

文章编号: 1000-0550(2007) 05-0693-08

蒙皂石转化伊利石的数值模拟

——溶解沉淀模型与化学动力学模型

石广仁

(中国石油勘探开发研究院 北京 100083)

摘要 提出了改进的溶解沉淀数学模型,在塔里木盆地塔中 4 井应用获得成功。该井石炭系的实例表明:该模型在粘土矿物内的模拟结果,与 K-Ar 定年分析吻合,并接近于粘土矿物分析数据。实例指出:在较早提出的化学动力学模型、新近提出的溶解沉淀模型中,最敏感的参数都是活化能;将粘土矿物分析数据作为约束条件来校准活化能,是获得正确的蒙皂石史和伊利石史之关键。采用最佳活化能计算,可获得最佳模拟结果:①算出的伊利石开始生长的年代与 K-Ar 定年分析吻合;②模拟结果与粘土矿物分析数据接近。通过实例还发现:溶解沉淀模型仅适用于粘土矿物内的转化问题,而化学动力学模型仅适用于伊/蒙间层内的转化问题。

关键词 活化能 敏感性分析 最优化 盆地模拟 塔中 4 井

作者简介 石广仁 男 1940 年出生 教授级高级工程师 盆地模拟与地学定量 E-mail gr@petrochina.com.cn

中图分类号 P579 **文献标识码** A

在盆地的成岩过程中,蒙皂石向伊利石转化,引起岩性的变化,影响岩性发育史。这不仅是重要的地质事件,而且蒙皂石的脱水往往产生超压,而超压是引发钻井事故的客观原因之一。所以,成岩史的数值模型仍然是近年来的研究热点。

目前有两类蒙皂石转化伊利石的数值模型:较早提出的从实验导出的化学动力学模型,已较广泛地引入盆地模拟;新近提出的溶解沉淀模型,才刚起步。可利用的几个化学动力学模型是由 Pytte 和 Reynolds^[1]、Velde 和 Vasseur^[2] 及 Huang 等^[3] 提出的。迄今最新的化学动力学模型仍是 Huang 等 1993 年提出的模型^[3],该模型已被 Elliott 和 Matsoff^[4] 评价过,被孟元林等^[5]、H kmark 等^[6]、Elliott 等^[7]、Wilson 等^[8] 及 Shi^[9] 应用过,被 Perez 和 Boles^[10] 及 Clauer^[11] 评价且应用过,并在本文实例被应用以便与溶解沉淀模型进行对比。溶解沉淀模型是由 Fowler 和 Yang^[12] 提出的,可用于大尺度沉积盆地的理论分析;在此基础上,石广仁^[13] 提出了溶解沉淀的完整数学模型,使之适用于以石油勘探为目的的实际的盆地模拟。据此本文提出了改进的溶解沉淀数学模型,并以塔中 4 井为实例进行这两类数值模型比较研究,指出了两者的不同适用范围以及活化能优化的重要性。

1 化学动力学模型

在地层埋藏过程中,随着地温和埋藏时间的增

大,粘土矿物中的蒙皂石不断脱水,并不断吸取钾等金属离子而转化为伊利石,故蒙皂石的含量越来越小。这个转化过程可用如下的化学动力学模型表示^[3]:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -A \cdot \exp\left\{\frac{-10^3 E}{R(T + 273)}\right\} \cdot [K^+] \cdot S^2 \quad (1)$$

式中 S 为蒙皂石含量 (0~1),随地温增高而变小,初值可取为 1; t 为埋藏时间 (s),由地史模型确定; A 为频率因子 ($8.08 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$); E 为化学动力学活化能 (28 kcal/mol); R 为气体常数 (1.986 cal/(mol·K)); T 为地温 (°C),由热史模型确定; $[K^+]$ 为钾离子的摩尔浓度 (mol/liter),应作为单井分层参数给出。

式 (1) 是关于 S 的常微分方程,可用四阶龙格-库塔法 (Runge-Kutta) 解出蒙皂石向伊利石转化过程中蒙皂石含量减少史^[9]。

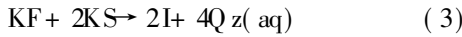
化学动力学模型的假设是蒙皂石只转化为伊利石,所以转化过程中伊利石含量增大史可表达为:

$$I = 1 - S \quad (2)$$

式中 I 为伊利石含量 (0~1),随地温增高而变大,初值可取为 0。

2 溶解沉淀模型

Abercrombie 等验证了如下的混合反应模式^[14]:



式中 KF 为钾长石, KS 为钾蒙皂石, I 为伊利石, Qz (aq) 为含水石英。

由式 (3) 可见, 实际的成岩过程是一个混合反应, 蒙皂石不可能总是只转化为伊利石。一般来说,

$$I \leq 1 - S \quad (4)$$

在一维情况下, 地表处理藏深度 $z = 0$ 否则 $z > 0$ (即 z 的方向是向下的), 且盆地底部被认为是不渗透的基底。沉积物由骨架和孔隙流体两部分组成。在盆地演化期间, 因沉降、沉积物填充及压实, 沉积物和骨架分别具有可变的速率 v 和 U_s 。设 U 为骨架速率与沉积速率之比, $U = U_s / v$ 则 $U_s = U \cdot v$ 。

溶解沉淀模型的原理是: 蒙皂石在自由孔隙水中溶解、随之发生伊利石的沉淀。下面的溶解沉淀数学模型包括式 (5) 至式 (12), 其中式 (5) 至式 (9) 是在 Fowler 和 Yang^[12] 的工作基础上建立的, 式 (10) 至式 (12) 是在 Frank-Kamenetskii^[15] 的工作基础上建立的。该模型遵循混合反应, 不仅与地温和埋藏时间相关, 而且与沉积压实引起的骨架速率和岩石孔隙度变化相关。

关于骨架速率与沉积速率之比 U 的方程:

$$\frac{\partial}{\partial z} \{ (1 - \phi) U \cdot v \} = \frac{\partial \phi}{\partial t} - (\alpha + \alpha_w) R^* \quad (5)$$

式中 z 为埋藏深度 (m); ϕ 为岩石孔隙度 (小数); v 为沉积速率 (m/s); α 为综合摩尔密度比 (小数), 由式 (9) 算出; α_w 为水的摩尔密度比 (0.47); R^* 为蒙皂石反应频率 (s^{-1}), 由式 (8) 定义。其中 z , ϕ 和 v 由地史模型确定。

蒙皂石溶解方程:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial z} (S \cdot U \cdot v) - R^* \quad (6)$$

伊利石沉淀方程:

$$\frac{\partial I}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial z} (I \cdot U \cdot v) + \alpha_1 \cdot R^* \quad (7)$$

式中 α_1 为伊利石的摩尔密度比 (0.86)。易见, $\alpha_1 \cdot R^*$ 是伊利石反应频率。

蒙皂石反应频率 R^* 可由下式算出:

$$R^* = \alpha \cdot F_K \cdot S \quad (8)$$

式中 F_K 为 Frank-Kamenetskii 近似频率因子 (s^{-1}), 由式 (10) 定义。

综合摩尔密度比 α 可表示为:

$$\alpha = 1 + \alpha_f + \alpha_0 - \alpha_1 - \alpha_w \quad (9)$$

式中 α_f 和 α_0 为长石和石英的摩尔密度比, 可分别取

为 0.31 和 0.27。据式 (5)、(7) 及 (9), $\alpha = 0.25$ 。

Frank-Kamenetskii 近似频率因子 F_K 可表示为:

$$F_K = \frac{A_s \cdot \exp[-10^3 E_s / R(T + 273)]}{R_s} \quad (10)$$

式中 A_s 为蒙皂石频率因子 ($1 \times 10^{16} s^{-1}$); E_s 为蒙皂石活化能 (14~19 kcal/mol), 具体随粘土矿物分析而定 (实例取 16.55); R_s 为无因次的蒙皂石溶解度, 由式 (11) 定义。易见, $\alpha_1 \cdot R_s$ 是无因次的伊利石沉淀度。

无因次的蒙皂石溶解度 R_s 可表示为:

$$R_s = \exp\left[\frac{10^3 E_s}{RT_s^2} [(T + 273) - T_s] \right] \quad (11)$$

式中 T_s 为蒙皂石反应特性温度 (K), 由式 (12) 定义。

蒙皂石反应特性温度 T_s 可表示为:

$$T_s = \frac{10^3 E_s / R}{\ln(A_s / F_K)} \quad (12)$$

只要给定 T_s 的初值, 通过式 (11)、(10) 及 (12) 这三个联立方程的迭代法, 就可求出 R_s 、 F_K 和 T_s , 其中只有 F_K 是求解溶解沉淀模型所需的, 而 R_s 和 T_s 仅用于联立求解 F_K 。必须注意, 对于任一地温 T 的迭代, T_s 的初值必须稍大于 T 。故 T_s 的初值可取为 ($T + 300$), 以免引起迭代发散而不收敛。

至此, 完成了溶解沉淀模型的全部说明。

式 (5) 是最简单的常微分方程, 而式 (6) 和 (7) 是偏微分方程, 都可用有限差分法迭代求解, 分别得到 U , S 和 I 。对于每一埋藏点, 依次计算 F_K , αR^* , U , S 和 I 。

根据地史模型和热史模型的模拟结果, 可以进行成岩史的模拟计算。通常, 成岩史包括蒙皂石史和伊利石史。

求解 S 和 I 的具体过程是: 沿着某井各地层底界的埋藏史, 根据地史模型所得的相应埋藏时间 t 和埋藏深度 z , 热史模型所得的相应地温 T , 算出对应于各埋藏时间 t 的 S 和 I 一直算到今天, 就完成该井各地层底界蒙皂石史和伊利石史的计算。埋藏时间 t 不仅包括 0 (初值), Δt , $2\Delta t$, ... 还包括剥蚀、断层的开始时间。其中时间步长 Δt 在下面的实例中选为 1 Ma, 它在地史模型、热史模型中也被使用。

3 实例

溶解沉淀模型在已做过盆地模拟的塔里木盆地^[9, 13, 16]进行了计算。

数值模型正确性的检验有两种实验手段: ① 采用

K-Ar 定年法来估算伊利石开始生长的年代; ② 采用 TEM (透射电子显微镜)、STEM (扫描透射电子显微镜) 和 AEM (分析电子显微镜) 等进行粘土矿物分析来估算蒙皂石和伊利石现今值。如果计算结果与这两种实验数据一致, 可证明数值模型的有效性。为此, 选择塔里木盆地塔中 4 井为实例, 该井石炭系有这两种实验数据, 这在该盆地的单井资料中是少见的。

采用地史模型的回剥技术、热史模型的镜质组反射率 (R_0) 反演法^[9] 分别算出塔中 4 井的埋藏史和地温史 (图 1), 它将是随后的成岩史模型的输入参数。从图 1 可见, O_{2-3} 、S、D、P、T、J 及 K 等七个地层是分别在地质年代 458.5~439.4、414.38~408.5、365.06~362.5、246.09~245.21、6.91~208.15、41~145.6 及 90.12~65 Ma 期间被剥蚀的, 剥蚀量分别为 302.0、50.10、20.300、90 及 200 m。

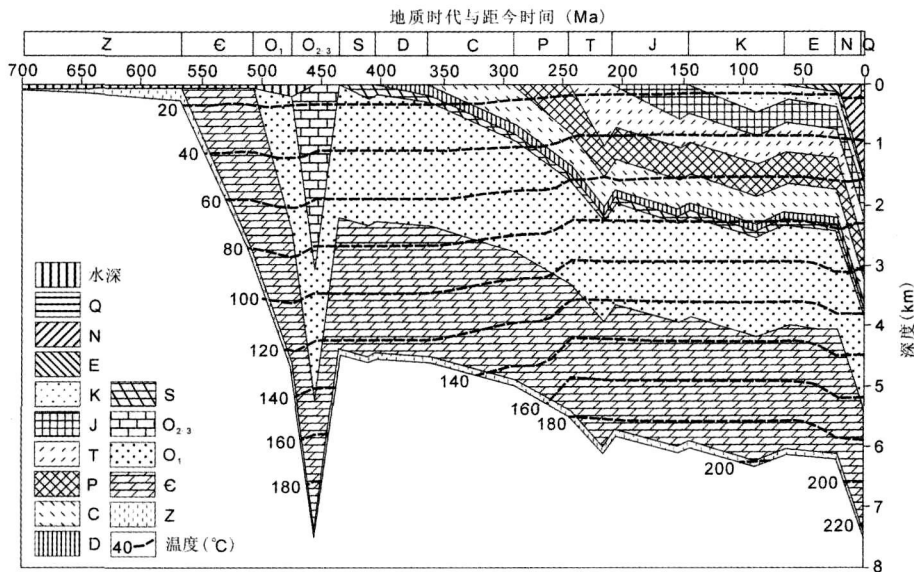


图 1 塔里木盆地塔中 4 井的埋藏史和地温史

Fig 1 Burial and temperature histories of Well Tazhong 4 in the Tarim Basin

3.1 粘土矿物内的蒙皂石转化

根据塔中 4 井的地史模型和热史模型的模拟结果 (图 1), 可使用蒙皂石溶解方程式 (6) 和伊利石沉淀方程式 (7) 分别算出塔中 4 井的蒙皂石史和伊利石史。

在蒙皂石史和伊利石史的计算中, E_s 取为 16.55。这是将粘土矿物分析数据作为约束条件在计算中自动确定的最佳值。具体地说, 采用尝试法选择最佳 E_s : 在 $14 \leq E_s \leq 19$ 内取一系列的 E_s 值; 对于每一个 E_s 值进行计算, 得到一系列的蒙皂石和伊利石现今值及其与粘土矿物分析数据的两个相对误差绝对值。在这一系列误差中选择一对相互接近的最小者, 其对应的 E_s 值便是所求的最佳 E_s 值。

溶解沉淀模型中校准 E_s 的规律性是: 将 E_s 调得

越大, $F_K \cdot R^*$ 和 $\alpha_1 \cdot R^*$ 就变得越小, 则 S 的减量和 I 的增量就变得越小, 即蒙皂石向伊利石转化越慢; 否则, 情况相反。

赵杏媛等采用 STEM 对塔中 4 油田 14 口井石炭系中部的 74 块岩石样品 (其中 38 块为砂岩, 31 块为泥岩, 5 块为砂岩 + 岩) 做了粘土矿物分析^[17], 可知 S 和 I 的按样品数加权的平均值分别为 6.12% 和 78.91% (表 1), 近似地表达了粘土矿物内的总体转化结果。使用最佳 $E_s = 16.55$ kcal/mol 计算得到的蒙皂石和伊利石现今值与这两个实验数据比较, 其相对误差绝对值都约为 2%。

下面对蒙皂石和伊利石计算结果的正确性检查、溶解沉淀模型与化学动力学模型的对比、剥蚀事件的影响进行讨论。

表 1 塔中 4 油田石炭系中部粘土矿物分析 (STEM)

Table 1 The clay mineral analyses by STEM at the mid-Carboniferous Formation of Tazhong 4 oilfield

井数	样品数	岩性	粘土矿物含量平均值 /%				S% (I/S)	S% (C/S)	S% 总量	I% 总量
			I/S	I	C	C/S				
	38	砂岩	31	54	15		23			
14	31	泥岩	30	57	13		21			
	5	砂岩 + 灰岩		63	19	18		45		
	按样品数的加权平均			29	56	14	1	21	3	6.12

注: I/S—伊 蒙间层, I—伊利石, C—绿泥石, C/S—绿 蒙间层, S% (I/S)—蒙皂石在伊 蒙间层中的比例, S% (C/S)—蒙皂石在绿 蒙间层中的比例, S% 总量—蒙皂石在粘土矿物中的比例, I% 总量—伊利石在粘土矿物中的比例。

3.1.1 蒙皂石和伊利计算结果的正确性检查

鉴于塔中 4 井仅在石炭系有实验数据, 分层模拟结果图件选择石炭系为例, 以便与实验进行对比。图 2 给出了该井石炭系中点的埋藏史、地温史和孔隙度史, 这些史与蒙皂石史和伊利石史的确定密切相关。为了进行两类数值模型之间的对比, 图 3 给出了该层中点关于三组蒙皂石史和伊利石史, 它们分别是由溶解沉淀模型 ($E_s = 16.55$) 和化学动力学模型 ($E = 28$, $[K^+] = 0.0026$ 和 0.0052) 算出的。这里注明: 对于油田的 $[K^+]$ 范围 ($0.0026 \sim 0.0052$) 是由 Huang 等提出的^[3]。

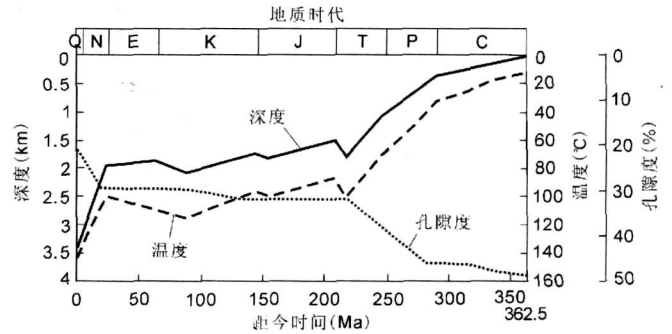


图 2 塔中 4 井石炭系中点的埋藏史、地温史和孔隙度史
Fig 2 Burial, temperature and porosity histories at the Carboniferous midpoint in Well Tazhong 4

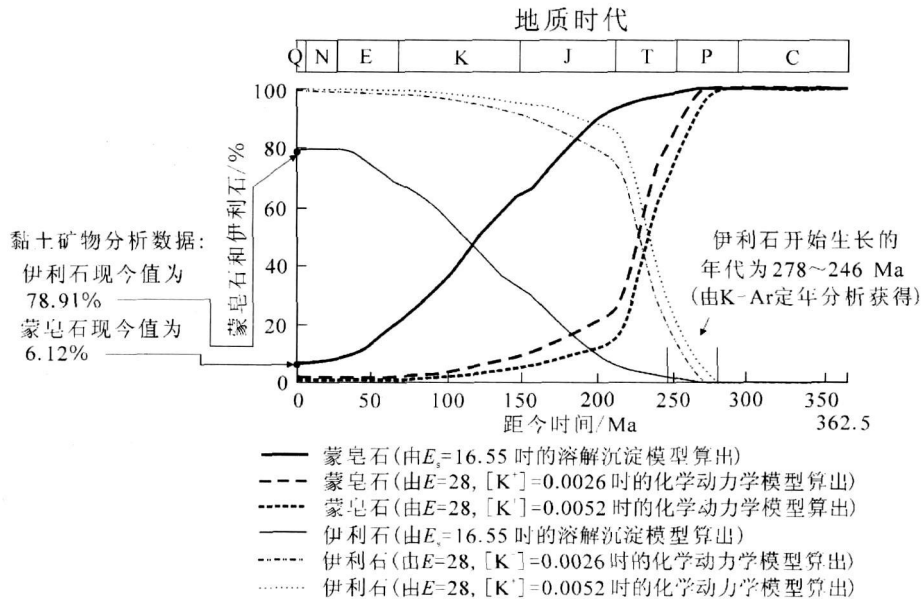


图 3 塔中 4 井石炭系中点粘土矿物内蒙皂石含量减少史和伊利石含量增大史

[E_s 为蒙皂石活化能 (kcal/mol); E 为化学动力学活化能 (kcal/mol); $[K^+]$ 为钾离子的摩尔浓度 (mol/liter)]

Fig 3 The histories of smectite decrease and illite increase in clay mineral at the Carboniferous midpoint of Well Tazhong 4 [E_s is the activation energy of smectite (kcal/mol); E is the kinetic activation energy

(kcal/mol); $[K^+]$ is the molar concentration of potassium ions (mol/liter)]

通过对 22 块伊利石样品 (其中 11 块为 $< 0.1 \mu\text{m}$, 另 11 块为 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$) 的 K-Ar 定年分析, 王飞宇等发现塔中 4 井石炭系中部伊利石开始生长的年代为 278~246 Ma^[18]。图 3 以塔中 4 井石炭系为例给出了溶解沉淀模型与化学动力学模型的对比: ①对于伊利石开始生长的年代, 这两个模型的计算结果相互接近, 并与 K-Ar 定年分析吻合; ②对于蒙皂石、伊利石计算的现今值, 溶解沉淀模型的计算结果接近于粘土矿物分析数据, 而化学动力学模型 ($[\text{K}^+]$ 无论是 0.0026 还是 0.0052) 算出的结果与粘土矿物分析数据的相差较远。由此可见, 溶解沉淀模型适用于粘土矿物内的蒙皂石转化伊利石问题, 但化学动力学模型不适用。此外, 从图 3 还可以看出, 在化学动力学模型中用不同的 $[\text{K}^+]$ 值所得的计算结果趋势基本相同, 差别也不大。

图 4 给出了石炭系中点蒙皂石和伊利石的转化速率史, 指出转化顶峰出现在 95.06 Ma 和 62.5 Ma。蒙皂石和伊利石的转化速率分别为 0.69 和 0.68% / Ma。

3.1.2 剥蚀事件的影响

在上述七次剥蚀 (图 1) 中的后四次剥蚀期间, 埋深和地温减小, 孔隙度保持不变, 这与正常压实条件下是相反的 (图 2)。还有, 由于地层不断抬升而地温下降, 蒙皂石和伊利石变化非常慢, 在图 4 上反映为四个尺寸不等的“峡谷”, 这也与正常压实条件下是相反的。

3.1.3 参数敏感性分析

图 5 表明: 使用七个不同的 E_s 值时所得的计算结果差别较大; 仅当 $E_s = 16.55 \text{ kcal/mol}$ 时接近于实验数据。可见, E_s 是用溶解沉淀模型计算蒙皂石史和伊利石史的最敏感参数。

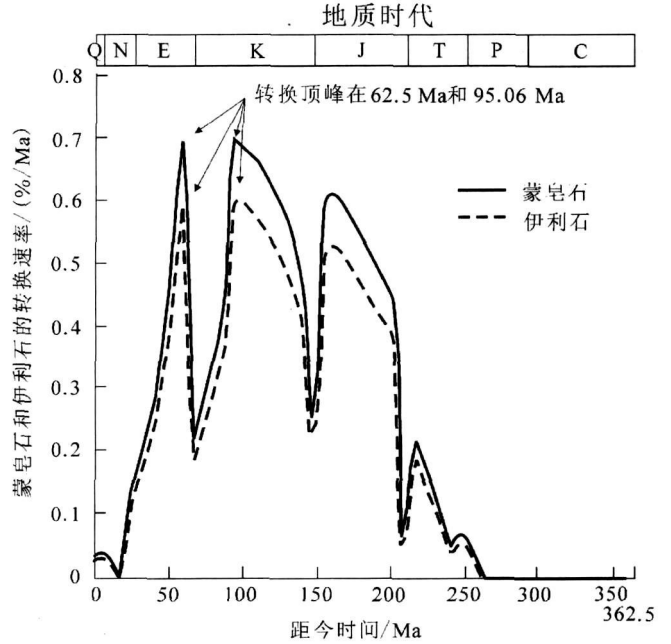


图 4 塔中 4 井石炭系中点粘土矿物内蒙皂石和伊利石的转化速率史 (由 $E_s = 16.55 \text{ kcal/mol}$ 时的溶解沉淀模型算出)

Fig 4 The transformation rate histories of smectite and illite in clay mineral at the Carboniferous midpoint of Well Tazhong 4 by using the dissolution-precipitation model where $E_s = 16.55 \text{ kcal/mol}$

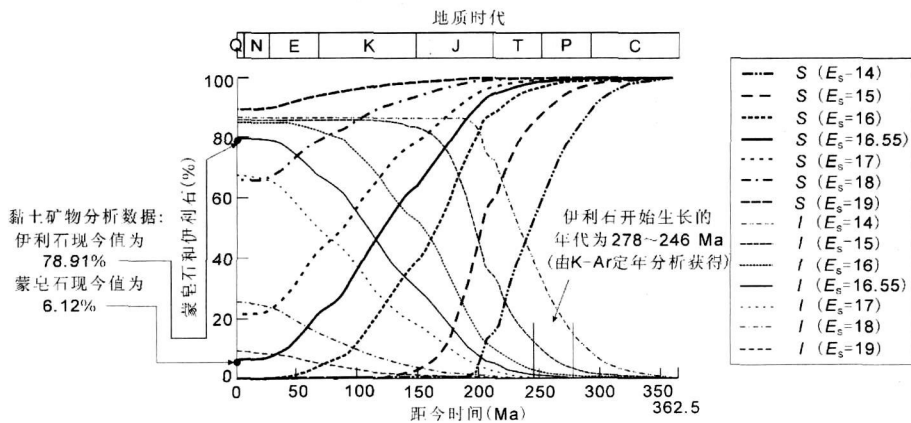


图 5 溶解沉淀模型的 E_s 对塔中 4 井石炭系中点粘土矿物内蒙皂石转化伊利石的敏感性 [E_s 为蒙皂石活化能 (kcal/mol)]

Fig 5 Sensitivity of E_s in the dissolution-precipitation model for the smectite to illite transformation in clay mineral at the Carboniferous midpoint of Well Tazhong 4 [E_s is the activation energy of smectite (kcal/mol)]

Huang等提出的化学动力学模型中活化能 $E = 28 \text{ kcal/mol}$ 这是在 250°C 以上的高温实验条件下获得的, 存在近似性。而且, 该模型仅与地温和埋藏时间相关, 存在又一个近似性^[3]。孟元林等指出: 超压可以减缓蒙皂石的转化, 应在 Pytte和 Reynolds提出的化学动力学模型中增大活化能^[19]。实际上, 由于盆地演化的复杂性及成岩作用的多样性, 各种化学动力学模型所用的活化能都应有一个变化范围。Huang等的模型也不例外, 其 E 是计算蒙皂石史和伊利石史的最敏感参数 (图 6)。对于敏感性相对小的

$[\text{K}^+]$ (图 3), 在图 6 中取其范围 $0.0026 \sim 0.0052$ 的平均值 0.0039 。图 6 表明: ①使用六个不同的 E 值时所得的计算结果差别较大; ②仅当 $E = 30.073 \text{ kcal/mol}$ 时蒙皂石现今值接近于实验数据 (即相对误差绝对值为 2%), 但伊利石现今值却与粘土矿物分析数据的相差较远 (即相对误差绝对值为 19%)。这个关于伊利石的较大误差是由于“蒙皂石只转化为伊利石”假定造成的, 而该假定仅在下面讨论的伊 / 蒙间层的条件下成立。

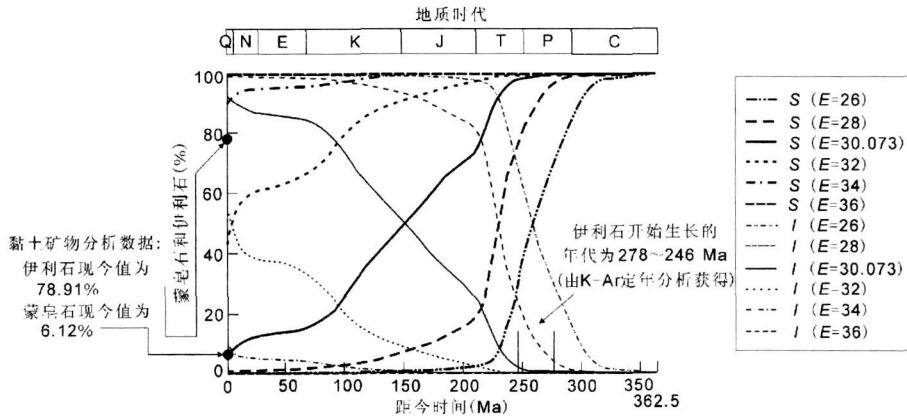


图 6 化学动力学模型的 E 对塔中 4 井石炭系中点粘土矿物内蒙皂石转化伊利石的敏感性 [E 为化学动力学活化能 (kcal/mol); 钾离子的摩尔浓度 $[\text{K}^+] = 0.0039 \text{ mol/liter}$]
 Fig 6 Sensitivity of E in the kinetic model for the smectite to illite transformation in clay mineral at the Carboniferous midpoint of Well Tazhong 4 [E is the kinetic activation energy (kcal/mol); the molar concentration of potassium ions $[\text{K}^+] = 0.0039 \text{ (mol/liter)}$]

3.2 伊 / 蒙间层内的蒙皂石转化

以上的讨论都是粘土矿物内的蒙皂石转化。现在讨论伊 / 蒙间层 (I/S) 内的蒙皂石转化。

E 最优化与上述的 E_s 最优化在方法上基本相同, 唯一不同的是: 最佳 E_s 由双约束条件 (S 和 I) 获得, 而最佳 E 值由单约束条件 (S) 获得。化学动力学模型中校准 E 的规律性是: 将 E 调得越大, 则 S 的减量和 I 的增量就变得越小, 即蒙皂石向伊利石转化越慢; 否则, 情况相反。

由表 1 可知: S 在 I/S 内的按样品数加权的平均值为 21% , 则 I 为 79% (即 $100\% \sim 21\%$), 近似地表达了 I/S 内的总体转化结果。由单约束条件 (S) 可得: $[\text{K}^+] = 0.0039 \text{ mol/liter}$ 时的化学动力学模型的

最佳 $E = 31.159 \text{ kcal/mol}$ 溶解沉淀模型的最佳 $E_s = 16.9975 \text{ kcal/mol}$ 图 7 指出: ①对于伊利石开始生长的年代, 这两个模型的计算结果相互接近, 并与 K-Ar 定年分析吻合; ②化学动力学模型计算得到的蒙皂石和伊利石现今值都接近于粘土矿物分析数据 (即相对误差绝对值分别为 0.02% 和 0.005%); ③虽然溶解沉淀模型计算得到的蒙皂石现今值接近于粘土矿物分析数据 (即相对误差绝对值为 0.04%), 但计算得到的伊利石现今值却与粘土矿物分析数据的相差较远 (即相对误差绝对值为 14%)。可见, 化学动力学模型适用于 I/S 内的蒙皂石转化伊利石问题, 但溶解沉淀模型不适用。

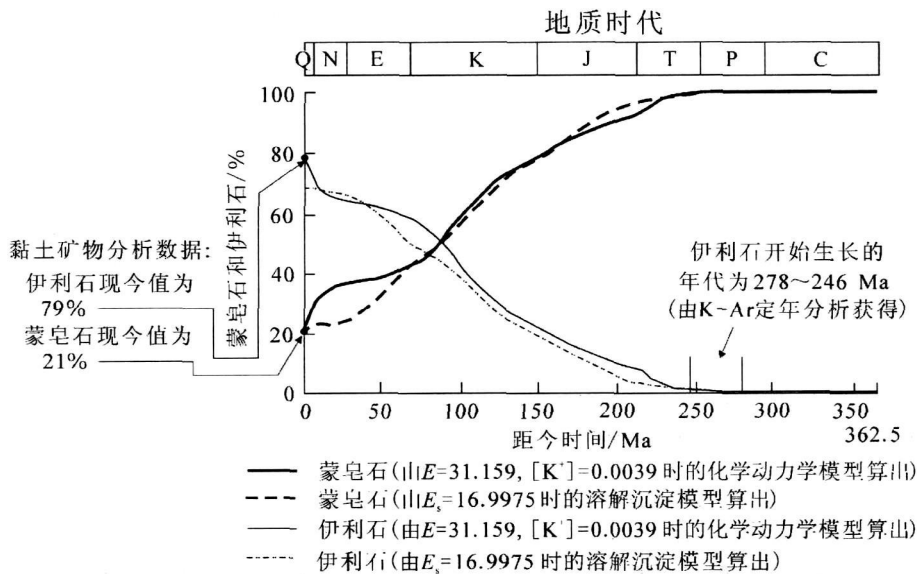


图 7 塔中 4 井石炭系中 I/S 内蒙皂石含量减少史和伊利石含量增大史 [E_s 为蒙皂石活化能 (kcal/mol); E 为化学动力学活化能 (kcal/mol); $[K^+]$ 为钾离子的摩尔浓度 (mol/liter)]

Fig 7 The histories of smectite decrease and illite increase in I/S at the Carboniferous midpoint of Well Tazhong 4 [E_s is the activation energy of smectite (kcal/mol); E is the kinetic activation energy (kcal/mol); $[K^+]$ is the molar concentration of potassium ions (mol/liter)]

4 结论

改进的溶解沉淀数学模型在塔中 4 井石炭系中部粘土矿物内的模拟结果, 与 K-Ar 定年分析吻合, 并接近于粘土矿物分析数据, 证明该模型具有较高的精度, 达到了实用水平。

实例表明剥蚀事件对地史、热史乃至蒙皂石史和伊利石史的模拟结果的影响。事实上, 其它地质事件 (如沉积间断、沉积压实、欠压实、断层和古水深等) 也具有这些重要影响。所以, 这两类模型所用的最佳活化能随应用工区而变。应以粘土矿物分析数据作为约束条件来校准模型中最敏感的参数—活化能, 获得最佳活化能, 这是获得正确的蒙皂石史和伊利石史之关键。

模拟结果与实验数据对比表明: ①溶解沉淀模型和化学动力学模型算出的伊利石开始生长的年代都与 K-Ar 定年分析吻合; ②对于粘土矿物内的蒙皂石转化伊利石问题, 溶解沉淀模型算出的蒙皂石和伊利石现今值接近于粘土矿物分析数据, 而化学动力学模型则相差较远; ③对于 I/S 内的蒙皂石转化伊利石问题, 化学动力学模型算出的蒙皂石和伊利石现今值接近于粘土矿物分析数据, 而溶解沉淀模型则相差较远。因此, 溶解沉淀模型描述蒙皂石部分地转化为伊

利石的过程, 仅适用于粘土矿物内的蒙皂石转化伊利石问题; 而化学动力学模型描述蒙皂石只转化为伊利石的过程, 仅适用于 I/S 内的蒙皂石转化伊利石问题。

感谢 特别感谢李德生院士审阅全文并给予热情指导。还感谢赵杏媛、周东延两位教授及英国剑桥大学 Dr Yang Xinshe 的支持和帮助。

参考文献 (References)

- 1 Pytte A M, Reynolds R C. The thermal transformation of smectite to illite. In Naeser N D, McCubbin T H, eds. Thermal History of Sedimentary Basins: Methods and Case Histories. New York: Springer-Verlag, 1989. 133-140.
- 2 Verbeke B, Vasseur G. Estimation of the diagenetic smectite to illite in time-temperature space. American Mineralogist, 1992, 77: 967-976.
- 3 Huang W L, Longo JM, Pevear DR. An experimentally derived kinetic model for smectite-to-illite conversion and its use as a geothermometer. Clays and Clay Minerals, 1993, 41(2): 162-177.
- 4 Elliott W C, Matosoff G. Evaluation of kinetic models for the smectite to illite transformation. Clays and Clay Minerals, 1996, 44(1): 77-87.
- 5 孟元林, 肖丽华, 王建国, 等. 粘土矿物转化的化学动力学模型与应用. 沉积学报, 1996, 4(2): 110-116 [Meng Yuanlin, Xiao Lihua, Wang Jianguo, et al. Kinetic model of clay mineral transformation and its applications. Acta Sedimentologica Sinica, 1996, 4(2): 110-116].
- 6 Håkmark H, Kamland O, Pusch R. A technique for modeling trans-

- port/conversion processes applied to smectite-to-illite conversion in HLW buffers. *Engineering Geology*, 1997, 47(4): 367-378
- 7 Elliott W C, Edenfield A M, Wampler J M, *et al*. The kinetics of the smectite to illite transformation in Cretaceous bentonites, Cerro Negro, New Mexico. *Clays and Clay Minerals*, 1999, 47(3): 386-296
 - 8 Wilson A M, Garven G, Boles J R. Paleohydrogeology of the San Joaquin Basin, California. *Geological Society of America Bulletin*, 1999, 111(3): 432-449
 - 9 Shi Guangren. *Numerical Methods of Petroliferous Basin Modeling*. 3rd edition. Beijing: Petroleum Industry Press, 2005. 26-52, 81-89, 96-100
 - 10 Perez R J, Boles J R. An empirically derived kinetic model for a bitization of detrital plagioclase. *American Journal of Science*, 2005, 305(4): 312-343
 - 11 Clauer N. Towards an isotopic modeling of the illitization process based on data of illite-type fundamental particles from mixed-layer illite-smectite. *Clays and Clay Minerals*, 2006, 54(1): 116-127
 - 12 Fowler A C, Yang X S. Dissolution/precipitation mechanisms for diagenesis in sedimentary basins. *Journal of Geophysical Research*, 2003, 108(B10), 2509. EPM13-1-EPM13-14
 - 13 石广仁. 蒙皂石向伊利石转化的溶解沉淀模型. *石油学报*, 2006, 27(6): 47-50 [Shi Guangren. Dissolution-precipitation model for smectite-illite transformation. *Acta Petrologica Sinica*, 2006, 27(6): 47-50]
 - 14 Abercrombie H J, Hutcheon I E, Bloch J D, *et al*. Silica activity and the smectite-illite reaction. *Geology*, 1994, 22(6): 539-542
 - 15 Frank-Kamenetskii D A. *Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics*. Princeton, New Jersey: Princeton University Press, 1955. 1-370
 - 16 石广仁, 张庆春, 马进山, 等. 三维三相烃类二次运移模型. *石油学报*, 2003, 24(2): 38-42 [Shi Guangren, Zhang Qingchun, Ma Jinshan, *et al*. 3-D and 3-phase model for secondary migration of hydrocarbon. *Acta Petrologica Sinica*, 2003, 24(2): 38-42]
 - 17 赵杏媛, 杨威, 罗俊成, 等. 塔里木盆地粘土矿物. 武汉: 中国地质大学出版社, 2001. 143-153 [Zhao Xingyuan, Yang Wei, Luo Juncheng, *et al*. Clay Mineral in the Tarim Basin. Wuhan: China Geological University Publishing House, 2001. 143-153]
 - 18 王飞宇, 何萍, 张水昌, 等. 利用自生伊利石 K-Ar 定年分析烃类进入储集层的时间. *地质论评*, 1997, 43(5): 540-546 [Wang Feiyu, He Ping, Zhang Shuichang, *et al*. The K-Ar isotopic dating of authigenic illites and timing of hydrocarbon fluid emplacement in sandstone reservoir. *Geological Review*, 1997, 43(5): 540-546]
 - 19 孟元林, 黄文彪, 王粤川, 等. 超压背景下粘土矿物转化的化学动力学模型及应用. *沉积学报*, 2006, 24(4): 461-467 [Meng Yuanlin, Huang Wenbiao, Wang Yuechuan, *et al*. A kinetic model of clay mineral transformation in overpressure setting and its applications. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2006, 24(4): 461-467]

Numerical Modeling for the Smectite to Illite Transformation Dissolution-precipitation model and kinetic model

SHI Guangren

(Research Institute of Petroleum Exploration & Development, CNPC, Beijing 100083)

Abstract This paper presents an improved mathematical model of dissolution-precipitation, which successfully runs in Well Tazhong 4 of the Tarim Basin. The case study of the Carboniferous Formation in the well shows that the simulation outcome of the model in clay mineral coincides with the K-Ar dating and approaches the data of clay mineral analyses. The case study indicates that the most sensitive parameter in whether the early-presented kinetic model or the latest presented dissolution-precipitation model is the activation energy, and it is a key to obtain the proper smectite and illite histories that one can calibrate the activation energy by using the data of clay mineral analyses as constraint. By adopting the optimal activation energy, one can obtain the optimal results: (a) the starting time of illite growth calculated coincides with the K-Ar dating, and (b) the results approach the data of clay mineral analyses. It is also found through the case study that the dissolution-precipitation model is only applicable to the transformation in clay mineral while the kinetic model is only applicable to the transformation in illite-smectite interstratifications.

Keywords activation energy, sensitivity analyses, optimization, basin modeling, Well Tazhong 4