 周书欣 姜贵周

(大庆石油学院秦皇岛分院, 河北省秦皇岛市 066000)

提 要 本文讨论了粘土矿物转化的化学动力学模型及其应用。对于某一地区, 粘土矿物蒙皂石向伊利石的转化主要受温度和时间的影响, 可以用化学动力学一级反应的模型描述, 这一模型可用于: (1) 反演古大地热流; (2) 模拟成岩史; (3) 在盆地内没有钻井的区域预测地层的成岩阶段。

关键词 粘土矿物 化学动力学 古大地热流 成岩史

第一作者简介 孟元林 男 34 岁 讲师 硕士 盆地模拟

引 言

二十世纪以来, 科学发展的最大特点是各学科之间互相交叉、互相渗透, 共同朝着量化的方向发展。有机地化中烃源岩有机质成熟度的评价、煤岩学中煤化作用的研究、沉积学中碎屑岩成岩阶段的划分、盆地模拟中大地热流的反演和地热史的恢复, 这些边缘学科的研究内容互相渗透、互相促进, 其定量化程度大大提高。目前已达到定量计算的指标主要有: 镜质体反射率 $R^0\%$ 、甾烷和藿烷的旋光度、甾烷和藿烷的异构化反应和芳构化反应、孢粉透明度、 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 、磷灰石裂变径迹^[1]。但这些指标均有一定的使用范围和局限性, 镜质体反射率 R^0 可以比较精确地反映时温综合作用的结果, 但在前三叠系地层和 I 型干酪根中, 很难找到可测的镜质体^[2]; 而且在早成岩阶段 ($R^0\% < 0.3-0.4$), 真正的镜质体还没有形成, 此时镜质体反射率的实测值常常是不可靠的^[3]; 生物标记化合物的异构化和芳构化反应以及孢粉透明度只适应于早成岩阶段^[4,5]; 磷灰石裂变径迹的实验烦琐而且昂贵, 缺乏普遍适用性。本文试图应用沉积岩中广泛分布的粘土矿物资料, 将前人有关粘土矿物转化动力学模型的定性和半定量研究进一步深入, 结合盆地模拟技术, 用化学动力学方程的数值解定量模拟粘土矿物的转化过程, 并将其应用到石油地质研究中, 以弥补上述几种地化指标的不足。

1 粘土矿物转化的动力学模型

研究表明, 在成岩压实过程中, 随埋深和地温的增加, 粘土矿物中的蒙皂石不断析出层间水, 并从介质中吸取钾、钠、镁等金属离子, 致使晶体结构发生重排, 转化为伊利石,

^① 本课题系国家自然科学基金重大项目, 编号 9487011-1。

形成伊利石/蒙皂石(I/S)混层, 从而使得蒙皂石层在 I/S 混层中所占的比例 $S\%$ 越来越小。在晚成岩阶段的 C 期, I/S 混层消失, 蒙皂石全部转化为伊利石, $S\%=0$ 。蒙皂石的转化主要受温度、时间、压力、沉积环境以及蒙皂石的原始组成特征等因素的影响^[6], 但对于某一具体区域, 则主要受温度和时间的影响, 这一过程可用化学动力学模型描述^[7,8,9,10]:

$$\frac{dS_i}{dt} = -K_i C^m S_i^n \quad (1)$$

$$K_i = A_i \exp\left\{\frac{-E_i}{RT(t, z)}\right\} \quad (2)$$

其中 t 为时间, 秒; S_i 为 i 组分 t 时刻 I/S 混层中蒙皂石的浓度; K_i 为反应速度常数; E_i 为活化能, 千卡/摩; A_i 为频率因子, 秒⁻¹摩⁻¹; R 为理想气体常数, $R=1.978$ 卡/摩度; $T(t, z)$ 为 t 时刻、 z 深度的古地温, K ; C 为金属阳离子浓度, M ; m, n 为反应级数。

在一维稳态热传导的情况下, 古地温可用下式计算

$$T(t, z) = T_0(t) + \int_{z_0(t)}^z \frac{0.1Q(t)}{K(t, z)} dz + 273 \quad (3)$$

$$K(t, z) = K_s^{1-\varphi(t, z)} K_w^{\varphi(t, z)} \quad (4)$$

其中 $T_0(t)$ 为 t 时刻的古恒温带温度, C; $Z_0(t)$ 为 t 时刻古恒温带深度, m; $Q(t)$ 为 t 时刻的古大地热流, HFU; $K(t, z)$ 为 t 时刻、 z 深度的热导率, TCU; K_s 是岩石骨架热导率, TCU; K_w 为孔隙流体热导率, TCU; $\varphi(t, z)$ 为孔隙度, 小数。

式(1)为粘土矿物转化的化学动力学模型的通式。事实上, 不同盆地的沉积环境有一定差异, 这些差异使得粘土矿物的转化规律不尽相同。我国东部沉积盆地粘土矿物的转化可用 Wu-Liang Huang 模型(取 $i=1, m=1, n=2$)描述^[10]。

$$-\frac{dS}{dt} = A \exp[-E/RT] CS^2 \quad (5)$$

式中 S 为蒙/伊混层中蒙皂石的摩尔分数; C 为钾离子摩尔浓度, M ; A 为频率因子, 8.08×10^4 秒⁻¹摩⁻¹; E 为活化能, 28 千卡/摩。

油田地下流体中钾离子摩尔浓度一般在 0.0026—0.0052 mol/L 之间。当流体中的其它金属离子含量较高时, 可用下列阳离子系数代替上式中钾离子的摩尔浓度:

$$C_1 = [K^+] - (([K^+]/2)([Na^+]/2.3)) \quad (6)$$

$$C_2 = [K^+] - (([K^+]/2)([Mg^{2+}]/0.05)) \quad (7)$$

$$C_3 = (C_1 + C_2)/2 \quad (8)$$

式中 C_1 为富钠环境的阳离子系数; C_2 为富镁环境的阳离子系数; C_3 为富钠、富镁环境的阳离子系数。

粘土矿物转化的化学动力学模型是一常微分方程, 可用龙格-库塔法或积分法求其数值解。

2 地质应用

粘土矿物转化的动力学模型可以应用于地质上许多方面的研究, 本文仅讨论与石油地质关系密切的应用。

2.1 反演古大地热流、恢复地热史

2.1.1 反演古大地热流的原理与步骤

沉积剖面中, 各岩层粘土矿物中蒙皂石层在 I/S 混层中的含量 $S\%$ 是地史时期温度和时间综合作用的结果。第 1 层 I/S 混层中蒙皂石层的含量 $S_1\%$, 可以认为是第 1 层沉积时期的古热流 $Q(1)$ 在第 1 层沉积时间 Δt_1 内, 时间和温度共同作用的结果; 第 2 层 I/S 混层中蒙皂石层的含量 $S_2\%$, 则是第 1 层沉积时期的古热流 $Q(1)$ 在地史时间 Δt_1 与第 2 层沉积时期的古大地热流 $Q(2)$ 与时间 Δt_2 对粘土矿物综合作用的结果。为了讨论问题的方便, $Q(1)$ 和 Δt_1 对第 2 层 $S_2\%$ 的贡献记为 $\Delta S_{12}\%$, $Q(2)$ 和 Δt_2 对第 2 层 $S_2\%$ 的贡献记为 $\Delta S_{22}\%$, 则有

$$S_2\% = \Delta S_{12}\% + \Delta S_{22}\% \quad (9)$$

更一般地, 第 i 层中粘土矿物 I/S 混层中蒙皂石层的含量 $S_i\%$, 是 $Q(1)$ 、 Δt_1 ; $Q(2)$ 、 Δt_2 , \dots , $Q(i)$ 、 Δt_i , 共同作用的结果

$$S_i\% = \Delta S_{1i}\% + \Delta S_{2i}\% + \dots + \Delta S_{ii}\% \quad (10)$$

在反演第 2 层沉积时期的古热流时, 先将现今大地热流作为初值 ($Q(2) = Q(1)$) 代入式 (3)、(4)、(5) 中, 求得古地温和 $S_2\%$, 根据粘土矿物 I/S 混层中 $S\%$ 实测值和计算值的相对大小, 调整第 2 层沉积时期的大地热流

$$Q(2) = Q(2) \pm \Delta Q \quad (11)$$

重新计算, 直到达到预先给定的精度为止。

应用相同的回剥方法, 可以反演出地史时期各层沉积时的古大地热流 $Q(3)$, $Q(4)$, \dots , $Q(i)$, \dots , $Q(n)$ 。

2.1.2 应用实例

本模型在我国东部裂谷系内多个盆地中的应用, 都得出了良好的结果, 对研究我国东部裂谷的深部地壳结构和构造运动发育史起到了积极的作用。限于篇幅, 本文仅以铁岭一

昌图盆地为例, 研究古大地热流的演化规律。

铁岭—昌图盆地是东北裂谷系内的一个中新生代断陷盆地, 盆地内从下到上依次发育白垩系义县组(K_1y)、沙海组(K_1s)、阜新组(K_1f)、泉头组(K_2q)和第四系。目前, 盆地内已完成重、磁、电勘探和地震普查, 并完钻昌参 1 井一口参数井。应用上面所述模型和选取的各种模拟参数, 我们模拟了昌参 1 井的埋藏史和地热史, 反演了古热流史。图 1 是昌参 1 井古大地热流随时间的变化规律, 由图可见, 在盆地的发育初期白垩纪早期, 断裂强烈活动, 盆地基底大幅度下降, 沉积物以粗碎屑为主, 大地热流值高达 1.98—2.18 HFU, 与现代贝加尔、莱茵、里奥格兰德等裂谷的大地热流值相媲美。到白垩纪晚期时, 边界活动减弱, 大地热流减小, 沉积物变细。到泉头组沉积时期, 盆地转入拗陷发育时期, 沉积速率减小, 大地热流下降到 1.7—1.9 HFU。之后全区上升, 遭受风化剥蚀, 大地热流下降到 1.4—1.5 HFU。

2.2 成岩史的数值模拟和成岩阶段的横向预测

2.2.1 基本原理

在常规的碎屑岩成岩研究中, 通常应用岩芯(或露头)的分析化验和镜下鉴定等资料划分成岩阶段。但这种研究存在两个问题, 其一, 常规的方法只能研究现今岩层的成岩作用, 而不能很好地定量研究地史时期的成岩史; 其二, 目前的成岩研究依赖于岩芯(和露头)资料, 对盆地内没有钻井的区域, 不能定量预测其成岩阶段。本文试图应用盆地模拟技术和粘土矿物转化的化学动力学模型对这些问题作一尝试。

1) 成岩史的数值模拟

在中华人民共和国石油天然气行业标准《碎屑岩成岩阶段划分规范》中, 将碎屑岩的成岩阶段划分为早成岩和晚成岩两个期, 这两个成岩阶段又进一步细分为 5 个亚期。各成岩期都对应着相应的蒙伊混层 I/S 中蒙皂石层的含量(S%)。所以, 通过模拟一口钻井蒙伊混层 I/S 中蒙皂石层的含量(S%), 在地史时期的变化规律, 结合其它资料即可划分成岩阶段, 研究其成岩史。

2) 成岩阶段的横向预测

勘探的早期阶段, 往往钻井很少, 需要应用物探资料部署一些“人工井”, 在全区钻井和“人工井”埋藏史、地热史^[1]和粘土矿物演化规律模拟的基础上, 即可编绘地史时期和现今的(S%)等值线图, 结合其它资料在平面上预测全盆地各构造单元的成岩阶段。

2.2.2 应用实例

本文以依舒地堑最北端的汤原断陷为例, 讨论成岩史的数值模拟和成岩阶段的横向预测。汤原断陷是一新生代断陷盆地, 盆地内从老到新依次发育白垩系、下第三系、上第三系、第四系。下第三系生储岩系发育是本区的主要勘探目标层段。

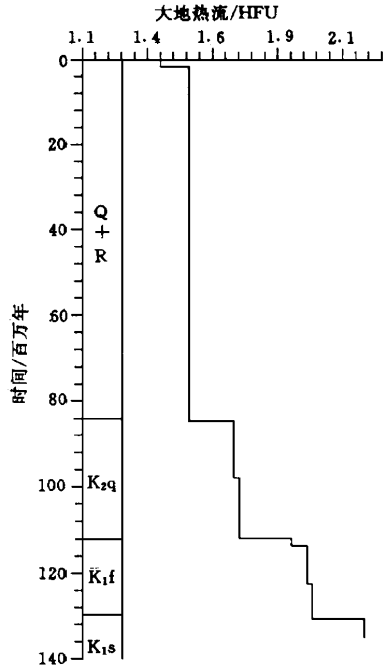


图 1 昌参 1 井古大地热流曲线

Fig. 1 Paleohot flux vs. time curve for Well changcan-1

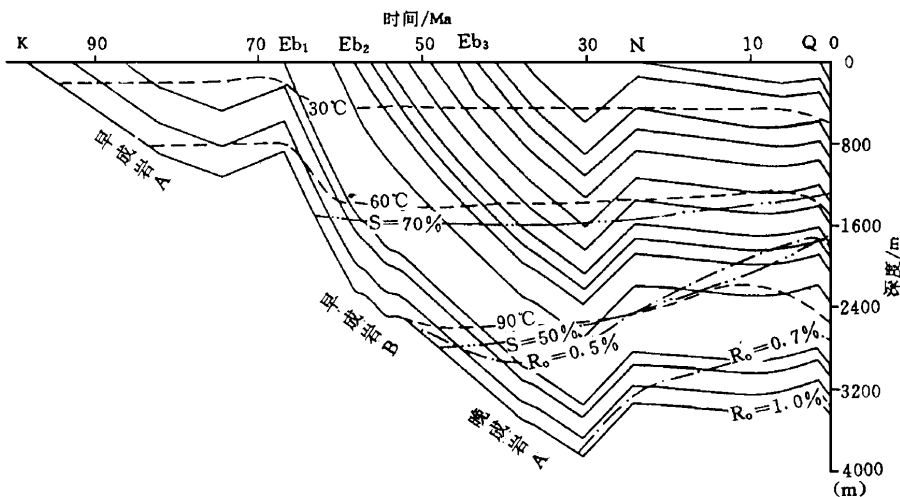


图2 汤参1井埋藏、成岩史图

Fig. 2 Burial and diagenetic history plot for Well Tangcan-1

1) 汤参1井成岩史

图2是汤参1井埋藏、成岩史图。在图中除了粘土矿物 I/S 混层中 S%等值线外，还迭加了古地温等值线和 R°%等值线。但镜质体反射率 R°%对划分早成岩阶段不太灵敏。根据 S%、R°%、古地温等值线以及其它资料，我们划分了汤参1井的成岩阶段，见图2。图2从时空上展示了各层在不同地质时期所处的成岩阶段，和不同地质时期各层所处的成岩阶段。例如，白垩系在早第三纪初时(距今63百万年)，由早成岩期的A亚期进入B亚期；在距今50百万年后一直处于晚成岩期的A亚期。在早第三纪末时，白垩系、Eb₁处于晚成岩期的A亚期，而Eb₂则处于早成岩期的B亚期，Eb₃以上地层处于早成岩期的A亚期。

2) Eb₂成岩阶段横向预测

图3是汤原断陷下第三系Eb₂现今I/S混层中S%等值线和镜质体反射率R°%等值线迭加图，在图中蒙伊混层I/S中S%>70%的区域属于早成岩期的A亚期，70%<

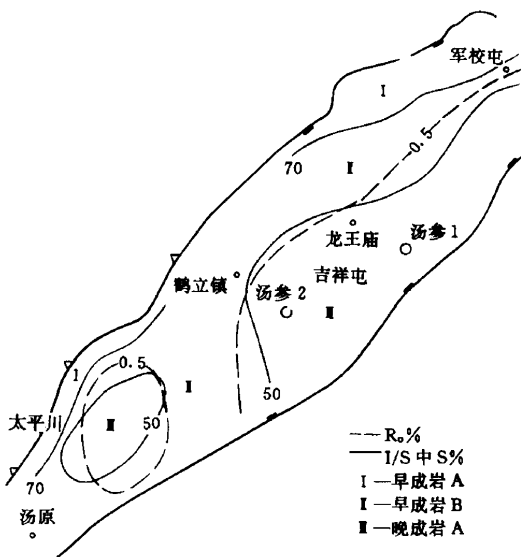


图3 依-舒地堑汤原断陷Eb₂蒙伊混层(I/S)中S%和R°%叠加图

Fig. 3 S% in I/S and R°% stacking contour map for Eb₂ in Tangyuan Faulted Basin, Yi-Shu Graben

等值线迭加图，在图中蒙伊混层 I/S 中 S% > 70% 的区域属于早成岩期的 A 亚期，70% <

$S\% < 50$, $R\% < 0.5$ 的区域为早成岩期的 B 亚期, 其它地区为晚成岩期 A 亚期。由图可见, Eb_2 在盆地东部的成岩作用比西部强, 这是由于埋深差异造成的。

这里需要说明的是, 任何地化指标均有其局限性, 所以在研究成岩史和横向预测成岩阶段时, 必须尽可能多地参考其它资料(尤其是那些能够量化的指标), 综合分析, 才能得出正确的结论。本文所讨论的粘土矿物转化的化学动力学模型及其应用只是为这种综合研究提供了一个新的技术手段和研究方法。

收稿日期:1995 年 12 月 16 日

参 考 文 献

- [1] Lerche, I., Basin analysis: Quantitative methods, Academic Press, San Diego, Calif., 1990, 132—199.
- [2] North, F. K., 1985, Petroleum Geology (高纪济等译, 北京:石油工业出版社, 1994, 63—64.
- [3] Waples, D. W. et al., The art of maturity modeling; AAPG Bull., 1992, 76(1):31—46.
- [4] Mackenzie, A. S. and Mckenzie, D., Molecular parameters of maturation in the Toarcian shale, Paris Basin, France, Acta., 1981, 45: 1345—1355.
- [5] 曾宪章, 梁狄刚等, 中国陆相原油和生油岩中的生物标志物, 兰州:甘肃科学出版社, 1989, 212—227.
- [6] 王行信, 周书欣, 砂岩储层粘土矿物与油层保护, 北京:地质出版社, 1992, 55—60.
- [7] Eberl, D. and Hower, J., Kinetics of illite formation, Geological society of Amer. Bull, 1976, 87(2):1326—1330.
- [8] Elliot, W. C. Aronson, I. L., Matisoff, G. and Gautier, D. L., Kinetics of the smectite to illite transformation in Denver Basin; Clay mineral, K—Ar data, and mathematical model result, AAPG Bull., 1991, 75(1):436—462.
- [9] 关平, 成岩作用中蒙皂石向伊利石转化的化学动力学模型及其意义, 地球化学, 1991, 21(2):197—203.
- [10] Wu—Liang Huang et al., An experimentally derived kinetic model for smectite—to—illite conversion and its use as a geothermometer. Clays and Minerals, 1993, 41:162—177.
- [11] 孟元林等, 盆地模拟在油气勘探初期阶段的应用, 天然气工业, 1994, 14(4):6—9.

Kinetic Model of Clay Mineral Transformation and its Applications

*Meng Yuanlin Xiao Lihua Wang Jianguo Zhou Shuxin
and Jiang Guizhou*

(Qinhuangdao Branch, Daqing Petroleum Institute 066000)

Abstract

The kinetic model of clay mineral transformation and its uses are studied in this paper. The model can be applied to: (1) Determination of paleoheat flux; (2) Modeling of diagenetic history; (3) Prediction of the diagenetic stages of the formation in the region without drilling wells.

With the increase of burial depth and temperature, clay mineral smectite in the formations transform into illite, which leads the smectite layers ($S\%$) in the smectite/illite mixed layers (I/S) become fewer and fewer. The transformation of smectite to illite obeys first-order kinetics. $S\%$ in I/S is a function of temperature and time, and the measured $S\%$ in I/S is a

comprehensive effect of temperature and time during geological history. So the paleoheat flux can be determined using measured $S\%$ in I/S. We determined the paleoheat flux of Well Changcan-1 in geological history using this model.

$S\%$ in I/S is one of most important parameters to determine the diagenetic stage of strata. So the diagenetic history of strata can be modeled by computing $S\%$ in I/S during geological history. We modeled diagenetic history of Well Tangcan-1 in Yi-Shu Graben using measured $S\%$ in I/S as well as paleotemperature and vitrinite reflectance $R^0\%$.

The isogram of $S\%$ in I/S can be made on the base of modeling the burial history and thermal history of all the drilling wells and fictitious wells, then the diagenetic stage of the formation can be predicted. We divided the diagenetic stage of Eb_2 formation in Tangyuan Faulted Basin, Yi-Shu Graben using $S\%$ in I/S contour map and $R^0\%$ contour map.

Key Words: clay mineral kinetics paleoheat flux diagenetic history