

高过成熟海相烃源岩

郝石生 高 岗 王飞宇 刚文哲 著

石油工业出版社

内 容 提 要

本书主要探讨了高过成熟烃源岩能否生成有工业价值的油气；如何从理论上探讨和认识其成烃机理与成烃的贡献，在勘探实践中如何正确地判断成熟度；在判别基础上恢复其原始有机质丰度和生烃潜力的方法以及对有机质丰度较低的碳酸盐烃源岩如何确定其下限以判别其归属。

可供从事石油地质、石油地球化学工作的科技工作者应用，也可供大专院校有关专业师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

高过成熟海相烃源岩/ 郝石生等著.
北京：石油工业出版社，1996. 12
ISBN 7 - 5021 - 1914 - 0

. 高...
. 郝...
. 海相 - 岩性油气藏 - 矿床成因论 - 研究
. P618. 130. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (96) 第 23490 号

石油工业出版社出版

(100011 北京安定门外安华里 2 区 1 号楼)

石油工业出版社印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092 毫米 16 开 11 印张 282 千字 印 1—1000

1996 年 12 月北京第 1 版 1996 年 12 月北京第 1 次印刷

ISBN 7—5021—1914—0 T E · 1611

定价：20. 00 元

前 言

随着油气勘探领域的不断开拓与深入，我国分布面积广泛的海相沉积之含油气远景已受到人们的普遍关注。这是基于近年来鄂尔多斯盆地靖边中部下古生界大气田的发现以及塔里木盆地勘探历程给予我们的启迪。大量事实证明，我国的海相沉积除分布面积达 300 万 km^2 外，还有沉积厚度大、以碳酸盐岩为主的特点。在地球化学特征方面，这套古老烃源岩的演化特征又以高过成熟为主。因而在勘探过程中，又面临着一个其它产油气国家未曾遇到的棘手问题。从理论和实践上思考，高过成熟烃源岩能否生成有工业价值的油气？如何从理论上探讨和认识其成烃机理与成烃的贡献？在勘探实践中如何正确地判断成熟度？在判别基础上如何恢复其原始有机质丰度和生烃潜力？对于有机质丰度较低的碳酸盐烃源岩如何确定其丰度下限以判别其归属？简言之，高过成熟海相烃源岩的客观存在以及在我国油气勘探过程中日益增加的重要性，必然驱使从事石油地质及石油地球化学研究的专家对有关问题进行进一步的探索。这种探索不但具重要的理论意义，而且更为重要的是它面临着现实的挑战，一系列油气勘探实践的问题需要去解决。

笔者长期从事有关海相沉积石油地质及石油地球化学的研究工作，有幸参加了鄂尔多斯、塔里木、四川及华北、下扬子地区的下古生界及中上元古界的油气勘探及与其有关的科学研究工作。本书是长期科学实践的积累与总结，是对高过成熟海相烃源岩的一些理论认识和工作方法的概括。

在本书完成过程中，得到黄第藩、梁狄刚等同志的大力协助，尤其是得到了长庆石油管理局副局长兼总地质师杨俊杰同志的支持，为此仅致深切的谢意。石油大学（北京）应用地球化学研究室王铁冠、柳广第、黄志龙、陈增智、朱雷、李岩等同志为本书的出版起了重要作用，顺致衷心的感谢。

1996 年 10 月

目 录

第一章 高过成熟海相烃源岩概述.....	(1)
第一节 高过成熟海相烃源岩的概念.....	(1)
第二节 高过成熟海相烃源岩的形成与分布.....	(3)
第三节 高过成熟海相烃源岩的一般特点.....	(7)
第四节 高过成熟海相烃源岩的油气生成与运移证据.....	(9)
第五节 高过成熟海相烃源岩的多期生烃特征	(12)
第六节 高过成熟海相烃源岩的初次排烃	(14)
第二章 热模拟过程中碳酸盐岩有机质的演化	(16)
第一节 碳酸盐烃源岩有机质演化的热模拟分析	(16)
第二节 碳酸盐岩热模拟过程中气态产物的演化	(19)
第三节 碳酸盐岩热模拟过程中轻烃的演化	(24)
第四节 碳酸盐岩热模拟过程中液态产物的演化	(26)
第五节 碳酸盐岩热模拟过程中干酪根特征的演化	(32)
第三章 碳酸盐烃源岩有机质赋存形式和成烃作用	(41)
第一节 碳酸盐烃源岩中有机质的赋存形式	(41)
第二节 碳酸盐烃源岩的有机岩石学特点和有机组分分类	(43)
第三节 碳酸盐岩中氯仿沥青“ A “和氯仿沥青“ C “的数量比较	(46)
第四节 碳酸盐岩中氯仿沥青“ A “和氯仿沥青“ C “组成比较	(55)
第五节 碳酸盐烃源岩中晶包有机质对烃类形成的贡献	(58)
第四章 碳酸盐岩与泥质岩成烃机理和成烃模式差异	(60)
第一节 Kukersite 型烃源岩及成烃特色	(60)
第二节 干酪根降解形成的生物标志物（以烷基环己烷类为例）	(62)
第三节 高过成熟阶段生物标志物成熟度参数的有效性	(66)
第四节 碳酸盐岩与泥质岩有机成熟度和成烃速率比较	(66)
第五节 碳酸盐岩可溶有机质与干酪根成熟度比较	(69)
第六节 碳酸盐岩成烃机理和成烃模式	(70)
第五章 下古生界高过成熟烃源岩有机成熟度评价	(72)
第一节 有机岩石学	(72)
第二节 分子有机地球化学	(82)
第三节 化学动力学埋藏历史分析	(84)
第四节 早古生界烃源岩有机成熟度指标有效性	(84)
第六章 高过成熟海相烃源岩有机质丰度及其恢复	(85)
第一节 我国高过成熟海相烃源岩有机质丰度特征	(85)
第二节 烃源岩有机质丰度的影响因素	(94)
第三节 烃源岩原始有机质丰度的恢复方法	(98)

第四节	有机质丰度恢复的讨论.....	(110)
第五节	下古生界生油层原始有机质丰度恢复实例.....	(113)
第七章	高过成熟海相烃源岩生烃潜力及其恢复.....	(119)
第一节	烃源岩与干酪根生烃潜力的概念.....	(119)
第二节	烃源岩生烃潜力的影响因素.....	(119)
第三节	高过成熟海相烃源岩生烃潜力.....	(122)
第四节	烃源岩原始生烃潜力的恢复方法.....	(125)
第五节	烃源岩和有机质原始生烃潜力恢复实例.....	(129)
第八章	碳酸盐烃源岩有机质丰度下限的确定.....	(134)
第一节	烃源岩及其有机质丰度下限.....	(134)
第二节	烃源岩有机质丰度下限的影响因素.....	(135)
第三节	烃源岩有机质丰度下限随成熟度的变化规律.....	(137)
第四节	烃源岩理论有机质丰度下限数学模型的建立.....	(142)
第五节	烃源岩理论有机质丰度下限的计算.....	(145)
第六节	碳酸盐岩有机质丰度下限值的确定实例.....	(146)
第九章	高过成熟海相烃源岩评价方法及实例.....	(151)
第一节	高过成熟海相烃源岩评价方法.....	(151)
第二节	塔里木盆地下古生界高过成熟海相烃源岩评价实例.....	(154)

第一章 高过成熟海相烃源岩概述

第一节 高过成熟海相烃源岩的概念

海相烃源岩是指在海相沉积环境中形成的、经历一定地质时间的热演化作用之后能够为油气藏提供油气的岩石，一般包括泥质烃源岩和碳酸盐烃源岩两种。海相泥质岩是早已为人们所公认的生油岩，但对于碳酸盐岩能否形成工业性油气藏曾存在两种不同看法。一种观点认为碳酸盐岩多形成于浅水氧化沉积环境，对有机质保存极为不利，致使其中有机质平均含量只是泥质岩的 $1/4$ ，再加上碳酸盐岩中粘土矿物少，缺少有机质转化成油气的催化剂，又因为碳酸盐岩成岩作用过程中无压实作用或压实作用很弱，对油气运移来说缺少油气运移所需的流体，所以碳酸盐岩作为烃源岩的可能性不大；另一种观点认为，在世界各类储层的油气储量中，碳酸盐岩占总储量的 40% ，从油气运移距离一般都比较短的观点来看，碳酸盐岩应该是一种重要的烃源岩。碳酸盐岩作为油气储层早已为人们所认识，然而它能否作为烃源岩人们曾进行了长期的争论。80 年代以前对碳酸盐岩生烃的研究只是零星的，主要限于有机质量的探讨，并与泥质岩进行对比研究，并未引起石油地质学家的广泛重视。早在 20 年代 Trask (1926) 就曾研究过作为油源岩的石灰岩。1931 年，Hedberg 研究了作为油源岩的委内瑞拉白垩纪灰岩。20 世纪 50 年代，Exxon 公司曾对世界上大约 1400 块沉积岩样品进行过有机质含量分析，1962 年 Gehman 对上述分析数据进行了总结，结果表明石灰岩所含有机质数量 (0.24%) 比页岩 (1.14%) 少得多，而它们所含烃类几乎相等 (泥质岩为 96ppm ，碳酸盐岩为 98ppm)。同时笔者还分析了现代灰泥 (74 个样品) 和粘土沉积 (64 个样品) 的有机质，结果具相近的有机质含量。对上述现象笔者的解释是碳酸盐岩在成岩作用中容易失去非烃有机质，同时碳酸盐也缺乏吸附性，从而造成了上述情况。60 年代中期后到 80 年代，许多石油地质工作者都研究过碳酸盐岩中的有机质，并对其可溶有机质成因进行过探讨。但对于碳酸盐岩能否作为源岩并形成工业性油气藏仍不清楚。随着油气勘探和石油地球化学的发展，国内外研究者做了大量工作，提供了一系列碳酸盐岩作为油源岩的证据，如美国威利斯顿盆地 (P_z)、佛罗里达盆地 (K)、德国东北部 (P_2)、澳大利亚奥菲瑟盆地 (O)、西班牙海上塔拉戈纳盆地 (R) 以及我国的四川盆地 (Z) 和塔里木盆地 (O)，都经证实有碳酸盐岩作为油源岩的例子。1982 年 11 月，美国地球化学学会有机地球化学分会主持召开了“碳酸盐岩地球化学和生烃潜力”专题讨论会，各与会专家对碳酸盐生油岩的地球化学特征和生烃潜力进行了较全面的探讨。Palacas 选出本次会议中的 14 篇论文整理成《碳酸盐岩石油地球化学和生烃潜力》一书于 1984 年出版。书中以国外不同时代的碳酸盐岩沉积盆地为例，用大量的地质、地球化学资料分别从沉积岩石学、地球化学与有机地球化学的观点探讨了某些碳酸盐岩油气田的生油岩岩相、地球化学特征、油源对比、生烃机理等，从而肯定地提出了碳酸盐岩有机质完全可以大量转化成油气并聚集成工业性油气藏。

国外研究的海相烃源岩主要都是处于成熟阶段或未成熟的泥质源岩和碳酸盐源岩，对高过成熟海相源岩研究得不多。所谓高过成熟海相烃源岩主要是指在海相沉积环境中形成的、

已经历了较长时间的热演化，目前处于高过成熟演化阶段（ $R_o > 1.3\% \sim 1.5\%$ ）的烃源岩，包括高过成熟海相泥质烃源岩和碳酸盐烃源岩两大类。由于我国海相碳酸盐岩分布的广泛性及油气勘探的需要，我国学者主要在海相碳酸盐岩生烃方面做了大量的卓有成效的工作。研究工作几乎遍布我国碳酸盐岩分布区，研究层位从中上元古界直至三叠系。研究内容涉及有机质丰度及其下限值、类型、成熟度、成熟门限、生油窗、沉积相与源岩类型的关系、生烃机制与生烃演化模式等。对生油岩各项研究来说，最终都要归结到生烃机制与生烃演化模式上，因为它是生、排烃量计算及资源评价的基础，所以对于油气勘探至关重要。对泥质岩成烃演化模式已进行了很系统、成熟的研究，而对碳酸盐岩成烃演化模式的研究则要相对薄弱。郝石生（1984）等首次据热模拟实验提出了我国海相碳酸盐岩的成烃演化模式，之后其它研究者也相继对碳酸盐岩生烃演化模式进行过研究。然而所用实验方法均为干法热解，并且样品选择不够理想，有的采用了页岩样品，有的成熟度较高。“八五”期间，黄第藩（1994）、程克明（1994）等基于烃源岩加水热模拟实验、自然演化剖面及实际碳酸盐岩的分析提出了碳酸盐岩生烃机制及热演化模式（图 1—1）。并提出碳酸盐岩的差异成熟及生烃迟缓效应，指出碳酸盐岩生油窗范围更宽，其底界 R_o 为 1.5% ，TTI 为 180。同时强调了碳酸盐岩早期生烃和高过成熟包裹有机质生烃的重要性。这可以说是目前最新的碳酸盐岩生烃研究成果。

图 1—1 碳酸盐岩成烃演化模式（据黄第藩等，1994；程克明等，1994）

总之，80 年代和 90 年代初期，我国对高过成熟海相烃源岩尤其是碳酸盐岩的研究成果很多，研究区涉及华北地区、鄂尔多斯盆地、塔里木盆地和广大的南方地区。时代上从中晚元古代到三叠纪均有分布，研究内容广泛。但目前来看，仍存在许多问题，还有待进一步工作。

第二节 高过成熟海相烃源岩的形成与分布

一、形成环境

无论是高过成熟海相泥质源岩还是碳酸盐源岩，其形成环境都要求水体宁静，阳光充足，生物茂盛，并且沉积物的沉积速度较快，同时沉积速度与盆地沉降速度要基本补偿，这样才能保证沉积物中能够含有较多的有机质。此外，沉积区水体还应具有一定深度，以保证沉积环境为一种缺氧的还原环境，利于有机质的保存，这样才能对油气的生成有利。

对于高过成熟海相泥质源岩，往往陆源泥质供应比较充足。稳定下沉的浅海和深海槽盆环境为之形成的有利环境，但最好的泥质源岩主要分布于深海槽盆环境，如塔里木盆地东部寒武—奥陶系和鄂尔多斯盆地西南缘寒武—奥陶系的深海槽盆相沉积主要为泥质源岩，并且厚度往往巨大（图 1—2）。

对于高过成熟海相碳酸盐源岩，其沉积环境主要包括浅水和深水两种。浅水沉积环境可分礁、滩、潮坪、泻湖、局限海以及开阔海等。礁和滩形成于波浪作用很强的高能水动力环境，由于水流的淘洗作用而使有机质难以保存，一般不能形成烃源岩。

潮坪环境的水动力条件比较低，沉积物以灰泥为主，同时混有一定量陆源泥和砂。在气候干燥地区，灰泥坪上常发生准同生的毛细管浓缩白云化作用，因此常出现石膏和白云石，形成膏云坪；在气候潮湿地区，毛细管浓缩的白云岩化作用受到抑制，常进行混合白云岩化作用，但缺乏石膏，一般形成灰云坪。在气候交错变化时，上述膏云坪和灰云坪可相间出现。在膏云坪上若有大量藻类繁殖，可形成藻云岩或薄灰岩，从而成为可能的碳酸盐源岩，但厚度一般较小。如鄂尔多斯盆地中部伊陕斜坡区域的奥陶系即发育膏云坪和灰云坪，其中发育碳酸盐烃源岩，不过有机质丰度一般较低，多小于 0.3%。

泻湖是半封闭或封闭的海域，其中的水来自于海洋，属于海洋的范畴。泻湖的水动力条件都比较低，含盐度一般不正常，生物种属单一，数量少，体小壳薄，形态常发生畸形，有机质丰度不高。但由于泻湖底部沉积层为一种还原环境，对有机质保存有利，也可形成较好的碳酸盐烃源岩。

局限海是一种受限制的海洋环境，泻湖也属于局限海的一种。局限海的水体运动受到一定限制，其沉积物主要为灰泥、细颗粒及陆源泥。该环境沉积有机质较发育，再加上其底部沉积物中的还原环境，对有机质的保存有利。在此环境中形成的碳酸盐岩一般都是比较好的烃源岩，如鄂尔多斯盆地中部寒武—奥陶纪局限海区域的碳酸盐烃源岩（图 1—2）。

开阔海是一种水体运动未受到限制的、水体深度大于浪基面（大于 30~50m）的海域，为浅海的较深区域，水体能量小，含氧量低，是灰色、深灰色及黑灰色泥的堆积场所，也是陆源泥的堆积场所。该环境中形成的烃源岩往往有机质丰度比较高，是比较好的碳酸盐烃源岩形成场所，同时也是泥质源岩有利的形成场所，源岩厚度往往很大（图 1—2）。

深海环境由于没有波浪作用，所以水体宁静，其沉积物以细粒沉积为主，主要发育浮游生物，底部一般为较强的还原环境，利于沉积有机质的保存。所以该环境中形成的泥质岩和碳酸盐岩均是比较好的烃源岩，如塔里木盆地东部寒武—奥陶系深海槽盆地相沉积的泥质源岩和碳酸盐源岩。

二、高过成熟海相烃源岩的分布

高过成熟海相烃源岩无论是在横向上，还是在纵向上（不同沉积层系中）均有分布，埋

图 1—2 鄂尔多斯盆地寒武—奥陶系厚度分布图 (单位 m)

藏深度可达上千米。分布面积在我国至少有 300 万 km^2 。

1. 在时间上的分布

高过成熟海相烃源岩在时代上的分布主要受海水进退的控制，海进与海退的周期性变化导致生油岩在地质历史过程中按时代、时序规律性地分布。一般高过成熟海相烃源岩分布于海侵时期所沉积的地层中，因为在海侵时期，往往也是气候变暖的时期，不仅生物种属大大增加，而且生物的产率也迅速加大，同时由于海底缺乏极向水对流，沉积环境为还原条件，对于有机质保存极为有利，因而广泛形成烃源岩。而在海退时期形成的地层中，高过成熟海相烃源岩分布极少，因为这时往往气候寒冷而干旱，生物种属减少，有机物产率大大降低，同时极地与赤道温差较大，洋底极向水对流加强出现了氧化环境，不利于有机质的保存，所以也就不利于生油岩的形成。

我国部分地区主要生油岩在地质时代上的统计分布如图 1—3 所示，可见，它们主要分布于各地质历史中沉积旋回的中下部，且以下部分居多。

时 代 \ 地 区		鄂 尔 多 斯 盆 地		华 北	鄂 湘 赣	黔 北	四 川	贵 中	南 盘 江	塔 里 木 盆 地	
		南 缘	西 缘	地 区	地 区	地 区	盆 地	地 区	地 区	台 地 相	盆 地 相
T	T ₃										
	T ₂										
	T ₁										
P	P ₂										
	P ₁										
C	C ₃										
	C ₂										
	C ₁										
D	D ₃										
	D ₂										
	D ₁										
O	O ₃										
	O ₂										
	O ₁										
	3										
	2										
	1										
P t ₂₋₃											

图 1—3 我国高过成熟海相烃源岩时代分布

2 在区域上的分布

高过成熟海相烃源岩在世界范围内均有分布，国外如美国西内部盆地（West Interior Basin）中俄克拉何马油田下部的奥陶系、巴西亚马逊盆地（Amazon Basin）泥盆系页岩以及北非锡尔特盆地（Sirte Basin）志留系页岩及俄罗斯西西伯利亚盆地元古界和古生界页岩和碳酸盐岩等。在我国，高过成熟海相烃源岩分布广泛，在华北地区、广大南方地区、鄂尔多斯盆地和塔里木盆地均有分布，面积达 300 多万平方公里（图 1—4）。不同时代烃源岩分布

范围有所不同，这不但与它们沉积时的古气候、古地理环境及成岩作用有关，而且与其成岩后的各种地质作用、有机热演化作用等关系密切。

图 1—4 我国高过成熟海相烃源岩分布略图

1) 中上元古界 在华北地区中上元古界高过成熟海相烃源岩分布广泛，发育良好，包括下马岭组、洪水庄组、铁岭组和雾迷山组。其中下马岭组、洪水庄组主要为泥质源岩，铁岭组和雾迷山组主要为碳酸盐源岩。在广大南方地区包括苏、浙、皖、湘、滇东、黔北、川南、鄂西及赣中一带，晚震旦世早期以泥质烃源岩为主，晚震旦世晚期则以碳酸盐烃源岩为主。

2) 寒武—奥陶系 在广大南方地区，其分布范围与晚震旦世源岩相同，这是由于沉积环境长期比较稳定的结果。北方主要分布于华北地区、鄂尔多斯盆地和塔里木盆地，岩性以碳酸盐岩为主。其厚度和岩性受沉积环境控制，坳陷区厚度大，且以泥质岩为主，如塔里木盆地东部、鄂尔多斯盆地西南缘厚度都在几百米到几千米；地台区厚度一般较小，且以碳酸盐岩为主，如华北地台普遍为台地相沉积，厚度一般为几百米。总的来看，该套烃源岩在所有各套高过成熟海相烃源岩中分布面积最广。

3) 志留系 其分布不如寒武—奥陶系广泛，在北方基本缺失该套地层。在南方主要分布于滇东、黔北及湘鄂西一带，岩性以泥质岩为主，碳酸盐源岩不占主导地位。泥质岩厚度一般从几十米到上百米，碳酸盐岩一般厚几米到 50 m。在塔里木盆地，志留系也发育泥质沉积岩，但就目前研究情况来看，有机质丰度比较低，还未证实能够作为烃源岩。

4) 泥盆系 在北方该套地层基本缺失。在南方主要分布于黔南、桂南和湘中一带，岩

性以碳酸盐岩为主，厚度一般为几米到几百米；泥质岩相对少一些，厚度一般从几米到几十米。在各套高过成熟海相烃源岩中，其分布面积最小。

5) 石炭系 石炭系高过成熟海相烃源岩主要分布于南方广大地区，如桂中、南盘江、湘中等地区，厚度从几十米到上百米。在北方分布较少。在塔里木盆地阿瓦提凹陷和满加尔凹陷深部可能也有该套高过成熟海相烃源岩的分布，目前还未经直接钻探证实。

6) 二叠系 二叠系高过成熟海相烃源岩主要分布于我国南方的扬子地区及滇东、桂西一带，生油较有利的地区主要限于湖北南漳—湖南湘潭—广西来宾一线以西，康滇古陆至龙门山大断裂以东。此区域大致有两种沉积环境，自云南开远—罗平—贵州紫云—广西河池一线以北是一个稳定的陆棚，以南为一不稳定陆棚，虽然二者均具好的还原环境，但前者的有机质丰度优于后者。

第三节 高过成熟海相烃源岩的一般特点

由于高过成熟海相烃源岩在沉积环境、有机质来源和组成及其成熟演化史上的特殊性，因而在许多方面表现出不同于其它烃源岩的特点。

一、高过成熟海相烃源岩的展布特征

高过成熟海相烃源岩分布面积巨大，甚至遍及整个盆地区域。在不同岩性源岩的展布上存在着泥质源岩与碳酸盐源岩相互排斥的现象，即对同一层位而言，有碳酸盐源岩分布的地区就没有泥质源岩的分布，反之若有泥质源岩的分布就没有碳酸盐源岩的分布。这种展布特征是由于它们沉积时要求的水体地球化学条件不同而引起的，碳酸盐岩的物源为盆地内水体中的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 等离子，水体比较清澈；而泥质岩的物源为盆地外的陆地环境，水体相对混浊，这就造成了两种类型的源岩不可能在同一沉积环境中形成，从而在展布上出现相互排斥的现象。

二、有机质存在的物理状态

高过成熟海相烃源岩中有机质存在的物理状态与低成熟、成熟阶段源岩相似，主要区别在于气态烃、液态烃及固体干酪根三种有机质相对含量的差异。一般情况，高过成熟海相烃源岩都经历了较长时间的热演化，在其漫长的地质历史演化过程中气态烃大多经过渗滤、扩散等形式运移出了烃源岩，因而吸附的气态烃目前一般都很低（表 1 - 1）。同时，液态烃也以同样形式不断排出源岩致使其含量很低，一般仅有几十到上百 ppm。当排烃条件较差时，液态烃含量也可达几百到上千 ppm。

据已有的研究，烃源岩中的可溶有机质（气、液态烃）主要有三种存在状态（傅家谟，1984）：一种是密封于隐晶质或细晶质矿物内，难于释放，用盐酸处理岩样后可释放出来，称之为晶包有机质；另一种是存在于结晶矿物的包裹体内，包体较大，可达 $10 \sim 20 \mu m$ ，具一定形态，用盐酸处理可释放出来，称之为包体有机质；第三种是吸附有机质，即由于矿物质的吸附作用而附着于矿物表面的可溶有机质，相当于氯仿沥青“ A ”。前两种可溶有机质即晶包有机质和包体有机质在实际操作过程中目前还难以区分开，合称为包裹有机质（郝石生等，1990），相当于氯仿沥青“ C ”。由于泥质岩和碳酸盐岩矿物组成上的差异，泥质岩中的可溶有机质主要为吸附有机质，碳酸盐岩中除吸附有机质外，还有相当数量的包裹有机质。

表 1—1 塔里木盆地奥陶系高过成熟海相烃源岩气态烃含量 (据侯镜德, 1994)

井号	深度 (m)	吸 附 量 (× 10 ⁻³ m g / g 岩 石)	井号	深度 (m)	吸 附 量 (× 10 ⁻³ m g / g 岩 石)
轮南 46 井	5588. 34	1. 669	草 1 井	5995. 50	0. 198
	5889. 43	0. 818	塔 中 5 井	3508. 40	1. 031
	5899. 40	1. 241		3520. 00	2. 313
	5983. 50	0. 990		3530. 52	1. 236
	6122. 95	0. 928		3536. 06	2. 841
轮南 54 井	5447. 2	1. 034		3542. 86	1. 374
	5454. 22	1. 732		3566. 08	2. 083
草 1 井	5950. 58	0. 456		3600. 40	2. 416

三、有机质丰度

Gehmen (1962) 曾概括了世界上页岩和碳酸盐岩生油岩平均有机碳含量，页岩有机碳的平均含量为 1. 14 %，碳酸盐岩为 0. 24 %。Tissot (1978) 也研究了世界上 18 个沉积盆地的生油岩，页岩有机碳为 2. 16 %，碳酸盐岩为 0. 67 %。可见，两位研究者的研究结果虽有差异，但反映了一个共同的特征，即页岩有机质丰度一般是碳酸盐岩的 3 ~ 4 倍以上，对于高过成熟海相烃源岩仍然表现为上述特征，所不同的是高过成熟海相烃源岩的有机质丰度相对于其原始阶段（成熟门限以前）要低，有时要低很多，对于碳酸盐源岩更是如此。这是由于高过成熟海相烃源岩中的干酪根类型一般都比较好，并经历了大量生烃的演化阶段，同时生成的油气大部分已经运移出烃源岩。这就造成了其目前的有机质丰度相对于原始阶段要低，降低的幅度取决于原始有机质生烃潜力的大小，原始生烃潜力愈高，有机质丰度降低得愈多，反之有机质丰度就降低得愈少。对于泥质源岩有机质丰度的评价标准一般比较一致，其有机质丰度下限一般为 0. 4 % ~ 0. 5 %；而碳酸盐源岩有机质丰度的评价标准至今还未统一，有待下一步的工作。

四、有机质类型

由于海相环境以水生生物为有机质主要来源，而这些有机质主要是含类脂物等易于成油的物质，因而就其原始有机质类型来说，一般都比较好，以 I、II 型为主。但由于高过成熟海相烃源岩经历了强烈的热演化作用，其大量生烃阶段已经基本结束，因而其目前的有机质类型已经很差，用一般的有机质类型评价指标进行评价则主要为 III 型即 I 衍型（黄第藩，1990）。基于上述情况，要比较准确地确定高过成熟海相烃源岩的原始有机质类型，就必须采用受热演化作用影响小的指标如镜检和干酪根碳同位素（¹³C）等。表 1—2、表 1—3 为我国部分地区下古生界高过成熟海相烃源岩的干酪根碳同位素（¹³C）数据，由此可见，我国下古生界高过成熟海相烃源岩的有机质类型基本属于 I 型。

五、生烃潜力

由于高过成熟海相烃源岩中有机质类型已经很差，并且有机质丰度相对原始阶段都降低很多，所以其生烃潜力无论是有机质本身还是整个源岩都表现为低值特征。一般干酪根氢指数在 100 m g / g 岩石 以下，源岩生烃潜力小于 1 m g / g 岩石（表 7—3、7—4、图 7—2、图 3—3），但从其原始有机质类型普遍比较好的情况推测其源岩和有机质的原始生烃潜力是很高的，可以达到较好烃源岩的标准。

表 1—2 部分地区高过成熟海相烃源岩干酪根碳同位素值

盆地	地区或井号	地层层位		岩性	¹³ C (‰)
冀北坳陷	平泉地区	中上元古界	下马岭组	页岩	- 32.00
		中上元古界	洪水庄组	页岩	- 30.92
	宽城地区	中上元古界	铁岭组	石灰岩	- 32.60
宣龙坳陷	下花园	中上元古界	下马岭组	页岩	- 31.50
鄂尔多斯盆地	陕 23 井	奥陶系	马家沟组	石灰岩	- 26.25
	榆 9 井	奥陶系	马家沟组	白云岩	- 28.62
		奥陶系	马家沟组	石灰岩	- 28.48
	陕 6 井	奥陶系	马家沟组	泥岩	- 26.65
塔里木盆地		奥陶系		泥岩	- 30.10 ~ - 27.29
		奥陶系		石灰岩	- 31.22 ~ - 26.09
		寒武系		泥岩	- 30.24 ~ - 27.02
		寒武系		石灰岩	- 30.05 ~ - 27.06

表 1—3 苏南和皖南古生界干酪根碳同位素值 (‰) (据童箴言, 1994)

层位	苏南宁镇剖面	皖南宁国剖面	层位	苏南宁镇剖面	皖南宁国剖面
上志留统	—	- 30.6	下奥陶统	- 30.1	- 28.6
下志留统	- 28.8	- 28.3	上寒武统	- 28.5	- 26.3
上奥陶统	- 29.3	- 30.2	中寒武统	- 29.0	- 24.3
中奥陶统	—	- 29.1	下寒武统	- 34.4	- 31.7

第四节 高过成熟海相烃源岩的油气生成与运移证据

油气苗显示、古油藏以及高过成熟海相烃源岩内幕油藏的存在可以作为高过成熟海相烃源岩油气生成、运移的证据。在我国，高成熟海相烃源岩分布区油气显示广泛。现已证实，这些油气苗显示主要都是原生的，属自生自储或短距离运移的产物，说明源岩大多经历了较强烈的生排烃阶段。

华北地区广泛分布着中上元古界和下古生界的以碳酸盐岩为主的地层。据不完全统计，在下古生界中已记录到的地面油气显示至少有 13 处，主要分布于晶洞中。从产状来看，它们大多是原生的。中上元古界碳酸盐岩中油气显示也很多，主要分布于燕山褶皱带中（图 1—5）。其中冀北坳陷油气显示不仅数量多，而且产状类型亦多样，从时代可分为高于庄组沥青、雾迷山组沥青及铁岭组油苗与沥青。其中较著名的油苗当属平泉双洞背斜铁岭油苗，刘宝泉（1983）、郝石生（1990）等人从饱和烃色谱、色质（图 1—6）、热解色谱、碳同位素等方面证实了该油苗与铁岭组灰岩可比性最好，与下马岭页岩有较好的可比性、与铁岭组页岩略显可比性，而与洪水庄组页岩基本上是可比的。此外，用同样方法也证实了其它地区油苗基本上具原生性。

我国南方是高过成熟海相碳酸盐岩发育区，无论是震旦系、古生界，还是中生界都广泛分布着油气显示。如中原、祁阳、零陵及江西南昌等地区在高过成熟的海相中泥盆统和下石

图 1—5 华北北部地区油苗和沥青分布图 (据傅家谟等, 1984)
1—碳酸盐岩露头; 2—油苗; 3—沥青; 4—钻井

图 1—6 双洞铁岭油苗和源岩饱和烃色质图

炭统中具油气苗分布；湖北兴山、宜昌、鄂中沔阳及湖南永顺、大庸一带在高过成熟的海相志留系中分布着轻质油苗和气苗。此外，在其它地区寒武—奥陶系高过成熟海相地层中也有很多油气苗显示。

塔里木盆地是我国面积最大的含油气盆地，下古生界高过成熟海相烃源岩遍及整个盆地下部，盆地周围多处发现油气苗。在柯坪地区某采石厂寒武—奥陶系灰岩被炸开后油即从缝洞中流出，这种保存于晶洞中的原油经研究是原生的（黄第藩，1994；刘宝泉等，1994）。

除各种油气苗显示之外，与高过成熟海相烃源岩相伴随的古油藏、沥青矿也是油气曾大量生成并运移的证据。在我国北方、南方及塔里木盆地普遍有古油藏的分布。华北平泉地区双洞中上元古界铁岭组被破坏的古油藏经测定（郝石生等，1990）表明，这个古油藏曾长期暴露地表，经历了最长的地质年代风化、剥蚀，但直到目前，残留油仍高达（671~771）万 $\text{t km}^3_{\text{岩石}}$ ，说明了该古油藏原始含油量是相当丰富的。除此之外，在雾迷山组、下马岭组中也发现了古油藏。

塔里木盆地广泛分布有志留系沥青砂，分布在柯坪、塔中、塔北地区累积可达 50000 多平方公里（刘宝泉等，1994）。经油源对比研究（王培荣，1994；刘宝泉等，1994），它们是下古生界源岩原油形成的油藏被破坏了的产物，据估算残余油量近 400 亿 t，其原始含油量至少在 900 亿 t 以上，可见其原始含油量何其丰富，可惜遭受了严重的破坏。

在广大南方地区，高过成熟海相烃源岩广泛发育，在这些古老地层中发现了大量沥青矿。扬子地台的东南、西北和北部边缘地区于震旦系和下古生界中普遍发现大量沥青矿。在龙门山前褶皱带从广元到安县长达 160km 的范围内，以寒武系最富集，主要集中于背斜中。仅以矿山梁和田坝两个背斜上出露的沥青统计，储量达 47.8 万 m^3

图 1—7 浙西和皖南下古生界碳沥青分布图
(据周 等 1987)

(周 等，1987)，沥青多呈脉状产出，这是深部油藏遭断裂、褶皱破坏后的产物。江南古陆周缘下古生代高过成熟海相地层中也普遍见沥青矿，以浙西和皖南最普遍（图 1—7），这些沥青矿也主要受断裂控制，为古油藏破坏后的产物。

黔东麻江古油藏恰好位于江南古陆西南侧，其原始圈闭面积为 2450km^2 ，现今残留 876km^2 ，恢复后的原始石油储量达 10 余亿吨。上述情况表明，广大南方地区在震旦纪和早古生代时期曾发生过大规模油气聚集过程，有多个古油气富集带。

总的来看，我国高过成熟海相烃源岩分布区油气显示及沥青矿和古油藏的存在是极普遍

的，充分地认真地研究其形成历史、演变过程对于寻找保存下来的油气藏具有极为重要的意义。当然必须开展多种学科、多种方法的综合研究才能达到较为令人满意的结果，这将是今后在高过成熟海相烃源岩区进行油气勘探工作的重点。

第五节 高过成熟海相烃源岩的多期生烃特征

烃源岩多期生烃（主要是二次生烃）在国内外均有报导，如北非阿尔及利亚哈西麦萨伍德油田的志留系笔石页岩、美国俄克拉何马城油田奥陶系碳酸盐源岩都是比较典型的实例，我国塔里木盆地、鄂尔多斯盆地、华北地区下古生界烃源岩都存在有二次生烃的可能性。

根据已有的地球化学及化学反应动力学的知识，石油和天然气主要是烃源岩中的干酪根在热力作用过程中而降解产生的，可用阿仑尼乌斯方程表征这一降解过程。据已有研究，干酪根降解成油的反应属于化学反应动力中的一级反应，即在任何瞬时，干酪根反应速度仅与当时该物质的浓度有关，即

$$- \frac{d C_a}{d t} = k \cdot C_a \tag{1—1}$$

式中 C_a ——干酪根浓度；
 t ——经历热演化的时间；
 k ——化学反应速度常数，即单位时间内原始干酪根的生油速率；
 $- d C_a / d t$ ——单位时间内干酪根含量的降低速率，与干酪根浓度成正比。

对公式（1—1）积分有

$$\int_{C_{ao}}^{C_{at}} \frac{dC_a}{C_a} = \int_0^t - k \cdot dt$$

则 $\ln(C_{at} / C_{ao}) = - k \cdot t$

式中 C_{ao} ——原始干酪根浓度；
 C_{at} ——目前干酪根浓度（可测出）。

换算得

$$C_{at} = C_{ao} \cdot e^{-kt} \tag{1—2}$$

式中 k 据阿仑尼乌斯方程确定，即

$$k = A \cdot e^{-E / (R \cdot T)} \tag{1—3}$$

其中 E ——反应活化能，即不同类型干酪根热降解成烃时所需的能量，受热历史不同，所需活化能不同，不同类型干酪根在同一温度下其活化能亦不同；

A ——指前因子（亦称频率因子）；

R —— 气体常数，取 $0.082\text{atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；
T —— 绝对温度。

A 和 E 均可用热解等方法求出，国内外一些单位和学者都曾公布了一些不同类型干酪根的活化能数值。表 1—4 即为 Tissot (1984) 提出的不同类型干酪根中不同类型化学键对应的 E 和 A 数据，此数据较多地为人们所采用。

表 1—4 各类干酪根的活化能分布及生烃潜量 (据 Tissot, 1978 删改)

活化能 (k. Cal/ mol)		类干酪根		类干酪根		类干酪根	
类别	平均值	X _{io} (g g C)	A (Ma ⁻¹)	X _{io} (g g C)	A (Ma ⁻¹)	X _{io} (g g C)	A (Ma ⁻¹)
E11	10	0.024	4.75×10^5	0.022	1.27×10^5	0.023	5.20×10^3
E12	30	0.064	3.04×10^{16}	0.034	7.47×10^{16}	0.053	4.20×10^6
E13	50	0.136	2.28×10^{25}	0.251	1.48×10^{27}	0.072	4.33×10^{25}
E14	60	0.152	3.98×10^{30}	0.152	5.52×10^{29}	0.091	1.97×10^{32}
E15	70	0.347	4.47×10^{32}	0.116	2.04×10^{35}	0.049	1.20×10^{33}
E16	80	0.172	1.10×10^{34}	0.120	3.80×10^{35}	0.027	7.58×10^{34}
干酪根生烃潜量		0.895		0.695		0.313	

注：X_{io} 为干酪根中第 i 种活化能对应物质的生烃潜量。

当公式 (1—2) 中的 K 值求得后，即可得到 C_{ao} 值，从而可以计算生成的油气量。

将公式 (1—2) 和 (1—3) 相结合可以看出，对于某种确定类型的干酪根来说，其生烃速度与受热时间和温度有关。在同一温度条件下，受热时间越长，其可能的降解率就相对越大。在相同时间条件下，受热温度升高越快，干酪根降解速度越快。相对而言，温度比时间的作用更为明显，即干酪根降解成烃过程主要受温度控制。从这点来看，高过成熟海相源岩的多期生烃并不是一种特殊现象，相反却是在一定条件下必然要发生的正常现象。

生油层从门限温度开始至最高温度（对于有机质生烃来说小于 200℃）为止都可能陆续不断地生成烃类，只是不同温度条件下烃类的生成数量和性质有所不同。在生油层埋藏过程中，其经受的地温会不断增大，生烃也在不断进行，但当地层不再埋深甚至埋藏深度变浅时，其温度就会降低。这样，温度就不能满足有机质生烃所需的活化能，而使源岩生烃速度减慢甚至终止，但当再一次埋深并且深度大于前一次埋深时，其温度就会大于上次埋藏所达到的最高温度，从而满足有机质继续降解所需的活化能，于是生烃会继续进行。

我国大面积的高过成熟海相烃源岩一般都经历了加里东运动、海西运动等多次地质构造运动的影响，每次构造运动都可能造成烃源岩的抬升，从而使受热温度降低而终止干酪根生烃。当再一次埋深并且受热温度高于上次经历的最高地温时即再次生烃。只要干酪根生烃潜力没有耗尽，每一次更大的埋深都可能再次生烃。因此我国高过成熟海相烃源岩遭受构造运动影响的普遍性决定了其多期生烃亦具有普遍意义，这一点对于我国高过成熟海相烃源岩的油气资源评价十分重要。

第六节 高过成熟海相烃源岩的初次排烃

目前来看, 烃源岩油气运移主要有三种机理, 即压实排烃、微裂缝排烃和扩散排烃。压实作用是沉积物的主要成岩作用之一, 它包括机械压实和化学压实, 沉积物在压力作用下可以发生孔隙流体排出, 孔隙度下降, 岩石密度增加, 比表面下降, 颗粒发生变形、破裂, 甚至颗粒或岩石发生局部溶解和充填等现象。由于压实作用而使孔隙水排出, 若此时伴有烃类生成, 则烃类就可随孔隙水一起排出。对于泥质烃源岩以机械压实为主, 而对于碳酸盐岩则以化学压实作用为主, 无论是机械压实还是化学压实, 其直接的结果就是岩石体积减少和孔隙流体的排出, 这无疑说明在沉积埋藏较浅、孔隙度较高时期, 生成的少量烃类物质主要靠原生孔隙水的排出而运移。但随着埋藏深度的增加, 孔隙压实率下降, 排出水量减少, 而此时多数烃源岩才开始进入生油高峰, 特别是进入生气高峰时排水量更少。据四川盆地某区上三叠统因压实排出流体的机制可以发生于很大深度, 只不过埋深越大, 压实越困难, 若以 0.5% 作为压实的极限孔隙度, 其压实的临界埋深可达 8500 m 以上。从 3400 ~ 8571 m 为紧密压实阶段, 压实水量占全部压实点水量的 25%, 尽管此阶段压实水量较少, 但对于过成熟泥质源岩来说不容忽视, 仍能排出一定烃类。对于高过成熟碳酸盐岩来说, 由于其压实作用(化学压实为主)主要发生于成岩作用阶段, 此排烃机理已不起作用。

微裂缝排烃机理是在 Hedberg (1978, 1980)、Sunarsky、Tissot、Welte 等人主张的微裂缝是烃类初次运移的主要方式的基础上提出的。认为甲烷的大量生成是产生微裂缝和推动烃类运移的主要动力, 这是由于甲烷的大量生成时期烃源岩已被压实得较致密, 孔隙喉道易于被游离烃堵塞。在甲烷大量生成过程中, 加之压实的继续、水热增压、粘土矿物转化脱出层间水、运移热膨胀等因素的联合作用, 孔隙压力急剧聚集, 当孔隙流体压力聚集到超过岩石力学强度时, 岩石产生微裂缝, 高压的孔隙流体即可通过微裂缝以油气水混相的方式发生初次运移。微裂缝随孔隙压力降低而闭合, 孔隙压力的再次聚集可以导致微裂缝的再次开启和孔隙流体的再一次排出。这样烃源岩生成的烃类就可在微裂缝开启 - 闭合 - 再开启 - 再闭合的周期活动中间歇性地排入储层。这种排烃方式不受孔隙喉道和流体相态的限制(或者限制很小), 它克服了其它初次运移模式的不足, 而且能较好地解释碳酸盐岩生油层的油气初次运移问题。正因为如此, 这一排烃机理近年来得到绝大多数石油地质学家的认可。Sunarsky (1960) 最早提出如果致密页岩孔隙流体压力达到静水压力的 1.42 ~ 2.4 倍时就可超过岩石的力学强度而发生破裂。Tissot 和 Welte (1971) 的实验也证实了形成微裂缝的可能, 并显现出孔隙压力增大裂缝张开, 孔隙压力释放裂缝闭合的过程。油气通过微裂缝发生初次运移最可能的相态是油气水混相方式, 既可以是油气水呈游离相态, 也可以是油气水呈互溶相态。

从微裂缝排烃机理来看, 大量烃类的生成是其产生的必要条件之一。对于有机质演化处于成熟阶段的烃源岩来说, 由于大量烃类的生成为微裂缝排烃提供了保证, 对于高成熟阶段源岩来说, 干酪根生烃潜力已经很低, 仅能生成少量烃类, 主要是残留液态烃热裂解生成一些气态烃, 由液态烃生成气态烃是一个体积增加的过程, 仍可能保证微裂缝排烃作用的进行。对于过成熟阶段 ($R_o > 2.0\%$) 的烃源岩来说, 干酪根生烃潜能已基本耗尽, 少量残留液态烃热裂解生成的气态烃也有限, 此阶段微裂缝排烃作用可能已不起主要作用。

扩散作用是物质在存在浓度梯度条件下, 自发地从高浓度区向低浓度区转移以达到浓度

平衡的一种传递过程。在自然界，只要有浓度差存在就可以发生扩散作用。众所周知，处于生烃阶段的烃源岩，烃类浓度要大大地高于相邻储层中的烃类浓度。因此，烃类通过扩散作用从烃源岩进入储层是一种必然的过程。Leythaeuser (1982) 曾专文论述了扩散在油气初次运移中的作用，他及其同事 (1980, 1983) 通过对地层中轻烃浓度变化规律的研究，强有力地证实了轻烃从烃源岩向邻近储层的扩散运移作用。Krooss 等 (1986, 1987, 1988) 对轻烃在沉积岩中扩散作用的实验研究也表明，轻烃通过沉积岩的扩散数量相当可观。与石油相比，天然气分子的直径要小得多，因此，天然气的扩散系数要比石油大得多。Leythaeuser 对西格陵兰西部岩心井接近地面井段的研究表明，甲烷扩散系数为 $2.12 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，而正 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ 扩散系数为 $6.08 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，两者相差 3 个数量级。所以，石油的扩散作用比较小，可以不考虑，而天然气的扩散作用在运移、聚集和散失过程中应予充分重视。

从发生扩散作用的条件来看，它存在于烃源岩生烃的各个阶段，只是不同演化阶段因生烃量不同而使单位时间内的扩散量有差异。对于目前高过成熟海相烃源岩来说，以生气为主，所以扩散烃应是其重要的初次运移形式。

第二章 热模拟过程中碳酸盐岩有机质的演化

第一节 碳酸盐烃源岩有机质演化的热模拟分析

一、热模拟实验

密闭容器加水热解 (Hydrous pyrolysis) 是近十年来国际上比较推崇的模拟油气生成的实验方法 (Lewan, 1979; 1983)。它与干法热解相比具有二个突出的优点: 一是热解液态烃中几乎无链烯烃, 这在组成上更接近天然石油; 二是生烃高峰提前, 其生烃高峰所对应的热模拟温度明显低于干法热解, 比较接近自然界形成的温度条件。所以加水热解比干法热解能更好地模拟地下油气的形成, 进行有机质丰度和生烃潜力恢复研究和碳酸盐岩有机质热演化模拟时, 应以加水热解方法为主。

热模拟实验仪器包括了 FDW - 01 型电磁往复搅拌式高压釜及其配套的 GDK - 4 型温控仪和 316 号不锈钢高压釜, 后者可用温度高于 360 的热模拟实验。热模拟温度分别为 280、300、320、330、340、350、360、410、430, 热模拟时间一般为 72 小时, 但 360 时则又作了 240 小时和 480 小时的长时间实验, 以提高有机质的热演化程度。

二、热模拟实验样品

碳酸盐岩热模拟实验要求样品成熟度低, 有机质类型好, 并应具有较高的有机质丰度。我国绝大部分碳酸盐岩具有有机质丰度低, 热演化程度高的特点, 不适于作热模拟研究。我国东部成熟度较低的碳酸盐岩主要是第三纪湖相蒸发岩建造中的碳酸盐岩和苏北部分地区的三叠纪青龙组灰岩, 以及石炭—二叠纪煤系地层中的石灰岩, 但其有机质类型又偏差, 一般为 I_2 - I_3 型。

综合考虑样品有机质丰度成熟度、类型、矿物成分和代表性, 我们主要选择了以下四个样品 (表 2—1) 作为热模拟和详细分析的对象。这四个样品元素分析数据在 Van Krevelen 图中位置如图 2—14, 样品 AS、YD、HT 有机质类型属于 I_2 型干酪根, 而样品 GZ 则属于 I_3 型干酪根。样品 AS 为著名的爱沙尼亚库克油页岩 (Kukersite), 其有机质主要由粘球形藻 (Gloeocapsomorpha prisca) 组成, 粘球形藻被认为是奥陶系重要生油母质 (Reed, 1986; Jacobsen 等, 1988; Derenne 等, 1989), “Kukersite 型”和“稀释 Kukersite 型”烃源岩为下古生界烃源岩类型 (Fowler 等, 1992)。由于粘球形藻的结构特征并不十分明显, 在镜检时易被误定为无定形体。由于 AS 样品缺乏镜质体, 主要根据粘球形藻荧光光谱和藿烷异构化参数推断相应的镜质体反射率, AS 样品含有藿烷和藿烯系列化合物, 说明其成熟度 R_o 的确低于 0.5%。样品 YD 具明显高硫特征, 类似于著名的 Monterey 页岩, 其干酪根属于典型高硫干酪根。样品 HT 干酪根有机质主要由腐泥无定形体和藻类体组成, 腐泥无定形体实际上由丰富的超细纹层组成, 而藻类体则主要是层状藻类体。样品 GZ 的干酪根有机质主要由腐殖无定形体和镜质体组成。

由于 GZ 岩样有机质丰度低 (TOC 为 0.15%) 不适于热模拟, 需用盐酸作预处理。首先将样品粉碎至 80 目, 后用盐酸进行溶解至不再起泡, 再用蒸馏水冲洗残渣至中性, 并将

其在真空烘箱 70 条件下烘干，最后将烘干的残样与岩样粉末以 1 2 3 的比例混合即得实验样品。另外 HT 样品的碳酸盐含量较低，粘土矿物含量很高，考虑到矿物成分对生油来说主要作用是催化，而催化剂对于化学反应来说主要影响其反应速度，对化学平衡的影响可能不大。所以样品中高含量的粘土矿物主要是加快反应速度，而对有机质的总生烃量或最终生烃量影响不大，故可以用这几个样品来近似模拟碳酸盐岩生烃。

表 2—1 热模拟样品概况

样品描述		样品	R _o (%)	有机质丰度	有机质类型	碳酸盐含量 (%)	
爱沙尼亚奥陶系海相库克 (Kukersite) 油页岩		AS	0.48	47.4		16.7	
约旦拉琼 (Lajjun) 地区晚白垩 世—早第三纪海相泥灰岩		YD	0.49	16.78		50.7	
泌阳盆地下第三系核桃园组灰 质泥岩		HT	0.38	4.23		22.0	
山东平邑盆地下第三系官庄组 生物灰岩		GZ	0.50	2.52		85.3	

样品	显微组分组成						元素		热解			
	无定 形组	腐泥组	镜质组	壳质组	惰性组	矿物沥 青基质	H/ C 原 子比	O/ C 原 子比	氢指数	氧指数	S ₁ / C	S ₁ + S ₂
AS		89.2				10.8	1.54	0.114	1138	18	9.92	646.0
YD		35.3	4.7	2.8	3.1	54.1	1.48	0.08	996	44	57.2	176.8
HT	72.1	12.3	6.0	5.4	4.2		1.66	0.17	707	30	46.8	218.9
GZ	54.8	6.5	28.7	2.2	7.8		1.01	0.27	110	69	8.73	178.3

VR_o 等效镜质体反射率或实测镜质体反射率。
有机岩石学显微组分定量分析 AS、YD 采用全岩光片，HT、GZ 则采用干酪根光片。无定形体类型：HT 腐泥无定形体（含大量超细纹层）为主，含有菌解腐殖无定形体，GZ 腐殖无定形体为主。

三、分析内容和工作流程

热模拟系列样品的分析内容和工作流程分别列于图 2—1，主要内容包括：

- 气态产物，特别是气态烃产率和组成成分和特征分析；
- 轻烃的产率和组成特征；
- 热解油、氯仿沥青“ A ”、氯仿沥青“ C ”的产率和族组成，烷烃和芳烃的色谱分析和 GC/ MS，碳同位素特征等；
- 分析固体全岩样品或热模拟残渣的有机碳、热解色谱 (Rock - Eval)、有机岩石学分析；
- 干酪根的元素、Rock - Eval、固体有机质 XRD、NMR、FT - IR 谱学研究以及有机岩石学分析。

热模拟实验产物（气、油、氯仿沥青“ A ”和固体残余物）产率列于表 2—2。

表 2—2 热模拟实验产物气、油、氯仿沥青“ A ”和固体残余物产率数据表

样 品	实验 温度 ()	反应 时间 (h)	热解气 (mV g _{TOC})	热解油 (mV g _{TOC})	热解沥青 (mg g _{TOC})	热解液态 产物总量 (mg g _{TOC})	热解残 渣重量 百分比	热解水 pH
爱沙尼亚油页岩	280	72	48. 2	8. 82	39. 0	47. 8	90	8
	300	72	65. 5	28. 0	78. 1	106. 1	78. 5	8
	320	72	121. 6	255. 8	172. 3	428. 1	58. 0	8
	330	72	145. 7	446. 9	389. 2	836. 1	46. 6	8
	340	72	184. 1	433. 8	201. 1	634. 9	39. 2	8
	350	72	230. 1	332. 4	105. 7	438. 8	41. 5	8
	360	72	223. 9	291. 8	70. 2	362	36. 6	8
	360	240	372. 9	293. 8	15. 5	309. 3	39. 5	8
	360	480	402. 2	244. 2	12. 4	256. 6	30. 6	8
约旦泥灰岩	280	72	94. 8	79. 5	61. 7	141. 2	93. 8	6
	300	72	123. 9	207. 6	212. 4	420	87. 0	6
	320	72	299. 0	221. 5	194. 0	415. 5	83. 7	6
	330	72	359. 8	348. 4	313. 8	662. 3	78. 4	6
	340	72	364. 9	417. 7	115. 2	532. 9	78. 3	6
	350	72	468. 0	324. 3	119. 3	443. 6	78. 9	6
	360	72	546. 0	314. 5	76. 9	391. 4	70. 44	6
	410	72	358. 1	218. 0	30. 1	248. 1	74. 0	6
	430	72	274. 5	145. 2	24. 6	169. 8	66. 1	6
	360	240	529. 0	192. 8	58. 9	251. 7	69. 1	6
	360	480	727. 9	103. 9	30. 4	134. 3	56. 1	6
核桃园组灰质页岩	280	72	544. 4	39. 9	61. 5	101. 4	97. 3	8
	300	72	620. 8	49. 7	66. 6	116. 3	95. 5	8
	320	72	595. 5	157. 3	118. 8	276. 1	93. 1	8
	330	72	590. 5	130. 8	135. 3	266. 1	93. 5	8
	340	72	741. 6	410. 6	54. 3	464. 9	91. 9	8
	360	72	1020. 7	297. 1	39. 5	336. 6	92. 7	8
	410	72	656. 8	208. 9	24. 5	233. 4	91. 6	8
	430	72	701. 6	333. 6	27. 9	361. 5	92. 6	8
官庄组生物灰岩	280	72	1489	53. 9	42. 3	96. 2	76. 2	5
	300	72	1961	30. 9	53. 6	84. 5	82. 2	5
	320	72	1029. 8	12. 2	31. 4	43. 6	78. 8	5
	330	72	2452	87. 4	36. 8	124. 2	74. 1	5
	340	72	2205	32. 2	13. 0	45. 2	74. 9	5
	360	72	2526	/	84. 2	84. 2	73. 3	5
	410	72	1059	/	45. 1	45. 1	71. 0	5

图 2—1 热模拟实验系列样品研究内容及工作流程

第二节 碳酸盐岩热模拟过程中气态产物的演化

碳酸盐岩是重要的气源岩，热解气是碳酸盐岩热模拟产物的重要组成部分，分析碳酸盐岩热模拟过程中气态产物的组成、产率和演化特征为碳酸盐岩气源岩的分析评价提供了基础。

一、成分分析方法

以排水集气法收集热解气，计算气体产率。

采用 HP - 5880 型气相色谱仪，它包括两个十通进样阀，两个六通切换阀，两个热导检器，七根色谱柱串并联使用。以两柱作为参考柱，其余五根用于分析，其中两根癸二腈柱，一长一短，短的用来切割 C_5^+ 以上馏分，长的分离 $C_1 - C_5$ 组分，同时分析 $C_3 - C_5$ 组分，13X 分子筛柱分析 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 组分，Porapak Q 柱分析 C_2H_6 、 C_2H_4 、 CO_2 组分。实验过程中柱温始终控制在 50℃，用 H_2 做载气，载气流速为 30 ml/min，一次性进样，就可得出实验结果，分析结果具有良好的重复性。

二、气体产率

热模拟过程中热解气产率随温度的变化见图 2—2 A，随热模拟温度升高，这四种烃源岩气体产气率都不断增大（表 2—3）。我们注意到热模拟温度范围内 GZ 样品热解气产率最高，这说明在较低演化阶段Ⅱ型干酪根产气率高于Ⅲ型，也即Ⅱ型干酪根生气高峰明显滞后于Ⅲ型干酪根，AS、YD、HT 样品热解气均属湿气，说明它们远未达到生气高峰，而 GZ 样品热解气则较干，反映其生气高峰期相对较早。

表 2—3 热解气组成结构参数数据表

样品	实验温度 ()	反应时间 (h)	产气率 (mV g _{TOC})	C ₁ (%)	C ₁ - C _a (%)	烯烃 (%)	> C _a (%)	总烃 (%)	总非烃 (%)	烃 非烃	烷 烯	酸烷比 R (d h)	$\frac{nC_4}{iC_4}$	$\frac{nC_5}{iC_5}$	干燥 系数 (C ₁ %)	产烃率 (mV g _{TOC})
爱沙尼亚油页岩	300	72	65.5	1.37	3.84	0.82	1.06	5.72	93	0.062	4.68	21	5.25	16	0.36	3.75
	330	72	145.7	3.61	8.26	1.24	1.07	10.57	89.2	0.12	8.66	8.21	5.5	7.3	0.44	15.4
	340	72	184.1	4.85	10.78	1.19	0.80	12.55	85.8	0.15	9.04	6.45	8.5	13.5	0.45	23.1
	350	72	230.1	9.06	19.85	1.77	1.30	22.72	78.88	0.29	11.1	3.51	7.5	8.8	0.48	52.3
	360	72	223.9	11.77	23.23	1.30	0.96	25.49	72.07	0.35	17.87	2.15	3.3	3.1	0.51	57.1
	410	72	227.9	11.57	25.64	1.25	1.34	28.23	71.13	0.40	20.5	2.42	8.8	8.50	0.45	64.3
	360	240	372.9	12.27	24.08	1.20	1.24	28.5	73.45	0.36	20.05	2.38	5.4	6.20	0.51	98.8
	380	480	402.2	9.87	23.78	1.28	1.41	28.5	73.42	0.36	18.58	2.99	8.2	8.00	0.42	106.8
约旦泥灰岩	300	72	123.9	1.92	3.39	0.45	1.10	4.94	87.58	0.056	7.53	10.6	1.6	2.00	0.58	8.12
	320	72	299	1.37	2.8	0.29	0.26	3.35	87.32	0.038	9.66	11.3	3.3	2.50	0.49	10.0
	330	72	359.8	1.82	3.83	0.62	0.72	5.17	93.2	0.055	8.17	14.9	0.92	1.25	0.47	18.8
	340	72	364.9	3.30	6.18	0.59	0.43	7.20	91.66	0.079	10.5	8.70	3.14	2.00	0.53	26.3
	360	72	546.0	6.98	13.42	1.41	2.10	18.90	82.53	0.205	9.52	4.35	1.81	1.31	0.52	92.3
	410	72	358.1	10.46	19.69	1.45	1.29	22.43	77.46	0.29	13.58	2.59	1.55	0.78	0.53	80.3
	430	72	274.5	11.05	19.48	1.20	1.34	22.02	75.36	0.29	16.23	2.69	1.45	1.30	0.57	60.4
	360	240	529.0	5.88	13.55	1.37	1.51	16.40	83.53	0.198	9.89	4.40	1.81	1.00	0.43	86.8
	380	480	727.9	8.01	17.95	1.12	1.59	20.66	79.05	0.26	16.03	3.21	1.96	1.10	0.45	150.4
核桃园组灰质页岩	300	72	544.4	0.30	0.44	0.20	0.69	1.33	97.87	0.014	2.2	170.8	0.4	1.00	0.68	8.25
	320	72	595.1	1.03	2.29	0.38	0.88	3.55	95.82	0.037	8.03	29.0	0.8	0.56	0.45	21.1
	330	72	590.5	1.24	2.55	0.26	0.78	3.57	95.24	0.037	9.81	29.3	0.88	1.33	0.49	21.1
	340	72	741.6	1.27	2.07	0.36	0.78	3.21	96.35	0.033	5.75	32.8	0.8	1.33	0.61	23.8
	360	72	1020.7	2.30	4.69	0.68	1.31	6.68	93.7	0.071	6.89	14.5	1.2	1.00	0.49	68.2
	410	72	656.8	5.58	10.36	0.69	0.98	12.0	86.7	0.139	15.0	7.05	0.95	0.94	0.54	78.8
	430	72	701.6	6.20	12.76	0.39	0.96	14.1	78.06	0.18	32.7	3.58	1.38	0.87	0.48	98.9
官庄组生物灰岩	300	72	1061	0.29	1.38	0.22	0.45	2.05	95.1	0.02	6.27	56.3	0.09	/	0.21	40.2
	320	72	1030	0.51	1.73	0.25	0.51	2.49	97.4	0.025	6.92	51.9	0.67	0.2	0.29	25.0
	330	72	2452	0.48	2.51	0.27	1.02	3.80	96.1	0.033	9.30	35.6	0.67	1.00	0.19	93.2
	340	72	2205	1.47	3.02	0.43	0.43	3.88	95.96	0.04	7.02	28.5	0.21	1.00	0.49	85.5
	360	72	2526	2.76	4.21	0.45	0.86	5.52	94.07	0.059	9.35	19.8	0.78	0.67	0.65	139.4
	410	72	1059	5.80	8.22	0.42	0.86	9.50	90.46	0.105	19.6	9.4	2.00	1.5	0.71	100.08

三、气体组成

碳酸盐岩热解气包括烃类气体和非烃类气体，前者主要是 C₁ - C₅ 正构烷烃、C₄ - C₅ 异构烷烃和少量烯烃等；后者则以 CO₂、CO、H₂ 和 N₂ 等为主。四种样品热解气组成分布如表 2—2，热解气中非烃气体的数量大大超过了烃类气体的数量，且以富含 CO₂ 为特征。

1. 烃类气体

AS、YD、HT、GZ 四种烃源岩热模拟过程中产生的烃类气体随温度和反应时间的演化规律表现为：

烃类气体产率随温度的变化如图 2—2B。热演化阶段烃类气体产率存在明显差异，在热模拟温度范围内，烃类气体产率随温度增高呈指数式。

烃类气体中甲烷产率所占比例最高，其次为乙烷、丙烷、丁烷和戊烷，还有少量异构丁烷和戊烷，如表 2—4。

气体干燥系数 $C_1/(C_1 - C_5)$ 随热模拟温度变化如表 2—3，型的 AS、YD、HT 三种烃源岩热解气干燥系数增加幅度不大，甲烷和重烃基本上同步增长；而型的 GZ 热解气干燥系数随温度的变化较复杂，在 320 以前，干燥系数随热模拟温度增高而上升，320 ~ 330 之间减小，然后大幅度随温度增高明显增加，在 330 时热解气相对较湿可能反映的热解油二次裂解形成了一些重烃，有一个变湿的阶段。由于型干酪根生油较少，这一过程

持续时间较短，表现并不十分明显。在 340 以后，干酪根裂解，甲烷大量生成，这一结果类似于关德师等（1985）所作的煤和煤系泥岩干酪根的生气特点。在成熟阶段，干燥系数随温度增高明显增加，在 360 GZ 样品热解气干燥系数为 0.66，而 AS、YD、HT 则分别为 0.51、0.43、0.49；410 时 GZ 样品热解气干燥系数为 0.71，而 AS、YD、HT 则分别为 0.45、0.53、0.54。说明在成熟阶段，相同热模拟温度下型的 AS、YD、HT 热解气较湿，而型 GZ 热解气则相对较干，相同成熟度下不同有机质类型碳酸盐岩热解气成分存在明显差异。

另一方面，从热解气体干燥系数判断，热模拟实验终点的有机质热演化程度也并不高，特别是 AS、YD、HT 三种样品均未达生气高峰。属于型有机质的 GZ 样品生气明显早于属于型有机质的 AS、YD、HT 样品，这说明典型的型有机质碳酸盐岩，如下古生界碳酸盐岩生气高峰可能明显滞后于型有机质为主的腐殖型气源岩，腐泥型有机质为主的碳酸盐岩在较高成熟度仍有丰富天然气形成，这与我国高成熟碳酸盐岩区，如四川盆地发现丰富

图 2—2 热解气产率随模拟温度的变化图
A—热解气总产率； B—烃类气体产率

天然气田相一致。

表 2—4 热解气组成数据表

样品	实验 温度 ()	反应 时间 (h)	气体组成 (体积百分数)														
			C ₁	C ₂	C ₃	n C ₄	i C ₄	n C ₅ 5	i C ₅	C ₃	C ₂	C ₄	> C ₅	H ₂	C O ₂	C O	N ₂
爱沙尼亚油页岩	300	72	1. 37	0. 78	1. 27	0. 21	0. 04	0. 16	0. 01	0. 15	0. 39	0. 28	1. 06	7. 53	80. 86	0. 08	4. 75
	330	72	3. 61	2. 16	1. 72	0. 44	0. 08	0. 22	0. 03	0. 16	0. 64	0. 44	1. 07	8. 98	87. 80	0. 08	14. 34
	340	72	4. 85	2. 67	2. 27	0. 53	0. 09	0. 27	0. 02	0. 14	0. 88	0. 39	0. 60	8. 74	69. 44	/	9. 01
	350	72	9. 06	5. 25	3. 57	1. 13	0. 15	0. 44	0. 05	0. 14	0. 98	0. 65	1. 30	8. 38	68. 96	0. 10	1. 44
	360	72	11. 77	5. 92	3. 47	1. 15	0. 35	0. 43	0. 14	0. 11	0. 69	0. 50	0. 96	8. 64	49. 85	0. 09	15. 49
	410	72	11. 57	8. 66	1. 62	1. 62	0. 24	0. 59	0. 09	0. 05	0. 58	0. 61	1. 34	5. 11	62. 14	0. 10	3. 78
	360	240	12. 27	8. 00	4. 02	1. 13	0. 21	0. 37	0. 06	0. 07	0. 68	0. 45	1. 24	11. 27	57. 18	0. 15	4. 85
	360	480	9. 87	5. 66	6. 15	1. 39	0. 17	0. 48	0. 06	0. 17	0. 70	0. 41	1. 41	1. 20	71. 32	/	0. 90
约旦泥灰岩	300	72	1. 92	0. 48	0. 80	0. 08	0. 05	0. 01	0. 02	0. 08	0. 20	0. 17	1. 10	21. 51	35. 78	0. 05	30. 22
	320	72	1. 37	0. 55	0. 68	0. 10	0. 03	0. 05	0. 02	0. 07	0. 09	0. 13	0. 28	10. 21	31. 67	/	45. 44
	330	72	1. 82	0. 83	1. 06	0. 11	0. 12	0. 05	0. 04	0. 09	0. 29	0. 24	0. 72	15. 82	56. 92	0. 12	20. 54
	340	72	3. 30	1. 30	1. 14	0. 22	0. 07	0. 10	0. 05	0. 10	0. 17	0. 32	0. 43	21. 44	53. 60	/	16. 62
	360	72	6. 98	3. 17	2. 21	0. 49	0. 27	0. 17	0. 13	0. 15	0. 50	0. 70	2. 10	22. 68	58. 38	0. 15	1. 35
	410	72	10. 46	4. 40	2. 98	0. 79	0. 51	0. 25	0. 32	0. 08	0. 61	0. 78	1. 29	13. 20	50. 99	0. 07	13. 20
	430	72	11. 05	4. 01	2. 78	0. 68	0. 47	0. 26	0. 20	0. 12	0. 58	0. 50	1. 34	11. 19	52. 35	0. 08	11. 74
	360	240	5. 88	3. 27	2. 72	0. 72	0. 44	0. 26	0. 26	0. 08	0. 59	0. 70	1. 51	12. 93	59. 64	0. 14	10. 82
核桃园组灰质页岩	300	72	0. 30	0. 05	/	0. 02	0. 05	0. 01	0. 01	0. 02	0. 16	0. 02	0. 69	4. 76	75. 17	/	17. 94
	320	72	1. 03	0. 25	0. 69	0. 08	0. 10	0. 05	0. 09	0. 04	0. 19	0. 15	0. 88	9. 35	66. 45	/	20. 02
	330	72	1. 24	0. 26	0. 83	0. 07	0. 08	0. 04	0. 03	0. 04	0. 17	0. 05	0. 76	3. 32	74. 63	/	13. 29
	340	72	1. 27	0. 38	0. 17	0. 08	0. 10	0. 04	0. 03	0. 05	0. 22	0. 09	0. 78	14. 45	67. 96	0. 12	13. 82
	360	72	2. 30	0. 78	1. 06	0. 19	0. 16	0. 10	0. 10	0. 06	0. 28	0. 34	1. 31	15. 11	67. 96	0. 19	10. 44
	410	72	5. 58	1. 77	1. 86	0. 41	0. 43	0. 15	0. 16	0. 04	0. 36	0. 29	0. 98	8. 48	73. 04	0. 05	5. 15
	430	72	6. 20	2. 17	2. 59	0. 72	0. 52	0. 28	0. 30	0. 02	0. 22	0. 15	0. 96	2. 52	45. 41	/	30. 13
官庄组生物灰岩	300	72	0. 29	0. 10	0. 87	0. 01	0. 11	/	/	0. 03	0. 18	0. 01	0. 45	0. 88	77. 72	/	16. 48
	320	72	0. 51	0. 17	0. 83	0. 04	0. 08	0. 02	0. 10	0. 04	0. 07	0. 14	0. 51	1. 90	89. 81	/	5. 89
	330	72	0. 48	0. 19	1. 77	0. 02	0. 03	0. 01	0. 01	0. 05	0. 17	0. 05	1. 02	0. 72	89. 36	/	6. 05
	340	72	1. 47	0. 39	0. 97	0. 03	0. 14	0. 01	0. 01	0. 08	0. 27	0. 08	0. 43	4. 74	86. 22	0. 12	4. 88
	360	72	2. 76	0. 75	0. 49	0. 07	0. 09	0. 02	0. 03	0. 07	0. 27	0. 11	0. 86	4. 43	83. 56	0. 09	5. 99
	410	72	5. 80	1. 30	0. 92	0. 10	0. 05	0. 03	0. 02	0. 17	0. 11	0. 14	0. 86	10. 95	77. 07	0. 21	2. 23

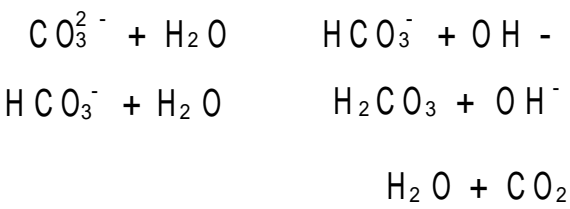
热解气中烯烃产率较低 (表 2—3), 烯炔/ 总炔比率为 0. 07 ~ 0. 12, 烯炔产率随温度升高而增加, 一般 GZ 大于其余三个样品。

2 非烃类气体

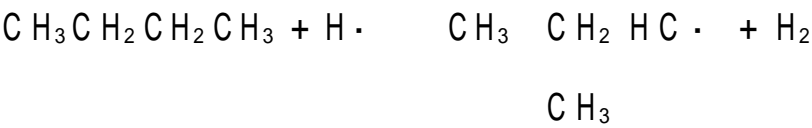
非烃类气体在总气体产物中占有相当大比例, 其中 CO₂ 含量最高, 其次是氢气, CO 含量较少。N₂ 含量也比较高, 由于在模拟实验前加入氮气排氧, 因此大部分 N₂ 并非是热解成

因。

1) CO₂ 气体 碳酸盐热解气中十分丰富的 CO₂ 气体成因如何呢？我们认为主要是由于水介质下碳酸盐发生水解形成 CO₂。CO₂ 气体主要应属无机成因，少量 CO₂ 气体可能来源于干酪根早期脱羧。



2) 氢气 氢元素是烃类形成的重要物质基础之一，从气态产物分析结果可见四个样品均有一定数量氢气产生。比较天然气藏中很少有氢气的存在，碳酸盐烃源岩加水热解 H₂ 成因问题值得探讨，关键问题是氢主要来源于干酪根还是水，我们认为加水热解过程中氢气的来源一方面包括了水和烃自由基反应中形成氢气，如下所示



另一方面与干酪根热解过程中烷烃直接脱氢、链烷烃环构化、芳构化有关。我们还注意到类型越好，氢气产率越高，烃源岩加水热解 H₂ 的成因可能与热模拟过程加水、较高的温度条件有关。

四、碳酸盐热解气与天然气在组成上的差异

模拟热解气是烃源岩在较高温度和较短热演化时间内热解生成的，天然气则是在较低温度和漫长地质时期逐渐演化生成的气体。因此，热模拟生成的热解气和天然气在组成上必然有种种差异，主要差异如下：

天然气中甲烷占 90 % 以上，乙烷、丙烷等重烃气体相对较少，与热解气相比，天然气更“干”。

天然气中二氧化碳含量一般低于 1 %，而热解气中二氧化碳的含量相当大，酸烷比很高。

天然气中氢的含量也比热解气中小得多。

我们认为导致这些差异的原因主要有以下几个方面：

碳酸盐加水热解所达到的成熟度仍未达到其生气高峰，较一般碳酸盐气源岩成熟度低。

从产气层到天然气田之间有相当长的一段运移距离，地层相当于一个大的色谱柱，天然气运移的过程相当于色谱分离过程，因而天然气藏中气较干。

气体的扩散速度随分子量的增大而减小，即甲烷的扩散速度分别是 CO₂ 和 C₂H₂ 的 1.66 倍和 1.37 倍，不同气体组分运移速度存在明显差异。

CO₂ 气体易溶于水，大部分 CO₂ 被地层水所溶解。热解气中 CO₂ 的一个重要来源是碳酸盐岩的水解，较高的温度有碍于水解反应的进行，而地层温度一般不超过 200 °C，则说明地质条件下生成的 CO₂ 比人工热模拟要少得多。

H₂ 具有较强的渗透性和较快的扩散速度，因而在天然气田中含量较少。

第三节 碳酸盐岩热模拟过程中轻烃的演化

轻烃（C₅ - C₁₄）是热模拟产物的重要组成部分，高成熟和过成熟碳酸盐烃源岩中轻烃是烃类的主要存在形式之一。对碳酸盐岩热模拟过程中轻烃的数量和组成的研究对碳酸盐岩油气资源评价具有重要的实际意义。

笔者对 YD 样品热模拟产物的轻烃作了详细分析。在 300℃ 以下由液氮冷阱收集轻烃，热模拟温度包括 370℃ 以下加水热解的 6 个温度点（300℃、320℃、330℃、340℃、350℃、370℃）和高温下干法热解的 3 个温度点（400℃、460℃、490℃）。液氮冷阱中冷凝管温度为 -60℃ 至 -50℃。300℃ 时打开热模拟装置阀门，部分热解产物进入冷凝管，水和轻烃部分凝结下来，气体（C₁ - C₄）则流过冷凝管进入气体收集器，冷凝管中的液态烃

图 2—3 YD 样品轻油和重油产率随热模拟温度的变化

即主要为轻质油，用乙醚冲洗高压釜壁及釜盖所获的乙醚可溶物也归为轻质油部分，进一步用氯仿清洗，洗出物则归为重质油部分。轻质油中轻烃占了很大比例，根据轻质油和重质油烷烃色谱图计算轻烃（C₅ - C₁₄）产率。

一、轻油产率

按上述方法获得的 YD 样品气体、轻烃、总液态烃产率数据列于表 2—5，轻烃和总液态烃产率随热模拟温度的演化基本一致，在 370℃ 时两者均达最大值，在此之前随温度增高而增加，在此之后，随温度增高而明显降低。

表 2—5 YD 样品热模拟过程中气体、轻烃、总液态烃产率和轻质油组成

样品号	V R _o (%)	轻 烃 (mg g _{Corg})	总 液 态 烃 (mg g _{Corg})	气 体 (mL g _{Corg})	轻油族组分组成 (%)			
					烷 烃	芳 烃	非 烃	沥 青 质
YD330C	1. 03	176. 03	714. 32	367. 89	75. 77	16. 83	6. 52	1. 10
YD340	1. 14	166. 36	888. 56	475. 90	73. 20	19. 05	6. 70	1. 05
YD350	1. 25	225. 74	874. 78	494. 66	72. 55	20. 91	5. 74	0. 80
YD370	1. 39	255. 73	959. 08	858. 49	51. 47	39. 01	6. 81	2. 71
YD400	1. 52	—	223. 80	533. 47				
YD450	1. 74	30. 18	181. 43	802. 49				
YD490	1. 85	6. 31	122. 27	1455. 56				

图 2—4 典型的轻油全烃色谱图 (Y D340)

二、轻油的组成特征

轻油的族组分组成数据已列于表 2—5，轻油主要由烷烃和芳烃组成，其中烷烃占 51 % ~ 76 %，芳烃占 16 % ~ 39 %，非烃和沥青质含量很低，沥青质含量约在 3 % 以下，一般只有 1 %，非烃含量约为 5 % ~ 7 %。轻油族组分组成随热模拟温度增加，其饱和烃组分相对含量降低。

典型的轻油全烃色谱图如

图 2—5 轻油正构烷烃中轻烃百分含量
随热模拟温度的变化

图 2—4，碳数分布、主峰碳数、轻烃 (C₄ - C₁₄) 含量和轻油其它结构参数列于表 2—6。图 2—5 反映了轻油正构烷烃中轻烃所占的百分数随热模拟温度的关系。 $nC_{14} - / nC_{15 - 40}$ 比值在 370 时出现峰值，滞后于轻油产率曲线 (图 2—3)，轻油 $nC_{21} - / nC_{22 +}$ 和 $C_{21} + C_{22} / C_{28} + C_{29}$ 随热模拟温度的变化关系如图 2—6，反映了 400 以后轻油中 $nC_{21} -$ 部分明显降低。这些都说明轻烃主要来自油的裂解，轻烃的峰值滞后于生油高峰，大量油裂解后轻烃产率便大大降低。

图 2—6 轻油结构参数随热
模拟温度的变化

表 2—6 YD 轻油结构参数

样品号	主峰碳	nC	iC	$\frac{nC_{14}^-}{nC_{15-40}}$	$\frac{nC_{21}^-}{nC_{22}^+}$	$\frac{C_{21} + C_{22}}{C_{28} + C_{29}}$	OEP	CPI	PR/ PH
Y D330	C ₆	21. 99	78. 01	75. 00	12. 75	5. 53	0. 83	1. 13	2. 33
Y D340	C ₆	28. 71	71. 29	79. 0	19. 87	4. 56	0. 87	1. 11	2. 50
Y D350	C ₆	26. 16	73. 84	75. 80	15. 63	4. 17	0. 88	1. 16	2. 0
Y D370	C ₉	4. 01	95. 99	93. 00	10. 04	4. 62	1. 69	0. 95	2. 0
Y D400	C ₁₄	11. 16	88. 84	28. 29	21. 34	9. 14	0. 98	1. 07	0. 76
Y D450	C ₈	5. 58	94. 15	61. 37	0. 84	0. 08	0. 62	1. 96	2. 86
Y D490	C ₂₁	24. 41	75. 59	10. 17	0. 83	2. 0	1. 58	1. 12	0. 69

注： iC 为非正构烷烃总数。

第四节 碳酸盐岩热模拟过程中液态产物的演化

一、液态产物的数量

水介质热压模拟实验所得液体产物包括热解油和热解沥青两部分。前者指漂浮在水面上以及吸附在岩样表面可溶于苯 - 乙醇的类油状物，后者则指吸附在岩样内部通过氯仿抽提所得的氯仿沥青“ A ”，两者都是干酪根降解的产物。热模拟过程中热解油和热解氯仿沥青“ A ”产率已列于表 2—2。

热解油和热解氯仿沥青“ A ”的产率随热模拟温度的变化如图 2—7。热解油和热解氯仿沥青“ A ”变化基本一致，但热解油数量一般大大高于热解氯仿沥青“ A ”，这在 型的 AS、YD、HT 中尤为明显。330 ~ 340 时为其峰值，在此之前，产率随温度增加而增加，在此之后，产率随温度增加而降低。

四种样品液态烃产物最大产率分别为：AS 为 836. 1mg/ g_{TOC}；YD 为 662. 3mg/ g_{TOC}；HT 为 464. 9mg/ g_{TOC}；GZ 为 124. 2mg/ g_{TOC}，表现为 AS > YD > HT > GZ。这从四个样品有机质类型和显微组分组成上的差异可以解释：AS 样品为典型的 Kukersite，有机显微组成上单调，主要由粘球形藻（Gloeocapsomorpha）组成，具有极高的生油潜力。从 AS YD HT GZ，生油潜力高的腐泥组分（藻类体和沥青质体）含量降低，而镜质组和惰质组含量明显增加，无定形体类型上由腐泥无定形体居多到腐殖无定形体为主。

另一方面，液态烃产率曲线形式亦与样品有机显微组分组成有关，表现为：

AS 样品为单峰形，因为其显微组成单调，主要为结构藻类体生油。

YD 样品为双峰形，即在 300 出现了次一级高峰，这与约旦干酪根的高硫特征有关，高硫干酪根具有早期成烃的特征（Baskin 等，1992）。

HT 样品在 340 出现生油高峰，主要是层状藻类体和含大量超细纹层的腐泥无定形体贡献，在 320 出现了次一级高峰，这与其中含有一定数量菌解腐殖无定形体有关，菌解腐殖无定形体生油高峰明显早于藻类体和腐泥无定形体。

GZ 样品在较低的温度即开始生油，但生油强度低，显示多阶段成烃作用没有明显的生油高峰，反映了 型干酪根和陆源有机质的成油特点，这与 GZ 样品有机显微组分组成复杂有关。

图 2—7 热解油和热解氯仿沥青“ A ”的产率随热模拟温度的变化

根据热模拟实验分析结果，我们认为下古生界碳酸盐岩有机显微组分组成单调，主要为藻类体、无定形体，因此如果处于连续的热演化过程原始有机质只能有一个显著的生油期，如果存在亚一级生油期，则可能为次生沥青进一步裂解所贡献。

二、液态产物的族组分组成

样品热解油和热解沥青族组分组成分布如表 2—7，其规律总结如下：

热解油和热解沥青中，沥青质和非烃的含量较高，说明热解油和热解沥青中重组分较多。

热解油和热解沥青中，沥青质随温度的升高基本上呈现单调下降，而饱和烃呈现单调上升。这可能是因为干酪根裂解首先生成沥青质，沥青质一部分进一步裂解生成非烃、芳烃和饱和烃，另一部分则又成为干酪根的一部分，也即沥青质是干酪根裂解的中间产物。

热解沥青中沥青质组分比相应温度的热解油中的高，饱和烃组分比相应温度的热解油中的低。

表 2—7 热解油和热解氯仿沥青“ A ”族组分组成分布表

样品号	类别	族组成 (%)				样品号	类别	族组成 (%)			
		饱和烃	芳烃	非烃	沥青质			饱和烃	芳烃	非烃	沥青质
AS0	氯仿沥青“ A ”	29	9	26	35	YD0	氯仿沥青“ A ”	10	24	24	42
AS300	氯仿沥青“ A ”	11	36	5	48	YD300	氯仿沥青“ A ”	19	12	19	50
AS320	氯仿沥青“ A ”	12	12	4	72	YD320	氯仿沥青“ A ”	11	9	15	65
AS340	氯仿沥青“ A ”	7	15	2	76	YD340	氯仿沥青“ A ”	9	18	22	52
AS350	氯仿沥青“ A ”	18	28	2	53	YD350	氯仿沥青“ A ”	8	27	35	30
AS360	氯仿沥青“ A ”	12	28	26	34	YD360	氯仿沥青“ A ”	11	23	31	34
AS300	热解油	8	7	17	68	YD300	热解油	9	26	22	42
AS320	热解油	22	6	17	55	YD320	热解油	19	39	28	15
AS330	热解油	17	19	19	45	YD330	热解油	36	31	15	18
AS340	热解油	12	47	47	19	YD340	热解油	23	41	25	10
AS350	热解油	18	33	33	4	YD350	热解油	23	45	28	4
AS360	热解油	29	28	28	6	YD360	热解油	26	37	20	17

三、液态产物中烷烃特征

AS、YD、HT、GZ 样品热解氯仿沥青“ A ”和热解油烷烃的典型色谱图如图 2—8 系列，烷烃馏分主要由链烷烃（包括直链和支链烷烃）、异戊二烯烃、环己烷、三环萜烷、甾烷、五环三萜烷、胡萝卜烷组成。相同热模拟温度下，热解油和热解氯仿沥青“ A ”烷烃组成上类似，一般前者更富含碳数 < C₂₁ 的正构烷烃。AS、YD、HT、GZ 四个样品烷烃生物标志物组成显示明显差异。

1. AS 系列（图 2—8a、b）

原样中烷烃主要由 < C₂₅ 的正构烷烃和 C₂₇ - C₃₅ 藿烷双峰组成（图 2—8a），并包括了环己烷、甾烷系列化合物，其中异戊二烯烃含量特别低，没有明显的植烷和姥鲛烷峰，检出少量 和 胡萝卜烷。随热模拟温度增高，< C₂₁ 烷烃、环己烷系列、烷基苯系列数量明显增加，而藿烷、甾烷含量明显降低，C₂₃ - C₂₉ 正构烷烃、胡萝卜烷则先随热模拟温度升高（至 300 ）而增加，然后逐步降低。

2 YD 系列（图 2—8c）

烷烃中占绝对优势的是正构烷烃，其它的包括异戊二烯烃类、烷基环己烷、藿烷、甾烷，也检出少量 和 胡萝卜烷。原样中正构烷烃主峰碳为 C₂₉，C₁₉ - C₃₁ 正构烷烃具明显奇数碳优势，随热模拟温度增高，主峰面明显前移，330 为 C₂₅，360 时为 C₂₁，< C₂₁ 正构烷烃数量明显增高，藿烷和甾烷数量明显降低。奇偶优势虽随热模拟温度升高而减弱，但至 360 仍具奇数碳优势。

3 HT 系列（图 2—8d）

烷烃组成上包括了正构烷烃、类戊二烯烃、胡萝卜烷、藿烷和甾烷，原样中具有极高的植烷（Pr）和 胡萝卜烷峰，正构烷烃主峰面原样和 280 时为 C₂₉，随热模拟温度增高，主峰碳明显前移，< C₂₃ 正构烷烃数量明显增加，藿烷、甾烷数量明显降低。胡萝卜烷数量随热模拟温度增高先出现增加趋势，280 时具十分明显的 胡萝卜烷峰，300 以后胡萝卜烷含量明显降低，360 以后检不出胡萝卜烷。HT 系列样品还检出明显数量的长链头对头

图 2—8

图 2—8

图 2—8 AS、YD、HT、GZ 样品热解氯仿沥青“ A ”和热解油烷烃的典型色谱图

的异戊二烯类：2，6，10，14，17，21，25，29 - 八甲基三十一烷，2，6，10，14，17，21，25 - 七甲基二十八烷，它们在高成熟的 410 样品中仍明显检出。

4 GE 系列 (图 2—8e)

烷烃中正构烷烃系列占绝对优势，其它的包括类异二烯类、藿烷和甾烷、烷基环己烷和烷基苯类。原样中正构烷烃主峰碳数为 C₂₉，C₂₁ - C₃₁ 间正构烷烃呈明显的奇数碳优势，随成熟度增高，主峰碳数明显前移，< C₂₃ 的正构烷烃数量明显增高，烷基环己烷和烷基苯类在 320 后明显增高。

第五节 碳酸盐岩热模拟过程中干酪根特征的演化

对固体残余物和干酪根性质演化的研究是本项研究的重点，分析内容包括了有机岩石学、有机碳、元素组成、固体谱学等方面。

一、有机岩石学特征演化

1. AS 样品

粘球形藻热解固体残留物主要为镜状体，少量的微粒体分布在镜状体之中。在变化初期可见镜质体和粘球形藻共存，随演化程度增高，镜状体数量增加，同时镜状体变得较为均一，其反射率值也明显增高（图 2—9），镜状体明显的微粒体化一般出现在镜质体反射率大于 20%。粘球形藻这一演化特征可由其化学结构上富含酚类（Derenne 等，1990）解释，粘球形藻中酚类结构单元在热解过程中可能形成高分子量聚酚，这是镜质组前身物木质素的典型结构。粘球形藻的结构特点使它在热解过程中易形成镜状体。

2 YD 样品

YD 样品中既有镜质体又有沥青质体和藻类体。沥青质体、镜质体二者的反射率随热模拟的温度变化如图 2—10，YD 样品中的镜质体实际上是沥青质体/ 基质镜质体的过渡体，为典型富氢镜质体，二者反射率在 300 ~ 450 均随温度增高明显增高，前段沥青质体反射率低于镜质体，后段则反之。

图 2—9 AS 样品粘球形藻类体—镜状体
反射率随热模拟温度的变化

图 2—10 YD 样品镜质体—沥青质体
反射率随热模拟温度的变化

3 HT 样品和 GZ 样品

HT 样品中无定形体反射率随温度的变化关系如图 2—11，反映了无定形体反射率在 300 以后随温度增高明显增加，HT 和 GZ 无定形体反射率存在明显差异，主要原因是二者

无定形体类型不同，前者以腐泥无定形体为主，后者腐殖无定形体含量较高。图 2—12 列出了 GZ 样品腐殖无定形体和镜质体反射率随热模拟温度变化的对比关系。

图 2—11 HT、GZ 样品无定形体反射率
随热模拟温度的变化

图 2—12 GZ 样品腐殖无定形体、镜质体
反射率随热模拟温度的变化

镜状体指的是前泥盆系中光性类似镜质组的有机显微组分，类似的术语还包括海相镜质体、凝胶体。镜状体是我国下古生界高过成熟烃源岩中常见的显微组分，我们认为我国下古生界高过成熟烃源岩中镜状体主要来源于藻类和藻类降解产物热解成烃后的残留物。其根据一是镜状体主要存在于高过成熟烃源岩中，它们是一定成熟阶段的产物；二是镜状体周围可见藻类体残迹；三是未成熟藻类体（如 G. p）热模拟可明显观察到镜状体的形成和演化；四是如上所述，镜状体的形态和有机岩石学特征不同于固体沥青；五是我们对大量的未熟和低熟腐泥型生油岩分析过程中并没有见到菌藻类凝胶化作用形成镜状体的现象。从自然演化剖面 and 热模拟演化系列样品中镜状体光性演化来看，镜状体反射率作为准确的成熟度指标的有效范围为 1.0 % ~ 2.0 %，在这一阶段镜状体结构均一，可作为反射率的测试对象，在 1.0 % 之前，镜状体中常有藻类体残迹，在 2.0 % 之后，镜状体已出现细粒镶嵌结构，影响了测试的精度。根据对 Kukersite 和相同热成熟度的黄县褐煤加水和无水热解残渣的对比分析，建立了镜状体（VL）、粘球藻藻类体、镜质体（V）光性演化的相关关系（图 2—13），镜质体和镜状体反射率关系表示为

图 2—13 镜状体（VL）、粘球藻藻类体、
镜质体（V）反射率演化的相关关系

$$VR_o = 0.533 VLR_o + 0.667$$

藻类体热演化产物包括镜状体、微粒体、固体运移沥青、气态和液态烃，前二者残留在

原地，镜状体进一步演化则转变为细粒镶嵌结构、后生惰质体，而并非传统认为藻类体热演化，固体残余物仅是微粒体。藻类体演化固体残余物以镜状体抑或微粒体为主，与成熟度和藻类体种属和结构有关，有些藻类体（如 G. p.）热演化易形成镜状体，而另一些（如 B. b）则易形成微粒体。

镜质体反射率作为成熟度标尺广泛应用于油气评价和勘探，但对于碳酸盐烃源岩一方面泥盆纪以前地层中没有镜质体；另一方面，大部分泥盆纪后的碳酸盐烃源岩中不仅镜质体数量仍较少，而且镜质体多属于沥青质体/基质镜质体过渡的富氢镜质体和再循环镜质体或氧化镜质体，因此对于碳酸盐烃源岩广泛应用镜质体反射率作为成熟度指标是不现实的。古生界碳酸盐烃源岩中固体有机质主要以无定形体、镜状体、沥青、微粒体、藻类体为主，利用沥青和无定形体（微粒体）反射率作为成熟度指标已作过一些讨论（刘德汉，1986；丰国秀等，1988；肖贤明，1991），并应用于四川盆地、塔里木盆地碳酸盐烃源岩成熟度评价。以沥青反射率作为成熟度指标存在的问题主要是沥青的多期成因，确认沥青的成因类型实际上很困难；而利用无定形体（微粒体）作为成熟度指标则受无定形有机质组成上复杂性影响，并且测量光栏范围内无定形体（微粒体）并非是均质的，大大影响了其测量精度。

镜状体与沥青相比，具有原地性、不存在多期成因的优点，与无定形体（微粒体）相比，则具有结构均一的优点。针对我国下古生界烃源岩成熟度主要处于镜质体反射率为 1.0%~2.0% 的特点，它可作为下古生界高过成熟烃源岩有机成熟度的指标。

我们认为，碳酸盐岩成熟度低成熟—成熟阶段（ R_o 为 $< 1.2\%$ ）可由原生显微组分藻类体、沥青质体荧光参数和反射率值衡量，高过成熟阶段则主要采用沥青、镜状体和无定形体（微粒体）反射率作为成熟度指标。

二、有机碳的演化

四种样品有机碳含量随热模拟温度变化的数据列于表 2—2。四种烃源岩原样有机碳丰度不一样，AS 的最高，达 47.4%，GZ 的最低，只有 2.5%，其有机碳变化趋势基本相似，均随热模拟温度升高而降低，但不同热模拟温度阶段有机碳降低幅度存在差异。在 350 以前，随着热模拟温度的升高，有机碳急剧下降，这是由于烃源岩中干酪根长碳支链裂解、脱落的缘故。350 以后，有机碳下降趋势趋于缓和，这时的反应是干酪根的短侧链脱落生气，同时链烃环构化、芳构化的反应加剧，碳的排列从无序到有序，最终石墨化，因此，在高演化阶段，有机碳没有多大的变化。

三、干酪根元素成分的变化

四种烃源岩热模拟系列样品的干酪根 H/C 和 O/C 原子比演化如图 2—14，其规律如下。

在生烃的初始阶段，由于羧基、羟基等含氧基团的脱去，O/C 比急剧下降，但生烃不多，H/C 变化不大。随着热演化程度的加深，O/C 比趋于稳定，而 H/C 比在生油高峰期由于支链脱落而急剧下降，整个过程碳含量相对富集，而氢氧含量逐渐降低。在元素图上也可以看出，生烃高峰处于热模拟的 320~350 之间，这与 Van Krevelen 的自然演化系列 H/C 对 O/C 元素图一致，也与无水热解的元素分析结果相似。

图 2—15 为三种样品热模拟实验的 H/C 原子比与模拟温度的关系，随着模拟温度的升高，H/C 原子比不断下降。HT 样品点的分布呈近倒“S”形，在 300 以前，H/C 原子比随温度上升下降缓慢，这反映了样品还处于未成熟阶段。320 后 H/C 原子比随温度升高而迅速下降，直到 360 后才又呈平缓的下降趋势，这正好与大量生油期相对应，反应了干酪根的重要生烃过程。360 后，干酪根生烃能力下降，除干酪根再进一步裂解生成少量油

气外，主要是油向气的转化。

GZ、YD 样品模拟温度点 H/C 呈近似负指数形式分布。由图 2—15 可以看出，YD 样品在 300℃，GZ 样品在 280℃ H/C 原子比相对未熟样来说有较大幅度降低，这表明它们各自已生成了大量液态油，与图 1—8 所示情况基本一致。在 300~360℃ 范围，其 H/C 原子比进一步下降，表明生油过程仍在继续，与生油窗相对应。之后 H/C 原子比下降缓慢，表明干酪根生烃潜力降低，主要开始了油向气的转化。

总的来看，各样品的有机质演化程度还不高，最终 H/C 原子比为 0.59~0.63，其演化阶段仅处于成熟后期到高成熟期。

图 2—14 热模拟过程中干酪根 H/C 和 O/C 原子比演化图

四、干酪根热解特征的变化

碳酸盐烃源岩岩石热解时热解指数明显受矿物基质影响，因此不能较好反映烃源岩有机质的特征演化，利用干酪根热解则弥补了这一点。

干酪根热解氢指数随模拟温度的变化与各自 H/C 原子比的变化规律相似。HT 样品呈倒“S”形状，从未成熟样到 320℃，HI 下降缓慢，320~360℃ 则明显下降。此范围为生油窗的对应范围，360℃ 后变化缓慢，表明干酪根大量生油已结束。GZ、YD 样品的 HI 呈近似负指数形式的分布，GZ 样品从原样到 280℃，YD 样品从原样到 300℃，其 HI 均有大幅度降低，表明在这个阶段它们已生成了大量油气，之后到 360℃，HI 下降速率减慢，该阶段与它们的生油窗相对应。360℃ 后 HI 下降更缓慢，表明大量生油气已结束，主要开始了油向气转化，这与 H/C 反映的规律一致。

图 2—15 热模拟过程中干酪根 H/C 原子比随热模拟温度的变化关系

五、热模拟过程中干酪根结构的 XRD 研究

1. 实验方法和数据处理

1) 实验方法 所用的 XRD 衍射仪为日本理学电机株式会社 (Rigaku) 的 D/max-ra 旋转阳极衍射仪，光源采用 X 光管铜靶辐射 ($\text{CuK}\alpha$ ， λ 为 1.54178 Å)，石墨单色器滤波，工作电压为 40kV，X 光管电流为 100mA，记录 2θ 从 10°至 140°的衍射强度，140~15°区间， $\text{DS/SS} = 1^\circ$ ，25~10°区间， $\text{DS/SS} = 0.5^\circ$ ，RS: 0.3mm，采用步进扫描，步长为 $0.5^\circ (2\theta)$ ，

预置时间为 10s, 用铝样品架压法制样, 横坐标记录 2θ , 纵坐标记录以 CPS 为单位的相对强度。

2) 数据处理 分别采取了 2θ 角从 $10 \sim 140^\circ$ 之间相对强度值 (CPS) 的归一化; 相对衍射强度换算为绝对衍射强度; 空气散射、偏正因子、吸收因子的校正; 康普顿散射与多重散射的校正。利用 Q Badsic 语言编制了一个程序, 将数据处理所得的结果绘成衍射图 (折合强度 $I_A - \sin^2 \theta$ 图), 并建立 XRD 分析结果的数据分件, 对 XRD 谱图中的组合峰进行分峰, 根据 XRD 曲线分峰原理, 然后, 利用 Fortran77 编制计算几个峰分离程序, 实现分峰。该程序具有下列功能:

根据需要可以将一个合成峰分成任意的几个峰;

针对 XRD 将峰分成 002 峰和 θ 峰, 10 峰和 004 峰, 并求出峰面积;

计算分峰后的单个峰峰高、峰位、半峰宽参数;

计算由干酪根 XRD 得出的结构参数 d_m 、 d_r 、 L_c 、 L_a 、 f_a 、 M_c 等。

由 XRD 法获得的干酪根结构参数包括:

芳香度 f_a $f_a = A_{002} / (A_{002} + A_{\theta})$

A_{002} 和 A_{θ} 分别代表分峰后 002 峰和 θ 峰的面积。

d_m 代表芳香层片的面间距, 根据布拉格公式, 可由 002 峰的峰位求出。

d_r 代表脂碳链结构的重复间距, 可由 θ 带的峰位求出。

L_c 垂直芳香层片的有效堆砌高度, 或者表示晶核的高度, L_c 值可由 002 峰的半高宽来计算。

M_c 代表有效堆砌芳香片数, 它由 L_c 和 d_m 而得。

L_a 代表晶核的宽度或平均直径, L_a 值可由 (10) 带的半峰宽来计算。

2 干酪根结构参数

表 2—8 列出了由 XRD 谱获得的 AS 和 YD 系列干酪根结构参数, 其基本规律表现为:

随着热模拟温度的升高和热解时间的延长, 三种干酪根的芳碳率逐渐增大。

随演化程度的加深, 代表芳碳层间距及脂碳间距的 d_m 和 d_r 逐渐减小, 这是由于干酪根的侧链和芳环桥键形成芳碳的堆积障碍, 但随演化程度加深, 侧链和桥键逐步脱落, 芳碳堆积从无序到有序, 因此 d_m , d_r 不断减小。

随演化程度加深, 表征干酪根微晶质纵向和横向直径的 L_c 和 L_a 以及代表堆积层数的 M_c 逐渐增大, 这说明干酪根微晶结构不断向横和纵的两方面扩展, 微晶逐渐增大。

干酪根的热演化过程实际上是芳碳不断增加向横和纵的两方面扩展堆积, 形成微晶质, 又从无序到有序, 逐渐向终极石墨转化的过程。

3 干酪根 XRD 结构参数的地球化学意义

干酪根 XRD 结构参数可作为有机成熟度指标。随演化程度增高, 干酪根的 f_a^{XRD} , L_c 、 L_a 、 M_c 都单调增加, 而 d_m 则逐渐减小, 可以建立碳酸盐型干酪根结构参数与镜质体反射率的相关关系, 为碳酸盐烃源岩有机成熟度评价提供新途径。

干酪根 XRD 结构参数离散图为判断高成熟干酪根有机质类型恢复生烃潜力提供信息, 我们初步的研究表明不同类型干酪根在 $f_a^{XRD} - L_a$ 、 $M_c - L_a$ 等演化轨迹即使在高成熟阶段仍有明显差异。

六、热模拟过程中干酪根结构演化的 NMR 研究

固体高分辨¹³NMR 是分析地质体中固体有机质 (煤、干酪根等) 结构特征最强力的工

具 (Wilson, 1988), 由于 NMR 分析中交叉极化 (Cross Polarization, CP)、魔角旋转 (Magic Angle Spinning, MAS) 和偶极相移 (Dipolar Dephasing, DD) 技术可以获得煤和干酪根多种结构参数, 对研究碳酸盐烃源岩干酪根结构演化和生烃机理具有重要意义。

对 AS 和 YD 样品热模拟系列干酪根样品进行了详细 NMR 谱学分析, 作为比较, 对黄县褐煤热模拟系列 (H 系列) 也作了分析。

NMR 实验条件: NMR 实验在 Bruker MS-400 NMR 谱仪上进行, $H_0 = 9.4\text{T}$, ^{13}C 和 ^1H 共振频率分别为 100MHz 和 400MHz , ^{13}C 和 ^1H 的去耦场强为 60Hz , 交叉极化接触时间为 1ms , 重复延迟 1.5s , 累加 1200 次, MAS 转速约 4kHz , DD 时间均为 $40\mu\text{s}$, 用 TOSS 消除边带。

1. 干酪根 NMR 谱演化

1) AS 系列 (图 2—16) AS 原样品脂碳部分主要由端甲基和长链亚甲基组成, 与 YD 系列比较, 脂碳部分没有 50ppm 附近的氧接脂碳, 说明 AS 的生源中没有混入陆源生物; 芳碳部分有较多的杂原子, 主要是含有酚基等结构。 155ppm 附近的峰应归属于酚中接羟基碳的贡献, 141ppm 附近的峰归属于二酚碳的贡献, 而 115ppm 附近的峰归属于酚羟基碳邻位或对位碳的贡献。随着热演化程度的增加, 280°C 以前, 主要是长链亚甲基的断裂, 生成少量的热油, 酚羟基的变化不大; 280°C 以后, 长链亚甲基断裂的同时, 酚羟基峰迅速下降; 到 340°C 时, 酚羟基峰基本消失, 少量的酚成为干酪根的组成成分。 $280^\circ\text{C} \sim 340^\circ\text{C}$ 之间烷基峰和酚羟基峰同步下降, 这一现象同 AS 热解油中含有大量的烷基酚刚好吻合。AS 在演化的总趋势上与 YD 系列相似, 脂碳峰随温度的升高而下降, 生成油和气芳碳峰逐渐增大。

2) YD 系列 (图 2—17) YD 原样的脂碳部分主要由终端甲基、长链亚甲基和 50ppm 附近的氧接脂碳三部分组成。其中长链亚甲基的比例最大, 说明 YD 有较强的生油能力。 50ppm 附近峰的存在, 说明海相沉积的 YD 灰岩生源中可能混入了少量的陆源生物。随着热解的进行, 演化程度的加深, 位于 50ppm 处的氧接脂碳首先断裂。从 YD320 谱图可以看出, 氧接脂碳峰已完全消失, 同时, 位于 30ppm 处的长链亚甲基峰和位于 16ppm 处的亚甲基峰也开始下降。热解温度达到 350°C , YD 灰岩已基本上失去生油能力, YD350 谱图上 20ppm 处的峰可能属于多环环烷碳峰, 其中也包括 C (2) 的贡献。随着热解温度的进一步提高和热解时间的延长, 一部分环烷烃进一步芳构化, 另一部分则断裂生气 (C_1 , C_2 , C_3 等), 最终在脂碳部分只剩下少量的芳甲基。

2 干酪根有机碳类型的演化

干酪根中有机碳具有不同的生烃潜力, 按秦匡宗等 (1989) 干酪根有机碳类型划分观点, 划分出三类: 一是油潜力碳, 主要是长链亚甲基和部分次甲基, ^{13}C NMR 谱中化学位移 $25 \sim 40\text{ppm}$ 谱峰部分; 二是气的潜力碳 (C_g), 主要是与氧原子相接的如甲氧基、醇与醚结构的脂碳 ($40 \sim 90\text{ppm}$) 和一些甲基碳 ($0 \sim 25\text{ppm}$), 加上羧基和羧基碳 ($160 \sim 220\text{ppm}$); 三是芳构碳 (C_a), $90 \sim 160\text{ppm}$ 部分。

对 AS、YD 系列样品 NMR 谱进行了数据处理, AS、YD, 两种 型干酪根油潜力碳含量高, 而气潜力碳含量低。

3 干酪根 NMR 结构参数演化

按照 Wilson 等 (1984) 干酪根结构参数计算方法, 根据 ^{13}C NMR (CP/MAS) $t_1 = 0$ 与 $t_1 = 40\mu\text{s}$ 的两个 DD 谱计算干酪根结构参数, 分析结果列于表 2—9。干酪根芳碳率 (f_a) 随着热解温度增高而增加。 f_a^{H} 、 f_a^{H} 、 Ha 在热解温度较低时有增大的趋势, 而随着热解温度

图 2—16 AS 样品干酪根 CP/ MAS 和 CP/ MAS/ DD NMR 谱随热模拟温度的变化
各温度点上面的谱图为 CP/ MAS 谱；下面的谱图为 CP/ MAS/ DD 谱。横坐标单位：ppm)

的进一步升高又逐渐下降,其中芳氢率 H_a 的变化幅度又比 fa^{aH} 、 fa^H 大。这可能是因为原样中芳碳有较多的支链,热解时,支链逐渐脱落,被 H 取代;但进一步的热解,芳构碳缩合,原来的带氢芳碳脱氢形成桥接芳碳的缘故。芳氢率 H_a 除了这种变化外,还包括油气生成过

表 2—8 X R D 法测得的干酪根结构参数表

样品	V R _o (%)	元素分析		fa ^{XRD}	dm	dr	Lc	Mc	La
		H/ C	O/ C						
AS0	0. 48	1. 535	0. 114	0. 160	3. 971	7. 161	7. 179	1. 808	7. 78
AS280	0. 86	1. 509	0. 045	0. 280	3. 864	7. 069	8. 205	2. 123	7. 52
AS300	1. 13	1. 488	0. 101	0. 462	3. 862	6. 853	7. 554	1. 956	8. 48
AS320	1. 19	1. 373	0. 070	0. 361	3. 764	6. 469	10. 263	2. 727	9. 35
AS340	1. 37	1. 039	0. 054	0. 532	3. 672	6. 384	13. 525	3. 683	10. 54
AS350	1. 56	—	—	0. 061	3. 649	6. 209	17. 961	4. 922	12. 85
AS360	1. 75	0. 808	0. 056	0. 764	3. 616	6. 215	18. 896	5. 226	13. 95
AS360 - 240	1. 85	0. 768	0. 053	0. 845	3. 566	6. 033	22. 804	6. 395	15. 29
AS360 - 480	1. 94	0. 633	0. 039	0. 939	3. 568	5. 696	27. 229	7. 631	16. 73
AS410	2. 32	0. 754	0. 050	0. 875	3. 422	5. 691	28. 683	8. 382	17. 41
Y D D	0. 49	1. 479	0. 077	0. 280	4. 184	6. 709	10. 063	2. 405	8. 04
Y D280	0. 52	—	—	0. 360	3. 961	6. 647	10. 726	2. 708	8. 89
Y D300	0. 65	1. 020	0. 082	0. 310	3. 876	6. 668	12. 108	3. 124	9. 42
Y D320	1. 01	0. 967	0. 081	0. 460	3. 814	6. 344	13. 313	3. 491	10. 26
Y D330	1. 12	0. 770	0. 082	0. 503	3. 763	6. 021	15. 006	3. 988	10. 87
Y D340	1. 28	—	—	0. 710	3. 685	6. 226	19. 432	5. 273	12. 43
Y D360	1. 50	0. 841	0. 067	0. 756	3. 625	6. 223	19. 772	5. 454	14. 74
Y D410	2. 06	0. 603	0. 073	0. 863	3. 297	5. 208	26. 385	8. 003	19. 36
Y D430	2. 15	0. 563	0. 073	0. 899	3. 352	5. 158	27. 210	8. 118	19. 98
Y D360—240	1. 77	0. 645	0. 074	0. 972	3. 352	5. 863	21. 125	6. 302	16. 82
Y D360—480	1. 90	0. 586	0. 050	0. 978	3. 355	5. 575	22. 526	6. 714	18. 02

表 2—9 干酪根结构参数的演化

样品号	fa	fa ^{aH}	f ^{aH}	Ha
Y D	0. 44	0. 39	0. 17	Q 116
Y D280	0. 707	0. 472	0. 332	Q 326
Y D300	0. 724	0. 286	0. 207	Q 269
Y D320	0. 751	0. 527	0. 395	Q 47
Y D340	0. 743			
Y D360—240	0. 814	0. 403	0. 328	Q 509
Y D360—480	0. 869	0. 478	0. 416	
Y D410	0. 768	0. 279	0. 215	Q 355
AS	0. 539	0. 349	0. 188	Q 123
AS320	0. 681			
AS330	0. 472	0. 389	0. 184	Q 123
AS350	0. 462	0. 28	0. 13	Q 094
AS360	0. 477	0. 49	0. 234	Q 225
AS360—240	0. 874	0. 46	0. 403	Q 523
AS360—480	0. 833	0. 414	0. 345	
AS410	0. 823	0. 365	0. 30	Q 398

注：fa 为芳碳率；fa^{aH} 为芳碳中带质子芳碳的分子数；f^{aH} 为总碳中带质子芳碳的分子数；Ha 为芳氢率。

图 2 - 17 HT 样品干酪根 CP/ MAS 和 CP/ MAS/ DD NMR 谱随热模拟温度的变化
各温度点上面的谱图为 CP/ MAS 谱；下面的谱图为 CP/ MAS/ DD 谱。横坐标单位：ppm)

程中脂氢的影响，因而其变化幅度比 fa^{aH} 、 fa^H 大。

第三章 碳酸盐烃源岩有机质赋存形式和成烃作用

碳酸盐烃源岩和泥质烃源岩作为沉积岩来说显著的差异主要表现在两个方面：一是矿物组成上的不同，前者以碳酸盐矿物为主，后者以粘土矿物为主；二是来源上的不同，前者属内源沉积岩，后者属陆源沉积岩。它们作为烃源岩，这两个方面则体现在一是碳酸盐矿物—有机质和粘土矿物—有机质二者不同的无机—有机关系；二是有机质来源和组成上的差异。这两个方面决定了碳酸盐烃源岩与泥质烃源岩在成烃演化上的差异。

我国的碳酸盐岩一般都经历了较强的热历史并达到了较高的演化阶段，碳酸盐岩的成岩演化改变了其中有机质的赋存形式。因此，我国地球化学者普遍重视碳酸盐矿物—有机质的相互作用及其在高过成熟碳酸盐烃源岩中的意义。本章从有机岩石学和有机地球化学两个方面，分析碳酸盐烃源岩显微和超微层次的组成特征，氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”的数量、组成和来源，讨论碳酸盐岩烃源岩有机质的赋存形式（特别是氯仿沥青“ C ”）及其对成烃的贡献。

第一节 碳酸盐烃源岩中有机质的赋存形式

碳酸盐烃源岩属结晶质岩石，碳酸盐岩的成岩演化强烈改变了其中有机质的赋存形式，许多有机质被包裹在碳酸盐矿物晶体之中。周中毅等（1983）发现很多碳酸盐生油岩存在包裹于矿物中的有机质——晶包有机质，部分碳酸盐岩晶包可溶有机质数量高于氯仿沥青“ A ”，并认为它们是成岩早期被包裹于碳酸盐矿物中，保留有较多原型生物标志物，在成岩作用后期热过程中被晶析出来，提供了一定数量生油物质。傅家谟等（1984）讨论了碳酸盐分散有机质的基本存在形式，主要分为两大类，一是吸附于岩石矿物表面的，表现为氯仿沥青“ A ”；二是与矿物结合的，表现为氯仿沥青“ C ”，这部分有机质进一步分为晶包有机质和包体有机质，前者主要包裹在隐晶质矿物内，属于未运移的原生有机质，后者则主要产于结晶矿物的包裹体内，属于运移过的次生有机质。由于它们在地球化学分析中难以区分，郝石生等（1991）建议将二者合称为包裹有机质。由于包裹有机质或氯仿沥青“ C ”在碳酸盐岩中特殊的赋存形式，并可能将有机质保存到较高的演化阶段，使它在高成熟度碳酸盐岩油气勘探中备受重视，并作了大量研究（郝石生等，1987；傅家谟等，1989；童箴言等，1990；周中毅等，1990；范善发等，1990）。

目前广泛沿用的碳酸盐岩分散有机质类型划分是由傅家谟等（1984）提出的，但这种地球化学分类主要考虑可溶有机质（特别是氯仿沥青“ C ”和氯仿沥青“ A ”）的赋存形式和来源，即强调分子级层次的有机质。实际上碳酸盐岩中有机质组成上包括了干酪根、可溶有机质、气态烃、赋存形式则包括了下面四个层次。

宏观层次：肉眼可见的固体沥青、有机碎屑等。

显微层次：颗粒有机质，可用显微组分来描述，包括原生和次生的显微组分，前者如藻类体、沥青质体、动物有机体和来源于陆生植物类的镜质组、惰质组、壳质组，后者主要是固体沥青、微粒体等。

超微层次： $<1\mu\text{m}$ 的超微组分，典型如超细纹层、亚微粒体，利用电子显微镜和共聚焦激光显微镜可以识别之，它们在光学显微镜下，全岩中表现为矿物沥青基质，干酪根中表现为无定形有机质，泥晶中固体有机质主要属于超微层次。

分子级层次：分子级层次的有机质主要是可溶有机质和气态烃，包括了氯仿可溶有机质氯仿沥青“ A ”，酸解后氯仿可溶有机质氯仿沥青“ C ”，MAB 三元抽提物，它们既可能以游离态存在于矿物基质中，也可能存在于前面三个层次的有机质中，这一层次的有机质既有原生成因，也有次生热解成因。

前三个层次主要是固态或不可溶有机质干酪根，后一个层次则主要是流动态的可溶有机质。介于这二者之间的是碳酸盐岩中普遍存在的气态和液态有机质包裹体，有机包裹体产于结晶矿物的包裹体内，一般为 $10\sim 20\mu\text{m}$ ，显微镜下明显可见。也有只能在激光显微镜下识别的微米级和微米级以下的有机包裹体或宏观肉眼可见的有机包裹体。有机包裹体属运移过的有机质，相当于储层烃类。

碳酸盐岩中不同层次有机质的数量一般以后二个层次为主，即碳酸盐岩全岩有机质中主要以矿物—沥青基质或无定形体以及分子级可溶有机质形式存在，能在显微组分层次描述的颗粒有机质并不太多。光学显微镜下结晶质碳酸盐岩中有机质可以区分出包裹于碳酸盐矿物晶体中的与存在碳酸盐晶体之间的，隐晶质和泥晶碳酸盐岩中微细分散有机质则只能描述为矿物—沥青基质。

氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”均属于分子级层次有机质范围，前者主要来源于吸附于岩石矿物表面有机质，后者则主要来源于包裹在隐晶矿物内的有机质和结晶矿物包裹体有机质。地球化学分析时常将氯仿沥青“ C ”归为晶包有机质贡献。

从显微组分层次描述碳酸盐烃源岩中有机质特征是目前碳酸盐岩有机岩石学的主要工作内容之一，但目前采用的碳酸盐烃源岩有机组分分类描述上过于简单，象元古界和下古生界碳酸盐岩有机组分组成貌似单调，但来源复杂，主要问题在于对沥青质体和无定形有机质、矿物沥青基质的认识上。

我们进一步利用全岩光片的电子显微镜背散射图像和干酪根超薄切片的透射电镜分析对碳酸盐岩有机质进行了研究，目的是从亚显微尺度或超微层次认识碳酸盐烃源岩中有机质赋存形式和有机组分组成。取得的主要认识是：

全岩中矿物沥青基质是碳酸盐岩有机质的主要存在形式，利用背散射电子图像可作出显微至超微各层次有机质分布图象或分布形式图，进而评价不同大小有机质在碳酸盐岩中的分布，研究表明有机质颗粒大小基本上呈连续分布，有机质越细小，其氯仿沥青“ C ”的数量越高。我们认为碳酸盐岩中矿物沥青基质是氯仿沥青“ C ”的主要贡献者。

碳酸盐烃源岩干酪根中无定形有机质中含有一些超细纹层 (Ultralaminae)。对干酪根超薄切片 TEM 分析表明一部分干酪根中无定形有机质含有较丰富超细纹层，超细纹层呈纹层状，纹层厚度为 $10\sim 80\text{nm}$ 。超细纹层在国外海相干酪根中广泛发育，干酪根中许多无定形有机质实际上主要由超细纹层组成 (Largeau 等, 1990; Derenne 等, 1992)。超细纹层主要来源于绿藻类抗分解外壁，它是藻类选择性保存的产物 (Derenne 等, 1991)。我们认为超细纹层是碳酸盐岩有机质的重要存在形式，它在较高成熟度阶段 (R_o 为 $1.0\% \sim 1.2\%$) 仍存在，对超细纹层结构演化的研究，对认识碳酸盐干酪根生烃机制有重要意义。

对碳酸盐烃源岩中有机质赋存形式的研究，不仅要重视可溶有机质和气态烃的赋存形式和成因，而且更应重视固体有机质的赋存形式和成因。就碳酸盐岩有机质丰度而言，后者的

贡献更为重要，结合有机岩石学（显微和超微层次分析和光度学分析）和有机地球化学（氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”比较分析）二方面研究，有可能为碳酸盐岩有机质赋存形式及演化成烃提供一些新的认识。

第二节 碳酸盐烃源岩的有机岩石学特点和有机组分分类

一、碳酸盐烃源岩的有机岩石学特色

碳酸盐烃源岩作为内源沉积岩，其有机质的赋存形式和来源明显不同于泥质烃源岩，其有机岩石学特色表现如下。

碳酸盐烃源岩主要属腐泥型，有机质来源以低等生物藻类、菌类与动物有机体为主。我国早古生代碳酸盐岩中有机质来源于浮游植物、细菌和浮游动物，不存在陆生植物有机质的输入。在我国石炭—二叠系煤系地层和第三系湖相碳酸盐岩中可明显确认出陆生植物有机质的贡献。不同时代碳酸盐岩中有机质的形成与生物演化紧密相关，典型的如奥陶系碳酸盐烃源岩，其有机质主要来源于原核生物粘球藻（*Gloeocapsomorpha prisca*），这类烃源岩一般称之为“Kukersite 型”和“稀释的 Kukersite 型”烃源岩，在我国塔里木和鄂尔多斯盆地奥陶系和部分寒武系碳酸盐岩中粘球藻也是有机质的重要来源。

碳酸盐烃源岩中有机质组成上包括了干酪根、可溶有机质和气态烃，赋存形式上则包括了四个层次。宏观层次为肉眼可见的固体沥青、有机碎屑等。显微层次为显微镜下可见的形态有机质，可用显微组分来描述，包括原生和次生显微组分，前者如藻类体、沥青质体、动物有机体和来源于陆生植物类的镜质组、惰质组和壳质组；后者主要是沥青和微粒体。超微层次主要为微米级和微米级以下大小存在的有机质。光学显微镜下全岩光片中表现为矿物—沥青基质，干酪根中则表现为无定形有机质；TEM 下则表现为超微层次有机质，如超微类脂体。分子级层次主要是可溶有机质，它可能存在于前面三个层次的有机质中，也可能直接存在于矿物基质中，一部分碳酸盐岩中以气态和液态烃类包裹体形式存在的有机质也属于这一层次，这一层次有机质既有原生成因，也有次生热成因。碳酸盐岩中不同层次有机质的数量一般以后二个层次为主要，即碳酸盐岩有机质中主要以矿物—沥青基质（全岩）或无定形体（干酪根）以及分子级可溶有机质形式存在，能在显微组分层次描述的颗粒有机质并不多。光学显微镜下结晶质碳酸盐岩中有机质可以区分出包裹于碳酸盐矿物晶体中的与存在碳酸盐晶体之间的，隐晶质和泥晶碳酸盐岩中细分散有机质则只能描述为矿物—沥青基质。碳酸盐岩中有机质可存在于颗粒、泥晶和亮晶之中，也可呈形态有机质颗粒单独存在。颗粒（如鲕粒、团粒、团块、核形石等）中有机质赋存形式与颗粒的形态结构紧密相关，泥晶中有机质主要呈矿物沥青基质形式存在，亮晶中的有机质多为液态和气态烃。碳酸盐岩中有机质的赋存形式明显不同于泥岩。

碳酸盐烃源岩中有机显微组分组成上比较单调，全岩光片下主要是结构藻类体、层状藻类体、沥青质体、矿物—沥青基质、沥青、微粒体；干酪根光片下则主要是无定形体、藻类体。碳酸盐烃源岩有机质类型以 、 型为主。

碳酸盐烃源岩有机质类型好，转化率较高，有机成熟作用对碳酸盐岩有机组分的组成和光性影响很大。特别是较高成熟度碳酸盐烃源岩中原生的有机质、藻类体和沥青质体等，大部分已热解转变为变藻类体等与次生组分沥青、微粒体和油气。另一方面，碳酸盐岩既是生油层又是储油层，因此碳酸盐烃源岩中次生组分沥青和微粒体以及有机包裹体特别丰富。

超微层次下，一方面对碳酸盐烃源岩干酪根超薄切片 TEM 分析表明一部分样品的无定形有机质中含有丰富的超细纹层，超细纹层呈纹层状，纹层厚 10~80 μm ，它主要来源于绿藻类抗分解外壁，是藻类选择性保存的产物（Derenne, 1990），在较高成熟度（ R_o 为 1.0%~1.2%）仍存在。缺乏超细纹层的无定形干酪根则可能来源于蓝细菌类，利用干酪根超微层次的 TEM 分析有可能区分开藻类和菌类的相对贡献。另一方面，利用背散射电子图象可以作出超微层次有机质的分布象或分布型式图，进而评价超微层次有机质在碳酸盐岩中的分布。

碳酸盐烃源岩有机岩石学研究对象主要是显微和超微层次的有机质，并应包括其中存在较为丰富的气态和液态有机质包裹体，有机包裹体结合反光、透光和荧光的分析易于确认，利用干酪根超薄切片透射电子显微镜和全岩光片扫描电镜背散射电子象对碳酸盐烃源岩超微层次有机质的研究是对常规光学显微镜下显微组分层次有机质研究的重要补充。

二、碳酸盐烃源岩有机组分分类

碳酸盐烃源岩在有机质赋存形式和有机组分组成上明显不同于湖相腐泥型烃源岩与煤和陆源有机质烃源岩。针对碳酸盐烃源岩的前述特色，以准确评价碳酸盐烃源岩生烃潜力为目的，并参考国际上有影响和经常使用的沉积体分散有机质分类，笔者提出的碳酸盐烃源岩有机组分分类方案如表 3—1。

分类中反射光和透射光术语是统一的，全岩分析和干酪根分析术语的区别主要在于对超微层次有机质的描述上，全岩光片分析时将微米级和微米级以下与矿物质混合在一起的微细分散有机质称之为矿物—沥青基质，在干酪根中这一部分有机质与沥青质体等有机质一起归为腐泥无定形体。碳酸盐烃源岩研究方法上采用反光、荧光、透光、透射电镜、扫描电子显微镜（BSE 象）相结合的方法，且以前二者为主，分析样品上提倡以全岩光片和干酪根光片相结合的方法。

分类系统中按有机质来源和有机组分光性和形态等方面差别划分为内源有机质类、次生有机质类和陆源有机质类三类。内源有机质类中分腐泥组和动物有机组，前者主要来源于菌藻类生源，后者则主要来源于浮游动物有机体；次生有机质中区分出微粒体、有机包裹体、沥青；陆源有机质类分类术语仍沿用煤显微组分分类系统和术语。

腐泥组在碳酸盐烃源岩有机质数量上占有主要地位，主要包括结构藻类体、层状藻类体、沥青质体以及矿物沥青基质。其中层状藻类体来源于单细胞藻类，呈纹层状和条带状，层厚约 1 μm 左右，长度则可达几十微米甚至更长，它是泥晶灰岩、叠层石和泥灰岩中最常见的有机组分。矿物沥青基质虽然是碳酸盐烃源岩有机质的重要存在形式，但它不属于有机显微组分范畴，是无机矿物和超细微有机质甚至分子级有机质混合体，其中有机质多处于亚显微尺度，在未成熟和成熟阶段主要由荧光而显示出来。碳酸盐烃源岩矿物沥青基质中的矿物多呈隐晶和泥晶质，这明显不同于白云岩的荧光，碳酸盐岩中白云岩的荧光与有机质关系不大。

次生组主要是石油型烃类形成的残迹，它是成烃作用的标志，既以气态和液态有机包裹体形式，也以微粒体和沥青形式出现。固体沥青在碳酸盐烃源岩中存在较为广泛，分类中将其分为原沥青、运移沥青、再循环沥青三种。

一般碳酸盐烃源岩中陆源有机质较少，且主要为镜质体，多以富氢镜质体和再循环的贫氢镜质体形式出现。前泥盆系的碳酸盐岩中一般不含典型的镜质体，下古生界碳酸盐烃源岩中所含的所谓“海相镜质体”或“镜状体”（Buchardt 等，1990）并非真正的镜质体，仅

是其光性特征类似于镜质体，它可能是沥青、动物有机碎屑体。根据我们对爱沙尼亚 Kukersite（有机质主要为粘球藻组分）和约旦 Lajjun 钙质油页岩加水热解系列样品的镜检分析，发现高成熟阶段许多有机组分光性上类似于镜状体，这揭示了镜状体可能来源于藻类有机质的热演化产物。

表 3—1 碳酸盐烃源岩有机组分分类

类	全岩		干酪根	
	显微 组 分 组	显微组分 亚显微组分 (镜质体类型)	显微组分 亚显微组分	TEM 下 超微组分
陆源有机质类	镜质组	结构镜质体 富氢镜质体 无结构镜质体 正常镜质体 碎屑镜质体 贫氢镜质体 (再循环镜质体)	结构镜质体 富氢镜质体 无结构镜质体 正常镜质体 碎屑镜质体 贫氢镜质体 (再循环镜质体)	
	壳质组	孢子体 角质体 树脂体 碎屑壳质体	孢子体 角质体 树脂体 碎屑壳质体	
	惰质组	丝质体 半丝质体 粗粒体 菌类体 碎屑惰质体	丝质体 半丝质体 粗粒体 菌类体 碎屑惰质体	
内源有机质类	腐泥组	藻类体 结构藻类体 层状藻类体 沥青质体 碎屑藻类体 矿物沥青质体	藻类体 结构藻类体 层状藻类体 碎屑藻类体 无定形体 菌解无定形体 腐泥无定形体	超细纹层
	动物有机组	动物有机体 笔石动物有机体 虫牙动物有机体 几丁虫动物有机体 凝源类有机体 动物碎屑体	动物有机体 笔石动物有机体 虫牙动物有机体 几丁虫动物有机体 凝源类有机体 动物碎屑体	
次生有机质类	次生组	有机包裹体 微粒体 沥青 原沥青 运移沥青 再循环沥青	微粒体 沥青	亚微粒体
其他	描述性术语，成因不明	镜状体（海相镜质体） 海相惰质体	镜状体（海相镜质体） 海相惰质体	

为碳酸盐岩中有机质的存在形式，并非显微组分。

无定形有机质或无定形体是碳酸盐烃源岩干酪根的主要存在形式，主要包括菌解无定形体和腐泥无定形体，腐殖无定形体很少见，低成熟和成熟阶段在光学显微镜下利用荧光性和光变特征可以区分前二者。菌解无定形体主要来源于细菌强烈降解，初始荧光较弱，呈褐黄色，具极其明显正光变，光变幅度大；腐泥无定形体主要来源于藻类的降解，其初始荧光较强，光变幅度小，干酪根超薄切片的 TEM 分析表明一部分无定形体中含有超细纹层。一般菌解无定形体较少见超细纹层，而腐泥无定形体中超细纹层则比较常见。详细的有机岩石学分析有可能区分出藻类和菌类对碳酸盐岩有机质的相对贡献。

有机成熟作用对碳酸盐烃源岩有机组分、数量以及光性特征影响很大。腐泥组分在形成石油型烃类的同时，其本身光性也发生了很大变化，藻类体既可能转化为变藻类体，也可能转变为微粒体；固体沥青则转化为中间相沥青，表现为呈中间相球粒，中间相球体可融并、镶嵌，呈片状、各向异性结构。

碳酸盐岩全岩光片有机组分鉴定应与常规岩石学鉴定相结合，这是因为许多碳酸盐岩中有机质的形态和赋存形式与颗粒特征、沉积结构紧密相关。

第三节 碳酸盐岩中氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”的数量比较

对塔里木盆地碳酸盐岩和泥质岩、YD 热模拟系列、南华北太原组碳酸盐岩自然演化系列样品氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”数量进行了分析对比，并注意了酸解液中有机质的数量，分析讨论了影响氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”的因素，从氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”数量的角度讨论了氯仿沥青“ C ”对成烃的贡献。

一、塔里木盆地烃源岩中氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”

塔里木盆地碳酸盐岩和泥质岩中氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”数量见表 3—2，其基本规律如下。

碳酸盐岩氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”含量分别为：寒武系 40 ~ 270/ 181 (ppm) 和 10 ~ 55/ 41 (ppm)；奥陶系 40 ~ 209/ 95 (ppm) 和 10 ~ 180/ 67 (ppm)；石炭系 30 ~ 251/ 111 (ppm) 和 30 ~ 245/ 108 (ppm)。可见氯仿沥青“ C ”在数量上可达氯仿沥青“ A ”的 1/ 3 ~ 4/ 5。一般氯仿沥青“ A ” > 100ppm 时，氯仿沥青“ C ”数量低于氯仿

图 3—1 塔里木盆地烃源岩氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”相关关系图
(Zhou 为周中毅，1994)

沥青“ A ”；当氯仿沥青“ A ” < 100ppm 时，氯仿沥青“ C ”数量常接近或大于氯仿沥青“ A ”。这反映了氯仿沥青“ C ”/ 氯仿沥青“ A ”比值较大 (> 1) 时氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”的含量实际上已较低。

塔里木盆地烃源岩氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”的相关关系如图 3—1，表明二者

呈正相关关系。普遍来说，氯仿沥青“C”的数量随氯仿沥青“A”数量增加而增高，反之亦然。以氯仿沥青“A”数量等于氯仿沥青“C”直线为界，氯仿沥青“C”>氯仿沥青“A”的主要出现在氯仿沥青“A”<100ppm的范围，特别是50ppm周围。

表 3—2 塔里木盆地烃源岩氯仿沥青“A”氯仿沥青“C”分析数据表

样品号	井号	层位	井段	岩性	VR _o (%)	氯仿沥青“A” (ppm)	氯仿沥青“C” (ppm)
	TZ401	C	3610 ~ 3627	石灰岩		219	192
	MC1	C	4729 ~ 4747	石灰岩	0.94	251	146
	JN1	C	5238 ~ 5257	石灰岩		145	245
L461	LN46	C	5134.2 ~ 5142.4	石灰岩	1.18	30	40
L462	LN46	C	5188.9 ~ 5207.5	石灰岩	1.23	30	30
	DH4	C	6046 ~ 6053	石灰岩		70.6	68
L461—1	LN46	C		石灰岩	1.25	33	36
TZ33	TZ3	O ₁	4272.5 ~ 4287.7	石灰岩	1.56	130	110
TZ32	TZ3	O ₁	4243.4 ~ 4257	白云岩		120	70
L463	LN46	O ₂₊₃	5431.9 ~ 5449.5	石灰岩	1.55	50	20
L465	LN46	O ₂₊₃	5899.5 ~ 5917.4	石灰岩	1.60	40	50
L464	LN46	O ₂₊₃		石灰岩	1.35	67	37
L466	LN46	O ₂₊₃		石灰岩	1.40	209	45
TH28	TH1	O	5151.7 ~ 5158.5	石灰岩	1.12	130	180
	YM2	O	6117 ~ 6124	石灰岩		105	59
	LN16	O	5835 ~ 5645	石灰岩		59	41
	YM9	O	5237 ~ 5244	石灰岩	1.20	58	65
	JF123	O	5356 ~ 5360	石灰岩		71	60
T31	TZ3	O ₁		石灰岩	1.56	104	69
TZ13	TZ1		6162 ~ 6167	白云岩	2.09	40	50
TZ12	TZ1		4748.8 ~ 4751.8	白云岩		270	10
TZ34	TZ3		6162 ~ 6167	白云岩	1.60	170	50
T11	TZ1				1.30	245	55
	LN4	T ₃	4776 ~ 4783	泥岩		391	414
	JF100	T	4394 ~ 4396	泥岩		212.6	190
	LN22	T	4580 ~ 4582	泥岩		176	174
	JL100	T ₂	4334 ~ 4351	泥岩		89	103
	LN22	C	5184.2 ~ 5202.1	泥灰岩		295	156
	YM2	O ₂	5685.2 ~ 5699.3	泥岩		79.6	126
	HA1	S	6065 ~ 6083	沥青砂		21287	245

注：下古生界样品有机成熟度为从无定形体（微粒体）反射率、沥青反射率数据换算成的镜质体反射率。

泥质岩中也有明显数量的氯仿沥青“C”，氯仿沥青“C”/氯仿沥青“A”的比值为0.9~1.6，反映泥质岩与碳酸盐岩二者均存在氯仿沥青“C”，如果氯仿沥青“C”对成烃有重要贡献，从数量上看，泥质岩氯仿沥青“C”与碳酸盐岩氯仿沥青“C”一样重要。

塔里木烃源岩氯仿沥青“A”和氯仿沥青“C”数量与岩样中 CaCO_3 百分含量之间并不存在明显的相关关系（图3—2），特别在 CaCO_3 百分含量为80~100之间，即典型石灰岩，氯仿沥青“A”和氯仿沥青“C”数值显示明显离散。

图3—2 塔里木盆地烃源岩氯仿沥青“A”和氯仿沥青“C”数量与岩样中 CaCO_3 百分含量相关关系图

塔里木盆地烃源岩氯仿沥青“A”和氯仿沥青“C”数量随成熟度演化关系如图3—3。图3—3中不仅标出了我们的分析数据（表3—2），也标出了周中毅等（1994）的分析数据。此图说明氯仿沥青“C”与氯仿沥青“A”随成熟度增加具有相似的演化途径，即在镜质体反射率为1.20%左右达到峰值，在此之前氯仿沥青“A”和氯仿沥青“C”随成熟度增高而增加，在此之后氯仿沥青“A”和氯仿沥青“C”随成熟度增高而降低。

对部分塔里木烃源岩氯仿沥青“C”处理过程中酸液的有机质进行了氯仿萃取，酸液中氯仿可溶物的数量较小，与氯仿沥青“A”和氯仿沥青“C”未见有明确的相关关系。

二、南华北太原组碳酸盐岩自然演化系列

南华北碳酸盐岩系列样品主要由河南中北部地区太原组碳酸盐岩组成，并包括了鲁南和苏北地区两个较低成熟度的太原组碳酸盐岩（ R_{\max}^0 为0.61%~0.63%）（表3—3）。对河南中北部地区石炭—二叠纪煤变质规律已作过广泛的研究（唐亚兰，1987；杨起等，1988；钟宁宁，1990），在这一地区煤级带状分布明显，以济源、焦作、巩县、荥阳一带超无烟煤和无烟煤为中心，向南依次为登封、密县宽3~35km的贫煤带，禹县和平顶山东部宽10~35km的瘦煤带，平顶山中段宽10km的肥煤带和平顶山西部宽10km的肥气煤、气煤带，从南向北。晚古生代煤系地层镜质组最大反射率变化范围为0.79%~6.23%，在这些地区太原组碳酸盐岩与煤层紧密共生，一般碳酸盐岩作为煤层顶板，因此可利用煤层镜质体反射率作为碳酸盐岩成熟度标尺，从而排除了碳酸盐岩成熟度测定带来的问题和困难。

图 3—3 塔里木盆地烃源岩氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”
数量随成熟度 (V_{R_0} %) 演化关系
(Zhou 为周中毅, 1994)

南华北太原组碳酸盐岩以灰—灰黑色泥晶生物屑灰岩和生物碎屑灰岩为主，水平—缓波状层理，含有大量海相动物化石及碎片，根据各种成因标志及碳酸盐岩微相类型分析，南华北太原组碳酸盐岩主要形成于浅海潮下低—中能环境，干酪根类型主要属 2 型和 3 型。

南华北太原组 18 个碳酸盐岩样品氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”含量列于表 3—3，南华北太原组碳酸盐岩自然演化系列氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”演化规律如下。

可溶有机质氯仿沥青
“ A ”的丰度变化范围为 20
~ 960ppm 或 4 ~ 150 mg/
g_{Org}，氯仿沥青“ C ”的变
化范围为 20 ~ 420ppm 或
1.8 ~ 37 mg/ g_{Org}。

氯仿沥青“ A ”和氯
仿沥青“ C ”随成熟度的变
化如图 3—4，呈三段式，
在镜质体反射率为 1.0 % 之
前，氯仿沥青“ A ”和氯仿
沥青“ C ”随成熟度增高而
增加；在镜质体反射率为
1.0 % ~ 2.0 %，氯仿沥青

图 3—4 南华北太原组碳酸盐岩自然演化系列氯仿沥青“ A ”
和氯仿沥青“ C ”随成熟度演化关系

“ A ”和氯仿沥青“ C ”随成熟度增高而降低，二者降低幅度和速率上显示了差异性，氯仿沥青“ A ”以指数式降低，从 600ppm 降到 50ppm。氯仿沥青“ C ”数量则呈直线单调降低，直线较平缓，从约 200ppm 降至 50ppm。在镜质体反射率为 2.0 % 以后，无论氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”数量变化均不大，在 50 ~ 20ppm 之间变化，氯仿沥青“ C ”数量略高于氯仿沥青“ A ”。如果单纯考虑高过成熟阶段（镜质体反射率 > 1.2 %），南华北太原组碳酸盐岩自然演化系列氯仿沥青“ A ”数量随成熟度增高呈指数式明显降低，氯仿沥青“ C ”数量随成熟度增高则呈平缓直线式缓慢降低。从这一变化规律可得出二点推论：一是在高达成熟

阶段氯仿沥青“ A ”并不是来自氯仿沥青“ C ”的贡献；二是对成烃贡献上氯仿沥青“ A ”比氯仿沥青“ C ”更为重要，针对图 3—5 来说，氯仿沥青“ C ”的贡献仅为氯仿沥青“ A ”的十分之一左右。

表 3—3 南华北太原组自然演化系列样品氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”含量

样品号	采样地点	岩性	有机成熟度 镜质体反射率 (%)	CaC O ₃ 含量 (%)	有机质丰 度 Corg (%)	氯仿沥青“ A ” (pp m)	氯仿沥青“ C ” (pp m)
250	平顶山十一矿	石灰岩	0. 98	87. 00	1. 21	630	168
251	平顶山四矿	石灰岩	1. 13	89. 83	0. 62	420	91
252	平顶山二矿	石灰岩	1. 17	81. 92	1. 51	610	423
253	平顶山十二矿	石灰岩	1. 15	90. 75	0. 66	420	118
255	平顶山八矿	石灰岩	1. 23	69. 41	0. 62	390	112
257	朝川李弯矿	石灰岩	1. 40	89. 83	0. 21	170	78
259	宜阳李沟矿	石灰岩	1. 43	84. 75	1. 50	340	171
263	犁园郭庄矿	石灰岩	1. 12	25. 08	1. 27	120	60
267	禹县 4132 孔	石灰岩	1. 84	93. 83	0. 82	120	53
270	禹县 2591 孔	石灰岩	1. 97	90. 42	0. 27	20	41
272	禹县 2591 孔	石灰岩	1. 97	95. 83	2. 20	140	40
273	登封白坪 8903 孔	石灰岩	1. 72	93. 25	1. 37	60	45
276	禹县新峰一矿	石灰岩	1. 83	94. 67	0. 21	40	42
278	郑州朱村矿	石灰岩	2. 51	89. 33	0. 22	20	33
280	焦作中马村矿	石灰岩	3. 84	63. 42	0. 35	30	22
282	焦作侏村矿	石灰岩	5. 21	94. 14	0. 42	20	31
284	徐州夏桥矿	石灰岩	0. 63	90. 42	0. 53	380	169
285	兖州北宿矿	石灰岩	0. 61	96. 08	0. 64	960	75

碳酸盐岩有机成熟度数据均测自与其共生的煤层镜质组。

氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”存在着正相关关系，如图 3—5 所示。

氯仿沥青“ C ”与氯仿沥青“ A ”的比值随成熟度增高而呈线性增加，如图 3—6 所示。氯仿沥青“ C ”/ 氯仿沥青“ A ”比值大于 1 主要出现在镜质体反射率为 2 0 %，如前所述，此时氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”数值已很低，一般 < 50ppm。氯仿沥青“ C ”数量常超过氯仿沥青“ A ”的数量，其原因并非是氯仿沥青“ C ”数量增加了，

图 3—5 南华北太原组碳酸盐岩氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”相关关系图

而是氯仿沥青“ A ”数量已明显降低。

氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”与样品 CaCO_3 百分含量关系如图 3—7，在 CaCO_3 百分含量为 80 ~ 100 范围内，即典型石灰岩，氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”数值十分离散。一般认为晶包可溶有机质氯仿沥青“ C ”的数量与碳酸盐含量成正相关关系，但对于南华北太原组碳酸盐岩，氯仿沥青“ C ”的数量与碳酸

盐含量的正相关关系不明显，这是因为这一系列样品成熟度存在极其明显差异。影响氯仿沥青“ C ”数量的因素包括了成熟度、碳酸盐含量、岩石结构和构造等，一般来说，相同或相似成熟度下，氯仿沥青“ C ”与碳酸盐含量呈明显正相关；相同或相似 CaCO_3 含量时，氯仿沥青“ C ”与成熟度呈负相关，南华北太原组碳酸盐岩系列样品的情况正是如此，其碳酸钙含量总体上为 80 % ~ 95 %，成熟度对氯仿沥青“ C ”数量的影响更为明显。

图 3—6 南华北太原组碳酸盐岩氯仿沥青“ C ”与氯仿沥青“ A ”的比值随成熟度的变化

图 3—7 南华北太原组碳酸盐岩氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”数量与岩样中 CaCO_3 百分含量相关关系图

三、YD 加水热解模拟系列

YD 加水热解系列样品氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”数量列于表 3—4，其基本规律如下。

氯仿沥青“ A ”数量远高于氯仿沥青“ C ”，在低熟和成熟阶段特别显著，在 280 时氯仿沥青“ C ”仅为氯仿沥青“ A ”的 1/ 10。

氯仿沥青“ C ”/ 氯仿沥青“ A ”比值随热模拟温度的变化如图 3—8，氯仿沥青“ C ”/ 氯仿沥青“ A ”比值总体上随热模拟温度或镜质体反射率增高而增加，氯仿沥青

“ C ”/ 氯仿沥青 “ A ” 比值明显增高主要发生在热模拟温度 > 350 或镜质体反射率 > 1. 3 % 时，此时，氯仿沥青 “ C ”/ 氯仿沥青 “ A ” 比值较高主要是因为氯仿沥青 “ A ” 数量已明显降低。

表 3—4 YD 加水热解系列样品氯仿沥青 “ A ” 和氯仿沥青 “ C ”

样品	实验条件	镜质体反射率 (%)	氯仿沥青 “ A ” (%)	氯仿沥青 “ C ” (%)	氯仿沥青 “ A ”/ 氯仿沥青 “ C ”
Y D		0. 49	2. 87	0. 18	0. 063
Y D 280	280 ， 72h	0. 53	3. 67	0. 28	0. 114
Y D 313	313 ， 72h	0. 75	6. 85	0. 73	0. 107
Y D 338	338 ， 72h	0. 87	4. 28	0. 58	0. 136
Y D 340	340 ， 72h	0. 94	2. 20	0. 46	0. 209
Y D 350	350 ， 72h	1. 24	2. 84	0. 68	0. 239
Y D 360	360 ， 72h	1. 68	1. 41	0. 28	0. 199
Y D 369	369 ， 72h	1. 76	0. 40	0. 20	0. 500

氯仿沥青 “ C ” 与氯仿沥青 “ A ” 在数量上呈正相关关系，如图 3—9 所示。

氯仿沥青 “ A ” 和氯仿沥青 “ C ” 数量随热模拟温度的演化如图 3—10，二者演化途径基本相似，在 320 左右时出现峰值，在此之后明显降低，但氯仿沥青 “ A ” 呈指数式明显降低，氯仿沥青 “ C ” 则呈平缓直线式缓慢降低。

图 3—8 YD 加水热解系列样品氯仿沥青 “ C ” 与氯仿沥青 “ A ” 的比值随成熟度的变化

四、影响氯仿沥青 “ A ” 和氯仿沥青 “ C ” 数量的因素

氯仿沥青 “ A ” 和氯仿沥青 “ C ” 的区别实际上在于二者获得的途径 抽提方法，它们属于描述性的分类，其本身并没有明确的成因意义。但一般认为前者来自吸附于岩石矿物表面的有机质，后者则主要来自包裹在隐晶矿物内的有机质和结晶矿物包裹体有机质。也许是对氯仿沥青 “ C ” 贡献上晶包有机质比包体有机质更大，地球化学分析中常常将氯仿沥青 “ C ” 作为晶包有机质的代表。从碳酸盐岩有机质赋存形式来看，氯仿沥青 “ A ” 和氯仿沥青 “ C ” 之间并不存在截然界线，许多因素对氯仿沥青 “ A ” 和氯仿沥青 “ C ” 数量和组成会有明显影响，这些因素包括：

- 1. 外因
抽提样品的粒度，酸解的方法等。
- 2 内因

样品有机成熟度、矿物组成、结晶程度、孔隙大小和结构、运移的影响等。

1) 有机成熟度 有机成熟度是影响氯仿沥青“C”和氯仿沥青“A”的重要因素，图 3—3、图 3—4、图 3—10 均反映了氯仿沥青“C”和氯仿沥青“A”随成熟度的演化规律，反映了氯仿沥青“C”和氯仿沥青“A”一样，在镜质体反射率为 1.0% ~ 1.2% 达到峰值，在此之间随成熟度增高而增加，在此之后则随成熟度增高而降低。在镜质体反射率为 1.0% ~ 2.0% 时，氯仿沥青“A”呈指数式明显降低，氯仿沥青“C”则呈平缓直线式缓慢降低，降低的幅度前者远高于后者，在 R_o 为 2.0% 以后一般表现为氯仿沥青“A”和氯仿沥青“C”数值均较低 ($< 50ppm$)，氯仿沥青“C”数量常略高于氯仿沥青“A”。

2) 抽提样品的粒度 对采自徐州夏桥矿的太原组灰岩样品 (表 3—3 中样品 284) 进行条件实验，抽提样品粒度不同时氯仿沥青“A”和氯仿沥青“C”抽提产率如表 3—5。显然氯仿沥青“A”随样品粒度变小而明显增高，而氯仿沥青“C”则明显降低，这说明氯仿沥青“A”和氯仿沥青“C”的数量很大程度上受实验条件影响，抽提样品破碎粒度越细，氯仿沥青“A”越高，因为较多的晶包有机质和包体有机质溶出；样品粒度越粗，则氯仿沥青“A”数量较低，氯仿沥青“C”数量较高。氯仿沥青“C”/氯仿沥青“A”数量比率很大程度受样品粒度影响。

碳酸盐岩中有机质大小基本上呈连续分布，较大一些的有机质主要存在于矿物晶体之间呈颗粒有机质，次一级的则包裹在碳酸盐矿物晶体之中，较小一些的有机质则主要存在于隐晶质和泥晶碳酸盐岩之中。可溶有机质存在于碳酸盐矿物基质和有机质的孔隙之中，一定的破碎程度意味着只能打开一定级别的孔隙，随破碎程度提高则能打开的孔隙越多，可溶有机质含量也就越高。如果可溶有机质主要存在于大孔之中，无疑氯仿沥青“A”数量明显高，如果可溶有机质主要存在于微孔和过渡孔之中，则氯仿沥青“C”数量较高，这样实际上一些较大的包体有机质中可溶有机质可能进入氯仿沥青“A”而并不是氯仿沥青“C”。氯仿沥

图 3—9 YD 加水热解系列样品氯仿沥青“A”和氯仿沥青“C”相关关系图

图 3—10 YD 加水热解系列样品氯仿沥青“A”和氯仿沥青“C”数量随热模拟温度的变化关系

青“ A ”和氯仿沥青“ C ”数量反映了可溶有机质赋存形式。

3) 矿物组成 氯仿沥青“ C ”的数量与样品矿物组成（如 CaCO_3 和酸不溶物含量）的相关关系并不明显，如图 3—2 和 3—7，特别是典型的石灰岩（ CaCO_3 百分含量为 80 % ~ 100 %）中，氯仿沥青“ C ”数量具有很大的变化范围。泥灰岩和泥岩中也存在明显数量的氯仿沥青“ C ”（表 3—2），这说明氯仿沥青“ C ”现象并非碳酸盐岩所特有。

表 3—5 284 样品在不同实验条件下的氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”

粒度	氯仿沥青“ A ”	氯仿沥青“ C ”	氯仿沥青“ C ”/ 氯仿沥青“ A ”
> 1cm 块状	138	420	3. 04
< 40 目	265	287	1. 08
< 100 目	380	169	0. 44
< 200 目	571	126	0. 22

傅家谟等（1984）提出与矿物结合的有机质可分为二类：一是进入矿物晶格的，主要是层状硅酸盐粘土矿物层间吸附和结合的有机质；二是未进入矿物晶格的，主要是碳酸盐岩中晶包有机质和包体有机质。Spiro（1984）分别用盐酸和氢氟酸分步除去沥青白垩岩和黑色页岩中的碳酸盐和粘土矿物，再用有机溶剂抽提这两步过程中所释放出的有机质，发现粘土矿物和碳酸盐矿物中均存在与矿物结合的有机质。周中毅等（1990）认为岩石中存在的有机质主要以三种形式存在：一是沥青，为游离沥青，相当于氯仿沥青“ A ”；二是沥青或晶包有机质，为碳酸盐矿物包裹的沥青；三是沥青，为粘土矿物层间吸附和结合的沥青，并发现塔里木盆地柯坪地区下古生界灰岩均存在这三种形式的有机质，数量上具有沥青 > 沥青 > 沥青的特点。盛国英（1991）对塔中一井寒武系泥灰岩样品分析表明其氯仿沥青“ A ”仅为 69. 15ppm，而氯仿沥青“ C ”则高达 698. 9ppm，氯仿沥青“ C ”/ 氯仿沥青“ A ”高达 10。泥灰岩中如此高的氯仿沥青“ C ”表明氯仿沥青“ C ”的贡献来源不仅是碳酸盐矿物包裹的有机质，而且还有粘土矿物包裹的有机质。刘宝泉等（1992）对中上元古界石灰岩、泥灰岩和页岩可溶有机质分析表明，页岩中也存在明显数量的氯仿沥青“ C ”，氯仿沥青“ C ”/ 氯仿沥青“ A ”的值，页岩与石灰岩相似。这些学者的研究证明与矿物结合的有机质粘土矿物和碳酸盐矿物中均存在，而且数量上前者并不亚于后者。因此，我们没有理由强调碳酸盐岩中的碳酸盐矿物有机质，而忽视泥质岩中粘土矿物有机质。

根据对这三个系列样品的分析，我们认为碳酸盐岩氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”数量随成熟度演化规律基本类似，在镜质体反射率 < 1. 0 % 时，氯仿沥青“ A ”数量明显高于氯仿沥青“ C ”，氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”随成熟度增高而增加，在 R_o 为 1. 0 % ~ 2. 0 % 二者数量上随成熟度增高而降低，氯仿沥青“ A ”呈指数式明显降低，而氯仿沥青“ C ”则呈平缓直线式缓慢降低，氯仿沥青“ C ”/ 氯仿沥青“ A ”比值在此阶段明显增高；在 R_o > 2. 0 % 氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”数量都较低，氯仿沥青“ C ”的数量常与氯仿沥青“ A ”相似或者超过氯仿沥青“ A ”，此阶段氯仿沥青“ C ”/ 氯仿沥青“ A ”比值一般比较高。在镜质体反射率为 1. 0 % ~ 2. 0 %，即主要是成熟阶段后期和高成熟阶段，氯仿沥青“ A ”、氯仿沥青“ C ”降低速度上的差异反映二者形成演化上热解动力学的明显差异。低成熟或成熟阶段碳酸盐岩中氯仿沥青“ C ”在碳酸盐岩可溶有机质中贡献较少，高过成熟阶段

碳酸盐岩 ($R_o > 1.0\%$) 氯仿沥青“C”对可溶有机质有明显贡献。

在碳酸盐烃源岩可溶有机质中区分氯仿沥青“A”和氯仿沥青“C”对于碳酸盐烃源岩评价有重要意义,我们认为作为二种极端情况:一是氯仿沥青“C”数量明显高于氯仿沥青“A”,反映碳酸盐岩在包裹有机质时期有机质丰度较高,应属好烃源岩;二是氯仿沥青“C”数量明显低于氯仿沥青“A”,碳酸盐岩包裹有机质阶段有机质丰度较低,包裹阶段可溶有机质丰度较目前的可溶有机质丰度低。

根据我们目前的研究,影响碳酸盐岩氯仿沥青“C”数量的内因包括有机成熟度、岩性、碳酸盐岩成岩史、原始有机质丰度、有机显微组分和超微组分组成及赋存形式等。南华北太原组碳酸盐岩系列样品岩性、光性基本相似,这一系列样品氯仿沥青“C”数量的变化主要与有机成熟度有关,与样品岩性关系不大。在相同或相似成熟度下,氯仿沥青“A”和氯仿沥青“C”数量明显差异往往与岩性和其中有机显微组分、超微组分赋存形式有关,一般来说,隐晶质和泥晶碳酸盐岩氯仿沥青“C”数量高,其有机质主要是呈矿物—沥青基质形式存在。

第四节 碳酸盐岩中氯仿沥青“A”和 氯仿沥青“C”组成比较

周中毅(1983)认为晶包可溶有机质(氯仿沥青“C”)组成特点是烷烃含量较低,沥青质含量较高,含有较多的含氧基团及芳香结构而含较少甲基、次甲基化合物,其中保留了较多的原型生物标志化合物。郝石生等(1991)的研究表明与吸附有机质(氯仿沥青“A”)相比,包裹有机质氯仿沥青“C”一般富含胶质和沥青质,烃类组分中富含芳烃,同时认识到烃类运移及有机成熟作用过程中族组成参数的复杂变化可能会产生一些相反的情况。氯仿沥青“A”和氯仿沥青“C”组成比较研究主要着重于以下三个方面:一是氯仿沥青“C”是否富含重组分非烃和沥青质,即族组分组成比较;二是氯仿沥青“C”是否富含较高碳数正构烷烃,即正烷烃分布比较;三是氯仿沥青“A”、氯仿沥青“C”分子有机地球化学参数,特别是成熟度参数的比较,是否氯仿沥青“C”成熟度较低。

一、族组分组成

表3—6列出了13个碳酸盐烃源岩氯仿沥青“A”和氯仿沥青“C”的族组分组成,在所分析的13样品中,7个样品的氯仿沥青“C”相对富含非烃和沥青质;另一方面,氯仿沥青“C”并没有显示出富含烷烃,所分析的13个样品中6个样品氯仿沥青“C”烷烃含量较高,而另7个则相反,而芳烃含量基本相似。这说明碳酸盐烃源岩、氯仿沥青“A”和氯仿沥青“C”组成上并没有简单一致的规律(图3—11),可以区分出如下三种类型。

氯仿沥青“A”富含重组分非烃和沥青质;

氯仿沥青“A”和氯仿沥青“C”族组分组成基本类似;

氯仿沥青“A”富含轻组分烷烃,贫重组分非烃和沥青质。

对塔里木盆地寒武—奥陶系碳酸盐烃源岩可溶有机质分析表明氯仿沥青“C”与氯仿沥青“A”数量和组成关系上比较复杂。在数量上一般氯仿沥青“A”>氯仿沥青“C”,但在较高成熟度常常也有氯仿沥青“C”>氯仿沥青“A”;在组成上上述三种情况均存在,说明了这种现象具有广泛意义,同时也反映了碳酸盐岩可溶有机质形成、演化和赋存形式上的复杂性。

图 3—11 碳酸盐烃源岩氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”族组分组成比较

表 3—6 碳酸盐岩成熟度系列岩样氯仿沥青“ A ”、氯仿沥青“ C ”的数量和组成

样品号	有机成熟度 V R _o (%)	氯仿沥青“ A ” (ppm)	氯仿沥青“ C ” (ppm)	氯仿沥青“ A ”族组成 (%)			氯仿沥青“ C ”族组成 (%)		
				烷 烃	芳 烃	非 烃 + 沥青质	烷 烃	芳 烃	非 烃 + 沥青质
L 461	1. 25	33	36	28. 43	8. 82	67. 75	30. 33	9. 02	36. 07
L 464	1. 35	67	37	40. 68	4. 24	55. 08	20. 99	2. 47	76. 54
L 466	1. 40	209	45	46. 86	21. 10	32. 04	30. 62	16. 88	52. 47
T 11	1. 30	245	55	34. 92	17. 46	47. 62	35. 91	10. 45	56. 64
T 31	1. 56	104	69	28. 57	16. 07	55. 36	42. 70	15. 73	41. 57
T Z12		270	10	29. 72	20. 74	49. 54	12. 41	24. 17	63. 42
T Z34	1. 60	170	50	51. 50	19. 75	28. 75	35. 38	32. 75	31. 87
T Z32		120	70	23. 97	19. 86	56. 17	43. 60	9. 10	47. 30
T Z33	1. 56	130	110	26. 76	18. 73	54. 51	20. 24	28. 45	51. 31
T H28	1. 12	130	180	9. 85	10. 91	79. 29	23. 77	8. 76	67. 47
H A 1	0. 50	138	261	19. 74	12. 17	68. 09	8. 00	11. 20	80. 80
H U 1		78	27	43. 49	11. 64	44. 87	35. 51	10. 28	54. 21
Y 31	0. 33	1469	219	18. 48	6. 67	74. 85	27. 24	9. 68	63. 08

下古生界样品有机成熟度为从无定形体（微粒体）反射率换算成的镜质体反射率，中新生界则为实测镜质体反射率数据。

二、烷烃的组成和结构

对表 3—6 中所列样品的氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”中烷烃进行了 GC 和 GC/ MS 分析，详细比较了氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”色谱图、总离子流图（TIC）和质量色谱图（m/ e191、217、123、232、113、183 等），氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”烷烃组成特征上相似性占主导地位（图 3—12），差异性较为次要。对于能作为成熟度的分子有机地球化学参数来说，氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”之间成熟度关系也较为复杂，既可能氯仿沥青“ A ”较氯仿沥青“ C ”成熟，也可能氯仿沥青“ C ”较氯仿沥青“ A ”成熟，或二者相类似。

图 3—12 碳酸盐烃源岩氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”烷烃组成比较
(样品 Y31、RIC 和 m/ z191 图)

三、讨论

我们认为对于可溶有机质氯仿沥青“ A ”的贡献主要来自赋存在较大孔隙（如裂隙孔隙、大孔等）中的可溶有机质，而氯仿沥青“ C ”的贡献则主要来自微孔和过渡孔中的可溶有机质，二者之间并没有截然界线。二者之间最大区别是氯仿沥青“ C ”热演化过程中较为封闭，单从这一点来看，一方面氯仿沥青“ C ”处在封闭系统化学反应速度较慢，另一方面缺乏粘土催化等条件也可能导致热演化滞后，从而表现出较低的成熟度和较高的重质组分非烃和沥青质含量，但实际情况远非这样简单。

对氯仿沥青“ C ”的贡献来源有二个方面，一是原生的晶包有机质，作贡献的是细晶质和隐晶质矿物和其中细分散有机质所含的可溶有机质；二是次生的包体有机质，主要是碳酸盐岩成岩过程中捕获在晶体中的运移有机质，主要呈液态、气态和次生沥青状。

假如氯仿沥青“ C ”的贡献主要来源于次生的包裹有机质，氯仿沥青“ C ”实际上捕获的是一定成岩阶段的流动相烃类物质，即氯仿沥青“ C ”应与某一成岩阶段的氯仿沥青“ A ”具有相似性，氯仿沥青“ C ”被封闭后进一步演化相对较慢，而氯仿沥青“ A ”则进一步演化，两者出现前述的差异，即氯仿沥青“ C ”比氯仿沥青“ A ”富含重组分，氯仿沥青“ C ”比氯仿沥青“ A ”成熟度低。但此时如果氯仿沥青“ A ”发生明显运移大部分轻组分运移出去了，则又有可能氯仿沥青“ A ”比氯仿沥青“ C ”重。

假如氯仿沥青“ C ”的贡献主要来源于原生的晶包有机质，则也可能以此作类似推理。因此，无论氯仿沥青“ C ”为原生和次生有机质贡献，影响氯仿沥青“ C ”，氯仿沥青“ A ”组成的主要原因是热成熟演化和排烃作用、岩石的岩性、结构和微孔隙性。热成熟演化使氯仿沥青“ C ”成烃演化滞后于氯仿沥青“ A ”，排烃作用使氯仿沥青“ A ”中有大量轻质部分被排出。丰富的氯仿沥青“ C ”含量说明有可能是原生有机含量较高，也可能是碳酸盐岩成岩过程中曾经生成过大量烃类而被捕获至今仍保存在晶体中。

根据已有的分析资料和文献资料分析，我们认为，由于碳酸盐岩成岩演化的复杂性，氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”数量、组成特征差异性并没有简单一致的规律，但氯仿沥青“ C ”和氯仿沥青“ A ”丰度及族组成变化和生物标志物产物之间的对应关系则可能是评价碳酸盐烃源岩的重要指标。

第五节 碳酸盐烃源岩中晶包有机质对烃类形成的贡献

自从周中毅等（1983）提出碳酸盐岩中普遍存在晶包有机质后，晶包有机质对烃类形成的贡献广受重视。鉴于我国碳酸盐岩时代老，成熟度高的特点，广大学者们特别注重晶包有机质在高过成熟阶段对成烃的贡献。周中毅等（1992）认识到碳酸盐矿物对有机质的保存作用及晶包有机质在深部对油气的贡献。张水昌（1991）提出高过成熟阶段，由于晶包有机质的解析，释放烃类物质形成“高温”石油，即碳酸盐岩有机质二次成烃。

根据前面的分析讨论，特别是氯仿沥青“ C ”、氯仿沥青“ A ”数量演化的特征，我们认为对碳酸盐岩高过成熟阶段晶包有机质对烃类形成的贡献程度评价应持谨慎态度，其理由如下。

普遍来说，碳酸盐岩中氯仿沥青“ A ”的数量明显高于氯仿沥青“ C ”，氯仿沥青“ C ”与氯仿沥青“ A ”呈正相关关系。

氯仿沥青“ C ”和氯仿沥青“ A ”随成熟度的演化关系相似，其基本规律表现为在镜

质体反射率为 1.0% ~ 1.2% 出现峰值，在此之前随成熟度增高而增加，在此之后随成熟度增高而明显降低；在镜质体反射率为 1.0% ~ 2.0% 间，氯仿沥青“ A ”呈指数式明显降低，氯仿沥青“ C ”则呈平缓直线式缓慢降低；在镜质体反射率大于 2.0% 时，氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”数量变化不大，一般 < 50ppm。这说明：氯仿沥青“ C ”对成烃的贡献比较有限，如果氯仿沥青“ C ”在高过成熟阶段对成烃有明显贡献，则应表现为氯仿沥青“ C ”数量在此阶段的明显降低，而普遍的情况是氯仿沥青“ C ”数量在此阶段不高（明显低于氯仿沥青“ A ”），缓慢降低；氯仿沥青“ A ”并非来源于氯仿沥青“ C ”的贡献，如果氯仿沥青“ A ”主要来源于氯仿沥青“ C ”的贡献，则氯仿沥青“ C ”和氯仿沥青“ A ”应存在互为消长的关系，即在低熟和成熟阶段氯仿沥青“ C ”数量较高，在高过成熟阶段氯仿沥青“ C ”数量的明显降低、氯仿沥青“ A ”含量的增加峰，而实际上氯仿沥青“ C ”含量在高过成熟阶段降低的幅度明显低于氯仿沥青“ A ”；氯仿沥青“ C ”与氯仿沥青“ A ”形成、演化总体上是相似的，二者之间关系不是母子关系，而是具有相似的母源，都来自干酪根的降解。

晶包有机质或氯仿沥青“ C ”的解析和释放是它对成烃贡献的关键，本质上说氯仿沥青“ C ”的释放是摆脱相对封闭系统束缚的结果，酸解烃源岩释放出的氯仿沥青“ C ”并非是高过成熟阶段能全部释放出的有机质，我国南方已处于干气阶段的碳酸盐烃源岩中仍广泛存在液相有机包裹体证明了这一点。

氯仿沥青“ C ”的释放以“油相”还是“气相”仍需要进一步研究，我们认为热增压作用是碳酸盐岩中油气初次运移的主要机理，其主要条件是碳酸盐岩的相对不渗透性，这样易于形成异常高的内部压力。在生油窗范围内，液态烃的热增压作用可能是主要的，通过生油窗以后，气态烃的热增压作用逐渐起重要作用，并随温度增加，气态烃的加压作用将成为主要因素（郝石生，1990）。因此氯仿沥青“ C ”在高过成熟阶段的解析释放应以气相为主。

由于氯仿沥青“ C ”的形成环境相对封闭，理论上封闭系统具有较高的压力。有机质演化较为缓慢，氯仿沥青“ C ”组成和一些分子有机地球化学参数（包括成熟度参数）与氯仿沥青“ A ”可能存在不同程度的差异，许多情况下表现为氯仿沥青“ C ”具相对较低成熟度。但在高过成熟阶段实际上我们一方面缺乏准确成熟度的标尺衡量氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”的有机成熟度，另一方面无法排除初次运移和二次运移的可能影响，我们可以得出氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”组成上的差异，并不能准确评价谁比谁更成熟。氯仿沥青“ C ”相对较低的成熟度仅能说明氯仿沥青“ C ”的成烃演化速率较氯仿沥青“ A ”慢，图 3—4 与图 2—7 中氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”数量随成熟度的不同演化关系也说明了这一点，氯仿沥青“ C ”在可溶有机质中所占的份额或氯仿沥青“ C ”/ 氯仿沥青“ A ”比值随成熟度增高而增加，反映一部分氯仿沥青“ C ”或晶包有机质一直维持到过成熟阶段也不释放。

晶包有机质和氯仿沥青“ C ”对成烃贡献不仅在碳酸盐岩而且在泥质岩中也明显存在，晶包有机质并非是碳酸盐岩有机质的特色。

我们认为在碳酸盐岩中晶包有机质或氯仿沥青“ C ”对成烃贡献关键在于其数量和数量演化上，而并非氯仿沥青“ C ”和氯仿沥青“ A ”组成的成熟度比较上。总的来说，晶包有机质或氯仿沥青“ C ”在高过成熟阶段对成烃的贡献并非为主要因素。高过成熟阶段碳酸盐岩中晶包有机质对成烃的贡献主要为气态烃，丰富的晶包有机质增加了生气的强度。

第四章 碳酸盐岩与泥质岩成烃机理和成烃模式差异

碳酸盐烃源岩和泥质烃源岩作为沉积岩来说显著的差异主要表现在两个方面：一是矿物组成上的不同，前者以碳酸盐矿物为主，后者以粘土矿物为主；二是来源上的不同，前者属内源沉积岩，后者属陆源沉积岩。它们作为烃源岩，这两个方面则体现在：一是碳酸盐矿物—有机质和粘土矿物—有机质二者不同的无机—有机关系；二是有机质来源和组成上的差异。这两个方面决定了碳酸盐烃源岩与泥质烃源岩在成烃演化上的差异。

我国碳酸盐岩一般都经历了较强的热历史并达到了较高的演化阶段，碳酸盐岩的成岩演化改变了其中有机质的赋存形式。因此，我国地球化学者普遍重视碳酸盐矿物—有机质的相互作用及其在高过成熟碳酸盐烃源岩中的意义。

第一节 Kukersite 型烃源岩及成烃特色

全球范围内奥陶系生油岩和原油具有独特的地球化学特征：丰富的 $C_{11} - C_{19}$ 正构烷烃具强烈的奇数碳优势，较重正构烷烃的相对含量较低，无环类异二烯烃含量很低，藿烷、甾烷和卟啉含量较低，高丰度的单环烷烃（烷基环己烷等）（Martin 等，1963；Tissot 等，1977；Zumberge，1983；Fowler 等，1986；Reed 等，1986；Hoffmann 等，1987；Jacobson 等，1988；Fowler 等，1992）。具这些明显特征报道有北美 Williston 盆地、Michigan 盆地、Forest City 盆地、Illinois 盆地、Iowa 盆地、Maritta 盆地、Hudson 湾盆地等（Martin 等，1963；Williams，1974；Zumberge，1983；Reed 等，1986；Longman，1987；Brooks，1987），澳大利亚 Amadeus 盆地和 Canning 盆地（Alexander 等，1984；Jackson 等，1984；Reed 等，1986；Foster 等，1986；Hoffmann 等，1987），欧州波罗的海地区（Klesment，1985）。Reed 等（1986）认为这些原油的形成与粘球藻（*Gloeocapsomorpha prisca*）作为主要生油母质有关。在有机岩石学中富含粘球藻的岩石被称之为 Kukersite，最典型的如波罗的海爱沙尼亚的库克油页岩（Kukersite）。Fowler（1992）将加拿大奥陶系烃源岩分为三类，一是 Kukersite 型，有机质主要由粘球藻组成；二是稀释的 Kukersite 型（Diluted kukersite 型），有机质中粘球藻作了明显贡献；三是非 Kukersite 型，有机质中粘球藻没有明显的贡献。从 Fowler（1992）统计资料来看，在北美地台下古生界碳酸盐岩油气田形成过程中，Kukersite 型和稀释 Kukersite 型烃源岩是烃类的主要贡献者，此类烃源岩在整个下古生界均存在，在奥陶系尤为丰富。

塔里木盆地下古生界，特别是奥陶系是否存在粘球藻的明显贡献，答案基本上是肯定的。

有机岩石学证据：金奎励等（1992）对塔里木盆地寒武 - 奥陶系蓝藻类体研究确定为粘球藻，为单细胞和多细胞，并区分出较原始球形、有护皮连接的胶群体型和叠层石状的三类。由于大多数粘球藻结构特征不明显，在显微镜下易被当作无定形体，我们对典型爱沙尼亚 Kukersite 中的粘球藻及加水热解产物进行了详细的光学显微镜、SEM 和 TEM 观察，以确定不同成熟阶段粘球藻的显微和超微特征，通过与塔里木盆地和鄂尔多斯盆地寒武 - 奥

陶系烃源岩光片和干酪根显微镜及 SEM、TEM 的比较分析，我们认为粘球藻对塔里木盆地烃源岩有机质有明显贡献。

分子有机地球化学证据：范善发等（1991）比较了塔里木盆地下古生界和全球奥陶系生物标志物分布特征，认为二者既有相似性，也存在明显差异。相似性表现在：正烷烃以低碳数为主，丰富的烷基环己烷，甾烷和萜烷含量都很低，萜烷中三环萜烷含量较高，藿烷含量高于甾烷。差异性则主要表现在：正烷烃分布形式上包括了 C₁₅ ~ C₂₁ 奇碳优势、C₁₄ ~ C₂₂ 偶碳优势、既无奇碳优势也无偶碳优势三类，大部分样品都含有姥鲛烷和植烷在内的类异戊二烯烷 C₂₇ 规则甾烷含量与 C₂₉ 规则甾烷含量大致相当，这说明粘球藻型有机质在塔里木盆地下古生界烃源岩中是明显存在的，塔里木盆地下古生界沉积有机质的主要来源包括了藻类和微生物。

有关塔里木盆地下古生界烃源岩有机质中粘球藻贡献的程度仍需作更多和更深入的有机岩石学和分子有机地球化学工作才能确定。

Kukersite 型干酪根主要来源于粘球藻细胞壁，粘球藻细胞壁由高度脂肪性的生物聚合物组成。Kukersite 型烃源岩属腐泥型，富含杂原子取代基的芳族结构，典型的如酚类结构为基本单元，外接长烷基侧链。由于粘球藻这种结构特征，Derenne 等（1990）认为将它归为 I 型干酪根更为合适，尽管在 H/C—O/C 原子比图中它应是典型 II 型干酪根。图 2—14 也反映 Kukersite 加水热解系列样品沿着 II 型干酪根轨迹演化。粘球藻的结构特征明显不同于另一种重要的生油藻葡萄球藻（*Botryococcus braunii*），前者由于含酚类结构单元，使它在某些方面呈现偏腐殖型的一些特征。鉴于 Kukersite 型烃源岩的特殊性，在塔里木盆地下古生界烃源岩评价中应注意以下问题。

Kukersite 热解产生的 CO 和 CH₄ 气体同位素组成，表现出与腐殖型有机质同样的相似性。Galimov（1988）和我们的实验结果均证实了这一点，在分析气体同位素资料时，讨论气源岩和气源对比时认识到这一点十分重要。

Kukersite 热解中产生丰富的环己烷系列，环己烷指数和甲基环己烷指数将不适于此类气源岩和天然气的类型划分。“七五”期间，张义纲等（1991）提出区分气源岩和天然气类型新的参数甲基环己烷指数和环己烷指数

$$\text{甲基环己烷指数 (MCH)} = \frac{\text{甲基环己烷}}{\text{正庚烷} + \text{C}_7 \text{ 环戊烷} + \text{甲基环己烷}} \times 100\%$$

$$\text{环己烷指数 (CH)} = \frac{\text{环己烷}}{\text{正乙烷} + \text{甲基环戊烷} + \text{环己烷}} \times 100\%$$

这些指数提出的基本思路是环己烷结构主要来源于腐殖型有机质的木质素和纤维素，从腐泥型到腐殖型指数增高，Kukersite 热解气在甲基环己烷和环己烷类型指数三元图上都落在腐殖型上，这与 Kukersite 有机组分组成上明显相悖。

下古生界高过成熟烃源岩中镜状体（Vitrinite like maceral）可能主要来自粘球藻，Kukersite 加水热解和安瓿管热解系列样品详细有机岩石学分析证实随成熟度或模拟温度增高，在大于 350℃ 时，粘球藻主要转变为镜状体，而不是微粒体，热解过程中酚类结构单元可能聚合形成类似于镜质组前身物木质素的结构，因此，粘球藻热解易形成镜状体。

粘球形藻干酪根热解产生丰富的烷基环己烷系列化合物，烷基环己烷系列化合物主要是干酪根裂解产生的。下古生界寒武—奥陶系烃源岩烷烃中富含烷基环己烷系列，包括了正烷基环己烷和甲基正烷基环己烷，它们是烷烃中丰度仅次于正构烷烃的一类化合物。

第二节 干酪根降解形成的生物标志物 (以烷基环己烷类为例)

烷基环己烷类化合物广泛存在于原油和各类沉积物中，但在下古生界烃源岩中特别丰富。塔里木盆地下古生界样品中一般都含有丰富的烷基环己烷，它是烷烃中丰度仅次于正构烷烃的一类化合物。

一、烷基环己烷特征

烷基环己烷类包括了正烷基环己烷和甲基正烷基环己烷。在质谱图上，前者的基峰为 m/z 83 或 82，反映由正烷基环己烷断去侧链形成的环己基 ($C_6H_{11}^+$) 离子碎片；后者的基峰为 m/z 97，反映烷基侧链断去形成的甲基环己基 ($C_7H_{13}^+$) 离子碎片。同碳数的烷基环己烷化合物出现在相同碳数的正构烷烃之后，随着碳数增加，烷基环己烷与正构烷烃保留时间逐渐接近环己烷，大于 nC_{30} 时，二者呈共溢峰出现。烷基环己烷的碳数分布范围为 $C_{12} - C_{30}$ ，同一样品中，烷基环己烷与正烷烃具大致相同的分布， $C_{12} - C_{23}$ 低碳数范围的烷基环己烷含量高于 C_{25} 以上的高碳数范围的含量。

在 m/z 97 质量色谱图上，同碳数甲基烷基环己烷化合物位于相同碳数的正构烷烃和正烷基环己烷之间，可见到甲基正烷基环己烷的每个碳数都有多个异构体峰，一般为 2~3 个，每个峰的质谱基峰均为 m/z 97。这类化合物由于甲基和烷基在环己烷上取代位置的不同，可形成 6 个可能的异构体，包括顺式和反式的 2—甲基正构环己烷、3—甲基正构环己烷和 4—甲基正构环己烷，一般来说其中最丰富的是顺式 2—甲基正构烷基环己烷和顺式 3—甲基正构烷基环己烷。随碳数或分子重要增加，这些异构体保留时间的差异减小，如在碳数 C_{18} 以后，反式的 2—甲基正构烷基环己烷与 3—甲基正构烷基环己烷共溢出。甲基正烷基环己烷和正烷基环己烷碳数分布范围和型式上相似。

甲基正烷基环己烷的数量明显低于正烷基环己烷，但其碳数分布范围和分布型与后者相似。

二、塔里木盆地下古生界烷基环己烷系列化合物分布

对塔里木盆地下古生界寒武 - 奥陶系烃源岩中烷基环己烷类分布特征已作过一些研究 (朱杨明等, 1989; 范善发等, 1991)。在 m/z 82 质量色谱图上，低碳数 $C_{12} - C_{23}$ 范围正烷基环己烷主要有三种分布形式：

奇碳数优势，具十分显著的 C_{17} 、 C_{19} 、 C_{21} 奇碳优势，如图 4—1；

偶碳数优势，在 $C_{16} - C_{20}$ 范围内具偶碳优势；

奇偶均势，呈平滑型分布，无显著的奇碳或偶碳优势。

在所分析的 8 个塔里木盆地下古界样品中，有 5 个属于奇碳数优势，2 个偶碳数优势，1 个奇偶均势。这不同于国外奥陶系原油和生油岩中这类化合物均性 $C_{15} \sim C_{21}$ 奇碳优势，差异主要在于偶碳优势的明显检出。

三、成熟过程中烷基环己烷类的演化

AS 系列样品正烷基环己烷演化如图 4—2 一系列 m/z 82 质量色谱图所示，随热模拟温

图 4—1 塔里木盆地 LN46 井 LN463 样烷烃 RIC 和 m/z 82 质量色谱图

度升高或成熟度的增高，正烷基环己烷 $C_{15} \sim C_{23}$ 奇数碳优势一直显著，变化不大，正烷基环己烷和甲基正烷基环己烷（图 4—3）相对数量在成熟阶段明显高于未熟和低熟阶段。随热模拟温度增高，正烷基环己烷和甲基正烷基环己烷主峰碳有向低碳数移动的趋势。

四、烷基环己烷的成因

有关烷基环己烷的成因目前主要存在二种观点：一是脂肪酸环化（Rubinstein 等，1979；Fowler 等 1986；Hoffmann 等，1987）；二是细菌成因，某些细菌中富含烷基环己烷化合物（alkylated cyclohexyl derivatives），如嗜热酸细菌 *Bacillus acidocaldarius* 中含有大量 C_{17} 、 C_{19} 的 α -环己基直链脂肪酸（De Rosa 等，1972），且以前一种观点为主要。Fowler 等（1986）根据奥陶系原油和生油岩正烷基环己烷、甲基正烷基三个系列化合物碳数分布的相似性，认为这些化合物具有共同的先质，都来自藻类脂肪酸。Derenne 等（1990）的分析表明 Kukersite 干酪根热解产生的脂肪酸碳数分布特征明显不同于烷基环己烷系列化合物，脂肪酸环化形成正构烷基环己烷可能性较小。不同实验条件（原样干酪根、热模拟样品抽提后进一步作热模拟）Kukersite 干酪根热解产物（氯仿沥青“A”和油中）中仍有明显数量的烷基环己烷化合物检出，图 4—4 Kukersite 干酪根 PY-GC 分析表明热解产物主要由正构烷烃、正构烯-1、烷基环己烷、烷基苯、烷基噻吩、烷基酚类组成，且以前三者为主。说明 Kukersite 干酪根内部存在环己烷结构单元，热解或成熟过程中以烷基环己烷形式释放和分解出来。结合烷基环己烷数量随成熟度的演化特征，我们认为成熟和高过成熟阶段烷基环己烷主要是干酪根裂解产生的。类似的现象还有烷基苯、烷基噻吩、烷基酚类化合物的成因。

塔里木盆地古生界成熟和高过成熟烃源岩无论正构烷烃，还是正烷基环己烷和甲基正烷基环己烷，均存在奇碳优势、偶碳优势和偶奇均势三种情况，同时，这三类化合物碳数分布既有一致性，同时也存在差异性。导致这种情况的原因有二，一是多重生源，包括藻类和细

图 4—2 AS 加水热解系列样品烷烃 m/z 82 质量色谱图

图 4—3 AS350 加水热解样品烷烃 m/z97 质量色谱图

图 4—4 Kukersite 干酪根热解产物中的烷基环己烷化合物
300 加水热解样品抽提后干酪根进一步作热模拟

菌，藻类中可能包括了不同属种的藻；二是干酪根成烃裂解途径上的差异，相同的母质成烃途径不同，是否经过二次裂解均影响较大。

第三节 高过成熟阶段生物标志物成熟度参数的有效性

生物标志物在热成熟过程中经历了立体异构化（包括环系上和非环系差向异构）、芳构化和侧链裂解，根据这三方面而提出的生物标志物成熟度参数广泛应用于石油地球化学（Mackenzie, 1982）。在我国，生物标志物立体异构化参数作为成熟度指数应用最为广泛，如藿烷类 $17\beta\text{H} / (22\text{R} + 22\text{S})$ ， C_{29} 或 C_{30} 等和甾烷类的 $20\text{R} / (20\text{R} + 20\text{S})$ ， C_{29} 甾烷 $\alpha / (\alpha + \beta)$ 等。

在高过成熟阶段（镜质体反射率 $> 1.20\%$ ）生物标志物成熟度参数有效性如何，它们仍能提供成熟度信息吗？

对 AS、YD、HT、GZ 四个加水热解系列样品烷烃馏分进行了系统的 GC/MS 分析，AS 系列热解油 $m/z 191$ 、 $m/z 217$ 质量色谱图如图 4—5 所示，分析表明：

图 4—5

图 4—5 AS 系列热解油 m/z 191、m/z 217 质量色谱图

高过成熟阶段，在部分藿烷和甾烷异构化参数已达到异构化终点或平衡值，失去了指示成熟度的价值。

有些藿烷和甾烷异构化成熟度参数甚至在高成熟阶段数值出现逆转。

至于芳构化和侧链裂解的成熟度参数仍能提供成熟度信息，如图 4—5b，在原样和低熟阶段未见有孕甾烷和高孕甾烷，在 350 之后样品中，有丰富 $C_{19} - C_{22}$ 甾烷检出，其丰度明显高于 $C_{27} - C_{29}$ 甾烷。 $C_{19} - C_{22}$ 甾烷，特别是 C_{21} 孕甾烷和 C_{22} 高孕甾烷主要来源于 $C_{27} - C_{29}$ 甾烷侧链裂解， $C_{19} - C_{22}$ 甾烷/ $C_{27} - C_{29}$ 甾烷相对丰度可作为高成熟碳酸盐岩成熟度指标。

正构烷烃的碳数分布指数（如 CPI、OEP）不能作为碳酸盐岩成熟演化的指标，加水热解大于 350（72 小时）仍可见正构烷烃的明显奇偶优势（图 2—8），在塔里木盆地古生界寒武 - 奥陶系碳酸盐岩样品中正构烷烃碳数分布包括了 $C_{15} - C_{21}$ 奇碳优势， $C_{14} - C_{22}$ 偶碳优势，还有相当部分样品呈均势。虽然碳数分布奇偶优势不能作为成熟演化的指标，但主峰碳随成熟度呈现从高碳数向低碳数移动。

Mackenzie（1982）讨论过生物标志物成熟度参数的适用范围，藿烷和甾烷热成熟度分

子指标主要适用于镜质体反射率为 1.0 % 之前，即生油高峰之前。Peter 等 (1992) 注意到高成熟阶段某些生物标志物成熟度参数的逆转现象。藿烷和甾烷异构化参数不宜作为高过成熟阶段的成熟度标志。

第四节 碳酸盐岩与泥质岩有机成熟度和成烃速率比较

周中毅等 (1972) 对四川盆地二叠系同一层位中石灰岩和页岩六对样品正烷烃奇偶优势、自由基浓度比较后认为石灰岩中有机成熟度都比页岩低。郝石生 (1990) 对冀中坳陷中上元古界蓟县系洪水庄组 (泥灰岩为主)、铁岭组 (白云岩为主) 和下马岭组 (暗色页岩和粉砂岩为主) 有机成熟度比较分析时认识到泥质岩演化程度似高于碳酸盐岩。卞良樵等 (1988) 对浙江和湖北等地若干对二叠系泥岩和碳酸盐岩样品进行了 Rock - Eval 分析，他选用的每对样品均采自近乎相等的深度 (最大相距不超过 0.1 m)，它们的沉积环境和经受的热力条件基本相同，但是，这些样品中泥岩的 T_{max} 明显高于碳酸盐岩。北美 Williston 盆地某井上部泥页岩段 R_o 值随深度呈现良好的线性增加关系，但至下部碳酸盐岩段 R_o 陡然下降 (Price, 1985)。这些学者研究得出的结论是相同或相似层位碳酸盐岩有机质成熟度明显比泥岩低，或碳酸盐岩中有机质成熟作用的速度慢于泥岩。

理论上，相同或相似层位碳酸盐岩/泥质岩具有相同或相似的热演化史，其有机成熟度应相同或相似。之所以出现有机成熟度明显差异，我们认为主要是因为缺乏良好的有机成熟度标尺。对于某井某一层位只能有一个有机成熟度，相同层位碳酸盐岩/泥质岩只能有一个有机成熟度值是准确的。碳酸盐岩/泥质岩二者在有机组分组成和结构上存在差异，这种差异性影响了许多有机成熟度指标的准确性，即使作为成熟度标尺的镜质体反射率也可能存在“镜质体反射率抑制”问题。典型的如晚古生代南华北经常遇到的镜质体反射率异常现象：太原组灰岩 < 太原组煤 < 山西组煤，而层位上前二者基本相似，后者上覆于前二者之上。

导致相同层位碳酸盐岩有机成熟度较泥质岩偏低的主要原因有二：一是碳酸盐岩/泥质岩有机组分组成和结构上的差异；二是碳酸盐矿物/粘土矿物对有机质演化不同的催化作用和保存作用。

有机岩石学的成熟度指标主要基于显微组分光性，它们的差异可以解释为作为测试对象的有机组分组成和结构上的差异。但藿烷和甾烷作为成熟度指标的构型异构化参数的明显差异则应归结为碳酸盐/粘土矿物对有机质演化不同的催化作用和保存作用，因为泥岩和碳酸盐岩中藿烷的来源应是相同的。大多数情况下我们无法区分这二方面的影响，这两个方面的影响导致碳酸盐岩/泥灰岩在生油门槛、生油死线、生油高峰上可能存在明显差异，常表现为碳酸盐岩的生烃演化速度与粘土岩相比比较慢 (郝石生, 1989)。

通过对具相似有机成熟度和有机质类型的苏南青龙组灰岩样和冀中盆地廊固凹陷安 29 井沙河街第三段 (E_{s3}) 泥岩样热解 (5 / 分) 成烃特征的对比分析，可反映泥灰岩/碳酸盐岩成烃演化的差异性。

从表 4—1 可以看出，安 29 井泥岩热解烃率 5 % ~ 95 % 所对应的温度范围为 315 ~ 430 °C，而句 13 井石灰岩则为 370 ~ 470 °C，后者明显高于前者，但二者峰值 (dx/df 曲线) 温度相差仅为 25 °C。

表 4—1 碳酸盐岩/ 泥岩热解成烃参数比较

样品	R _o (%)	T _{max} ()	有机质 类 型	有机 碳 (%)	达到有关转化率的温度 ()					表观活化能 (kcal/ mol)	视 频率因子 (1/ min)
					起 始	5 %	50 %	峰 值	95 %		
旬 13 井 石灰岩	0. 57	439	型	0. 28	330	370	415	425	470	42. 71	5. 2660 × 10 ¹²
安 29 井 泥 岩	0. 41	428	A	0. 69	280	315	390	400	430	26. 59	7. 1279 × 10 ⁷

上述碳酸盐岩/ 泥质岩样品热解成烃特征对比只能作为参考，碳酸盐岩成烃演化是否均比泥岩普遍仍有待于深入研究，碳酸盐岩/ 泥质岩热成烃特征主要取决于其中有机组分的组成、数量和结构特征，以及碳酸盐矿物和粘土矿物的催化作用。

综上所述，相同或相似层位碳酸盐岩/ 泥质岩的有机成熟度指标明显差异反映了二者在有机组分组成和结构，粘土矿物/ 碳酸盐矿物 - 有机质的不同作用方式上的不同。实际上，以统一的有机成熟度标尺来衡量，相同井位和层位碳酸盐岩/ 泥岩有机成熟度应相同。许多情况下碳酸盐岩成烃速度比泥岩缓慢，表现为具有较高的表观活化能。

必须注意到，对于碳酸盐岩/ 泥质岩有机成熟度和成烃速度上的差异原因，我们很难区分是因为两者在有机组分组成和结构上差异引起的，抑或碳酸盐矿物与粘土矿物与有机质相互作用方式不同导致。如碳酸盐岩与泥岩 T_{max} 的明显差异，完全可以从可溶有机质和有机显微组分组成和数量的差异上解释，并不反映两者在成熟度上的差异。

第五节 碳酸盐岩可溶有机质与干酪根成熟度比较

尽管塔里木盆地地下古生界碳酸盐岩中镜状体和固体沥青所代表的成熟度已经较高（ R_o 为 1. 1 % ~ 1. 4 % ），但其可溶有机质并未达到异构化终点。黄第藩等（1992）把这种现象称为碳酸盐岩中有机质的“ 差异成熟度效应 ”，并认为不宜把泥质烃源岩可溶有机质和不溶有机质的同步成烃演化作用应用到碳酸盐岩。

目前有关可溶有机质成熟度的信息主要来自甾萜烷构型异构化参数，常用的如藿烷类的 C₃₁ 升藿烷 22S/ （22S + 22R）、 - C₃₂ 双升藿烷 22S' （22S + 22R）等，甾烷类的 甾烷 20S' （20S + 20R）、C₂₉ 甾烷 / （ + ）等，按 Makenzie （1982）建立的甾萜烷热成熟度参数与镜质体反射率的关系作为对比基准。塔里木盆地地下古生界烃源岩甾萜烷立体构型异构化参数基本上处于平衡值范围或略低于平衡值，我们认为如果不存在二次运移的影响，碳酸盐岩可溶有机质和不溶有机质成熟度应是相同的，之所以可溶有机质成熟度明显较低，是因为高过成熟阶段分子有机地球化学参数并非良好的成熟度指标，其理由是：

无论是热模拟系列还是自然演化碳酸盐岩系列样品，在低熟阶段，甾萜烷成熟度指标与镜质体反射率基本上同步变化，如图 4—5b 符合 Makenzie （1982）建立的萜甾烷成熟度指

标演化关系，至成熟阶段和成熟阶段结束时，大部分甾萜烷成熟度指标已接近异构化终点或基本上处于平衡值。

在高成熟阶段，可溶有机质中甾萜烷含量较低，大部分甾萜烷成熟度指标处于平衡或略低于平衡值，甚至出现类似甲基菲指数一样的逆转。许多学者都注意到一些生物标志物成熟度比值在高成熟阶段发生逆转现象（Lewan 等，1986；Rullkotter，1988；Peter 等，1990），这在加水热解系列样品和天然演化剖面中均已遇到。Strachan 等（1989）注意到澳大利亚某井中 C_{29} 甾萜烷 $(20S + 20R)$ 比值的逆转，范善发等（1990）对塔里木盆地库南 1 井（KN1）样品分析表明，奥陶系埋深为 4200 m 处， C_{29} 甾萜烷的 $20S / (20S + 20R)$ 达到平衡值，至寒武系 5200 m 左右，一直在 0.50 左右，5200 m 以下该比值反而降低，埋深 5500 m 处，比值仅为 0.45。类似的情况也出现在 C_{29} 甾萜烷 $/(20S + 20R)$ 这一常用的有机成熟度指标上。

与碳酸盐岩一样，在塔里木盆地下古生界一些高过成熟泥岩中也存在着可溶有机质并未达到异构化终点，而干酪根有机成熟度已明显处于高过成熟阶段的现象。

成熟和高过熟阶段烃源岩可溶有机质主要来源于干酪根裂解，干酪根热解形成的甾萜烷立体构型异构化参数反映的有机成熟度较抽提物的成熟度低，这已被加水热解实验所证实，其原因可能是与可溶有机质中的甾萜烷相比干酪根中束缚的甾类和藿类受保护不易发生异构化作用（Peter 等，1990）。

前面的模拟实验均反映了可溶有机质数量组成上的变化总是伴随着干酪根结构特征的演化，可溶有机质的形成主要来源于干酪根的降解。

Peter 和 Molodowan（1992）在讨论生物标志物作为古地温和成熟度指标时认为主要存在三大问题：一是母源—产物关系的假设过于简单；二是高成熟阶段某些生物标志物成熟度参数的逆转；三是分析误差导致的差异。高过成熟碳酸盐岩中这三个问题均明显存在，高过成熟碳酸盐岩可溶有机质成熟度问题需作多方面的深入研究才能准确评价。

第六节 碳酸盐岩成烃机理和成烃模式

在碳酸盐岩与泥质岩生烃机理和成烃模式方面相似性是主要的，它们经历了相似的演化阶段，二者都存在游离烃或高硫干酪根可能未熟—低熟原油。但它们在生油窗、生油高峰、生气高峰和二次成烃上可能存在明显差别。导致差异性的原因包括以下三个方面：

有机组分组成和结构上的差异决定的成烃机制上的差异。

碳酸盐矿物—有机质与粘土矿物—有机质相互作用形式上的不同，特别是碳酸盐矿物的晶析作用、晶包作用和催化作用的影响。

碳酸盐岩既是生油岩又是储集岩。碳酸盐岩中含有较多相当于储层烃类运移过的有机质，如沥青和有机包裹体。

碳酸盐岩成烃模式的特殊性主要表现在：

生油高峰和生气高峰滞后，生油窗明显较窄。

不同类型烃源岩的生油门槛、生油高峰、生气高峰存在明显差异，腐殖型烃源岩有机组分组成上复杂，一般表现为生油门槛较早，生油窗较宽，生油高峰不明显，气态烃主要来源于干酪根裂解，腐殖型干酪根碳链短的结构特征使得热解过程中碳链脱离大多数直接形成短链气态烃，因此生气高峰早，在镜质体反射率为 1.2% 左右。腐泥型泥质类源岩生油组分主

要是藻类体和腐泥无定形体，组成上相对单调，生油高峰明显，一般位于 R_o 为 0.90% ~ 1.0%，气态烃的形成包括了干酪根和液态烃二方面裂解成因，生气高峰大致在 R_o 为 1.5% ~ 1.7%。腐泥型碳酸盐烃源岩属于内源沉积，其有机组分组成单调，生油组分组成上比较单一，生油高峰明显，整个生油窗较窄。碳酸盐岩中有机质转化率高，液态烃/有机碳比值高，其气态烃主要由液态烃和沥青裂解形成。由于碳酸盐矿物和催化和保护作用，碳酸盐烃源岩生油高峰一般位于镜质体反射率为 1.0% ~ 1.2%，生气高峰则位于 2.0% 左右。

烃源岩中烃类的形成主要表示为下列途径

对于高过成熟碳酸盐烃源岩成烃途径 2、3 显得特别重要，成烃途径的不同决定了生烃动力学上的明显差异。

晶包有机质对烃类形成的贡献主要表现在成熟阶段或石油窗阶段，高过成熟阶段晶包有机质成烃贡献有限，且以生气为主。

高过成熟阶段二次成烃的贡献包括二个方面，一是已形成的烃类——包括原生同层沥青、后生储层沥青、液态烃；二是干酪根和晶包有机质。前者作为高过成熟阶段重要的成烃母质应引起重视，如果考虑高过成熟阶段生油的潜力，原生同层沥青和后生储层沥青作为特殊生油岩具有重要意义。

碳酸盐矿物对有机质（干酪根）成烃的催化作用影响很大。Eglinton (1986) 比较了粘土矿物和碳酸钙与干酪根混合加水等热解的分析结果，发现后者可溶有机质产率较高，甾烷和萜烷构型异构化速率较高。张义纲 (1991) 的干法热解模拟揭示：碳酸盐矿物的催化作用不同于蒙脱石，后者的作用在于促进碳链的断裂并使之异构化，加速液态烃的裂解生成气态烃，其结果是抑制油的产率。提高气产率。而前者的作用在于促进有机质内部的两极分化，环状单元缩聚芳构化，链状单元加氢游离化并生成烃类，结果是油的产率提高一倍左右，但无助于油的裂解成气。碳酸盐包裹和被其束缚的油，需要较高温度才能裂解成气，这有利于碳酸盐岩高演化程度下保存其生气能力。

第五章 下古生界高过成熟烃源岩有机成熟度评价

我国下古生界作为烃源岩的重要性已为塔里木、鄂尔多斯等盆地油气勘探实践所证实。下古生界烃源岩包括了碳酸盐岩和泥页岩，其显著特点一是有机成熟度高，普遍处于高过成熟阶段，相对应的镜质体反射率多在 1.0 % ~ 2.0 % 之间；二是有机质丰度低，特别是碳酸盐岩有机碳含量较低，平均约为 0.1 %。下古生界烃源岩成熟度评价是目前尚未得到较好解决的重要现实问题，困难主要来自二个方面，一是下古生界中缺乏真正高等植物来源的镜质体，因此无法采用镜质体反射率作为成熟度标尺；二是我国下古生界烃源岩高过成熟的特点使得分子有机地球化学和荧光光度术方面的有机成熟度参数失去了有效性。表 5—1 总结了烃源岩有机成熟度指标，主要包括有机岩石学、有机地球化学、矿物学和化学动力学埋藏历史分析四个方面，其中有机岩石学方法具有快速准确的优点，应用最为广泛。有机显微组分反射率仍然是评价下古生界高过成熟烃源岩的有效指标，包括固体沥青、镜状体、藻类体、动物有机体（笔石、几丁虫和虫牙）反射率。

本章重点从有机岩石学角度评述了下古生界高过成熟烃源岩的成熟度指标，对其它三个方面也作了分析讨论，旨在对比各成熟度指标关系和有效性，分析目前对下古生界烃源岩成熟度评价产生不同结论的原因以及今后工作方向。

第一节 有机岩石学

一、固体沥青

固体沥青（Solid Bitumen）或运移沥青（Migrabitumen）（简称沥青）指的是由富氢有机质形成的烃类流体经一系列地质作用转变而成的固体物质。其概念包含二重含义：一是沥青的形成与烃类流动有关，沥青属于异地和微异地成因，其形成均发生过一定距离的运移；二是沥青属于次生组分，它是富氢有机质沥青化作用的产物。对沥青的成因、光性及化学结构已进行了大量研究（Jacob, 1981, 1985, 1989；刘德汉等，1985）。沥青反射率作为下古生界和碳酸盐岩成熟度指标的可靠性是一直探讨而又未完善解决的重要问题。固体沥青反射率作为有机成熟度的可靠性取决于对固体沥青形成时间、期次和成因类型上的认识。所谓有机成熟度是地质体热演化程度的衡量，是温度和时间函数，只有反映地质体所经历的整个热演化史的指标，才能作为良好的成熟度指标，如镜质体反射率。而固体沥青是次生有机组分，固体沥青反射率仅反映了流体烃类转变为固体沥青后所经历的热历史，它常常没能反映出所在地质体所经历的全部热历史。如果固体沥青形成较早（如烃源岩中前油沥青），则固体沥青可反映烃源岩所经历大部分的热演化史，它可作为有机成熟度指标；相反，如果固体沥青形成较晚（如大多数储层固体沥青），则它不能反映所在地层的有机成熟度。

沥青反射率（ $B R_o$ ）和镜质体反射率（ $V R_o$ ）的相关关系国内外已有不少学者作了探讨，比较有影响的是以下三种关系式

$$\text{Jacob 等 (1985)} \quad V R_o = 0.618 B R_o + 0.4 \quad (5-1)$$

表 5—1 有机成熟度指标汇总及在评价下古生界高过成熟烃源岩的有效性

有机成熟度指标		有效性
有机岩石学	有机显微组分反射率和双反射率	
	镜质体	
	固体沥青或渗出体	++
	镜状体	++
	动物有机体（几丁虫、笔石、虫牙）	+
	无定形体	+
	类脂组显微组分荧光参数（ I_{max} 、Q、I）	
	孢子体	
	藻类体	+
	矿物沥青基质光变型式	-
	孢粉透光色、吸光率、色级指数	-
	牙形石色变指数（CAI）	+
有机地球化学	分子有机地球化学 正构烷（CPI、OEP 等）	-
	藿烷	-
	甾烷	-
	芳烃（甲基菲指数 MPI 等）	+
	轻烃（石蜡指数、庚烷值）	+
	干酪根谱学参数 ESR：自由基浓度	+
	NMR：芳香度	-
	PY-GC：热解参数	-
	总体评价 Rock - Eval： T_{max}	+
矿物学	矿物裂变径迹（磷灰石、锆石）	++
	矿物液体包裹体	+
	粘土矿物（成分、组合、结晶度）	+
	自生矿物（如沸石类）	-
化学动力学埋藏历史分析	温度时间指数 TTI 法（Waples，1980）	+
	化学动力学模型法（Tissot，1987）	+

效果：++ 好；+ 中等；- 差。

$$\text{丰国秀等(1988)} \quad V R_o = 0.6569 B R_o + 0.3364 (\text{天然系列}) \quad (5-2)$$

$$V R_o = 0.7119 B R_o + 0.3088 (\text{热模拟系列}) \quad (5-3)$$

$$\text{刘德汉(1994)} \quad V R_o = 0.688 B R_o + 0.346 \quad (5-4)$$

上述四式所反映的沥青反射率与镜质体反射率的关系基本相似，如图 5—1 所示，其大致规律是当 $V R_o > 1.0\%$ ，沥青反射率比相同演化阶段镜质体反射率高；在 $V R_o < 1.0\%$ ，沥青反射率要比镜质体反射率小。

影响沥青反射率作为可靠成熟度指标的主要因素包括如下三方面。

1. 沥青的多期成因

我国下古生界作为烃源岩的盆地多属具复杂构造及演化的复合盆地，如塔里木盆地和鄂尔多斯盆地，烃类的生成、运移、聚集、改造、保存跨越了若干个构造期，不仅存在着多套烃源岩，而且同一套烃源岩在不同地质时间多次成烃。固体沥青作为油气生成、运移、聚集的踪迹，油气演化历史的见证，在这类盆地的下古生界中存在着多期沥青，各期沥青的反射率和光性特征存在明显差异。典型如塔里木盆地塔中某井奥陶系烃源岩，沥青反射率主要分为 $0.3\% \sim 0.5\%$ 、 $0.8\% \sim 1.1\%$ 和 $1.6\% \sim 1.8\%$ 三组。一般来说选取最早期形成的原生沥青的反射率，亦即最大沥青反

图 5—1 固体沥青反射率 ($B R_o$) 和镜质体反射率 ($V R_o$) 的关系图中标出了 、 、 、 式

射率代表烃源岩的成熟度，但是许多情况下最早期形成的原生沥青仅存在一部分样品，许多样品中可能仅存在较晚期的沥青，这时候必须作系统和综合的分析，弄清沥青的期次。

2 沥青的成因类型

岩石中沥青的产出形式和赋存状态复杂，其成因类型关系到沥青反射率作为成熟度指标的可靠性。目前对沥青成因类型划分具代表性的观点主要包括：一是 Jacob (1989) 对沥青演化系列的分类，并用各项物理和化学指标划分各类沥青；二是 Curiale 等 (1985) 按油气形成演化阶段将固体沥青分为前油沥青和后油沥青；三是刘德汉等 (1989) 根据沥青赋存形式将沥青分为原生同层沥青、后生—储层沥青、热液变质沥青和表生—浅层氧化沥青。实际上固体沥青的形成经历了固态（富氢有机组分）→ 液态（石油型烃类）→ 固态（固体沥青）的变化。中间产物一方面可能是常规石油，固体沥青被解释为液态石油蚀变而形成，主要表现为后油沥青或后生储层沥青，显示了明显的异地成因；另一方面，中间产物也可能是富含胶质和沥青质的重油（或解聚沥青）进入裂隙和孔隙形成的，类似于渗出体形成，主要表现为前油沥青或原生同层沥青，显示微异地运移成因。

烃源岩中的沥青多属前油沥青或原生同层沥青，它们可作为热成熟度的指标。储层中的沥青既可能来源于原油的热蚀变作用，也可能由于天然气大量注入而发生脱沥青作用、生物降解作用和水洗作用。储层沥青反射率常常不能较好地反映地层的有机成熟度，典型的实例是塔里木盆地志留系沥青砂岩，哈 1 井志留系沥青砂岩中沥青反射率多在 0.30% ~ 0.50% 之间，沥青成熟度与上下烃源岩成熟度明显不吻合。哈 1 井志留系沥青砂岩中的固体沥青可溶性极高，它们不大可能是热解形成的储层沥青。固体沥青的可抽提性及抽提物成分可用来区分热蚀变形成的固体沥青抑或由脱沥青和生物降解作用生成的固体沥青，前者主要是不溶沥青，后者则较易溶，含有大量沥青质和其它极性组分，而烷烃、芳烃的色谱图则可提供生物降解程度的信息，也可用来对比固体沥青与未蚀变的油和可能油源岩。

3 沥青的光性结构

沥青的光性结构类型类似于焦炭，可分为均一结构和各向异性结构，后者进一步可分为中间相小球体、中间相球体融并结构、镶嵌结构体、片状体、纤维状体、流动型。沥青反射率 < 1.5% 时，多呈均一结构，当沥青反射率 > 1.5% 时，则多呈各向异性结构。随成熟度进一步增加，沥青各向异性增加，当沥青反射率 > 2.0% 后，明显的各向异性导致沥青反射率具较大变化范围，不同光性结构沥青反射率存在明显差异。对于我国下古生界烃源岩，其演化阶段主要处于镜质体反射率为 1.0% ~ 2.0%，沥青的光性结构对沥青反射率测量的影响基本上可以避免。

沥青光性结构与有机成熟度之间并没有明确的对应关系。在早古生界高过成熟烃源岩中已发现有不少高反射率的各向同性沥青（ R_{ran} 可达 4.0% 以上），沥青的光性结构与其演化历程紧密相关，连续演化和多阶段演化导致沥青的光性结构存在明显差异，后者形成的沥青各向异性程度较前者低。

固体沥青的化学结构应明显不同于镜质体，前者更加富氢，沥青和镜质体的化学反应动力学应存在明显差异。这种差异反映在沥青反射率和镜质体反射率关系在整个成熟阶段演化历程不大可能均呈单一斜率线性相关直线。即 $B R_o$ 与 $V R_o$ 增加速率并非完全同步。最近 Riediger (1993) 针对加拿大西部沉积盆地 Nordegg 组中固体沥青的分析提出镜质体反射率和沥青反射率的关系，在沥青反射率为 0.52%（或 $V R_o$ 为 0.72%）以前仍沿用 Jacob (1985) 提出的关系式，但在此之后， $V R_o = 0.227 B R_o + 0.57$ ，即沥青反射率增加速率明显高于镜质体反射率。笔者认为从镜质体和沥青化学反应动力学来说， $B R_o$ 与 $V R_o$ 的关系应是指数式。

综上所述，固体沥青反射率可作为下古生界烃源岩良好的成熟度指标，具体应用必须注意区分多期次沥青和沥青的成因类型，对某一区域横向和纵向上固体沥青有机岩石学的详细分析不难解决这二个问题。应用储层沥青反射率作为成熟度指标应相当谨慎，结合区域地质史和综合有机地球化学研究分析沥青的成因必不可少。

二、镜状体

镜状体指的是泥盆系前地层中光性类似镜质组的有机显微组分，类似的术语还包括海相镜质体、凝胶体。北欧寒武 - 奥陶系 Alum 页岩中镜状体的光性特征曾由 Kisch 和 Buchardt 等作为分析讨论。笔者对我国塔里木、鄂尔多斯盆地和华北东部寒武 - 奥陶系高过成熟烃源岩中镜状体特征作了详细研究，现将其有机岩石学特征总结如下。

镜状体呈碎屑颗粒状，颗粒大小约为 3 ~ 100 μm ，以十几微米者居多。形态多不规则，多呈不规则的椭球状、棱角状和团块状，很少见条带状和圆形颗粒，边界清晰。反射光

下为灰白色、白色，透射光下呈褐色、黑褐色，光性与成熟度有关。

镜状体内部结构上为相对均一状，有时镜状体中含有莓状黄铁矿颗粒和微粒体。镜状体的均一性与成熟度有关，在较低成熟度 ($R_o < 1.0\%$)，有时可见藻类体向镜质体转变的残迹；在较高成熟度 ($R_o > 2.0\%$)，镜状体常明显微粒体化，出现细粒和中粒镶嵌结构。镜状体的均一性在 R_o 为 $1.0\% \sim 2.0\%$ 较好。

同一样品中镜状体反射率变化幅度较小，不象固体沥青，在同一样品中可能存在反射率明显差异的多期固体沥青。

镜状体主要分布在泥晶、隐晶和矿物沥青基质之中，镜状体不仅存在于碳酸盐岩中，在黑色页岩中更为丰富，这恰好与固体沥青相反。

蓝光、紫光和紫外光激发下镜状体缺乏荧光性。

镜状体反射率和各向异性随埋藏深度加深或成熟度增高而明显增高，镜状体的数量随成熟度增高而增多。

烃源岩中镜状体的形态和赋存形式明显不同于固体沥青，后者具有明显的运移特征，呈它形，充填在裂隙、孔隙、缝合线和某些生物化石体腔之中。前者则为原地成因，呈自形，很少见镜状体存在于亮晶和生物化石体腔之中，沥青比镜状体更为均一。

有关镜状体的成因目前主要有三种观点，一是认为它属于固体沥青成因，仅是光性上类似于镜质体；二是它系海相藻类等生物中纤维素凝胶化作用形成 (Buchardt 等, 1990)；三是来源于藻类及其降解产物热解成烃后原地残留物 (王飞宇等, 1995)。我们认为我国下古生界高过成熟烃源岩中镜状体主要来源于藻类和藻类降解产物热解成烃后的残留物，其根据一是镜状体主要存在于高过成熟烃源岩中，它们是一定成熟阶段的产物；二是镜状体周围可见藻类体残迹；三是未成熟藻类体 (如 G. p) 热模拟可明显观察到镜状体的形成和演化；四是如上所述，镜状体的形态和有机岩石学特征不同于固体沥青；五是我们在对大量未熟和低熟腐泥型生油岩分析过程中并没有见到菌藻类凝胶化作用形成镜状体的现象。

根据对奥陶系主要成烃母质粘球藻和相同热成熟度的黄县褐煤热模拟残渣的对比分析，建立了镜状体 (VL)、粘球藻藻类体、镜质体 (V) 光性演化的相关关系，镜质体和镜状体反射率关系表示为

$$V R_o = 0.533 V L R_o + 0.667 \quad \text{相关系数} = 0.9607$$

上式反映镜状体至少在镜质体反射率大于 0.667% 后才开始出现，实际上镜状体明显出现在镜质体反射率大于 0.8% 以后。相同热演化条件下镜状体的反射率明显低于正常镜质体，图 5—2 中正常镜质体反射率演化可由直线 V 表达，由图 5—2 可见，当镜质体反射率小于 $1.4\% \sim 1.5\%$ ， $V R_o$ 明显大于 $V L R_o$ ，即镜状体反射率数据点位于图 5—2 直线 V 的下面。Buchardt 等 (1990) 认为镜状体热演化途径类似于富氢镜质体或受抑制镜质体。实际上在石油窗阶段镜状体反射率比富氢镜质体反射率更低。由图 5—2 也可得出，镜状体反射率在镜质体反射率小于 $1.4\% \sim 1.5\%$ 一般低于沥青反射率，图 5—2 中镜状体反射率数据点位于沥青反射率 (B 线) 的右边，在镜质体反射率大于 1.5% 时，镜状体反射率和沥青反射率基本相近。

从自然演化剖面和热模拟演化系列样品中镜状体光性演化来看，镜状体反射率作为准确的成熟度指标的有效范围为镜质体反射率为 $1.0\% \sim 2.0\%$ 阶段，在这一阶段镜状体结构均

一，可作为反射率的测试对象，在 1.0% 之前，镜状体中常有藻类体残迹，在 2.0% 之后，镜状体已出现细粒镶嵌结构，影响了测试的精度。镜状体与沥青相比，具有原生性、不存在多期成因的优点，与无定形体（微粒体）相比，则具有结构均一的优点。针对我国下古生界烃源岩成熟度主要处于镜质体反射率为 1.0% ~ 2.0% 的特点，它可作为下古生界高过成熟烃源岩有机成熟度的指标。

镜状体是我国下古生界高过成熟烃源岩中重要的有机显微组分，它主要来源于藻类及其降解产物热解成烃后的有机残留物。藻类热解成烃后残留在原地的固体有机质包括镜状体和微粒体，镜状体进一步转变为细粒镶嵌结构和次生惰质体。藻类体热解固体残留物的显微组成与成熟度、藻类体种属和化学结构

有关。下古生界重要的生油藻粘球藻热解成烃后的有机残留物主要为镜状体，较少微粒体。镜状体反射率可作为下古生界烃源岩有机成熟度指标，主要适用于镜质体射率为 1.0% ~ 2.0% 阶段，它可作为我国下古生界高过成熟烃源岩成熟度标尺。

三、无定形体（微粒体）

无定形体和微粒体是下古生界高过成熟烃源岩的重要有机显微组分，肖贤明（1991）提出无定形体及其热转变产物微粒体反射率可作为烃源岩成熟度指标，建立了无定形体（微粒体）反射率与烃源岩成熟度的关系，并应用于塔里木盆地下古生界烃源岩有机成熟度评价。

无定形体（微粒体）反射率作为成熟度指标存在的主要问题一是测量光阑范围内测试对象是非均质的，这种测点的明显非均质性对测值有很大影响；二是无定形体（微粒体）反射率测试在干酪根光片上进行，目前我国各单位制备的干酪根样品有机质纯度常常较低（一般 < 80%），这在下古生界高成熟、低丰度烃源岩干酪根尤为突出，无定形体（微粒体）中仍含大量亚显微尺度矿物质；三是存在不同类型的无定形体，它们的光性演化可能存在明显差异，尚没有明确的无定形体（微粒体）反射率与镜质体反射率的关系。

无定形体（微粒体）反射率可以简便粗略地评价烃源岩有机成熟度，但由于其测点的非均质性，不宜作为精确有机成熟度的指标。

四、藻类体

藻类是下古生界烃源岩的主要生烃母质，主要表现为结构藻类体和层状藻类体，前者典型如奥陶系最重要的生烃母质粘球藻（*Gloeocapsomorpha prisca*）。结构藻类体荧光参数和反射率可作为成熟度指标（Teichmüller 等，1977），在生油死线之前，藻类体呈荧光性，荧光强度明显降低，荧光光谱发生红移。在生油线之后藻类体不呈荧光性，一般呈现明显的各向异性。

图 5—2 镜状体反射率（VL）、沥青反射率（B）和镜质体反射率（V）的关系图

沥青反射率和镜质体反射率的关系据 Jacob（1981，1989）

Crick 等 (1988) 通过对澳大利亚 Mcarthur 盆地中元古界烃源岩研究认为层状藻类体的荧光性和反射率可作为成熟度指标。生油门槛时层状藻类体呈荧光性，其反射率值为 0.15 %，而生油死线时层状藻类体不具荧光性，其反射率值为 1.4 %，他们的分析还讨论了层状藻类体反射率与 T_{max} 、甲基菲指标 (MPI) 的关系。

Glikson 等 (1992) 对澳大利亚 Georgina 和 McArthur 盆地下古生界和前寒武系源岩中藻类体的演化进行了较系统的分析，基于藻类体反射率和荧光性划分出六个演化带，如表 5—2。从她的研究结果来看，藻类体反射率可作为下古生界高过成熟烃源岩良好成熟度指标。值得指出的是藻类体热演化过程生烃后转变产物并非都是微粒体，在相当于镜质体反射率为 1.0 % ~ 2.0 % 成熟度范围。许多情况下其转变产物光性上类似于镜质体。一部分转变产物形态上仍可与原始藻类体相联系而被确认为藻类体，而更多的转变产物在形态上很难与原始藻类体相联系，而归为镜状体。如前所述，我国下古生界高过成熟烃源岩中镜状体主要来源于藻类的热解残留物。

表 5—2 藻类体演化阶段 (Glikson 等, 1992)

藻类体反射率 (%)	演 化 带	阶 段	生 烃 特 征	T_{max}	镜质体反射率 (%)
< 0.1 0.1 0.2		1	未成熟		< 0.5
0.3 0.4 0.5 0.6		2	开始生油 生油高峰	438 445	0.6 1.0
0.7 0.8			生油死线	450	
0.9 1.0		3	湿气/凝析油 成熟和稳定		
1.1 1.2 ~ 1.6			石油保存界线	470	1.3 ~ 1.6
> 2.0		4	仅生气		> 2.0

目前对藻类体演化的知识主要来自中新生界烃源岩中藻类体，如 Teichmuller 等 (1977, 1982) 建立的藻类体荧光性与镜质体反射率的关系。有关下古生界烃源岩藻类体的演化，特别是非荧光性藻类体与镜状体的关系，藻类体反射率作为成熟度指标仍有待于深入分析。

五、动物有机体

1. 牙形石

牙形石 (Conodonts) 是一类现已灭绝的海生动物的骨骼化石，在下古生界中分布较广。它主要由磷酸钙和有机质组成，其颜色可作为有机成熟度指标。Epstein 等 (1977) 最早提出牙形石色级指数 (CAI)，在立体双目镜下将 CAI 分为 8 级，并建立了 CAI 与温度和时间的相关关系图。

牙形石色级指数作为成熟度指标已在下古生界中应用 (Harris, 1979; Gorter, 1984; Nicool 等, 1984; 周希云, 1980, 1983, 1992; Nowlan 等, 1987)。牙形石 CAI、古地温、有机质成熟度、烃类相态对应关系如表 5—3 所示。

表 5—3 牙形石 CAI、古地温、有机成熟度、烃类相态对应表 (据周希云, 1987)

CAI	最高古地温 ()	有机成熟度	烃类相态	
1	40 ~ 60	低成熟期	重质油	早期 气 烃
1.5	80 ~ 100	中成熟期	油	
2	100 ~ 120			
3	120 ~ 150	高成熟期	凝析油、湿气、干气、 低—中变质沥青、青高 变质沥青、石墨	
4	150 ~ 250	过成熟期		
5	250 ~ 300	变质期		

CAI 实际上是半定量的指标，它在下古生界海相地层成熟度评价中的地位类似于陆相烃源岩中孢子色级指数。在粗略评价有机质演化阶段时 CAI 是简单实用的指标。

CAI 作为成熟度指标目前存在的主要问题一是半定量的 CAI 值与定量的镜质体反射率之间缺乏明确的相关关系 (图 5—3)；二是同一样品中牙形石颜色存在差异，选择那种颜色来标定 CAI 仍没有一致的看法，现有的方法包括以最浅色的牙形石标定加权平均法，以主要部分牙形颜色标定。这方面最近的进展是 Mastalerz 等 (1992) 提出利用牙形石荧光参数作为成熟度指标，但当 CAI > 2.5，即高过成熟阶段，相对荧光温度 T_{max} 均不能较好反映成熟度。新一代显微光度计均能进行色度学测量，使得利用色度坐标来描述牙形石颜色演化成为可能，笔者认为牙形石色度学参数能更准确的反映成熟度阶段。

2 笔石

笔石是下古生界海相地层中常见的浮游群体动物，存在于泥页岩和碳酸盐岩中，前者典型如笔石页岩相，目前保存的化石主要是笔石外皮 (Cgraptolites periderm) 或笔石体 (Rhabdosome)。澳大利亚学者 Cook 早在 60 年代末期就开始了笔石体反射率作为成熟度指标可行性的研究，Karylłowicz 等 (1976) 首先发表了利用笔石反射率研究澳大利亚 amadeus 盆地奥陶系成熟度的论文。近十年来 Goodarzi 和 Bustin 等学者对笔石反射率作为有机成熟度指标作了大量的研究工作。作为笔石体的有机岩石学特征主要表现在如下。

1) 明显的二轴晶光性和各向异性 在平行层面所切的笔石光面上所测的笔石最大反射

率较垂直切面笔石光面最大反射率高，真正的笔石最大反射率只能在平行层面所切光面中表显出来，笔石体光性和切面方向有关。

2) 典型的显微结构和形态 显微镜下可见笔石体的表皮带和纺锤层，呈平行或纤维层状。笔石体表面形态上分粒状和非粒状，前者表面具细粒至网状结构，主要存在于碳酸盐岩中，与前者相比，后者主要存在于页岩中。非粒状结构的笔石外皮呈较高反射率，强烈各向异性。笔石外皮粒状和非粒状结构的相互关系比较复杂，有时甚至在同一笔石体不同部位呈不同的结构。

3) 笔石体的光性演化及与其它有机显微组分光性对比 许多学者认识到笔石反射率随地层埋深加大而增高的现象，如图 5—4 (Teichmüller, 1978; Clause 等, 1982; Goodarzi 等, 1982)。但对笔石反射率与其它有机显微组分 (如镜质体、固体沥青等) 反射率的关系则没有明显一致的认识。

图 5—3 非粒状 () 和粒状结构 () 笔石
反射率与 CAI、镜质体反射率的关系
图中还标出了虫牙的反射率 ()，CAI 与镜质体反射率的关系 (据 Epstein, 1977)。笔石反射率值 (G) 来自 Amadeus 盆地。 — 未成熟； — 成熟； — 过成熟 (据 Goodarzi 等, 1992)

图 5—4 固体沥青、几丁虫、笔石油浸
反射率随埋深的变化
土耳其东部某钻孔
(据 Goodarzi 等, 1987)

图 5—4 还反映了相同埋深下笔石反射率明显高于几丁虫和固体沥青反射率，但 Bertrand 等 (1987, 1990) 对加拿大东部一些钻孔的研究则发现在较低成熟度时，几丁虫反射率高于笔石反射率，Goodarzi 等 (1985) 认为低成熟阶段，笔石反射率低于镜质体反射率，而高成熟阶段笔石反射率则明显高于镜质体反射率。Goodarzi 等 (1988) 将笔石反射率标在 Epstein 等和 Nowlan 等 (1977) 建立的镜质体反射率与 CAI 的关系图中来对比三者的相互关系，如图 5—3。显然，高过成熟阶段笔石反射率明显高于镜质体反射率。与图 5—3 反映观点明显不同的是 Bustin 等 (1989) 的实验结果，他对笔石和镜质体热模拟实验分析表明笔石的最大反射率和随机反射率均能与镜质体反射率直接对比 (图 5—5)，他的研究还说明笔

石和镜质体的红外谱学特征随热演化的变化相似。Stasiuk 对加拿大 Saskatchewan 石炭系笔石和镜质体共生地层的这两种显微组分光性分析表明，笔石最大反射率为 0.52% 时，镜质体最大反射率为 0.62%。综上所述，笔石光性演化趋势是明确的，但对笔石反射率与镜质体反射率的关系及与其它有机组分光性对比的关系则没有明确认识。根据笔者对塔里木和鄂尔多斯盆地下古生界高过成熟烃源岩有机岩石学分析，笔石的反射率明显高于共生的沥青反射率，当沥青反射率为 1.1% ~ 1.2% 时，笔石反射率为 1.9% ~ 2.3%。

图 5—5 热模拟过程中笔石体和镜质体反射率的演化关系
(据 Bustin, 1989)

笔石反射率作为下古生界海相烃源岩成熟度指标主要存在以下几方面的问题：一是目前对笔石反射率与镜质体反射率的相关关系以及笔石体与镜质体、固体沥青以及其它动物有机体反射率的关系尚未有明确一致的看法；二是笔石体的结构和切片方向对笔石反射率测值有明显影响。

3 几丁虫 (Chitinozoa)

几丁虫是下古生界中常见的海相微体化石，它与笔石具有类似的化学成分和近似的生活历程，一般与笔石伴生，几丁虫的壳体成分为假几丁质，光片中呈灰色至白色，壳囊形状有瓶状、棍棒状、漏斗形、不规则圆形及球形等，均以中央的纵轴辐射对称，壳囊的一端一般是封闭的，另一端有一口孔，壳囊长度一般为 150 ~ 300 μm 。

几丁虫具有各向同性的光性特征，温度增加，其光性发生规律性变化。Goodarzi (1985) 首先提出几丁虫反射率作为奥陶系至志留系的成熟度指标，如图 5—4，几丁虫反射率高于固体沥青反射率。Bertrand 等 (1987) 和汪啸风等 (1992) 应用几丁虫反射率作为下古生界成熟度的指标，后者还对比了几丁虫反射率与镜质组反射率之间的关系，但其镜质体反射率系由 CAI、笔石反射率和红外光谱研究推算出来的。

几丁虫作为下古生界成熟度指标存在的主要问题一是尚未有明确的几丁虫反射率与镜质

体反射率的定量相关关系；二是几丁虫壳体多呈薄壁状，反射率测试时须将测量光阑调得较小才能满足测试要求，过小的测量光阑影响了测量精度。

根据我们对塔里木和鄂尔多斯盆地奥陶系样品的观察分析，几丁虫反射率与笔石反射率相近，较同生沥青反射率高。

4 虫牙 (Scolecodonts)

牙虫是多毛环节动物虫管颚部器官的有机化石遗骸，在奥陶系至侏罗系中均可见到。虫牙形态较大，多呈颚状和齿状，表面均质或呈粒状，有时可见有关形态细节，如孔、齿等。光性上呈各向同性，反射光下呈灰色至灰白色，透射光下呈黄色、褐色至黑色，主要取决于有机成熟度。

Goodarzi 等 (1987) 详细研究过虫牙光性随成熟度的变化，并建立了虫牙反射率等各项光性参数与 CAI 的关系。虫牙反射率随成熟度增加而增加，同一样品中虫牙反射率和光性与几丁虫相似，而笔石具较高反射率，明显各向异性与前二者易于区分。虫牙和几丁虫的形态截然不同。

5 讨论

动物有机体光性作为成熟度指标已从半定量的牙形石色级指数发展到定量的笔石、几丁虫、虫牙反射率。目前仅对笔石体光性特征的演化研究较为深入，对虫牙、几丁虫光性研究还比较肤浅。Goodarzi 等 (1992) 认为笔石反射率将是下古生界的良好成熟度指标。笔石体光性演化类似于镜质体，石油窗范围镜质体反射率为 $0.5\% \sim 1.3\%$ ，笔石最大反射率为 $0.7\% \sim 1.7\%$ 。动物有机体反射率作为成熟度指标的普遍问题是缺乏与镜质体反射率明确的直接对比关系，已有的与镜质体反射率相关关系是通过 CAI 换算建立的，如笔石反射率和镜质体反射率间接的对比关系是通过 CAI 作为中介面建立的。另一个问题是我们尚未明确不同演化阶段不同动物有机体之间以及动物有机体与镜质体、固体沥青、镜状体光性的对比关系。只有明确上述二个问题，动物有机体反射率作为成熟度指标才切实可行。

6 高过成熟阶段烃源岩有机显微组分反射率测试

目前国内外绝大多数实验室测试高过成熟烃源岩有机显微组分反射率主要采用随机反射率 (R_{ran})，这是因为样品中所测试的有机显微组分颗粒比较细小，镜质体、镜状体、笔石体、微粒体等有机组分的各向异性在镜质体反射率 $> 1.0\%$ 时，随成熟度增高而明显增加， R_{ran} 的标准偏差随成熟度增加而增加，表现为 R_{ran} 直方图相对较宽， R_{ran} 测值点较为分散。我们认为在可能的情况下，在高过成熟烃源岩成熟度评价时尽可能采用最大反射率 (R_{max})，无论是采用 R_{max} 还是 R_{ran} ，必须给出标准偏差和反射率分布直方图，以利于使用者对成熟度资料进行解释。

反射率测试时尽可能使用全岩光片，以利于根据赋存形式和形态区分不同有机显微组分。

第二节 分子有机地球化学

生物标志物在热成熟过程中经历了立体异构化 (包括环系上和非环系差向异构)、芳构化和侧链裂解，根据这三方面提出的生物标志物成熟度参数广泛应用于石油地球化学。在我国，生物标志物立体异构化参数作为成熟度指数应用最为广泛，如藿烷类 $17(H)22R/(22R + 22S)$ 、 C_{29} 或 C_{30} / 等和甾烷类的 甾烷 $20R/(20R + 20S)$ 、 C_{29} 甾烷 / (+)。根据

Mackenzie (1982) 热成熟度分子指标的应用范围, 藿烷和甾烷立体异构化反应在镜质体反射率为 1.0 % 以前早已达到端点或平衡点, 因此甾烷和藿烷异构化参数不适于高过成熟阶段成熟度指标。

许多学者对塔里木和鄂尔多斯盆地下古生界高过成熟烃源岩可溶有机质分析一再表明一些甾烷成熟度指标, 如 C_{29} 甾烷 20S (20R + 20S)、 Δ^5 / (Δ^5 +) 明显低于平衡值, 但这并不说明烃源岩成熟度较低。高过成熟阶段甾烷成熟度参数的逆转是常见的现象。Peter (1992) 从热模拟实验系列样品分析注意到高成熟阶段某些生物标志物成熟度参数的逆转现象, 我们对低成熟的爱沙尼亚 Kukersite (主要由粘球藻组成)、约旦拉琼油页岩 (沥青质体和藻类体为主) 和泌阳核桃园组泥页岩 (层状藻类体为主) 加水热解系列样品可溶有机质详细的 GC/MS 分析表明, 高过成熟阶段, 大部分藿烷和甾烷异构化参数已达到异构化端点或平衡值, 失去了指示成熟度的价值, 有些藿烷和甾烷异构化成熟度参数在高过成熟阶段出现逆转, 基于芳构化和侧链裂解的成熟度参数仍能提供成熟度信息。高过成熟阶段, 藿烷和甾烷异构化参数不宜作为高过成熟阶段成熟度指标。高过成熟阶段某些生物标志物成熟度趋势逆转的原因可能在于干酪根中束缚的生物标志物的释放反应与分解反应的联合效应和竞争反应。

Radke 等 (1982) 根据菲和甲基菲系列化合物的演化特征, 提出甲基菲指数 (MPI) 并用于有机成熟度评价。MPI 在 R_o 为 0.5 % ~ 1.35 % 内线性增加; 在 $R_o > 1.35$ % 时, 则开始线性下降, 它与镜质体反射率的关系式表示为

$$V R_v = 0.6 MPI + 0.64 \quad (R_o < 1.35 \%)$$

$$V R_v = -0.6 MPI + 2.30 \quad (R_o > 1.35 \%)$$

由以上两式可见 MPI 在 R_o 为 1.35 % 出现一个极大值, 这是用 MPI 评价成熟度的第一个不可靠的原因, 因为给定的 MPI 值可相当于两个不同的演化阶段; 第二个局限性是 MPI 值与有机质类型有关系而造成。我国下古生界烃源岩有机成熟度主要处在镜质体反射率为 1.0 % ~ 2.0 % 之间, 除非是整个系列系统取样分析, 否则难以确定相对应的镜质体反射率值。

高过成熟烃源岩中生物标志物可能主要来源于干酪根的裂解生成或捕获分子的释出, 它的演化可能不同于经典的直接来源于类脂化合物的生物标志物。另一方面, 高过成熟阶段烃源岩中生物标志物浓度明显减小, 这增加了污染的可能性。因此, 对高过成熟阶段生物标志物成熟度参数计算时应谨慎。

热解温度指数 T_{max} 是评价热演化的可靠标志 (Tissot 等, 1984), 但对于高过成熟低有机质丰度的下古生界烃源岩, 特别是碳酸盐岩, 其有机质中可溶有机质相对比例高, 存在吸附、晶包、包裹等多种形式有机质, 并常常含有固体沥青, T_{max} 所反映的成熟度常常低于实际的成熟度。另一方面, 腐泥型烃源岩和 I 型干酪根 T_{max} 随成熟度作用变化幅度较小, 这些因素影响了 T_{max} 作为成熟度的可靠性。值得指出的是, 对于下古生界高过成熟低有机质丰度烃源岩, 干酪根的 T_{max} 较全岩样的 T_{max} 可信度高。

第三节 化学动力学埋藏历史分析

时间、温度、有机质成熟度指标的关系（典型如 TTI 值）计算基于温度每增加 10℃ 则反应速度增加 1 倍的经验法则（Loptain, 1971; Waples, 1980）。但是，我国下古生界往往经历了多期构造运动，在含下古生界烃源岩的盆地剖面上往往存在多个不整合面，使得采用 TTI 法确定有机成熟度存在一些问题：

TTI 计算过多强调时间的作用，对于沉降—抬升—再沉降这样的演化型式，抬升过程以及再沉降未达到最大古埋藏温度以前可能对有机成熟度影响很小，这样估算出的 TTI 值所反映的成熟度则明显高于实测值。

不整合代表的剥蚀量、剥蚀时间的估算过于粗略。

地温梯度很低的盆地，有机质成熟度作用很慢，TTI 计算的成熟度可能明显高于实测的成熟度。反之，对高地温梯度的盆地则可能低估了成熟度。

对于演化复杂的盆地，对演化形式古地温梯度尚未有明确了解之前，利用 TTI 拟合计算（其它的拟合计算方法亦然）得出的成熟度常常不能完全代表真实的有机成熟度。

第四节 早古生界烃源岩有机成熟度指标有效性

烃源岩热演化改变了其中有机质的许多物理和化学性质，这些性质是成熟度的标志，不同标志在不同演化阶段的有效性存在差异。表 5—1 已列出下古生界高过成熟烃源岩有机成熟度的有效性，相对较好的是有机显微组分的反射率。目前塔里木盆地下古生界烃源岩有机成熟度评价主要根据固体沥青反射率、无定形体（微粒体）反射率、包裹体均一化温度、磷灰石裂变径迹退火带、牙形石颜色、烃源岩可溶有机质分子有机地球化学参数（如甾烷和藿烷立体异构化参数、甲基菲指数、金刚烷比值等）。不同学者给出的成熟度数值存在明显差异，影响了烃源岩的准确评价。

我们认为，导致这种差异性的原因一是缺乏统一的成熟度标尺，虽然在下古生界不存在真正意义的镜质体，但目前主要采用等效镜质体反射率，等效镜质体反射率的换算关系并不统一；二是不同实验室和工作人员之间的工作误差，如显微组分反射率测试是十分成熟并已标准化的技术，但具体操作时，由于对测试对象选择上的差异，测试结果存在一定差别；三是目前对下古生界有机成熟度的评价大都是送样单位送到分析单位进行，许多情况下分析者并不了解样品的背景状况而无法作出科学的取舍，分析数据使用者则不了解测试情况而无法判断那些数据更可信。

下古生界烃源岩有机成熟度评价时应注意多指标的对比，特别是有机显微组分反射率之间的对比，以及有机岩石学指标与有机地球化学、矿物学指标和 TTI 值的对比，进行综合分析评价。

第六章 高过成熟海相烃源岩有机质丰度及其恢复

油气形成的物质基础是烃源岩中的有机质，因而在研究一个沉积盆地中的某套地层是否能作为烃源岩时首先应考虑的就是有机质丰度的大小。有机质丰度一般包括有机碳含量、氯仿沥青“ A ”及总烃含量，其中有机碳是最重要的丰度指标。有机碳包括氯仿沥青“ A ”中的有机碳，当然在测定过程中氯仿沥青“ A ”中的一些较易挥发的轻组分可能会散失。总烃包含在氯仿沥青“ A ”之中，是其烷烃与芳烃之和。

有机碳含量以总有机碳在岩石总重量中所占百分比表示，通常用有机碳分析仪测定。由于测定的是目前岩石中的有机碳含量，而对于烃源岩来说，一般都发生过或多或少的烃类初次运移现象，即一部分有机碳已转化为油气并从源岩层进入储层或散失掉了。所以目前测定的有机碳是源岩的残余有机碳。过去认为从源岩中运移出去的油气仅占已生成油气的一小部分，因而可近似把残余有机碳作为原始有机碳。但近年来，随着石油地质学和石油有机地球化学的发展，上述认识已显示出其有很大的局限性。上述认识对一些中新世代低成熟或成熟源岩来说可能是正确的，而对于早古生代甚至中晚元古代的源岩来说则不恰当。因为这些古老的源岩往往都经历了几亿年的演化，多数已达到高过成熟的演化阶段，绝大多数油气已经生成，并且已运移出了源岩层。其残余有机碳已与原始有机碳有很大差别，在数量上大大降低。此时，如用残余有机碳就不能正确评价这类高过成熟的烃源岩，这就涉及到原始有机质丰度恢复问题，即通过一定方法把残余有机质丰度恢复到原始阶段（成油门限附近），之后再对其丰度进行评价，这样就可能得出比较切合实际的结论。

第一节 我国高过成熟海相烃源岩有机质丰度特征

前已述及，我国北方、南方中上元古界、古生界及塔里木盆地下古生界广泛发育高过成熟海相烃源岩。由于岩性、岩相的差异，各沉积盆地不同区域、不同岩性的烃源岩有机质丰度不同。

一、华北地区

本区中上元古界在燕山皱褶带及其邻区出露广泛。表 6—1 列出了六个重点剖面主要烃源层有机碳分析数据，除京 101 井外，其余均为露头样品。图 6—1 为中上元古界有机碳含量直方图。从图 6—1、表 6—1 可以看出，泥质源岩比碳酸盐岩有机碳含量高得多，前者平均为 1.29%，后者平均仅为 0.23%，即前者为后者的 5.6 倍，这与国内外其它地区有关资料表现的规律一致。在碳酸盐岩样品中有机碳百分含量 > 0.1% 的样品总数占 22%，0.1% ~ 0.3% 之间的占 44%，< 0.1% 的占总数的 34%；而泥质岩有机碳百分含量 > 1.0% 的占总数的 36%，0.4% ~ 1.0% 的占 28%，< 0.4% 的占 36%。另外从图 6 - 1 还可看出，泥质岩有机质丰度分布具有双峰特征，前峰在 0.3% 附近，后峰在 2.4% 附近，这可能与多种沉积环境类型有关。而碳酸盐岩有机质丰度则基本显示单峰特征，预示着其沉积环境往往比较稳定。

表 6—1 华北部分地区中上元古界有机炭含量表

冀中拗陷 (京 101)			十 三 陵			下 花 园		
层 位	岩 性	C _有 (%)	层 位	岩 性	C _有 (%)	层 位	岩 性	C _有 (%)
下马岭组	深灰色页岩	0. 36	下马岭组 (3 段)	黑色页岩	2. 35	下马岭组 (4 段)	黑色页岩	2. 24
	黑色页岩	0. 73		黑色页岩	1. 19		黑色页岩	5. 27
	黑色页岩	0. 28					黑色页岩	5. 69
	黑色页岩	0. 38					灰绿色页岩	0. 55
	深灰色泥岩	0. 58		黄绿色页岩	0. 13		灰黑色页岩	1. 92
	黑色泥岩	0. 63		黄绿色页岩	0. 09		黑色页岩	5. 18
	深灰色云岩	0. 33		灰色微晶云岩	0. 04			
铁岭组			铁 岭 组			(3 段)		
	深灰色云岩	0. 48		灰黑色灰岩	0. 07		黑色页岩	8. 75
	灰色云岩	0. 38		灰黑色灰岩	0. 12		黑色页岩	5. 31
	灰色云岩	0. 43		灰黑色灰岩	0. 05		(1 段)	
	浅灰色云岩	0. 20		黑灰色云岩	0. 12		灰绿色页岩	0. 37
	浅灰色云岩	0. 08		黑色页岩	0. 33			
	黑色泥岩	0. 33		黑灰色云岩	0. 04	铁岭组	灰黑色泥云岩	0. 20
洪水庄组	深灰色云岩	0. 28	洪水庄组	灰黑色页岩	0. 33		硅质云岩	0. 28
	黑色页岩	1. 09					白云质灰岩	0. 33
				黑色页岩	0. 23		深灰色泥云岩	0. 23
	黑色页岩	1. 12		深灰色叠层云岩	0. 13			
	黑色页岩	0. 89		灰色叠层云岩	0. 23	洪水庄组	黑色页岩	0. 70
	黑色泥岩	0. 30		深灰色微晶云岩	0. 09		黑色页岩	0. 37
	灰黑色页岩	0. 18						
雾迷山组 (8 段)	黑灰色云岩	0. 30	雾迷山组 (7—8 段)	深灰色微晶云岩	0. 13	雾迷山组 (8 段)	灰色泥云岩	0. 15
				灰色凝块云岩	0. 12		黑灰色云岩	0. 37
	黑灰色云岩	0. 25		深灰色藻团云岩	0. 19			
	黑灰色云岩	0. 18		灰色叠层云岩	0. 17			
	黑灰色云岩	0. 23		灰色叠层云岩	0. 10			
	黑灰色云岩	0. 18		灰黑色微晶云岩	0. 08			
	黑灰色云岩	0. 33						
	黑灰色云岩	0. 38						

续表

平 泉			兴 隆			蓟 县		
层 位	岩 性	C _有 (%)	层 位	岩 性	C _有 (%)	层 位	岩 性	C _有 (%)
下马岭组	黑色页岩	1. 54	下马岭组	黑色页岩	1. 84	下马岭组	灰色粉砂页岩	0. 30
	黑色页岩	0. 69		黑色页岩	1. 83		灰绿色页岩	0. 15
	灰黑色泥云岩	0. 33		黑色页岩	3. 28	铁 岭 组	黑色叠层云岩	0. 04
铁岭组	黑色页岩	0. 39	铁 岭 组	黑色页岩	0. 23		灰褐色灰岩	0. 07
	灰黑色页岩	1. 15		深灰色灰岩	0. 07		灰黑色灰岩	0. 05
				黄绿色云灰岩	0. 04		深灰色微晶灰岩	0. 06
	深灰色页岩	0. 30		灰色云灰岩	0. 60		黑色页岩	0. 42
	灰黑色灰岩	0. 35		灰黑色泥岩	0. 55		灰色微晶云岩	0. 01
	深灰色灰岩	0. 28		深灰色灰岩	0. 37		黑色页岩	1. 62
	深灰色灰岩	0. 25		灰色砂云岩	0. 23		黑色页岩	1. 10
	灰黑色灰岩	0. 32		黑色沥青页岩	3. 68		黑色页岩	0. 98
洪水庄组	深灰色灰岩	0. 25	洪水庄组			洪水庄组	灰黑色页岩	0. 81
				黑色页岩	2. 76		灰色微晶云岩	0. 33
	黑色页岩	0. 61		黑色泥岩	0. 60		灰色纹层云岩	0. 07
	黑色页岩	0. 55		黑色页岩	0. 85		深灰色云岩	0. 15
雾迷山组 (8 段)	黑色页岩	0. 43	雾迷山组 (8 段)	黑色页岩	1. 84	雾迷山组 (8 段)	深灰色灰云岩	0. 30
	黑色页岩	0. 00		黑色页岩	0. 95			
	黑灰色云岩	0. 13		灰色灰质云岩	0. 09			
	褐灰色云岩	0. 09		灰色微晶云岩	0. 03			
	灰色云岩	0. 19						

华北地区下古生界以碳酸盐岩为主要沉积。表 6—2 为华北几个不同地区下古生界源岩有机质丰度，可见，各层系有机碳含量最高为 0. 55 %，最低仅为 0. 03 %，平均值最高为 0. 19 %。氯仿沥青“ A ”含量一般为几十到几百个 ppm，平均值在 100 到 450ppm 之间，多数小于 220ppm。可见，就含量来说，有机碳含量与泥质岩相比要低，而氯仿沥青“ A ”含量与其它地区相同层位的源岩相比要高。表 6—3 为河北及京津部分地区下古生界下奥陶统碳酸盐岩有机质丰度数据，可见该区有机碳含量和氯仿沥青“ A ”含量均低，有机碳含量在 0. 04 % ~ 0. 24 % 之间，平均值为 0. 1 %；氯仿沥青“ A ”含量在 20 ~ 734ppm 之间，平均值为 171ppm，与冀中地区相比无太大区别。反映了下古生界碳酸盐岩在各沉积区具相近的有机地球化学环境。

图 6—1 华北地区中上元古界有机碳含量直方图

表 6—2 河北及京津部分地区下古生界碳酸盐岩有机质丰度数据
(据刘宝泉等，1984)

层 位	地 区	有机碳 (%)		氯仿沥青 “ A ” (ppm)	
		平均 值	范 围	平均 值	范 围
奥 陶 系	京津地区	0. 19/ 7	0. 00 ~ 0. 55	432/ 2	214 ~ 650
	霸县地区	0. 19/ 5	0. 07 ~ 0. 38	216/ 4	79 ~ 434
	饶阳地区	0. 10/ 9	0. 07 ~ 0. 15	147/ 6	45 ~ 357
	南部地区	0. 12/ 13	0. 03 ~ 0. 33	173/ 7	47 ~ 426
寒 武 系	霸县地区	0. 15/ 10	0. 03 ~ 0. 30	316/ 8	59 ~ 1056
	饶阳地区	0. 12/ 5	0. 05 ~ 0. 23	111/ 5	67 ~ 214
	南部地区	0. 08/ 3	0. 05 ~ 0. 13	126	

二、鄂尔多斯盆地

对已分析的资料进行统计（图 6—2、图 6—3），该区碳酸盐岩有机质丰度具如下特征。

表 6—3 华北部分地区奥陶系碳酸盐岩有机质丰度数据表

地 区	层 位	岩 性	有 机 碳 (%)	氯仿沥青 A (%)
华北地区 13 口井	O ₁	石灰岩、白云岩	0. 1	0. 02
河北曲阳			0. 075 ~ 0. 1	0. 002 ~ 0. 0034
胜利古 2 井			0. 2 ~ 0. 24	0. 0068 ~ 0. 044
大港孔 8 井			0. 11 ~ 0. 20	0. 0616 ~ 0. 0734

1. 下奥陶统

平均残余有机碳含量为 0. 19 % (374 个样品), 大部分样品分布于 0. 05 % ~ 0. 35 % 的范围; 平均氯仿沥青“ A ”含量为 100ppm (104 个样品), 大部分样品小于 200ppm; 平均总烃含量为 37. 8ppm (74 个样品)。

2 中奥陶统

平均残余有机碳含量为

图 6—2 鄂尔多斯盆地奥陶系有机碳含量直方图

0. 23 % (59 个样品), 主要分布于 0. 05 % ~ 0. 35 % 之间; 平均氯仿沥青“ A ”含量为 200ppm (12 个样品), 大部分样品小于 200ppm, 有极少部分在 800 ~ 100ppm 之间; 平均总烃含量为 34. 1ppm。

3 寒武系

残余有机碳含量平均为 0. 12 % (105 个样品), 主要集中于 0. 05 % ~ 0. 2 % 之间; 氯仿沥青“ A ”含量为 70ppm (21 个样品), 多小于 100ppm; 总烃平均含量为 37ppm, 少量样品在 90 ~ 110ppm, 其余均小于 60ppm。

总的来看, 本区下古生界碳酸盐岩有机碳含量以中奥陶统最高, 下奥陶统次之, 寒武系最低。据 15 个泥质岩有机碳含量统计结果, 其平均残余有机碳含量为 0. 46 %, 变化范围为 0. 14 % ~ 1. 41 %, 可见均高于碳酸盐岩。

三、南方地区

表 6—4、6—5、6—6、6—7 为南方部分地区高过成熟海相烃源岩有机质丰度数据。由

表可见，各区有机丰度总的特征是碳酸盐岩大于泥质岩。

鄂湘地区碳酸盐岩有机碳含量在 0.01 % ~ 5.55 % 之间（表 6—4），各时代平均值在 0.07 % ~ 0.75 % 范围，震旦系最高，为 0.75 %，下三叠统和志留系最低，均为 0.07 %，其余各时代平均值介于 0.20 % ~ 0.45 % 之间。泥质岩有机碳含量介于 0.02 % ~ 4.33 % 之间，各时代平均值在 0.25 % ~ 1.15 % 范围内，其中寒武系最高为 1.15 %，志留系最低为 0.25 %，其余各时代均在 0.4 % 以上。氯仿沥青“ A ”含量除下二叠统碳酸盐岩平均值较高为 252ppm 之外，其余各时代、各岩性小于 85ppm，呈低值特征。

表 6—4 鄂湘赣地区震旦系—下三叠统有机质丰度数据表（据藩国恩等，1985）

层 位	岩 性	有机碳（ % ）		氯仿沥青“ A ”（ ppm ）	
		平均值	范围	平均值	范围
下三叠统	碳酸盐岩	0.07/ 108	0.01 ~ 0.82	50/ 70	6 ~ 55
	泥岩	0.42/ 2	0.05 ~ 0.79		
上二叠统	碳酸盐岩	0.29/ 88	0.07 ~ 0.8	81/ 75	3 ~ 1199
	泥岩	0.42/ 24	0.05 ~ 0.79	160/ 23	6 ~ 748
下二叠统	碳酸盐岩	0.41/ 152	0.02 ~ 3.66	252/ 156	3 ~ 1302
	泥岩	0.94/ 29	0.2 ~ 3.34	82/ 28	12 ~ 807
下石炭统	碳酸盐岩	0.43/ 287	0.04 ~ 5.55	31/ 286	1 ~ 202
	泥岩	0.73/ 87	0.06 ~ 4.33	33/ 87	2 ~ 137
泥盆系	碳酸盐岩	0.22/ 450	0.01 ~ 2.6	26/ 398	1 ~ 153
	泥岩	0.66/ 4	0.6 ~ 3.38	48/ 37	4 ~ 410
志留系	碳酸盐岩	0.07/ 6	0.01 ~ 0.19	31/ 5	15 ~ 85
	泥岩	0.25/ 46	0.03 ~ 1.86	52/ 40	10 ~ 166
下奥陶统	碳酸盐岩	0.11/ 40	0.02 ~ 0.59	40/ 40	5 ~ 146
	泥岩	0.98/ 16	0.1 ~ 2.42	44/ 11	12 ~ 90
下寒武统	碳酸盐岩	0.31/ 30	0.05 ~ 2.46	35/ 31	10 ~ 103
	泥岩	1.51/ 25	0.02 ~ 4.28	57/ 25	11 ~ 363
震旦系	碳酸盐岩	0.75/ 11	0.05 ~ 1.98	30/ 11	3 ~ 95
	泥岩	0.83/ 6	0.08 ~ 2.48	28/ 16	9 ~ 67

滇黔贵地区碳酸盐岩有机碳含量都比较低（表 6—5），一般 < 0.17 %，平均值均小于 0.13 %，二叠系平均值最高为 0.12 %，下奥陶统平均值最低为 0.09 %；氯仿沥青“ A ”含量一般都在 100ppm 以下，各层系平均值最高不过 50ppm，最低仅 8ppm。泥质岩有机碳含量比碳酸盐岩稍高，最高可达 2.93 %，寒武系普遍具高值，在 1.3 % ~ 2.93 % 之间，平均值达 1.1 %，氯仿沥青“ A ”含量最高为 96 ~ 160ppm，平均值为 120ppm，其余各时代泥质岩有机碳含量较低，在 0.1 % ~ 0.2 % 之间，氯仿沥青“ A ”含量均低于 50ppm。

表 6—5 滇黔贵地区高过成熟源岩有机质丰度数据表

层 位	岩 性	有机碳 (%)		氯仿沥青 “ A ” (ppm)	
		平均 值	范 围	平均 值	范 围
三 叠 系	泥 岩	0. 28	0. 1 ~ 0. 35	48	15 ~ 82
二 叠 系	碳 酸 盐 岩	0. 12	0. 01 ~ 0. 16	8	3 ~ 13
泥 盆 系	碳 酸 盐 岩	0. 1	0. 05 ~ 0. 13	10	3 ~ 18
	泥 岩	0. 11	0. 07 ~ 0. 14	26	4 ~ 51
下 奥 陶 统	碳 酸 盐 岩	0. 09	0. 03 ~ 0. 15	50	17 ~ 85
寒 武 系	泥 岩	1. 1	1. 3 ~ 2. 93	120	96 ~ 160

下扬子地区碳酸盐岩有机碳含量（表 6—6）表现为下寒统、中寒武统和下二叠统较高，分别为 0. 4 %、0. 68 %、0. 34 %，震旦系次之，为 0. 24 %，其余各时代均为低值，在 0. 04 % ~ 0. 14 % 之间，中石炭统最低为 0. 04 %。氯仿沥青 “ A ” 含量表现为下二叠统和上二叠统最高，分别为 402ppm 和 185ppm，其余各时代源岩均低于 70ppm，多在 50ppm 以下。本区缺少泥质岩资料，其丰度特征不太清楚。

表 6—6 下扬子地区碳酸盐岩有机质丰度数据表

层 位	有机碳 (%)	氯仿沥青 “ A ” (ppm)	层 位	有机碳 (%)	氯仿沥青 “ A ” (ppm)
上 二 叠 统	0. 14	185	下 奥 陶 统	0. 12	16
下 二 叠 统	0. 34	402	上 寒 武 统	0. 09	21
上 石 炭 统	0. 16	50	中 寒 武 统	0. 68	48
中 石 炭 统	0. 04	30	下 寒 武 统	0. 40	66
下 石 炭 统	0. 11	9	下 震 旦 统	0. 24	20
中上奥陶统	0. 07	10			

四川盆地碳酸盐岩有机碳含量（表 6—7）表现为志留系最高，在 0. 4 % ~ 0. 8 % 之间，其余各层系普遍较低，在 0. 05 % ~ 0. 4 % 之间，多在 0. 25 % 以下；氯仿沥青 “ A ” 含量最低为 30ppm，最高也不过 250ppm。泥质岩有机碳含量明显高于碳酸盐岩，下二叠统和上二叠统最高，分别为 0. 6 % ~ 1. 0 % 和 0. 2 % ~ 4. 0 %，三叠系表现为低值，在 0. 07 % ~ 0. 32 % 之间；氯仿沥青 “ A ” 含量最低为 40ppm，最高可达 2200ppm，下二叠统变化范围最大，在 50 ~ 2200ppm 之间，总的来看，普遍高于碳酸盐岩。

表 6—7 四川盆地高过成熟烃源岩有机质丰度数据表（据周 等，1987）

层位	有机碳（%）		氯仿沥青“A”（ppm）	
	泥岩	碳酸盐岩	泥岩	碳酸盐岩
三叠系	0.07 ~ 0.32	0.07 ~ 0.23	60 ~ 250	50 ~ 200
上二叠统	0.2 ~ 4.0	0.1 ~ 0.4	50 ~ 530	60 ~ 250
下二叠统	0.6 ~ 1.0	0.08 ~ 0.18	50 ~ 220	40 ~ 70
志留系	0.8 ~ 1.0	0.4 ~ 0.8	40 ~ 250	30 ~ 180
奥陶系	0.11 ~ 1.7	0.05 ~ 0.4	40 ~ 660	40 ~ 120
寒武系	0.02 ~ 1.5	0.05 ~ 0.2		
震旦系		0.05 ~ 0.22		

四、塔里木盆地

塔里木盆地寒武—奥陶系普遍达到高过成熟的演化阶段。对大量钻井及露头样品分析结果表明：60 % 的暗色灰岩样品有机碳含量低于 0.2 %，氯仿沥青“A”含量为 10 ~ 30ppm；暗色泥岩有机碳含量比较高，一般为 0.5 % ~ 2.0 %，10 % 的样品小于 0.2 %，氯仿沥青“A”含量介于 15 ~ 162ppm 之间，多数样品在 70 ~ 90ppm 范围内。从统计结果还可以看出暗色泥岩有机质丰度在东部相对高，在西部台地相对低（表 6—8）。

表 6—8 塔里木盆地寒武—奥陶系烃源岩有机质丰度表

井号	时代	岩性	有机碳（%）	氯仿沥青“A”（ppm）
塔东 1 井	奥陶系	泥岩	0.210	350
	寒武系	泥岩	2.180	500
	寒武系	碳酸盐岩	1.860	175
群克 1 井	奥陶系	泥岩	0.252	70
库南 1 井	奥陶系	泥岩	0.510	90
	奥陶系	碳酸盐岩	0.420	82
	寒武系	泥岩	2.030	102
	寒武系	碳酸盐岩	0.770	200
轮南 48 井	奥陶系	泥岩	0.090	70
轮南 46 井	奥陶系	泥岩	0.090	20

续表

井 号	时 代	岩 性	有机碳 (%)	氯仿沥青 “ A ” (ppm)
	奥陶系	碳酸盐岩	0. 282	338
轮南 2 井	奥陶系	泥岩	0. 28	130
英买 1 井	奥陶系	碳酸盐岩	0. 050	40
	奥陶系	泥岩	0. 120	70
	奥陶系	碳酸盐岩	0. 070	68
轮南 1 井	奥陶系	碳酸盐岩	0. 310	116
塔中 4 井	奥陶系	碳酸盐岩	0. 330	
塔中 3 井	奥陶系	碳酸盐岩	0. 140	130
	寒武系	碳酸盐岩	0. 170	170
轮南 10 井	奥陶系	碳酸盐岩	0. 090	
塔中 1 井	奥陶系	碳酸盐岩	0. 114	237
	寒武系	碳酸盐岩	0. 300	155
英买 9 井	奥陶系	碳酸盐岩	0. 034	58
塔中 5 井	奥陶系	碳酸盐岩	0. 175	258
	寒武系	碳酸盐岩	0. 203	
轮西 1 井	奥陶系	碳酸盐岩	0. 030	
英买 7 井	奥陶系	碳酸盐岩	0. 069	16
轮南 54 井	奥陶系	碳酸盐岩	0. 150	
英买 2 井	奥陶系	碳酸盐岩	0. 070	105
解放 123 井	奥陶系	碳酸盐岩	0. 026	71

据对奥陶系 1000 多块样品分析的结果，60 % 的碳酸盐岩样品有机碳含量低于 0. 1 %，30 % 样品介于 0. 1 % ~ 0. 3 % 之间；氯仿沥青 “ A ” 含量最大为 382ppm，主体在 30 ~ 70ppm。近 80 % 样品有机碳含量低于 0. 2 %，中值为 0. 1 %；氯仿沥青 “ A ” 含量在 6 ~ 320ppm 之间。

总的来看，泥质岩有机碳含量相对碳酸盐岩要高，无论泥质岩还是碳酸盐岩均表现为东部比西部好（表 6—8），下部比上部好。

由上述我国各地区高过成熟海相烃源岩有机质丰度情况来看，其总特征是碳酸盐岩有机碳含量低于泥质岩，表现为低值；无论是泥质岩还是碳酸盐岩，氯仿沥青 “ A ” 均呈低值特征，一般为几十 ppm，少数达几百 ppm 甚至上千 ppm，这可能主要与排烃条件、演化程度、

岩石矿物组成、岩相特征等地质因素相关。

第二节 烃源岩有机质丰度的影响因素

烃源岩中的有机质伴随着烃源岩的整个演化过程。烃源岩作为沉积岩，其形成首先是从沉积环境中无机矿物和有机质同时沉积开始的，不同沉积环境中岩石矿物组成、有机质丰度、类型等各不相同，沉积之后成岩阶段各种成岩作用会促使其有机质的数和质发生变化。当沉积物进一步埋深后，随温度增加，有机质发生热降解，同时，生成的油气部分排出烃源岩，有机质含量将会不断下降。如果由于构造运动使烃源岩抬升，则氧化、淋滤作用将会使其有机质遭受破坏，从而有机质丰度下降，有机质类型也会变差。但如果遭受的破坏作用不强，则二次埋深超过一次埋深后可能二次生烃。所以总的来说，影响有机质丰度的因素主要有沉积环境、岩性、成岩作用、热演化作用、次生改造作用等。

一、沉积环境

沉积环境是决定有机质丰度的首要因素，因为它决定了物源、水动力条件、水温、生物繁盛程度等，因而岩石有机质丰度与沉积环境的关系最为密切（表 6—9）。

表 6—9 沉积环境与有机质丰度关系表（据 Ronov，1958）

沉 积 环 境	有机质重量（%）	
	粘土	碳酸盐岩
大陆、泻湖	0.43	0.18
近岸—海洋	0.95	0.25
开 阔 海	1.10	0.39

海相环境的浅海区和三角洲区是利于油气生成的区域。浅海区水深小于 200 m，水体宁静，阳光充足，温度适宜，生物繁盛，可堆积大量有机质，在陆源物质供应充足时发育泥质岩；反之则发育碳酸盐岩如塔里木盆地广阔的开阔台地相。三角洲区陆源有机质不断沉积，营养丰富，海相生物繁盛，致使有机质含量特别高，发育泥质烃源岩。大陆深水、半深水湖泊为陆相烃源岩发育的区域，一方面河流带来大量有机质，另一方面湖泊有一定深度的稳定水体，提供了生物繁盛的条件，因而沉积了大量有机质，主要发育泥质源岩，一定条件下也可发育碳酸盐源岩。据曹慧缙（1988）的研究，对于碳酸盐岩来说，较深水的快速沉积有机质丰度最高，一般剩余有机碳含量大于 0.3%；其次为闭塞浅水的泻湖藻滩相，有机碳含量大于 0.1%，一般在 0.2% ~ 0.3%。同时有机质丰度常常与各相带沉积物中的藻类活动密切相关。

二、岩石矿物组成

岩石矿物组成包括矿物成分、岩石颗粒大小、形状等，它们与有机质含量有关，尤其是液态有机质。首先是矿物成分的影响，泥质岩的主要矿物成分是粘土，由于其较强的吸附作用，在沉积条件有利时，可保存较多的有机质。碳酸盐岩以方解石、白云石为主要矿物成分，粘土矿物次之，一般其有机质丰度较粘土要低，其有机碳含量与粘土矿物含量有关。

Uspenskiy 和 Chernysheva (1951) 提出了碳酸盐岩不溶残余物与有机质之间一很明确的关系，总有机质和沥青含量随不溶残余物含量的增加而增加（表 6—10）。

表 6—10 碳酸盐岩中有机质含量与酸不溶物含量关系表
(据 Uspenskiy 和 Chernysheva, 1951)

酸不溶物含量 (%)	有机质含量 (%)	氯仿沥青“ A ” (ppm)
4.3	0.06	150
10.2	0.15	210
15.5	0.28	340
24.5	0.49	340
57.9	0.70	460
66.1	0.93	510
72.8	2.36	520

但亦不尽然，图 6—4 和图 6—5 分别为得克萨斯中部上白垩统奥斯汀碳酸盐岩和南佛罗里达盆地下白垩统碳酸盐岩生油岩中酸不溶物和有机碳含量的关系图。可见，二者并未表现出明显的相关性。图 6—5 看似二者呈现微弱的负相关，但若去掉其中的三个点，则这种负相关关系即消失。所以碳酸盐岩有机质丰度和有机碳含量的关系非常复杂，二者并没有一个统一的规律。

图 6—4 得克萨斯中部碳酸盐生油岩（K₂）
酸不溶物含量与有机碳含量关系图

此外岩石有机质丰度与矿物颗粒大小也密切相关（表 6—11），岩石颗粒变细，有机质丰度增大，岩石颗粒增大，则有机质丰度变小。

三、成岩作用

由于粘土岩和碳酸盐岩矿物组成上的差异，因而其成岩作用特征各不相同，相应有机质也发生各种不同的变化。在现代沉积物中，粘土沉积物和钙质软泥的有机质和烃类含量近似，其有机质含量与成岩后粘土质生油岩接近，但与成岩后的碳酸盐生油岩相差甚远（表 6—12）。这表明在碳酸盐沉积物成岩过程中，存在着有机质损失问题。根据格曼（1961）所统计的资料计算，碳酸盐岩有机质的成岩损失可达原始总量的 80 %。因而有机质的成岩损失是碳酸盐有机质早期演化过程中的主要特点。

原始母质的异同可能不是成岩损失的主要原因。燕山台褶带冀北坳陷中元古界蓟县系铁

岭组碳酸盐生油岩的有机碳含量为 0.33%，氯仿沥青“A”含量为 138ppm。但其上覆以泥质岩及粉砂岩为主的上元古界青白口系下马岭组有机碳含量高达 1.7%，氯仿沥青“A”为 4590ppm。上述地层的生油物质皆以藻类及菌类为主，热演化程度相似（后者稍高，但有机碳含量相差 3 倍）。

图 6—5 南佛罗里达盆地碳酸盐生油岩（K₁）
酸不溶物含量与有机碳含量关系图

表 6—11 沉积颗粒大小与有机质丰度的关系表
(据 Yemolyanov, 1975, 911 个样品)

沉积类型 沉积位置	砂	粉砂	粘土
大陆架	0.73	1.35	1.86
斜坡	0.44	0.83	0.85
斜坡底部	0.27	0.37	0.42
隆起	0.42	0.12	0.41
远洋沉积	0.62	0.92	1.16

表 6—12 现代和古代沉积物中有机质与烃含量的分布数据表
(据 Hunt J. M., 1978)

沉积岩或沉积物	烃类 (ppm)	有机质重量 (%)
粘土（现代）	50	1.5
粘土（古代）	300	2.0
碳酸盐（现代）	40	0.7
碳酸盐（古代）	340	0.2

在成岩作用阶段，泥质岩以压实作用为主，而碳酸盐岩则发生重结晶、交代、白云岩化等作用，同时粘土和碳酸盐矿物在吸附性能方面的差异，造成生油物质的不同保存条件。粘土是层状矿物，除表面吸附外，矿物的层间还可结合大量有机质，形成有机—粘土矿物，有机质损失少（5%~10%）。碳酸盐矿物属三方或斜方晶系，无层间晶格空间，有机质不易进入其晶格空间内，故通过晶析作用排出的有机质易于被地下水或其它作用所破坏，可损失有

机质 75 % (图 6—6)。此外, 碳酸盐成岩早、成岩作用活跃也是造成有机质损失的原因。

图 6—6 沉积物中有机质的散失 (据 Hunt J. M., 1978)

四、热演化作用

根据干酪根成烃理论, 石油主要是由干酪根的热演化作用形成的。干酪根的热演化一般分三个阶段, 即成岩作用阶段、深成作用阶段和变质作用阶段。成岩作用阶段前已述及, 主要以生化作用为主, 由生物聚合物形成地质聚合物——干酪根。深成作用阶段是干酪根热演化的主要阶段, 主要作用是热催化和热裂解作用, 在此阶段, 已形成的干酪根在埋深增加、温度升高的情况下, 不断降解生成油和气, 随着已生成油气的排出, 有机质丰度不断下降。到了变质作用阶段, 干酪根结构中可降解的部分已很少, 主要发生芳构化作用而缩聚, 释放出少量甲烷, 其自身逐渐向高碳质的焦沥青和石墨演化, 同时油气的排出一直在进行, 其有机质丰度在不断降低。

高过成熟海相烃源岩都曾经经历了强烈的热降解作用和排烃作用, 因而其目前的有机质丰度与降解前相比必然降低了很多。表 6—13 的加水热压模拟实验结果很好地反映了岩样残余有机碳随模拟温度升高而递减的规律。可见, 热演化作用对有机质丰度起着决定性作用。

五、次生改造作用

沉积物沉积成岩后, 由于构造运动等影响, 可能接近或暴露地表, 于是在地下水作用下遭受风化淋滤、微生物、氧化等作用的影响, 使其有机质丢失。

我国下古生界高过成熟海相烃源岩尤其是碳酸盐烃源岩沉积后, 普遍经受了繁频的构造运动的影响, 如加里东运动、海西运动、印支运动等, 使地层抬升遭受剥蚀、氧化、淋滤等次生改造作用。对于遭受次生改造作用弱或抬升程度小的烃源层, 若再经理深可以二次生烃。

通过以上对有机质丰度影响因素的分析可见, 对生成油气有意义的主要是岩石在有机质演化到成油门限附近时其所含有的有机质。在此之前, 即使岩石中含有很高的有机质, 如果受到了各种作用的影响而大量损失, 那么, 对成油仍然是不利的。所以, 在油气评价中, 我们主要关心的是经过成岩作用等阶段之后, 到达成油门限附近时岩石中有机质含量的多少, 因为只有这部分有机质对生成油气才是最有意义的, 尤其对碳酸盐岩更是如此。

第三节 烃源岩原始有机质丰度的恢复方法

原始有机质丰度恢复的基础是干酪根降解成烃理论。首先建立有机质丰度指标随成熟度的变化关系, 然后通过这种关系, 根据碳酸盐烃源岩目前的有机质类型和成熟度反推某一阶段的有机质丰度。这方面我国学者作了大量研究工作, 国外学者的研究文献很少。目前一般根据天然演化系列和热模拟演化系列碳酸盐岩有机质性质变化的研究, 建立有机质丰度或有机质性质和结构的某些指标与成熟度的关系, 得出不同演化阶段的有机碳恢复系数。由于天然演化系列样品不易采到, 而且岩性、岩相的变化和有机质分布的非均质性等影响导致其可信度较差, 目前大多采用热模拟方法研究这一问题。陈子恩 (1980) 提出根据沉积岩中剩余有机碳含量推测原始有机碳含量的方法。程克明等人 (1982) 采用公式 $C_{残} = C_{原} (1 -$

D)(D 为降解率), 结合 $D - T_{max}$ 关系图版对原始有机碳进行恢复。范成龙 (1983) 用热解模拟法研究了各类干酪根有机碳含量随温度的变化规律, 建立了有机碳恢复系数图版。陈丕济 (1983) 用物质平衡法, 根据干酪根元素组成的变化, 计算了各类干酪根在不同演化阶段的有机碳恢复系数。邬立言 (1986) 用生油岩评价仪 (Rock - Eval) 模拟干酪根成油提出了有机碳和生烃潜力恢复方法。曹慧缙 (1987) 在陈丕济有机碳恢复系数的基础上, 引入排烃系数概念, 提出了各演化阶段的有机碳恢复系数。庞雄奇 (1988) 基于有机岩石热模拟实验资料分析的几种主要因素对有机质含量变化的影响, 建立了恢复地史过程中有机质含量的方法。金强 (1990) 根据不同类型干酪根及其产物元素组成的变化分别对 I、II、III 型生油岩的原始有机质丰度进行了恢复。郝石生等 (1990) 依据不同类型干酪根的成熟度—烃转化率关系对碳酸盐岩中干酪根原始生烃潜力进行了确定, 进而恢复了原始有机质丰度。

从已有的工作可以看出, 对有机质丰度的恢复, 主要考虑有机质成熟度, 并注意有机质类型、初次运移的影响, 采用的热模拟方法均是干法热解, 而且没有考虑压力的可能影响, 恢复方法上比较注重有机质数量的变化, 较少涉及有机质性质、结构方面的演化。建立不同类型碳酸盐岩有机质丰度和性质、结构与成熟度的关系是有机质丰度恢复的基础。本项研究中, 我们主要通过对热模拟演化系列样品的详细研究, 建立了这种关系。研究中不仅考虑有机质数量的演化, 而且也考虑了固体有机质 (干酪根) 的性质、结构的演化。本研究采用了四种方法对烃源岩的原始有机质丰度进行恢复。

一、残碳模型恢复法

1. 残碳数学模型的建立

本方法是利用岩样残余有机碳含量的变化对原始有机质丰度进行恢复。有机碳是评价烃源岩最重要的地球化学指标之一。由于它是形成烃类的物质基础, 所以在评价烃源岩时, 除对它有一定质量和成熟度要求之外, 更重要的是数量的要求, 因为若源岩中的原始有机碳含量很低, 即使其有机质类型好, 热演化达到了成熟阶段, 也还不足以提供形成一定规模油气田的烃类。所以在评价一个地区的烃源岩时, 往往首先考虑的是有机碳含量的多少。在烃源岩演化过程中, 其中原始有机质由于油气的不断形成而运移出去了一部分, 因而其有机碳含量要不断降低, 并且随着演化程度的增加, 油气生成运移出去的也越多, 有机碳含量降得越低。如我国大面积分布的下古生界碳酸盐岩, 往往演化程度很高, 有机碳含量很低, 有机碳达不到一般烃源岩的水平。要正确评价这类烃源岩, 就要根据现在的有机碳含量来推断其原始含量 (成油门限附近)。可有两种方法进行这方面的工作, 一种是自然演化剖面法, 一种是热模拟实验法。前一种方法困难较大, 因为很难找到一个理想的剖面, 要求整个剖面有机相相近, 成熟度变化范围要大, 岩性也要求类似。后一种方法相对要容易一些, 主要是选择好的样品 (成熟度要低、丰度要高, 同时还要据研究对象不同考虑有机质类型)。本次我们将根据实验样品抽提氯仿沥青 “A” 后的残渣有机碳含量的变化对有机碳进行恢复。设 C_0 为岩样原始有机碳, C_r 为某演化阶段样品残渣有机碳, 则有机质丰度恢复公式如下:

$$R_c = C_0 / C_r \quad (6-1)$$

2 有机质丰度恢复系数与成熟度参数的关系

据各样品有机碳含量的变化及公式, 有机碳恢复系数计算结果如表 6—13 所示。

表 6—13 各样品有机碳含量的变化及有机碳恢复系数表

样号，温度 ()	有机碳 (%)	有机碳恢复系数	样号，温度 ()	有机碳 (%)	有机碳恢复系数	样号，温度 ()	有机碳 (%)	有机碳恢 复 系 数
Y D0	16. 78	1. 00	H T0	4 23	1. 00	G Z0	2 52	1. 00
Y D280	11. 30	1. 48	H T280	2 85	1. 48	G Z280	1. 97	1. 26
Y D300	9 25	1. 81	H T300	2 89	1. 46	G Z300	1. 46	1. 73
Y D320	6 90	2. 43	H T320	2 11	2. 00	G Z320	1. 41	1. 79
Y D330	7. 93	2. 11	H T330	1. 93	2. 19	G Z330	1. 78	1. 42
Y D340	6 60	2. 54	H T340	1. 80	2. 35	G Z340	1. 24	2. 03
Y D350	7. 55	2. 22	H T350	2 03	2. 08	G Z360	2 25	1. 12
Y D360	7. 40	2. 26	H T400	1. 36	3. 11	G Z410	2 03	1. 24
Y D360	7. 95	2. 11	H T420	1. 44	2. 93			
Y D410	5 88	2. 85						
Y D420	5 15	3. 26						

注：Y D360 为 360 ， 240h。

由表可见，YD、HT 样品的恢复结果较好，GZ 样品较差，这主要与 GZ 样品在实验前做了特殊处理有关。我们将主要应用 YD、HT 样品的结果。根据计算所得各温度点有机碳恢复系数 R_c 及相应干酪根的 H/ C 原子比、氢指数 HI 及最高热解峰温 T_{max} () 可进行多元回归。

R_c 与 H/ C 原子比、HI 及 T_{max} 的多元回归关系式如下

YD 样 (I_1 型)

$$R_c = 1.14286 - 0.01812 H/C - 0.00145 HI + 0.00332 T_{max} \tag{6—2}$$

$$R_c = 3.8174 - 1.7671 H/C - 0.000158 HI \tag{6—3}$$

$$R_c = 2.40781 + 5.28776 H/C - 8.44131 H/C^2 + 2.87044 H/C^3 \tag{6—4}$$

HT 样 (I_2 型)

$$R_c = 2.96267 - 2.71407 H/C - 0.00310 HI + 0.00123 T_{max} \tag{6—5}$$

$$R_c = 3.6116 - 2.7833 H/C + 0.0031 HI \tag{6—6}$$

$$R_c = 2.55234 + 1.76832H/C - 2.337808H/C^2 + 0.383931H/C^3 \quad (6-7)$$

二、谱学模型恢复法

1. 谱学数学模型的建立

干酪根作为岩石中的不溶有机质主要由脂构碳、芳构碳、杂原子碳组成，这三种结构碳的相对含量与有机质类型关系密切，Ⅰ型干酪根中脂构碳含量占优势，芳构碳和杂原子碳较少，Ⅱ型干酪根中则含有较多的芳构碳和杂原子碳，脂碳含量较少；Ⅲ型干酪根中各种结构的碳含量介于Ⅰ、Ⅱ型之间。

据前人研究（秦匡宗等，1986），在干酪根演化过程中，主要是脂构碳和杂原子碳降解，芳碳则相对稳定。油中的芳碳主要由脂构碳的芳构化作用形成，当然少量芳碳直接来源于干酪根亦不容否认。

由于杂原子碳降解时主要生成非烃，脂构碳降解时主要形成烃类，所以，这里必须明确两个概念，即生烃潜力和降解潜力。生烃潜力主要是指干酪根中可生成烃类的脂构碳与总有机碳之比。降解潜力主要是指干酪根中可降解的碳与总有机碳之比。

脂构碳与总有机碳之比也称脂碳率，以 F_l 表示；芳构碳与总有机碳之比称芳碳率，以 F_a 表示；杂原子碳与总有机碳之比称杂碳率，以 F_h 表示。于是存在如下关系式

$$F_l + F_h + F_a = 1 \quad (6-8)$$

假定某种烃源岩在成油门限附近时其干酪根含量为 m （任一单位）。其相应三种结构碳的含量分别为： F_{a0} 、 F_{l0} 、 F_{h0} 。则有如下关系式

$$F_{a0} + F_{l0} + F_{h0} = 1 \quad (6-9)$$

当演化到某一阶段时，生成了质量为 a 的油气，则残余干酪根含量为 $m - a$ ，该阶段三种结构碳的含量分别为： F_{a1} 、 F_{l1} 、 F_{h1} 。则有如下关系式

$$F_{a1} + F_{l1} + F_{h1} = 1 \quad (6-10)$$

再结合上面的论述有

$$F_{a0} \cdot m = F_{a1} \cdot (m - a) \quad (6-11)$$

而 $m / (m - a)$ 相当于有机碳恢复系数，以 R_c 表示，则

$$R_c = m / (m - a) = F_{a1} / F_{a0} \quad (6-12)$$

R_c 也可表示如下

$$R_c = (1 - F_{I1} - F_{m1}) / (1 - F_{I0} - F_{m0})$$

(6—13)

公式中的参数主要由 X 射线衍射、¹³C—固体核磁等谱学分析方法求得。

2 有机质丰度恢复系数与成熟度参数的关系

前已述及，本次热模拟实验中主要对约旦泥灰岩样热解残渣中的干酪根进行了¹³C—固体核磁 (¹³C—NMR) 和 X 射线衍射 (XRD) 的测定。由此计算不通模拟温度点干酪根的芳碳率，YD 泥灰岩样品干酪根用两种方法测得的芳碳率数据如表 6—14 所示，其差别的原因前已述及。

表 6—14 两种方法计算芳碳率数据比较表

样号，温度 ()	¹³ C—固体核磁技术	X 射线分析技术	平均值
YD0	0.440	0.280	0.360
YD320	0.704	0.460	0.582
YD330	0.724	0.503	0.614
YD350	0.751	0.756	0.754
YD360	0.743	0.874	0.809
YD360	0.814	0.972	0.083
YD360	0.869	0.978	0.937

注：YD360I 为 360℃，240h；YD360II 为 360℃，480h。

为了合理计算，对于低演化（350℃以前）的样品，我们选取¹³C—NMR 的测定结果；对于高演化（350℃以后）的样品，我们取 X 射线衍射的测定结果。于是据 YD 样品计算得的不同演化阶段的有机碳恢复系数 R_c (表 6—15)。

表 6—15 据芳碳率确定的有机碳恢复系数表

样号，温度（ ）	YD0	YD320	YD330	YD350	YD360	YD360	YD360
有机碳恢复系数	1	1.61	1.64	1.72	1.99	2.21	2.22

3 有机质丰度恢复系数与成熟度参数的关系

R_c 与 H/ C、HI、T_{max} 均具有一定的相关性，相关关系式如下

$$R_c = 7.826 - 7.6544 H/ C + 0.0060595 HI - 0.0031291 T_{max} \tag{6—14}$$

$$R_c = 4.1331 - 3.0416 H/ C + 0.001372 HI \tag{6—15}$$

$$R_c = 2.112 \text{EXP}(-0.001 HI) \qquad R = 0.81 \tag{6—16}$$

$$R_c = 3.655 \text{EXP}(-0.882 H/ C) \qquad R = -0.98 \tag{6—17}$$

对于方程 (6—16)、(6—17) 来说，(6—16) 比 (6—17) 式的回归效果差，即有机碳恢复系数与 H/ C 原子比的相关性比与氢指数 HI 的相关性要好。

三、元素模型恢复法

1. 元素数学模型的建立

干酪根的演化过程实际上是油气不断生成、残余生烃潜力不断降低的过程，相应的与干酪根化学性质和物理性质密切相关的一些参数发生规律的变化，如 H/ C 原子比、O/ C 原子比、镜质体反射率、氢指数、芳碳率、芳香片层间距等。

干酪根和油气的元素组成中 H、C、O 占主导地位，其它元素如 N、S、P 等仅占很少一部分，因而 H、C、O 可基本表征干酪根和油气的化学元素组成特征，一般用 H/ C、O/ C 原子比表征这种特征，它们与干酪根的类型、成熟度及演化特征密切相关。

H/ C 原子比决定着干酪根类型的好坏，一般在低成熟和未成熟阶段时，H/ C 原子比愈高，干酪根类型愈好，反之，则类型愈差。对同一种干酪根来说，H/ C 原子比愈低，演化程度愈高，已生烃量也愈大，残余生烃量愈小，也就是说，H/ C 原子比的大小与一定演化阶段干酪根的残余生烃潜力和已生烃量关系密切。以下我们将试图根据干酪根及产物的元素组成来进行有机质丰度恢复。

根据热压模拟实验可以确定出不同演化阶段各样品干酪根的 H/ C 原子比及镜质体反射率 (表 6—16)。

根据表 6—16 利用最小二乘法原理可回归出 YD、HT、GZ 三种干酪根的 H/ C 原子比与 R_o 的关系式，分别代表了 Ⅰ₁、Ⅱ₂、Ⅲ₁ 型有机质，关系式如下

YD 样 (Ⅰ₁ 型)

$$H/ C = 0.9039 R_o^{-0.5865} \qquad R = 0.92 \tag{6—18}$$

HT 样 (2 型)

$$H/C = 2.2266 \exp(-2.36/R_o)$$

R = 0.95

(6—19)

GZ 样 (1 型)

$$H/C = 1.234 \exp(-0.5193 R_o)$$

R = 0.96

(6—20)

据上述三个关系式再计算不同演化阶段 (R_o) 的 H/ C 原子比, 进行这样的换算主要是为了便于理论计算。

表 6—16 模拟样品干酪根 H/ C 原子比与镜质体反射率数据表

样号, 温度 ()	H/ C 原子比	镜质体 反射率 (%)	样号, 温度 ()	H/ C 原子比	镜质体 反射率 (%)	样号, 温度 ()	H/ C 原子比	镜质体 反射率 (%)
Y D0	1. 479	0. 49	HT0	1. 660	0. 38	GZ0	1. 010	0. 49
Y D300	1. 020	1	HT280	1. 536	0. 39	GZ280	0. 771	0. 70
Y D320	0. 976	0. 65	HT300	1. 469	0. 51	GZ300	0. 765	0. 94
Y D330	0. 770	1. 12	HT320	1. 251	0. 91	GZ320	0. 675	1. 20
Y D350	—	1. 39	HT330	1. 240	1. 03	GZ330	0. 685	1. 27
Y D360	—	1. 50	HT340	0. 949	1. 24	GZ340	0. 579	1. 41
Y D360I	0. 645	1. 77	HT360	0. 666	1. 52	GZ360	0. 515	1. 60
Y D360II	0. 586	—	HT410	0. 605	1. 77			
Y D410	0. 603	2. 06	HT420	0. 536	1. 91			
Y D420	0. 563	2. 15						

有人曾根据烃源岩干酪根在地下生成油气的及室内热模拟产物的 C、H、O 原子组成归纳出了各类干酪根在不同演化阶段主要产物的分子组成及 H/ C 和 O/ C 原子比 (表 6—17)。

我们根据物质平衡原理以干酪根及产物的 H/ C 原子比数据即可计算出各演化阶段有机碳恢复系数。计算时假设原始阶段干酪根碳原子数为 C_o, H/ C 原子比为 H/ C_o, 则氢原子数为 H_o = C_o · H/ C_o。设 1 型 (YD 样) 原始 H/ C 原子比为 1. 6, 2 型 (HT 样) 原始 H/ C 原子比为 1. 5, 1 型 (GZ 样) 原始 H/ C 原子比为 1. 0。

假定从原始阶段演化到某一阶段时, 干酪根失去了 X 个碳原子, 并且相应阶段生成物的 H/ C 原子比为 H/ C_p, 于是失去的氢原子数为 X · H/ C_p。

表 6—17 不同演化阶段干酪根及产物的元素组成表

R _o (%)	有机质类型	产物的原子比	
		H/ C 原子比	O/ C 原子比
< 0. 5		3. 0	1. 5
0. 5 ~ 1. 0		2. 0	0. 23
	I	2. 0	0. 27
	II ₂	2. 0	0. 33
		2. 0	0. 60
1. 0 ~ 1. 5		2. 36	0. 90
	I	2. 44	0. 90
	II ₂	2. 25	0. 25
		2. 33	0. 33
1. 5 ~ 2. 5		3. 13	0. 14

再设该演化阶段时干酪根 H/ C 原子比为 H/ C，则

$$H/C = \frac{C_o \cdot H/C_o - X \cdot H/C_p}{C_o - X}$$

(6—21)

计算可得：

$$H/C = \frac{H/C_o - H/C}{H/C_p - H/C} \cdot C_o$$

(6—22)

于是该演化阶段时 C、H 原子数分别为 C_o— X 和 C_o· H/ C_o— X · H/ C_p。同样道理，各演化阶段的 C、H 原子数均可计算出。以原始阶段干酪根中的碳原子数 C_o 除以某一演化阶段的碳原子数 C 可得该演化阶段的有机碳恢复系数，计算公式如下，计算结果如表 6—18 所示。

$$\begin{aligned} R_c &= C/C = C/(C_o - X) \\ &= C/[C_o - C_o \cdot (H/C_o - H/C)/(H/C_p - H/C)] \\ &= 1/[1 - (H/C_o - H/C)/(H/C_p - H/C)] \end{aligned}$$

(6—23)

表 6—18 各模拟点有机碳恢复系数表

样号， 温度 ()	有机碳恢复系数	样号， 温度 ()	有机碳恢复系数	样号， 温度 ()	有机碳恢复系数
Y D 0	1. 08	HT 0	0. 90	G Z 0	1. 01
Y D 300	1. 71	HT 280	0. 96	G Z 280	1. 18
Y D 320	1. 79	HT 300	1. 03	G Z 300	1. 19
Y D 330	2. 18	HT 320	1. 27	G Z 320	1. 26
Y D 350	2. 03	HT 330	1. 28	G Z 330	1. 25
Y D 360	—	HT 340	1. 71	G Z 340	1. 32
Y D 360	2. 47	HT 360	2. 25	G Z 360	1. 40
Y D 360	2. 61	HT 410	2. 39		
Y D 410	2. 57	HT 420	2. 55		
Y D 420	2. 67				

2 有机质丰度恢复系数与成熟度参数的关系

表 6—18 中的恢复系数为 100 % 排烃条件下的有机碳恢复系数。各样品的有机碳恢复系数与 H/ C 原子比、HI、T_{max} 的回归关系如下

Y D (1 型) 样品

$$R_c = 2.6653 - 1.525 H/C + 0.000086 HI + 0.00143 T_{max} \tag{6—24}$$

$$R_c = 3.8451 - 2.3148 H/C + 0.0006486 HI \tag{6—25}$$

$$R_c = 2.25825 + 3031093 H/C - 6.00717 H/C^2 + 2.16741 H/C^3 \tag{6—26}$$

HT (2) 样

$$R_c = 2.0452 - 0.3184 H/C - 1.8765 \times 10^{-3} HI + 1.283 \times 10^{-3} T_{max} \tag{6—27}$$

$$R_c = 2.7179 - 0.3902 H/C - 1.91 \times 10^{-3} HI \tag{6—28}$$

$$R_c = 2.2944 + 2.2723 H/C - 4.41098 H/C^2 + 1.5377 H/C^2 \tag{6—29}$$

GZ (1) 样

$$R_c = 1.7989 - 0.8372 H/C + 1.49 \times 10^{-3} HI + 3.3039 \times 10^{-5} T_{max} \quad (6-30)$$

$$R_c = 1.8284 - 0.5877 H/C + 1.6556 \times 10^{-4} HI \quad (6-31)$$

$$R_c = 0.991579 + 2.4632 H/C - 4.2906 H/C^2 + 1.85144 H/C^3 \quad (6-32)$$

四、物质平衡模型恢复法

1. 数学模型的建立

岩石中有机质的演化实际上是一个复杂的化学反应过程。在化学反应过程中，反应物不断减少而生成物不断增加。据化学反应的物质平衡原理，反应物的总量等于反应后生成物的总量，即物质总量在反应前后是不变的。

岩石的有机物经过复杂的化学反应之后，生成了油气及一部分残余干酪根。据物质平衡原理有：原始干酪根 = 残余固体干酪根 + 油 + 气体。

生成物中残余固体干酪根的性质相对稳定，具不溶性，不会发生运移；气体部分最活跃，最易发生运移；液体产物的活跃性介于以上二者之间，其初次运移量受岩性、埋深、有机质含量、类型等影响。经过油气运移之后，岩石中的有机质就成为残余有机质包括干酪根、油及少量气体。这种残余有机质不能反映其原始有机质的特点。为了能够利用实验资料对有机质丰度进行恢复，我们假定油气全部发生了运移，于是可依据： $R_c = C_o / C_r$ 式求出 100% 排烃条件下的有机质丰度恢复系数，其中 C_o 为原始干酪根的量 (g)， C_r 为残余干酪根的量 (g)，设 W 为油气产率 (mg/g_{org})，则残余干酪根 C_r 可表示为

$$C_r = C_o - W/1220 \quad (6-33)$$

式中的 1220 为有机质与有机质中有机碳的换算系数 (K)，则原始有机质丰度恢复系数表示为

$$R_c = C_o / (C_o - W/1220) \quad (6-34)$$

可见，若知道了某一演化阶段的油气产率，就可以确定其相应演化阶段的有机碳恢复系数。

2 恢复系数的计算

据上述公式，令 C_o 等于 1，则 W 的变化范围为 0 ~ 1220，这样可以绘出 $R_c - W$ 理论关系图 (图 6—7)。由图可见，油气产率越高，恢复系数越大；反之，则恢复系数越小。

根据实验确定油气产率时，由于气体在收集时是以毫升计量的，所以，在计算时，根据当时实验室的温压条件将气体体积换算成了质量。具体计算过程如下。

将气体组成中烃类气体相加乘以对应各温度点的气体体积产率，则得各温度点的烃气

体体积产率。氢气的体积产率以相同的方法求出。

根据各气态烃成分在总气态烃中的百分含量及其分子量求出总气态烃混合摩尔质量 (Mol)。

根据理想气体的克拉伯龙方程：
 $pV = nRT$ ，可以计算出各样品不同模拟温度时气态烃的质量产率。式中 $p = 1\text{atm}$ ， $T = 298\text{K}$ ， $R = 0.082\text{atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。由于 V 是已知的，于是可以求出 n 。又因为 V 是以毫升为单位的，所以 n 对应的混合气态烃的摩尔质量的单位为 mg 。

$n \cdot \text{Mol}$ 即得气态烃的质量产率。

氢气的质量产率以相同方法求出，唯一的区别就在于其摩尔质量为 2。

液态产物中损失了大量轻质烃，所以应对其加以校正。对 YD 样品，我们做了收集轻质烃的实验，根据热解油全烃色谱和热解沥青的饱和烃色谱，可以计算出轻质烃在总产物中的含量 (%)，该含量与有机质的演化阶段有关。轻质烃含量 (HC_{14}) 与 H/C 原子比的相关关系为

$$\text{HC}_{14} = 11.2243\text{H/C} - 1.427 \qquad R = 0.87 \qquad (6-35)$$

根据此关系即可对轻质烃进行校正，由于 HT 样品的干酪根为 $_2$ 型，性质与 YD 样接近，又没有轻质烃资料，所以也近似用此关系式加以校正。GZ 样品未进行校正。

经轻质烃校正后，各样品不同模拟温度点总产物产率变化与模拟温度的关系如图 6—8 所示。

可见，各样品油气的总产率在开始阶段随模拟温度升高而增加，到达一定值后，又随模拟温度升高而下降 (图 6—8)，这主要是由于大量液态烃进一步裂解成了轻质油和气态烃，而轻质烃虽经校正，但还是有损失，另外气态烃也会损失一部分。

若仅仅根据图 6—8 的油气产率变化来对有机质丰度进行恢复，则 R_o 必然有一高值出现，即先随温度升高而升高，后随温度升高而下降，这明显不符合实际情况。因为在干酪根不断降解成油的过程中，油气总产率一般随温度升高而增加，干酪根降解得越彻底，油气总产率越高。图 6—8 的结果主要是由实验条件决定的。

为了对有机质丰度恢复系数进行合理的确定，对油气产率作如下假设 (图 6—9)，即在油气总产率高峰 (A 点) 之后，减少的那部分液态烃产物主要裂解成了轻质油和液态烃，图中的 C 部分就是由油裂解成的轻质油和气，B 部分主要是由干酪根裂解成的气态烃、轻质油和少量重组分。

对于某一演化阶段 B，B 部分代表的油气产率大小通过干酪根的热解氢指数加以确定，即其大小等于生油高峰时干酪根的 HI 减去该演化阶段的 HI。经上述假设和处理之后各样品在各温度点的产率如表 6—19 所示。根据表中的数据，利用上述公式即可算出有机碳恢复系数 (表 6—19)。

图 6—7 有机碳恢复系数与
油气产率的理论关系图

图 6—8 热模拟实验中样品产物产率
变化与温度的关系图（示意）

图 6—9 理论油气产率与模拟
温度的关系示意图

表 6—19 模拟样品校正后的产物产率与有机碳恢复系数表

样号，温度 ()	产物产率 mg/ g _{coorg}	恢复系数	样号，温度 ()	产物产率 mg/ g _{coorg}	恢复系数	样号，温度 ()	产物产率 mg/ g _{coorg}	恢复系数
Y D0	171. 00	1. 16	H T0	103. 3	1. 09	G Z0	67. 01	1. 06
Y D280	152. 01	1. 14	H T280	114. 4	1. 12	G Z280	145. 31	1. 13
Y D300	473. 16	1. 63	H T300	135. 06	1. 10	G Z300	159. 26	1. 14
Y D320	586. 42	1. 93	H T320	362. 52	1. 42	G Z320	133. 76	1. 11
Y D330	797. 78	2. 89	H T330	318. 20	1. 35	G Z330	261. 71	1. 27
Y D340	838. 6	3. 20	H T340	553. 87	1. 83	G Z340	283. 05	1. 30
Y D350	849. 41	3. 29	H T360	674. 39	2. 24	G Z360	296. 80	1. 32
Y D360	859. 83	3. 39	H T400	691. 87	2. 31	G Z400	297. 30	1. 32
Y D360	867. 41	3. 46	H T420	708. 44	2. 38			
Y D360	882. 68	3. 62						

3 有机碳恢复系数与成熟度的关系

各样品有机碳恢复系数与 H_I、T_{max}、H/ C 原子比的相关关系公式如下

1) YD 样 (1)

R_c 与 H/ C 原子比的相关关系式

$$R_c = 2.139 + 9.2747 H/ C^2 + 5.7662 H/ C^2$$

$$H/ C < 1.1$$

$$R_c = 1.759 H/C - 1.187 \quad R = -0.98 \quad H/C > 1.1 \quad (6-36)$$

R_c 与 H/C 、 HI 的相关关系式

$$R_c = 6.62585 - 6.03909 H/C + 3.46539 \times 10^{-3} HI \quad (6-37)$$

R_c 与 H/C 、 HI 、 T_{max} 的相关关系式

$$R_c = 5.76776 - 5.44362 H/C + 2.99817 \cdot 10^{-3} + 1.0486 \cdot 10^{-3} T_{max} \quad (6-38)$$

2) HT 样 (2)

R_c 与 H/C 原子比的相关关系式

$$R_c = 2.05175 + 2.37416 H/C - 4.033 H/C^2 + 1.35703 H/C^3 \quad (6-39)$$

R_c 与 H/C 、 HI 的相关关系式

$$R_c = 3.02014 - 1.15851 H/C - 3.29541 \times 10^{-4} HI \quad (6-40)$$

R_c 与 H/C 、 HI 、 T_{max} 的相关关系式

$$R_c = 3.052548 - 1.16561 H/C + 3.25289 \times 10^{-4} HI - 5.77463 \times 10^{-5} T_{max} \quad (6-41)$$

3) GZ 样 (1)

R_c 与 H/C 原子比的相关关系式

$$R_c = 1.80261 - 1.09102 H/C + 0.3428 H/C^2 \quad (6-42)$$

R_c 与 H/C 、 HI 的相关关系式

$$R_c = 1.60700 - 0.54502 H/C - 9.74746 \times 10^{-5} HI \quad (6-43)$$

R_c 与 H/C 、 HI 、 T_{max} 的相关关系式

$$R_c = 1.123042 - 0.20295 H/C - 5.0353 \times 10^{-4} HI + 5.7111 \times 10^{-4} T_{max} \quad (6-44)$$

第四节 有机质丰度恢复的讨论

一、热演化参数的选取

热演化参数是有机质热演化程度的衡量标尺，既有定性指标如干酪根颜色、孢粉颜色等，又有定量指标如镜质体反射率 (R_o)、H/C 原子比、氢指数 (HI)、最高热解峰温 (T_{max})、色变指数 (CAI)、生物标志物结构参数等。为了定量恢复出原始有机质丰度，我们主要应用定量指标。

在定量指标中最常用的是 R_o ，但它不仅与有机质类型、成因有关，而且与岩性也有关，再加上下古生界高过成熟海相烃源岩地层中往往没有镜质体，所以 R_o 的应用实际上也有一定的局限性。

在演化参数的选择上，我们力求选取与干酪根性质、化学成分等密切相关，但又很少受人的主观因素影响的参数。

H/C 原子比一直是用以划分有机质类型和成熟度的主要参数，其优点是主观测量误差小，适用于任何岩性，包括碳酸盐岩、下古生界及缺乏陆源有机质的海相页岩等无法测 R_o 的岩石。所不足的是它随有机质类型和成熟度而异，但在类型确定之后，它应该比较好的热演化指标。

与 H/C 原子比类似，HI 也是较好的热演化参数和类型参数，但对同一种干酪根，岩样和干酪根的 HI 有一定差异，一般后者的 HI 大于前者的 HI。所以在利用岩样测得的 HI 时，须进行校正。

T_{max} 也是一个较易测定的演化参数，但它受有机质丰度、岩性、有机质类型影响较大，尤其从已测得的塔里木盆地碳酸盐岩样品来看， T_{max} 多不能反映有机质的热演化程度。对干酪根来说， T_{max} 则能较好的反映演化程度。

一般情况下 H/C 原子比、HI、 T_{max} 都较容易加以实际应用，我们主要选择 H/C 原子比、HI 作为主要热演化参数。 T_{max} 可以作为辅助参数。

二、有机质类型的确定

恢复原始有机质丰度时，有机质类型的确定是一关键因素。因为当各种有机质演化到高、过成熟阶段时，其绝大多数表征演化程度的参数将趋一致。因而要据其该阶段的地球化学特征确定其原始类型就比较困难。

为达到区分有机质类型的目的，我们力求选择受热演化作用影响小的地球化学参数如碳同位素、镜检等，同时结合有机质沉积环境、岩性等分析做综合判断。在有机质类型确定之后，即可选择公式进行原始有机质丰度恢复。

三、有机质丰度恢复方法的比较

以上提出的四种有机质丰度恢复方法中，各恢复公式经过参数检验均回归效果显著。由于各种方法是采用不同的原理、不同的参数进行的，所以它们之间的差别在所难免，由于各样品在实验中所取得的参数不同，所以它们所用的恢复方法的数目也不同，其中 YD 样品用了四种方法，HT 样品用了三种方法（未用谱学模型法），GZ 样品用了二种方法（未用残碳模型法和谱学模型法）。

表 6—20、表 6—21、表 6—22 分别为 YD、HT、GZ 三种样品几种恢复系数的比较，有机碳恢复系数 R_c 是根据 R_o 、H/C 关系式计算出来的。

表 6—20 Y D 样几种恢复系数的比较

H/ C 原子比	物质平衡模型法	残碳模型法	谱学模型法	元素模型法	平均值
0.4	3.766	3.355	2.568	2.760	3.115
0.5	3.682	3.300	2.352	2.683	3.004
0.6	3.456	3.162	2.153	2.550	2.830
0.7	3.131	2.958	1.971	2.376	2.609
0.8	2.744	2.705	1.805	2.172	2.357
0.9	2.326	2.422	1.653	1.952	2.089
1.0	1.919	2.125	1.513	1.729	1.822
1.1	1.551	1.831	1.385	1.516	1.571
1.2	1.258	1.558	1.268	1.326	1.352
1.3	1.074	1.322	1.161	1.172	1.183
1.4	1.035	1.142	1.063	1.067	1.077
1.5	1.176	1.034	0.973	1.024	1.052
1.6	1.530	1.017	0.891	1.055	1.123

表 6—21 H T 样几种恢复系数的比较

H/ C 原子比	物质平衡模型法	残碳模型法	元素模型法	平均值
0.4	2.443	2.910	2.596	2.650
0.5	2.400	2.900	2.520	2.670
0.6	2.317	2.855	2.402	2.525
0.7	2.203	2.776	2.251	2.410
0.8	2.065	2.667	2.007	2.227
0.9	1.911	2.530	1.888	2.110
1.0	1.750	2.367	1.693	1.937
1.1	1.590	2.180	1.503	1.758
1.2	1.438	1.971	1.327	1.579
1.3	1.304	1.744	1.172	1.407
1.4	1.195	1.499	1.050	1.248
1.5	1.119	1.241	0.968	1.109

表 6—22 GZ 样几种恢复系数的比较

H/ 原子比	物质平衡模型法	元素模型法	平均值
0. 4	1. 421	1. 409	1. 415
0. 5	1. 343	1. 382	1. 362
0. 6	1. 271	1. 325	1. 298
0. 7	1. 207	1. 248	1. 228
0. 8	2. 065	2. 007	2. 227
0. 9	1. 098	1. 083	1. 091
1. 0	1. 045	1. 016	1. 035

由表中可见，几种方法确定的恢复系数均有一定的差别，尤其是 YD（₁）样为了平衡各种方法之间的差异，我们对几种方法加以综合，于是各种类型有机质丰度的恢复公式可以表示如下。

R_c 与 H/ C、HI、T_{max} 的关系式

₁ 型

$$R_c = 4.3505 - 3.6603 H/ C + 1.9234 \times 10^{-3} HI - 4.7535 \times 10^{-5} T_{max} \quad (6—45)$$

₂ 型

$$R_c = 2.6868 - 1.3994 H/ C - 6.7650 \times 10^{-4} HI + 8.140 \times 10^{-4} T_{max} \quad (6—46)$$

₁ 型

$$R_c = 1.4610 - 0.5201 H/ C + 4.9320 \times 10^{-4} HI + 3.0275 \times 10^{-4} T_{max} \quad (6—47)$$

R_c 与 H/ C、HI 的关系式

₁ 型

$$R_c = 4.6054 - 3.2906 H/ C + 1.1861 \times 10^{-3} HI \quad (6—48)$$

₂ 型

$$R_c = 3.1166 - 1.4298 H/ C - 0.7455 \times 10^{-3} HI \quad (6—49)$$

1 型

$$R_c = 1.7177 - 0.7014 H/C + 3.4043 \times 10^{-5} HI \quad (6-50)$$

R_c 与 H/C 的关系式

1 型

$$R_c = 1.7013 - 4.4864 H/C - 7.4273 H/C^2 + 2.7010 H/C^3 + 0.9238 \exp(-0.8820 H/C) \quad (6-51)$$

2 型

$$R_c = 2.1731 + 2.3237 H/C - 4.2220 H/C^2 + 1.4423 H/C^3 \quad (6-52)$$

1 型

$$R_c = 1.3971 + 0.6861 H/C - 1.9739 H/C^2 + 1.8514 H/C^3 \quad (6-53)$$

有了上述公式即可根据一个沉积盆地烃源岩实测地球化学参数 (H/C 原子比、 HI 、 T_{max} 等) 来进行原始有机质丰度的恢复。但由于参数越多误差越大, 所以单参数的恢复方法可能要好一些。要指出的是以上公式中缺少 2 型的, 这将在今后工作中加以补充。

第五节 下古生界生油层原始有机质丰度恢复实例

一、塔里木盆地下古生界

根据上述分析可知, 寒武—奥陶系的干酪根主要属于 1 型, 所以我们主要应用 1 型有机质的原始有机质丰度恢复公式 (6—53)。

由于该公式的计算结果为 100 % 排烃条件下的恢复系数, 而地下烃源岩中总有一部分可溶有机质存在, 所以应用时应考虑可溶有机质对恢复结果的影响。由于氯仿沥青 “A” 在制备过程中会损失较轻的烷烃 (C_{14}) 和少量芳烃, 因而一般情况下所测的氯仿沥青 “A” 偏低, 所以应该加以校正。除此之外, 对于碳酸盐岩样品, 可溶有机质中还应包括氯仿沥青 “C”, 即岩石中的包裹有机质和少量吸附有机质。但在一般的评价中, 只评价氯仿沥青 “A” 而未提及氯仿沥青 “C”, 这是不合适的, 尤其在有机质丰度及生烃潜力恢复时, 更应考虑氯仿沥青 “C” 部分。实际上, 不光是碳酸盐岩, 粘土岩中在抽提氯仿沥青 “A” 后, 其中仍含有大量吸附得较紧密的可溶有机质, 用酸处理后, 还可抽提出大量可溶有机质。这部分可溶有机质不同于碳酸盐岩中的包裹有机质, 而主要是吸附有机质, 为了方便我们也称其为氯仿沥青 “C”。所以, 总的来看, 岩石中可溶有机质的校正包括轻组分校正和氯仿沥青 “C” 的校正。

1. 可溶有机质的校正

碳酸盐岩中一般有两种可溶有机质，即氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”，它们之间在数量上应该有一定关系，由于氯仿沥青“ A ”数据较易得到，所以校正氯仿沥青“ A ”即是通过这种关系，用氯仿沥青“ A ”的数据近似确定出氯仿沥青“ C ”的量，氯仿沥青“ A ”与氯仿沥青“ C ”之和即为可溶有机质的量。

图 6—10 塔里木盆地奥陶系碳酸盐岩
氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”关系图

图 6—10 和图 6—11 分别为塔里木盆地寒武系、奥陶系中碳酸盐岩氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”

的关系图。据此图即可对可溶有机质进行校正。但应该指出奥陶系氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”的相关系数较高，为 0.88；而寒武系氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”的相关系数很小，仅为 0.50。其相关关系式分别为

寒武系

$$C = 0.3562A + 0.0065$$

奥陶系

$$C = 0.0039 \exp(80.3085A)$$

图 6—11 塔里木盆地寒武系碳酸盐岩
氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”关系图

由于回归此关系式时所用的氯仿沥青“ A ”及氯仿沥青“ C ”数据具有一定的范围，所以上述关系式也应有一个适用范围

对于寒武系，当 A = 0.03 % 时，用上述公式计算，当 A > 0.03 % 时，取 C = 0.017 %

对于奥陶系，当 A = 0.02 % 时，用上述公式计算，当 A > 0.02 % 时，取 C = 0.019 %

上述研究成果仅能适用于塔里木盆地寒武—奥陶系，对于其它地区，关系式则须另行确定。

泥质岩一般无氯仿沥青“ C ”的资料，但可以推测，对塔里木盆地高、过成熟的下古生界来说，泥质岩中的氯仿沥青“ A ”一般只有几十到几百 ppm。这可能主要是由于大量可溶有机质被粘土矿物吸附抽提不出来所致，因为粘土矿物的吸附性是很大的。所以，塔里木盆地高、过成熟泥质岩的氯仿沥青“ C ”应比氯仿沥青“ A ”还要高。

表 6—23 为塔里木盆地几个泥质岩样品的氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”资料。遗憾的是下古生界只有一个数据，但从总的数据分布情况来看，还是有一定规律可循的。三叠系样品的氯仿沥青“ C ”/ 氯仿沥青“ A ”均在 1.0 附近波动，而奥陶系样品的氯仿沥青“ C ”/ 氯仿沥青“ A ”高达到 1.58。这主要是由于三叠系样品的成熟度低，未发生或很少发生运

移，这就使得氯仿沥青“ A ”较多，故而氯仿沥青“ C ”/ 氯仿沥青“ A ”较低；而奥陶系样品由于大量排烃而使得氯仿沥青“ A ”减少，因而氯仿沥青“ C ”/ 氯仿沥青“ A ”要高。根据上述数据分布特点，我们近似的取 1. 5 作为塔里木盆地下古生界泥质岩氯仿沥青“ C ”的校正系数，即：氯仿沥青“ C ” = 1. 5 氯仿沥青“ A ”。但氯仿沥青“ A ”应 80pp m，当氯仿沥青“ A ” > 80pp m 时，近似取氯仿沥青“ C ” = 1. 5 × 80 = 120pp m。

表 6—23 塔里木盆地部分泥岩氯仿沥青“ A ”和氯仿沥青“ C ”数据表

井 号	时 代	井 段 (m)	氯仿沥青“ A ” (pp m)	氯仿沥青“ C ” (pp m)	氯仿沥青“ C ”/ 氯仿沥青“ A ”
英买 2 井	奥陶系	5685	80	126	1. 580
轮南 4 井	上三叠统	4776	391	414	1. 061
解放 100 井	三叠系	4394	213	191	0. 890
轮南 22 井	三叠系	4580	295	156	0. 991
吉拉克 109 井	三叠系	4334	89	103	1. 151

2 轻质组分的校正

塔里木盆地下古生界有机质主要为 I_1 型，因而其轻质组分的校正可利用 YD 样品的热模拟实验结果。即利用液态产物中碳数小于 1. 5 的组分所占百分比与演化阶段（H/ C）的关系（式 6—35）进行校正。未测 H/ C 原子比数据的样品，其 H/ C 原子比值的确定根据 H/ C 原子比和 R_o 的回归关系式 $H/ C = F(R_o)$ 而定，将塔里木盆地下古生界已知 H/ C 原子比与 R_o 的数据代入后即可求得回归关系式如下

$$H/ C = 1. 151 R_o^{-0. 763} \qquad R = 0. 93$$

该方程式的回归共用了 15 个数据点，其 H/ C 原子比的实测值、理论值和理论值与实测值之差如表 6—24 所示。可见，|差值| < 0. 1 的数据点为 10 个，占 67 %；0. 1 < |差值| < 0. 15 的点为 4 个，占 27 %；0. 25 > |差值| > 0. 2 的点仅一个，所以据上述方程计算的结果基本可信。应该指出，由于资料点不多，所以数据点未按时代、岩性分开。

根据上述恢复系数（100 % 排烃）的意义，我们利用下面的公式进行丰度恢复

$$C_o = R_c [C_r - (A + C) / 1. 22]$$

式中 C_o ——原始有机质丰度；
 C_r ——残余有机质丰度；
 R_c ——有机质丰度恢复系数；
(A + C) ——不经轻质烃校正，因为轻质烃易损失，可以认为 C_{org} 中一般不包含其所含的有机碳；

1. 22——有机质与其所含有机碳之比。

表 6—24 H/ C 原子比实测值与理论值的比较表

实 测	理 论	实测—理论	实 测	理 论	实测—理论
0. 45	0. 50	0. 05	0. 28	0. 31	0. 03
0. 42	0. 51	0. 09	0. 81	0. 66	- 0. 15
0. 60	0. 58	- 0. 02	0. 30	0. 26	- 0. 04
0. 55	0. 57	0. 02	0. 85	0. 88	0. 03
0. 66	0. 79	0. 13	0. 96	0. 84	- 0. 12
0. 72	0. 75	0. 03	0. 35	0. 38	0. 03
0. 78	0. 71	- 0. 07	0. 74	0. 88	0. 14
0. 91	0. 66	- 0. 25			

恢复结果如表 6—25 所示。

由表 6—25 可见，奥陶系泥岩有机碳含量在英买力地区最低，小于 0. 40 %；库南地区最高，可达 1. 429 %；而轮南和塔东地区为 0. 50 % ~ 0. 70 % 之间；塔中地区无料，详细情况不清楚。奥陶系碳酸盐岩同样在英买力地区表现为最小值，低于 0. 15 %；塔中和轮南地区相近，在 0. 25 % ~ 0. 35 % 之间；库南地区最高，为 1. 19 %；塔东地区无资料，据沉积相推测其值应更高。

表 6—25 塔里木盆地下古生界原始有机质丰度恢复结果表

井 号	层 位	岩 性	残余有机碳 (%)	原始有机碳 (%)	有机碳恢复系数
塔东 1 井	奥陶系	泥 岩	0. 210	0. 641	3. 142
	寒武系	碳酸盐岩	1. 860	5. 785	3. 148
	寒武系	泥 岩	2. 180	6. 820	3. 143
群克 1 井	奥陶系	泥 岩	0. 252	0. 571	2. 409
轮南 48 井	奥陶系	泥 岩	0. 090	0. 169	2. 240
轮南 46 井	奥陶系	泥 岩	0. 090	0. 216	2. 511
	奥陶系	碳酸盐岩	0. 282	0. 664	2. 702
英买 1 井	奥陶系	泥 岩	0. 120	0. 218	2. 062
	奥陶系	碳酸盐岩	0. 070	0. 113	1. 927

续表

井 号	层 位	岩 性	残余有机碳 (%)	原始有机碳 (%)	有机碳恢复系数
轮南 1 井	奥陶系	碳酸盐岩	0.310	0.582	1.981
轮南 16 井	奥陶系	碳酸盐岩	0.090	0.161	2.008
塔中 4 井	奥陶系	碳酸盐岩	0.330	0.700	2.240
塔中 3 井	奥陶系	碳酸盐岩	0.140	0.285	2.330
	寒武系	碳酸盐岩	0.170	0.346	2.330
轮南 10 井	奥陶系	碳酸盐岩	0.090	0.176	2.424
库南 1 井	奥陶系	碳酸盐岩	0.420	1.190	2.924
	奥陶系	泥 岩	0.510	1.429	2.906
	寒武系	泥 岩	2.030	6.165	3.069
	寒武系	碳酸盐岩	0.770	2.311	3.099
英买 9 井	奥陶系	碳酸盐岩	0.034	0.054	2.224
轮西 1 井	奥陶系	碳酸盐岩	0.030	0.034	2.702
英买 7 井	奥陶系	碳酸盐岩	0.069	0.179	2.695
轮南 54 井	奥陶系	碳酸盐岩	0.150	0.297	2.240
轮南 2 井	奥陶系	碳酸盐岩	0.050	0.109	2.560
	奥陶系	泥 岩	0.280	0.712	2.810
英买 2 井	奥陶系	碳酸盐岩	0.070	0.140	2.560
解放 123 井	奥陶系	碳酸盐岩	0.026	0.019	1.296
塔中 5 井	奥陶系	碳酸盐岩	0.175	0.324	2.221
	寒武系	碳酸盐岩	0.203	0.390	2.156
塔中 1 井	寒武系	碳酸盐岩	0.300	0.792	2.830

寒武系泥岩仅有两口井资料（表 6—25），均大于 6.00 %。碳酸盐岩在塔东地区有最大值（5.785 %），其次为库南 1 井（2.31 %）；塔中地区较低，从 0.346 % ~ 0.792 %；英买力和轮南地区无资料。总的来看，寒武系有机质丰度表现为西南低、东北高的特征。

二、鄂尔多斯盆地奥陶系

已经知道，该套地层碳酸盐岩有机质类型主要为Ⅰ型，从其干酪根碳同位素（¹³C）多小于 - 28‰的情况看，主要用Ⅰ型有机质丰度恢复公式进行有机质丰度恢复（公式 6—53）。

恢复方法与塔里木盆地相同，即考虑可溶有机质校正，其差别在于氯仿沥青“C”的校

正公式不同，采用如图 6—12 所示曲线近似校正氯仿沥青“C”，回归方程为：

$$C = 0.0009 \ln A + 0.0083$$

该方程的相关系数仅为 0.7，但由于恢复本身就带有某种近似性，所以上述方程可以近似采用，恢复结果如表 6—26 所示。

图 6—12 鄂尔多斯盆地碳酸盐源岩氯仿
沥青“ A ”与氯仿沥青“ C ”的关系图

表 6—26 鄂尔多斯盆地奥陶系碳酸盐岩有机质丰度恢复结果表

井号	残余有机碳 (%)	原始有机碳 (%)	井号	残余有机碳 (%)	原始有机碳 (%)	井号/ 地区	残余有机碳 (%)	原始有机碳 (%)
李华 1	0.14	0.378	李 1	0.12	0.324	天深 1	0.16	0.453
陕参 1	0.15	0.409	天 1	0.16	0.432	麒参 1	0.65	1.773
陕 11	0.09	0.245	任 3	0.17	0.464	洲 1	0.30	0.855
米 1	0.31	0.843	耀参 1	0.20	0.561	吉 1	0.35	0.791
城川 1	0.13	0.355	庆深 1	0.20	0.57	永参 1	0.23	0.645
环 14	0.15	0.346	榆 9	0.26	0.69	铺 1	0.18	0.486
任 1	0.12	0.304	陕 13	0.17	0.466	陇县	0.15	0.407
刘庆 7	0.13	0.336	陕 6	0.32	0.881	泾阳	0.1	0.375
黄深 1	0.31	0.882	镇川 1	0.18	0.481	富平	0.1	0.273

由表 6—26 可见，经恢复之后，有机质丰度都提高了两倍多至三倍，这一方面说明了其原始丰度较高，另一方面也说明原始生烃能力是很大的。

第七章 高过成熟海相烃源岩生烃潜力及其恢复

第一节 烃源岩与干酪根生烃潜力的概念

烃源岩的生烃潜力是指单位质量源岩中已降解生成油气的有机质和可以降解生成油气但还未降解的那部分有机质之和，以 $\text{mg/g}_{\text{岩石}}$ 表示。已降解生成油气的有机质相当于岩石中的可溶有机质，可以降解但还未降解的有机质相当于干酪根中未降解的部分，它们分别相当于岩石热解仪 (Rock - Eval) 测得的 S_1 和 S_2 ，单位为 $\text{mg}_{\text{烃}}/\text{g}_{\text{岩石}}$ 。干酪根生烃潜力是指干酪根中可以降解生成油气的部分与总干酪根重量之比，以百分比表示，它与烃源岩生烃潜力中的 S_2 部分相当，二者之间具有一定的换算关系。假设 S_1 为源岩中已生成油气的量， S_2 为源岩中未降解的烃，再设此源岩中干酪根的生烃潜力为 P_k ，残余固体有机碳为 Cr (%)。则源岩生烃潜力 P_r 可以近似表示：

$$P_r = S_1 + Cr \cdot P_k \cdot 1220$$

(7—1)

式中 1220 为 1000 mg 有机碳对应的有机质量，此值对于不同类型有机质在不同的演化阶段不同 (表 7—1)，这里的取值为人们普遍采用的数值。从有机质演化阶段来看，烃源岩和干酪根生烃潜力可分为原始生烃潜力和残余生烃潜力，前者是指成油门限附近的生烃潜力；后者是指成油门限之后某演化阶段的生烃潜力。目前高过成熟海相烃源岩的生烃潜力主要就是残余生烃潜力。

表 7—1 有机质与有机碳的转换系数表

有机质类型 演化阶段			
成岩阶段	1. 25	1. 34	1. 48
成熟阶段	1. 20	1. 19	1. 18

第二节 烃源岩生烃潜力的影响因素

由 (7—1) 式可见，烃源岩生烃潜力与 S_1 、残余有机碳和干酪根残余生烃潜力有关，而 S_1 又和残余有机碳均与有机质类型、演化阶段、岩性和排烃条件等因素有关，干酪根残余生烃潜力与干酪根的结构特征、热演化特征等因素有关。所以从烃源岩和干酪根生烃潜力定义来看，它们都主要受有机质类型、岩石沉积环境、热演化作用、成岩作用和次生改造作用的影响。另外烃源岩生烃潜力还受到岩性、排烃条件的控制。

一、有机质类型

型干酪根原始氢含量高、氧含量低，富含类脂物，直链烷烃多，多环芳烃和含氧官能

团少，主要来源于水生生物如藻等，生烃潜力最大。Ⅱ型干酪根原始氢含量较高，但低于Ⅰ型，氧含量较低，中等长度直链烷基和环烷基多，亦含较多芳香烃和杂原子官能团，主要来源于水生生物和微生物及部分高等植物的混合，生烃潜力中等。Ⅲ型干酪根原始氢含量低，氧含量高，以含多环芳香烃及含氧官能团为主，直链烷基少，主要来源于陆源高等植物，生烃潜力最低。

据 Tissot 等（1978）的研究，Ⅰ型干酪根生烃潜力为 89.5%，Ⅱ型干酪根生烃潜力为 69.5%，Ⅲ型干酪根生烃潜力为 31.3%。此数据已被许多盆地模拟研究者所采用。近十多年来，对于干酪根生烃潜力的研究发展很快，方法也很多，如化学平衡法、元素比值算法及热模拟实验法等。同时，已有很多学者发表了很有意义的研究成果（表 7—2）。

表 7—2 有机质生烃潜力（%）一览表

研究者	生烃潜力 名称	生烃潜力 单位	干 酪 根 类 型				
				1	2	1	2
B. P. Tissot	最大生油潜量	有机碳	89.5	69.5		31.3	
J. Espitalie	生油潜力	有机碳	88.9	57.7		8	
邬立言等	生烃率	有机碳	84	49	36.1	26	7.3
Kinghorn R. R. F. 等	产烃率	干酪根	80	60		40	
吴大华	产烃率	干酪根	79.73	61.7		41.7	
Buswell	理论产气率	单质酸类	71.8	26.6			
美埃克森石油公司	最大生烃率	总有机质	63	48	16	1	0
黄旭楠等	最大生油潜量	干酪根	60	40		20	
D. W. 瓦不列斯	总油量	干酪根	53	28		16	
尚慧芸等	最大产烃率	有机碳	47.01	20.9	26	8.39	
杨强等	生烃率	干酪根	41.69	27.8	16.37	8.02	
李永康等	最大生烃率	干酪根	41.1	27.8	20	6.7	
黄第藩等	最大累积生烃率	有机碳	40	36	20	105	
李汶国	最大累积生油气量	干酪根	37.18	24.13		9.8	
安风山	生烃潜量	有机碳	56.68~36.5	22.9		8.64	
J. G. Erdman	甲烷最大收率	单质酸类	34	18.8		4.1	

由表 7—2 可见，各学者对生烃潜力的研究结果有很大差异。Ⅰ型有机质生烃潜力在 37.13%~89.5% 之间，Ⅱ型有机质生烃潜力在 20.9%~69.5% 之间，Ⅲ型有机质生烃潜力在 6.7%~41.7% 之间。不同类型有机质生烃潜力数值有很大重叠，这主要与各研究者采用的研究对象、研究方法及认识不同而造成的。但共同的特征是生烃潜力与有机质类型密切相关，归根结底就是有机质类型取决于其显微组分组成，因为不同的显微组成其生烃潜力不同，这样显微组分组成和数量的不同必然导致干酪根生烃潜力的差异。

二、沉积环境

由于沉积环境决定了有机质的来源，也即决定了有机质的类型，因而影响到有机质与烃源岩的生烃潜力。

海洋环境中的浅海和海湾环境是沉积有机质的富集区，往往形成具较高生烃潜力的烃源

岩。对于内陆海或者障壁的陆缘海，由于它们接近陆地，有较丰富的陆源物质供应，因而常常形成Ⅱ型有机质，其有机质和烃源岩具有较高的生烃潜力。而无障壁的开阔海洋，特别是碳酸盐岩发育的浅海，有机质主要由其自身提供，因而常常形成Ⅲ型有机质，其有机质和烃源岩具很高的生烃潜力。过渡沉积环境兼有海洋和陆地的某些特征，其有机质来源具明显的二元性，Ⅱ型有机质是其常见的重要类型，有机质和烃源岩的生烃潜力较高。湖泊沉积环境的有机质来源除其自身产生的水生生物外，同时，陆源有机质的影响也较大，由于其沉积物质具有环带状分布的特点，因而其有机质的分布亦具此规律，一般由边缘到湖中心，有机质类型逐渐变好，即有机质和烃源岩的生烃潜力越来越大。

由上述可见，对于海相烃源岩来说，尤其是碳酸盐烃源岩，其母质主要为富氢组分，因而其生烃潜力一般都比较高，达到了Ⅱ、Ⅲ型烃源岩的水平。而陆相烃源岩则很复杂。

此外，沉积环境的氧化—还原条件也影响了有机质的生烃潜力。若有机质处于缺氧的还原环境，厌氧细菌就会非常活跃，这些细菌会选择性分解某些物质成分而形成干酪根及一些富脂肪结构物质，利于成烃物质的保存，由此形成的干酪根具有相对高的生烃潜力。若有机物沉积后处于一种含氧丰富的氧化环境内，则喜氧细菌就会非常活跃，这些细菌将比厌氧细菌分解更多的有机质而形成很多含氧化合物，这就不利于生烃物质的保存，因而由此形成的干酪根具有相对低的生烃潜力。

三、成岩作用

成岩作用阶段是沉积有机质向干酪根转变的重要阶段。沉积有机质随沉积物沉积到水体底部后，将不断在上覆沉积物沉积作用下向下埋深。在埋藏的初期阶段，各种微生物作用非常活跃，在这些微生物作用下，沉积有机质将发生重大变化。蛋白质、糖类等不易成烃（生烃潜力小）的有机生化组分不断通过水解作用等而消失，发生去羧基、去氨基、去羟基、去硫等作用，同时也发生去甲基作用形成未成熟生物甲烷气。而此阶段较稳定的类脂物组分将得以保存至更深地层中，从而提高了源岩和有机质的生烃潜力。

此外，在烃源岩不断埋深的过程中，有可能在构造运动的影响下使之抬升，并暴露地表而遭受风化剥蚀。如前所述的塔里木盆地和鄂尔多斯盆地下古生界高过成熟烃源岩即是如此。大气淡水的作用不仅使得岩石发生溶解、去白云岩化、去膏化及氧化等多种作用，而且严重地影响着其所含有机质的性质。其最重要的影响就是使得生烃潜力较大的藻质体向惰性化方向发展，从而生烃潜力大大降低（据张爱云，1994）。

四、热演化作用

成岩作用阶段之后，有机质开始进入深成作用阶段，此时温度将起主要作用。随着温度的升高，在粘土矿物的催化作用下干酪根上联接的脂族结构将发生降解脱离干酪根参与油气中，因而干酪根中可降解的部分将不断减少，即其生烃潜力不断下降。图7—1为鄂尔多斯盆地天深1井寒武—奥陶系高过成熟海相烃源岩热解参数演化图。由图可见，岩石潜在产油率、氢指数、有效碳与降解潜率均随埋藏深度增加而不断下降。同时有机质类型指数也不断下降，氧指数有增加趋势，即明显地表现为随演化程度的增加，岩石与有机质生烃潜力逐渐下降。可见，热演化作用对生烃潜力的影响起着决定性的作用。

综合上述分析可见，在有机质生烃潜力的影响因素中，有机质类型、沉积环境和成岩作用主要影响有机质的原始生烃潜力，而热演化作用与构造作用主要影响有机质的残余生烃潜力。

图 7—1 天深 1 井下古生界烃源岩热解演化特征图

第三节 高过成熟海相烃源岩生烃潜力

高过成熟海相烃源岩的生烃潜力是其原始有机质生烃潜力经过强烈热演化之后的残余生烃潜力，由于大量生烃的高峰阶段已经结束，干酪根残余生烃潜力已经很低或近枯竭，因而使得烃源岩生烃潜力已普遍很低。

我国高过成熟海相烃源岩的生烃潜力在华北地区、南方各省区、鄂尔多斯盆地、塔里木盆地主要表现为低值，这是我国高过成熟海相烃源岩的主要特点之一。

表 7—3、表 7—4、表 7—5、图 7—2、图 7—3 为我国部分地区高过成熟海相烃源岩的热解 (Rock - Eval) 资料。可见，我国高过成熟海相烃源岩生烃潜力 ($S_1 + S_2$) 极低，极少有 $S_1 + S_2$ 大于 $1 \text{ mg 烃/ g}_{\text{岩石}}$ 的样品，一般都在 $0.6 \text{ mg}_{\text{烃/ g}_{\text{岩石}}}$ 以下，岩石热解氢指数一般也只有几 $\text{mg}_{\text{烃/ g}_{\text{岩石}}}$ ，极少数样品可大于 $100 \text{ mg}_{\text{烃/ g}_{\text{岩石}}}$ 。造成上述烃源岩生烃潜力很低的原因主要有两个，一个是强烈的热演化作用造成，因而使得 S_2 值很低，另一个原因是已生成的烃在漫长的地质历史过程中由于压实排烃、微裂缝排烃、扩散排烃、渗滤排烃等作用及构造运动的影响而大量地排出烃源岩，因而使得岩石中的 S_2 也普遍很低。各种因素综合作用的结果就使得 $S_1 + S_2$ 很低。若用 Tissot 等 (1978) 提出的热解 (Rock - Eval) 评价生油岩的标准为界限，则这些高过成熟的海相生油岩几乎全部为非烃源岩，而这明显不符合实际情况，因为在四川盆地和塔里木盆地都已发现了以古老高过成熟海相岩石作为油气源的油气藏。

表 7—3 华北北部中上元古界岩石热解氢指数 (mg g_{org}) (据郝石生等, 1990)

地区	平泉	兴隆	蓟县	京 101 井	十三陵	下花园
碳酸盐岩	18 ~ 244	10 ~ 165	3 ~ 50	0.2 ~ 19	7 ~ 43	25 ~ 70
泥岩	3 ~ 18	3 ~ 83	4 ~ 6	1 ~ 15	0.8 ~ 3	47 ~ 444

表 7—4 南盘江地区茅口组碳酸盐岩热解结果 (据邬立言等, 1986)

剖面位置	有机碳 (%)	S ₁ (mg/g)	S ₂ (mg/g)	S ₁ + S ₂ (mg/g)	氢指数 (mg/g)
广西隆林常么	0.01	0.01	0.02	0.03	140
广西南丹	0.10	0.03	0.01	0.04	14
贵州罗甸沫阳	0.011	0.01	0.01	0.02	33
广西来宾牛角山	0.18	0.01	0.018	0.028	7
贵州贵空闻江寺	0.27	0.02	0.055	0.075	92
贵州平塘马坡	1.36	0.12	0.54	0.66	42
贵州嘉波朝阳	0.39	0.13	0.26	0.39	12
贵州盘县上平川	0.29	0.01	0.01	0.02	4

表 7—5 安徽宁国和苏南宁镇高过成熟海相烃源岩热解数据表 (据邬立言等, 1990)

安徽宁国地区	层位	岩性	有机碳 (%)	S ₁ (mg/g)	S ₂ (mg/g)	S ₁ + S ₂ (mg/g)
	中志留统	深灰色粉砂泥岩	0.1 ~ 0.24			0.09 ~ 0.20
	下志留统	泥岩	0.09 ~ 1.37			0.03 ~ 0.69
	上奥陶统	灰黑色泥岩	0.27 ~ 1.13			0.04 ~ 0.24
	中奥陶统	灰黑色泥岩	0.09 ~ 1.24			0.08 ~ 0.15
	下奥陶统	灰黑色泥岩	0.04 ~ 1.13			0.02 ~ 0.17
	上寒武统	灰色泥灰岩	0.21 ~ 3.11			0.06 ~ 0.34
	中寒武统	灰色硅质泥岩	0.41 ~ 1.58			0.08 ~ 0.09
	中寒武统	灰色灰岩	0.23 ~ 1.37			0.07 ~ 0.11
	下寒武统	泥岩	0.73 ~ 9.93			0.09 ~ 0.3
	震旦系	灰黑色硅质泥岩	0.32 ~ 3.93			0.03 ~ 0.32
苏南宁镇地区	上泥盆统	灰色泥岩	0.61 ~ 0.83	0.02 ~ 0.02	0.05 ~ 0.06	0.07 ~ 0.08
	下志留统	深灰色泥岩	0.05 ~ 2.08	0.01 ~ 0.04	0.03 ~ 0.08	0.04 ~ 0.11
	上奥陶统	灰色泥岩	0.03 ~ 0.4	0.03 ~ 0.03	0.02 ~ 0.02	0.05 ~ 0.05
	下奥陶统		0.02 ~ 0.09	0.01 ~ 0.04	0.02 ~ 0.04	0.03 ~ 0.08
	上寒武统	深灰色灰岩	0.03 ~ 0.07	0.01 ~ 0.04	0.01 ~ 0.04	0.02 ~ 0.06
	中寒武统	深灰色白云岩	0.04 ~ 0.07	0.01 ~ 0.06	0.02 ~ 0.06	0.04 ~ 0.12
	下寒武统	深灰色白云岩	0.04 ~ 0.04	0.01 ~ 0.06	0.02 ~ 0.06	0.04 ~ 0.12
	下寒武统	黑色页岩	0.02 ~ 0.38	0.01 ~ 0.06	0.01 ~ 0.06	0.02 ~ 0.10
	震旦系	深灰色白云岩	0.02 ~ 0.10	0.01 ~ 0.03	0.02 ~ 0.06	0.03 ~ 0.09

图 7—2 鄂尔多斯盆地奥陶系岩样热解氢指数频率分布图

图 7—3 塔里木盆地下古生界热解 $S_1 + S_2$ 频率分布图

要对具如此低生烃潜力，并且有机碳含量及可溶有机质均很低的高过成熟海相烃源岩进行正确的油气资源评价，除对其进行有机质丰度恢复外，还必须对其原始有机质生烃潜力进行恢复。将原始有机质丰度、生烃潜力及残余有机碳含量、生烃潜力相结合才能对其作出相对正确的评价，当然这一切评价工作的进行都应与烃源岩的地质演化史和有机地球化学演化史密切配合。

第四节 烃源岩原始生烃潜力的恢复方法

公式 (7—1) 表明了某演化阶段时烃源岩生烃潜力与干酪根生烃潜力的关系, 式中参数 S_1 同时受热演化作用和排烃作用控制, 参数 P_k 和 C_r 主要受热演化作用的影响。据各参数的意义, 若不考虑成熟油气, 则在成油门限即原始阶段时 $S_1 = 0$; P_k 等于干酪根原始生烃潜力 (P_{k0}); C_r 也等于原始有机碳含量 (C_0); P_r 等于烃源岩原始生烃潜力 (P_{r0})。也就是说成油门限 (原始阶段) 时, 烃源岩生烃潜力和干酪根生烃潜力存在如下关系

$$P_{r0} = C_0 \cdot P_{k0} \cdot 1220$$

可见, 恢复烃源岩原始生烃潜力即可通过恢复原始有机碳含量和干酪根原始生烃潜力来进行。

已经知道, 干酪根生烃潜力的变化主要决定于热演化作用, 基于干酪根降解成烃理论提出其原始生烃潜力恢复公式; 同时干酪根类型与其碳同位素值的大小有着密切的关系, 而不同类型的干酪根, 其生烃潜力是不相同的, 所以用干酪根碳同位素值也可以对其原始生烃潜力进行恢复。综合上述分析共提出以下三种恢复干酪根生烃潜力的方法。

在进行生烃潜力恢复时, 首先须明确降解率的概念, 它是指干酪根的已降解部分与总可降解的部分之比。随演化程度增加, 其值趋近于 1。这样在已知其演化阶段、干酪根残余生烃潜力及降解率之后即可对其原始生烃潜力进行恢复。

一、三参数数学模型恢复法

根据干酪根降解成烃的理论, 干酪根中有各种不同结构的碳。

设 C_0 代表原始干酪根有机碳; C_s 代表干酪根固定碳即不能降解的有机碳 C_u 代表干酪根中的可降解碳; C_{tu} 代表已转化的可降解碳; C_{nu} 代表干酪根中未转化的可降解碳; P_k 代表干酪根残余生烃潜力; D 代表干酪根降解率。

则

$$P_k = C_{nu} / (C_s + C_{nu})$$

又

$$D = C_{tu} / C_u$$

于是

$$C_u = C_0 - C_s = P_k \cdot (C_0 - C_{tu}) + D \cdot C_u$$

移项得

$$C_u (1 - D) = P_k \cdot (C_0 - C_{tu})$$

原始生烃潜力

$$\begin{aligned} P_0 &= C_u / C_0 \\ &= \frac{P_k \cdot (C_0 - C_{tu})}{C_0 (1 - D)} \\ &= \frac{P_k}{1 - D} \cdot \frac{C_0 - C_{tu}}{C_0} \end{aligned}$$

式中 $C_o - C_{tu} = C_s + C_{nu} = C_r$, C_r 为残余干酪根有机碳。则

$$\frac{C_o - C_{tu}}{C_o} = \frac{C_r}{C_o} = \frac{1}{R_c}$$

R_c 为有机碳恢复系数。

最后得原始有机质生烃潜力计算公式为

$$P_{ko} = \frac{P_k}{R_c(1 - D)} \quad (7-2)$$

此式中共用了 P_r 、 R_c 、 D 三个参数，故称为原始有机质生烃潜力三参数恢复方法。

上述公式中的干酪根残余生烃潜力 (P_k)、降解率 (D) 可据干酪根的热解 (Rock - Eval) 分析加以确定；有机碳恢复系数 (R_c) 可据第二章的恢复方法加以确定。

二、两参数数学模型恢复法

干酪根从原始阶段演化到某一成熟阶段时，其生烃潜力成为残余生烃潜力 (P_r)，假设该阶段其干酪根中的碳基数为 1，并且从原始阶段演化到该阶段时其失去的碳相对于残余干酪根中的碳为 X_c (%)，那么原始生烃潜力可表示如下

$$P_{ko} = (X_c + P_k) / (1 + X_c)$$

有机碳恢复系数可表示为

$$R_c = (1 + X_c) / 1 = 1 + X_c$$

则

$$P_{ko} = \frac{R_c + P_k - 1}{R_c} \quad (7-3)$$

此式中共用了两个参数 R_c 和 P_k ，故称此式为原始有机质生烃潜力的两参数恢复法。只要知道了干酪根类型及其在某一演化阶段时的残余生烃潜力 (P_k) 和有机碳恢复系数 (R_c) 即可算出其原始生烃潜力。

从上面两个公式来看，公式 (7-2) 需要知道三个参数，而公式 (7-3) 只需要知道二个参数，从误差分析方面来考虑，所选参数越多，往往误差也越大，因而公式 (7-3) 要比公式 (7-2) 更容易，并且准确地计算有机质原始生烃潜力。

三、同位素数学模型恢复法

干酪根的碳同位素组成反映了其原始母质的特点，不同来源的显微组分其碳同位素是有差别的。在生物的组成中，纤维素、木质素和类脂物组成一个逐渐富集重碳同位素的序列，即其碳同位素值是逐渐变轻的。一般型干酪根富含类脂物，以含轻碳同位素为特征，腐殖型干酪根、木质素、镜质体等以含重碳同位素为特征。也就是说，有机质类型越好，生烃潜力越高，其碳同位素越轻；反之则碳同位素越重。

我们热模拟实验中四个样品（AS、YD、HT、GZ）的碳同位素值与氢指数的关系如图 7—4。

由图 7—4 可见，在 $^{13}\text{C} > -29\text{‰}$ 时，它们的干酪根碳同位素存在如下关系

$$^{13}\text{C}_{\text{YD}} < ^{13}\text{C}_{\text{HT}} < ^{13}\text{C}_{\text{GZ}}$$

而它们的干酪根氢指数具有如下关系

图 7—4 模拟样品干酪根碳同位素与氢指数的关系图

$$\text{HI}_{\text{YD}} > \text{HI}_{\text{HT}} > \text{HI}_{\text{GZ}}$$

表现为碳同位素愈轻，氢指数愈大，即它们的类型越来越差，生烃潜力越来越小。但在 ^{13}C 小于 -29‰ 时却出现了相反的变化特征，表现为碳同位素愈轻，氢指数愈小。另外，据热模拟实验结果与自然演化的研究均表明在油气形成过程中，干酪根的碳同位素组成未发生明显的变化（黄第藩，1990；郝石生，1990 等），因为根据碳同位素动力学分馏原理，在油气形成过程中，由于干酪根降解形成的油气是富轻碳同位素的，但由于生烃过程伴随有大量 CO_2 的生成，而 CO_2 是富重碳同位素的，二者平衡的结果，就使得干酪根的碳同位素值变化很小（Tissot 等，1978）。

据此可以说明，干酪根的碳同位素值能够反映其原始地球化学特征，某种类型的未成熟干酪根可以大致对应于某个特定的碳同位素值。

干酪根的生烃潜力也是划分其类型的重要地球化学指标，但由于它是随演化程度的增加而降低的，这样，同一种类型的干酪根在不同的演化阶段，其生烃潜力与碳同位素值之间就不存在一一对应的关系，而是多对一的关系。

所以在利用生烃潜力确定原始有机质类型时，应该用有机质的原始生烃潜力，也即在研究干酪根的碳同位素与生烃潜力的关系时，应该使用未成熟干酪根的资料。生烃潜力可以用氢指数（HI）来表示。

据我们的实验结果（图 7—4），碳同位素值与原始干酪根氢指数有一定的相关关系。利用我们的实验数据再结合其他学者的资料（表 7—6），可以作出 ^{13}C 与氢指数之间的关系图（图 7—5）。图中各资料点对应的干酪根均处于低熟或未熟阶段。

表 7—6 未成熟干酪根的氢指数和 ^{13}C 数据表
(部分资料据黄第藩教授等，1984)

样 号	氢 指 数	^{13}C (‰)	样 号	氢 指 数	^{13}C (‰)
1	582	- 22. 96	12	237	- 26 08
2	64	- 23. 81	13	440	- 26 65

续表

样 号	氢 指 数	¹³ C (‰)	样 号	氢 指 数	¹³ C (‰)
3	333	- 25. 93	14	483	- 27. 02
4	183	- 25. 82	15	751	- 28. 43
5	177	- 25. 64	16	432	- 27. 20
6	1228	- 28. 29	17	517	- 27. 10
7	1039	- 28. 37	G L H	885	- 30. 60
8	928	- 28. 45	Y D	965	- 28. 90
9	840	- 27. 26	A S	897	- 31. 90
10	442	- 26. 10	H T	631	- 27. 63
11	538	- 26. 40	G Z	234	- 25. 10

由图 7—5 可见，除去一个异常点外（- 22. 96‰，582），其余各点的变化具有一定的规律性。¹³C 从 - 24‰开始，随碳同位素变轻，HI 越来越大，当达到 - 28. 0‰ ~ - 29‰左右时，几个点的 HI 普遍具有高值特征，有的甚至超过 1000 m g_烃/ g_{C org}，之后，氢指数随碳同位素变轻而略有降低。这种情况可能说明 ¹³C 在 - 28‰ ~ - 29‰范围内，干

图 7—5 干酪根碳同位素与氢指数的关系

酪根据有最高的原始生烃潜力。

根据未成熟或低成熟干酪根氢指数与 ¹³C 的上述分布特点，可以回归出氢指数与 ¹³C 的相关关系式（图 7—6）。回归时舍掉了（- 22. 96‰，582）点及两个氢指数 > 1000 的点，舍掉前一个点因为它可能属异常情况；舍掉后两个点是考虑到，在全世界范围内已发现的碳酸盐岩或泥质岩的 HI 大多小于 1000 m g_烃/ g_{C org}。

回归关系式为：

图 7—6 干酪根碳同位素与氢指数的相关关系图

HI = a₀ + a₁ · + a₂ · 2 + a₃ · 3 + a₄ · 4 + a₅ · 5

式中 $a_0 = -4483250$ $a_1 = -851848$
 $a_2 = -64370$ $a_3 = -2417.54$
 $a_4 = -45.1209$ $a_5 = -0.334818$
 $= {}^{13}\text{C}$

一般情况，我们以 P_o 表示有机质的原始生烃潜力，于是用 P_o 代替 HI 可得到原始生烃潜力的计算公式为

$$P_o = (a_0 + a_1 \cdot {}^{13}\text{C} + a_2 \cdot {}^{13}\text{C}^2 + a_3 \cdot {}^{13}\text{C}^3 + a_4 \cdot {}^{13}\text{C}^4 + a_5 \cdot {}^{13}\text{C}^5) / 1220 \quad (7-4)$$

根据原始数据的数值范围， ${}^{13}\text{C}$ 在 $-32\text{‰} \sim -23.5\text{‰}$ 之间时，上述公式有效。于是，利用公式可以计算不同 ${}^{13}\text{C}$ 值大致对应的原始生烃潜力。

当干酪根的 ${}^{13}\text{C} > -23.5\text{‰}$ 时，取 $P_o = f({}^{13}\text{C} = -23.5)$ ；当干酪根的 ${}^{13}\text{C} < -32.0\text{‰}$ 时，取 $P_o = f({}^{13}\text{C} = -32.0)$ 。

第五节 烃源岩和有机质原始生烃潜力恢复实例

由于资料所限，主要对塔里木盆地寒武—奥陶系生油层和鄂尔多斯盆地奥陶系生油层原始生烃潜力进行恢复。

一、塔里木盆地寒武—奥陶系

主要应用公式 (7-3)、(7-4) 对寒武—奥陶系生油层原始生烃潜力进行恢复。

利用公式 (7-3) 进行计算时，首先须已知干酪根残余生烃潜力 (P_r)，可根据干酪根热解氢指数确定；其次要知道原始有机质丰度恢复系数 (R_o)，其值的确定详见第二章。表 7-7 为塔里木盆地 8 口钻井寒武—奥陶系干酪根的氢指数和原始有机质丰度恢复系数数据。据此数据计算的各井原始有机质生烃潜力如表 7-7 中 P_{ko} 栏所示。

若没有干酪根的热解氢指数而只有岩石的热解氢指数，则可通过系数转换将岩石热解氢指数转换成干酪根热解氢指数。据邬立言等的研究结果，泥质岩热解氢指数比干酪根热解氢指数大 $20\% \sim 40\%$ ，我们取 30% 。则据热解结果计算的群克 1 井泥质岩及其干酪根的原始生烃潜力如表 7-8 所示。由表 7-7 和表 7-8 可见，其有机质原始生烃潜力最低为 41.7% ，最大为 68.4% ，基本达到了 I 型有机质的水平。结合烃源岩原始有机碳即可对烃源岩原始生烃潜力进行恢复如表 7-7、表 7-8 中 P_{ro} 栏所示。

表 7-7 烃源岩及有机质的原始生烃潜力恢复结果表

井号	层位	岩性	干酪根氢指数 ($\text{mg/g}_{\text{Corg}}$)	有机碳恢 复系数	干酪根原始 生烃潜力， $P_{ko}(\%)$	烃源岩原始生烃 潜力， $P_{ro}(\text{mg/g}_{\text{岩石}})$
解放 123 井	奥陶系	碳酸盐岩	298.2	1.296	41.7	0.1
英买 2 井	奥陶系	碳酸盐岩	42.2	2.56	62.3	1.1
轮南 16 井	奥陶系	碳酸盐岩	121.9	2.008	55.2	1.1
英买 9 井	奥陶系	碳酸盐岩	89.1	2.224	58.3	0.4

续表

井号	层位	岩性	干酪根氢指数 (mg g _{Org})	有机碳恢 复系数	干酪根原始 生烃潜力, P _{ko} (%)	烃源岩原始生烃 潜力, P _{ro} (mg/ g _{岩石})
塔中 1 井	寒武系	碳酸盐岩	21. 7	2. 830	65. 3	6. 3
塔中 3 井	奥陶系	碳酸盐岩	90. 9	2. 331	60. 3	2. 1
	寒武系	碳酸盐岩	48. 2	2. 330	58. 8	2. 5
塔东 1 井	寒武系	泥质岩	5. 9	3. 143	68. 3	48. 2
轮南 46 井	奥陶系	碳酸盐岩	137. 7	2. 702	67. 2	1. 3

表 7—8 群克 1 井高过成熟海相泥岩及其有机质原始生烃潜力恢复结果表

样号	残余有机碳 (%)	原始有机碳 (%)	有机质原始 生烃潜力 (%)	有机质残余 生烃潜力 (%)	岩石原始生烃潜力 (mg/ g 岩石)
35	0. 13	0. 39	68. 34	4. 10	3. 28
36	0. 23	0. 67	67. 95	6. 95	5. 54
37	0. 22	0. 67	68. 39	3. 34	5. 61
38	0. 27	0. 82	68. 32	4. 27	6. 80
39	0. 32	1. 00	68. 37	1. 33	8. 33
40	0. 24	0. 75	68. 40	1. 78	6. 22
41	0. 19	0. 50	66. 58	12. 63	4. 04
42	0. 17	0. 53	68. 36	1. 25	4. 43
43	0. 52	1. 59	68. 39	3. 22	13. 29
44	0. 45	1. 33	68. 16	5. 68	11. 08
45	0. 29	0. 86	68. 18	5. 51	7. 16
46	0. 37	1. 12	68. 32	4. 32	9. 32
47	0. 18	0. 55	68. 40	2. 96	4. 61
48	0. 10	0. 30	68. 21	5. 33	2. 48
49	0. 34	0. 99	68. 01	6. 58	8. 25
50	0. 21	0. 58	67. 24	10. 14	4. 73
51	0. 36	1. 04	67. 92	7. 11	8. 64
52	0. 21	0. 31	64. 08	47. 70	2. 39
53	0. 20	0. 59	68. 13	5. 86	4. 91
54	0. 23	0. 67	68. 05	6. 39	5. 59
55	0. 17	0. 50	68. 16	5. 64	4. 19
56	0. 07	0. 21	68. 16	5. 64	1. 73
57	0. 16	0. 47	68. 11	5. 98	3. 92
58	0. 25	0. 77	68. 40	2. 98	6. 41
59	0. 15	0. 42	67. 46	9. 24	3. 44
60	0. 16	0. 49	68. 41	2. 66	4. 11
61	0. 10	0. 39	68. 21	5. 33	2. 48

利用公式（7—4）计算有机质原始生烃潜力时只须已知干酪根碳同位素值即可。计算结果如表 7—9 所示， P_{ko} 栏为有机质原始生烃潜力恢复结果，其最小值为 41.8%，最大值为 71.4%，平均为 67.4%。表 7—10 为英买 1 井奥陶系不同深度有机质原始生烃潜力的恢复结果，最小值为 45.8%，最大值为 71.3%，平均为 66.4%。可见，计算结果均反映了该套生油层有机质原始生烃潜力很高，达到了 I 型有机质的水平。同样可结合烃源岩原始有机碳恢复烃源岩原始生烃潜力（表 7—9、表 7—10 中 P_{ro} 栏）。

表 7—9 烃源岩和有机质原始生烃潜力恢复结果表

井号	层位	岩性	干酪根原始生烃潜力， P_{ko} （%）	烃源岩原始生烃潜力， P_{ro} （mg/g _{岩石} ）
轮南 4 井	奥陶系	碳酸盐岩	41.8（1）	
轮南 2 井	奥陶系	碳酸盐岩	63.8（2）	0.9
轮南 1 井	奥陶系	碳酸盐岩	68.8（8）	4.9
轮南 46 井	奥陶系	碳酸盐岩	71.3（1）	5.8
群克 1 井	奥陶系	泥质岩	70.7（1）	4.9
塔中 3 井	寒武系	碳酸盐岩	60.4（1）	2.5
	奥陶系	碳酸盐岩	69.6（2）	2.4
塔中 1 井	寒武系	碳酸盐岩	70.7（1）	6.8
英买 2 井	奥陶系	泥质岩	70.7（1）	2.0
英买 1 井	奥陶系	泥质岩	70.3（9）	2.0
库南 1 井	奥陶系	碳酸盐岩	68.1（17）	9.9
	奥陶系	泥质岩	71.4（9）	12.4
	寒武系	碳酸盐岩	59.3（6）	16.7
塔东 1 井	奥陶系	泥质岩	66.0（5）	5.2
	寒武系	泥质岩	69.1（1）	57.5

表 7—10 英买 1 井奥陶系烃源岩和有机质原始生烃潜力恢复结果表

深度（m）	岩性	干酪根碳同位素 （ ^{13}C ，‰）	干酪根原始生烃潜力， P_{ko} （%）	烃源岩原始生烃潜力， P_{ro} （mg/g _{岩石} ）
5155.0	碳酸盐岩	-27.29	45.8	0.11
5150.0	碳酸盐岩	-29.01	69.6	1.2
5153.6	碳酸盐岩	-30.10	70.0	2.3
5198.5	碳酸盐岩	-29.93	70.6	2.0
5257.0	泥质岩	-29.63	71.3	3.9
5313.0	泥质岩	-29.10	71.0	2.8
5321.2	泥质岩	-29.57	71.2	3.6
5352.5	碳酸盐岩	-28.10	59.4	0.9
5379.1	碳酸盐岩	-29.94	70.5	1.1

从上述两种恢复结果来看有一定差异，公式（7—3）比公式（7—4）的计算结果稍低，但都基本说明了该套生油层的有机质原始生烃潜力是很大的，一般都在 50 % 以上。

从表 7—7 到表 7—10 可见，寒武系烃源岩的原始生烃潜力普遍高于奥陶系烃源岩的原始生烃潜力，反映了不同时代烃源岩原始生烃潜力的差异。奥陶系烃源岩在盆地东部表现为高值，中部（塔北和塔中）稍低一些，寒武系烃源岩的样品较少，看不出此规律，这种特征反映了沉积环境对烃源岩生烃潜力的控制作用。

二、鄂尔多斯盆地奥陶系

由于资料所限，主要采用公式（7—3）进行有机质原始生烃潜力的恢复，烃源岩生烃潜力的恢复方法同上，恢复时干酪根的残余生烃潜力（ P_{ko} ）取干酪根热解氢指数平均值除以 1220，为 1.34 %。恢复结果如表 7—11 所示。可见，其有机质原始生烃潜力同样很高，最低为 58.6 %，最高为 68.34 %，平均为 65.60 %。反映了其原始有机质类型很好，主要为 I 型。其烃源岩原始生烃潜力经恢复后提高了很多，从 2.3 mg/g_{岩石} 到 7.3 mg/g_{岩石}，平均为 3.7 mg/g_{岩石}。

表 7—11 鄂尔多斯盆地碳酸盐烃源岩和有机质原始生烃潜力恢复结果表

井 号	干酪根原始 生烃潜力， P_{ko} (%)	烃源岩原始生 烃潜力， P_{ro} (mg/g _{岩石})	井 号	干酪根原始生 烃潜力， P_{ko} (%)	烃源岩原始生 烃潜力， P_{ro} (mg/g _{岩石})
李华 1 井、李 1 井、天 2 井	65.6	2.8	陕 6、平凉、 经阳	66.5	4.1
天深 1 井	67.9	3.8	刘庆 7	63.8	2.6
河津	64.1	2.3	陕 13	66.3	3.8
任 1 井	62.9	2.3	耀参 1、永参 1	67.3	4.9
梭 9 井	64.9	5.5	庆深 1	68.34	4.8
富平、陕参 1、城川 1	66.1	2.6	黄深 1	68.2	7.3
岐山	67.6	2.9	环 14	58.6	2.5

统观表 7—8 至表 7—11 可见，泥质岩与碳酸盐岩相比，其有机质原始生烃潜力基本相同，这主要是由于其原始有机质都来源于各种生烃能力相差不多的藻类等水生生物所致。而其烃源岩的原始生烃潜力却有一定差别，这主要是由于其沉积环境造成的原始有机质丰度的差异所引起的，由于泥质烃源岩的有机质丰度普遍大于碳酸盐烃源岩，因而其烃源岩原始生烃潜力往往较高，所以从这点来看，同等条件下海相泥质岩应该比海相碳酸盐岩具更大的成烃能力。

另外，从烃源岩的生烃潜力（图 7—3）可见，其目前的生烃潜力一般都在 0.6 mg/g_{岩石} 以下。而经过恢复之后，大多都在 1.0 mg/g_{岩石} 以上，仅个别样低于 1.0 mg/g_{岩石}，最高的可达 48.2 mg/g_{岩石}（表 7—7 塔东 1 井寒武系泥质岩）；有机质的原始生烃潜力和残余生烃潜力也存在同样的规律。这一方面反映了有机质的演化程度已经相当高，大量生烃已经结束；另

一方面也表明高过成熟烃源岩已发生了大规模的排烃，因而造成了目前的生烃潜力极低。这也就告诉我们在研究高过成熟烃源岩的生烃潜力时必须结合其演化历史来进行，而不能仅仅根据目前或原始的生烃潜力进行评价。

第八章 碳酸盐烃源岩有机质丰度下限的确定

第一节 烃源岩及其有机质丰度下限

组成地壳的三大岩类（沉积岩、变质岩、岩浆岩）中，与石油和天然气关系密切的是沉积岩，而沉积岩中与生烃有关的岩石主要是粘土岩和碳酸盐岩两大类。所以，可以作为烃源岩的岩石主要就是粘土岩和碳酸盐岩。严格来说，烃源岩是从生烃岩以外（储集岩或油气藏等）的角度来定义的，即要作为烃源岩就必须能够生成一定量烃类并且还应运移出去一部分。如果生烃岩石虽然生成了一定量烃类，但却没有运移出去的话，那么就不能称其为烃源岩，只能称为生烃岩（生油岩、生气岩）。所以生烃岩和烃源岩是两个不同的概念，它们的主要区别就在于前者是已生烃的岩石，而后者不但已生成了烃并且还有一部分运移出去了。生烃岩中包含了烃源岩，它们之间具隶属关系。在这里我们把生烃岩中除烃源岩以外的岩石称为非烃源岩；而把不能生烃的岩石称为非生烃岩。这样从地球化学的生烃角度可把沉积岩作如下分类

在生烃岩的评价指标中，有机质丰度是重要的指标之一。一个地区的生烃岩能否成为烃源岩关键就要看其有机质丰度的大小，这个丰度决定了岩石生烃量和排烃量的多少。当丰度太小时，生烃量不足而无法排出，只有当丰度达到一定值后，生成的烃才足以饱和岩石而排出一部分。所以，烃源岩有机质丰度下限是指生成的烃正好饱和岩石而没有排出时生烃岩对应的有机质丰度值，此值为划分烃源岩和非烃源岩的标准，即它是评价一个地区的生烃岩能否成为烃源岩的标尺，所以它对于烃源岩的评价是一个至关重要的参数。

目前，国内外使用的烃源岩有机质丰度下限值并不一致，对于泥质烃源岩，各家的下限标准相差较小，一般认为泥质烃源岩有机质丰度下限为 0.4 % ~ 0.5 %。对于碳酸盐岩有机质丰度下限值来说，分歧较大。我国碳酸盐烃源岩有机质丰度普遍偏低，对其丰度下限的确定就显得很重要，争议也较多。

烃源岩有机质丰度下限值的确定一般是依据经验而定。Tissot 和 Welte (1984) 在探讨生油岩有机碳下限时，提出碳酸盐烃源岩和泥质烃源岩的有机质丰度下限分别为 0.38 % 和 0.5 %。Ronov (1958) 研究了油区和非油区不同时代和沉积环境的约 2600 个样品，在油区中，他把泥质烃源岩有机质丰度下限定为 0.5 %。Palacas (1983) 在研究南佛罗里达盆地下白垩统未成熟碳酸盐生油岩时，采用 0.4 % 作为其有机质丰度下限值。田口一雄 (1980) 通过研究曾提出泥质生油岩有机质丰度下限为 0.5 %，碳酸盐生油岩有机质丰度下限为 0.2 %。由此可见，对于泥质生油岩有机质丰度下限各学者的认识比较统一，一般为 0.5 %。有的也以 0.4 % 作为下限，如我国泥质烃源岩就多采用 0.4 % 作为下限值。对碳酸盐生油岩有机质丰度下限的确定除上述研究者的观点之外，美国地球化学公司、法国石油研究院、挪威大陆架研究所、亨特等都提出过碳酸盐生油岩的有机质丰度下限。据他们的研究结果，碳酸盐生油岩有机质丰度下限的变化范围比较大，从 0.12 % ~ 0.4 %，反映了在碳酸盐生油岩有机质

丰度下限的认识上各家差别还很大。应该指出，上述的碳酸盐生油岩有机质丰度下限主要是国外研究者从成熟或低熟碳酸盐生油岩区的研究中获得的，并且就时代来说，主要是中新生代地层。对于我国大面积分布的高过成熟海相烃源岩来说，显然不合适。

在高过成熟海相烃源岩尤其是高过成熟碳酸盐烃源岩的研究中，我国不少学者都作了大量的工作。傅家谟等（1989）综合考虑国内外碳酸盐岩研究，特别是近几年的研究成果和我国的实际情况建议采用 0.1% ~ 0.2% 作为碳酸盐生油岩有机质丰度下限。刘宝泉等（1984）根据华北地区中上元古界和下古生界碳酸盐岩的研究提出碳酸盐生油岩有机质丰度下限为 0.05%。郝石生等（1989）据碳酸盐岩和泥质岩成岩作用、吸附作用的差异及国内外学者的研究成果提出以 0.3% 作为碳酸盐岩低成熟阶段的下限值，对于高过成熟阶段的碳酸盐生油岩经有机质丰度恢复后或适当降低下限值再对其进行评价。此外，陈丕济（1985）、大港石油管理局研究院等也研究过碳酸盐生油岩有机质丰度下限。表 8—1 为国内外不同研究者或单位提出的碳酸盐生油岩有机质丰度下限一览表。

表 8—1 国内外不同研究单位及学者提出的碳酸盐生油岩有机质丰度下限值表

研究单位或研究者	下限值（%）	研究单位或研究者	下限值（%）
美国地球化学公司	0.12	陈丕济	0.10
法国石油研究院	0.24	傅家谟	0.10，0.20
罗诺夫	0.20	郝石生	0.30
挪威大陆架研究所	0.20	大港石油管理局研究院	0.07 ~ 0.12
庞加实验室	0.25	田口一雄	0.20
亨特	0.29，0.33	帕拉卡斯	0.40
蒂索	0.30	埃勃	0.30
贵州八普	0.12	刘宝泉	0.05
四川石油研究院	0.10	黄第藩	0.10

从国内外研究者提出的碳酸盐生油岩有机质丰度下限中可见，其变化范围很大，从 0.05% ~ 0.5%。其差异的产生主要是由于研究对象、地区、源岩时代、成熟度及对有机质丰度下限认识上的不同所引起的。但并非没有共性，低熟碳酸盐生油岩有机质丰度下限一般采用高于 0.2% 的值，高过成熟碳酸盐生油岩有机质丰度下限则采用低于 0.2% 的值。即低熟、成熟源岩采用高值，高过成熟源岩采用低值。但到底高过成熟碳酸盐生油岩有机质丰度下限应该为多少，还将是一个值得进一步探讨的问题。

第二节 烃源岩有机质丰度下限的影响因素

由于生烃岩的生烃和排烃受多种因素的影响，因而其有机质丰度下限也同样受多种因素的控制。这些因素包括有机质类型、成熟度、岩石矿物组成、时间、古地温、地下水、生储匹配关系等。

一、有机质类型

在确定有机质丰度下限时，有机质类型是一个应该考虑的重要因素，这主要是由于有机质类型决定了生烃量的大小。在相近的演化阶段，并且有机质丰度相同时，有机质类型越

好，生烃量越大；反之则生烃量越小。又由于使某种岩石达到饱和时的生烃量是一定值，所以，对于类型好的有机质来说，要使生烃量满足此值，只需较少的原始有机质；而对于类型较差的有机质来说，则需要较多的原始有机质量。这样，不同类型的有机质丰度下限在相同的演化阶段就应该不同，即对于相同演化阶段的有机质来说，有机质类型越好，有机质丰度下限值越低；反之下限值就越高。

此外，由于不同有机质类型对烃类的吸附性不同，因而使得相同岩性的生烃岩为烃类饱和时所需烃含量也有差异，这样也就影响了有机质丰度下限值的大小。

二、有机质成熟度

在有机质类型相同时，有机质成熟度是评价丰度下限的又一重要影响因素。由于原始有机质的生烃量是随演化程度的增大而增大的，所以，要使生成的烃达到饱和，在较低的演化阶段时，就要求有较多的原始有机质；而在较高的演化阶段时，则只需较少的原始有机质。因而对于有机质类型相近的烃源岩，其不同演化阶段时的有机质丰度下限值就应该不同。在较高的演化阶段时，下限值低；在较低的演化阶段时，下限值高。

三、岩石的矿物组成

岩石的矿物组成是确定烃源岩有机质丰度下限的第三个重要影响因素。因为下限值与岩石吸附性是密切相关的，而不同矿物成分的吸附性不同。一般情况下，粘土的吸附性较强，碳酸盐的吸附性较弱，这样对于粘土矿物含量高的岩石，其吸附烃量就大，要让生成的烃使岩石达到饱和，就需要较多的原始有机质；而对于粘土矿物含量低的岩石，其吸附烃量就相对要小，要让生成的烃使岩石达到饱和，就需要较少的原始有机质。这就是在一般学者的研究中，碳酸盐烃源岩有机质丰度下限普遍低于泥质岩的原因之一。

四、时间和古地温

时间和古地温是生烃岩烃类生成和运移的两个重要影响因素。康南（1974）根据化学动力学的知识提出：石油大量生成的界限是由生油层的年龄和其所在深度的相应温度所决定的，地质年龄的对数值与生烃岩绝对温度的倒数成一直线关系，数学表达式如下

$$\text{Log}(t) = 3014 / T - 6.498$$

式中 T ——绝对温度（K）；

t ——地质年龄（Ma）。

依据上式可以计算生烃岩的生油门限温度。可以看出，时温具有相互补偿的关系。洛泊京（1971）和魏泊斯（1980）在研究有机质成熟度时，提出了成熟度与时间呈线性关系，与温度呈指数关系并计算了成熟度参数 TTI。可见，温度对生烃的影响更为重要，时间相对要次要一些。时间和古地温除对生烃有影响外，也影响生烃岩的排烃（运移），目前的排烃机理主要有压实排烃、微裂缝排烃和扩散排烃三种模式。压实排烃主要发生在生烃岩生烃初期，可能排出的主要是一些未熟油或低熟油；微裂缝排烃主要发生于石油大量生成阶段，温度越高，烃类生成的越多，其体积膨胀得越大，当压力超过静岩压力一定值后即会使岩石破裂，产生微裂缝而使烃类排出，对于致密的碳酸盐岩来说，这种排烃机理可能更有效；扩散排烃伴随着生烃岩存在的整个过程，时间越长，排烃量就越大。所以，综上所述可以看出，古地温越高，经历时间越长，有机质丰度下限就应该越低；反之，有机质丰度下限就应该越高。

五、地下水

烃类可以溶于水中呈溶液状态运移。一般来讲，生烃岩层主要是亲水的，在亲水介质中呈单相流动的水只存在水分子间的内摩擦力，不存在毛细管阻力。当驱动力存在时，水不仅可以沿细小的孔隙喉道，而且可以沿着几乎闭合的裂隙运移，而这对于烃相是办不到的。因此，可以说烃类呈水溶液状态运移是最理想的物理状态。此外，对于碳酸盐岩来说，溶于水中的少量有机酸可能会与碳酸盐作用而使缝隙增大，这更利于排烃作用的进行。所以，生烃岩中水含量高利于烃类排出，有机质丰度下限相应降低；反之则不利于排烃，有机质丰度下限升高。

六、生储盖匹配关系

生烃岩、储集岩和盖层的相互配置关系直接影响着生烃岩中烃类的排出，因而影响着丰度下限的确定。

正常式生储盖组合是指生、储、盖层由下而上分布，油气运移以由下向上运移为主；顶生式生储盖组合是指生烃岩和盖层在同一层，储层位于其下，由于油气密度小于水，油气向上比向下更容易运移，所以，正常式生储盖组合中生烃岩烃类的排出比顶生式生储盖组合要容易，前者的有机质丰度下限就应该比后者低。侧变式生储盖组合以生烃岩和储油层同层为特征，油气以横向运移为主，这种组合最利于烃类的排出，因而丰度下限就会低一些。同生式生储盖组合以生储盖同层为特征，其油气运移方向多种多样，由于不同方向的排烃量不同，因而影响其丰度下限的确定。

第三节 烃源岩有机质丰度下限随成熟度的变化规律

关于排烃的研究主要是研究烃类从烃源岩中排出的机理、排烃有效厚度、排烃动力、烃类排驱的物理状态及主要运载体等，很多学者都曾做过大量工作。除以上研究内容之外，排烃效率也是非常重要的研究内容，它直接与生烃量、排烃量有关，进而关系到资源量计算，所以说排烃效率更直接地与沉积盆地的资源评价有关。关于排烃效率的研究，有自然剖面法和热模拟实验法。

Leythaeuser 等（1984）曾对挪威斯匹次卑尔根岛上两口井的生烃页岩 - 砂岩层系进行密集采样来观察排烃现象和计算排烃效率，最后对有关的排烃机理进行了探讨。据其研究正十五烷的排烃效率可达 80%，随分子量增加排烃效率减少，这主要是对泥质烃源岩的研究。对于碳酸盐烃源岩这样的自然剖面就我国来说难以找到，国外也很少报道。

由于自然剖面难以找到，人们就试图采用热模拟实验方法来研究碳酸盐岩初次排烃。希恩等（1984）曾采用现代钙质沉积物进行压实与加热的联合实验来研究产生有机物的各种变化，并且讨论了烃类从碳酸盐烃源岩中排出与运移的可能机制，但未进行排烃效率研究。我国一些单位和学者也进行过这方面的实验工作，但主要应用的是自然产出的岩样。由于自然界的系列有机质丰度样品不易采到，并且成熟度往往较高，矿物成分、有机质类型上也变化较大，所以实验结果的可变性较大，结果不很令人满意。考虑到自然界不同有机质丰度、低熟碳酸盐岩系列样品不易采到的现实情况，我们的实验将采用人造岩样进行排烃模拟研究。选择碳酸钙（ CaCO_3 ）作为主要矿物成分，次要矿物成分为高岭土。有了矿物成分，干酪根的选择至为关键，考虑到我国碳酸盐岩主要分布于下古生界，我们选择爱沙尼亚库克奥陶系油页岩中的干酪根为有机质成分，干酪根性质如表 8—2 所示。

表 8—2 爱沙尼亚油页岩干酪根有机地球化学特征表

有机碳 (%)	R _o (%)	T max ()	H/ C 原子比	O/ C 原子比	氢指数 (mg g)	氧指数 (mg g)	显微组分特征
47. 4	0. 48	427	1. 54	0. 11	1138	18	粘球形藻类体为主

这种干酪根为典型 型有机质，时代也与我国碳酸盐岩分布时代相近，显微组分中以藻类体为主，再结合其它性质均表明了它适合于做我国碳酸盐烃源岩下限值模拟实验研究。

一、样品的配制

人造岩石的矿物成分中 CaC O₃ 的含量为 95 %，高岭土的含量为 5 %，有机质丰度选择了 0. 05 %、0. 07 %、0. 1 %、0. 15 %、0. 2 %、0. 25 %、0. 30 %、0. 35 %、0. 4 %、0. 5 % 共 10 个点，每个岩样干酪根的加入量据有机质丰度要求决定，考虑到干酪根中有机碳占 68 % 左右，所以对干酪根的加入量进行了校正。

二、实验温度及时间

结合前人热模拟实验结果及我们自己的经验，共选择了 300 、350 、400 、450 共四个温度点，这主要是为了研究不同演化阶段岩样的排烃情况及有机质丰度下限变化特征，各温度点模拟时间均为两个小时。

三、实验流程

实验流程如图 8—1 所示。

图 8—1 排烃模拟实验流程图

将按成分要求配好的样品混合均匀，加入少量水润湿后放入嵌样机中压成直径为 2. 6cm，高为 4. 0cm 的圆柱体，每个柱体的重量为 40g，压力为 500atm（1atm = 101. 325kPa。柱体压好后放入烘箱中在 50℃ 烘干，将烘干的样品放入预先制好的玻璃管中。为了保证能得到足够的油进行定量，每个管中放入两个柱体，之后将玻璃管抽真空密封，把已做好的玻璃管放入马福炉中，每次放入不同丰度样品各 1 管，共 10 管。接着按预定温度开始加热，当达到预定温度时使之恒温 2 小时，之后，待冷至室温后取出玻璃管。将玻璃管击破后，取出岩样，用氯仿清洗玻璃管内表面及岩样表面，这样得到的油即为生成油的排出部分，最后将岩样磨细至 80 目，用氯仿超声振动清洗，这样得到的油为残留部分。

四、实验结果和讨论

通过以上人工排烃模拟实验分别得到了不同有机质丰度岩样在不同模拟温度下的排烃量和残烃量。不同模拟温度下，不同有机质丰度岩样排烃量（mg/g_{岩石}）如表 8—3，图形表示如图 8—2。

表 8—3 人造岩样模拟排烃量（mg/g_{岩石}）表

温度 () 有机碳 (%)	300	350	400	450
0. 05	0. 0025	-	0. 0853	0. 0158
0. 07	0. 0130	0. 0278	0. 0260	0. 0057
0. 10	0. 0108	0. 0497	0. 0260	0. 0326
0. 5	-	0. 0414	0. 0487	0. 0231

Q 20	0. 0012	0. 0250	0. 0345	0. 0245
Q 25	-	0. 0297	-	0. 0571
Q 30	0. 0012	0. 0441	0. 0541	0. 0394
Q 35	0. 0059	0. 0423	-	0. 0212
Q 40	0. 0036	0. 0491	0. 0579	0. 0420
Q 50	0. 0047	0. 0576	0. 0785	0. 0660

由图 8—2、表 8—3 可见，300 、350 、400 温度条件下均有异常值的出现，而且异常主要出现在低有机质丰度范围内，这可能是由于有机质丰度太低、运移量太小而难以计量造成的。另外 450 条件下，丰度为 0. 35 % 的点可能也为异常点，偏低。但从总趋势来看，排油量随有机质丰度增大而增加，对同一有机质丰度样品，从 300 到 400 其排油量随温度升高而增加，但到 450 时，却反而有所降低（图 8—3）。这主要是由于 450 已达到或超过生油高峰，因而会有大量更轻的成分产生。由于轻成分在收集过程中很容易损失，因而造成了上述情况。

为了求得不同有机质丰度样品排烃量随有机质丰度变化的趋势线，我们合理地去掉图 8—2a、b、c、d 中的各个异常点，后用最小二乘原理求出回归曲线。不同温度点对应的回归曲线为：

$$300 \quad : \quad HC = 0. 00433Ln \left(Corg \right) +. 00806 \quad R = 0. 78 \quad (1)$$

$$350 \quad : \quad HC = 0. 036Ln \left(Corg \right) + 0. 082 \quad R = 0. 90 \quad (2)$$

$$400 \quad : \quad HC = 0. 0286Ln \left(Corg \right) + 0. 0943 \quad R = 0. 89 \quad (3)$$

$$450 \quad : \quad HC = 0. 0204Ln \left(Corg \right) + 0. 0695 \quad R = 0. 88 \quad (4)$$

各曲线对应的图如图 8—4a、b、c、d。

对以上不同温度下的回归曲线令排烃量 $HC = 0$ ，则可求得各温度点排烃量为零时的有机碳含量（%）如下

$$300 \quad : \quad 0. 155 \% \quad 400 \quad : \quad 0. 037 \%$$

$$350 \quad : \quad 0. 103 \% \quad 450 \quad : \quad 0. 033 \%$$

用图表示如图 8—5。

可见，随演化程度增加（温度升高），此有机碳数值是降低的。当成熟度增加到一定阶段时，它将趋近于一个定值，此值在 0. 03 % 左右，即相当于高演化阶段烃源岩有机碳下限值。

图 8—2 排烃模拟实验中岩样排烃量与有机碳含量的关系图

图 8—4 排烃模拟实验中岩样排烃量与有机碳含量的相关关系图

图 8—3 排烃模拟实验中岩样排烃量与模拟温度的关系图
有机碳含量为 0.4 %

图 8—5 排烃量为零时的有机碳变化图

第四节 烃源岩理论有机质丰度下限数学模型的建立

一、模型参数的选取

根据以上对烃源岩有机质丰度下限影响因素的分析及其与演化程度的关系，主要选择了以下参数来研究有机质丰度下限值

P_o ——代表原始有机质生烃潜力，是指可生成油气的有机碳与总有机碳之比，其值可表示有机质类型的好坏。此值越大，有机质类型越好；此值越小，有机质类型越差。

P_r ——代表残余固体有机质的生烃潜力，即它是原始有机质演化到某一演化阶段的残余生烃潜力。在有机质类型确定之后，可以表述有机质的演化阶段，一般可用 Rock - Eval 仪测定的氢指数（HI）或其它方法加以确定。它与原始有机质生烃潜力的关系为 $P_r = P_o \cdot K$ 。

$A + C$ ——A、C 分别代表生烃岩中的氯仿抽提物（氯仿沥青“A”）和用盐酸处理后岩样残渣的可溶有机质（氯仿沥青“C”），其含量多少与有机质类型、演化阶段、岩石吸附性、地质时间等密切相关，代表已生成烃经运移后的残余部分。

K——为有机质与有机碳的换算系数，与有机质类型及演化阶段有关，在成熟阶段，类型越好，其值越大，类型越差，其值越小，但一般取 1.22。

Corg % ——为生烃岩中的有机碳，它包含了可溶有机质（氯仿沥青“A”和氯仿沥青“C”）中的碳。

HC_e ——代表生烃岩中已排出的烃量，相对于某演化阶段的岩样以百分比表示，包括液态油 (L_{oil}) 和气态烃 (L_{gas}) 两部分。

二、数学模型的建立

由于 P_o 是原始有机质中可生成油气的有机碳与总原始有机碳之比，可生成油气的碳包括已排出烃源岩的可溶有机质 (HC_e)、残留部分 ($A + C$) 以及残余固体干酪根中可生成油气的碳。同时测定有机碳时， $A + C$ 中的轻质烃 (C_{14}^-) 部分会损失掉，设这部分的量为 L_{ost} ，可据热模拟实验结果加以确定。则根据各参数之间的关系，原始生烃潜力 P_o 可表示如下

$$\begin{aligned} P_o &= \frac{HC_e / K + (A + C + L_{ost}) / K + P_r [C_{org} - (A + C) / K]}{C_{org} + HC_e / K} \\ &= \frac{HC_e + (A + C + L_{ost}) + P_r \cdot C_{org} \cdot K - P_r (A + C)}{C_{org} \cdot K + HC_e} \\ &= \frac{HC_e + (A + C)(1 - P_r) + P_r \cdot C_{org} \cdot K + L_{ost}}{C_{org} \cdot K + HC_e} \end{aligned}$$

公式中的 HC_e 包括了气体和液体两部分，即有

$$HC_e = L_{gas} + L_{oil}$$

这样公式可表示如下

$$P_o = \frac{(A + C)(1 - P_r) + P_r \cdot C_{org} \cdot K + L_{gas} + L_{oil} + L_{ost}}{C_{org} \cdot K + L_{gas} + L_{oil}}$$

公式中的 L_{gas} 、 L_{oil} 、 L_{ost} 、 $(A + C)$ 之和相当原始有机质生烃量，即

$$Q = L_{gas} + L_{oil} + L_{ost} + A + C$$

L_{gas} 与有机质类型及演化程度有关，在类型确定之后，它是成熟度的函数，即

$$L_{gas} = F(R_o)$$

对于我国下古生界来说，其演化程度高，可溶有机质很少，因而可以假设生成的气态烃已经 100 % 发生了运移。

在公式中，令排烃量 $L_{oil} + L_{gas}$ 为 0，则可以得到某演化阶段烃源岩有机质丰度下限为

$$C_{org} = \frac{(A + C)(1 - P_r) + L_{ost}}{K \cdot (P_o - P_r)}$$

由于气态烃已全部运移出去，而假设中 $L_{\text{gas}} = 0$ ，所以，公式中计算的 C_{org} 应该加上 L_{gas} 中所含的有机碳，真正的有机质丰度下限应该为 $C_{\text{org}} + L_{\text{gas}}/K$ ，即：

$$C_{\text{orgx}} = \frac{(A + C)(1 - P_r) + L_{\text{ost}}}{K * (P_o - P_r)} + L_{\text{gas}}/K \quad (8-1)$$

由公式 (8—1) 可见，碳酸盐烃源岩有机质丰度下限不但与有机质类型和成熟度有关，而且，与岩石吸附性和气态烃生成量有关，即式中同时考虑了多种因素对有机质丰度下限的影响。

在具体计算一个地区的烃源岩有机质丰度下限时，应该根据需要首先确定其有机质类型 (P_o) 及演化阶段 (P_r)，再测其可溶有机质的量，这样即可根据不同有机质类型在不同演化阶段的气态烃生成量确定烃源岩有机质丰度下限。

三、模型参数的确定

P_o ——根据公式 (7—2)、(7—3)、(7—4) 加以确定，在有同位素资料时，公式 (7—4) 更为方便。

P_r ——可利用干酪根热解氢指数 (HI) 确定，在缺乏干酪根热解资料时，可根据岩石热解氢指数 (HI_r) 与干酪根热解氢指数的近似关系式通过 HI_r 来计算 HI_k 。 P_r 与 HI 的关系为

$$P_r = HI / 1220$$

L_{gas} ——可根据不同有机质类型在不同演化阶段的气油比及液态产物等参数加以确定，设 R_{go} 为气油比，若已知 ($A + C$)，则可依 $R_{go} * (A + C)$ 来求得 L_{gas} 。 R_{go} 可据有机质类型及演化阶段加以确定。根据我们的实验结果，YD 样作为 型有机质、GZ 样作为 型有机质的代表来计算气油比，并且回归出各样品的气油比与 H/C 原子比的关系式如下

A. YD 样

$$R_{go} = 0.076H/C - 3.033 \quad R = -0.82 \quad (8-2)$$

B. GZ 样

$$R_{go} = 25.929 \exp(-4.584H/C) \quad R = -0.88 \quad (8-3)$$

若缺少 H/C 原子比的资料，可利用 HI— H/C 的相关关系式通过 HI 来确定出 H/C 原子比，上述两个样品的 H/C 原子比与 HI 的相关关系式分别为

C. YD 样

$$H/C = 0.361 + 0.00269HI - 3.5 \times 10^{-6} HI^2 + 2.0845 \times 10^{-9} HI^3 \quad (8-4)$$

D. GZ 样

$$H/C = 0.189 H I^{0.306} \qquad R = 0.98 \qquad (8-5)$$

Lost——由于只有Ⅱ型有机质轻质烃（C₁₄-）的资料，所以只能对Ⅱ型有机质的轻质烃进行校正，C₁₄代表轻质烃在可溶有机质中所占的百分比，则校正公式采用下式：

$$C_{14} = 11.2243 H/C^{-1.274} \qquad R = 0.87 \qquad (8-6)$$

A + C——一般情况下，氯仿沥青“C”的资料较少，可据部分氯仿沥青“A”和氯仿沥青“C”的数据，回归出二者之间的关系式，之后即可利用氯仿沥青“A”的数据计算氯仿沥青“C”，此关系式对不同地区不一样，对同一地区的不同地层也不一样。

第五节 烃源岩理论有机质丰度下限的计算

一、计算步骤

根据以上的讨论，总结如下计算烃源岩有机质丰度下限的步骤。

确定有机质类型及成熟度即有机质的原始生烃潜力和残余生烃潜力。

确定氯仿沥青“A”及氯仿沥青“C”的量并加以校正。

据有机质类型及演化阶段确定气油比，结合A + C计算L_{gas}。

将各参数代入公式计算有机质丰度下限。

二、计算结果

由公式（8—1）可见，在有机质类型（P_o）确定之后，有机质丰度下限主要取决于残留烃量（A + C）和演化程度（P_r）。根据我们的资料，下面主要计算Ⅱ、Ⅲ型有机质丰度的下限值。计算时，Ⅱ型有机质原始生烃潜力取70%，Ⅲ型有机质原始生烃潜力取25%，残留烃量、演化阶段分别取不同的值，计算结果如表8—4、表8—5所示。

可见，在残留烃量相同时，随有机质演化程度的增加，有机质丰度下限逐渐降低；而当有机质演化阶段相同时，随残留烃量的增加，有机质丰度下限也逐渐增加。这与有机质的成烃理论是一致的。另外，如果将Ⅱ、Ⅲ型有机质丰度下限相比较来看，则存在这样的规律：有机质丰度下限随有机质类型变好而下降，有机质丰度下限随有机质类型变差而升高。

应该指出，以上只是一种理论计算，各种参数基本都是假设的，而事实上地层当中的有机质类型、有机质原始生烃潜力、有机质残余生烃潜力、残留烃量等都是千变万化的。所以，当具体确定一个地区的烃源岩有机质丰度下限时，还得利用具体的资料来进行计算。

表8—4 Ⅱ型有机质的烃源岩理论有机质丰度（%）下限值表

残留烃 (ppm) 残余生烃潜力 (%)	50	100	200	500	1000	1500
65. 0	0. 0287	0. 0574	0. 1148	0. 2869	0. 5738	0. 8607
55. 0	0. 0123	0. 0246	0. 0492	0. 1230	0. 2459	0. 3689
50. 0	0. 0102	0. 0205	0. 0410	0. 1025	0. 2049	0. 3074
45. 0	0. 0090	0. 0180	0. 0361	0. 0902	0. 1803	0. 2705

40. 0	0. 0082	0. 0164	0 0328	0. 0820	0. 1639	0 2459
35. 0	0. 0076	0. 0152	0 0304	0. 0761	0. 1522	0 2283
30. 0	0. 0072	0. 0143	0 0287	0. 0717	0. 1434	0 2152
25. 0	0. 0068	0. 0137	0 0273	0. 0683	0. 1366	0 2049
20. 0	0. 0066	0. 0131	0 0262	0. 0656	0. 1311	0 1967
15. 0	0. 0063	0. 0127	0 0253	0. 0633	0. 1267	0 1900
10. 0	0. 0061	0. 0123	0 0246	0. 0615	0. 1230	0 1844
5. 0	0. 0060	0. 0120	0 0240	0. 0599	0. 1198	0 1797

表 8—5 含₁型有机质的烃源岩理论有机质丰度（%）下限值表

<div>残留烃 (ppm)</div> <div>残余生烃潜力 (%)</div>	50	100	200	500	1000	1500
22. 0	0. 1066	0. 2131	0 4262	1. 0656	2. 1311	3 1967
19. 0	0. 0553	0. 1107	0 2213	0. 5533	1. 1066	1. 6598
16. 0	0. 0383	0. 0765	0 1530	0. 3825	0. 7650	1. 1475
13. 0	0. 0297	0. 0594	0 1189	0. 2971	0. 5943	0 8914
10. 0	0. 0246	0. 0492	0 0984	0. 2459	0. 4918	0 7377
7. 0	0. 0212	0. 0423	0 0847	0. 2117	0. 4235	0 6352
4. 0	0. 0187	0. 0375	0 0749	0. 1874	0. 3747	0 5621
1. 0	0. 0169	0. 0338	0 0676	0. 1691	0. 3381	0 5072

第六节 碳酸盐岩有机质丰度下限值的确定实例

一、塔里木盆地下古生界碳酸盐岩生油层

据已有研究可知，塔里木盆地寒武 - 奥陶系生油层有机质类型基本为Ⅰ型，部分为Ⅰ₁型；石炭—二叠系生油层有机质类型主要为Ⅲ型，部分为Ⅱ型，个别为Ⅰ型。下面对含有不同有机质类型的碳酸盐岩生油层的有机质丰度下限值分别加以确定。

1. 寒武—奥陶系碳酸盐岩生油层

根据有机质丰度下限数学模型计算的塔里木盆地寒武—奥陶系碳酸盐岩有机质丰度下限值如表 8—6 所示。

表 8—6 塔里木盆地下古生界碳酸盐岩有机地球化学数据及有机质丰度下限值计算结果表

井号	时代	氯仿沥青“ A ” (%)	H/ C 原子比	P _r (%)	P _o (%)	R _c	C _x (%)	C _{xo} (%)
解放 123 井	奥陶系	0. 0071	1. 23	24. 44	41. 70	1. 30	0. 05	0. 07
英买 2 井	奥陶系	0. 0105	0. 72	3. 46	62. 30	2. 56	0. 03	0. 08
轮南 16 井	奥陶系	0. 0059	0. 93	9. 99	55. 20	2. 01	0. 02	0. 04
英买 9 井	奥陶系	0. 0058	0. 85	7. 30	58. 30	2. 22	0. 02	0. 04
塔中 1 井	奥陶系	0. 0155	0. 60	1. 78	65. 30	2. 83	0. 04	0. 10

塔中 3 井	寒武系	0. 0170	0. 81	3. 95	58. 80	2. 33	0. 05	0. 12
塔中 3 井	奥陶系	0. 0130	0. 81	7. 45	60. 30	2. 33	0. 04	0. 09
轮南 46 井	奥陶系	0. 0338	0. 66	11. 29	67. 20	2. 70	0. 09	0. 26

表中 C_x 对应的有机碳为高过成熟阶段的有机质丰度下限值，可见，不同井的岩样，该值有差异，最小值为 0. 02 %，最大值为 0. 09 %，平均值为 0. 043 %，我们取 0. 043 % 为塔里木盆地下古生界碳酸盐岩高过成熟阶段的有机质丰度下限值。据各井的有机质丰度恢复系数可以把该下限值恢复到成熟阶段，结果如表中 C_{x0}所示，此值即为成熟阶段的有机质丰度下限值，最小为 0. 04 %，最大为 0. 26 %，平均值为 0. 1 %，我们即把 0. 1 % 作为碳酸盐岩在成熟阶段的有机质丰度下限值。

据上述计算结果，对塔里木盆地下古生界高过成熟阶段的碳酸盐岩来说，当其 C_{org} < 0. 043 % 时即为非烃源岩，当 C_{org} > 0. 043 % 时才能成为烃源岩；同样，对成熟阶段的碳酸盐岩来说，C_{org} < 0. 1 % 时为非烃源岩，当 C_{org} > 0. 1 % 时才能成为烃源岩。

对于泥质烃源岩，一般有如下评价标准（表 8—7），此界限值对应于成熟阶段，在此评价标准中，0. 4 % 即相当于有机质丰度下限值，与塔里木盆地下古生界碳酸盐岩成熟阶段有机质丰度下限值相当，二者在数值上相差 0. 3 %。可以认为塔里木盆地下古生界碳酸盐岩成熟阶段有机质丰度评价标准值与泥质岩相应值差 0. 3 %，于是结合泥质岩有机质丰度评价标准提出塔里木盆地下古生界碳酸盐岩成熟阶段有机质丰度评价标准如表 8—8。

表 8—7 泥质烃源岩有机质丰度评价标准表

泥质烃源岩级别	非烃源岩	差烃源岩	较好烃源岩	好烃源岩	很好烃源岩
有机质丰度界限（%）	< 0. 4	0. 4 ~ 0. 6	0. 6 ~ 1. 0	1. 0 ~ 2. 0	> 2. 0

表 8—8 塔里木盆地下古生界碳酸盐烃源岩有机质丰度（%）评价标准表

演化阶段	非烃源岩	差烃源岩	较好烃源岩	好烃源岩	最好烃源岩
成熟阶段	< 0. 1	0. 1 ~ 0. 3	0. 3 ~ 0. 7	0. 7 ~ 1. 7	> 1. 7
高过成熟阶段	< 0. 043	0. 043 ~ 0. 13	0. 13 ~ 0. 30	0. 30 ~ 0. 73	> 0. 73

将塔里木盆地下古生界碳酸盐岩高过成熟阶段有机质丰度下限值 0. 043 % 与成熟阶段有机质丰度下限值 0. 1 % 相比较可以看出，后者为前者的 2. 33 倍，对同一套地层相同演化阶段的不同有机质丰度岩样来说，可把此值看作常数，这样对表 8—8 中各界限值分别乘以 1/ 2. 33 即可得到高过成熟阶段碳酸盐岩有机质丰度评价标准（表 8—8）。据表 8—8 的评价标准即可对塔里木盆地下古生界碳酸盐岩有机质丰度进行评价。由图 9—3 到图 9—10 可见，无论据成熟阶段还是据高过成熟阶段有机质丰度评价标准，均有：中上奥陶统碳酸盐岩在英买力地区为差烃源岩，在轮南地区属较好烃源岩，其它地区无资料；下奥陶统碳酸盐岩在英买力和轮南地区属差 ~ 较好烃源岩，在塔中地区为好 ~ 较好烃源岩，东部为好 ~ 最好烃源岩；寒武系碳酸盐岩在塔中地区为较好到好烃源岩，东部为最好烃源岩。

2 石炭系碳酸盐岩生油层

石炭系碳酸盐岩有机质类型复杂，Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ型均有，对含Ⅰ型有机质的碳酸盐岩，其

下限值近似取 - 0 原始有机质丰度的下限值，下面主要计算 、 型有机质丰度下限值。由于未做石炭系碳酸盐岩干酪根热解分析，所以残余生烃潜力主要根据岩样热解 HI 来确定。据我们对 24 个石炭系碳酸盐岩样热解 HI 统计结果，平均值为 52 mg_烃/ g_{Corg}，而碳酸盐岩干酪根热解 HI 一般比岩样 HI 大 20 % ~ 40 % （邬立言，1986），我们取 30 %，则干酪根 HI 取 7. 7 mg_烃/ g_{Corg}，换算成残余生烃潜力 P_r 为 5. 5 %。 、 型干酪根原始生烃潜力 P_o。据公式（7—4）确定，其干酪根碳同位素 ¹³C 取类型划分时各自界限的中位值，分别取 - 26. 5‰和 - 24. 5‰，计算得 P_o分别为 31. 6 % 和 11 %。由于石炭系碳酸盐岩均处于生油窗范围，多数处于生油早期阶段，因而还未大量生气，生成的轻烃也不多，所以在丰度下限计算时未考虑轻烃和气态烃校正，即采用公式

$$Corgx = [(A + C)(1 - P_r)] / [K(P_o - P_r)]$$

计算有机质丰度下限值，计算结果如表 8—9。

表 8—9 石炭系碳酸盐烃源岩有机质丰度（%）下限值表

井 号	型有机质丰度下限	型有机质丰度下限
满西 1	0. 092	0. 418
塔和 1	0. 082	0. 371
解放 123	0. 117	0. 531
满参 1	0. 091	0. 413
巴 4	0. 115	0. 522
吉南 1	0. 107	0. 486
群克 1	0. 121	0. 551
塔中 401	0. 095	0. 433
莎 10	0. 041	0. 186
东河 4	0. 069	0. 313
轮南 59	0. 118	0. 539

由表可见， 型有机质丰度下限变化范围为 0. 041 % ~ 0. 121 %，其数学期望值为 0. 10 %， 型有机质丰度下限变化范围为 0. 186 % ~ 0. 551 %，其数学期望值为 0. 43 %，我们即把 0. 1 %、0. 43 % 分别作为高过成熟阶段石炭系碳酸盐烃源岩含 、 型有机质的丰度下限值。

采用 GZ 样品热模拟实验 H/ C 与 HI 关系： $H/ C = 0. 189HI^{0. 306}$ （R = 0. 98），可以将 HI = 67. 7 mg_烃/ g_{Corg}代入求得 H/ C = 0. 66，再将 0. 66 代入 型（₁）有机质丰度恢复公式得 R_c = 1. 263，于是 型有机质成熟阶段时有机质丰度下限为 1. 263 × 0. 43 % = 0. 54 %。

对于 I₁ 型有机质没有恢复公式，我们先将 HI = 67. 7 分别代入 GZ、YD 样品 H/ C - HI 关系式

$$H/C = 0.361 + 0.00269HI - 3.5 \times 10^{-6} HI^2 + 2.0845 \times 10^{-9} HI^3$$

求得相应的 H/ C，进而再求得相应有机质丰度恢复系数分别为 1. 2563 和 2. 582，取其平均值 1. 9 作为 I₁ 型有机质丰度恢复系数 R_c，于是， I₁ 型原始有机质丰度下限值为 0. 1 % × 1. 9 = 0. 19 %。

结合泥岩有机质丰度评价标准，同样可以提出如表 8—10、表 8—11 所示的含 、 型有机质碳酸盐烃源岩丰度评价标准。

表 8—10 型有机质碳酸盐岩丰度（%）评价标准表

评价等级	非烃源岩	差烃源岩	较好烃源岩	好烃源岩	很好烃源岩
成熟阶段	< 0. 19	0. 19 ~ 0. 39	0. 39 ~ 0. 79	0. 79 ~ 1. 79	> 1. 79
高过成熟阶段	< 0. 1	0. 1 ~ 0. 21	0. 21 ~ 0. 42	0. 42 ~ 0. 94	> 0. 94

表 8—11 型有机质碳酸盐岩丰度（%）评价表

评价等级	非烃源岩	差烃源岩	较好烃源岩	好烃源岩	很好烃源岩
成熟阶段	< 0. 54	0. 54 ~ 0. 74	0. 74 ~ 1. 14	1. 14 ~ 2. 14	> 2. 14
高过成熟阶段	< 0. 43	0. 43 ~ 0. 59	0. 59 ~ 0. 90	0. 90 ~ 1. 69	> 1. 69

二、鄂尔多斯盆地奥陶系碳酸盐岩

确定方法与塔里木盆地寒武 - 奥陶系碳酸盐岩生油层相同，计算结果如表 8—12 所示。

表 8—12 鄂尔多斯盆地奥陶系碳酸盐岩有机质丰度（%）下限值计算结果表

井号	高过成熟阶段	成熟阶段	井号	高过成熟阶段	成熟阶段
李 1	0. 015	0. 042	刘庆 7	0. 042	0. 114
天 2	0. 014	0. 039	黄深 1	0. 026	0. 080
耀参 1	0. 02	0. 059	陕 13	0. 014	0. 040
庆深 1	0. 021	0. 065	陕 6	0. 013	0. 039
天深 1	0. 039	0. 120	陕参 1	0. 027	0. 078
环 14	0. 027	0. 064	陕 11	0. 031	0. 090
平凉	0. 04	0. 118	城川 1	0. 046	0. 132
任 1	0. 023	0. 061			

可见，其高过成熟阶段有机质丰度下限最小为 0. 013 %，最大为 0. 046 %，其平均值为 0. 03 %，此值比塔里木盆地相应值 0. 043 % 要低。这主要是由于其演化特征的差异所造成的，首先该套地层的演化程度（就 H/ C 原子比来看）要比前者高一些；其次其可溶有机质比前质要低。而这两个参数是决定高、过成熟烃源岩有机质丰度下限的重要因素，因而使得其下限值降低。同样可以确定其在成油门限附近的有机质丰度下限值，结果如表 8—12 所

示，最小为 0.06 %，最大为 0.13 %，平均值为 0.08 %，此值同样低于塔里木盆地相应值。但从总的情况看，这两个参数在一定误差范围内具相似性，可以把 0.08 % 作为鄂尔多斯盆地碳酸盐烃源岩在成油门限附近的有机质丰度下限值，0.03 % 作为高过成熟阶段有机质丰度下限值。

结合上述有机质丰度下限值对鄂尔多斯盆地碳酸盐烃源岩提出如下丰度评价标准（表 8—13），其确定方法与塔里木盆地相同，仅参数取值稍不同， $P_o = 65.7\%$ ， $P_r = 1.34\%$ ， $A + C = 0.0111$ 。

据表 8—13 即可对鄂尔多斯盆地奥陶系碳酸盐烃源岩进行评价。奥陶系残余有机碳等值线图如图 8—6，原始有机碳等值线图如图 8—7。可见在伊陕斜坡构造区域，无论在残余有机碳等值线图，还是原始有机碳等值线图上，均表现为：北部、西南部和西部可作为较好烃源岩，东南部有好烃源岩分布。目前发现的我国陆上最大天然气田即分布于较好烃源岩区域。总的来看，该区生油层均可作为烃源岩。

表 8—13 鄂尔多斯盆地奥陶系碳酸盐烃源岩有机质丰度（%）评价标准表

演化阶段	非烃源岩	差烃源岩	较好烃源岩	好烃源岩	极好烃源岩
成熟阶段	< 0.08	0.08 ~ 0.28	0.28 ~ 0.68	0.68 ~ 1.68	> 1.68
高过成熟阶段	< 0.03	0.03 ~ 0.11	0.11 ~ 0.25	0.25 ~ 0.61	> 0.61

有了以上碳酸盐岩有机质丰度评价标准，即可针对不同地区含不同有机质类型的碳酸盐烃源岩进行评价，既可采用高过成熟阶段的评价标准，也可采用恢复后有机质丰度评价标准。当然上面仅给出了塔里木盆地和鄂尔多斯盆地奥陶系碳酸盐烃源岩的评价标准，其它地区高过成熟碳酸盐岩的有机质丰度下限与评价标准可采用同样的方法进行。

图 8—6 鄂尔多斯盆地奥陶系
残余有机碳（%）等值线图

图 8—7 鄂尔多斯盆地奥陶系原始
有机碳（%）等值线图

第九章 高过成熟海相烃源岩评价方法及实例

第一节 高过成熟海相烃源岩评价方法

前已述及，高过成熟海相烃源岩与低成熟、成熟海相烃源岩并没有本质上的差别，主要地质和地球化学特征的差别在于其成熟度很高，残余生烃潜力很低，残余有机质丰度尤其是碳酸盐岩与原始有机质丰度相比大大降低，它们中的多数都经历了多期构造运动的影响，并且具多期生烃与排烃特征，已生成的烃大多已运移出了生油层。这些运移出的烃有的可能已聚集成油气藏，有的则可能被破坏掉了。可见，高过成熟海相烃源岩的生排烃特征相当复杂，无法用通常的有机质丰度评价标准对其进行评价，而要根据具体的情况采用相应的评价方法。

一、有机质丰度评价方法

已经知道，烃源岩有机质丰度是随成熟度的增加而减少的，所以其丰度评价标准也应是随成熟度增加而变化的，因此可将高过成熟海相烃源岩的有机质丰度恢复到成油门限附近，或者确定出其目前演化阶段对应的有机质丰度评价标准才可能对其进行合理的评价。有机质丰度的具体恢复方法详见第六章，有机质丰度评价标准详见第八章。

二、有机质类型综合评价原则和方法

1. 烃源岩有机质类型评价原则

在判别高过成熟海相烃源岩有机质类型时受成熟度的影响极大，因此要区分成熟度对判别指标界限的影响，特别是对于高过成熟的烃源岩，其 H/ C 原子比、红外光谱、氢指数等均失去了判别的可行性和准确性，因此在判别烃源岩有机质类型时应遵循以下原则。

应用有机岩石学方法，主要在透射光、反射光、荧光下鉴别和定量统计干酪根的显微组分和亚组分，识别母质来源，划分母质类型。具体评价标准详见第三章。

利用干酪根碳同位素特征来反映原始母质类型。由于干酪根的碳同位素值随演化程度基本上没有太大的变化，经模拟实验证实，各类型干酪根在成熟高过成熟过程中，其碳同位素的变化均小于 1 %，因此完全可以利用干酪根的碳同位素值来揭示原始母质类型。

利用不同类型干酪根在不同演化阶段的 H/ C 原子比值必须在已知成熟度的条件下来判别有机质类型。因为 H/ C 原子比判别有机质类型的标准只适用于低成熟或成熟的干酪根，而高过成熟阶段各类干酪根的 H/ C 原子比则沿着不同的演化途径趋于相近的值，故失去了判别有机质类型的意义。

2 有机质类型评价方法和指标

- 1) 有机岩石学评价方法 详细的有机岩石学评价方法见第三章。
- 2) 干酪根碳同位素法 其有机质类型评价指标见表 9—1。
- 3) 干酪根元素分析法 利用干酪根元素划分有机质类型的界限主要是依据热模拟实验中所获得的不同类型干酪根 H/ C 原子比与 R_o 的关系式而提出的（表 9—2）。此值在已知成熟度时可近似判别各类型干酪根。

表 9—1 利用干酪根碳同位素划分有机质类型的指标界限表

有机质类型	I	II ₁	II ₂	III ₁	III ₂
碳同位素值 (‰)	- 24. 5	- 24. 5 ~ - 26. 0	- 26. 0 ~ - 27. 0	- 27. 0 ~ - 28. 0	< - 28. 0

表 9—2 利用 H/ C 原子比判别母质类型与成熟度的标准表

岩性	成熟阶段 母质类型	未熟 $R_o < 0. 5 \%$	成熟 $R_o = 0. 5 \% \sim 1. 3 \%$	高成熟 $R_o = 1. 3 \% \sim 2. 0 \%$	过成熟 $R_o > 2. 0 \%$
碳酸盐岩	I	> 1. 5	1. 5 ~ 0. 65	0. 65 ~ 0. 46	< 0. 46
	II	> 1. 17	1. 17 ~ 0. 64	0. 64 ~ 0. 49	< 0. 49
	III	> 0. 91	0. 91 ~ 0. 62	0. 62 ~ 0. 52	< 0. 52
泥质岩	I	> 1. 50	1. 50 ~ 0. 86	0. 86 ~ 0. 52	< 0. 52
	II	> 1. 28	1. 28 ~ 0. 77	0. 77 ~ 0. 50	< 0. 50
	III	> 1. 01	1. 01 ~ 0. 67	0. 67 ~ 0. 47	< 0. 47

注：II 型为插值法所得。

三、烃源岩成熟度和热演化评价方法

1. 成熟度评价

高过成熟海相烃源岩尤其是缺乏镜质体的下古生界烃源岩的成熟度评价仍存在很多问题，也是目前研究的难点和重点，具体的成熟度评价详见第五章。

2 烃源岩的热演化史

关于烃源岩的热演化史，利用一维盆地模拟系统（柳广弟，1991），采用镜质体反射率反演法进行热史恢复。采用的镜质体反射率模型为

$$R_{o_{理}}^n = A \cdot \int_0^t \text{EXP}[aT(Z, t)] dt + R_o^n$$

式中 $R_{o_{理}}^n$ ——理论镜质体反射率；
 R_o^n ——地表镜质体反射率（一般取 $R_o^n = 0.2\%$ ）；
 T ——时间（Ma）；
 A 、 a 、 n ——模型的三个参数。

具体作法是在已知古地温梯度的条件下，调节这三个参数，使其模拟的 $R_{o_{理}}^n$ 值与实测的 R_o 值间的误差达到允许的范围，这时本模型方可模拟盆地的热演化史。

四、有效高过成熟海相烃源岩评价方法

1. 烃源岩有效性的影响因素

影响烃源岩的因素多种多样，概括起来主要有以下几个方面。

1) 烃源岩厚度 烃源岩厚度决定着其中所含有有机质的绝对数量，从而决定着处于一定演化阶段烃源岩的生烃量多少。烃源岩生成的烃并非都能排出，而仅能排出一部分，只不过对于高过成熟海相烃源岩来说，排出的烃更多一些。排出烃源岩的烃并非都能聚集成工业性油气藏，而是损失了一大部分，这主要决定于其二次运移的条件及油气藏形成后的地壳稳定性。所以，烃源岩生成的烃仅能有一部分聚集形成油气藏，烃源岩只有达到了一定厚度才能满足形成油气藏所需的烃类物质。由于天然气具有分子体积小、活动能力强、易运移、易扩散、易损失的特点，因此形成一定规模的气藏比形成相当规模的油藏要求更大的烃源岩厚度。

2) 烃源岩母质类型 不同干酪根的生烃潜力是不同的（表 7—2），因而不同母质类型的烃源岩形成烃类的绝对数量是不同的。对于高过成熟海相烃源岩来说，在烃源岩厚度及有机质丰度一定的条件下，有机质丰度是决定烃源岩生烃量大小的关键。对于形成大中型油气田来说，烃源岩的母质类型是一个重要影响因素，它直接关系到烃源岩品质的好坏。

3) 烃源岩的有机质丰度 所谓烃源岩就是不但能生烃而且能排烃的岩石，因此只有岩石的有机质丰度达到一定的标准才能成为烃源岩。一般来说，烃源岩有机质丰度越高，预示着其生烃潜力越大，越有利于油气的生成。所以烃源岩有机质丰度是决定其有效性的一个重要因素。

4) 烃源岩的成熟度 在有机质类型和有机质丰度相近的情况下，成熟度则是决定烃源岩有效性的又一重要影响因素。它不但决定着烃源岩生烃量的多少，而且也决定着油气的特征，即所生成的烃类是以液态烃为主还是以气态烃为主，从而决定着是利于油藏的形成还是利于气藏的形成，对于勘探方向的选择具有十分重要的意义。

5) 烃源岩的生烃强度 烃源岩的生烃强度是烃源岩各种因素的综合作用，是形成大中型油气田的重要条件。因为只有当生烃量大于烃源岩排烃临界饱和烃量时，才可能形成工业性油气聚集。国内外大量的油气勘探实践表明，大型油气田总是分布在生烃强度大的范围内，如俄罗斯西西伯利亚盆地的气田均分布于生烃强度大于（20～25）亿 m^3/km^2 的范围

内，而特大型气田绝大部分分布于生烃强度大于 60 亿 m^3/km^2 的区域内。由此可见，生烃强度是影响烃源岩有效性的综合性和关键性的因素。

6) 区域构造运动 区域性构造运动是决定烃源岩有效性的关键因素，若构造运动发生于油气的生成之前，则构造运动过后，烃源岩可继续埋深从而大量生烃，并排烃聚集成工业性油气藏。若构造运动发生于烃源岩的生烃之后，则烃源岩形成的烃或可能形成的油气藏会遭受严重的破坏，无疑会大大降低烃源岩的有效性。前已述及，我国的高过成熟海相烃源岩一般都经历了多期构造运动的影响，每一期的构造运动都对烃源岩的有效性影响很大，所以在研究烃源岩有效性时应充分考虑构造运动的影响。

2 有效烃源岩的动态评价方法

利用加水热模拟实验建立生烃强度和生烃量的动态模型，再辅之以烃源岩的热演化史，用动态的生烃强度和生烃量作为有效烃源岩的评价方法。

首先利用加水热模拟实验建立烃源岩的气、液态烃产率与镜质体反射率的关系（图 9—1），然后，在此基础上建立生油和生气强度的数学模型。

生油和生气强度的数学模型如下

$$W_o = H \cdot D \cdot Corg \cdot R_c \cdot P_o / 10000$$

$$W_g = H \cdot D \cdot Corg \cdot R_c \cdot P_g / 10000$$

式中 W_g ——生气强度（亿 m^3/km^2 ）；
 W_o ——生油强度（百万 t/km^2 ）；
 H ——烃源岩厚度（m）；
 D ——烃源岩密度（ t/m^3 ），泥岩取 2.3，碳酸盐岩取 2.7；
 $Corg$ ——烃源岩残余有机碳含量（%）；
 R_c ——有机碳恢复系数；
 P_o ——单位有机碳生油量（ kg/t ）；
 P_g ——单位有机碳生气量（ m^3/t ）。

图 9—1 YD 岩样收集轻烃加水热模拟实验中
液态和气态烃产率图版

则生油、气量的数学模型分别为

$$Q_g = S \cdot W_g$$

$$Q_o = S \cdot W_o$$

式中 Q_g ——生气量（亿 m^3 ）；
 Q_o ——生油量（百万 t）；
 S ——烃源岩分布面积（ km^2 ）。

最后再结合烃源岩的热演化史，就可动态地评价烃源岩在各地质时期的生烃强度和生烃量。

第二节 塔里木盆地下古生界高过成熟海相烃源岩评价实例

一、塔里木盆地地质特征

塔里木盆地是我国最大的沉积盆地，面积为 56 万 km^2 。它位于天山和昆仑山两大褶皱带之间，是经历了古生代、中生代长期演化发展起来的大型复合含油气盆地。该区地壳厚 40 ~ 50 km，基底由太古界和元古界结晶变质岩组成，盖层由震旦系、古生界及中、新生界多套地层组成，累积沉积岩厚度可达 2 万 m，构成了盆地内油气来源的重要物质基础。

塔里木盆地现今的构造特征表现为三隆四拗的格局（图 9—2），这种构造格局的出现是在漫长的地质历史过程中逐步发展演化的结果。

晚元古代末的塔里木运动遍及整个盆地区域，使得元古代形成的古老地槽褶皱回返、结晶变质而形成盆地的基底，从此开始了稳定的地台发展阶段。

震旦纪为盆地第一套盖层发育时期。该时期，地壳相对比较稳定，以三套冰碛层沉积为特征，同时发育浅海碳酸盐岩和碎屑岩。该时期末的兴凯运动使得盆地地壳拉张，天山、昆仑山开始从地台分离而向地槽演化。

寒武纪时从盆地东部至西部其水体深度逐渐增大。柯坪地区属半闭塞台地沉积环境，岩性以灰色白云质灰岩、灰质白云岩、白云岩为主，并伴有石膏沉积；轮南地区至库南 1 井之间为浅水台地与台地边缘凹槽的过渡区，岩性主要为泥晶灰岩夹有薄层砂屑灰岩及砾泥状灰岩；东北部库鲁克塔格地区为深水、较深水的槽盆沉积，岩性为泥晶灰岩和灰黑色泥岩并伴有重力流沉积。

奥陶纪时，由于地壳的进一步拉张，形成了库鲁克塔格—满加尔拗拉槽，在槽盆内沉积以硅质岩为主，夹硅质泥岩薄层，同时浊流沉积发育。其外围为碳酸盐岩台地环境，主要

图 9—2 塔里木盆地构造单元划分图

岩性为砂屑灰岩、泥晶灰岩及一定量白云质灰岩。西部柯坪—巴楚一带白云岩增加，可能属半闭塞台地相。奥陶纪末的加里东运动最终形成了三隆两拗的古构造格局即塔北隆起、中央隆起、南部断隆、北部拗陷和西南拗陷。这种构造格局控制着以后沉积盆地的演化。

志留纪时，晚加里东运动使得大部分隆起区抬升成陆，而拗陷区主要沉积砂岩、泥岩，更深的区域以泥岩为主。总的来看以浅水沉积为主，伴有深水沉积。

泥盆纪时，盆地普遍隆起成陆，使得志留系等先前的沉积物部分地被剥蚀，沉积环境主要为海陆交互相和陆相，沉积物以红色碎屑岩为主。

石炭纪的海西运动使天山和昆仑山褶皱升起，满加尔凹陷继续发育，阿瓦提地区沉降成为一新的凹陷。在盆地东部主要沉积为砂砾岩和泥粉晶灰岩，西部为碎屑灰岩、鲕粒灰岩、生物灰岩及部分泥岩。

二叠纪时，晚海西运动使盆地普遍隆起。由于天山、昆仑山继续抬升，使得盆地区靠近山前的区域不断下陷而形成了库车凹陷、东南凹陷两个新的凹陷；西南凹陷、满加尔凹陷和阿瓦提凹陷继续发育。从此塔里木盆地三隆四凹的构造格局已成定型，以后各时期的沉积将主要受此构造格局的控制。

中生代时期，盆地的发展进入内陆盆地发展时期。三叠纪的印支运动以块断活动为主，但基本继承了晚海西期形成的地形格局，沉积以河流、湖泊和扇三角洲体系为主，岩性主要为泥岩、砂砾岩。侏罗纪时期的早燕山运动使盆地内稳定沉降，周边强烈断陷，湖侵范围扩大，主要为滨浅湖和曲流河沉积环境，岩性为绿灰色、紫褐色泥岩、粉砂岩、砂岩夹少量煤层及煤线。白垩纪时期晚燕山运动使周边山地不断逆冲抬升，山前凹陷相对快速下降，河流沉积发育，沉积物主要为棕红色、褐色砂岩、含砾砂岩、紫红色泥岩及粉砂岩。

第三纪甚至第四纪的喜山运动仍然使盆地的凹陷区不断沉降并且快速地接受沉积，以湖泊、河流沉积体系为主，岩性主要为泥岩、砂岩、粉砂岩、砂砾岩等。

综上所述，塔里木盆地的现今构造格局是在地质历史中多期构造运动相叠加，多种沉积体系相交互的基础上形成的。其沉积体系主要受构造运动和古地形的控制，其油气源岩的展布又严格地受沉积体系的制约。

在塔里木盆地巨厚的沉积体系中，就生油层来说，主要有四套，即上白垩统一下第三系生油层、三叠—侏罗系生油层、石炭—二叠系生油层和寒武—奥陶系生油层。而只有寒武—奥陶系生油层和部分石炭—二叠系生油层达到了高过成熟的演化阶段。

二、下古生界高过成熟海相烃源岩地质地球化学特征

1. 烃源岩的展布特征

下古生界烃源岩在塔里木盆地广泛分布，主要发育在盆地北部拗陷中。寒武—奥陶系为一套以碳酸盐岩为主的台地相或槽盆相沉积。寒武系以白云岩和石灰岩为主，夹有灰色泥岩。寒武系暗色泥岩主要分布于满西1井以东的塔东地区，从西往东厚度依次增大，由20 m到150 m，最厚超过150 m。在草湖凹陷寒武系暗泥岩厚达150 m左右，因此，单从烃源岩厚度上来分析，寒武系暗色泥岩在塔东包括草湖地区有可能成为烃源岩。寒武系暗色灰岩广泛分布于整个塔里木盆地厚度巨大，从南北两侧和东西两侧围绕着满加尔凹陷依次向拗陷内增大，绝大部分地区均超过200 m，满加尔凹陷超过800 m。塔中地区暗色灰岩在500~800 m之间。单从暗色灰岩的厚度和分布情况来看，寒武系在整个沉积盆地均有可能成为厚度巨大的烃源岩，是形成大中型气田的物质基础之一。

下奥陶统暗色泥岩主要分布于塔北隆起以南、和田河以西。塔中2井以北的广大地区厚

度向塔东地区的维马克 1 井地区依次增大，最厚超过 200 m。塔中地区厚度为 20 m 至 50 m 之间。下奥陶统暗色灰岩在整个盆地沉积厚度巨大，围绕着满加尔凹陷依次向内增大，一般厚度超过 200 m，在塔河 1 井周围最厚超过 800 m，塔中地区厚度超过 700 m。

中上奥陶统暗色泥岩分布范围明显比寒武系、下奥陶统暗色泥岩的分布范围要广，而且沉积厚度要大，厚度中心在满参 1 井以东、维马克 1 井以西的地区，塔北隆起上暗色泥岩厚度为 0 ~ 300 m。塔中地区缺失中上奥陶统暗色泥岩，在满参 1 井以西的广大地区普遍缺失，在塔北隆起上和塔中地区也普遍缺失。因此，在这些地区，中上奥陶统暗色灰岩不能成为烃源岩，厚度中心在满加尔凹陷和塔中以南地区，最厚超过 400 m，其分布面积要比下奥陶统暗色灰岩小。志留系主要为泥岩沉积，但由于沉积物大多为红色碎屑沉积物，因此不具备沉积相意义上的烃源岩条件。

2 烃源岩有机质丰度特征

针对高过成熟的下古生界烃源岩，我们采用了残余有机质丰度评价与原始有机质丰度评价相结合的方法进行评价。即采用恢复方法将其有机质丰度恢复到成油门限，再结合残余有机质丰度进行。依据我们在第八章中已系统提出的烃源岩有机质丰度的评价方法和评价标准，分别对上古生界各套烃源岩的有机质丰度进行评价。

通过对古生界样品有机碳分析及统计分析前入 1900 多个有机碳的钻井资料，加上对塔里木盆地下古生界高过成熟样品有机质丰度进行的恢复，对其有机质丰度特征已有了一个比较清楚的认识。主要利用残余有机碳、原始有机碳资料来说明其丰度特征。

1) 寒武系 寒武系泥岩在塔东、塔中地区的残余有机碳丰度比较高（表 6—25），其中在塔东地区丰度最高，达 2.0 % 以上；其次为草湖 - 库南地区，可达 2.05 %；塔中地区丰度也较高，达 1.2 % ~ 1.6 %，但由于寒武系暗色泥岩在塔中地区不发育，因此不能作为有效的烃源岩。只是在塔东和草湖地区厚度超过 150 m，可以作为好的烃源岩。

寒武系碳酸盐岩的残余有机碳（图 9—3）在满加尔凹陷和其北侧草湖以南地区有机碳丰度高，由南向北依次增高，其残余有机碳的变化范围为 0.4 % ~ 1.5 %。此外，寒武系暗

图 9—3 寒武系碳酸盐岩残余有机碳等值线图

色灰岩在满加尔凹陷沉积厚度巨大，超过 800 m，在其北侧的草湖 - 库南地区暗色灰岩残厚达 300 ~ 500 m，因此寒武系暗色灰岩在满加尔凹陷和其北侧的草湖 - 库南地区等为极好的烃源岩，在塔中地区残余有机碳为 0.3 % 左右，暗色灰岩厚度为 600 ~ 800 m，因此也是好的烃源

岩。

由于寒武系暗色泥岩和暗色灰岩恢复后的原始有机质丰度数据点少，无法绘成平面图，但恢复后的原始有机质丰度（表 6—25）也能证明上述认识。

2) 奥陶系 下奥陶统暗色泥岩残余有机碳在塔中 4 井以东的塔东地区，围绕着塔东 1 井其残余有机碳从 0.5% 到 2.0%，依次增高。结合暗色泥岩残余厚度分布可知，下奥陶统暗色泥岩目前在塔中 4 井以东（包括满加尔凹陷）围绕着塔东 1 井地区为较好到好的烃源岩，而在塔中 4 井以西的地区基本上为非烃源岩。从恢复后的下奥陶统暗色泥岩原始有机碳等值线图（图 9—4）来看，在塔中 4 井以东（包括满加尔凹陷）地区，其原始有机碳均大于 1.5%，按照泥岩烃源岩丰度评价标准均为好烃源岩，下奥陶统暗色泥岩在包括满加尔凹陷在内的塔东大部分地区均为极好的烃源岩；在轮南、草湖地区也均为好的烃源岩。

图 9—4 下奥陶统泥岩原始有机碳等值线图

下奥陶统碳酸盐岩残余有机碳在草湖凹陷、学堂 1 井附近、满加尔凹陷，其残余有机碳为 0.3% ~ 0.5%，为好的烃源岩。而塔中地区其残余有机碳为 0.2% ~ 0.3%，属于较好的烃源岩，结合其暗色灰岩残余厚度可知，在其它地区均为非或差烃源岩。恢复后的下奥陶统碳酸盐岩残余有机碳等值线图（图 9—5）也表明了满加尔凹陷、草湖地区均为好的烃源岩，塔中地区为较好的烃源岩。

中上奥陶统暗色泥岩残余有机碳在阿瓦提凹陷和皮 1 井地区最高，为 0.75% ~ 1.35%，为中等—好的烃源岩。结合其暗色泥岩残余厚度分布分析，在其它地区均为非烃源岩。恢复后的原始有机碳等值线图 9—6（缺少阿瓦提凹陷资料）也能证明上述观点。

由于中上奥陶统暗色灰岩在满参 1 井以东地区、塔中地区和塔北隆起上普遍缺失，结合暗色碳酸盐岩残余有机碳和原始有机碳（表 6—25、图 9—7）可知，在上述地区，即使其有机碳达到了较好或好的标准，由于其暗色灰岩缺失或厚度有限，因此在上述地区中上奥陶统碳酸盐岩仍然不是好的烃源岩。

3 烃源岩有机质类型

前已指出，在高过成熟海相烃源岩有机质类型研究中必须采用光学方法和化学方法相结合，才能正确认识干酪根的类型，在镜下鉴定烃源岩干酪根显微组分是进行有机质类型研究的首要手段，关于这方面的研究详见第三章。

1) 烃源岩干酪根的元素组成与热解分析 我们将自己所采样分析的古生界 26 个样品及

图 9—5 下奥陶统碳酸盐岩原始有机碳等值线图

图 9—6 中上奥陶统泥岩原始有机碳等值线图

图 9—7 中上奥陶统碳酸盐岩原始有机碳等值线图

所收集的 H/C 原子比数据汇于 $H/C-O/C$ 原子比图中。如图 9—8 所示，其干酪根热解氢指数—氧指数关系图如图 9—9 所示。可见寒武—奥陶系烃源岩已达高过成熟，因此无法用 H/C

C—O/ C 原子比图与干酪根热解氢指数—氧指数关系图来很好地区分母质类型，但考虑到寒武—奥陶系为海相碳酸盐沉积，当时还无高等植物出现，主要以低等水生生物如藻类等为主要母质来源，因此虽然其演化程度较高，但其原始母质类型仍属 型。

2) 烃源岩干酪根碳同位素特征 由于干酪根碳同位素在热演化过程中具有相对的稳定性，因此可以利用它来区分高过成熟海相烃源岩母质类型，其划分标准见表 9—1。为了区分成熟度对母质类型的影响，我们用 H/ C 原子比与干酪根的碳同位素作图（如图 9—10 所示）。可见，此图能很好地地区分母质类型和成熟度，是一个对判断高过成熟干酪根类型和成熟度的有效图版。从图中可见，寒武—奥陶系样品一般属于高过成熟，其有机质类型主要为 型，还有一部分处于成熟阶段，其有机质类型仍为 型。

图 9—8 塔里木盆地古生界岩样干酪根 H/ C—O/ C 原子比图

影响，我们用 H/ C 原子比与干酪根的碳同位素作图（如图 9—10 所示）。可见，此图能很好地地区分母质类型和成熟度，是一个对判断高过成熟干酪根类型和成熟度的有效图版。从图中可见，寒武—奥陶系样品一般属于高过成熟，其有机质类型主要为 型，还有一部分处于成熟阶段，其有机质类型仍为 型。

4 烃源岩热演化特征

我们首先将塔里木盆地按 28×28 网格化，然后采用镜质体反射率反演法研究烃源岩热演化史，具体方法详见本章第一节。其古地温梯度值如表 9—3 所示。

图 9—9 塔里木盆地古生界岩样干酪根热解氢指数—氧指数关系图

下面我们分别从平面上和点上分析古生界烃源岩的热演化史。

1) 古生界烃源岩的热演化史在平面上的变化 我们作了寒武系底界面、下奥陶统底界面、中上奥陶统底界面在各地地质时期的平面热演化图，由于图件太多，故择其部分主要图件进行说明。

表 9—3 塔里木盆地地温梯度变化表

地质时代	寒武—奥陶纪	志留—泥盆纪	石炭—二叠纪	中生代	新生代
地温梯度 (/ 100m)	3.50	3.00	3.20	2.00	2.00

寒武系底：在中晚奥陶世末，塔北隆起的成熟度（Ro）普遍小于 1.0%，而阿瓦提—皮

图 9—10 塔里木盆地古生界生油岩干酪根 H/C 原子比与碳同位素关系图

山地区和满加尔凹陷及塔东地区的 R_o 在 1.0 % 左右；到了志留纪末和泥盆纪末，寒武系底的成熟度基本类似于中上奥陶纪末，成熟度略有增加；到了石炭纪末， R_o 迅速增大。此时，塔北隆起的成熟度（ R_o ）普遍大于 2.0 %，最高达到 5.0 %；塔西南广大地区， R_o 普遍大于 2.0 %。寒武系底界面现今的 R_o 等值线图如图 9—11 所示。从图中可以看出，寒武系底在整个盆地目前普处于过成熟状态（除英买力和东河塘地区外）。

图 9—11 寒武系烃源岩现今理论镜质体反射率等值线图

下奥陶统底：在志留纪末，塔北隆起上英买力、东河塘地区 R_o 小于 0.5 %，处于未成熟阶段，而塔北隆起的轮南、草湖等地区，其 R_o 介于 0.5 % 和 1.0 % 之间。除满加尔凹陷中心 R_o 高于 2.0 % 外，其余满加尔地区、皮山地区和塔中地区大于 1.0 % 而小于 2.0 %；而

塔西南广大地区其 R_o 小于 1.0%，到了石炭纪末，其热演化程度进一步增加，塔北隆起西段 R_o 小于 1.0%，而东段 R_o 大于 1.0%，皮山地区和满加尔凹陷及塔中地区其 R_o 普遍高于 2.0%，达到过成熟阶段；麦盖提斜坡地区 R_o 介于 1.0% 和 2.0% 之间，塔西南广大地区 R_o 小于 1.0%。到目前为止，下奥陶统底除在塔北隆起的西段其 R_o 小于 2.0% 外，在塔北隆起以南的广大地区，其 R_o 普遍超过 2.0%，尤以皮山—阿瓦提地区、满加尔凹陷及西南坳陷叶城凹陷的成熟度为高（图 9—12）。

图 9—12 下奥陶统烃源岩现今理论镜质体反射率等值图

中上奥陶统底：在泥盆纪末，塔北隆起的成熟度小于 1.0%，在阿瓦提地区和满加尔凹陷，其 R_o 一般超过 1.0%，最高达到 3.0% 以上；塔中地区此时 R_o 在 1.0% 左右，而塔西南的广大地区其 R_o 小于 1.0%。到了二叠纪末，塔北隆起西段其 R_o 小于 1.0%，而东段 R_o 大于 1.0%；塔南广大地区其 R_o 普遍小于 1.0%，到目前为止（如图 9—13），中上奥陶统底除在阿瓦提、满加尔凹陷及叶城凹陷其 R_o 超过 2.0% 进入过成熟阶段以外，在其它地区 R_o 普遍小于 2.0%，处于成熟 - 高成熟阶段。

2) 古生界烃源岩在点上的热演化情况 为了进一步阐明各地区古生界烃源岩的热演化史，我们采用了人工模拟的热演化数据，建立了 10 个地区寒武系底界面、下奥陶统底界面、中上奥陶统底界面人工热演化剖面，分析了不同地区古生界烃源岩的热演化情况。

塔北隆起英买力地区（图 9—14）：寒武系、下奥陶统、中上奥陶统在这一地区均处于一种持续演化过程中。寒武系在寒武纪末时就已达到成熟门限，在三叠纪末时进入高成熟阶段直到现在，因此寒武系烃源岩在英买力地区目前处于大量生气阶段，已进入生气高峰期。下奥陶统烃源岩在这一地区直到志留纪末就进入了成熟阶段，持续演化至今达到成熟阶段末期，正处于大量生油高峰阶段。中上奥陶统在泥盆纪末才进入生油门限，至今仍处于成熟阶段，因此它在这一地区的主要贡献同下奥陶统一样在于生油。

图 9—13 中上奥陶统烃源岩现今理论镜质体反射率等值线图

图 9—14 英买力地区古生界烃源
岩镜质体反射率演化图

图 9—15 轮南地区古生界烃源
岩镜质体反射率演化图

塔北隆起轮南地区（图 9—15）：寒武系、下奥陶统、中上奥陶统均为持续演化型。寒武系在寒武纪末就进入了生油门限，在石炭纪末进入了高成熟阶段，在二叠纪至侏罗纪末

为其生气的高峰期，目前则进入过成熟阶段。下奥陶统在志留纪末进入生油门限，在三叠纪末进入高成熟阶段，目前仍处于高成熟阶段，而且正处于生气高峰期。中上奥陶统在泥盆纪进入生油门限，持续演化至白垩纪末进入高成熟阶段，目前正处于生凝析油—湿气阶段。

阿瓦提凹陷（图 9—16）：从阿瓦提凹陷寒武系、下奥陶统、中上奥陶统烃源岩的热演化史图 9—16 中可以看出，寒武系在寒武纪末期就进入了生油门限，在早奥陶世末进入高成熟阶段，在中晚奥陶世进入了过成熟阶段，其生气高峰在中晚奥陶世。中上奥陶统在志留纪进入高成熟阶段，在泥盆纪末进入过成熟阶段，生气高峰期为泥盆纪。

满加尔凹陷（图 9—17）：寒武系在寒武纪末就进入了成油门限，在中晚奥陶世进入高成熟阶段，并迅速演化进入过成熟阶段，其生气高峰在中奥陶世。下奥陶统在早奥陶世末就进入了生油门限，在中奥陶世进入了高成熟阶段，并迅速演化进入了过成熟阶段，中晚奥陶世为其生气高峰期。中上奥陶统到志留纪已进入了高成熟阶段，其生气高峰期为志留纪。

图 9—16 阿瓦提陷古生界烃源
岩镜质体反射率演化图

图 9—17 满加尔凹陷古生界烃源
岩镜质体反射率演化图

塔东地区（图 9—18）：塔东地区的演化史表现特殊，寒武系、下奥陶统、中上奥陶统的热演化史基本类似。寒武系在早奥陶世末已进入了生油门限，在志留纪末进入高成熟阶段，石炭纪末进入了过成熟阶段，其后热演化程度基本保持不变，可见石炭纪为其生气高峰期。下奥陶统和中上奥陶统的热演化情况基本类似，泥盆纪进入高成熟阶段，二叠纪末进入过成熟阶段并达到最高成熟度，一直保持至今，石炭纪末为它们的生气高峰期。

塔中地区（图 9—19）：寒武系在寒武纪末就已成熟，奥陶纪、志留纪、泥盆纪热演化程度迅速增大，在泥盆纪末期以后，热演化程度基本没有增加，中晚奥陶世是其生气高峰期（表 9—4）。下奥陶统在早奥世末已进入生油门限，中奥陶世末进入高成熟阶段，泥盆纪末以后热演化程度变化不大，仍处于高成熟阶段，其生气高峰期为泥盆纪 - 目前。中上奥陶统从志留纪到目前仍处于成熟段，主要成烃贡献在于生油。

图 9—18 塔东地区古生界烃源
岩镜质体反射率演化图

图 9—19 塔中地区古生界烃源
岩镜质体反射率演化图

麦盖提斜坡：寒武系在寒武纪末就进入了生油门限，迅速演化至石炭纪进入高成熟阶段，到二叠纪末进入过成熟阶段，其后热演化速率减慢，寒武系主要生气高峰在二叠纪。下奥陶统在中晚奥陶世末期进入生油门限，持续演化至二叠纪进入高成熟阶段，其后热演化程度基本保持不变，到早第三纪末热演化程度又进一步增加，目前正处于生气高峰期。中上奥陶统在泥盆纪末进入生油门限，持续演化至晚第三纪末才进入高成熟阶段，目前处于凝析油阶段。

唐古孜巴期凹陷：寒武系、下奥陶统的热演化程度高。寒武系在早奥陶世末就进入高成熟阶段，其后热演化程度迅速增加，至中奥陶世中期进入了过成熟阶段，可见，中晚奥陶世早期就是其生气高峰。下奥陶统在早奥陶世末期进入生油门限，在中奥陶世进入高成熟阶段，持续演化至泥盆纪末进入过成熟阶段，可见志留纪为其生气高峰期。中上奥陶统在泥盆纪末进入高成熟阶段，持续演化至二叠纪进入过成熟阶段，其后成熟度基本保持不变，即刚刚进入过成熟阶段，二叠纪为其生气高峰期。

叶城凹陷：寒武系在寒武纪末已进入成油门限，其后持续演化至石炭纪末进入高成熟阶段，二叠纪时达到生气高峰期，持续至早第三纪，早第三纪末进入过成熟阶段。可见，从二叠纪末到早第三纪均为其生气高峰期，持续时间长。下奥陶统在中晚奥陶世末期进入生油门限，持续演化至早第三纪末才进入高成熟阶段，晚第三纪晚期进入过成熟阶段。中上奥陶统在石炭纪末才进入生油门限，持续演化至早第三纪末进入高成熟阶段，晚期则进入过成熟阶段，生气高峰为早第三纪早期。

前面已系统、全面地从平面热演化史及单点热演化史分析了塔里木盆地古生界烃源岩的热演化史，并从热演化角度分析了烃源岩的生气高峰，现将古生界烃源岩在不同地区的生气高峰期总结如下，见表 9—4。可见，不同烃源岩在不同地区进入生油、气高峰期是不尽

相同的。

三、高过成熟海相烃源岩生烃潜力综合评价

前面已建立了有效烃源岩的评价方法，研究了影响烃源岩有效性的因素如厚度、母质类型、有机质丰度、成熟度等，这些单一因素只是从每一个侧面来评价烃源岩的品质，只有将这些因素综合起来，即用烃源岩的生烃强度才可以综合评价烃源岩的生烃潜力。结合烃源岩的热演化史，则可以用生烃强度来动态地评价烃源岩。

由于下古生界高过成熟海相烃源岩几乎都处于生油高峰后期阶段，多数处于高成熟后期到过成熟干气阶段。所以下面主要从生气强度方面对该套生油岩进行综合生气潜力评价。生油强度综合评价方法相同，不再赘述。

表 9—4 塔里木盆地下古生界烃源岩生油、气高峰比较表

源 岩 层 地 区	寒武系底		下奥陶统底		中上奥陶统底	
英买力	D - C	E - Q	T - J	未达	J - K	未达
轮南	D - C	P - J	C	J - Q	P - T	未达
吉拉克	S - D	P	D - C	J - K	C - P	N - Q
阿瓦提凹陷	O ₁	O ₂₊₃	O ₁ 末	O ₂₊₃	O ₂₊₃ 末	S
满加尔凹陷	O ₁	O ₂₊₃	O ₁ 末	O ₂₊₃	O ₂₊₃ 末	S
塔东地区	O ₂₊₃	C	O ₂₊₃ 末	C		C
塔中地区	O ₁	O ₂₊₃	O ₁	D - Q	S - Q	未达
麦盖提斜坡	O ₂ - S	P	C	N - Q	P - E	未达
唐古孜古巴斯	O ₁	O ₂₊₃	O ₁	S	S	P
叶城凹陷	O ₁	P - E	C - P	N	P - E	N

1. 寒武系烃源岩生气强度

1) 暗色泥岩 寒武系泥岩在中晚奥陶世末期生气强度迅速增大，变化范围为（50 ~ 250）亿 m³/ km²，其生气高的地区集中在满参 1 井以东地区。到了二叠纪末期生气强度有所增加，为（50 ~ 350）亿 m³/ km²，范围有所扩大包括塔中地区，塔中生气强度为 50 亿 m³/ km²（图 9—20）。其后仍保持这一强度持续至今。可见从满参 1 井向东，生气强度依次增大，超过了世界上特大气田的生气强度（60 亿 m³/ km²）。说明寒武系在满加尔凹陷、塔东地区、塔中地区为极好的烃源岩。

2) 暗色碳酸盐岩 中晚奥陶世末期，生气强度迅速增大，塔北隆起以南地区的生气强度一般大于 50 亿 m³/ km²，生气强度的中心在满加尔凹陷，最高达到 300 亿 m³/ km²；塔中地区的生气强度为（150 ~ 200）亿 m³/ km²，其后生气强度略有增大。到了二叠纪末（如图 9—21 所示），生气强度进一步增大，以满加尔凹陷为生气中心，最高达 400 亿 m³/ km² 以上，东河塘以西的塔北地区生气强度小于 40 亿 m³/ km²。轮南地区生气强度一般小于（80 ~ 160）亿 m³/ km²；塔中地区的生气强度小于 200 - 240 亿 m³/ km²。到了白垩纪末生气强度又进一步增大，基本类似于目前寒武系暗色灰岩的生气强度，即以满加尔凹陷为生气强度中心，高达 440m 亿 m³/ km² 以上。塔中地区生气强度为（280 ~ 320）亿 m³/ km²。塔北隆起东河塘以东地区生气强度大于 160 亿 m³/ km²。可见寒武系暗色灰岩在满加尔凹陷、塔中地

图 9—20 寒武系暗色泥岩现今生气强度等直线图

图 9—21 寒武系暗色碳酸盐岩现今生气强度等直线图

区、塔北隆起上均为生气能力巨大的烃源岩。

2 下奥陶统烃源岩生气强度

1) 暗色泥岩 在志留纪末时生气强度迅速增大，生气强度中心在满参 1 井以东的塔东地区，生气强度一般为 $20 \text{ 亿 m}^3/\text{km}^2$ ，最高达到 $120 \text{ 亿 m}^3/\text{km}^2$ 。而到了石炭纪末（图 9—

图 9—22 下奥陶统泥岩现今生气强度等直线图

22), 生气强度在满西 1 井以西地区一般大于 $50 \text{ 亿 m}^3/\text{km}^2$, 最高达 $300 \text{ 亿 m}^3/\text{km}^2$ 。塔北隆起的生气强度一般在 $50 \text{ 亿 m}^3/\text{km}^2$ 左右, 而塔中地区的生气强度小于 $50 \text{ 亿 m}^3/\text{km}^2$ 。在其后的地质历史时期生气强度变化不大, 一直保持至今。可见石炭纪末为下奥陶统暗色泥岩的生气高峰期, 而志留纪末为次高峰期, 说明下奥陶统暗色泥岩在塔东、满加尔凹陷和塔北隆起上为好的烃源岩。

2) 暗色灰岩 在志留纪末, 生气强度中心在塔中地区, 一般大于 $20 \text{ 亿 m}^3/\text{km}^2$, 最高达 $60 \text{ 亿 m}^3/\text{km}^2$; 其次为满加尔凹陷, 生气强度一般大于 $30 \text{ 亿 m}^3/\text{km}^2$; 到了石炭纪末 (图 9—23), 生气中心为满加尔和塔中地区, 生气强度一般大于 $40 \text{ 亿 m}^3/\text{km}^2$, 最高达 $100 \text{ 亿 m}^3/\text{km}^2$ 。其后的地质历史时期其生气强度略有增加, 范围有所扩大, 但基本保持这一生气格局。可见, 石炭纪末为其生气高峰期; 下奥陶统在满加尔凹陷、塔中、塔东和草湖地区为极好的烃源岩。

3 中上奥陶统烃源岩生气强度

1) 暗色泥岩 生气强度中心仅限于塔东地区, 范围十分有限。在石炭纪末, 生气强度在塔东一般大于 $20 \text{ 亿 m}^3/\text{km}^2$, 最高达到 $120 \text{ 亿 m}^3/\text{km}^2$ 。其后在白垩纪末 (图 9—24), 生气强度进一步增加, 生气范围有所扩大, 生气强度中心在塔东 1 井附近。其后至今, 仍保持这一生气强度格局。可见, 中上奥陶统暗色泥岩在塔东地区为好的烃源岩。

2) 暗色灰岩 在白垩纪末 (图 9—25) 形成了两个生气强度中心, 一是阿瓦提—皮山生气强度心, 为 $(10 \sim 25) \text{ 亿 m}^3/\text{km}^2$, 另一个是唐古孜巴斯凹陷, 生气强度为 $(10 \sim 25) \text{ 亿 m}^3/\text{km}^2$ 。塔北隆起和塔中隆起生气强度一般小于 $5 \text{ 亿 m}^3/\text{km}^2$, 满加尔凹陷的生气强度一般也为 $(5 \sim 10) \text{ 亿 m}^3/\text{km}^2$, 其后, 这一生气强度格局一直保持至今。可见白垩纪末是中上奥陶统暗色灰岩的生气高峰期; 中上奥陶统暗色灰岩在瓦提—皮山地区、唐古孜巴斯地区为极好的烃源岩, 在满加尔凹陷为好的烃源岩。

图 9—23 下奥陶统碳酸盐岩现今生气强度等直线图

图 9—24 中上奥陶统泥岩现今生气强度等直线图

综合上述可见，塔里木盆地下古生界高过成熟海相烃源岩就累积总生气强度来看基本上都达到了好到极好烃源岩的水平。但各组烃源岩的生气高峰期或大量生气阶段都在 C—P 及其以前（中晚奥陶世末或志留纪末）就开始了，所以，对塔里木盆地造成广泛影响的加里东

图 9—25 中上奥陶统碳酸盐岩现今生气强度等直线图

运动和海西运动对已生成烃的破坏作用会相当大。而油的大量生成无疑要早于气，所以这两次构造运动对油的破坏作用可能会更大，目前已发现在该盆地广泛分布的志留系沥青砂（古油藏的破坏残余）就是明显的例证。因此在对高过成熟海相烃源岩进行评价时，不能仅看其累积生烃量的多少，在进行排烃量和油气聚集量计算时还应充分考虑构造运动对于排烃系数、聚集系数等参数的影响，这样才能够真正提高对高过成熟海相烃源岩评价的正确性。

参考文献

- 丰国秀, 陈盛吉. 1988. 岩石中沥青反射率与镜质体反射率之间的关系. 天然气工业, 第 8 卷, 第 3 期
- 王飞宇等. 1995. 下古生界高过成熟烃源岩中的镜状体特征和成因. 石油大学学报, 第 18 卷, 第 1 期
- 王开发等. 1991. 孢粉生烃热模拟实验研究. 沉积学报, 第 9 期增刊
- 石宝珩主编. 1993. 扬子海相地质与油气. 北京: 石油工业出版社
- 田口一雄. 1980. 日本石油技术协会志. 第 47 卷, 第 1、2 期
- 冯增昭. 1989. 碳酸盐岩岩石学及岩相古地理, 北京: 石油工业出版社
- 宁正伟. 1992. 华北地区寒武 - 奥陶系碳酸盐岩有机质丰度及其生油岩研究. 石油实验地质, 第 14 卷, 第 3 期
- 朴明植. 1992. 论塔里木盆地奥陶系生油层热演化模式及其生油潜力. 见: 童晓光, 梁狄刚主编. 塔里木盆地油气勘探论文集. 乌鲁木齐. 新疆科技卫生出版社
- 邬立言. 1982. 用人工热模拟法计算生油岩的生油量. 石油勘探与开发, 第 6 卷
- 刘宝泉. 1990. 上元古界下马岭组页岩干酪根的油气生成模拟实验. 地球化学, 第 3 期
- 刘德汉. 1988. 各类干酪根生油气量及其在油气评价中应用. 石油实验地质 (专辑)
- 刘德汉等. 1982. 碳酸盐生油岩中沥青变质程度和沥青热变质实验. 地球化学, 第 3 期
- 李汶国. 1981. 各类干酪根不同成熟阶级生油气量探讨. 石油与天然气地质, 第 2 卷, 第 3 期
- 李汶国. 1988. 各类干酪根生油气量的探讨. 石油与天然气地质, 第 2 卷, 第 3 期.
- 李明诚编著. 1994. 石油与天然气运移. 北京: 石油工业出版社
- 杨文宽. 1984. 地洼区海相碳酸盐岩的生油气条件. 石油学报, 第 5 卷, 第 4 期
- 肖贤明. 1992. 有机岩石学及其在油气评价中的应用. 北京: 广东出版社
- 肖贤明等. 1991. 无定形 (微粒体) 反射率能作为生油岩成熟度指标. 自然科学进展, 第 4 期
- 吴庆余等. 1993. 藻类热解产烃与油气成因研究. 南京大学学报 (地球科学版), 第 2 期
- 吴国宣等. 1994. 盘星藻的热效应研究及其意义. 石油勘探与开发, 第 12 卷, 第 1 期
- 亨特 J. M. 著. 胡伯良译. 1986. 石油地球化学和地质学. 北京: 石油工业出版社
- 汪本善, 程克明. 马万怡著. 1994. 油气运移研究—泌阳盆地分析. 北京: 石油工业出版社
- 汪啸风等. 1992. 笔石、几丁虫和虫牙反射率在热成熟度上的应用. 自然科学进展, 第 4 期
- 张子枢. 1987. 碳酸盐岩生油问题的探讨. 海相沉积区油气地质, 第 1 卷, 第 2 期
- 张水昌等. 1992. 海相碳酸盐岩中矿物结合有机质的组成及成烃演化. 沉积学报, 第 10 卷, 第 1 期
- 张丽洁等. 1987. 从热模拟结果讨论石油地球化学中的几个重要问题. 地球化学, 第 2 期
- 张蓬洲, 朱亚杰等. 1987. 抚顺烟煤的固体核磁共振、X 射线衍射和电子能谱的研究. 燃料化学报, 第 17 卷, 第 1 期

- 陈子恩. 1980 推算沉积岩原始有机碳含量的方法. 石油学报, 第 1 卷, 第 2 期
- 陈丕基. 1985 碳酸盐岩地化中几个问题的评述. 石油实验地质, 第 7 卷, 第 1 期
- 陈发景等. 1989 压实与油气运移. 武汉: 中国地质大学出版社
- 陈安定. 1993 沉积岩成烃热模拟实验产物的同位素特征及其应用. 中国科学 (B 辑), 第 23 卷, 第 2 期
- 陈荷立编译. 1987. 油气运移 (石油地质译文选) 第 2 集. 北京: 石油工业出版社
- 范善发, 周中毅主编. 1990 塔里木盆地古地温与油气. 北京: 科学出版社
- 杰勒德. 德麦森, 默里 R. J. 主编. 汪文龙等译. 1990. 石油地球化学和盆地分析. 北京: 石油工业出版社
- 欧贤庆主编. 1988 中国南方油气勘探新领域探索文集. 第 3 辑. 北京: 地质出版社
- 尚惠芸, 陈丽华. 1987. 海相碳酸盐岩中有机质形态与意义. 石油学报, 第 8 期
- 尚慧芸, 李晋超, 郭瞬岭等. 1990. 有机地球化学和荧光显微镜技术. 北京: 石油工业出版社
- 帕拉卡斯 J. G. 主编. 1984. 碳酸盐岩石油地球化学和生烃潜力. 北京: 科学出版社
- 金强. 1989 生油岩原始有机碳恢复方法的探讨. 石油大学学报, 第 13 卷, 第 15 期
- 周中毅. 1983 碳酸盐矿物的包裹有机质及其生油意义. 地球化学, 第 3 期
- 周中毅. 叶继荪等. 1983, 碳酸盐矿物包裹有机质及其生油意义. 地球化学, 第 3 期
- 庞雄奇等. 1988. 地史过程中岩石有机质含量变化及其计算. 石油学报, 第 9 卷, 第 9 期
- 赵锡等. 1991. 烃源岩生气反应动力学特征及其地球化学意义. 石油学报, 第 12 卷, 第 4 期
- 郝石生. 1984 对碳酸盐生油岩的有机质丰度及其演化特征的讨论. 石油实验地质, 第 6 卷, 第 1 期
- 郝石生, 张有成, 刚文哲等著. 1993 碳酸盐岩油气生成. 北京: 石油工业出版社
- 郝石生, 贾振远. 1989 碳酸盐岩油气形成和分布. 北京: 石油工业出版社
- 郝石生等. 1987. 碳酸盐生油岩热演化模拟实验. 石油学报, 第 8 卷, 第 4 期
- 郝石生, 高耀斌等. 1989 华北北部中上元古界石油地质学. 东营: 石油大学出版社
- 秦匡宗. 1985. 油页岩有机碳演化模式与评价方法. 石油与天然气地质, 第 6 卷, 第 3 期
- 秦匡宗. 1987. 干酪根热解聚与未熟石油的形成. 见: 中国石油学会石油地质专业委员会编. 全国第三界有机地球化学会议论文集. 北京: 地质出版社
- 秦匡宗等. 1990 用有机碳结构组成表征干酪根的演化—固体¹³C - 核磁共振技术的应用. 见: 中国石油学会石油地质专业委员会编. 全国第四界有机地球化学会议论文集. 武汉: 中国地质大学出版社
- 贾蓉芬, 刘德汉. 1990. 碳酸盐岩固体沥青的类型与性质及其在油气评价中应用. 石油实验地质 (专辑)
- 徐永昌等. 1994 天然气成因理论及应用. 北京, 科学出版社
- 徐伟民. 1986 未成熟碳酸盐生油岩地化问题初探. 石油实验地质, 第 8 卷, 第 3 期
- 翁成敏, 潘治忠. 1981. 峰峰煤田煤的 x 射线衍射分析. 地球化学, 第 1 期
- 黄第藩. 1984 干酪根类型及其分类参数的有效性、局限性和相关性. 沉积学报, 第 2

卷, 第 3 期

黄第藩. 1994 塔里木盆地石油地球化学. 北京: 科学出版社

黄第藩等. 1984 陆相有机质演化和成烃机理. 北京: 石油工业出版社

黄第藩等. 1993 陆相烃源岩有机质中碳同位素组成的分布特征. 中国海上油气 (地质), 第 7 卷, 第 4 期

曹惠缙. 1991. 碳酸盐岩生烃机制新认识. 石油实验地质, 第 3 期

盛志伟. 1989 关于有效生油岩问题. 石油实验地质, 第 4 卷, 第 4 期

蒂索 B. P. 等著. 郝石生等译. 1982 石油形成与分布. 北京: 石油工业出版社

程克明. 1987. 生气量计算方法研究. 石油学报, 第 8 卷, 第 3 期

程克明. 1991. 烃源岩产烃能力的热模拟实验及其在油气勘探中的应用. 石油勘探与开发, 第 5 期

傅家谟. 1982 碳酸盐岩有机质演化特征与油气评价. 石油学报, 第 1 期

傅家谟, 贾蓉芬. 1983 碳酸岩分散有机质的基本存在形式、演化特征与碳酸岩地层油气评价. 地球化学, 第 1 卷, 第 9 期

傅家谟, 贾蓉芬. 1984 碳酸盐岩石油地球化学与生烃潜力. 地质地球化学, 第 7 期

傅家谟, 贾蓉芬. 1986 碳酸盐岩生油岩有机地球化学与油气评价的初步研究. 见: 中国科学院地球化学所编辑, 地球化学文集, 北京: 科学出版社

傅家谟等. 1989 碳酸盐岩有机地球化学. 北京: 科学出版社

傅家谟等. 1990 煤成烃地球化学. 北京: 科学出版社

翟光明主编. 1987. 北京石油地质会议论文集. 北京: 石油工业出版社

戴金星、斐锡古、戚厚发主编. 1992 中国天然气地质学. 北京: 石油工业出版社

戴金星等. 1993 天然气碳同位素特征及各类天然气的鉴别. 天然气地球科学, 第 2 期

Peters K. E. et al, 1990, Effects of hydrous pyrolysis on biomarker thermal maturity parameters: Monterey phosphatic and siliceous members, Organic Geochemistry. Vol. 15, No. 3

Barth T. et al 1989. Generation of organic compounds by hydrous pyrolysis of kim meridge oil shale - bulk results and activation energy calculations Organic Geochemistry. , Vol. 14, No1

Barwise A. J. D. et al 1984. Kerogen characterization by ^{13}C - N M R sepectroscopy and pyrolysis - mass spectrometry. Organic Geochemistry. Vol6

Bertrand R. and Heroux Y. 1987. Chitinozoan, graptolite, and scolecodont reflectances alternative to vitrinite and pyrobitumen reflectance in Ordovician and Silurian Strata, Anticosti island, Qubec, Canada, AAPG, No. 71

Braun R. L et al 1975. Oil - shale pyrolysis; kinetics and mechanism of oil production , Fuel, Vol. 54, No. 2

Buchardt B. and Lewan M. D. 1990, Reflectance of vitrinite - like macerals as a thermal maturity index for Cambrian - Ordovician Alum shale, southern Scandinavia AAPG , Vol. 71, No. 4

Bustin R. M. et al 1989. Optical properties and chemistry of graptiderm following laboratory simulated maturation Organic Geochemistry, Vol14, No. 4

Crick I. H. et al 1988 Petroleum geology and geochemistry of middle prozoic McArthur Basin, Northern Australia II: assessment of source rock potential AAPG, No. 72

- Clementz D. M. 1978 Effect of oil and bitumen saturation of source rock pyrolysis AAPG, No. 71
- Comet P. A. et al 1986 Hydrous and anhydrous pyrolysis of DSDP LEG 75 Kerogens - A comparative study using a biological marker approach Organic Geochemistry, Vol. 9, No. 4
- Douglas A. G. et al 1975. Alkanes from the Pyrolysis of recent sediments, In Advances in Organic Geochemistry
- Durand B. 1980 Kerogen - Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks, Edition Technip, Paris Eglinton T. I. et al, 1988, Release of aliphatic, aromatic and sulfur compounds from Kimmeridge kerogen by hydrous pyrolysis: A quantitative study, Organic Geochemistry, Vol. 13
- Epstein A. G. et al 1977. Conodont color alteration - an index to organic metamorphism, Prof. Pap. U. S. Geol. Surv
- Glikson M. et al 1992 Lower Paleozoic and Precambrian petroleum source rocks and the coalification path of alginite, Organic Geochemistry, Vol. 18, No. 2
- Goodarzi F. and Norford B. S., 1987. Graptolites as indicators of temperature histories of rocks, J. Geol. Soc. London, No. 142
- Goodarzi F. et al 1992 Thermal maturity of early Paleozoic sediments as determined by the optical properties of marine derived organic matter - A review, in "Early organic evolution: implications for mineral and energy resources" (Schidlowski M. eds), Springer - Verlag Berlin Heidelberg
- Harwood R. J 1977. Oil and gas generation by laboratory pyrolysis of kerogen AAPG, Vol. 61, No. 12
- Hoering T. C. et al 1984 Thermal reactions of kerogen with added water, heavy water and pure organic substance
- Hunt, J. M. 1979. Petroleum Geochemistry and Geology, Freeman W. H. and Company San Francisco Ishiwatari R. 1978. Hydrocarbon generation by thermal alteration of kerogen from different sediments, AAPG, Vol. 62
- Palacas J. G. 1984 碳酸盐岩油源岩地质和化学特征及油源岩对比. 见: 第十一界世界会议报告论文集, 第 10 分册, 石油地质. 北京: 石油工业出版社
- Jacob H. 1989. Classification, Structure, genesis and practical importance of natural solid bitumen, Journal of coal Geology, No. 10
- Jaguchi K. 1982. On the characteristics of carbonate sediments as petroleum source rock, The science reports of Tohoku University series . Vol. 15, No. 2
- Powell T. G. 1984. Some aspects of the hydrocarbon geochemistry of Middle Devonian barrier - reef complex Western Canada In: Geochemistry and source rock potential of carbonate rocks ed. by Palacas J. G
- Kisch H. J 1980. Incipient metamorphism of Cambro - Silurian clastic rocks from the Jamtland Supergroup, central Scandinavian Caledonides, Western Sweden: illite crystallinity and vitrinite, Journal of the Geological Society of London, No. 137
- Lewan M. D. 1986 Effects of thermal maturation on steroid hydrocarbons as determined by

hydrous pyrolysis of phosphoria retort Shale Organic Geochemistry, Vol. 50

Lewan et al 1979. Generation of oil - like Pyrolyzates from Organic - Rich Shales Science, Vol203

Mastalerz M. et al 1992. Fluorescence of conodonts: implication for organic maturation analysis, Organic Geochemistry, Vol. 18, No. 1

Michio Tagiri, 彭长洪译. 1983 用 X 射线粉晶衍射仪测定石墨化度. 地质地球化学, 第 2 期

Monin J. G. et al 1979. Experimental simulation of the natural transformation of kerogen. In Advances in Organic Geochemistry

Palacas J. G. 1983. Carbonate rocks as source of petroleum: Geological and chemical characteristics and oil - source correlations, Proceedings of 10 th World Petroleum Congress, John Wiley, Chichester, Vol. 2

Palacas J. G. 1984. Petroleum geochemistry and source rock potential of carbonate rocks, AAPG Studies in Geology 18, Tulsa

Peters K. E. et al 1990. Effects of hydrous pyrolysis on biomarker thermal maturity parameters: Monterey phosphatic and siliceous members Organic Geochemistry, Vol15, No3

Peters K. E. et al 1990. Effects of hydrous pyrolysis on biomarker thermal maturity parameters

Peters K. E. et al 1981, 1984. Geochemistry of artificial heated humic and sapropelic sediments - I Protokerogen, AAPG, Vol. 65

Riediger C. L., 1993, Solid bitumen reflectance and Rock - Eval T max as maturation indices: an example from the Nordeg Member, Western Canada sedimentary basin. Journal of Coal Geology, No. 22

Robert J 1977. Oil and gas generation by laboratory pyrolysis of kerogen AAPG, Vol. 61, No. 12

Rowland S. J. 1985. Hydrous Pyrolysis of Sediments Composition and Proportions of aromatic hydrocarbons in Pyrolysates Advances in Organic Geochemistry, Vol. 10

Schidlowski M. 1992. Early organic evolution: implications for mineral and energy resources, Springer - verlag Berlin Heidelberg

Shoell M. 1984. Stable isotopes in petroleum research. In Advances in Petroleum geochemistry, ed by Brooks J and Welte D. H.

Smith J. M. et al 1989. Hydrous pyrolysis of model compounds Organic Geochemistry. Vol. 14, No. 4

Tissot B. P., Pelet R., Ungerer P. H. 1987. Thermal history of sedimentary basins, maturation indices, and kinetics of oil and gas generation, AAPG, No. 71

Tissot B. P. 1984. Recent advances in petroleum geochemistry applied to hydrocarbon exploration, AAPG, Vol. 88, No. 5

Waples D. W. 1980. Time and temperature in petroleum exploration, AAPG, No. 64

Winters A., Williams J and Lewan M. D. 1981. A laboratory study of petroleum generation by hydrous pyrolysis, Advances in Organic Geochemistry

Winters J. C. et al. 1981. A Laboratory Study of Petroleum Generation by Hydrous pyrolysis, *Advances in Organic Geochemistry*

Yen T. F. 1961. Investigation of the structure of Petroleum Asphaltenes by X - Ray Diffraction, *Anal chem.* , Vol. 33, No. 11