

MÉCANISME ET CONTRAINTES CINÉTIQUES DES RÉACTIONS D'ILLITISATION D'ARGILES SÉDIMENTAIRES, DÉDUITS DE MODÉLISATIONS D'INTERACTION EAU-ROCHE

MECHANISM AND KINETIC CONSTRAINTS FOR ILLITIZATION REACTIONS OF SEDIMENTARY CLAYS, INFERRED FROM WATER-ROCK MODELLING

Gilles BERGER, Jean-Claude LACHARPAGNE, Bruce VELDE,
Daniel BEAUFORT et Bruno LANSON

BERGER, G., LACHARPAGNE, J.-C., VELDE, B., BEAUFORT, D. & LANSON, B. (1995). – Mécanisme et contraintes cinétiques des réactions d'illitisation d'argiles sédimentaires, déduits de modélisations d'interaction eau-roche. [*Mechanism and kinetic constraints for illitization reactions of sedimentary clays, inferred from water-rock modelling*]. – *Bull. Centres Rech. Explor.-Prod. Elf Aquitaine*, **19**, 1, 225-234, 4 fig., 2 tab.; Pau, June 29, 1995. – ISSN : 0396-2687. CODEN : BCREDP.

The nature and timing of diagenetic reactions in marine sandstone/shale formations were modelled for a 50-120°C temperature range, assuming at first chemical reactions in closed systems, in order to have a better understanding of the factors that control the illitization reaction when K-feldspar coexists with aluminous clay. The original sediment is constituted of quartz, muscovite, K-feldspar, Al-clays (kaolinite, beidellite, montmorillonite), with and without organic matter maturation. We compared the stable mineral parageneses predicted with those observed in natural sandstones and shales. We also tested the effects of an energy barrier on illite growth by allowing or not allowing the muscovite/illite precipitation reaction to occur and by using several illitization reaction rates. When compared with data for natural mineral assemblages, the results suggested that the illitization reaction depends on the nature of the reacting clays.

Kaolinite conversion to end member illite involves high energy conditions which are not met when the pore water equilibrates with the mineral matrix from undersaturated conditions. To overcome this barrier, the fluid should be oversaturated with respect to the K-feldspar. An external source of potassium or a pH increase appears to be the most possible driving force in such reactions. Kaolinite conversion to end member illite appears then as a marker of fluid circulations and does not affect the K-feldspars when present. We also discuss the composition of the end member illite as an alternative explanation for the metastability of the quartz-potassic feldspar-kaolinite assemblage.

On the other hand, a smectite-illite conversion involves more limited energy requirements and the reaction progresses spontaneously in closed systems (as observed in most shales) by dissolving K-feldspars (the source of potassium) and producing quartz overgrowth.

The aqueous species of organic origin do not affect these reactions significantly.

Gilles Berger, CNRS-URA 67, Université Paul-Sabatier, 38, rue des Trente-Six-Ponts, F-31400 Toulouse; Jean-Claude Lacharpagne, Elf Aquitaine Production, CSTJF, F-64018 Pau CEDEX; Bruce Velde, CNRS-URA 1316, Ecole Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, F-75005 Paris; Daniel Beaufort CNRS-URA 697, Université de Poitiers, 40, avenue du Recteur Pineau, F-86022 Poitiers CEDEX; Bruno Lanson, Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique et CNRS-URA 733, BP 53X, F-38041 Grenoble CEDEX. – January 11, 1995.

Key words : Kinetics, Illitization, Clay minerals, Kaolinite, Beidellite, Montmorillonite, Diagenesis, Numerical models.

RÉSUMÉ

La nature et la vitesse des réactions diagénétiques dans des faciès argilo-gréseux marins ont été modélisées entre 50 et 120°C, en considérant, dans un premier temps, des réactions chimiques en système fermé, afin de mieux comprendre les facteurs qui contrôlent les réactions d'illitisation lorsque des argiles alumineuses coexistent avec des feldspaths potassiques. Le sédiment initial est constitué de quartz, muscovite, feldspath potassique, argiles alumineuses (kaolinite, beidellite, montmorillonite), avec et sans diagénèse organique associée. Les paragenèses stables prédites par les calculs ont été comparées à celles observées dans le milieu naturel. Nous avons également testé l'effet d'une barrière d'énergie pour la croissance d'illite en autorisant ou non la précipitation de muscovite/illite, et en utilisant plusieurs lois de vitesse de réaction. Les situations modélisées correspondent à des « cas limites ». Les résultats des calculs, comparés aux observations de réactions naturelles, suggèrent que la réaction impliquée diffère suivant la nature de la fraction argileuse.

L'illitisation de la kaolinite implique de franchir une barrière d'énergie élevée, qui n'est pas atteinte lorsque la solution s'équilibre avec les phases détritiques. Pour franchir cette barrière, le fluide doit être sursaturé par rapport au feldspath potassique et une source extérieure de potassium est nécessaire. L'illitisation de la kaolinite apparaît alors comme le témoin de circulations de fluides et n'affecte pas les feldspaths présents. Nous discutons aussi la composition du terme illite comme une explication supplémentaire à la métastabilité de l'assemblage quartz-feldspath potassique-argiles.

L'illitisation des smectites, au contraire, implique une barrière d'énergie plus faible, et la réaction se produit spontanément en système fermé (cas classique des argilites) avec dissolution des feldspaths et croissance de quartz.

Les espèces aqueuses d'origine organique ne modifient pas ces réactions de façon significative.

Mots-clefs : Cinétique, Illitisation, Argile minéral, Kaolinite, Beidellite, Montmorillonite, Diagénèse, Modèle numérique.

INTRODUCTION

La transformation d'argiles alumineuses (kaolinite ou smectite) en illite est une des réactions diagénétiques les plus importantes qui affectent les bassins sédimentaires, tant pour les propriétés physiques des réservoirs (porosité-perméabilité), que pour sa présence presque systématique dans tous les bassins. Cependant, certains aspects de cette transformation, en particulier sa vitesse de réaction, soulèvent des problèmes de compréhension des mécanismes qui la contrôlent.

Historiquement, l'illitisation d'argiles sédimentaires a été étudiée dans les années soixante-dix à partir d'échantillons du golfe du Mexique (BURST, 1969; PERRY & HOWER, 1970; HOWER *et al.*, 1976, parmi d'autres). Le schéma réactionnel qui a été établi peut se présenter de façon simplifiée par une réaction en deux étapes successives lors de l'enfouissement des sédiments. La première étape correspond à une organisation du matériau argileux en minéraux interstratifiés illite-smectite (I-S) désordonnés, avec enrichissement progressif du terme illite. La seconde étape se caractérise par l'apparition d'interstratifiés ordonnés très riches en illite. Des modèles cinétiques récents (VELDE & VASSEUR, 1992) permettent de reproduire le degré d'avancement de la réaction d'illitisation en fonction de l'âge et de l'histoire thermique des échantillons. Ces modèles, partiellement empiriques, ont été étalonnés à partir de matériel argileux smectitique ou interstratifié I-S.

Les données pétrographiques récentes concernant des sédiments profonds de la mer du Nord font apparaître une réaction d'illitisation qui semble obéir à des lois cinétiques différentes. A titre d'exemple, il est fréquent d'observer des kaolinites (ou dickites) non-illitisées au contact de quartz et de feldspaths potassiques dans des sédiments terrigènes anciens prélevés à 3000 ou 4000 m de profondeur (EHRENBERG, 1991; EHRENBERG *et al.*, 1993; BJØRLYKKE & AAGAARD, 1992). Par contre, l'illitisation de ces argiles alumineuses, lorsqu'elle se produit, semble résulter d'un phénomène brutal, davantage lié à l'histoire tectonique du bassin qu'à l'évolution du couple temps-température (PLATT, 1993; MATTHEWS *et al.*, 1994; LANSON *et al.*, soumis).

Ces quelques observations montrent qu'il n'existe pas un contrôle cinétique unique de la réaction d'illitisation des argiles alumineuses. L'objectif de cet article est de présenter les contraintes thermodynamiques et cinétiques de ces réactions, déduites de modélisations numériques d'interaction eau-roche qui, associées aux données pétrographiques, pétrophysiques et géologiques, peuvent aider à déconvoluer un processus naturel complexe. Il reprend pour partie et complète les résultats d'un travail en cours de publication (BERGER *et al.*, soumis).

1. — CHEMINS RÉACTIONNELS MODÉLISÉS

1.1. LE CODE DE CALCUL

Des modélisations numériques d'interaction eau-sédiments ont été réalisées à l'aide du code de calcul EQ 3/6 (WOLERY, 1983; WOLERY & DAVELER, 1990) :

TABLE DES MATIÈRES — CONTENTS

INTRODUCTION.....	226
1. — CHEMINS RÉACTIONNELS MODÉLISÉS — <i>REACTIONAL PATHWAYS</i>	226
1.1. Le code de calcul — <i>The software package</i>	226
1.2. Paragenèses initiales et environnement — <i>Initial parageneses and environment</i>	227
1.3. Les contraintes cinétiques — <i>Kinetic constraints</i>	227
2. — RÉSULTATS ET DISCUSSION — <i>RESULTS AND DISCUSSION</i>	228
2.1. Les paragenèses stables — <i>The stable parageneses</i>	228
2.2. La métastabilité de l'assemblage quartz-feldspath potassique-kaolinite — <i>The metastability of the quartz-potassic feldspar-kaolinite assemblage</i>	228
2.3. L'illitisation de la kaolinite — <i>Kaolinite-smectite conversion</i>	230
2.4. Composition du terme illite comme facteur potentiel de contrôle — <i>End-member-illite composition as a potential controlling factor</i>	231
2.5. Les deux mécanismes de réaction : implications pétrographiques — <i>Petrographic implications of the two reactional processes</i>	231
3. — CONCLUSION.....	233
4. — RÉFÉRENCES.....	233

- EQ 3 est un code de spéciation chimique d'une solution aqueuse. Il distribue un élément chimique donné en ses différentes espèces aqueuses stables et calcule l'indice de saturation des minéraux présents dans sa banque de données;

- EQ 6 modélise l'évolution chimique d'un système solide-solution. Il utilise le concept d'approximation de réactions irréversibles par une série d'incrémentes de réactions d'hydrolyse. Il calcule les quantités de minéraux dissous et précipités, l'évolution de la composition chimique de la solution, et la fugacité des gaz en fonction de l'avancement de la réaction ou du temps, si les contraintes cinétiques sont spécifiées.

Les réactants peuvent être des phases solides, des espèces aqueuses ou des gaz. Les données thermodynamiques sur les minéraux et les espèces aqueuses sont fournies par le programme SUPCRT (HELGESON *et al.*, 1981) pour un domaine de température de 0-300°C et une pression égale à la pression de vapeur saturante de l'eau. Pour l'utilisation de ces programmes en géologie, on peut également se référer aux travaux de BOWERS *et al.* (1985), REED (1989) et BERGER *et al.* (1992).

Trois informations particulières peuvent être conçues par cette approche numérique :

- l'énergie chimique qui favorise une réaction minérale potentielle,

- la nature de la paragenèse stable, en fonction de la température et de la composition initiale du sédiment, lorsque cette réaction est modélisée,

- le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique du système en fonction des hypothèses cinétiques retenues.

1.2. PARAGENÈSES INITIALES ET ENVIRONNEMENT

Le système modélisé eau-roche correspond à un contexte argilo-gréseux marin (grès mature, grès argileux, argilite) mis en réaction à 50, 80 et 120°C en milieu fermé. Cette fenêtre thermique correspond aux principaux événements diagénétiques jusqu'à une profondeur de 4000 m (pour un gradient thermique moyen de 30°C/km). Les assemblages minéraux originels sont constitués de quartz, feldspath potassique, muscovite et d'argiles alumineuses (kaolinite, beidellite, montmorillonite). Trois faciès ont été considérés :

- un grès mature à quartz-muscovite-microcline, et 22 % de porosité,

- des grès argileux à kaolinite, beidellite ou montmorillonite, et 22 % de porosité,

- une argilite à quartz-muscovite-microcline-montmorillonite, et 10 % de porosité.

Dans tous les cas, la composition de la solution initiale est celle de l'eau de mer standard (LYMAN & FLEMING, 1940). Des essais préliminaires avec des solutions différentes ont montré qu'en système fermé, compte tenu de l'effet tampon des phases minérales, la composition initiale du fluide n'influence pas l'évolution diagénétique des sédiments.

La croissance d'illite diagénétique a été modélisée par la précipitation de muscovite, comme analogue du terme pur illite de l'interstratifié I-S. L'impact de la diagenèse organique sur les réactions minérales a été testé en modéli-

sant la libération de CO₂ et d'acide acétique dans la phase aqueuse, ainsi que la décomposition de l'acétate à 120°C en CO₂ et méthane. Les quantités d'espèces organiques libérées en solution en fonction de la température sont présentées dans le Tableau I. Elles ont été choisies sur la base des données de pyrolyse présentées par BARTH & BJØRLYKKE (1993) et ANDRESEN *et al.* (sous presse) et de la concentration maximale en acétate mesurée dans des eaux de formation de réservoirs (10 000 ppm) (MCGOWAN & SURDAM, 1988). La quantité cumulée d'espèces organiques produites correspond à 46,4 g/kg de solution, soit environ 0,5 % de la masse des sédiments dans les grès et 0,2 % pour les argilites. La formation de complexes organométalliques dans la solution a été prise en compte en introduisant dans la banque de donnée d'EQ 3/6 les constantes de dissociation de ces complexes proposées par HARRISON & THYNE (1992).

TABLEAU I

Quantité cumulée d'espèces organiques apportées à la solution.

Cumulative amounts of organic species used for the aqueous phase.

Température	CO ₂	CH ₃ COOH	CH ₄	Masse totale (g/kg solution)
	(mole/kg solution)			
50°C	0,125	0,05	0,0	8,5
80°C	0,5	0,15	0,0	31,0
120°C	0,85	0,15	0,0	46,4
120°C*	1,0	0,0	0,15	

* (décarboxylation de l'acétate).

1.3. LES CONTRAINTES CINÉTIQUES

En raison de la complexité des réactions naturelles, nous avons pris en compte des contraintes cinétiques différentes pour les réactions de dissolution et les réactions de précipitation. La dissolution des phases primaires a été modélisée suivant des lois d'affinité chimique dérivées de la théorie de l'état transitoire. Ce formalisme classique est exprimé par l'équation :

$$\text{vitesse} = \text{surface} \cdot k \cdot (1 - Q/K) \quad (1)$$

où Q/K exprime l'écart à l'équilibre de la phase qui se dissout, et k est la constante cinétique.

La surface réactionnelle des phases primaires a été calculée pour une taille de grain moyen de 200 µm (grès) et 20 µm (argilites) en utilisant un modèle de sphères compactes (RIMSTADT & BARNES, 1980) et une porosité de 22 % pour les grès et 10 % pour les argilites. La valeur obtenue a été augmentée d'un ordre de grandeur dans le cas des feldspaths pour prendre en compte les irrégularités de la surface, et de deux ordres de grandeur pour les minéraux argileux pour lesquelles une taille de grains de 200 µm, ou même 20 µm est largement sur-estimée. Les constantes cinétiques sont celles publiées dans la littérature pour le milieu neutre : DOVE & CRERAR (1990) pour le quartz, BUSENBERG & CLEMENCY (1976) pour le feldspath potassique, LIN & CLEMENCY (1981) pour la muscovite, et une énergie d'activation de 40 kJ/mole (HELGESON *et al.*, 1984) pour ces deux derniers minéraux. Pour les argiles, nettement moins

documentés, nous avons utilisé les données de CARROLL & WALTHER (1990) sur la kaolinite. La description des faciès considérés, et les contraintes cinétiques imposées pour les réactions de dissolution des phases primaires sont reportées dans le Tableau II.

TABLEAU II

Composition des paragenèses initiales et contraintes cinétiques pour la dissolution des phases primaires.

Initial parageneses and input constraints for the dissolution of the initial mineral phases.

	Quartz	Muscovite	Microcline	Argiles (kaol., beidel., mont.)
	% volumique			
Grès mature	66	6,0	6,0	—
Grès argileux	60	6,0	6,0	6,0
Argilite	22,5	22,5	22,5	22,5
Surface (m ² /kg solution)				
Grès mature	28,2	2,56	25,6	—
Grès argileux	25,6	2,56	25,6	256
Argilite	96,5	96,5	96,5	4 809
Constante de vitesse (mole/m ² /sec)				
50°C	7,4 · 10 ⁻¹²	3,9 · 10 ⁻¹³	2,1 · 10 ⁻¹²	4,7 · 10 ⁻¹⁴
80°C	3,8 · 10 ⁻¹¹	1,3 · 10 ⁻¹²	7,1 · 10 ⁻¹²	7,9 · 10 ⁻¹⁴
120°C	5,0 · 10 ⁻¹⁰	5,0 · 10 ⁻¹²	2,7 · 10 ⁻¹¹	1,0 · 10 ⁻¹³

Pour la précipitation des phases secondaires, plusieurs hypothèses ont été testées :

— la précipitation des phases secondaires est instantanée dès lors que le fluide devient sursaturé par rapport à ces phases. Cela revient à considérer que l'étape qui limite la réaction globale est la vitesse de dissolution des minéraux-sources. Dans le cas de la précipitation de carbonates ou d'oxy-hydroxydes, cette hypothèse est réaliste, compte tenu des faibles vitesses de réaction des silicates comparées à celles des carbonates ou oxydes. Dans le cas des silicates secondaires, et notamment de l'illite, cette hypothèse est discutable;

— la vitesse de précipitation de l'illite est imposée suivant le modèle proposé par CHERMACK & RIMSTIDT (1990), le rapport K⁺/H⁺ en solution étant contraint par la coexistence du feldspath potassique avec la kaolinite, et en supposant que l'illite est nucléée à la surface de la muscovite;

— la précipitation de l'illite n'est pas modélisée; cette dernière hypothèse permet de décrire un état métastable où l'illite ne se forme pas.

2. — RÉSULTATS ET DISCUSSION

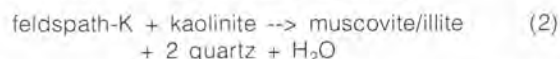
Les situations modélisées correspondent à des « cas limites » qui permettent d'évaluer l'importance des facteurs testés (matière organique, température, lois cinétiques, nature de la paragenèse initiale). Les résultats numériques

constituent en ce sens des éléments de réflexion, davantage que des prédictions quantitatives. Compte tenu de la diversité des situations modélisées, nous ne développerons ici que les résultats les plus significatifs.

2.1. LES PARAGENÈSES STABLES

En l'absence de minéraux argileux (grès mature), la solution s'équilibre presque instantanément avec la paragenèse initiale constituée de quartz, feldspath potassique et muscovite. Cette association constitue un assemblage-tampon et ne subit aucune réaction diagénétique significative.

Dans le cas des argilites ou des grès argileux, et en l'absence de contraintes cinétiques particulières, l'application des règles thermodynamiques prédit l'évolution des sédiments vers une paragenèse à illite avec disparition soit du feldspath potassique, soit des argiles alumineuses, suivant la réaction suivante (cas de la kaolinite) :



Cette réaction peut être à l'origine de cimentations de quartz, et ne fait pas intervenir le fluide comme source d'éléments chimiques. Le magnésium de la fraction argileuse est incorporé dans des traces de carbonates secondaires. La prise en compte d'une diagenèse organique ne modifie pas les résultats de façon significative. Dans nos calculs, ces réactions apparaissent rapides à l'échelle des temps géologiques. A titre d'exemple, le temps nécessaire pour illitiser tout le matériel argileux varie de 5 100 ans à 50°C, à 360 ans à 120°C, lorsque la vitesse de réaction n'est contrainte que par l'étape de dissolution des minéraux sources. Ces temps très courts sont irréalistes pour la réaction d'illitisation mais reflètent, néanmoins, le fait que l'eau de pore s'équilibre quasi instantanément avec les phases initiales. Lorsque la vitesse de précipitation de l'illite est contrainte par le modèle de CHERMACK & RIMSTIDT (1990), la durée de réaction varie de 4,5 Ma à 50°C à 417 ans à 120°C. Cette dernière hypothèse peut rendre compte d'une réaction progressive avec l'enfouissement, telle qu'elle est observée dans les sédiments dont le matériel argileux est smectitique, mais n'explique pas la persistance de l'assemblage métastable quartz-feldspath potassique-kaolinite en mer du Nord.

2.2. LA MÉTASTABILITÉ DE L'ASSEMBLAGE QUARTZ-FELDSPATH POTASSIQUE-KAOLINITE

Lorsque la précipitation de la muscovite/illite est interdite (hypothèse d'une barrière cinétique), les modifications des paragenèses initiales sont mineures et n'affectent que la fraction argileuse. Elles sont présentées dans la Figure 1 pour le cas d'un grès argileux. La transformation minérale la plus importante est le remplacement de la beidellite par la kaolinite et la montmorillonite, ou la kaolinite seule dans le cas d'une diagenèse organique associée. La solution, tamponnée par ces assemblages, est sursaturée par rapport au minéral muscovite/illite. La force chimique qui favorise la croissance d'illite qui, elle, persiste, peut s'exprimer par une grandeur énergétique : l'énergie libre de la réaction ($\Delta G_{\text{réaction}}$). Plus $\Delta G_{\text{réaction}}$ est grande en valeur absolue, plus

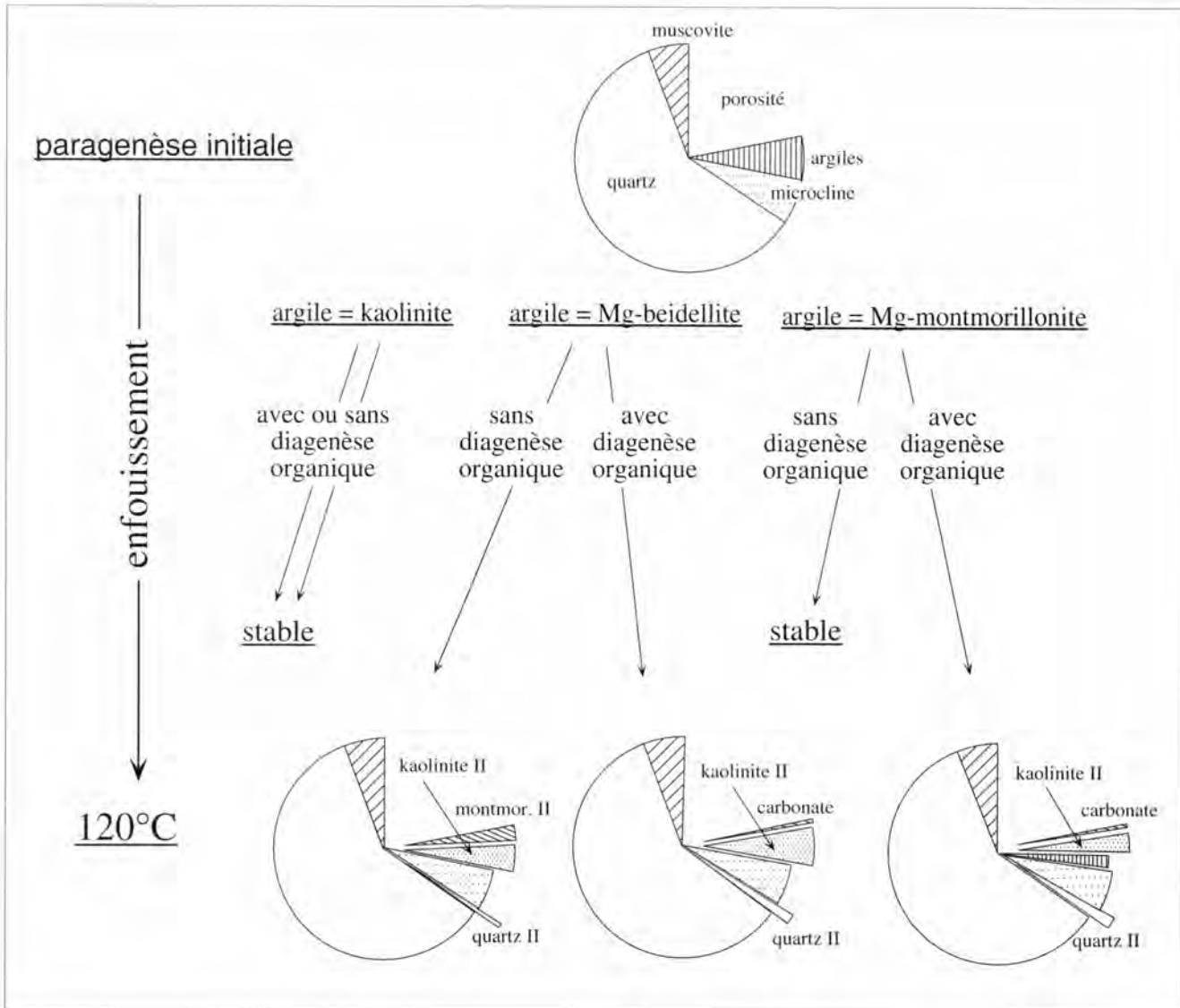


FIGURE 1

Évolution de la paragenèse d'un grès argileux lorsque la précipitation de la muscovite/illite est supposée inhibée pour des raisons cinétiques. Les minéraux constitutifs sont représentés en fonction de leur proportion volumique dans la roche, et les phases néoformées (II) sont en position éclatée.

Changes in the mineral paragenesis of argillaceous sandstones assuming there is no precipitation of muscovite/illite. The constitutive minerals are proportional to their volumetric proportions in the rock, and the view of the crystallized phases is exploded (II).

le potentiel chimique de cette réaction est fort. La Figure 2 présente l'évolution de $|\Delta G|_{\text{réaction-illite}}$ (valeur absolue) pour une paragenèse à quartz-feldspath potassique-muscovite-argiles (grès argileux ou argilite), avec ou sans diagenèse organique, en fonction de la température, et en l'absence de croissance d'illite. La courbe A correspond au cas le plus fréquent où la kaolinite est présente, soit en minéral primaire, soit en phase secondaire. La courbe B correspond au cas où la montmorillonite est la seule phase argileuse présente (grès à montmorillonite ou argilite, en l'absence de diagenèse organique). Cette figure traduit en terme énergétique l'instabilité de l'assemblage quartz-feldspath potassique-argiles. Lorsqu'on compare ces potentiels de réaction avec les réactions naturelles telles qu'elles sont observées,

la persistance de l'assemblage quartz-feldspath potassique-kaolinite en mer du Nord est d'autant plus surprenante que le $|\Delta G|_{\text{réaction}}$ de la transformation de la kaolinite en muscovite/illite augmente avec la température, et devient bien plus élevé que celui de la réaction de transformation de montmorillonite en illite (en l'absence de diagenèse organique) qui, elle, est observée systématiquement. La Figure 2 suggère que la transformation de kaolinite en illite devrait se faire de façon plus spontanée que la transformation de smectite en illite, alors que c'est l'inverse qui est observé. Cette contradiction peut toutefois se comprendre si on prend en compte les mécanismes de transformation et de croissance de phase. Dans le cas de la transformation d'une smectite en illite, une partie importante de la réaction

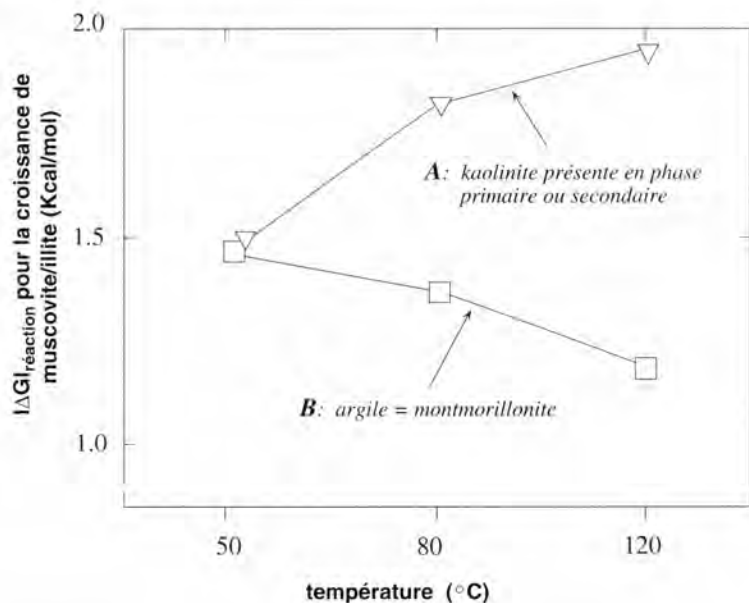


FIGURE 2

Evolution de $\Delta G_{\text{réaction-illite}}$ en fonction de la température, pour une paragenèse à quartz-feldspath potassique-muscovite-argiles, et en l'absence de précipitation de muscovite/illite.

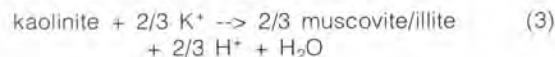
Gibbs Free Energy for muscovite/illite precipitation (when this reaction is absent in calculations) plotted versus the temperature, for the assemblage quartz-K-feldspar-muscovite-clays.

consiste en l'enrichissement du terme illite d'un interstratifié I-S, au dépend des feuillets smectitiques. Dans le cas de la transformation de kaolinite en illite, la réaction consiste en une précipitation d'une nouvelle phase, dès le début de la réaction. On peut raisonnablement admettre que la barrière d'énergie à franchir dans le premier cas est plus faible que dans le second cas. La métastabilité de l'association quartz-feldspath potassique-kaolinite en mer du Nord, jusqu'à une profondeur de 3000 à 4000 m, reflète des mécanismes de croissance associés à des barrières d'énergie élevée. La persistance de cette association métastable ne serait pas due au facteur temps, mais à l'absence de conditions permettant de franchir cette barrière d'énergie (≥ 2 Kcal/mole à 120°C, par exemple), l'équilibre de la solution avec l'assemblage initial n'étant pas une condition suffisante pour franchir cette barrière d'énergie.

2.3. L'ILLITISATION DE LA KAOLINITE

Par contre, lorsque la transformation de kaolinite en illite est observée, tout au moins à des profondeurs inférieures à 3000-4000 m, l'augmentation de température avec l'enfouissement n'apparaît plus comme le facteur prépondérant de l'illitisation. Il est plus raisonnable d'invoquer un facteur extérieur, sous l'effet duquel le système peut dépasser cette barrière d'énergie. Si on suppose que l'aluminium et la silice sont tamponnés en solution par la kaolinite et le quartz, ce facteur doit avoir pour effet d'augmenter le rapport K^+/H^+ en solution, qui devient alors le paramètre clé de l'état de saturation des phases potassiques. Dans le cas de la mer du Nord, l'intense illitisation des kaolinites semble liée à une circulation de fluides (ROSSEL, 1982; PYE & KRINSLEY, 1986; LANSON *et al.*, soumis). Nous avons testé cette hypothèse en augmentant le rapport K^+/H^+ de la solution, après mise à l'équilibre de l'eau de pores avec la paragenèse initiale, les autres paramètres restant constants. Une augmentation du potassium ou du pH entraîne alors une augmentation

de la sursaturation de l'illite (ou $\Delta G_{\text{réaction}}$) mais également de toutes les phases potassiques, y compris du feldspath potassique qui devient sursaturé lui aussi. Les résultats sont présentés dans la Figure 3. Cette figure montre que si le feldspath potassique ne précipite pas immédiatement (hypothèse vraisemblable) $\Delta G_{\text{réaction-illite}}$ peut atteindre la valeur critique au-delà de laquelle la kaolinite se transforme en illite suivant la réaction suivante :



Trois aspects de cette réaction sont à souligner :

— si l'absence de précipitation du feldspath potassique dans des conditions de faible sursaturation est probable, elle l'est moins dans le cas des zéolites. Ces minéraux d'altération ne sont pas réputés pour leur difficulté à précipiter, bien qu'ils ne soient jamais observés dans le contexte argilo-gréseux. La valeur critique de $\Delta G_{\text{réaction-illite}}$ qu'il faut franchir pour précipiter l'illite serait donc comprise dans un intervalle limité par la solubilité du feldspath potassique d'une part, et par celle des zéolites d'autre part. La limite inférieure de l'intervalle est atteinte lorsque le système s'équilibre « par le bas » (par dissolution) avec l'assemblage quartz-feldspath potassique-kaolinite; la limite supérieure correspond à la précipitation de zéolites. La première est atteinte systématiquement mais n'est pas suffisante pour la précipitation d'illite; la seconde n'est probablement jamais atteinte, car jamais observée. A titre d'exemple, $1,96 \text{ Kcal/mole} < \Delta G_{\text{critique}} < 2,6 \text{ Kcal/mole}$ à 120°C (Fig. 3);

— le feldspath potassique étant sursaturé, il ne peut pas être la source de potassium. Ceci implique que la transformation de kaolinite en illite ne s'accompagne pas d'une déstabilisation conjointe du feldspath potassique. Cette remarque s'applique également à la muscovite détritique;

— le fluide est le siège d'un échange de K^+ par H^+ . Pour que la réaction (3) puisse engendrer des quantités substantielles d'illite, il est nécessaire de maintenir ces conditions, et donc de renouveler le fluide. A titre d'exemple, pour transformer 1 cm³ de kaolinite en illite il faut

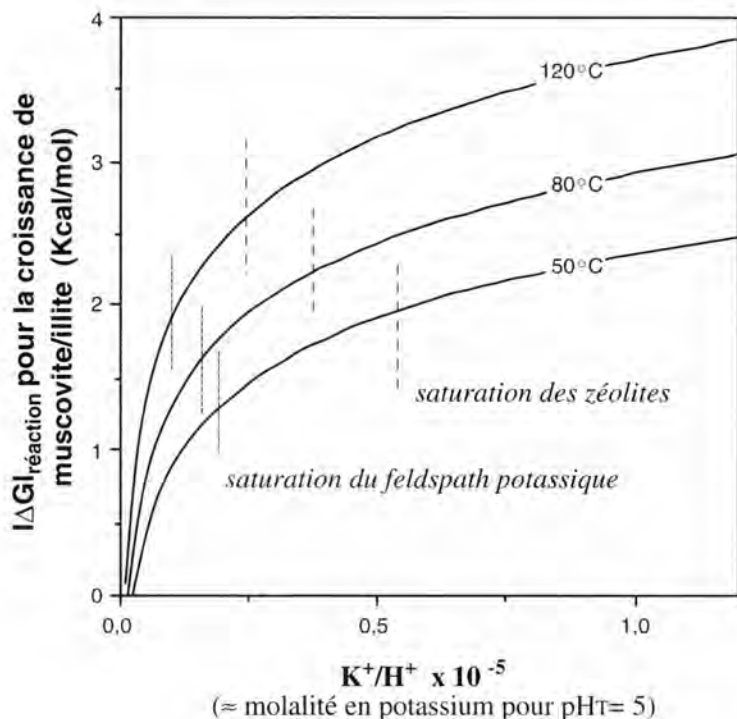


FIGURE 3

Augmentation de $\Delta G_{\text{réaction-illite}}^{\circ}$ en réponse à une augmentation du rapport K^+/H^+ de la solution, et lorsqu'aucune phase potassique ne précipite. Les lignes verticales en pointillés représentent les limites de stabilité du feldspath potassique et des zéolites potassiques.

Increase in the scale of the $\Delta G_{\text{réaction}}^{\circ}$ for illite growth versus the K^+/H^+ activity ratio, when impeding the precipitation of all the potassic phases. The vertical dashed lines represent the stability limits of K-feldspar and K-zeolites.

environ 650 cm³ d'une solution à 0,4 g/l de potassium (= eau de mer), et à condition que les protons générés par cette réaction soient éliminés par une réaction parallèle (dissolution de carbonates, par exemple). L'illitisation de la kaolinite apparaît ici comme le témoin de circulations de fluides. C'est sans doute pour cette raison que l'illitisation massive d'argillites à kaolinite n'est pas observée.

2.4. COMPOSITION DU TERME ILLITE COMME FACTEUR POTENTIEL DE CONTRÔLE

Une des approximations de notre approche numérique, et qui mérite d'être discutée, est la composition chimique de la phase illite qui précipite. Par souci de simplification, nous avons choisi le mica muscovite comme analogue du terme illite. De ce fait, la muscovite initiale (détritique) ne peut pas alimenter une croissance d'illite qui s'apparente à une précipitation de muscovite secondaire. Cette approximation s'appuie sur les travaux de SRODON *et al.* (1986) et LANSON & CHAMPION (1991) qui établissent pour l'illite une composition proche de celle de la muscovite. La différence entre muscovite et illite porte essentiellement sur la présence de cations divalents (magnésium) dans la structure du feuillet illitique. Cette différence de composition peut, elle aussi, expliquer la métastabilité de l'assemblage quartz-feldspath potassique-kaolinite. En effet, si on considère l'illite comme une phase magnésienne (même avec une faible teneur en Mg) l'absence de magnésium dans le système exclut la possibilité de néoformation d'une illite magnésienne. On comprend alors qu'en système fermé, et en l'absence de smectite comme seule source de magnésium, l'illite ne se forme pas. Ceci implique que la précipitation de muscovite *sensu stricto* est inhibée, et qu'il n'y a pas

d'autre source locale de magnésium (carbonates, biotite, chlorite, argillites adjacents). La circulation de fluides contenant du magnésium serait alors le facteur extérieur qui induirait l'illitisation. Un tel schéma a été utilisé par BEN BACCAR *et al.* (1993) pour modéliser les réactions diagénétiques de la zone d'Alwyn Sud (mer du Nord). Il faut également remarquer que dans le cas d'une précipitation d'illite magnésienne, la muscovite devient une source potentielle de potassium et d'aluminium. Cependant, cette réaction semble improbable dans un système minéral à quartz-feldspath potassique-muscovite-argiles car la déstabilisation de la muscovite, selon les règles thermodynamiques, implique la déstabilisation préalable des feldspaths potassiques ou des argiles non-illitiques.

2.5. LES DEUX MÉCANISMES DE RÉACTION. IMPLICATIONS PÉTROGRAPHIQUES

Quelque soit la cause de la métastabilité de l'assemblage quartz-feldspath potassique-kaolinite, l'approche thermocinétique présentée ici suggère que la diagenèse argileuse dans les bassins sédimentaires peut être représentée par deux réactions bien distinctes, qui dépendent de la nature de l'argile qui se transforme et non du faciès sédimentaire (grès ou argillites). En présence de smectites, la réaction isochimique (2) progresse spontanément et la source de potassium est sans aucun doute le feldspath potassique. Cette hypothèse est confortée par l'énergie d'activation de la première réaction de transformation des smectites en illite (69,7 kJ/mol) proposée par VELDE & VASSEUR (1992), et qui est identique à celle mesurée expérimentalement pour la dissolution de feldspaths en milieu neutre [69 kJ/mol pour l'albite, HELLMAN (1994); 70 kJ/mol pour la sanidine, BERGER

(1995)]. La dissolution des feldspaths et la transformation des smectites en illite apparaissent comme des réactions interdépendantes, un régime stationnaire est prévisible lorsque les vitesses de ces deux réactions s'équilibrent. La vitesse globale dépend alors de l'état de sur-saturation de l'illite qui précipite, ou de l'état de sous-saturation du feldspath potassique qui se dissout, les deux étant liés. Cet état stationnaire peut dans la plupart des cas être modélisé par des lois cinétiques comme celles que proposent VELDE & VASSEUR (1992). Par contre, la transformation de la kaolinite en illite nécessite un degré de sur-saturation élevé de l'illite, et la réaction n'est plus iso-chimique. La réaction (3) correspond à un échange K^+ par H^+ en solution, qui ne peut perdurer qu'en système ouvert. L'illitisation de la kaolinite peut

être modélisée par la loi cinétique proposée par CHERMACK & RIMSTIDT (1990), dont l'énergie d'activation est de 155 kJ/mol.

Les réactions d'illitisation sont schématisées dans la Figure 4. D'un point de vue pétrographique, ces deux réactions se distinguent par une croissance de quartz dans le cas de l'illitisation des smectites, et par l'absence de corrosion des feldspaths potassiques dans le cas de l'illitisation des kaolinites. Il faut noter cependant que ces caractéristiques peuvent passer inaperçues lors d'une observation rapide des lames minces. Dans le premier cas, la précipitation de quartz peut se produire dans un environnement différent du milieu où se produit l'illitisation (illitisation des smectites dans les argilites et croissance de quartz dans

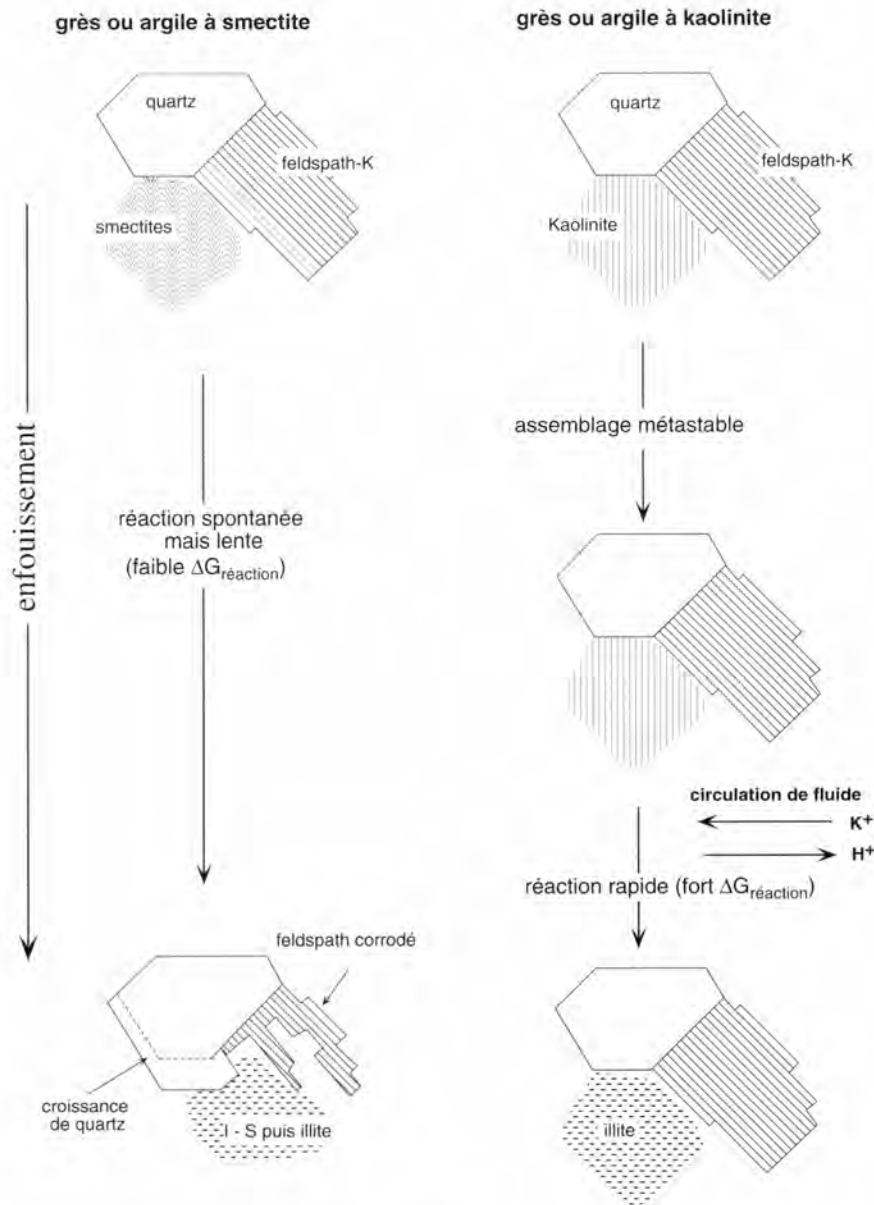


FIGURE 4

Mécanisme de réaction de l'illitisation en fonction de la nature de l'argile initiale.
Illitization process as a function of the nature of the initial clays.

les grès adjacents). Dans le second cas, une corrosion précoce des feldspaths (origine de la kaolinite ?) peut donner l'illusion que la dissolution des feldspaths est contemporaine de l'illitisation des kaolinites.

3. — CONCLUSION

La modélisation numérique de « cas limites » de réactions diagénétiques nous a permis d'apporter des éléments de réflexion sur les contraintes thermodynamiques et cinétiques des réactions d'illitisation d'argiles sédimentaires. Ces arguments, comparés aux données géologiques et pétrographiques, confortent l'idée d'un schéma réactionnel où la nature de l'argile initiale a un rôle bien plus prépondérant que le milieu de dépôt (grès ou argilites). Lorsque l'argile est une smectite ou un interstratifié I-S, les résultats numériques présentés ici sont compatibles avec une réaction d'illitisation telle qu'elle est classiquement observée dans les argilites, et où la source de potassium est le feldspath potassique. Lorsque l'argile est la kaolinite, le schéma que nous proposons fait intervenir une solution étrangère à la paragenèse initiale (métastable) qui provoque une forte sursaturation des phases potassiques. La source de potassium n'est plus le feldspath potassique mais la solution elle-même. La quantité d'illite produite est directement proportionnelle à la quantité de fluide qui circule. L'illite devient alors un marqueur des zones à circulation.

Cette étude illustre l'aide à l'interprétation qu'apportent les outils numériques de simulation eau-roche. Cependant, la fiabilité des modélisations, même en système fermé, souffre des approximations et des simplifications des lois cinétiques utilisées pour modéliser les réactions minérales. Un développement en cours porte sur la détermination expérimentale des mécanismes de réaction des silicates afin de mieux comprendre et modéliser l'instauration d'états métastables.

4. — RÉFÉRENCES

- ANDRESEN, B., THRONSEN, T., BARTH, T. & BOLSTAD, J. (sous presse). — Models for thermal generation of carbon dioxide and organic acids from different source rocks. — *Organic Geochem.*
- BARTH, T. & BJØRLYKKE, K. (1993). — Organic acids from source rock maturation: generation potential of transport mechanisms and relevance for mineral diagenesis. — *Applied Geochem.*, **8**, 325-337.
- BEN BACCAR, M., FRITZ, B. & BRÉVART, O. (1993). — Geochemical modelling of late diagenetic processes in the Brent Sandstone, Alwyn South area (East Shetland Basin, North Sea). 1: Estimation of the circulated fluids composition. — *Chem. Geol.* **109**, 135-147.
- BERGER, G. (1995). — The dissolution rate of sanidine at near neutral pH as a function of silica activity at 100, 200, and 300°C. A multi-activated-complexes approach. — Proceedings of the 8th International symposium on Water-Rock-Interaction, Vladivostok, Russie.
- BERGER, G., TURPAULT, M.P. & MEUNIER, A. (1992). — Dissolution-precipitation processes induced by hot water in a fractured granite. Part 2: Modelling of water rock interaction. — *Europ. J. Mineral.*, **4**, 1477-1488.
- BERGER, G., LACHARPAGNE, J.-C., VELDE, B., BEAUFORT, D. & LANSON, B. (soumis). — Kinetic constraints on illitization reactions and the effect of organic diagenesis in sandstone/shale sequences. — *J. sediment. Petrol.*
- BJØRLYKKE, K. & AAGAARD, P. (1992). — Clay minerals in North Sea sandstones. In Origin, Diagenesis, and Petrophysics of Clay Minerals in Sandstones. — *Soc. econ. Paleont. Mineral., Spec. Publ.*, **47**, 65-80.
- BOWERS, T.C., VON DAMM, K.L. & EDMOND, J.M. (1985). — Chemical evolution of mid-ocean ridge hot springs. — *Geochim. cosmochim. Acta*, **49**, 2239-2252.
- BURST, J.F. (1969). — Diagenesis of Gulf Coast clayed sediments and its possible relation to petroleum migration. — *Bull. amer. Assoc. Petroleum Geol.*, **53**, 73-93.
- BUSENBERG, E. & CLEMENCY, C.V. (1976). — The dissolution kinetics of feldspars at 25°C and 1 atm CO₂ partial pressure. — *Geochim. cosmochim. Acta*, **40**, 41-51.
- CARROLL, S.E. & WALTHER, J.V. (1990). — Kaolinite dissolution at 25°, 60° and 80°C. — *Amer. J. Sci.*, **290**, 797-810.
- CHERMACK, J.A. & RIMSTIDT, J.D. (1990). — The hydrothermal transformation rate of kaolinite to muscovite/illite. — *Geochim. cosmochim. Acta*, **54**, 2979-2990.
- DOVE, P.M. & CRERAR, D.A. (1990). — Kinetics of quartz dissolution in electrolyte solutions using a hydrothermal mixed-flow reactor. — *Geochim. cosmochim. Acta*, **54**, 955-969.
- EHRENBERG, S.N. (1991). — Kaolinized, potassium-leached zones at the contacts of the Garn Formation, Haltenbanken, mid-Norwegian continental shelf. — *Marine Petrol. Geol.*, **8**, 250-269.
- EHRENBERG, S.N., AAGAARD, P., WILSON, M.J., FRAZER, A.R. & DUTHIE, D.M.L. (1993). — Depth-dependent transformation of kaolinite to dickite in sandstones of the Norwegian continental shelf. — *Clay Miner.*, **28**, 325-352.
- HARRISON, W.J. & THYNE, G.D. (1992). — Prediction of diagenetic reactions in the presence of organic acids. — *Geochim. cosmochim. Acta*, **56**, 565-586.
- HELGESON, H.C., KIRKHAM, D.H. & FLOWERS, G.C. (1981). — Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 kb. — *Amer. J. Sci.*, **281**, 1249-1516.
- HELGESON, H.C., MURPHY, W.M. & AAGAARD, P. (1984). — Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. II. Rate constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar. — *Geochim. cosmochim. Acta*, **48**, 2405-2432.
- HELLMANN, R. (1994). — The albite-water system: Part I. The kinetics of dissolution as a function of pH at 100, 200, and 300°C. — *Geochim. cosmochim. Acta*, **58**, 595-611.
- HOWER, J., ESLINGER, E.V., HOWER, M. & PERRY, E.A. (1976). — Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediments. I. Mineralogical and chemical evidence. — *Bull. geol. Soc. Amer.*, **87**, 725-737.
- LANSON, B. & CHAMPION, D. (1991). — The I-S to Illite reaction in the late stage diagenesis. — *Amer. J. Sci.*, **291**, 473-506.
- LANSON, B., BEAUFORT, D., BERGER, G. & LACHARPAGNE, J.-C. (soumis). — Illitization of diagenetic kaolinite-to-dickite conversion series: the Lower Permian rotliegende sandstone reservoir, offshore of The Netherlands. — *J. sediment. Petrol.*

- LIN, F. & CLEMENCY, C.V. (1981). — The kinetics of dissolution of muscovites at 25°C and 1 atm CO₂ partial pressure. — *Geochim. cosmochim. Acta*, **45**, 571-576.
- LYMAN, J. & FLEMING, R.H. (1940). — Composition of seawater. — *J. marine Res.*, **3**, 134.
- MATTHEWS, J., VELDE, B. & JOHANSEN, H. (1994). — Significant of K-Ar ages of authigenic illite clay minerals in some sandstones and shales from the North Sea. — *Clay Miner.*, **29**, 379-390.
- McGOWAN, D.B. & SURDAM, R.C. (1988). — Difunctional carboxylic acid anions in oilfield waters. — *Org. Geochem.*, **12** 3, 245-259.
- PERRY, E.A. & HOWER, J. (1970). — Burial diagenesis in Gulf Coast pelitic sediments. — *Clays and Clay Miner.*, **18**, 165-177.
- PLATT, J.D. (1993). — Controls on clay mineral distribution and chemistry in the early Permian rotliegende of Germany. — *Clay Miner.*, **28**, 393-416.
- PYE, K. & KRINSLEY, D.H. (1986). — Diagenetic carbonate and evaporite minerals in rotliegende aeolian sandstones of the southern North Sea : their nature and relationship to secondary porosity development. — *Clay Miner.*, **21**, 443-457.
- REED, M.J. (1989). — Thermodynamic calculations of calcium carbonate scaling in geothermal wells, Dixie Valley Geothermal Fields, USA. — *Geothermics*, **18**, 2697.
- RIMSTIDT, J.D. & BARNES, H.L. (1980). — The kinetics of silica-water reactions. — *Geochim. cosmochim. Acta*, **44**, 1683-1699.
- ROSSEL, N.C. (1982). — Clay mineral diagenesis in rotliegende aeolian sandstones of the Southern North Sea. — *Clay Miner.*, **17**, 69-77.
- SRODON, J., MORGAN, D.J., ESLINGER, E.V., EBERL, D.D. & KARLINGER, M.R. (1986). — Chemistry of illite/smectite and end member illite. — *Clays and Clay Miner.*, **34** 4, 368-378.
- VELDE, B. & VASSEUR, G. (1992). — Estimation of the diagenetic smectite to illite transformation in time-temperature space. — *Amer. Mineralogist*, **77**, 967-976.
- WOLERY, T.J. (1983). — EQ 3NR, a computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations : user's guide and documentation. — Lawrence Livermore Nat. Lab., Livermore, CA, USA, UCRL-53414-report, 202 pp.
- WOLERY, T.J. & DAVALER, S.A. (1990). — EQ 6, a computer program for reaction path modeling of aqueous geochemical systems : user's guide and documentation. — Lawrence Livermore Nat. Lab., Livermore, CA, USA, UCRL-MA-110662-report, 349 pp.

USE OF THE SMECTITE TO ILLITE CONVERSION REACTION MODEL : EFFECTS OF ORDER OF MAGNITUDE

UTILISATION DU MODÈLE DE TRANSFORMATION CINÉTIQUE SMECTITE-ILLITE : EFFETS DE L'ORDRE DE GRANDEUR

Bruce VELDE

VELDE, B. (1995). – Use of the smectite to illite conversion reaction model : effects of order of magnitude. [Utilisation du modèle de transformation cinétique smectite-illite : effets de l'ordre de grandeur]. – *Bull. Centres Rech. Explor.-Prod. Elf Aquitaine*, 19, 1, 235-242, 5 fig.; Pau, June 29, 1995. – ISSN : 0396-2687. CODEN : BCREDP.

Un modèle d'évolution des interstratifiés illite-smectite au cours de la diagenèse est établi en considérant que les paramètres dominants sont le temps et la température. Ce modèle est basé sur la cinétique de deux réactions produisant des interstratifiés désordonnés ($R = 0$) dans la gamme de composition de 100 à 50 % de smectite, puis des interstratifiés ordonnés ($R = 1$) dans la gamme de composition 50 à 0 % de smectite (VELDE & VASSEUR, 1992). Ces deux réactions sont, par hypothèse, censées obéir à une loi cinétique du premier ordre :

$$\begin{aligned}dS/dt &= -k_1S \text{ avec } \log(k_1) = \log(A_1) - E_1/RT \\dM/dt &= k_1S - k_2M \text{ avec } \log(k_2) = \log(A_2) - E_2/RT\end{aligned}$$

Ce modèle a été établi en comparant l'évolution des I-S dans des formations d'âges et de conditions thermiques différents traversées par sept puits.

Son utilisation repose sur des conditions strictes, la plus importante étant de déterminer la composition des I-S par la même méthode que celle utilisée par les auteurs du modèle. D'autre part, les lois cinétiques imposent certaines limites aux interprétations des événements géologiques décrits par le modèle. En effet, la partie supérieure des ensembles sédimentaires est peu sensible aux différences de gradient thermique tandis que les parties plus profondes (> 2000 m) le sont davantage. Comme les deux réactions sont activées par la température absolue, les gradients géothermiques, quelle que soit leur intensité, donnent des températures voisines dans les 1000 premiers mètres de l'enfouissement; les écarts des températures absolues sont beaucoup plus grands pour des enfouissements plus importants. Les épisodes d'érosion précoces (ceux qui affectent les sédiments n'ayant pas atteint les hautes températures) ne laisseront pratiquement aucune trace dans la mémoire des réactions des minéraux argileux, alors que les épisodes d'érosion tardifs vont changer largement les conditions de température absolue de chaque couche sédimentaire. Cela signifie que les événements géologiques sont enregistrés dans les séries présentant des transformations de minéraux argileux à la seule condition qu'elles appartiennent à une couche sédimentaire profondément enfouie. Inversement le modèle ne peut déterminer de tels événements avec certitude lorsque les conditions de température sont sensiblement modifiées, c'est-à-dire lorsque les sédiments sont enfouis à de faibles profondeurs. D'autres limitations sont indiquées dans le texte.

Bruce Velde, Laboratoire de Géologie, École Normale Supérieure et URA-CNRS 1316, 24, rue Lhomond, F-75231 Paris CEDEX. – November 28, 1994.

Mots-clefs : Transformation, Smectite, Illite, Minéral interstratifié, Diagenèse, Cinétique.

ABSTRACT

A model for the evolution of smectite-illite mixed layered minerals during diagenesis has been previously developed as a function of temperature and time variables using data from seven deep wells. Efficient use of this model assumes certain restrictions, the greatest being a strict use of the same methods to determine mineral composition as those used in developing the model. In such a model, implicit in the nature of kinetics, there are certain limits to its use in determining geological events (the goal of use for any such model). Among these limits is the fact that the upper portion of a sedimentary section is not very sensitive to differences in thermal gradient while the deeper portions (> 2 000 m) are much more sensitive to gradient. As the reaction is driven by absolute temperature, a high geothermal gradient gives similar temperatures to a low one in the first 1 000 m of burial whereas the differences in absolute temperature are much more significant at greater depth. Early erosion events (those which affect sediments at low absolute temperature) will be significantly "annealed" from the memory of a clay mineral reaction series by further burial, whereas late erosion episodes are well recorded in the deeper sediments where erosion changes the absolute temperature of a rock layer to a great extent. Hence, events which affect the temperature of a rock layer when it lies at great depth are fully recorded in the clay mineral reaction series while those which change the temperature at shallow depth will be poorly recorded.

Certain other precautions and limitations to the use of the model are indicated.

Key words : Transformations, Smectite, Illite, Mixed layer minerals, Diagenesis, Kinetics.

CONTENTS — TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	236
1 — INITIAL ASSUMPTIONS — <i>HYPOTHÈSES DE BASE</i>	236
1.1. X-ray diffraction methods — <i>Méthodes de diffraction des rayons X</i>	238
1.2. Stratigraphy and temperature relationship — <i>Relations entre stratigraphie et température</i>	238
2 — KINETIC CONSTANT VALUES — <i>VALEURS DE LA CONSTANCE CINÉTIQUE</i>	238
3 — USING THE MODEL — <i>UTILISATION DU MODÈLE</i>	239
4 — OBSERVATIONS ON USE OF THE MODEL — <i>OBSERVATIONS SUR L'USAGE DU MODÈLE</i>	240
4.1. Composition-depth curve shapes — <i>Formes des courbes de composition des I-S en fonction de la profondeur</i>	240
4.2. Erosion — <i>Erosion</i>	241
5 — CONCLUSION	242
6 — REFERENCES	242

INTRODUCTION

The model used to predict illite-smectite (I-S) mineral composition in a diagenetic series has been developed and explained in the paper of VELDE & VASSEUR (1992). The data used to determine the kinetic constants for the model were

taken from results derived from seven wells in sedimentary basins ranging in age from 2 to 200 My at the greatest depth studied. These data were : the clay mineral composition of the illite-smectite minerals present in the illite interlayers (determination of clay reaction progress estimated from smectite content of the $R = 0$, random interlayered or $R = 1$, ordered interlayered illite-smectite phase), and the burial depth and age of sediments in the different wells. These data were reduced using matrix conversion and least squares methods. The geological conditions of the model assume a constant, linear thermal gradient close to that of the present-day gradient measured in the wells.

Hence the variables of time, temperature and reaction progress were used to formulate the model. These are the necessary conditions to establish reaction kinetics.

1. — INITIAL ASSUMPTIONS

The reaction modelled is the transformation of smectite to illite during the diagenesis of clay-rich sediments. It has been established that there are in fact two mineral structures present in the series of compositional changes observed under such conditions, and these two mineral structures (species) evolve in their chemical environment in such a way that they are related to one another by a sequential reaction. The first reaction describes the change of smectite with a disordered stacking sequence ($R = 0$) from fully expandable (100 % smectite) to a reaction maximum with 50 % illite. The second reaction starts with the formation of an illite-smectite of 50 % illite content which is assumed to evolve to 100 % illite. This reaction depends upon the first one, for each smectite layer lost in the $R = 0$ mineral structures (seen as increasing illite content) a new crystal of a new phase is created, the ordered illite-smectite ($R = 1$) phase of 50 % illite composition. This crystal is assumed to evolve from a 50 % illite composition towards a fully illitic phase which is the term of the second reaction. New crystals of $R = 1$ I-S are created as long as some $R = 0$ phases change composition towards the end point of the first reaction. The proportion of $R = 0$ crystals decreases as time goes on in the reaction sequence. These reactions are indicated schematically in Figure 1.

During the period of burial history for a sediment where $R = 0$ minerals are present and evolve, there is an assemblage of both $R = 0$ and $R = 1$ minerals in the sample. The total percentage of illite in the mixed layer minerals is then estimated from a summation of the illite content of both the $R = 0$ and $R = 1$ minerals. The composition of each phase can be also used to follow time-temperature variables. The model calculates each phase according to its overall illite content and also sums the total illite content for both phases present. This latter value is that used by most clay mineralogists in the estimation of the illite content of the I-S mineral assemblage. However, most investigations consider that only one or the other phase is present, either $R = 0$ or $R = 1$. As a result, the estimation of illite content in the smectite to illite conversion is generally correct for the portion of a reaction series beyond the $R = 0$ stability (50 % illite) where only the $R = 1$ phase occurs. Estimates of the illite content of the reaction series where $R = 0$ minerals are present are

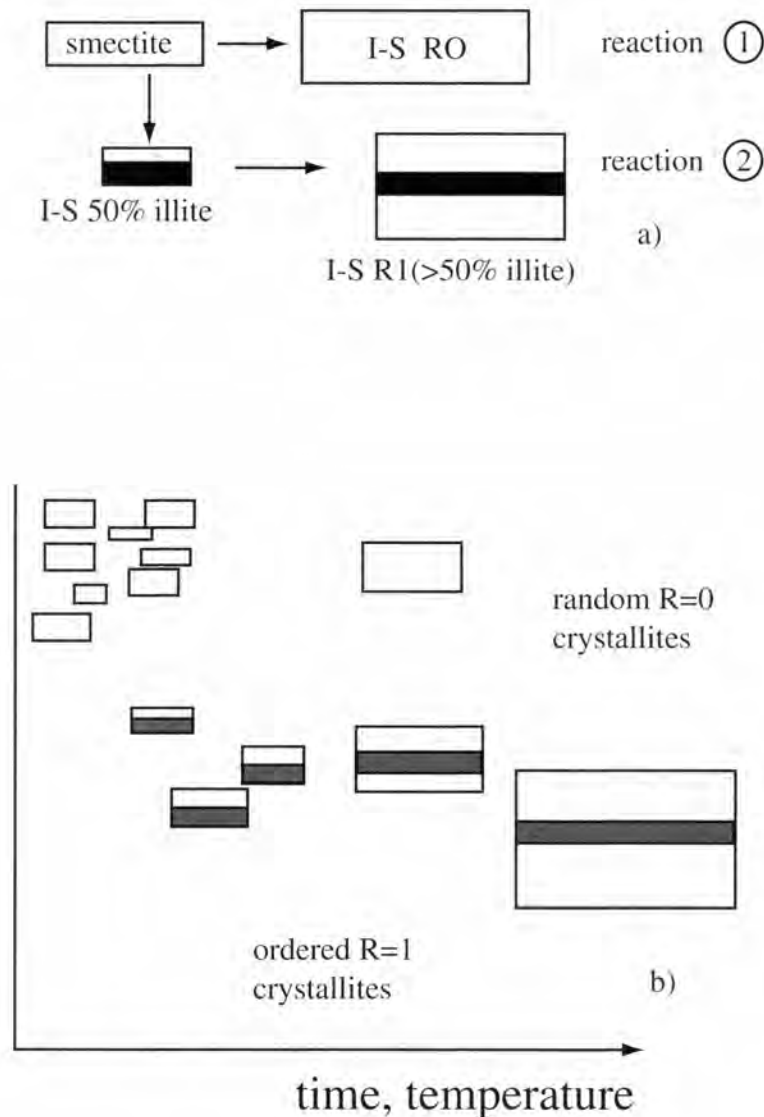


FIGURE 1

Smectite \rightarrow I-S \rightarrow illite transformation sequences.

- a) Pattern of the smectite to illite series; ① shows the smectite to 50% illite reaction for the disordered $R=0$ structure; ② shows the 50% illite to illite reaction. The passage from ① to ② occurs during the passage of reaction ①, thus for a significant period of the reaction sequence, two phases are present and reacting. The source of material to promote crystal growth (and compositional change) comes from smaller I-S crystals and detrital material or other clay phases such as kaolinite.
- b) Pattern of crystal growth and recrystallisation sequence indicating the change in the mass of the different phases as a function of the reaction progress (time, temperature).

Séquences de transformation smectite \rightarrow I-S \rightarrow illite.

- a) Schéma des réactions smectite \rightarrow illite; ① transformation de la smectite en interstratifiés désordonnés ($R=0$) de 0 à 50% d'illite; ② transformation de 50 à 100% d'illite. Les deux réactions coexistent et le passage de la réaction ① à la réaction ② s'effectue progressivement pendant le temps de fonctionnement de la réaction ①. De ce fait, deux interstratifiés ($R=0$ et $R=1$) coexistent pendant une période relativement longue dans l'histoire de la transformation smectite \rightarrow illite. La source de matière qui alimente la croissance cristalline et le changement de composition des I-S comprend des petits cristaux d'I-S et du matériel détritique dont les autres phases argileuses (kaolinite par exemple).
- b) Schéma représentant la croissance cristalline et les séquences de recrystallisation que subissent les I-S se transformant en illite. Les changements de masse des différentes phases évoluent en fonction de l'avancement de la réaction (temps, température).

approximately correct when illite content is low ($< 30\%$) but are necessarily erroneous in the range of $R=0$ 30-50% illite, since the two phases are present in significant quantity in the samples. The conclusion to be drawn is that the illite content of I-S minerals is approximately correct when the

early stages of the reaction are observed or when one observes the last half of the transformation (when $R=0$ is no longer present and only $R=1$ phases are present).

Another point of great importance is that the I-S minerals present in a given sample will represent an aggregate of

mineral grains having different compositions. This is obvious when one considers the initial conditions of the reaction which are that an $R = 1$ mineral forms when $R = 0$ minerals change composition. In the range of $R = 0$ mineral stability, new $R = 1$ minerals are constantly being formed, at different times. Hence each individual grain changes its composition independently from other grains, following kinetic dynamics. In each sample of a diagenetic mineral assemblage individual grains exist which have been created at different times and which will evolve according to this initial temporal difference. As a result, X-ray diffraction patterns will give large bands compared to those of a single grain composition. The $R = 1$ mineral assemblage will in fact be a population of grains with slightly different compositions. The resulting diffraction "peak" represents an aggregate of grains of slightly different composition.

1.1. X-RAY DIFFRACTION METHODS

X-ray diffraction determinations used to establish reaction progress estimated by the illite content of the different phases, were made using band position and band width for the $R = 0$ disordered mineral of the first reaction in the glycolated state (VELDE & VASSEUR, 1992 for determinative curves based upon calculations using the Reynolds NEWMOD calculation scheme). Determination of the illite content of the $R = 1$ (second reaction) minerals was made using the method described by VELDE *et al.* (1986) using the 001 band position in the air-dried state. Determinative curves were derived using the NEWMOD programme also. In the samples studied, illite percentage of determinations were made when the sample contained about 70-100 % of the $R = 0$ phase and when a strong $R = 1$ peak was present at 50 % illite or greater. Thus the range of 30 - 50 % total illite content of the I-S minerals was considered to be unusable due to the coexistence of two minerals. Initial tests using decomposition peak surface areas to estimate the proportion of each of the two, coexisting phases have been investigated but further work needs to be carried out to test the reliability of the method.

Hence, the data set for the basins studied was weighted to the early stages of the reaction and the second half of the smectite to illite conversion. The advantages and disadvantages of this situation are discussed in VELDE & VASSEUR (1992).

The determination of the I-S peak position in sediments approaching the end of the reaction sequence must be made using a peak de-summation method on the X-ray diffraction curves (LANSON & BESSON, 1992) due to the considerable proportion of discrete illite present in most samples. This is particularly critical in older basins where the proportion of illite is high relative to the I-S phase (two to three times the amount of I-S). In younger (Late Cretaceous to Tertiary) basins, the proportion of illite as an independent phase is less significant, and visual estimation of the I-S peak position is an acceptable estimation of the illite content of the I-S minerals (Fig. 2).

1.2. STRATIGRAPHY AND TEMPERATURE RELATIONSHIP

The basins chosen for the data reduction, used to determine the kinetic constants (Japan, Southern California, Texas Gulf Coast, Paris Basin) covered a significant range of geological time during which the smectite conversion pro-

ceeded, essentially 2 to 90 My. They had no significant erosion hiatuses nor did they show tectonic events of thrusting.

Completion of the reaction was found to occur in the time range of 20-200 My, at depths ranging from 2 000-5 000 m. Present-day thermal gradients in these basins range from 24-36°C/km. This covers a reasonable span of geological history in continental basins in a limited geothermal gradient context, but it does not cover the older, Early Mesozoic and Paleozoic basins. In fact the Paris Basin is the only example in the study with rocks in the 150-200 My age range. As most geologists know, the older a basin is, the more likely it is that it would have experienced a variety of thermal regimes. Hence the data from the younger wells was used as a point of comparison with the Paris Basin. The comparison is good but suggests that the Paris Basin had experienced an overall average thermal gradient slightly greater than that existing at the present time.

2. — KINETIC CONSTANT VALUES

The reactions assumed can be formalized as follows :

$$dS/dt = -k_1S \text{ with } \log(k_1) = \log(A_1) - E_1/RT$$

$$dM/dt = k_1S - k_2M \text{ with } \log(k_2) = \log(A_2) - E_2/RT$$

Note here that the second reaction depends upon the first through the amount of smectite (S) present after an increment of reaction. The smectite content of the first mineral formed in the second reaction is $M/2$ because the new $R = 1$ phase has 50 % smectite as a starting point; it is a two layer illite-smectite crystallite. The overall aggregate smectite content (the converse of illite content) is given by $S + (M/2)$. Illite content is $(100 - S)$ for the $R = 0$ phase up to a maximum of 50 % illite and $M/2$ for the $R = 1$ phase. As the reaction progresses, the portion of smectite in the $R = 0$ phase decreases, the portion of $R = 1$ in the clay fraction increases and the proportion of illite in the $R = 1$ phase increases. Each $R = 1$ crystallite changes composition towards illite by the accumulation of illite layers on its surface. The $R = 1$ phase then ranges from 50 to 100 % illite. The $R = 0$ phase ranges from 100 to 50 % illite.

The kinetic values for the reactions are based upon the assumption of a first order reaction. The first reaction values are :

$$\log A_1 = 24.4 \text{ My}^{-1}, E_1 = 76.8 \text{ kJ/mole} \quad (1)$$

The kinetic values for the second reaction derived using the Tertiary - Cretaceous age wells are :

$$\log A_2 = 7.2 \text{ My}^{-1}, E_2 = 37.4 \text{ kJ/mole} \quad (2)$$

When a thermal gradient of 35°C/km for the overall history of the Paris Basin is used to obtain the second reaction constants, one obtains :

$$\log A_2 = 3.6 \text{ My}^{-1}, E_2 = 22.2 \text{ kJ/mole} \quad (2')$$

These differences seem to be great at first sight, but in basins with an overall gradient of 20-40°C where sediments of a 3 000-4 000 m thickness occur, the differences in reaction progress are on the order of 10 % or less. We feel that the lower values (2') are more reasonable (those based upon the Paris Basin) for rather shallow, Early Mesozoic and

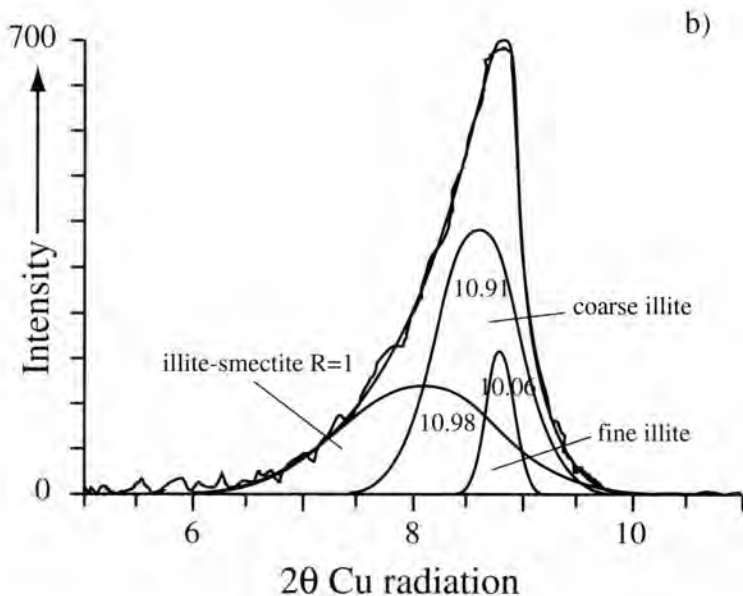
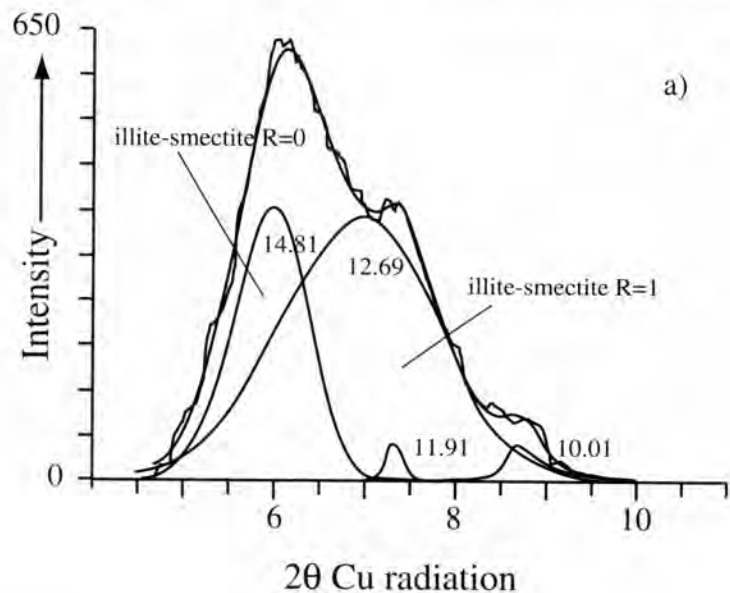


FIGURE 2
 Decomposition examples of diffraction.
 a) Typical XRD traces showing a case where $R = 0$ and $R = 1$, disordered and ordered I-S are present in the same sample;
 b) and where I-S and illite are present in the same sample.
 Band intensities and proportions can only be determined in such cases by using curve decomposition methods.

Exemples de décomposition de diffractogrammes.
 a) Coexistence, dans un même échantillon, de deux interstratifiés illite-smectite désordonné ($R = 0$) et ordonné ($R = 1$);
 b) Coexistence d'illite et d'un interstratifié I-S ($R = 1$). Dans ces deux cas, les intensités des bandes et les proportions relatives des deux composants minéraux ne peuvent être déterminées que par décomposition des diffractogrammes.

Paleozoic basins as our experience has shown in modelling data from the North Sea, Illinois basin and Paleozoic of the Paris Basin.

Moreover, we feel that the estimations of overall thermal gradient in older basins (> 200 My) can be made only on a comparative basis. If there are several wells in the same basin, one can compare their differences in overall thermal gradient throughout their history. Estimations of absolute thermal gradients should be avoided in older basins.

3. — USING THE MODEL

The input data for use in the model are time and temperature. The clay reaction kinetics are considered known. Stratigraphic layers are assumed to be deposited in a conti-

nuous manner according to the input data. For example the first layer (oldest) is noted by its total thickness, youngest age (top) and oldest age (bottom) and the temperature gradient obtained during this sedimentation. Hence a typical input sequence for a layer of deposition is :

thickness	youngest age	oldest age	thermal gradient	surface temp.
500 m	50 My	100 My	0.020° C/m	15° C

During each sedimentation period (deposition of a layer) the thermal gradient indicated is valid for all of the deposited layers as well as for the one being deposited. No compaction effects are considered. This induces errors of depth in the upper 500 to 1 000 m of sedimentation but this is probably of little importance for the clay reactions concerned. A several hundred metres in depth represents less than

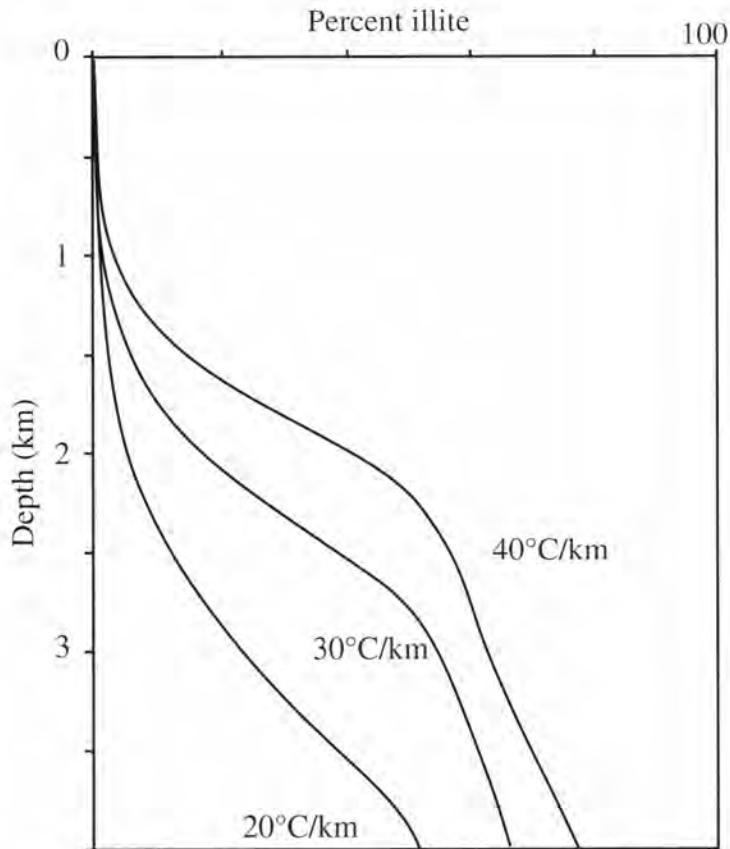


FIGURE 3

Example of burial diagenesis calculated by the VELDE & VASSEUR (1992) reaction model during a basin history of 50 My. different geothermal gradients have been used as shown; changing the gradient by a factor of two changes the shape of the illite content curve from concave to convex.

Exemple de diagenèse d'enfouissement calculé par le modèle de VELDE & VASSEUR (1992) dans une tranche de 50 Ma de l'histoire sédimentaire d'un bassin; plusieurs valeurs de gradient géothermique ont été utilisées; doubler la valeur du gradient géothermique revient à changer la forme de la courbe, de concave à convexe.

4°C in absolute temperature over a time span representing only a portion of the life of a sedimentary layer. Furthermore, no correction is made for the effects of thermal conductivity. This effect might be of major importance when thick layers of contrasting lithologies such as sandstone or carbonate are superposed on shales. The thermal gradient is by consequence considered to be a linear function of depth.

In using any model, it is imperative to use the same methods to determine the illite content (reaction progress) of the I-S phase, and the R = 0 phase. In our model these are peak width and position of the 001 band for the R = 0 phase and the peak position of the I-S R = 0 phase in the air-dried state. In both cases, it is advised to use decomposition band width and position determinations because clay mineral assemblages are frequently multi-phase and hence the overlap of bands occurs, thus obscuring diffraction peaks. This is especially important in older basins where there is often a high content of illite mineral which renders the determination of high illite content of I-S minerals difficult if not impossible by visual determination. The interference of chlorite is also avoided.

A vital input in the programme is that of the kinetic parameters for the two reactions. Those deduced by VELDE & VASSEUR (1992) are given above as based upon data from six deep wells in well established geological contexts. However, the programme allows the user to modify these values. This can only be done if there is a reason to suspect that the values used are not valid for an established, chemical reason. Changing these values to fit a given curve without

a good reason can only lead to confusion. Any use of a model must include a listing of all parameters used and the valid justification of changes in these parameters.

It is evident that if one changes the method of use of a model, the results will not be comparable to those of someone else who has done work using other parameters. If the programme is the same, then the input must be the same (method of determining illite content of I-S, kinetic parameters) in order to conclude on the same basis.

4. — OBSERVATIONS ON USE OF THE MODEL

4.1. COMPOSITION-DEPTH CURVE SHAPES

Since the clay mineral smectite to illite reaction is relatively more sensitive to its thermal history in the first stages (reaction 1), these portions of the composition-depth relations are potentially more subject to changes in thermal gradient. However, the first kilometre or so of burial shows little difference according to thermal gradient. In the first stages of the reaction, the clays are in the upper 1000-2000 m depth range where a change in gradient changes only slightly the absolute temperature. At a depth of 1000 m only a difference of between 20 and 40°C/km is 20°C but

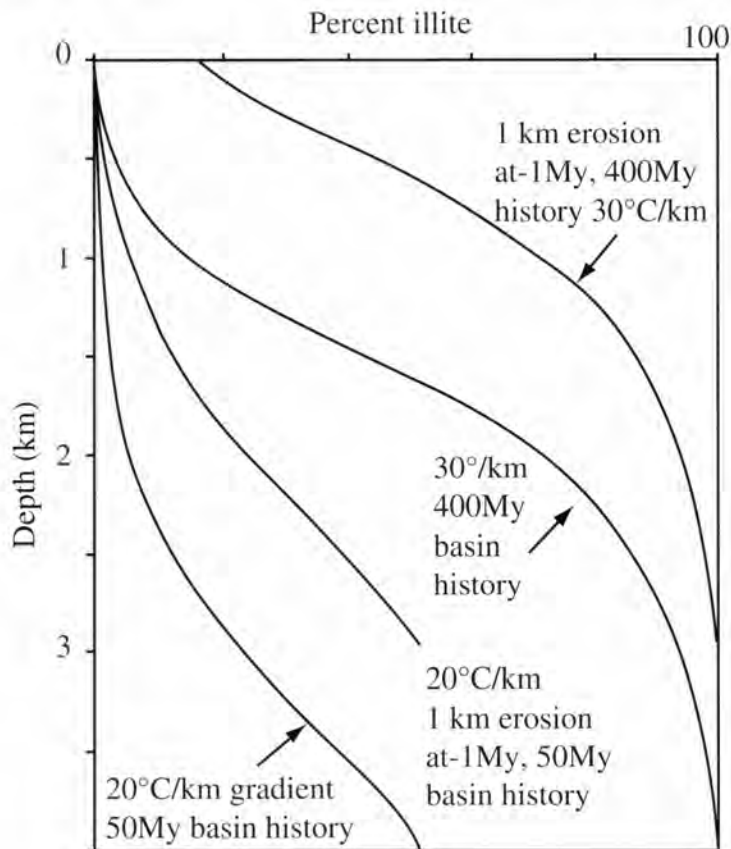


FIGURE 4

Effect of 1000 m of erosion in the last stages of basin evolution. Erosion occurs over the last 1 My of basin history. Two examples, with or without erosion are shown: one with a burial history of 50 My at 20°C/km and another with a 400 My basin history at a 30°C/km thermal gradient. In the older basin, erosion effects are seen in the upper part of the composition (reaction progress as a percentage of illite in the I-S phases) whereas in the younger, cooler basin, the effect of erosion can be confused with a slightly higher thermal gradient.

Effet d'une érosion de 1000 m dans les derniers stades d'évolution du bassin. L'érosion se produit dans le dernier million d'années de l'histoire du bassin. Deux cas, avec ou sans érosion, sont étudiés ici: le premier avec un enfouissement pendant 50 Ma et un gradient géothermique de 20°C/km, le second avec un enfouissement pendant 400 Ma et un gradient géothermique de 30°C/km. Dans le bassin le plus ancien, les effets des deux gradients sont nettement différents dès la partie supérieure (l'avancement de la réaction est indiqué par le pourcentage d'illite dans les phases I-S) tandis que dans le bassin le plus récent, les effets de l'érosion ne permettent pas de distinguer avec certitude les effets des deux gradients géothermiques.

in fact the reaction does not progress much more at 20 than 40°C, both temperatures being too low to increase the conversion. Hence the upper portions of the reaction sequence are of little help in determining the thermal gradient. This is shown in Figure 3.

It should be noted that the composition–depth curve is convex or concave depending upon the heating rate during burial. This is a very strong indication of thermal gradient. In general, most of the changes in clay composition occur in the deeper part of the series in Tertiary and Early Cretaceous age samples. If the series is older than Cretaceous, the composition curve "rises" to higher levels in the sequence, as seen in Figure 4. Still, the initial 1000 m or so show little clay conversion.

However, if the illite content of the R = 0 minerals is rather high at or near the present-day surface, 80-60 %, there is a good chance that the upper part of the sedimentary sequence has been eroded. The clay composition in the upper 1000-2000 m of a well can be used to determine the missing section.

4.2. EROSION

If erosion occurs, the normal clay mineral reaction sequence should be modified in some way. The most obvious effect can be seen when erosion occurs at the end

of the sequence of sedimentation and burial. In Figure 4 erosion was postulated in the young, low temperature series (20°C/km, 50 My). Rapid erosion shifts the curve to higher levels, giving a similar curve to that of a longer burial period or a higher temperature regime. Since one normally would have the stratigraphic record at hand to model a series, the only remaining but significant confusion will be between two different thermal regimes, a significant problem.

In the case of a more mature series, either by a longer period of burial or by higher temperatures, erosion at the top leaves a series near the surface with initial maturity that is too high, one that begins without the initial slow maturation, typical of normal sequences.

Erosion in the early stages of basin history will be difficult to estimate from a composition–depth curve because the change in reaction progress will be small due to the small differences in absolute temperature experienced by the remaining sediments. This is illustrated in Figure 5 where 1000 m of sediment were eroded after burial in the sequence to 2000 m during 200 My under a gradient of 30°C/km. After erosion, burial continued with the deposition of a further 2000 m of sediments during 200 My. Only a small change in illite content in the oldest and deepest sediments is produced.

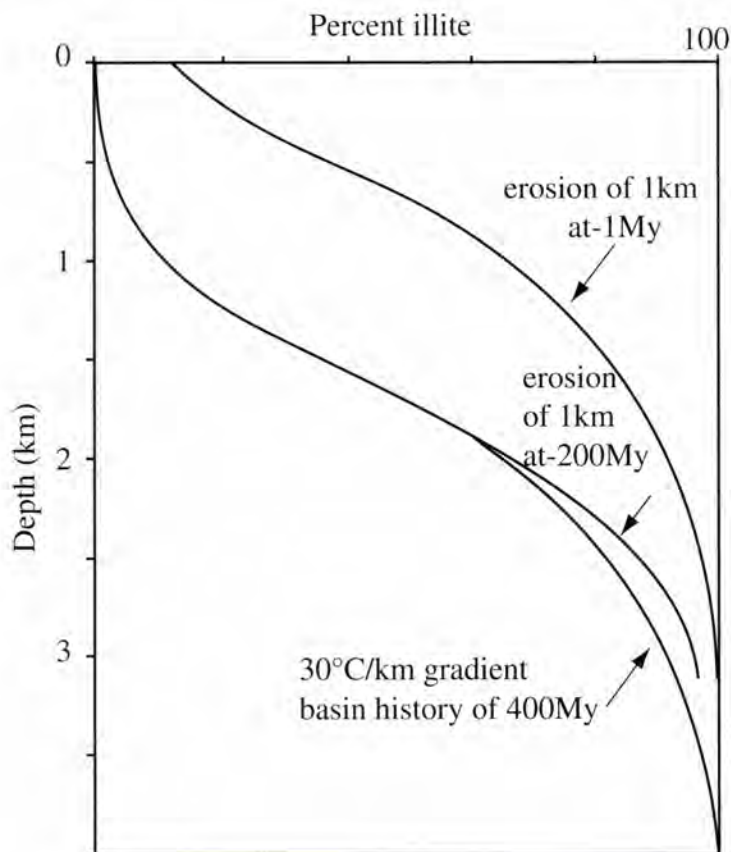


FIGURE 5

Effect of erosion in the earlier stages of basin history. Lower curves show the effect of 1000 m of erosion at a 200 My age in the basin with an overall history of 400 My. This is compared to erosion in the last 1 My history as in Figure 4.

Effets de l'érosion dans les stades précoces de l'histoire d'un bassin. Les courbes inférieures sont calculées pour une érosion de 1000 m d'épaisseur se produisant à 200 Ma dans un bassin dont l'histoire couvre 400 Ma. Ceci est à comparer avec les effets d'une érosion se produisant durant le dernier million d'années de l'histoire du bassin comme dans la Figure 4.

5. — CONCLUSION

In general, the upper portion of a sedimentary sequence can give information through its clay mineralogy concerning the possible existence of erosion late in the history of the basin. The lower portions of the well will show the influence of temperature through thermal gradients or previous deeper burial.

Erosion events early in the history of a basin are very difficult to evaluate using the clay kinetic model. As mentioned above, because the change in temperature in the sediment is only minor the reaction advancement progress is consequently minor also. It is quite possible to bury and erode sediments 1000-2000 m above a given layer without changing the clay composition by more than a few percent of illite content. The effect is all the more difficult to observe when the sediment is older or has been buried deeply following the erosion event. The subsequent reaction parameters of time and increased temperature tend to smooth out the differences in clay composition.

6. — REFERENCES

- LANSON, B. & BESSON, G. (1992). — Characterization of the end of smectite-to-illite transformation: decomposition of X-ray patterns. — *Clays and Clay Miner.*, **40**, 40-52.
- REYNOLDS, R.C. (1985). — Description of program NEWMOD for the calculation of the one-dimensional X-ray diffraction patterns of mixed-layered clays. — Dept. Earth Sciences, Dartmouth College, Hanover, New Hampshire, 23 pp.
- VELDE, B. & VASSEUR, G. (1992). — Estimation of the diagenetic smectite to illite transformation in time-temperature space. — *Amer. Mineralogist*, **77**, 9-10, 967-976.
- VELDE, B., SUZUKI, T. & NICOT, E. (1986). — Pressure-temperature-composition of illite-smectite minerals: Niger delta mudstones and other examples. — *Clays and Clay Miner.*, **34**, 435-441.