

基于热模拟实验的富有机质泥页岩成岩作用及演化特征

栾国强¹ 董春梅^{1,2,3} 马存飞¹ 林承焰^{1,2,3} 张津营⁴
吕夏霏¹ Muhammad Aleem Zahid^{1,5}

(1.中国石油大学(华东)地球科学与技术学院 山东青岛 266580;2.山东省油藏地质重点实验室 山东青岛 266580;
3.中石油油气储层重点实验室中国石油大学(华东)研究室 山东青岛 266580;4.中国石油大学(北京)地球科学学院 北京 102200;
5.Faculty of Marine Sciences, Lasbela University, Uthal, Balochistan 90250, Pakistan)

摘要 富有机质泥页岩蕴含丰富的油气资源,但成岩研究基础薄弱,已成为制约页岩油气勘探开发进程的重要因素。通过开展成岩热模拟实验,结合扫描电镜观察、流体成分测试及有机酸测试等实验测试手段,全面描述实验过程中所发生的水—岩化学反应,试图揭示泥页岩成岩过程及成岩演化规律。研究结果显示,有机质热演化过程中存在一个较宽的有机酸生成窗口,对孔隙流体性质具有重要影响;长石和方解石存在接力溶蚀现象,长石溶蚀高峰过后紧接着出现方解石溶蚀高峰,但方解石溶蚀窗较窄,此后出现方解石重新沉淀结晶;黏土矿物转化及长石的溶蚀过程中会产生大量自生微晶石英,成链状或簇状胶结泥页岩骨架。泥页岩地层作为一个相对封闭体系,各类成岩作用之间相互关联,相互影响,构成错综复杂的成岩体系,进一步增加其成岩作用研究难度。

关键词 泥页岩 成岩作用 模拟实验

第一作者简介 栾国强 男 1989年出生 博士研究生 油气储层地质 E-mail: luanupc@163.com

中图分类号 P618.13 **文献标识码** A

0 引言

“成岩作用”一词早在19世纪中期便被提出,直至20世纪七、八十年代才受到重视,因为在储集性评价和预测中的重要作用,成岩作用研究在近40年来取得了重要进展^[1]。成岩作用是指沉积物沉积之后到变质之前所发生的一系列物理、化学、生物作用^[2],是一个极其复杂的过程^[3]。

泥页岩沉积记录占地表总沉积记录三分之二以上^[4],但对其成岩作用的研究程度远不及砂岩和碳酸盐岩。泥页岩仅作为常规储层成岩作用的物质库在相关研究中被涉及;砂岩储层中石英次生加大的物质来源^[5-9],白云石化作用中镁离子的物质来源^[10],深层次生溶蚀孔隙形成所需的二氧化碳和有机酸的物质来源^[11-12]。但近年来,随着页岩油气在世界能源结构中所占比重越来越大,作为非常规油气储层,泥页岩基础研究不足的问题逐渐突显出来。上世纪六、七十年代,对黏土矿物晶体特征及成岩转化研究已成体系,但泥页岩混合特征明显,黏土岩成岩演化规律显然不能完全体现泥页岩成岩演化特点。近年来,对富有机质泥页岩储层成岩过程及演化机理的研究

越来越受到地质学家的重视。Loucks *et al.*^[13]和Miliken *et al.*^[14]针对北美地区页岩开展了系统的成岩演化研究;王秀平等^[15]研究川南地区龙马溪组黑色页岩成岩作用,认为龙马溪组页岩经历了无机和有机成岩共同改造,并从成岩角度解释了页岩储层成因机制;董春梅等^[16]开展物理模拟实验,研究泥页岩高温热演化过程中矿物转化和储集空间演化特征。

富有机质暗色泥页岩是由有机质和粉砂级、黏土级矿物颗粒构成的集合体,在埋藏演化过程中,干酪根热解与无机矿物成岩相互耦合,控制其成岩作用类型和成岩演化特点。通过设计一系列温度的热模拟实验,探讨富有机质暗色泥页岩中有机质与无机矿物相互耦合的成岩演化过程。

1 实验研究

1.1 样品信息

实验样品为济阳拗陷沾化凹陷罗A井沙三下亚段富有机质暗色泥页岩,有机碳含量为4.37%,镜质体反射率为0.70%,处于生油初期。干酪根类型为I型(图1F),其详细有机地化特征见表1。实验样品发育断续纹层,纹层层偶主要由两部分组成,一部分

是富有机质黏土层,另一部分为泥晶方解石层(图1A),XRD 数据显示方解石含量为 50%,黏土矿物占 17%,以伊蒙混层和伊利石为主,分别占黏土矿物总量的 62%和 38%(图 2)。此外页岩中含有部分粉砂级石英和长石颗粒,零星分布(图 1B,D)。草莓状黄铁矿直径在 2~10 μm 之间,相对富集于富有机质黏土层中(图 1C,E)。

表 1 样品信息

Table 1 The information of sample

基本信息		显微组分		有机碳	
凹陷	沾化凹陷	腐泥组	97.3%	S ₁	0.55 mg/g
井名	罗 A 井	壳质组	0.3%	S ₂	14.06 mg/g
深度	XXXXm	镜质组	2.3%	T _{max}	444℃
层位	沙三下亚段	惰质组	0	TOC	4.37%
岩性	灰褐色油页岩	干酪根类型	I	R _o	0.70%

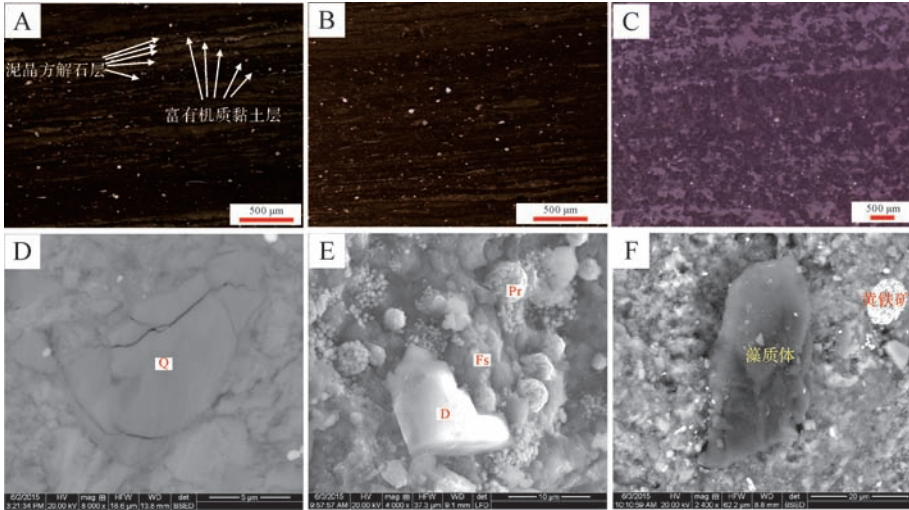


图 1 富有机质泥页岩样品微观照片

A.断续纹层,泥晶方解石透镜状断续成层,单偏光;B.零星状分布的粉砂,单偏光;C.富有机质黏土层中富含球粒状黄铁矿,反射光;D.陆源碎屑石英;E.草莓状黄铁矿直径 2~10 μm;F.样品中所含干酪根显微组分—藻质体(Pr 黄铁矿,D 白云石,Fs 钾长石,Q 石英,下同)。

Fig.1 The micro photos of the organic-rich shale sample

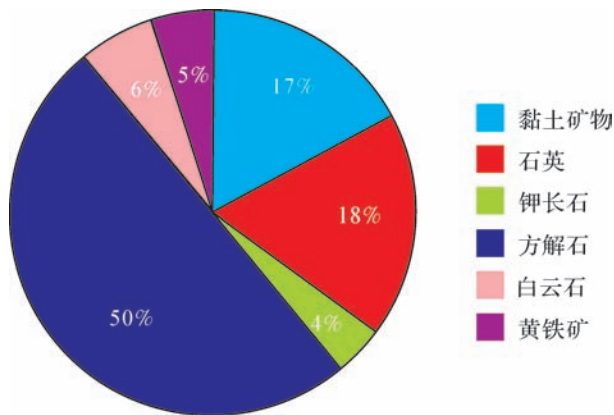


图 2 实验样品矿物组成(来自于 XRD 数据)

Fig.2 The composition of the sample(the data from XRD)

1.2 实验设计

实验设备为哈市合金材料高压釜,最大容量 1 000 mL,最高耐受温度 350℃,最高耐受压力 50 MPa。本次研究共设置四组实验,实验设计温度分别是 150℃,200℃,250℃,300℃,分别对应压力为 15

MPa,20 MPa,25 MPa,30 MPa。每组实验加入去离子水 200 mL,加热过程中升温时间为 4 h,恒温时间为 48 h,开启高压釜前有 12 h 自然降温过程(表 2)。

表 2 实验设置数据

Table 2 Condition of the experiments

组号	压力 /MPa	起始温度 /℃	升温时间 /h	恒温温度 /℃	恒温时间 /h	加水量 /mL
1	15	25	4	150	48	200
2	20	25	4	200	48	200
3	25	25	4	250	48	200
4	30	25	4	300	48	200

2 实验结果

2.1 有机酸

在热演化早期,干酪根含氧侧链断裂,会产生部分有机酸。此外,沥青的进一步裂解、氧化性矿物的氧化作用及油气的微生物降解也会产生一定数量的有机酸^[17]。朱抱荃等^[18]对酒东、南堡、泌阳三地不

同成岩阶段干酪根的产酸量和 O/C 原子比进行了测定,测试结果表明干酪根产酸量与 O/C 原子比含量呈正比,即干酪根产酸潜力受干酪根类型和成熟度的共同控制。近年来国内外学者对各地烃源岩中干酪根的产酸能力进行了一系列实验测试,发现不同地区不同类型干酪根产酸能力差距较大,东营凹陷沙四段未成熟 I 型干酪根产酸潜力在 6.71~35.59 mg/g 之间^[19],塔里木盆地轮南 54 井低成熟 II—III 型干酪根产酸潜力在 0.77~9.48 mg/g 之间^[20],挪威大陆架未成熟的煤型干酪根产酸潜力在 6.48~30.16 mg/g^[21]。

不同干酪根产生有机酸的种类和数量有区别^[22],本次实验样品含 I 型干酪根,实验后对水溶液中的有机酸种类、含量进行了检测。检测发现溶液中所含有机酸种类多样,一元羧酸、二元羧酸及多元羧酸均有出现(图 3,4)。不同温度实验溶液中有机酸的种类和含量有较大区别,150℃ 实验溶液中主要含有乙酸、琥珀酸和酒石酸,200℃ 实验溶液中主要含有乙酸、琥珀酸、酒石酸、富马酸和柠檬酸,250℃ 实验溶液中含有乙酸、琥珀酸、酒石酸、富马酸、柠檬酸、异柠檬酸和顺乌头酸,300℃ 实验溶液中主要含有甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、琥珀酸、酒石酸、富马酸、柠檬酸和顺乌头酸。整体来看,随温度升高,有机酸种类和数量

均有增加(图 4),特别是在 300℃ 组实验中出现了之前未出现的甲酸、丙酸和丁酸等短链一元羧酸,这可能与沥青的进一步裂解、氧化性矿物的氧化作用有关^[19]。进入生油窗后,随温度升高,有机酸在浓度和种类上呈增长趋势,这说明在干酪根热解生烃过程中存在一个较长的产酸周期,生油窗初期有机酸的产生主要与干酪根早期脱羧作用有关,烃类裂解和石膏等氧化性矿物对有机质的氧化是后期有机酸持续产生的重要原因。

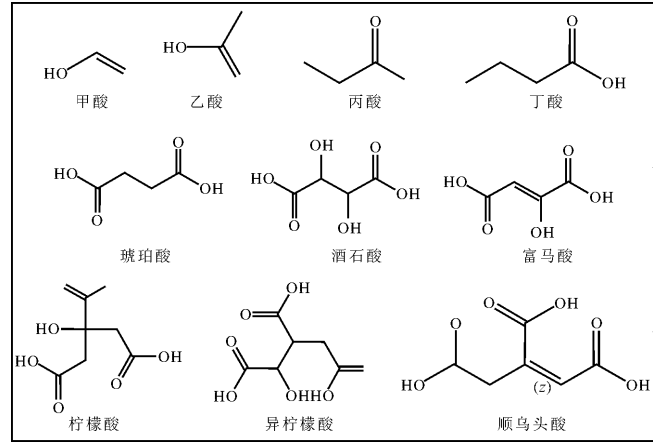


图 3 实验涉及有机酸化学结构式

Fig.3 The chemical structural formula of organic acids in the experiment

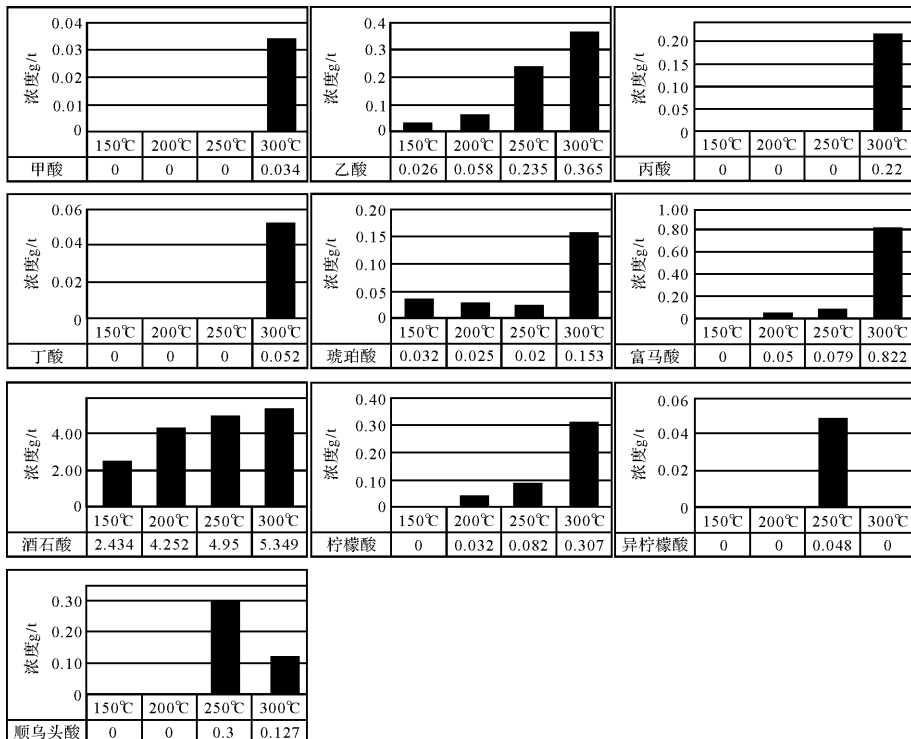


图 4 模拟实验中有有机酸种类及其含量

Fig.4 The kinds and concentrations of organic acids in the simulation experiment

2.2 无机元素

富有机质页岩具有细粒、混积特征,在一定的沉积和成岩环境下会产生特定的矿物组合,这些矿物组合的类型和性质决定了泥页岩的成岩演化特点和岩石物理性质,特别是在深埋藏阶段,泥页岩中孔隙水难以排出,成岩过程中元素总量基本不变,元素的存在形式随温度—压力—孔隙流体性质的变化而发生变化。因此孔隙流体离子浓度变化可以间接反映成岩作用的类型和强度。

实验后对溶液中的钠、镁、钾、钙离子浓度进行了测试。钠离子浓度最高,在四组实验中含量较稳定,钾离子浓度表现出随温度升高而升高的趋势,反应了钾长石随温度升高溶蚀量增加的过程。钙离子浓度在 200℃~250℃ 之间快速升高,之后出现明显降低,这与扫描电镜下观察到的方解石的溶蚀和此后出现的方解石重结晶现象相对应。镁离子浓度最低,而且变化极不稳定,但与钙离子变化相似,在 200℃~250℃ 有一个快速上升的过程,之后出现明显下降,这与白云石在该阶段的溶蚀和重结晶现象相符(图 5)。

2.3 成岩作用

董春梅等曾针对不同岩相类型的富有机质泥页岩开展成岩物理模拟实验,并观察到实验过程中发生的主要成岩现象有黏土矿物转化,不稳定矿物的溶蚀及重结晶作用^[16]。为了确定实验过程中发生的主要成岩作用类型,本次实验对样品进行了扫描电镜观察和对比,发现主要成岩现象有长石(钾长石为主)及方解石的溶蚀作用和部分自生矿物的产生。

长石是储层中重要的易溶矿物,在实验开始前样品中就已经存在长石的溶蚀现象(图 6A),同时伴有大量自生石英的产生(图 7C)。在钙长石、钠长石和钾长石三类典型的长石中,钙长石稳定性最低,特别是在泥页岩沉积成岩环境下,颗粒细小,难以保存;钠长石稳定性中等,钾长石稳定性最高^[23],根据 XRD 数据,该岩石样品中长石以钾长石为主,钾长石稳定性随温度升高具有明显降低的趋势,随实验温度升高,钾长石溶蚀程度明显增强,实验进行到 300℃ 时,长石颗粒只剩少量残余(图 6A~F)。

对于碳酸盐矿物,在 200℃ 之前,存在重结晶和方解石交代钾长石的成岩现象(图 6D),200℃ 以后碳酸盐岩矿物开始出现明显溶蚀,而到 300℃ 时,样品局部出现方解石重结晶现象(图 7A)。这说明碳酸盐矿物的溶蚀并非随温度升高而一味增强,而是在 200℃ 到 250℃ 之间存在溶蚀窗(图 5),之后随温度升高出现倒退溶蚀现象^[24-25],特别是由于 TSR 反应过程中释放钙离子和二氧化碳以及蒙脱石在伊利石化过程中释放出钙、镁等离子,影响碳酸盐原有的水岩平衡,导致重新沉淀结晶(图 7A)。

泥页岩是重要的沉积记录载体,同时也是一座巨大的二氧化硅储集库^[26],不仅包含陆源碎屑石英(图 1D)、生物成因石英,在成岩作用阶段,长石溶蚀(图 6F)及蒙脱石向伊利石转化(图 7A、图 8A,B,C)也会释放出大量的 SiO_2 ^[27-28]。研究表明,在蒙脱石向伊利石转化过程中,蒙脱石质量的 17%~23% 转化为 SiO_2 ^[29],泥页岩中自生石英多以团簇状和链状形式

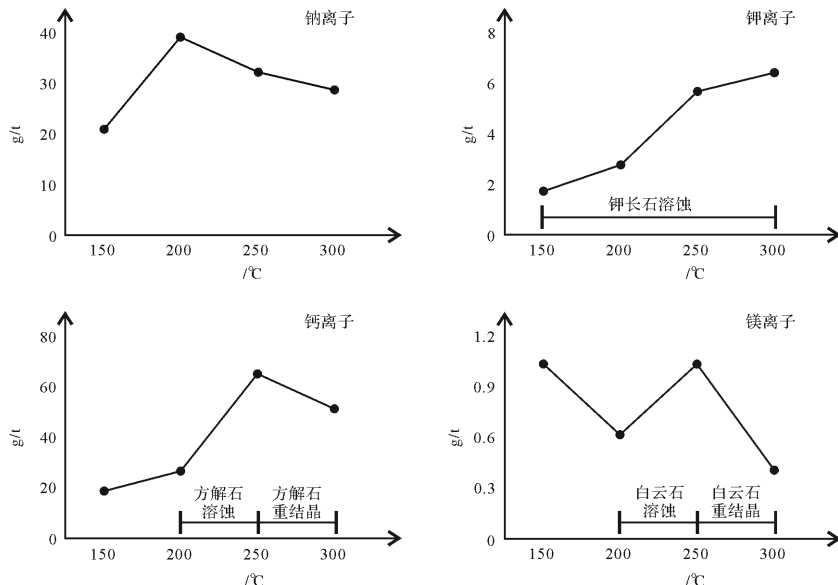


图 5 溶液中离子浓度

Fig.5 The concentration of ions in the solution

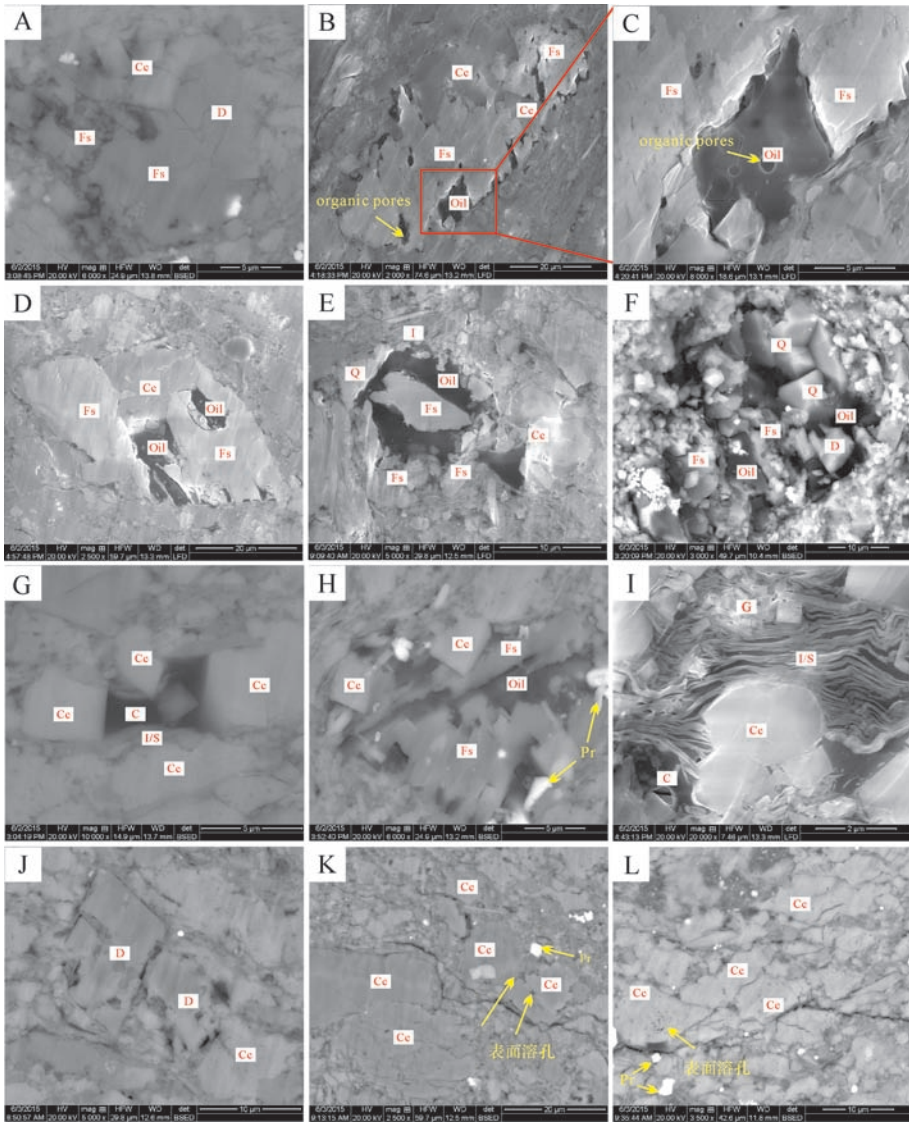


图6 实验过程中发生的主要溶蚀作用

A.原始样品中长石边缘溶蚀;B.溶蚀孔沿解理向长石内部扩展,溶蚀孔隙被沥青充填,局部发育方解石交代长石现象,150℃;C.长石溶蚀孔隙被沥青充填,沥青内部发育气泡状有机质孔,150℃;D.溶蚀孔切穿长石颗粒,并伴有方解石交代长石现象,200℃;E.长石颗粒溶蚀残余,周围充满沥青,250℃;F.长石溶蚀残余,伴有自生石英颗粒,300℃;G.原始样品中重结晶的方解石晶粒;H.方解石微晶发育在长石溶蚀孔隙中,其余孔隙被沥青充填,成岩黄铁矿不规则状散布在长石溶蚀孔周边,150℃;I.方解石被伊蒙混层包裹,黏土晶间孔充满沥青,石膏出现明显溶蚀,200℃;J.白云石和方解石出现溶蚀,250℃;K.方解石颗粒表面出现溶孔,部分孔隙被菱形和不规则状黄铁矿充填;L.方解石内部出现蜂窝状溶孔,300℃ (Cc 方解石, Oil 沥青, I/S 伊蒙混层, I 伊利石, C 有机质, G 硬石膏, 下同)。

Fig.6 The main dissolution in the experiment

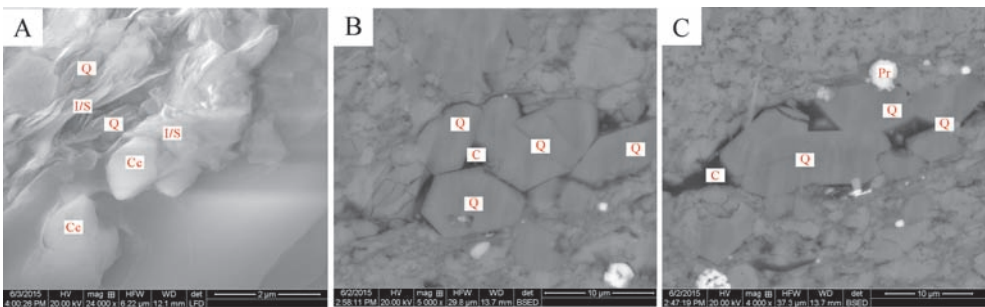


图7 实验中发生的主要重结晶作用

A.伊蒙混层中的微晶石英和方解石晶体,300℃;B.裂缝中自生微晶石英颗粒,原始样品;C.长石溶蚀孔中的自生微晶石英颗粒,原始样品。

Fig.7 The main dissolution in the experiment

出现(图 6F、图 7B,C),在空间上形成自生石英骨架,这对于泥页岩成岩演化后期脆性的形成至关重要,且自生石英骨架中的粒间孔隙也是一类重要的储集空间。

样品中含有少量硬石膏(图 6I),实验过程中,干酪根热解生烃,与硬石膏发生 TSR 反应,产生 H_2S 气体,实验后释压过程中具有非常明显的臭味,部分硫化氢会与溶液中铁离子反应形成黄铁矿(图 6H,K,L)。

为进一步研究高演化条件下方解石和自生石英微晶的成岩特征,特补充了 $400^\circ C$ 、 $500^\circ C$ 和 $600^\circ C$ 三组实验。 $400^\circ C$ 实验后,位于黏土矿物晶间孔隙中的自生方解石微晶明显增加(图 8A),在伊蒙混层表面可见硅质球粒(图 8B)。 $500^\circ C$ 实验后样品表面被方解石微晶和石英微晶所覆盖,石英微晶主要分布于黏土层表面(图 8C)。 $600^\circ C$ 实验后形成的方解石微晶以麦片状为主,少量球粒状,同时伴随产生大量放射状硅灰石(图 8D,E,F)。

3 讨论

相比于砂岩储层,泥页岩储层因其体系封闭性和矿物组成多样性而具有显著不同的成岩演化特点。砂岩孔隙水中成岩物质可以来自临近地层,同时也可以向临近地层驱排,但泥页岩孔隙水中大部分成岩物质自产自销,小部分向外驱排进入临近砂岩,几乎没有外来成岩物质。泥页岩储层的这一特点使得发生

在其中的各类成岩作用相互关联,一种成岩作用的产物同时又是另一种成岩作用的反应物、同一矿物发生不同成岩作用或者不同成岩作用形成相同产物,各类成岩作用之间相互促进或抑制,构成泥页岩成岩体系(图 9)。在此体系中,有机质热解作用是各类成岩作用发生重要的推动剂,一方面有机质热演化过程中产生有机酸,促进酸性不稳定矿物的溶蚀,另一方面,高温下有机烃类可作为还原剂还原岩石中的氧化性矿物,进一步影响水—岩平衡。长石溶蚀发生在整个实验演化过程中,但 $250^\circ C$ 条件下溶蚀强度有所缓和,溶液中钾离子的增长速度也相应减缓,这可能与该时期碳酸盐岩大量溶解消耗有机酸有关系。长石和方解石溶蚀机理不同,方解石溶蚀属于全等溶蚀,溶蚀产物全部以离子形式进入溶液,因此受到体系中其他成岩作用影响更大,其水—岩平衡转移的偶然性更大(图 9 反应⑤);长石溶蚀属于不全等溶蚀,溶蚀产物一部分以离子形式进入溶液,另一部分转化为其他矿物,因此受到溶液中其他离子影响相对较小(图 9 反应①)。钾长石溶蚀产生的二氧化硅,以石英微晶的形式充填于溶蚀孔隙中(图 10),对于泥页岩后期岩石脆性的形成也具有重要意义。蒙脱石向伊利石的转化对温度响应非常敏感^[26],钾长石的溶蚀会为这一反应提供 K^+ (图 9 反应①②;图 10),该转化过程也会产生石英微晶,这部分自生石英微晶多出现在伊

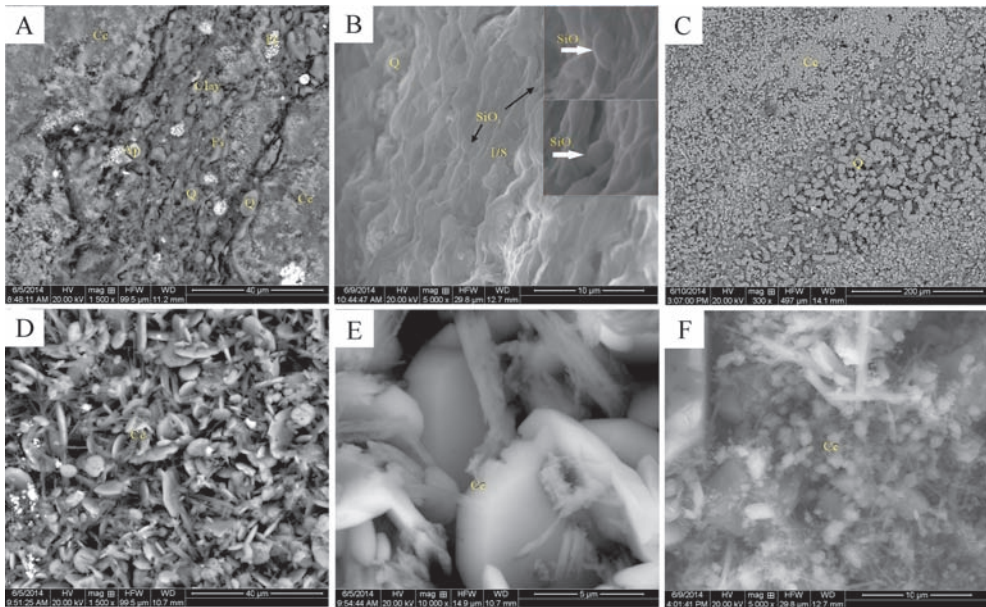


图 8 高演化条件下石英和方解石成岩特征

A.黏土晶间孔中的自生石英微晶, $400^\circ C$; B.伊蒙混层表面硅质小球, $400^\circ C$; C.微晶石英和方解石覆盖整个样品表面, $500^\circ C$; D.麦片状方解石,底部为放射状硅灰石, $600^\circ C$; E.麦片状方解石微晶, $600^\circ C$; F.球粒状方解石微晶, $600^\circ C$ 。

Fig.8 Diagenetic behavior of quartz and calcite under the condition of high evolution

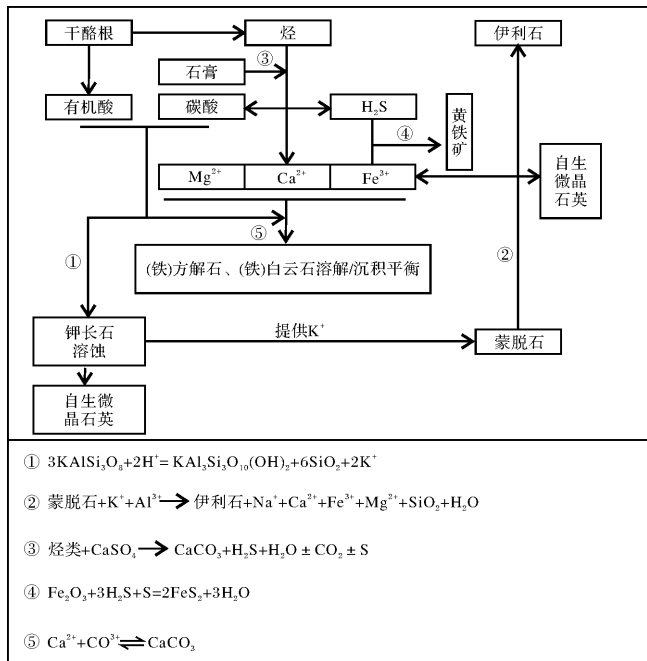


图9 实验中泥页岩样品成岩体系简图

Fig.9 The diagram of diagenesis system of organic rich shale in the experiment

蒙混层或伊利石的晶间孔隙中(图10)。黏土矿物转化的同时还会释放诸如 Na^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} 等离子(图9反应②)影响或直接参与其他成岩反应。样品中含有少量硬石膏(图6I),与有机烃类发生 TSR 反应(图9反应③),产生 H_2S ,部分 H_2S 还原 Fe^{3+} 生成黄铁矿(图9反应④),还有一部分硫化氢残留在高压反应釜中(图10)。TSR 反应过程中产生的 CO_2 和 Ca^{2+} 与黏土转化过程中产生的 Mg^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} 共同参与到碳酸盐岩溶解—沉淀平衡反应中。

4 结论

(1) 干酪根热解生烃过程中存在一个较长的产酸窗口,生油初期有机酸的产生与脱羧作用有关,之后有机酸的生成更依赖于沥青的进一步裂解和氧化性矿物对有机质的氧化作用。

(2) 长石稳定性低于方解石,在成岩过程中存在接力溶蚀现象,既先出现长石溶蚀高峰,之后伴随方解石溶蚀,且方解石溶蚀存在溶蚀窗现象,本次实验中方解石的溶蚀窗出现在 $200^{\circ}C \sim 250^{\circ}C$ 。

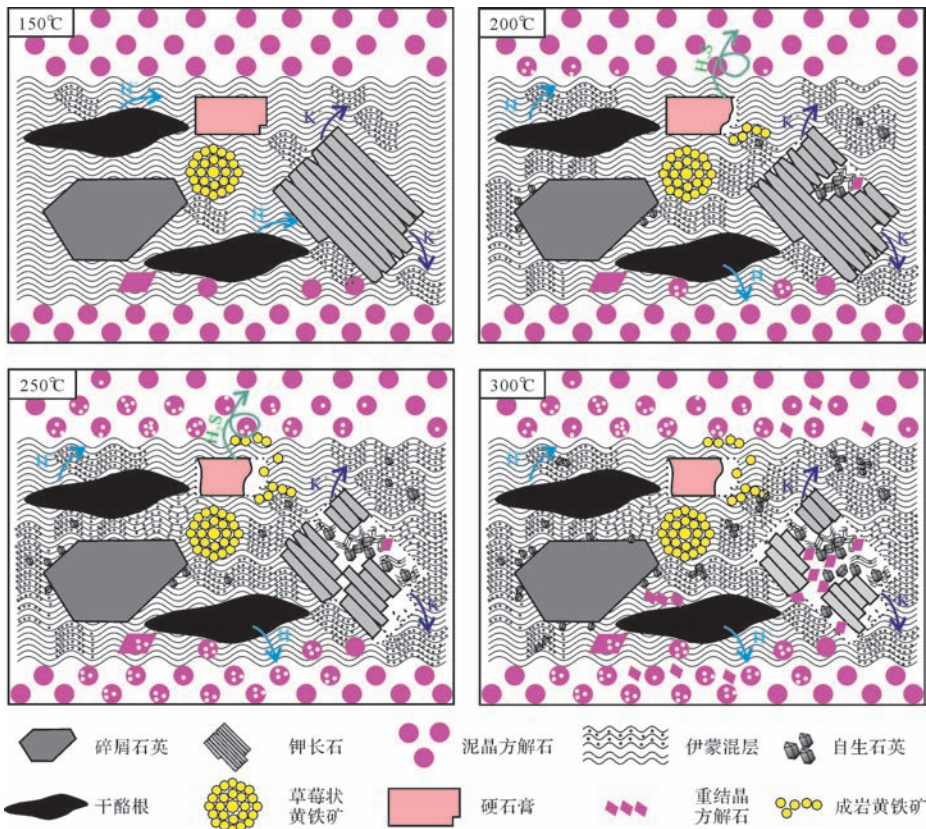


图10 富有机质泥页岩成岩演化模式简图

Fig.10 The diagram showing diagenetic evolution model of organic rich shale

(3) 随着泥页岩演化程度加深,石英和方解石的胶结作用越来越强。

参考文献 (References)

- 樊爱萍,杨仁超,李义军. 成岩作用研究进展与发展方向[J]. 特种油气藏, 2009, 16(2): 1-8. [Fan Aiping, Yang Renchao, Li Yijun. Research progress and development tendency of diagenesis study[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2009, 16(2): 1-8.]
- 郑凌茂,庞明. 碎屑储集岩的成岩作用研究[M]. 武汉:中国地质大学出版社, 1989. [Zheng Junmao, Pang Ming. Diagenesis Study of Clastic Rock Reservoirs[M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 1989.]
- 刘建清,赖兴运,于炳松,等. 成岩作用的研究现状及展望[J]. 石油实验地质, 2006, 28(1): 65-72. [Liu Jianqing, Lai Xingyun, Yu Bingsong, et al. The current situation and developing tendency of the study on diagenesis[J]. Petroleum Geology and Experiment, 2006, 28(1): 65-72.]
- Schieber J. Sedimentary features indicating erosion, condensation, and hiatuses in the Chattanooga Shale of Central Tennessee: relevance for sedimentary and stratigraphic evolution [M]//Schieber J, Zimmerle W, Sethi P S. Shales and Mudstones. Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 1998.
- Sibley D F, Blatt H. Intergranular pressure solution and cementation of the Tuscarora orthoquartzite [J]. Journal of Sedimentary Research, 1976, 46(4): 881-896.
- Land L S, Dutton S P. Cementation of a Pennsylvanian deltaic sandstone: isotopic data [J]. Journal of Sedimentary Research, 1978, 48(4): 1167-1176.
- Boles J R, Franks S G. Clay diagenesis in Wilcox sandstones of south-west Texas: implications of smectite diagenesis on sandstone cementation [J]. Journal of Sedimentary Research, 1979, 49(1): 55-70.
- Land L S. Frio sandstone diagenesis, Texas Gulf Coast: a regional isotopic study [M]//McDonald D A, Surdam R C. Clastic Diagenesis. American Association of Petroleum Geologists Memoir, 1984, 37: 47-62.
- Milliken K L, McBride E F, Land L S. Numerical assessment of dissolution versus replacement in the subsurface destruction of detrital feldspars, Oligocene Frio Formation, South Texas [J]. Journal of Sedimentary Research, 1989, 59(5): 740-757.
- Mattes B W, Mountjoy E W. Burial dolomitization of the Upper Devonian Miette Buildup, Jasper National Park, Alberta [M]//Zenger D H, Dunham J B, Ethington R L. Concepts and Models of Dolomitization. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Special Publication, 1980, 28: 259-297.
- Surdam R C, Crossey L J, Hagen E S, et al. Organic-inorganic interactions and sandstone diagenesis [J]. AAPG Bulletin, 1989, 73(1): 1-23.
- 朱筱敏,王英国,钟大康,等. 济阳坳陷古近系储层孔隙类型与次生孔隙成因 [J]. 地质学报, 2007, 81(2): 197-204. [Zhu Xiaomin, Wang Yingguo, Zhong Dakang, et al. Pore types and secondary pore evolution of Paleogene reservoir in the Jiyang sag [J]. Acta Geologica Sinica, 2007, 81(2): 197-204.]
- Loucks R G, Reed R M, Ruppel S C, et al. Spectrum of pore types and networks in mudrocks and a descriptive classification for matrix-related mudrock pores [J]. AAPG Bulletin, 2012, 96(6): 1071-1098.
- Milliken K L, Esch W L, Reed R M, et al. Grain assemblages and strong diagenetic overprinting in siliceous mudrocks, Barnett Shale (Mississippian), Fort Worth Basin, Texas [J]. AAPG Bulletin, 2012, 96(8): 1553-1578.
- 王秀平,牟传龙,王启宇,等. 川南及邻区龙马溪组黑色岩系成岩作用 [J]. 石油学报, 2015, 36(9): 1035-1047. [Wang Xiuping, Mou Chuanlong, Wang Qiyu, et al. Diagenesis of black shale in Longmaxi Formation, southern Sichuan Basin and its periphery [J]. Acta Petrolei Sinica, 2015, 36(9): 1035-1047.]
- 董春梅,马存飞,栾国强,等. 泥页岩热模拟实验及成岩演化模式 [J]. 沉积学报, 2015, 33(5): 1053-1061. [Dong Chunmei, Ma Cunfei, Luan Guoqiang, et al. Pyrolysis simulation experiment and diagenesis evolution pattern of shale [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2015, 33(5): 1053-1061.]
- 陈传平,梅博文,易绍金,等. 地层水中低分子量有机酸成因分析 [J]. 石油学报, 1995, 16(4): 48-54. [Chen Chuanping, Mei Bowen, Yi Shaojin, et al. An analysis for origins of low molecular weight organic acids in formation waters [J]. Acta Petrolei Sinica, 1995, 16(4): 48-54.]
- 朱抱荃,程中第,应凤祥. 地层干酪根有机酸与储层次生孔隙的关系 [J]. 石油实验地质, 1996, 18(2): 206-215. [Zhu Baoquan, Chen Zhongdi, Ying Fengxiang. Relation of organic acid generated by kerogen to secondary porosity of reservoir [J]. Experimental Petroleum Geology, 1996, 18(2): 206-215.]
- 曾溅辉,朱志强,吴琼,等. 烃源岩的有机酸生成及其影响因素的模拟实验研究 [J]. 沉积学报, 2007, 25(6): 847-851. [Zeng Jianhui, Zhu Zhiqiang, Wu Qiong, et al. Experimental study on the generation of organic acids from source rocks and its effect factors [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2007, 25(6): 847-851.]
- 陈传平,梅博文,贾发敬,等. 生油岩产生低分子量有机酸的模拟实验研究 [J]. 地球化学, 1994, 23(2): 155-160. [Chen Chuanping, Mei Bowen, Jia Fajing, et al. Experimental study on simulation of the generation of low-molecular weight organic acids from source rocks [J]. Geochimica, 1994, 23(2): 155-160.]
- Barth T, Bjørlykke K. Organic acids from source rock maturation: generation potentials, transport mechanisms and relevance for mineral diagenesis [J]. Applied Geochemistry, 1993, 8(4): 325-337.
- Surdam R C, Crossey L J. Integrated diagenetic modeling: a process-oriented approach for clastic systems [J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 1987, 15: 141-170.
- 黄可可,黄思静,佟宏鹏,等. 长石溶解过程的热力学计算及其在碎屑岩储层研究中的意义 [J]. 地质通报, 2009, 28(4): 474-482. [Huang Keke, Huang Sijing, Tong Hongpeng, et al. Thermodynamic calculation of feldspar dissolution and its significance on research of clastic reservoir [J]. Geological Bulletin of China, 2009, 28(4): 474-482.]

- 24 范明,何治亮,李志明,等. 碳酸盐岩溶蚀窗的形成及地质意义[J]. 石油与天然气地质, 2011, 32(4): 499-505. [Fan Ming, He Zhiliang, Li Zhiming, et al. Dissolution window of carbonate rocks and its geological significance[J]. Oil & Gas Geology, 2011, 32(4): 499-505.]
- 25 黄思静,王春梅,黄培培,等. 碳酸盐成岩作用的研究前沿和值得思考的问题[J]. 成都理工大学学报:自然科学版, 2008, 35(1): 1-10. [Huang Sijing, Wang Chunmei, Huang Peipei, et al. Scientific research frontiers and considerable questions of carbonate diagenesis [J]. Journal of Chengdu University of Technology: Science & Technology Edition, 2008, 35(1): 1-10.]
- 26 Blatt H. Provenance studies and mudrocks[J]. Journal of Sedimentary Research, 1985, 55(1): 69-75.
- 27 Schieber J. Early diagenetic silica deposition in algal cysts and spores: a source of sand in black shales? [J]. Journal of Sedimentary Research, 1996, 66(1): 175-183.
- 28 Schieber J, Krinsley D, Riciputi L. Diagenetic origin of quartz silt in mudstones and implications for silica cycling[J]. Nature, 2000, 406(6799): 981-985.
- 29 van de Kamp P C. Smectite-illite-muscovite transformations, quartz dissolution, and silica release in shales[J]. Clays and Clay Minerals, 2008, 56(1): 66-81.

Pyrolysis Simulation Experiment Study on Diagenesis and Evolution of Organic-rich Shale

LUAN GuoQiang¹ DONG ChunMei^{1,2,3} MA CunFei¹ LIN ChengYan^{1,2,3}
ZHANG JinYing⁴ LÜ XiaFei¹ Muhammad Aleem Zahid^{1,5}

(1. School of Geosciences in China University of Petroleum(East China), Qingdao, Shandong 266580, China;

2. Reservoir Geology Key Laboratory of Shandong Province(East China), Qingdao, Shandong 266580, China;

3. Research Laboratory of China University of Petroleum(East China), Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir of China National Petroleum Corporation, Qingdao, Shandong 266580, China;

4. College of Geosciences, China University of Petroleum at Beijing, Beijing 102200, China;

5. Faculty of Marine Sciences, Lasbela University, Uthal, Balochistan 90250, Pakistan)

Abstract: It is well known that shale possess abundant hydrocarbon resources and therefore attracted more and more in the recent years. It is the fact that there are only a few researches have been conducted as reservoir instead of source rocks blocks the exploration as well as development of the shale oil and gas. In this study, we look into the diagenetic processes of shale and evolution by heat simulation experiment conduction. The shale sample of which the R_o is 0.7%, from lower section of Es₃ in Jiyang depression and composed of calcite, quartz, clay, organic matters and other minerals, was divided into four pieces. Different temperatures(150°C, 200°C, 250°C, 300°C) was set to modify a series of stage of the diagenetic evolution process. The solution from the experiments was detected for ions and organic acids. And the rock samples were observed under the SEM. The study shows that: ①The content of organic acids increased with the rising temperature and it suggests that a relatively wide organic acid generated window which affects pore fluid features, exists in the period of organic matter thermal evolution. ②Even though feldspar and calcite are main soluble minerals in the sample, different dissolution process was observed both by the ion detection and by the SEM-observation. Feldspar is easier to be dissolved while the dissolution of calcite always goes after. The study also shows a narrow calcite dissolution window followed by its re-deposition happened during 200°C ~ 250°C. ③The fine-grained quartz released from the clay mineral reaction smectite-illite transformation within the micropores of the shale precipitated as 1 ~ 3 μm sub-spherical discrete grains, short chains, and small clusters interpreted to be parts of larger interconnected microquartz networks and interlocking aggregates of several microquartz and authigenic clay (illite-smectite and illite) crystals. Shale formation can be seen as a closed system where various diagenesis are influencing each other to form a complex diagenesis system and result in more difficulties on diagenesis research.

Key words: shale; diagenesis process; simulation experiment