

文章编号: 1009-3850(2010)02-0066-07

用 $M^{\alpha}TOC$ 相关性估算海相泥质烃源岩原始有机碳的一种新方法 —以藏南白垩系海相泥岩、页岩为例

熊国庆, 江新胜, 伍皓

(成都地质矿产研究所, 四川成都 610081)

摘要: 本文引入一种原始有机碳恢复的新方法, 即利用 $M^{\alpha}TOC$ 相关性来估算海相泥质烃源岩原始有机碳。并以藏南地区白垩纪海相泥岩、页岩为例, 估算其原始有机碳含量及有机碳损失率。该方法可能在我国高成熟度过成熟烃源岩的评价和油气资源量预测中发挥重要的作用。

关键词: 有机碳; 烃源岩; 高成熟度过成熟度; $M^{\alpha}TOC$ 相关性; 藏南地区; 白垩纪; 海相泥岩、页岩

中图分类号: TE122.2⁺15

文献标识码: A

有机碳和生烃潜力是评价烃源岩和沉积盆地油气资源的两个最重要最基本的有机地球化学指标。对高成熟度过成熟烃源岩来说, 若用残余有机质丰度按通常标准进行评价, 就会把有机质类型好, 排烃量大的好烃源岩划为差烃源岩或非烃源岩。因此, 对高成熟度过成熟烃源岩进行生油评价或预测油气资源量时, 需恢复其原始有机碳和原始生烃潜力。传统的有机质丰度恢复方法主要有热模拟实验方法和加水热压模拟实验方法。按镜质体反射率 R_0 降解潜率 CP/TOC 及干酪根 H/C (原子比) 三种成熟度参数进行恢复, 恢复的有机碳结果很接近, 最大误差都在 13% 以内; 降解潜率 CP/TOC 及干酪根 H/C (原子比) 恢复的生烃潜力结果比较接近, 其误差在 20% 以内。镜质体反射率 R_0 恢复结果大部分情况下与其他两种方法接近, 某些情况下差别较大。干酪根 H/C (原子比) 恢复结果与降解潜率 CP/TOC 接近, 一般也比较准确, 但分离制备纯度较高的干酪根工作量很大, 需花费大量人力、物力, 不适合大量样品的原始有机质丰度恢复。相比之下, 热解分析

方法快速, 用样量很少, 分析结果比较可靠, 资料易于取得, 可用于大量样品的原始有机质的恢复。

关于有机碳及生烃潜力的恢复国外的研究报道较少, 主要是我国的学者做了大量的研究工作^[1~8]。这是因为在我国华北、华南、塔里木盆地等地区大面积分布着中元古界、新元古界和下古生界演化程度已达高成熟度过成熟的烃源岩。随着我国石油勘探开发事业的不断发展, 需要对这类高成熟度过成熟烃源岩进行正确评价和油气资源量预测, 青藏高原烃源岩大都进入高成熟度阶段, 部分已达到过成熟阶段, 为了对各层系烃源岩进行正确评价和油气资源量预测, 恢复烃源岩的原始有机质丰度乃是当务之急^[9]。

1 原始有机质丰度及传统恢复方法

1.1 原始有机质丰度及影响因素

烃源岩生油门限前未大量生烃、排烃时的有机碳和生烃潜力称为原始有机质丰度, 而通常我们所测得的是烃源岩生烃、排烃后的残余有机质丰度。

收稿日期: 2010-06-10 改回日期: 2010-06-30

作者简介: 熊国庆 (1975-), 男, 工程师, 主要从事沉积学及地球化学研究。E-mail: hxiung@1975@yahoo.com.cn

资助项目: 国家自然科学基金 (批准号: 40372064) 及中国地调局“青藏高原构造岩相古地理编图与研究”项目 (项目编号: 1212010610101)

对低成熟度或成熟烃源岩来说,油气初次运移量(排烃量)只占总有机质和生油量的一小部分,其有机质和生烃潜力基本上可以代表烃源岩的有机质丰度和生油气能力的大小。随演化程度增加,油气生成量和排烃量不断增大,而残余有机质丰度不断降低,成熟度越高,有机质类型越好,降低的越多。对高成熟度过成熟烃源岩来说,若用残余有机质丰度标准进行评价,就会把有机质类型好,排烃量大的好烃源岩划为差烃源岩或非烃源岩。因此,对高成熟度过成熟烃源岩进行生油评价或预测油气资源量时,需恢复其原始有机碳和原始生烃潜力^[9]。

机质丰度影响因素主要是地表风化作用、孔隙流体交换、岩石水相互作用、次生矿化过程、热作用及变质作用等,同时沉积物的石化作用及深埋藏等化学过程的变化也会影响^[10]。

1.2 原始有机质丰度传统恢复方法

恢复原始有机质丰度理论上最好采取自然剖面法,即采集相同层位不同埋深(不同成熟度)的烃源岩,实测有机碳和生烃潜力,然后求出不同成熟度烃源岩原始有机质丰度的恢复系数。但这些样品的岩性、岩相、有机质丰度和类型都应相似。而且要有从未成熟到各个演化阶段的样品,显然这种系列样品很难采集到^[9]。

有机质丰度恢复方法主要有热模拟实验方法和加水热压模拟实验方法。通过按镜质体反射率 R_o 、降解潜率 CP/TOC 及干酪根 H/C (原子比)三种成熟度参数进行恢复。热模拟实验方法是恢复有机质丰度的一种最重要的方法。用生油岩评价仪(ROCK-EVAL)进行烃源岩的热解模拟实验,建立恢复原始有机质丰度的公式是最简便实用的方法。但该方法不能测定各演化阶段的油和气生成数量。可高压釜进行的热压模拟实验,可以近似地模拟烃源岩在地下的油气生成演化过程,也可以进行原始有机质丰度的恢复^[9]。

通过比较,热解分析方法快速,用样量很少,分析结果比较可靠,资料易于取得,可用于大量样品的原始有机质的恢复。镜质体反射率 R_o 、降解潜率 CP/TOC 及干酪根 H/C (原子比)三种成熟度参数恢复的有机碳结果均很接近,最大误差都在13%以内,生烃潜力用降解潜率 CP/TOC 及干酪根 H/C (原子比)恢复结果比较接近,其误差在20%以内。镜质体反射率 R_o 恢复结果大部分情况下与其它两种方法接近,某些情况下差别较大。可能是因为生油高峰前后恢复系数变化与镜质体反射率 R_o 变化速

度不一致,使得两者相关性不好,误差较大。用干酪根 H/C (原子比)恢复结果与降解潜率 CP/TOC 接近,测量结果一般也比较准确,但分离制备纯度较高的干酪根工作量很大,需花费大量人力、物力,不适合大量样品的原始有机质丰度恢复。青藏高原海相烃源岩大都缺少镜质组,测得是残余沥青反射率,沥青成因复杂,所测得结果有时相差很大,在换算成镜质组反射率时,换算公式也不尽相,因此该方法恢复结果误差较大^[9]。

因此有必要寻求一种新的有机质丰度恢复方法,既方便快捷,又适合大量烃源岩样品分析。下面将介绍一下 M_o/TOC 相关性来估算海相泥质烃源岩原始有机碳的这种新方法。

2 M_o/TOC 相关性估算法

2.1 原理

Crusius et al(1996)^[10]认为还原条件下,相比其它对氧化还原环境敏感的微量元素, M_o 是最富集的,在海水中其含量变化从5倍(较 V 含量)到100倍(较 Cd 含量),碎屑物质来源及水体中氧化的有机质颗粒来源的 M_o 含量对整个沉积 M_o 库的贡献可以忽略不计^[11]。Tribouillard(2004)^[12]的研究结果表明,成岩作用过程中有机质固结的 M_o 仍不活动, M_o 和硫化有机质(有机硫)之间的这种明显关系在晚侏罗世之前的岩石中仍存在。但他们研究的地质体都未遭受高热成熟度(至多处于油窗开始的阶段)。Mongenet等(1996)^[13]研究委内瑞拉白垩纪 La Luna Formation高成熟度烃源岩中古环境标志的微量元素后发现,成熟度和微量元素含量之间没有关系,也与微量元素相对行为和绝对含量无关,对看成富有机质沉积物古沉积环境指标的微量元素($Ba, R, V, Mo, Ni, Co, Cu, Cd, Cr$ 和 Mn)分布也不会造成影响。可见 M_o 微量元素指标对遭受了后期成岩热蚀变、低级变质作用及地表风化等古代岩石的原始组分的识别非常有用。

Lyon等(2003)^[14]近来研究发现, Cariaco盆地内现代静海缺氧沉积物中总有机碳(TOC)与 M_o/A 具很好的相关性。微层理深绿灰色细粘土岩(0—11.6 kyr BP)的 $TOC\% = 1486 \times (M_o/A) + 2.8$ ($n=13, r^2=0.52$), 平均沉积速率为 36 cm/kyr ; 不同的微层理深绿灰色粘土质泥岩(11.6—14.5 kyr BP)的 $TOC\% = 1622 \times (M_o/A) + 0.22$ ($n=15, r^2=0.89$), 平均沉积速率为 79 cm/kyr 。因此,可以用(TOC)与 M_o/A 这种关系来估算

那些特征类似于现代 Cariaco 沉积物的古代黑色页岩^[15] (图 1)。

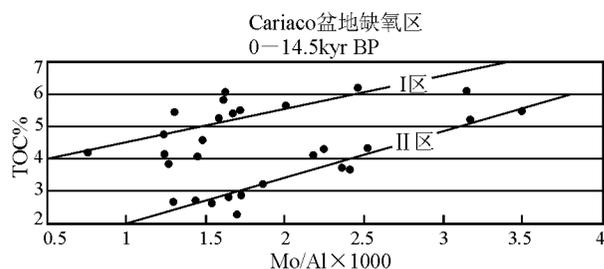


图 1 Cariaco 盆地 I 区微层理深绿灰色粘土质泥岩 (11.6~14.5 kyr BP) 和 II 区不同的微层理深绿灰色含钙质微化石粘土的富有机质、硅藻的粘土质泥岩 (11.6~14.5 kyr BP) 统计数据及回归投点图^[15]

Fig 1 Regression plots and statistics for zone I microlaminated dark olive gray organic rich silty clay (11.6–14.5 kyr BP); zone II distinctly microlaminated dark olive gray organic rich diatom rich clayey mud with abundant calcareous microfossils clay (11.6–14.5 kyr BP) (after Wilde et al., 2004)

Algeo 和 Lyons (2004)^[16] 研究了四个深部水体受限的环境 (闭塞盆地) 的现代缺氧环境 (黑海, Framvaren Fjord, Cariaco 盆地和 Saanich Inlet) 和一个上涌区 (纳米比亚陆棚) 的 Mo/TOC 相关性后认为, 与现代缺氧闭塞盆地水体受限有关的水-岩石变量之间的强相关性表明, 古代黑色页岩的 $[Mo]/[TOC]$ 比值可以用来估算深水 $[Mo]$ 含量及受限缺氧古环境的时代。然而, 这种相关性不能用于诸如纳米比亚陆棚的大陆边缘上涌体系的开阔海相背景缺氧相, 因为该区域内水体交换不受限制。多数情况下这种共相关性可能部分或全部会受到大量的易变的生物成因沉积物流 (蛋白石或碳酸钙) 稀释的影响^[17~19]。为消除这种影响, 通常将 Mo 与 Al 含量进行标准化, 因为 Al 来自铝硅酸盐碎屑物质, 作为碎屑粘土含量的指标^[20]。

尽管目前用 Mo/TOC 相关性指示古缺氧环境下水文状况尽管仍不理想, 但具很大的潜力。一种评价缺氧古环境的新方法将利用那些可测量的客观标准估算环境参数。如基于沉积过程中 Mo/TOC 相关性, 从高受限的闭塞盆地 (黑海) 到弱受限的闭塞盆地 (Saanich Inlet) 及未受限的大陆边缘上涌体系 (纳米比亚陆棚) 现代海相环境下持续变化的亚密度跃层水体的受限程度, 在古环境中能被估算。

2.2 实例

Wilde 等 (2001)^[10] 用保守的相关性计算 Iapetus

洋下奥陶统初始 TOC , Baltica 27 个样品的初始 TOC 为 0.43%~13.0%; 平均为 4.44%; Avalonia 板块 8 个样品的初始 TOC 为 0.3%~5.5%; 平均为 1.3%。地质记录中岩石的计算值与古地理和古生态相结合, 对古代海洋中碳合成的估算和储油岩的初始烃潜力有用。

Peucker, Ehrenbrink, Hannigan (2000)^[21] 和 Jaffe 等 (2002)^[22] 调查了黑色页岩风化期间铂族元素活性和有机碳 C_{org} 后发现, TOC 比近表面大大的降低 (77%)^[22]; 由于生物成烷作用和低温羧化作用, 有机碳损失近 30%^[23]。从完全成熟阶段到有机质无烟煤变质作用阶段 (损失高达 70%) 的有机碳 C_{org} 的热损失也是明显的^[24]。Wilde 等 (2001) 认识到 C_{org} 和 Mo 之间的相关性, 并用这种回归方程来估算一套下古生代黑色页岩最低原始 C_{org} 含量, 这种相关性在缺氧沉积物中也是普遍存在的。Brumsack (1986)^[25] 报道了 Cape Verde 盆地白垩纪黑色页岩 C_{org} 和 V, Mo, Zn 之间存在很高的相关性; Algeo 和 Lyons (2004)^[26] 及 Wempe (2002)^[27] 的研究也显示了纽约西部泥盆纪静海缺氧页岩 C_{org} 和 Mo/Al 比值之间极好的共相关性。Cruse 和 Lyons (2004)^[28] 研究艾奥瓦石炭纪 Swope 灰岩的 Hushpuckney 页岩段 C_{org} 和微量元素时, 发现 IRC 钻孔 C_{org} 和 Mo/Al 甚至包括 Zr 和 Pb 具很好的相关性, 可能与它们直接随硫化物矿物沉淀有关。

藏南地区位于雅鲁藏布江缝合带与藏南拆离系带之间, 区域构造上属于特提斯构造域东段印度板块北缘, 属冈瓦纳大陆的一部分^[29]。晚侏罗世到早白垩世是东特提斯海盆形成和急剧扩张期, 因断陷拉伸, 表现为强烈沉降的被动大陆边缘^[30~33], 由大规模海退转变为快速海侵^[34]; 晚白垩世, 印度板块向北漂移加速, 喜马拉雅-特提斯海域开始关闭, 洋壳向欧亚板块之下俯冲^[35], 表现为海水逐渐变浅的海退过程, 沉积物由深海相复理石转变为海相磨拉石, 一直延续至古新世。白垩纪海相地层沉积序列上类似于艾奥瓦石炭纪 Swope 灰岩序列^[28], 为海侵到海退的一次完整旋回。地球化学特征上显示沉积氧化-还原环境较 Cariaco 盆地更富氧一些, 但总体上仍为亚氧环境。因此该地区白垩纪海相泥、页岩样品也符合 $Mo-TOC$ 相关性估算法条件。

3 藏南泥岩、页岩原始有机碳恢复

在藏南定日-岗巴盆地及江孜盆地两个主要海相盆地内的 5 条剖面上共采集暗色泥岩、页岩样品

25件。其中定日岗巴盆地样品 16件,下白垩统样品 7件,上白垩统样品 9件;江孜盆地样品 9件,下白垩统 7件,上白垩统 2件。所有全岩样品微量元素 M^o 分析在核工业北京地质研究院分析测试研究中心 HR-ICPMS (Element) 上进行 (Finnigan MAT 制造,仪器型号 6493),分析条件为温度 30° ,湿度 30% RH。测试方法和依据为 DZ/T0223-2001(电感耦合等离子体质谱 (ICPMS)方法通则。 Al_2O_3 分析在国土资源部西南矿产资源监督检测中心的 CAP6300全谱直读等离子光谱仪上进行,检测环境为温度 22° ,湿度 60% RH。检测依据为 GB/T14506-1933。 A 元素含量是根据 Al_2O_3 含量换算而成。残余有机碳 (TOC)在中国石油西南油气田公司勘探开

发研究院地质实验室的 CS400碳硫分析仪上进行,检测环境为温度 15° ,湿度 50% RH。检测依据为 GB/T19145-2003。所有测试数据及分析结果分别列入表 1中。表中 1号~16号样品来自定日岗巴盆地,17号~25号为江孜盆地内样品,地层时代均从老到新。

3.1 原始有机碳恢复

按照 Caraco盆地 $0 \sim 11.6$ kyr BP和 $11.6 \sim 14.5$ kyr BP内两套岩石有机碳估算的回归方程,表 1中列出了藏南地区白垩系海相泥岩、页岩的原始有机碳 (TOC)含量。

研究区内 25个岩石样品按照 $0 \sim 11.6$ kyr BP时间内 $TOC\% = 1486 \times (M^o/A) + 2.8(1)$ 回归方

表 1 藏南地区白垩系泥岩、页岩残余有机碳和 M^o 元素含量及分析结果

Table 1 Contents of residual organic carbon and the element M^o from the Cretaceous mudstones and shales in southern Xizang

序号	样品编号	地层	时代	TOC(测)	$M^o\%$	$Al\%$	M^o/Al	TOC(计) ¹	TOC损失率 ¹	TOC(计) ²	TOC损失率 ²
1	GCP2-GS1	古错组	K_1	0.20	2.45	10.37	0.002363	3.37	0.95	4.05	0.95
2	GCP3-GS1	古错组	K_1	0.12	0.94	10.31	0.000916	1.58	0.92	1.71	0.93
3	GCP4-GS1	古错组	K_1	0.23	0.99	11.33	0.000869	1.51	0.85	1.63	0.86
4	GDK2-GS1	察且拉组	K_1	0.31	0.30	5.33	0.000557	1.05	0.70	1.12	0.72
5	GDK3-GS1	察且拉组	K_1	0.23	0.27	5.03	0.000543	1.03	0.78	1.10	0.79
6	GDK5-GS1	察且拉组	K_1	0.20	0.20	4.63	0.000432	0.86	0.77	0.92	0.78
7	GDK6-GS1	察且拉组	K_1	0.19	0.35	4.14	0.000848	1.48	0.87	1.60	0.88
8	GZK13-GS1	岗巴村口组	K_2	0.12	0.46	3.53	0.001289	2.14	0.94	2.31	0.95
9	GZK18-GS1	岗巴村口组	K_2	0.11	1.03	1.74	0.005920	9.02	0.99	9.82	0.99
10	DMP1-GS1	岗巴群上段	K_2	0.75	1.14	6.67	0.001709	2.76	0.73	2.99	0.75
11	DMP2-GS1	岗巴群上段	K_2	0.30	0.47	8.04	0.000590	1.10	0.73	1.18	0.75
12	DMP3-GS1	岗巴群上段	K_2	0.40	0.3	7.53	0.000409	0.83	0.52	0.88	0.55
13	DMP4-GS1	岗巴群上段	K_2	未做	0.90	5.24	0.001721	2.78		3.01	
14	DMP5-GS1	岗巴群上段	K_2	0.23	0.43	7.01	0.000613	1.13	0.80	1.21	0.81
15	DMP7-GS1	岗巴群上段	K_2	未做	0.46	3.12	0.001458	2.39		2.58	
16	DMP9-GS1	岗巴群上段	K_2	0.19	0.24	4.64	0.000509	0.98	0.81	1.05	0.82
17	JBK6-GS1	甲不拉组	K_1	0.90	0.65	10.13	0.000643	1.17	0.23	1.26	0.29
18	JBK6-GS2	甲不拉组	K_1	0.80	1.20	10.16	0.001181	1.98	0.59	2.14	0.63
19	JBK9-GS1	甲不拉组	K_1	0.33	0.40	6.59	0.000607	1.12	0.71	1.20	0.73
20	JBK10-GS1	甲不拉组	K_1	0.73	0.62	9.23	0.000670	1.21	0.40	1.31	0.44
21	JBK11-GS1	甲不拉组	K_1	0.54	0.53	8.09	0.000653	1.19	0.55	1.28	0.58
22	JBK12-GS1	甲不拉组	K_1	0.61	0.60	7.11	0.000837	1.46	0.58	1.58	0.61
23	JBK13-GS1	甲不拉组	K_1	0.66	0.60	6.81	0.000874	1.52	0.57	1.64	0.60
24	JBK42-GS1	宗卓组	K_2	0.40	0.41	7.73	0.000527	1.00	0.60	1.07	0.63
25	JBK43-GS1	宗卓组	K_2	0.40	0.48	9.25	0.000515	0.98	0.59	1.06	0.62

备注: 1按照 $TOC\% = 1486 \times (M^o/A) + 2.8$ 计算而得; 2按照 $TOC\% = 1622 \times (M^o/A) + 0.22$ 计算而得

程估算后的原始有机碳 (TOC) 变化范围为 0.83% ~ 9.02%, 平均为 1.83%; 盆地内下白垩统 14 个岩石样品估算后的原始有机碳 (TOC) 变化范围为 0.86% ~ 3.37%, 平均为 1.47%; 盆地内上白垩统 11 个岩石样品估算后的原始有机碳 (TOC) 变化范围为 0.83% ~ 9.02%, 平均为 2.28%。定日岗巴盆地内 16 个岩石样品估算后的原始有机碳 (TOC) 变化范围为 0.83% ~ 9.02%, 平均为 2.13%; 江孜盆地内 9 个岩石样品估算后的原始有机碳 (TOC) 变化范围为 0.98% ~ 1.98%, 平均为 1.29%。

25 个岩石样品按照 $11.6 \sim 14.5 \text{ kyr BP}$ 时间内 $\text{TOC}\% = 1622 \times (\text{M}\%/\text{A}) + 0.22(2)$ 回归方程估算后的原始有机碳 (TOC) 变化范围为 0.88% ~ 9.82%, 平均为 1.99%; 盆地内下白垩统 14 个岩石样品估算后的原始有机碳 (TOC) 变化范围为 0.92% ~ 4.05%, 平均为 1.61%; 盆地内上白垩统 11 个岩石样品估算后的原始有机碳 (TOC) 变化范围为 0.88% ~ 9.82%, 平均为 2.47%。定日岗巴盆地内 16 个岩石样品估算后的原始有机碳 (TOC) 变化范围为 0.88% ~ 9.82%, 平均为 2.32%; 江孜盆地内 9 个岩石样品估算后的原始有机碳 (TOC) 变化范围为 1.06% ~ 2.14%, 平均为 1.39%。

从藏南地区白垩系海相泥岩、页岩原始有机碳估算结果看, 最小值为 0.83%, 最大值为 9.82%, 与有利烃源岩产出层位一致, 最大恢复结果的岩石样品恰好位于白垩世中期的 Cenomanian—Turonian 界线附近。定日岗巴盆地估算均值大于江孜盆地, 说明前者烃源岩较后者更有利; 上白垩统估算均值大于下白垩统, 说明上白垩统烃源岩更有利。两种回归方程估算结果相差不大, 最大误差范围未超过 1%, 说明该地区岩石样品适合该方法的原始有机碳恢复。

3.2 TOC 损失率

表 1 中还列出了两种回归方程估算的有机碳, 藏南地区白垩系海相泥岩、页岩的有机碳 (TOC) 损失率。研究区内 25 个岩石样品按照 $0 \sim 11.6 \text{ kyr BP}$ 时间内 $\text{TOC}\% = 1486 \times (\text{M}\%/\text{A}) + 2.8(1)$ 回归方程估算后的原始有机碳 (TOC), 其有机碳损失率变化范围为 23% ~ 99%, 平均为 70.3%; 盆地内下白垩统 14 个岩石样品估算后的原始有机碳 (TOC), 其有机碳损失率变化范围为 23% ~ 95%, 平均为 67.6%; 盆地内晚白垩世 9 个岩石样品估算后的原始有机碳 (TOC), 其有机碳损失率变化范围为 52% ~ 99%, 平均为 74.6%。定日岗巴盆地内 14 个岩石样品估算

后的原始有机碳 (TOC), 其有机碳损失率变化范围为 53% ~ 99%, 平均为 81%; 江孜盆地内 9 个岩石样品估算后的原始有机碳 (TOC), 其有机碳损失率变化范围为 23% ~ 71%, 平均为 53.6%。

25 个岩石样品按照 $11.6 \sim 14.5 \text{ kyr BP}$ 时间内 $\text{TOC}\% = 1622 \times (\text{M}\%/\text{A}) + 0.22(2)$ 回归方程估算后的原始有机碳 (TOC), 其有机碳损失率变化范围为 29% ~ 99%, 平均为 72.4%; 盆地内下白垩统 14 个岩石样品估算后的原始有机碳 (TOC), 其有机碳损失率变化范围为 29% ~ 95%, 平均为 69.9%; 盆地内上白垩统 9 个岩石样品估算后的原始有机碳 (TOC), 其有机碳损失率变化范围为 55% ~ 99%, 平均为 76.3%。定日岗巴盆地内 14 个岩石样品估算后的原始有机碳 (TOC), 其有机碳损失率变化范围为 55% ~ 99%, 平均为 82%; 江孜盆地内 9 个岩石样品估算后的原始有机碳 (TOC), 其有机碳损失率变化范围为 29% ~ 73%, 平均为 57%。

藏南地区白垩系海相泥岩页岩原始有机碳估算值后, 其有机碳损失率最小损失率为 23%, 最大损失率为 99%。还可看出, 定日岗巴盆地泥、页岩损失率要远大于江孜盆地, 且上白垩统损失率大于下白垩统。这与烃源岩好坏有关, 最大损失率的岩石样品恰好位于白垩世中期的 Cenomanian—Turonian 界线附近, 为缺氧环境下最为有利的烃源岩。定日岗巴盆地烃源岩较江孜盆地更有利, 上白垩统烃源岩较下白垩统要好, 故有机碳损失率均高于后者。

3.3 与传统方法估算结果对比

表 2 中列出了定日岗巴盆地各个层系泥质烃源岩有机碳含量、风化校正和原始有机碳含量。从表中可以看出, 传统方法恢复后的泥质烃源岩原始有机碳含量约为残余有机碳含量的 3 倍, 其有机碳损失率约为 67%。

与传统方法恢复的原始有机碳相比, $\text{M}\%/\text{TOC}$ 相关性估算法恢复结果要略大一些, 有机碳损失率更高一些。这种差异是新方法在藏南地区不适用, 还是新方法有未考虑到因素影响所致? 还是传统方法恢复结果本身就偏低了呢? 需要开展其它地区的进一步深入研究。同时该方法本次研究对象为泥质烃源岩, 其对碳酸盐岩烃源岩是否适用, 尚需进一步的研究。

4 认识和结论

引入了一种新的有机碳恢复方法, 即 $\text{M}\%/\text{TOC}$ 相关性估算法, 介绍其相关原理及国外的应用实例。

表 2 定日 岗巴盆地有机质丰度数据表^[9]

Table 2 Organic matter abundances in the Tingri-Gamba Basin (after Zhao Zhengzhang et al., 2000)

时代	岩性	样品件	TOC% (残余)	TOC% (风化校正)	TOC% (原始)
K	泥岩	9	0.25~1.49(0.88)	0.38~2.24(1.32)	0.75~4.47(2.64)
J	泥岩	6	0.29~1.13(0.70)	0.44~1.70(1.05)	0.89~3.47(2.15)
T	泥岩	17	0.23~1.49(0.79)	0.35~2.34(1.19)	0.71~4.49(2.39)

以藏南地区白垩纪海相泥岩、页岩为例,展示了 M^o -TOC相关性估算法如何估算其原始有机碳,并进行了有机碳损失率的分析。可以归结为以下几点认识和结论:

(1)对于高成熟度 过成熟烃源岩来说,有机质丰度恢复是必需的,也是必要的,否则不能对烃源岩进行正确评价和油气资源量正确预测;

(2)与传统有机质丰度恢复方法相比, M^o -TOC相关性估算法简便易行,适合大量烃源岩样品的分析,其恢复结果较传统方法略大一些,其原因有待进一步分析研究;

(3)从藏南地区按 M^o -TOC相关性估算法恢复的原始有机碳及有机碳损失率来看,原始有机碳恢复结果及有机碳损失率与烃源岩好坏有关,越有利的烃源岩恢复的原始有机碳含量越好,有机碳损失率越大。

(4) M^o -TOC相关性估算法在本次研究中的对象为泥质烃源岩,对碳酸盐岩烃源岩是否适用,值得下一步深入研究。

朱同兴研究员、冯心涛高工、张予杰工程师、王晓飞助工及车队同志在野外工作期间给予的大力配合和帮助,再次表示感谢。

参考文献:

[1] 郝石生. 对碳酸盐生油岩有机质丰度及其演化特征的讨论 [J]. 石油实验地质, 1984, 6(1): 17-24.

[2] 邬立言, 顾信章. 热解技术在我国生油岩研究中的应用 [J]. 石油学报, 1986, 7(2): 13-19.

[3] 庞雄奇, 方祖康, 陈章明. 地史过程中的岩石有机质含量变化及其计算 [J]. 石油学报, 1988, 9(1): 17-24.

[4] 王子文, 赵锡焜, 卢双舫, 等. 原始有机质丰度的恢复及其意义 [J]. 大庆石油地质与开发, 1991, 10(4): 20-26.

[5] 金强. 生油岩原始有机碳恢复方法的探讨 [J]. 石油大学学报(自然科学版), 1989, 13(5): 1-10.

[6] 刘宝泉. 成熟过成熟生油层原始有机质丰度、生烃潜力的恢复及生油层下限值的确定 [J]. 华北石油管理局勘探开发研究院, 1994.

[7] 郝石生, 王飞宇, 高岗, 等. 下古生界高过成熟烃源岩特征和评价 [J]. 中国石油勘探, 1996, 1(2): 25-32.

[8] 程克明, 王兆云. 高成熟和过成熟海相碳酸盐岩生烃条件评价

方法研究 [J]. 中国科学 D辑, 1996, 26(6): 537-543.

[9] 赵政璋, 李永铁, 叶和飞, 等. 青藏高原海相烃源层的油气生成 [M]. 北京: 科学出版社, 2000. 175-213, 579-580.

[10] CRUSIUS J, CALVERT S, PEDERSEN T, DAVID S. Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1996, 145(1-4): 65-78.

[11] DEANW E, GARDNER J V, PIPERSD Z. Inorganic geochemical indicators of glacial-interglacial changes in productivity and anoxia on the California continental margin [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(21): 4507-4518.

[12] TRBOVILLARD N, RBOULLEAU A, LYONS T, BAUDN E. Enhanced trapping of molybdenum by sulfurized marine organic matter of marine origin in Mesozoic limestones and shales [J]. Chemical Geology, 2004, 213(4): 385-401.

[13] MONGENOT T, TRBOVILLARD N P, DESPRAIRIES A, ELISABETH L V, FATMA L D. Trace elements as paleoenvironmental markers in strongly mature hydrocarbon source rocks: the Cretaceous La Luna Formation of Venezuela [J]. Sedimentary Geology, 1996, 103(1-2): 23-37.

[14] LYONS TW, WERNE J P, HOLLANDER D J, MURRAY RW. Contrasting sulfur geochemistry and Fe/Al and Mo/Al ratios across the last oxic to anoxic transition in the Cariaco Basin, Venezuela [J]. Chemical Geology, 2003, 195(1-4): 131-157.

[15] WILDE P, LYONS TW, QUNBY-HUNT M S. Organic carbon proxies in black shales: molybdenum [J]. Chemical Geology, 2004, 206(3-4): 167-176.

[16] ALGEO T J, MAYNARD J B. Trace element behavior and redox facies in Core Shales of Upper Pennsylvanian Kansas type Cyclothems [J]. Chemical Geology, 2004, 206(3-4): 289-318.

[17] MURPHY A E, SAGEMAN B B, HOLLANDER D J, LYONS T W, BRETT C E. Black shale deposition and faunal overturn in the Devonian Appalachian basin: Clastic starvation, seasonal water column mixing and efficient nutrient recycling [J]. Paleogeography, 2000, 15(3): 280-291.

[18] SAGEMAN B B, MURPHY A E, WERNE J P, VER SIRAETEN C A, HOLLANDER D J, LYONS T W. A tale of shales: the relative roles of production, decomposition and dilution in the accumulation of organic-rich strata: Middle-Upper Devonian Appalachian basin [J]. Chemical Geology, 2003, 195(1-4): 229-273.

[19] TRBOVILLARD N, ALGEO T J, LYONS T, ARMELLE R. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies—An update [J]. Chemical Geology, 2006, 232(1-2): 12-32.

- [20] CALVERT S E, PEDERSEN T F. Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record [J]. *Marine Geology* 1993, 113(1-2): 67-88.
- [21] PEUCKER-EHRENBRINK B, HANNIGAN R E. Effects of black shale weathering on the mobility of thallium and platinum group elements [J]. *Geology* 2000, 28(5): 475-478.
- [22] JAFFE L A, PEUCKER-EHRENBRINK B, PETSCH S T. Mobility of thallium, platinum group elements and organic carbon during black shale weathering [J]. *Earth and Planetary Science Letters* 2002, 198(3-4): 339-353.
- [23] DURAND B, MONIN J C. Elemental Analysis of Kerogen (C, H, O, N, S, Fe) [A]. Durand B. Kerogen [C]. Paris: Editions Technip, 1980, 113-142.
- [24] RAISWELL R, BERNER R A. Organic carbon losses during burial and thermal maturation of normal marine shales [J]. *Geology* 1987, 15(9): 853-856.
- [25] BRUMSACK H J. The inorganic geochemistry of Cretaceous black shales (DSDP Leg 41) in comparison to modern upwelling sediments from the Gulf of California [A]. Summer Hayes C P, Shackleton N J. North Atlantic Paleooceanography [C]. Geol Soc London, Spec Publ, 1986, 21: 447-462.
- [26] ALGHO T J, LYONS T W, BLAKEY R C, JEFFREY D O. Hydrographic conditions of the Devonian-Carboniferous North American seaway inferred from sedimentary Mo-TOC relationships [J]. *Palaogeography Palaoclimatology Palaecoecology* 2007, 256(3-4): 204-230.
- [27] WERNE J P, SAGEMAN B B, LYONSTW, HOLLANDER D J. An integrated assessment of a "type euxinic" deposit: evidence for multiple controls on black shale deposition in the Middle Devonian Oatka Creek Formation [J]. *Am J Sci* 2002, 302(1): 110-143.
- [28] CRUSE A M, LYONS T W. Trace metal records of regional paleoenvironmental variability in Pennsylvanian (Upper Carboniferous) black shales [J]. *Chemical Geology* 2004, 206(3-4): 319-345.
- [29] 史晓颖. 藏南珠峰地区侏罗纪晚期至白垩纪早期层序地层序列及沉积环境演化 [A]. 第三届全国地层会议论文集编委会编, 第三届全国地层会议论文集 [C]. 北京: 地质出版社, 2000b: 260-264.
- [30] LIU H, ENSELE G. Sedimentary history of the Tethyan Basin in the Tibetan Himalayas [J]. *Geol Rundschau* 1994, 83(1): 32-61.
- [31] JADOUL F, BERRA F, GARZANTI E. The Tethys Himalayan passive margin from Late Triassic to Early Cretaceous (South Tibet) [J]. *Journal of Asian Earth Sciences* 1998, 16(2-3): 173-194.
- [32] SHI X Y, YIN J R, JIA C P. Mesozoic and Cenozoic sequence stratigraphy and sea level changes in the northern Himalayas South Tibet, China [J]. *Newsl Stratigr*, 1996, 33(1): 13-61.
- [33] 西藏地质矿产局. 西藏自治区区域地质志 [M]. 北京: 地质出版社, 1993, 613-626.
- [34] 江新胜, 颜仰基, 潘桂棠, 等. 藏南特提斯晚侏罗世维美组沉积环境 [J]. *地质通报*, 2003, 22(11-12): 900-907.
- [35] 傅德荣, 刘训, 姚培毅. 西藏南部晚侏罗世-白垩纪沉积与构造背景探讨 [J]. *中国地质科学院院报*, 1990, (21): 21-38.

A new method to estimate original organic carbon in the marine argillaceous source rocks according to Mo-TOC correlation: An example from the Cretaceous marine mudstones and shales in southern Xizang

XIONG Guoqing, JIANG Xinsheng, WU Hao

(Chengdu Institute of Geology and Mineral Resources, Chengdu 610081, Sichuan, China)

Abstract The organic carbon and hydrocarbon potential have long been considered as two most important organic geochemical signatures in the assessment of the source rocks in sedimentary basins. The routine techniques for the recovery of organic matter abundance in the assessment of high-maturity and supermature source rocks include pyrolysis simulation and thermal pressure simulation, which are not precise enough to be used alone or too expensive to be suitable for the popularization. In this paper, a new method is introduced to estimate original organic carbon in the marine argillaceous source rocks according to Mo-TOC correlation exemplified by the Cretaceous marine mudstones and shales in southern Xizang. If this method is viable, it will contribute a lot to the assessment and prediction of oil and gas resources in the high-maturity and overmature source rocks in China.

Key words organic carbon, source rock, high-maturity and overmaturity, Mo-TOC correlation, southern Xizang, Cretaceous, marine mudstone and shale