中 国 科 学 (B 辑)
第 23 卷 第 11 期 SCIENCE IN CHINA (Series B) 1993 年 11 月

埋藏条件下钙蒙脱石的脱水作用研究*
—— II. 盐度因素

王世杰 欧阳自远
(中国科学院地球化学研究所,贵阳 550002)

摘 要

本文使用高压差热分析方法在压力达 8×10^7Pa 的范围内,详细地研究了盐度对钙蒙脱石脱水作用的影响. 同干体系相比,由于盐的加入,在相同压力下降低了盐体系中钙蒙脱石的脱水温度,其降低的量同盐的浓度成正比. 实验数据证明,在一般的沉积盆地埋藏条件下,钙蒙脱石是不会发生简单的脱水作用,是稳定存在的.

关键词 钙蒙脱石、脱水作用、盐度、高压差热分析

蒙脱石的脱水作用是沉积岩成岩作用的一个重要步骤,沉积学家、石油地质学家和地球化学家们长期地在思考这个过程所需的条件. Powers[1] 和 Burst[2] 通过对美国 Gulf Coast 沉积剖面的研究认为,最初埋藏的 1×10^3m 深度足够去掉蒙脱石的吸附水和第一层层间水化层;在更深的埋藏条件下,则可去掉最后一层层间水化层,使孔隙流体的压力增大,导致油气从源页岩流向储蓄层砂岩中. Bird[3] 通过量热法实验也支持这样的观点,认为在沉积盆地的埋藏压力和温度下,蒙脱石会产生脱水作用.更加详细地调查美国 Gulf Coast 第三系页岩中的矿物和化学成分后发现,蒙脱石在地层中的减少是同粘土粒级中钾含量的增加,钾长石的减少紧密地联系在一起的.因而,Perry 和 Howe r[4], Weaver 和 Beck[5], Magara[6]和 Hower 等[7]指出,蒙脱石的脱水作用不是一个简单的脱水作用(以区别于由于伊利石化作用所产生的蒙脱石脱水作用),而是一个包含蒙脱石转化成伊利石的前进式复杂过程. 最近,作者[8]详细地报道了钙蒙脱石在开放(实验中金管管口是敞开的)和封闭(实验中金管管口是焊封的)两种实验条件下,压力对其层间水稳定性的影响作用,并指出钙蒙脱石的脱水温度随着水压的增加而升高,尤其是在小于 1×10^7Pa 的区域内;在开放体系水压小于 1×10^7Pa 时,干体系(在实验过程中,实验样品仅为钙蒙脱石)和湿体系(在加入实验样品钙蒙脱石之前有水的加入)都能维持 $p_{水}\approx p_{总}$这样的实验条件;计算出了在 1×10^5Pa 下钙蒙脱石层间吸附作用的焓值. 同时,认为围绕着钙蒙脱石颗粒间的水气分压是控制钙蒙脱石脱水作用的压力因素,任何影响 水气分压的因素都将影响钙蒙脱石的脱水温度值. 在本文中,我们将在样品钙蒙脱石中加入 $CaCl_2$-H_2O

1992-08-07 收稿,1992-12-24 收修改稿.
* 美国化学学会石油研究基金和美国国家科学基金资助项目.

流体，亦即使体系的总压力($p_{总}$)分成水的分压($p_{水}$)和盐的分压($p_{盐}$)两部分，进而详细研究在压力升高的条件下，盐度对钙蒙脱石层间水稳定性的影响作用.

1 实验技术和方法

实验中所用的初始样品，是由美国粘土矿物学会提供的怀俄明膨润土，它主要由富Na-蒙脱石(简写为SWy-1)、碳酸钙和石英组成. 样品的准备和分离技术已在文献[8]中叙述. 简单地说，采用离心分离技术，得到纯的小于0.1 μm粒级的SWy-1. 用浓度为1 mol/L的$CaCl_2$溶液对它进行交换，产生实验所需样品钙蒙脱石. 用不同重量的$CaCl_2$(纯度为99.99%)和Ca-SWy均匀混合，配制成$CaCl_2$重量百分比为0.9%, 1.8%, 5%, 10%, 20%和30%的$CaCl_2$-CaSWy的混合物，本文称之为盐体系.

实验工作主要在HP-DTA上完成的[8]. 这台仪器允许最大的工作压力为1×10^9Pa，温度为1000°C. 样品室内可同时容纳三个样品，这有利于实验结果的对比. 实验所需的样品量少，从几毫克到50 mg，本次实验所用的均为30 mg左右. 整个实验的温度范围在30—900°C之间，加温速率恒定为20°C/min. 全部实验工作将在开放条件和封闭条件下进行.

2 实验结果和讨论

共进行了六个系列的实验，实验结果见表1. Morey[9]详细地讨论了固体在气体中的溶解作用，指出它们同固体在液体中的溶解现象是一致的. $CaCl_2$的溶解度在−55°C时为每100g溶液中含有29.8g，260°C时每100g溶液中含有77.6g[10]. 同$NaCl-H_2O$体系相似，从水的蒸发点到盐的熔融点，$CaCl_2-H_2O$体系具有连续的溶解饱和曲线[11—13]. 因此，CaSWy-$CaCl_2$混合物中的固体$CaCl_2$将完全溶解于钙蒙脱石在加热过程中所释放出的吸附水以及脱水作用产生的水气之中. 从热重分析知道，Ca-SWy的含水量为16%，这样，在实验过程中金管内所产生的$CaCl_2-H_2O$流体的浓度分别为0.5mol/L, 1mol/L, 2.82mol/L, 5.63mol/L, 11.26mol/L和16.9mol/L. 在本文所设计的实验温度和压力范围内，$CaCl_2$和CaSWy之间是不会发生化学反应的[14]，同时，$CaCl_2$的溶解作用所产生的热量是73J[10]，如此小的热量变化无法为HP-DTA仪检测到，因而，盐体系的HP-DTA曲线所记录到的只是钙蒙脱石脱水反应的热过程. 盐体系的HP-DTA曲线同干体系的较为相似(图1)，但是在同一压力下，其第二级峰的强度较干体系弱，第一级峰的形态更为模糊和宽缓，即使在封闭体系中，第一级峰的形态依旧模糊宽缓，难以确定其峰的位置，在图1和表1中所标的温度值均为第二级吸热谷所在的峰值位置. 在图2中，六条盐体系钙蒙脱石脱水

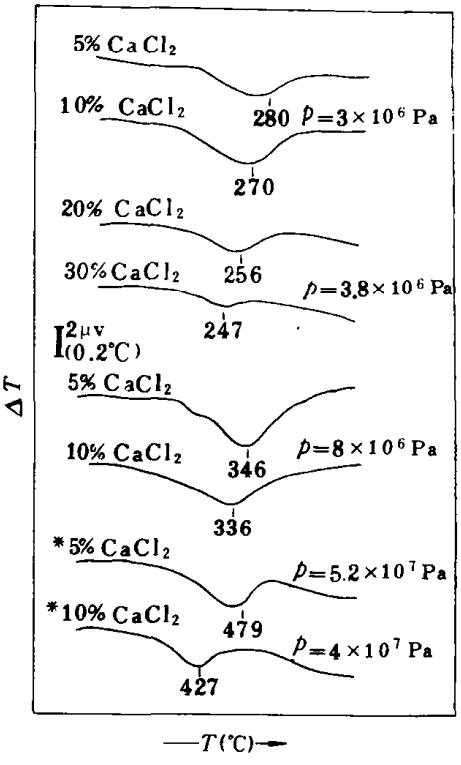


图1 盐体系中的钙蒙脱石在开放和封闭(*)条件下层间脱水反应的HP-DTA典型曲线图

表 1　钙蒙脱石 - 氯化钙体系层间脱水反应的 HP-DTA 峰的位置[a)]

实验编码	$CaCl_2$ (wt%)	p ($\times 10^5$Pa)	T (°C)
18A	0.9	45	356
23A	0.9	86	391
19A	0.9	109	406
24A	0.9	174	429
18B	1.8	45	344
20B	1.8	50	353
23B	1.8	85	381
19B	1.8	109	393
24A	1.8	173	416
22A	5	15	258
28A	5	40	311
26A	5	47	306
J-25A	5	80	350
J-95B*	5	332	441
J-63B*	5	424	461
J-91A*	5	514	482
J-90A*	5	518	479
J-65B	10	30	256
J-26B	10	47	306
J-76A	10	76	316
J-95A*	10	330	422
J-63A*	10	422	436
J-64A*	10	471	444
J-91B*	10	520	448
J-89B*	10	580	453
J-2A*	10	698	472
11A	20	38	258
13A	20	102	316
4A*	20	337	395
5A*	20	441	410
6A*	20	457	414
1A*	20	460	418
7A*	20	487	422
11B	30	38	247
13B	30	102	303
21A	30	114	309
4B*	30	334	378

a) 表中 * 代表封闭体系.

反应的 $p \sim T$ 关系曲线相互间呈平行排列,并且也平行于干体系的第二级脱水反应 $p \sim T$ 关系曲线. 但在体系中有盐类存在时,钙蒙脱石的脱水温度在同一压力下,明显低于文献[8] 所描述的干体系和湿体系中钙蒙脱石的脱水温度,其脱水温度降低量同盐类的浓度成正比. 如果把水的蒸发曲线也加入到图 2 中,那么 10% 浓度的脱水曲线将同水的蒸发曲线在水的临界点附近相交,20% 和 30% 浓度的脱水曲线也将在较低压力和温度下同水的蒸发曲线相交. 因

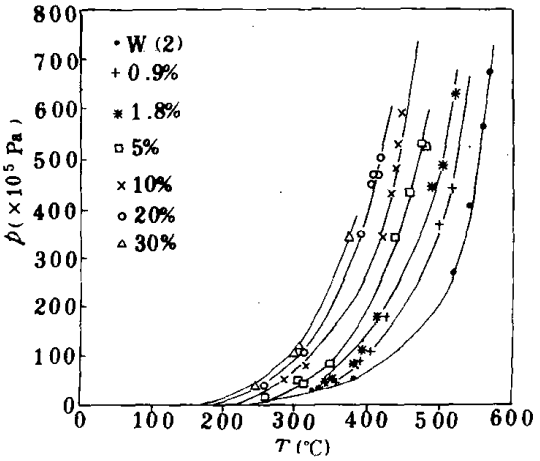


图 2 不同浓度的盐体系中钙蒙脱石层间脱水作用的 $p\sim T$ 关系图
W (2) 代表干体系的第二级脱水作用[8]

此，在一定浓度的盐水流体存在的环境中，Ca-SWy 脱水作用所发生的温度将低于水的蒸发温度. 与干和湿体系相似，在开放体系条件下，当压力小于 1×10^7Pa 时，其实验结果都是可重复的，且与封闭体系的实验数据成一圆滑曲线，它们代表着 $p_{总}\simeq p_{水}+p_{盐}$ 的实验条件.

把代表 $p_{总}\simeq p_{水}+p_{盐}$ 的实验数据绘于图 3 上，并将水的 (L, V) 和干体系中 Ca-SWy 的第二级脱水作用的 van't Hoff 线[8] 标在图上作为对比. 图 3 中盐体系的六条 van't Hoff 线是利用表 1 中的实验数据，采用最小二乘法求出的[8]. 其方程式为:

$$0\%:\ \ln p=15.008-7.237\times(1000/T)\ , \tag{1}$$

$$(0.5\text{mol/L})\,0.9\%:\ \ln p=14.634-7.130\times(1000/T)\ , \tag{2}$$

$$(1\text{mol/L})\,1.8\%:\ \ln p=15.347-6.781\times(1000/T)\ , \tag{3}$$

$$(2.82\text{mol/L})\,5\%:\ \ln p=14.717-6.381\times(1000/T)\ , \tag{4}$$

$$(5.63\text{mol/l})\,10\%:\ \ln p=14.270-5.806\times(1000/T)\ , \tag{5}$$

$$(11.26\text{mol/L})\,20\%:\ \ln p=14.580-5.831\times(1000/T)\ , \tag{6}$$

$$(16.9\text{mol/L})\,30\%:\ \ln p=14.412-5.519\times(1000/T)\ . \tag{7}$$

实验数据之间具有高的相关系数 (r) $r\approx1$ (见表 2)，这更进一步支持了作者原来的假设: 所选择的数据代表了 $p_{总}\simeq p_{水}+p_{盐}$ 的实验条件. 利用这些数据可计算出在 1×10^5Pa 下不同浓

表 2 盐体系脱水作用和水蒸发作用的热焓值 (kJ/mol) 以及实验数据的相关系数 (r)[a)]

盐水流体的浓度 (mol/L)	0	0.5	1	2.82	5.63	11.26	16.9
$\Delta H_{dh}^{盐}$	60.28	59.20	56.50	53.05	48.20	48.40	45.9
$\Delta H_{ev}^{盐}$	39.5	38.46	35.76	32.31	27.46	27.66	25.16
r	0.994	0.998	0.997	0.998	0.998	0.999	0.99

a) $\Delta H_{dh}^{盐}$: 代表盐水体系在 1×10^5Pa 下钙蒙脱石脱水作用的热焓值，
$\Delta H_{ev}^{盐}$: 代表盐水体系在 1×10^5Pa 下水的蒸发焓.

度盐体系的 $\Delta H_{dh}^{盐}$ 值 (见表 2). 因 $\Delta H_{dh}^{水}=\Delta H_{iw}+\Delta H_{ev}^{水}$[8]，相应地在盐体系中 $\Delta H_{ev}^{盐}$ 值则可由 $\Delta H_{ev}^{盐}=\Delta H_{dh}^{盐}-\Delta H_{iw}$ 计算出 (见表 2). 在图 3 中把代表不同浓度的 CaSWy-$CaCl_2$ 体系的脱水作用的 van't Hoff 线延伸到 1×10^5Pa (见图 3 中的点划线)，则分别得脱水温度为 213℃, 205℃, 160℃, 135℃, 125℃ 和 120℃. 从前面论述可知，我们有理由认为 CaSWy-$CaCl_2$ 体系的第一和第二级脱水作用之间的温度差距离相似于干体系，其差值为 50—60℃[8]，这样在 1×10^5Pa 下，浓度为 5.63mol/L, 11.26mol/L 的16.9mol/L的CaSWy-$CaCl_2$ 体系的第一级脱水作用发生的温度将低于水的蒸发温度. 因此，在一个较封闭的地质环境中 (如页岩中)，当钙蒙脱石发生脱水

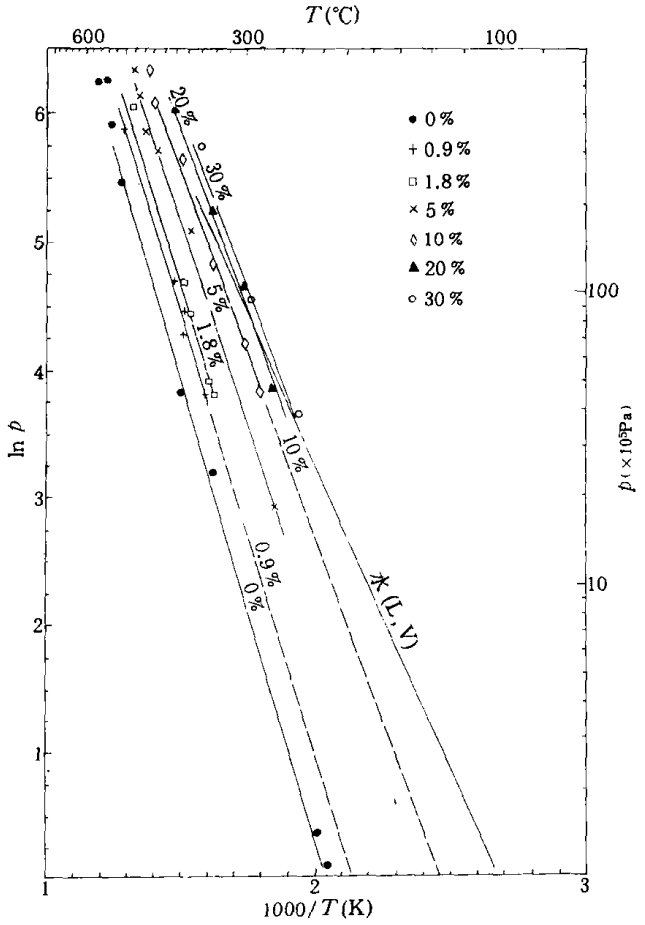


图 3　盐体系中钙蒙脱石层间脱水反应的 $\ln p \sim 1000/T$ 图

作用时,必定会增加体系中水逸度,水逸度的增加反过来增加了钙蒙脱石的稳定性,抑制了钙蒙脱石的进一步脱水作用,使脱水反应向着逆方向进行(吸水作用),直到一个新的平衡形成,这种过程将对岩层中孔隙水产生一定的控压作用

图 4 是根据不同浓度盐体系的六条 van't Hoff 线方程式计算出来的,说明在 5×10^6Pa, 1×10^7Pa, 2×10^7Pa, 3×10^7Pa, 4×10^7Pa 和 5×10^7Pa 下,盐体系中盐水流体浓度同钙蒙脱石的脱水温度之间的关系. 在一定压力下,钙蒙脱石的脱水温度随着盐水流体的浓度增加而降低. 当盐水流体的浓度在 0—11.26mol/L 范围内,其脱水温度值的递减速率相当快;当浓度在 11.26—16.9mol/L 范围内,其递减速率相当缓慢,也许这个浓度范围接近于此一温度和压力下 $CaCl_2$ 饱和溶液的浓度,它代表着在这一温度和压力下 $CaCl_2$-H_2O 流体浓度最大地影响钙蒙脱石脱水温度的极限值. 如在 1×10^7Pa 时,盐水流体的浓度从 0.5mol/L 增加到 5.63mol/L 时,其脱水温度的变化值为 100℃,但当盐水流体的浓度从

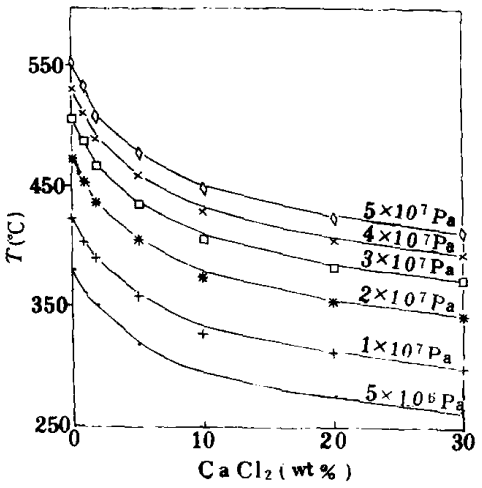


图 4　盐体系中钙蒙脱石的脱水温度与 $CaCl_2$ 浓度之间的关系图

11.26mol/L 增加到 16.9mol/L 时，其脱水温度的变化值为 14℃，对图 4 中的六条曲线进行纵向上的对比，可知在高压下盐水流体对钙蒙脱石脱水温度的影响比在低压下较为强烈．如在 5×10^6Pa 时，盐水流体的浓度从 0 变到 16.9mol/L 时，其脱水温度的变化差值是 130℃，而在 5×10^7Pa 时，其变化差值则是 160℃.

典型的沉积盆地，其地温梯度在 20—40℃/km 范围内，岩层静压的地压梯度为 2.3×10^4Pa/m 左右，静水压力 (p_H) 为岩层静压 (p_L) 的 30—40% 左右，如美国的 Gulf Coast 沉积盆地和 Green River 沉积盆地等[15]．对大多数沉积盆地的成岩变化观察表明：随着深度的增加，沉积剖面中蒙脱石的含量逐渐减少乃至消失，这个过程的温度范围在 50—100℃ 之间，深度范围在 0.5—3.0km 之间[7, 15, 16]．在图 5 中，不管是干体系还是盐体系的第一脱水峰的实验数据，都不在钙蒙脱石 (暗影) 逐渐消失区的区域内，而在其左侧区域内，说明在一般沉积盆地的埋藏温度和压力条件下，钙蒙脱石是稳定存在的，不会发生简单的脱水作用．含 $CaCl_2$ 重量比为 30% 的盐体系，在地温梯度为 40℃/km 的沉积盆地内，其简单的脱水作用发生在 10—12km 左右的深度内，如果是干体系，其脱水作用则可发生在更深的深度范围内．因此，在缺乏 K^+ 的环境中，含水相蒙脱石可稳定地存在在相当深的地壳深处．

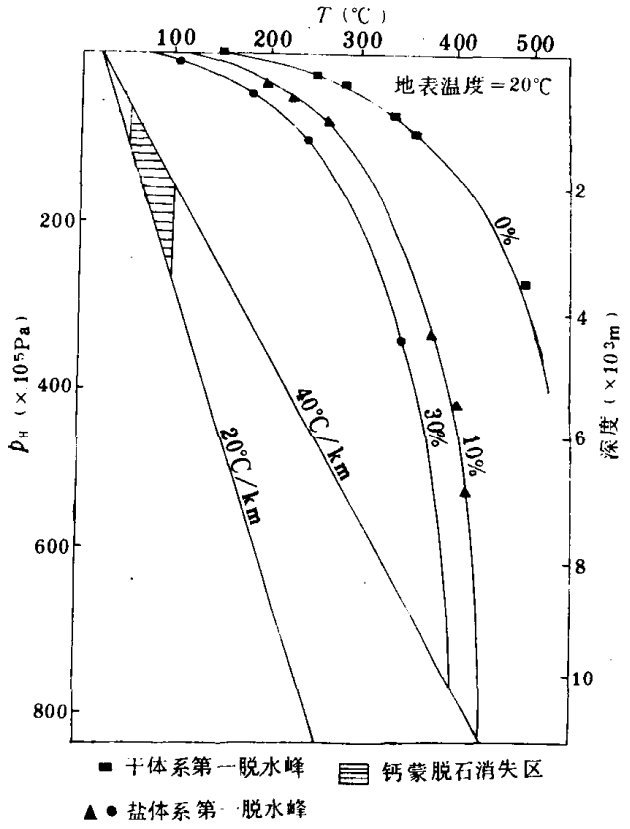


图 5 典型沉积盆地中钙蒙脱石稳定存在图

3 热力学模式

在盐流体存在的情况下，盐体系中的气体自由能降低量为

$$\Delta G=RT\ln\ (P/P_o), \tag{8}$$

其中 P 是盐水流体中的水逸度，P_o 是同样条件下纯水的逸度，P/P_o 是某一浓度盐流体中水组分的逸度系数，它是盐-水体系的一个重要热力学基本参数，目前还没有发现有文献报道．图 6 是图 3 的示意图，在图上仅用 0% 和 5% 两条 van't Hoff 线来说明求解 $CaCl_2$-H_2O 流体中水的逸度系数 γ 值的方法．当压力达到 P_o 时，纯水状况下蒙脱石的脱水温度可由 (1) 式解出，在图 6上为 T_D，在有 5% 浓度的盐流体存在时，其脱水温度可由 (4) 式求出，在图 6 上为 T_D'．把 T_D' 值代入 (1) 式，得出在盐流体的气体介质中水的逸度 P，这样，就求出了浓度为 5% 的盐体系中的水逸度系数 γ 值 ($\gamma=P/P_o$)．同样的方法可得到在不同温度和压力下浓度为 0.9%，1.8%，5%，10%，20% 和 30% 盐体系的值 (见图 7).

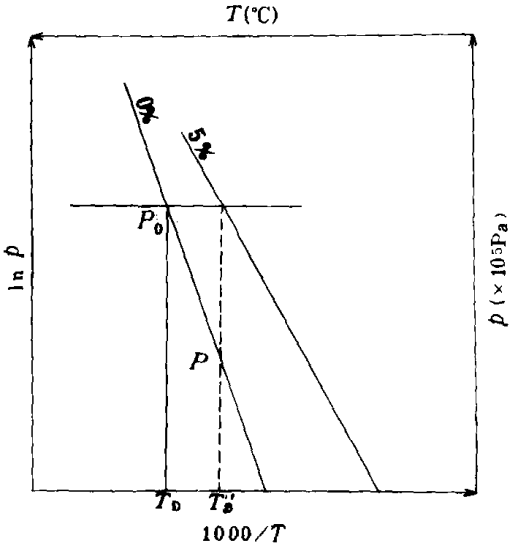


图 6　求解 γ 值的示意图

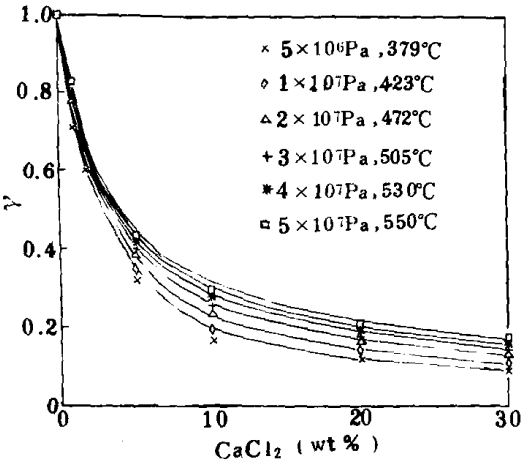


图 7　盐体系中水逸度系数(γ)与 $CaCl_2$ 浓度之间的关系图

采用与文献[8]相似的处理方法,把 van't Hoff 等式同平衡常数等式结合起来得到

$$\ln(P_o/P_2)=-\Delta H_{dh}^{水}/R*(1/T_I-1/T_D)\ , \tag{9}$$

$$\ln(P/P_2)=-\Delta H_{dh}^{盐}/R*(1/T_I-1/T_D')\ , \tag{10}$$

$\Delta H_{dh}^{水}$代表湿或者干体系在 1×10^5Pa 下钙蒙脱石层间脱水作用的热焓值,$\Delta H_{dh}^{盐}$代表盐体系在 1×10^5Pa 下钙蒙脱石层间脱水作用的热焓值. 将(10)式减去(9)式,得

$$\ln\left(\frac{P}{P_o}\right)=\frac{1}{T_I}\left(\frac{\Delta H_{dh}^{水}}{R}-\frac{\Delta H_{dh}^{盐}}{R}\right)+\left(\frac{\Delta H_{dh}^{盐}}{R*T_D'}-\frac{\Delta H_{dh}^{水}}{R*T_D}\right)\ . \tag{11}$$

把(8)式,等式 $\Delta H_{dh}^{水}=\Delta H_{iw}+\Delta H_{ev}^{水}$和等式 $\Delta H_{dh}^{盐}=\Delta H_{iw}+\Delta H_{ev}^{盐}$代入(11)式中,则可得到

$$T_D'=\frac{T_I*T_D*\Delta H_{dh}^{盐}}{T_I*(\Delta G+\Delta H_{dh}^{水})-T_D*(\Delta H_{dh}^{水}-\Delta H_{dh}^{盐})}\ , \tag{12}$$

$$T_D'=\frac{T_I*T_D*(\Delta h_{iw}+\Delta H_{ev}^{盐})}{T_I*(\Delta G+\Delta H_{dh}^{水})-T_D*(\Delta H_{ev}^{水}-\Delta H_{ev}^{盐})}\ , \tag{13}$$

其中 $\Delta H_{ev}^{盐}$代表盐水流体在 1×10^5Pa 下水的蒸发作用热焓值,$\Delta H_{ev}^{水}$代表 1×10^5Pa 下水的蒸发作用热焓值. 从表 2 知道,盐体系的浓度在 0—0.5mol/L 范围内,$\Delta H_{dh}^{水}$和 $\Delta H_{dh}^{盐}$之间的值比较接近可认为不变,那么,(13)式变为

$$T_D'=(T_D*\Delta H_{dh})/(\Delta G+\Delta H_{dh})\ , \tag{14}$$

因此,我们可利用(12), (13)和(14)式估计在具有不同浓度的盐水流体存在状况下,钙蒙脱石层间脱水反应发生的温度值.

4　结　　论

(1)同干体系相比,盐体系中钙蒙脱石的脱水温度值由于盐的加入而降低,其降低量同盐

的浓度成正比.

(2) $CaCl_2$-H_2O 流体浓度在 0—11.26mol/L 范围内，钙蒙脱石的脱水温度值递减速度较快，但当浓度 ≥11.26mol/L 时，盐水流体的浓度不再能降低钙蒙脱石的脱水温度值，而且在较高压力下其效应更加明显.

(3) 在 $CaCl_2$-H_2O 流体的浓度为 5.63mol/L, 11.26mol/L 和 16.9 mol/L 时，在 1×10^5Pa 下钙蒙脱石的脱水温度值可低于水的蒸发温度.

(4) 利用各种浓度盐体系的脱水作用 van't Hoff 线方程式求出了在不同压力、温度下的 $CaCl_2$-H_2O 流体的水逸度系数(γ)值.

(5) 给出了不同浓度的 $CaCl_2$-H_2O 流体影响钙蒙脱石脱水温度的热力学模式

$$T_D' = \frac{T_1 * T_D * (\Delta H_{iw} + \Delta H_{ev}^{盐})}{T_1 * (\Delta G + \Delta h_{dh}^{水}) - T_D * (\Delta H_{ev}^{水} - \Delta H_{ev}^{盐})},$$

在 0—0.5mol/L 浓度范围内

$$T_D' = (T_D * \Delta H_{dh}) / (\Delta G + \Delta H_{dh}).$$

(6) 在一般沉积盆地的埋藏条件下，钙蒙脱石矿物不会发生简单的脱水作用. 在缺 K^+ 和低盐度的环境中，含水相钙蒙脱石可稳定地存在于一定深度的地壳中.

参 考 文 献

[1] Powers, M. C., *AAPG Bulletin*, 1967, **51**: 1240—1254.

[2] Burst, J. F., *AAPG Bulletin*, 1969, **53**: 73—93.

[3] Bird, P., *Tectonophysics*, 1984, **107**: 235—260.

[4] Perry, F. A., Hower, J., *Clays and Clay Minerals*, 1970, **18**: 165—177.

[5] Weaver, C. E., Back, K. C., *Phil. Trans. Roy. Lond.*, 1971, **A315**: 135—156.

[6] Magare, K., *AAPG Bulletin*, 1975, **59**: 292—302.

[7] Hower, J., Eslinger, E. V., Hower, M. E. *et al.*, *GSA Bulletin* 1976, **87**: 725—737.

[8] 王世杰、欧阳自远，中国科学，B 辑，1993，**23**(10): 1077—1083.

[9] Morey, G. W., *Economic Geology*, 1957, **52**: 225—251.

[10] Mellor, J. W. D. SC., F. R. S., *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. III, Cu, Au. Ca, Sr, Ba., Longmans, Green and Co., 1946.

[11] Sourirajan, S., Kennedy, G. C., *American Journal of Sciences*, 1962, **260**: 115—141.

[12] Potter II, R. W., Clynne, M. A., *U. S. Geo. Surv.*, 1976, **6**: 701—708.

[13] Zhang Yi-Gang, Frantz, J. O., *Chemical Geology*, 1989, **74**: 289—309.

[14] Heller-Kallai, L., *Proc. Intern. Clay Conf.*, Mexico, 1975, 361—372.

[15] Bruce, C. H., *AAPG Bulletin.*, 1984, **68**: 673—683.

[16] Boles, J. R. Franks, S. G., *Journal of Sedimentary Petrology*, 1979, **49**: 55—70.