

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

碳酸盐岩层系热历史恢复的有机质自由基古温标研究

邱楠生^{1,2)}, 李慧莉³⁾, 金之钧⁴⁾, 朱映康^{1,2)}

1) 石油与天然气成藏机理研究教育部重点实验室, 北京, 102249

2) 中国石油大学盆地与油藏研究中心, 北京, 102249

3) 中石化勘探开发科学研究院西部分院, 乌鲁木齐, 830011

4) 中石化勘探开发科学研究院, 北京, 100083

内容提要:古温标是恢复沉积盆地热演化历史的重要指标之一。目前,有众多的古温标用于碳酸盐岩层系热历史的恢复,既有沥青反射率(R_b)、牙形石色变指数(CAI)、镜状体反射率、有机质自由基浓度(N)、激光拉曼光谱等有机质古温标,也有矿物的裂变径迹热定年、岩石声发射、伊利石结晶度等矿物古温标,但他们都有不同的适用范围。本文针对有机质自由基浓度作为古温标在碳酸盐岩层系热历史恢复中的应用进行了探索研究。根据不同受热时间和加热温度下的热模拟试验,分析了I型和II型有机质的自由基浓度的热演化特征,得到了自由基浓度与时间-温度(TTI)的定量关系;由此建立了自由基浓度(N)与时间-温度(TTI)的定量模型并将之应用于塔里木盆地TZ12井的热历史研究。依据自由基浓度古温标模拟得到的TZ12井区奥陶纪时期的古地温梯度为 $3^{\circ}\text{C}/100\text{m}$ 左右,该结果与前人对该地区热史研究的结论及本研究中依据磷灰石裂变径迹模拟的结果相一致。对于经历了多期构造运动的下古生界碳酸盐岩层系的热史恢复,最好是多种古温标并用,多种方法综合运用,才能精确地恢复有机质的热演化史。

关键词:碳酸盐岩;古温标;有机质自由基;磷灰石裂变径迹;热历史

我国古生代碳酸盐岩层系分布广泛、厚度巨大,且经历了多期隆升与沉降的演化历史,大都处于高、过成熟状态。由于其经历的热演化历史复杂且缺乏有效的方法而难以恢复,使得烃源岩的成烃史评价一直成为困扰油气勘探的难题。目前,国际上关于盆地热历史恢复的方法总体上可以分为两类:一类是利用各种古温标来恢复热历史,主要包括有机质成熟度指标、流体包裹体、粘土矿物的转化关系、矿物的裂变径迹等等;另一类是用盆地演化的热动力学模型来恢复热历史。前者主要是从盆地的尺度来进行研究,后者则是从岩石圈的尺度来研究盆地的热历史。古温标方法可以通过古温标数据来检验热史模拟结果的可靠性,是热史研究精度较高的方法。但目前的各种古温标方法在应用于沉积盆地这种中-低温地热系统的热史恢复时,都还存在一定的缺陷,一些还只是定性的指标。特别是在研究早古生代碳酸盐岩地区的热历史时,存在的困难更多。一是我国早古生代的碳酸盐岩层系大都达到了高、过成熟阶

段,经历了较为复杂热演化历史;二是在早古生代碳酸盐岩层系中缺乏镜质组和磷灰石矿物,使得目前最常用的这两类古温标不能直接用于这些地区的热历史恢复。因此,探索适合于高、过成熟碳酸盐岩地区热历史恢复的古温标和热史恢复方法,不仅对于我国海相原型盆地的基础地质研究具有理论意义,对于我国广大的碳酸盐岩地区的油气勘探更具有实际意义。本文在分析目前国内外各种用于碳酸盐岩层系古地温恢复的古温标的基础上,重点介绍利用有机质自由基的热演化行为来恢复古地温的新方法并结合塔里木盆地塔中地区的实际探井进行研究的结果。

1 目前用于碳酸盐岩层系热史恢复古温标的评价

1.1 有机质古温标

有机质方面的古温标(或成熟度指标)是目前国内外普遍用来研究碳酸盐岩层系的成熟度和热历史

注:本文为国家自然科学基金项目(编号40472066)和国家“973”项目(编号G1999043302)资助成果。

收稿日期:2005-11-14;改回日期:2005-12-15;责任编辑:周健。

作者简介:邱楠生,男,1968年生,教授。1994年于中国科学院地质研究所获构造地质学博士学位,主要从事沉积盆地构造-热演化和油气成藏机理方面的研究。通讯地址:102249,北京市昌平区府学路18号,中国石油大学盆地与油藏研究中心;Email: qiansh@cup.edu.cn。

的指标,主要包括沥青反射率(Jacob,1985;丰国秀和陈盛吉,1988;刘德汉和史继扬,1994;王飞宇等,2003)、牙形石色变指数(Epstein et al.,1977;蒋武等,1999;祁玉平和祝幼华,2000;Gawlick et al.,2000;Harris et al.,2000;Garcia et al.,2001;Rasmussen and Smith,2001;Orchard,2002;Repetski et al.,2002;Brime et al.,2003;武桂春等,2004)、镜状体反射率(Buchardt et al.,1990;程顶胜等,1995;王飞宇等,1996;刘祖发等,1999)、生物碎屑的反射率(Goodarzi and Norford,1989;汪啸风等,1992;陈善庆,1995;曹长群等,2000)、有机质自由基浓度(Pusey,1973;Bakr et al.,1988;Qiu et al.,1995,1998)、激光拉曼光谱(胡凯等,1993;Marshall et al.,2000)和孢粉颜色等。

目前利用上述参数作为古温标研究古地温时,普遍的做法是建立上述各种指标与镜质组反射率(R_o)的关系,并将它们换算成镜质组反射率,以借助目前常用的镜质组反射率模拟古地温的方法进行热历史的恢复。最典型的应用是沥青反射率(R_b)与镜质组反射率的换算(Jacob,1985;丰国秀和陈盛吉,1988;刘德汉和史继扬,1994)。但是,镜质体是高等植物的一种显微组分,它和这些低等生物碎屑在温度作用下所发生的化学反应动力学是不同的,不能简单地套用。沥青反射率虽然是目前应用最为广泛的指标之一,但只有原地沥青才可用;更要注意沥青反射率与镜质组反射率的相关关系不能推广到任何时代、任何类型的源岩!镜状体反射率主要适用于镜质组反射率为1%~2%的阶段;笔石、几丁虫、虫牙这些海相动物有机碎屑在地层中分布有限,而且由于早古生代含有笔石等的地层中没有高等植物输入,因而笔石等动物有机碎屑反射率无法与目前国际上唯一公认的成熟度指标 R_o 进行直接对比,而几乎都是通过同层或邻层的牙形刺色变指数(CAI)或沥青反射率作为中间媒介而间接地与镜质组反射率进行对比。因此,这些古温标有的还只是半定量的指标,有些在用于盆地热历史恢复时还存在不同程度的缺陷,目前远未达到实用阶段。

1.2 矿物古温标

这里所说的矿物古温标是指适合于沉积盆地温度范围的中—低温矿物地质温度计,包括矿物的裂变径迹热定年、岩石声发射和伊利石结晶度等。对于碳酸盐岩这一特殊的层系来说,矿物古温标或许是恢复其热历史的较好指标之一。难点在于碳酸盐岩层系中较难得到用于裂变径迹分析的矿物(如磷灰

石、锆石、楣石等)。但矿物的裂变径迹技术及其与(U-Th)/He热定年技术的结合方法则对以往不可及的温度范围比较灵敏且精度较高,可以得到比以前更为详细和准确的冷却历史,也延伸了研究的深度范围。岩石的声发射和伊利石结晶度在某种程度上则可以研究具有较高温度历史的地质事件。

利用磷灰石、锆石和楣石裂变径迹恢复盆地的热历史也是目前最常用的方法,尤其是磷灰石裂变径迹和镜质组反射率成为目前最常用的两种古温标。锆石、楣石裂变径迹技术与磷灰石裂变径迹技术无论从方法还是原理、应用上都具有相似性。近年来国内外不少学者利用此项技术进行了地质体构造运动的热定年和热历史重建。这方面已有大量文献报道,在此不一一列出。但是在应用锆石、楣石裂变径迹技术恢复热史时往往与磷灰石裂变技术结合在一起。一方面是由于磷灰石裂变径迹退火已具有成熟的动力学模型(Lastett et al.,1987;Duddy et al.,1988;Green et al.,1989;Donelick et al.,1999;Ketcham et al.,1999),而锆石和楣石的裂变径迹退火动力学模型则还没有完全建立起来;另一方面,磷灰石、锆石和楣石裂变径迹的封闭温度各不相同,磷灰石裂变径迹的封闭温度在110~125℃之间,锆石的封闭温度为210~240℃(Mattias et al.,2002),楣石的封闭温度在265~310℃之间(Coyle and Wagner,1998),各自适用于低温和中高温段,可以互为补充。

近年来(U-Th)/He热定年技术作为一种低温热年代学研究的新技术,在地质体定年(Kohn et al.,2000;Reiners et al.,2000,2003)、构造-热演化(House et al.,2002;Reed et al.,2002;Green et al.,2003)和地形地貌演化研究等方面得到了广泛的应用,也为盆地热历史恢复又提供了新的途径。目前,用于(U-Th)/He热定年测试的矿物依然以磷灰石、锆石和楣石为主;不同矿物其(U-Th)/He体系的封闭温度差别较大。磷灰石的He封闭温度较低,为75℃(Wolf et al.,1996),虽然利用磷灰石的(U-Th)/He热定年可以精细研究低温下的冷却历史,但在用于沉积盆地的热历史恢复时,必须与其他古温标(磷灰石裂变径迹、镜质组反射率等)结合起来。磷灰石裂变径迹和He热定年技术的结合可以揭示110~45℃温度范围的精细冷却历史;锆石的(U-Th)/He封闭温度早期认为在140~160℃(Reiners and Farley,1999),目前主要认为在170~190℃之间(Reiners et al.,2002,2004);楣石的(U-Th)/He封

闭温度为191~218℃(Reiners et al., 2000)。因此,对于经历了较高温度的高、过成熟碳酸盐岩地区来说,利用磷灰石的(U-Th)/He热定年技术来恢复热历史已失去意义,必须探索较高封闭温度的锆石和榍石(U-Th)/He热定年技术。

伊利石的结晶度常被用来研究碎屑岩的成岩作用,但近年来伊利石结晶度的Kubler指数和Weber指数也被用于沉积盆地古地温的研究(Hara et al., 1998; Bignall et al., 2001; Aldega et al., 2003; Brime et al., 2003; Di, 2003; Miller and Macdonald, 2004)。岩石的声发射方法主要是被用作研究岩石所经受应力,但根据岩石具有热记忆性的特点,利用岩石的热Kaiser效应,也可以根据声发射方法获得岩石曾经受过的最高温度(席道瑛等,1996,2000;蒋海昆等,2000)。目前,这一方法主要是用于高温岩体和变质岩的测定,对于沉积盆地中经历相对较低温度的岩石来说,研究很少。对于伊利石结晶度和岩石声发射方法,要实际应用到沉积盆地古地温的恢复,还需要建立起各自与温度的动力学模型。

2 自由基浓度古温标的方法与应用

2.1 自由基浓度古温标的方法

自由基是指共价键分子在均裂时产生的带有不配对电子的基团,即其正常的化学键被破坏而产生的未配对的电子,它是一个分子或分子的一部分。由于不配对电子的存在,物质就具有顺磁性。自由基在于酪根演化过程中的变化及由此引起的电子顺磁共振谱线特征的变化,是用电子顺磁共振研究有机质热演化的基础。矿物晶格或有机质于酪根结构中的未配对电子(自由基)的含量(浓度, N)与经受的地温密切相关,可以为矿物或有机质经受的温度的恢复提供可靠的参数。该方法已有成功的研究例子(Pusey, 1973; Bakr et al., 1988; Qiu et al., 1998)。由于自由基与有机质的类型密切相关,必须考虑不同类型有机质的自由基热演化行为。利用有机质自由基浓度随温度演化的这种特性,可以作为碳酸盐岩层系热史恢复的方法。

有机质的自由基浓度除与温度有关外,还和时间有关,它是温度和时间综合作用的结果。基于此,本文选取低成熟的I、II型有机质样品(R_1 分别为0.35%和0.30%),分别在不同的温度和恒温加热时间下进行热模拟试验,并测试热模拟后的自由基浓度和相当的镜质组反射率值,研究热演化进程中有机质自由基浓度的变化与时间-温度的关系。于酪根

的分离与富集方法按照中华人民共和国石油天然气行业标准“沉积岩中于酪根分离方法”(SY/T5123-1995)的规定进行。热模拟试验的方法是在很短的时间内将温度升高到设定的温度并保持恒温一定的时间,本研究中的恒温温度范围为300~550℃,相应的恒温时间为30~480 min。结合Waples(1985)提出的温度-时间指数(TTI)算法,计算了不同温度和时间

表1 热模拟实验的于酪根样品的自由基浓度和 TTI 值
Table 1 The free radical concentration and TTI values of thermal simulation kerogen samples

恒温温度 (°C)	恒温时间 (min)	I型于酪根		II型于酪根	
		N	TTI	N	TTI
原始样品	—	0.24	0.88	0.11	0.46
300	30	—	—	0.30	0.48
	60	0.35	0.91	0.35	0.50
	90	—	—	0.38	0.52
	120	—	—	0.36	0.53
	180	0.30	0.98	0.41	0.57
350	30	—	—	0.40	3.00
	60	—	—	0.47	5.48
	90	—	—	0.47	7.98
	120	—	—	0.51	10.47
	180	0.41	15.86	0.59	15.45
	360	—	—	0.54	30.00
400	30	—	—	0.62	373
	60	—	—	0.61	744
	90	—	—	0.92	1114
	120	0.56	1484	2.78	1484
	180	0.65	2226	0.85	2226
	240	—	—	0.81	2963
450	30	1.17	55375	—	—
	60	1.10	110239	0.50	110239
	90	1.32	165274	0.47	165274
	120	1.31	220181	0.39	220180
	180	1.58	329994	0.32	219994
	240	1.45	439722	—	—
	360	1.40	659477	0.26	659477
	480	1.21	879146	0.22	879146
500	30	1.60	8222447	0.25	8222446
	60	1.36	16376986	0.16	16376986
	90	1.41	24537184	0.14	24537184
	120	—	—	0.14	32703041
	180	1.40	48961189	0.11	48961189
	240	—	—	0.12	65264608
550	30	—	—	0.05	122081049
	60	—	—	0.04	243097218
	90	—	—	0.03	364189449
	120	—	—	0.03	484749240
	180	—	—	0.03	726781577

注:ESR测试使用的仪器是Bruker公司的ER-300型仪器。测试仪器的条件如下:微波频率9.76GHz,微波能量0.51mW;调制频率100kHz,调制强度2.04G;中心磁场强度(Center Field)3490G,扫描范围(Sweep Width)60G。表中, N 为自由基浓度,单位为 $\times 10^{18}$ 自旋/g。—代表未进行测量。

模拟下的不同类型有机质的 TTI 值(表1)。根据有机质自由基浓度的演化与时间-温度(TTI)的变化情况看,干酪根的自由基浓度与其热演化程度关系密切,自由基浓度的变化受恒温温度、恒温时间的控制,温度与时间在干酪根自由基浓度的变化过程中存在着互补关系。由此,依据表1中的自由基浓度数据和 TTI 数据建立了不同类型有机质自由基浓度与温度-时间指数(TTI)的定量关系(图1):

对于 II 型干酪根有:

$$N = 0.415e^{0.001 \times TTI} \quad (r^2 = 0.80)$$

(图1中的 a 曲线对应于自由基浓度增加阶段)

$$N = 0.029e^{0.561 \times (10 - \lg TTI)} \quad (r^2 = 0.95)$$

(图1中的 b 曲线对应于自由基浓度降低阶段)

对于 I 型干酪根有:

$$N = 0.301TTI^{0.119} \quad (r^2 = 0.96)$$

(图1中的 c 曲线对应于自由基浓度增加阶段)

这样,在实际研究中,通过采集系列样品进行干酪根处理,测量其自由基浓度值;根据干酪根类型决定采用上述哪种 $TTI-N$ 回归公式,将自由基浓度值换算成 TTI 并以此为基础来恢复古地温。具体的研究以塔里木盆地塔中地区 TZ12井为例说明。

2.2 实际应用

TZ12井位于塔里木盆地塔中地区塔中10号鼻状披覆背斜构造带中段,井深5300m,钻达奥陶系地层。对 TZ12井奥陶纪地层取得的样品进行了干酪根的分离与富集并进行镜检确定干酪根的类型。对分离富集得到的干酪根样品进行了 ESR 测试(表2),测试条件与热模拟实验样品的 ESR 测试条件相同。此外,还在志留系、石炭系和二叠系采集了磷灰石样品以模拟志留纪以来的古地温演化,测试得到的裂变径迹数据列于表3。这样,结合这两种参数就可以得到奥陶纪以来的热演化历史。

利用获得的干酪根自由基浓度与磷灰石裂变径迹数据对 TZ12井的古地温进行了反演计算。根据假

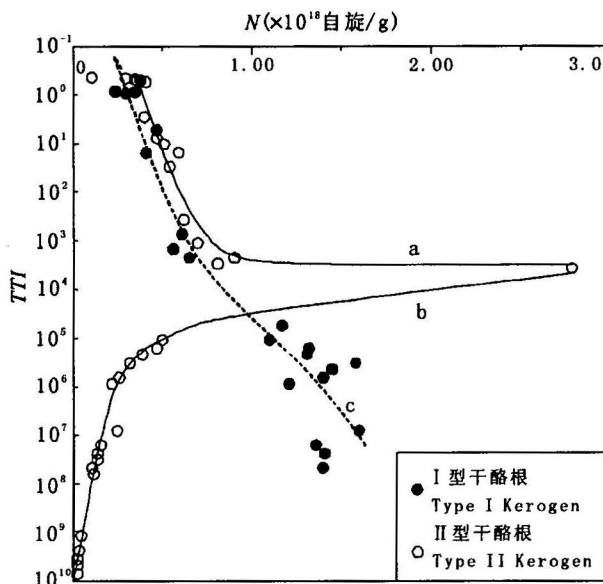


图 1 不同类型干酪根自由基浓度(N)与温度-时间指数(TTI)的回归分析

Fig. 1 The regression analysis between free radicals concentration (N) and temperature-time (TTI) of types I and II kerogen

表 2 TZ12井奥陶系干酪根自由基浓度测定和模拟数据
Table 2 Tested and calculated free radicals concentration values of Ordovician kerogen samples in well TZ12

样品号	深度(m)	层位	类型	$N_{\text{测量}}$	$N_{\text{模拟}}$	TTI
TZ12-5	4682.00	O ₂₊₃	I	0.61	0.61	374.8
TZ12-7	5072.00	O ₁	I	0.65	0.68	980.93
TZ12-8	5172.00	O ₁	II ₁	2.40	1.78	1456.5
TZ12-9	5298.00	O ₁	II ₁	3.08	2.91	1945.7

注:自由基浓度 N 的单位为 $\times 10^{18}$ 自旋/g。

定的地层埋藏史与热史路径计算地层的温度史,利用计算得到的地层温度史模拟计算干酪根的自由基浓度与磷灰石裂变径迹的长度。模拟计算干酪根自由基浓度时首先计算 TTI , 然后根据热模拟实验标

表 3 TZ12井磷灰石裂变径迹测试数据

Table 3 The apatite fission track data of sandstone samples in well TZ12

样号	深度(m)	层位	ρ_s ($\times 10^5/cm$)	ρ_i ($\times 10^5/cm$)	γ_{si}	$P(X^2)$ (%)	$T \pm 1\delta$ (Ma)	$L(N)$ (μm)
X9TZ12	3143	P	9.06	7.76	0.93	14.0	228.6 \pm 16.0	10.1 \pm 1.3(86)
81TZ12	4022	C	2.72	4.75	0.87	0.0	113.8 \pm 13.4	9.8 \pm 1.4(87)
82TZ12	4150	S	4.85	7.03	0.53	0.0	116.7 \pm 16.9	9.7 \pm 1.5(114)
83TZ12	4254	S	4.02	9.02	0.69	0.0	88.9 \pm 13.3	9.4 \pm 1.5(71)
86TZ12	4413	S	2.02	6.06	0.46	0.0	66.0 \pm 11.3	9.9 \pm 1.6(73)

注: ρ_s —自发裂变径迹密度; ρ_i —诱发裂变径迹密度; γ_{si} — ρ_s 与 ρ_i 的线性相关系数; $P(X^2)$ —Chi-sq 检验概率,当 $P(X^2) > 5\%$ 时,认为所测单颗粒年龄属于同组年龄,否则,属于不同组年龄; $T \pm 1\delta$ —径迹年龄与年龄误差,采用 Zeta 常算法计算得到; L —平均径迹长度与误差, N —所测量的封闭径迹数。

定的干酪根自由基浓度与 TTI 的定量转换公式, 将 TTI 转换成干酪根自由基浓度 ($N_{模拟}$); 磷灰石裂变径迹的正演计算模型采用的是“扇形模型”(Lastett et al., 1987)。最后, 对比模拟计算得到的干酪根自由基浓度 ($N_{模拟}$) 与实测的干酪根自由基浓度及磷灰石裂变径迹模拟计算数据与实测数据, 调整埋藏史和热史路径, 使干酪根自由基浓度与磷灰石裂变径迹的模拟与实测值最大程度吻合。这样, 就认为热史路径是合适的, 从而得到地层的热历史。

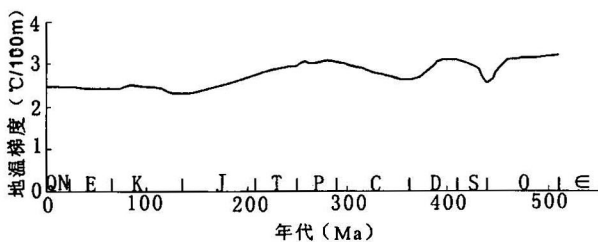


图2 TZ12井的古地温梯度演化历史

Fig. 2 The thermal gradient evolution in well TZ12

图2为利用干酪根自由基浓度结合磷灰石裂变径迹反演计算得到的该井古地温梯度随地质历史演化情况。其中, 奥陶纪时期的古地温梯度是依据有机质自由基浓度古温标模拟计算得到的, 志留纪以来的古地温梯度则由磷灰石裂变径迹参数模拟计算得到。图3为该井的地层埋藏史与古地温史。从图2中可以看到该井区古生代以来地温梯度总体呈下降趋势; 奥陶纪早、中期地温梯度较高, 在 $3^{\circ}\text{C}/100\text{m}$ 以上, 但在奥陶纪末地温梯度下降明显; 在志留纪—泥

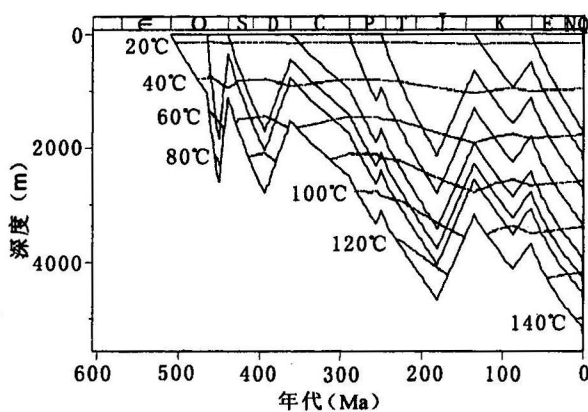


图3 TZ12井的地层埋藏史与古地温史
(虚线为地温等值线)

Fig. 3 The burial and thermal history of well TZ12
(the dashed lines are isotherms)

盆纪早期地温梯度又增高, 但在泥盆纪末期地温梯度下降; 石炭纪—二叠纪地温梯度又略有上升, 二叠纪时地温梯度达到 $3^{\circ}\text{C}/100\text{m}$; 中生代古地温梯度平缓下降, 中生代末地温梯度约为 $2.5^{\circ}\text{C}/100\text{m}$; 新生代地温梯度变化不大, 现今地温梯度 $2.4^{\circ}\text{C}/100\text{m}$ 左右。

TZ12井古地温梯度的变化趋势与塔里木盆地以及塔中地区的构造演化史一致。寒武纪—早奥陶世, 塔里木盆地处于克拉通边缘拗拉槽发展阶段, 地壳拉张减薄, 盆地热流高(李成等, 2000; Qiu et al., 2002), TZ12井区地温梯度 $3.0^{\circ}\text{C}/100\text{m}$ 以上; 此后, 随着塔里木克拉通边缘拗拉槽的消亡, 塔里木进入前陆盆地、断陷盆地发展阶段, 地温梯度开始降低; 塔中地区志留纪—泥盆纪已经处于稳定大陆克拉通内部, TZ12井区地温梯度较低 ($3.0^{\circ}\text{C}/100\text{m}$ 左右); 石炭纪—二叠纪, TZ12井区较高的地温梯度可能与海西运动末期塔中地区的火山活动有关。中生代塔中地区进入较为稳定的整体垂向升降活动阶段, TZ12井区地温梯度逐渐降低。新生代以来, TZ12井区的地温梯度变化不大。这可能与新生代期间塔里木岩石圈挠曲变形、大地热流分布发生调整有关。前人的研究认为, 新生代期间盆地边缘快速沉降, 导致边缘拗陷区热流不断降低, 盆地中部相对上拱, 基底热折射作用使盆地中部成为高热流区(李成等, 2000), 因此塔中地区地温梯度没有继续下降, 而是基本保持不变或略有上升, TZ12井区现今地温梯度为 $2.4^{\circ}\text{C}/100\text{m}$ 左右。

3 结论与讨论

用于海相碳酸盐岩层系的热历史恢复的方法已许多, 但各自有不同的适用性, 有些还停留在定性阶段。目前仍没有较好的方法来恢复下古生界多期构造运动导致的高、过成熟碳酸盐岩层系的热历史。本文依据热模拟试验对 I 型和 II 型有机质干酪根自由基浓度的时间-温度关系进行了研究, 并建立了这两种类型有机质自由基浓度与时间-温度 (TTI) 的定量关系式。利用所建立的自由基热演化与时间-温度的定量关系结合磷灰石裂变径迹对塔里木盆地 TZ12井古地温进行反演的结果, 说明干酪根自由基浓度作为古温标用于古生代碳酸盐岩地层热历史的研究是可行的, 为叠合盆地中、古生代碳酸盐岩地层的热历史恢复提供新的思路。

塔里木盆地塔中地区自古生代以来古地温总体呈下降趋势, 但存在两个相对较高的古地温期(潘长

春等,1996;邱楠生等,1997;李成等,2000;Qiu et al.,2002;解启来等^①;周中毅等^②):寒武纪—早奥陶世和石炭纪—二叠纪(图4)。早古生代塔中地区古地温梯度较高,寒武纪—早奥陶世地温梯度 $3.2\sim 3.5\text{ }^{\circ}\text{C}/100\text{m}$,此后地温梯度下降;志留纪—泥盆纪,古地温梯度 $3\text{ }^{\circ}\text{C}/100\text{m}$ 左右;石炭纪古地温略有上升,二叠纪时地温梯度可能达到 $3\text{ }^{\circ}\text{C}/100\text{m}$;中生代古地温梯度下降平缓,中生代末地温梯度 $2.5\text{ }^{\circ}\text{C}/100\text{m}$ 左右;新生代地温梯度变化不大,现今地温梯度 $2.2\sim 2.4\text{ }^{\circ}\text{C}/100\text{m}$ (图4);低于我国东部地区的古地温(邱楠生等,2004)。对比图2与图4可知,前人的研究结果与利用干酪根自由基浓度结合磷灰石裂变径迹反演得到的TZ12井奥陶纪时期的古地温梯度基本一致。

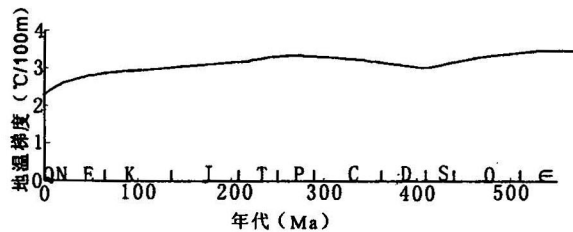


图4 塔中地区的古地温梯度(综合前人研究成果得到的平均演化情况)

Fig. 4 The thermal gradient evolution history of the Tazhong area (average values of the published data)

对于沉积盆地这样的中—低温地热系统的热演化历史恢复一直是地学领域的难题,但热历史的恢复又是沉积盆地内油气成藏机理和成藏过程研究、油气资源评价的重要参数。从过去几十年的发展进程看,对于沉积盆地热历史的研究总体上是从定性、半定量向定量方向发展的,沉积盆地热历史研究的最终(理想)结果是给出不同地质历史时期的温度(或热流)状况。在目前一些学者的研究中,往往将古地温的恢复简单化。事实上,任何古温标都不可能直接对应一个(古)温度值,古温标只是一个衔接温度和岩石、矿物变化之间的“参数”,它必须而且肯定是通过一系列复杂的化学反应动力学和温度相关。利用古温标来恢复古地温必须是在正确研究实际地区的构造演化基础上,建立正确的地质模型,通过古温标与温度之间的化学反应动力学建立数学模型和温度(热)演化模型,在沉积埋藏历史恢复的前提下(重点是剥蚀量的恢复),进行拟合计算、不断调整有关参数,才能得到古地温的演化历史。同时,盆地热史

最终是受构造背景和演化历史控制的,不同类型的盆地具有不同的地温演化历史,盆地基底的沉降或抬升也会留下记录,如沉积速率变化、浓缩层序、不整合面等。因此,盆地的动力学方法也是目前用于研究盆地热史的有效手段。在沉积盆地热历史的恢复中,只有多种古温标并用,多种方法综合运用,才能精确地恢复有机质的热演化史。

致谢: 本文研究中的干酪根分离、富集以及镜检在中石油勘探开发研究院实验中心完成,干酪根的热模拟试验在中石化无锡石油地质研究所进行,ESR测试在中国科学院化学研究所分子动态与稳态国家重点实验室进行,磷灰石裂变径迹的测试分析在中国科学院高能物理研究所完成。在此一并致谢!特别感谢王良书教授和胡圣标教授阅读全文并提出宝贵意见!

注 释

- ① 解启来,周中毅,施继锡.1998.塔里木盆地生油岩成熟度确定及成烃演化史研究.国家“九五”重点攻关项目《塔里木盆地石油天然气勘探》成果报告。
- ② 周中毅,谢觉新,潘长春,等.1994.塔里木盆地古地温、热演化史及油气评价.国家“八五”重点科技攻关项目《塔里木盆地油气资源》成果报告。

参 考 文 献

- 曹长群,尚庆华,方一亭.2000.探讨笔石反射率对奥陶系、志留系生源岩成熟度的指示作用.古生物学报,39(1):151~156.
- 陈善庆.1995.黄陵背斜周缘早古生代有机壳化石的光学特征与有机质成熟度.地球学报,2:211~225.
- 程顶胜,郝石生,王飞宇.1995.高过成熟烃源岩成熟度指标——镜状体反射率.石油勘探与开发,22(1):25~28.
- 丰国秀,陈盛吉.1988.岩层中沥青反射率与镜质组反射率的关系.天然气工业,8(3):20~25.
- 胡凯,刘英俊,Wilkins R W T.1993.激光喇曼光谱碳质温度计及其地质应用.地质科学,28(5):235~245.
- 蒋海昆,张凯,周永胜.2000.不同温度条件下花岗岩变形破坏及声发射时序特征.地震,20(3):87~94.
- 蒋武,陆廷清,罗玉琼.1999.牙形石色变在碳酸盐岩油气勘探中的应用.石油勘探与开发,26(2):46~48.
- 李成,王良书,郭随平,等.2000.塔里木盆地热演化.石油学报,21(3):13~17.
- 刘德汉,史继扬.1994.高演化碳酸盐烃源岩非常规评价方法探讨.石油勘探与开发,21(3):113~115.
- 刘祖发,肖贤明,傅家谟,等.1999.海相镜质组反射率用作早古生代烃源岩成熟度指标研究.地球化学,28(6):580~588.
- 潘长春,周中毅,范善发,等.1996.塔里木盆地热演化.矿物岩石地球化学通报,15(3):150~177.
- 祁玉平,祝幼华.2000.古生物在下古生界烃源岩有机质成熟度研究中的重要作用.古生物学报,39(4):548~552.
- 邱楠生,金之钧,王飞宇.1997.多期构造演化盆地的复杂地温场对油气生成的影响——以塔里木盆地塔中地区为例.沉积学报,15(2):142~144.

- 邱楠生,李善鹏,曾贇辉. 2004. 渤海湾盆地济阳拗陷热历史及构造-热演化特征. 地质学报, 78(2): 263~269.
- 汪啸风, Hoffknecht A, 萧建新, 等. 1992. 笔石、几丁虫和虫牙反射率在热成熟度上的应用. 地质学报, 66(3): 269~279.
- 王飞宇, 何萍, 程顶胜, 等. 1996. 镜状体反射率可作为下古生界高过成熟烃源岩成熟度标尺. 天然气工业, 16(4): 14~18.
- 王飞宇, 张水昌, 张宝民, 等. 2003. 塔里木盆地寒武系海相烃源岩有机成熟度及演化史. 地球化学, 32(5): 461~468.
- 武桂春, 姚建新, 纪占胜. 2004. 鲁西地区寒武纪原始真牙形石分类方案的探讨. 地质学报, 78(3): 289~295.
- 席道瑛, 程经毅, 黄建华. 1996. 声发射在研究岩石古温度中的应用. 中国科学技术大学学报, 26(1): 97~100.
- 席道瑛, 张程远, 刘小燕, 等. 2000. 饱和岩石的时温等效关系. 物探化探计算技术, 22(2): 127~131.
- Aldega L, Cello G, Corrado S, et al. 2003. Tectono-sedimentary evolution of the Southern Apennines (Italy); thermal constraints and modelling. *Atti Ticinensi di Scienze della Terra*, 9: 135~140.
- Bakr M Y, Akiyama M, Sanada Y, Yokono T. 1988. Radical concentration of kerogen as a maturation parameter. *Org. Geochem.*, 12(1): 29~32.
- Bignall G, Tsuchiya N, Browne P R L. 2001. Use of illite crystallinity as a temperature indicator in the Orakei Korako geothermal system, New Zealand. *Transactions — Geothermal Resources Council*, 25: 339~344.
- Brime C, Perri M C, Pondrelli M, et al. 2003. Thermal evolution of Palaeozoic—Triassic sequences of the Carnic Alps; Kuebler index and conodont colour alteration index evidence. *Atti Ticinensi di Scienze della Terra*, 9: 77~82.
- Buchardt B J, Lewan M D. 1990. Reflectance of vitrinite-like macerals as a thermal maturity index for Cambrian Ordovician Alum shale, Southern Scandinavia. *AAPG*, 74: 394~406.
- Coyle D A, Wagner G A. 1998. Positioning the titanite fission-track partial annealing zone. *Chemical Geology*, 149(1~2): 117~125.
- Di L P. 2003. Use of clay mineralogy in reconstructing geological processes; thermal constraints from clay minerals. *Atti Ticinensi di Scienze della Terra*, 9: 55~67.
- Donelick R A, Ketchum R A, Carlson W D. 1999. Variability of apatite fission track annealing kinetics 11: Crystallographic orientation effects. *American Mineralogist*, 84: 1224~1234.
- Duddy I R, Green P F, Lastett G M. 1988. Thermal annealing of fission tracks in apatite, 3. A variable temperature behaviour. *Chemical Geology*, 73: 25~38.
- Epstein A G, Epstein J B, Harris C D. 1977. Conodont colour alteration — an index to organic metamorphism. *Geo. Survey Professional Paper*, United State Government Printing Office, Washington, 995~998.
- Garcia L S, Bastida F, Aller J, et al. 2001. Geothermal palaeogradients and metamorphic zonation from the conodont colour alteration index (CAI). *Terra Nova*, 13(2): 79~83.
- Gawlick H J, Krystyn L, Lein R. 2000. Conodont colour alteration index (CAI) data of the middle and eastern northern Calcareous Alps; a key for the nappe division of the Juvavic domain and the history of the thermal overprint of the NCA. *Terra Nostra (Bonn)*, 1: 45~46.
- Goodarzi F, Norford B S. 1989. Variation of graptolite with depth of burial. *International J. of Coal Geology*, 11: 127~141.
- Green P F, Duddy I R, Lastett G M, et al. 1989. Thermal annealing of fission tracks in apatite, 4. quantitative modelling techniques and extension to geological timescales. *Chemical Geology*, 79: 155~182.
- Green P F, Duddy I R, Crowhurst P V. 2003. Integrated (U-Th)/He dating, AFTA and vitrinite reflectance results in Seven Otway Basin wells confirm regional Late Miocene exhumation and validate helium diffusion syte matics. *AAPG Annual Convention*, Salt Lake City, Utah.
- Hara H, Hisada K, Kimura K. 1998. Paleo-geothermal structure based on illite crystallinity of the Chichibu and Shimanto belts in the Kanto Mountains, central Japan. *Journal of the Geological Society of Japan*, 104(10): 705~717.
- Harris R, Kaiser J, Hurford T. 2000. Thermal history of Australian passive margin cover sequences accreted to Timor during late Neogene arc-continent collision, Indonesia. *AAPG Bulletin*, 84(9): 1434.
- House M A, Kohn B P, Farley K A, Raza A. 2002. Evaluating thermal history models for the Otway Basin, southeastern Australia, using (U-Th)/He and fission-track data from borehole apatites. *Tectonophysics*, 349(1~4): 277~295.
- Jacob H. 1985. Classification, structure, genesis and practical importance of natural solid bitumen. *International J. of Coal Geology*, 11(1): 65~79.
- Ketchum R A, Donelick R A, Carlson W D. 1999. Variability of apatite fission track annealing kinetics III: Extrapolation to geological time scales. *American Mineralogist*, 84: 1235~1255.
- Kohn B P, Farley K A, Pillans B. 2000. (U-Th)/He and fission track dating of the Pleistocene Rangitawa Tephra, north island, New Zealand: a comparative study. In: *Geological Society of Australia ed. 9th International Conference on Fission track dating and thermochronometry*. Geological Society of Australia, Victoria Australia, 207~208.
- Lastett G M, Green P F, Duddy I R, Gleadow A J W. 1987. Thermal annealing of fission tracks in apatite, 2. A quantitative analysis. *Chemical Geology*, 65: 1~13.
- Marshall C P, Nicoll R S, Wilson M A. 2000. Development of laser Raman and X-ray photoelectron spectroscopic parameters as an additional thermal maturity indicator to the conodont alteration index. *Geological Society of Australia*, 59: 338.
- Matthias B, Brandon M, Garver J, Reiners P, Fitzgerald P G. 2002. Determining the zircon fission-track closure temperature. *Abstracts with Programs — Geological Society of America*, 34(5): 18.
- Miller S, Macdonald D I M. 2004. Metamorphic and thermal history of a fore-arc basin; the Fossil Bluff Group, Alexander Island, Antarctica. *Journal of Petrology*, 45(7): 1453~1465.
- Orchard M J. 2002. A conodont-based temporal and spatial framework for the Triassic of North America. *AAPG Bulletin*, 86(6): 1156.
- Pusey W C. 1973. Paleotemperatures in the Gulf Coast using the ESR-kerogen method. *Trans. Gulf Coast. Assoc. Geol. Soc.*, XXIII: 195~202.
- Qiu Nansheng, Wang Jiyang, Zhou Licheng, et al. 1995. Thermal evolution of source rocks in sedimentary basin by using Electron Paramagnetic Resonance (EPR) techniques. *Chinese Science Bulletin*, 40(19): 1625~1628.
- Qiu Nansheng, Wang Jiyang. 1998. The use of free radicals of organic

- matter to determine paleo-geo-temperature gradient. *Organic Geochemistry*, 28(1/2):77~86.
- Qiu Nansheng, Jin Zhijun, Li Jingchang. 2002. Discussion on thermal wave model used in the thermal evolution analysis in the Tarim basin. *Chinese Journal of Geophysics*, 45(3):411~419.
- Rasmussen J A, Smith M P. 2001. Conodont geothermometry and tectonic overburden in the northernmost East Greenland Caledonides. *Geological Magazine*, 138(6):687~698.
- Reed J S, Spotila J A, Bodnar R J, Eriksson K A. 2002. Paleothermometry and thermochronology of Carboniferous strata, central Appalachian Basin, southern West Virginia; burial and geomorphic evolution of the Appalachian Plateau. *Abstracts with Programs— Geological Society of America*, 34(6): 133.
- Reiners P W, Farley K A. 1999. He diffusion and (U-Th)/He thermochronometry of titanite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(22):3845~3859.
- Reiners P W, Brady R, Farley K A, et al. 2000. Helium and argon thermochronometry of the Gold Butte block, south Virgin Mountains, Nevada. *Earth and Planetary Science Letters*, 178: 315~326.
- Reiners P W, Farley K A, Hickey H J. 2002. He diffusion and (U-Th)/He thermochronometry of zircon; initial results from Fish Canyon Tuff and Gold Butte. *Tectonophysics*, 349(1~4): 297~308.
- Reiners P W, Zhou Z Y, Ehlers T A, et al. 2003. Post-orogenic evolution of the Dabie Shan, Eastern China, from (U-Th)/He and fission-track thermochronology. *American Journal of Science*, 303: 489~518.
- Reiners P W, Spell T L, Nicolescu S, Zanetti K A. 2004. Zircon (U-Th)/He thermochronometry: He diffusion and comparisons with $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(8): 1857~1887.
- Repetski J E, Weary D J, Ryder R T, et al. 2002. Maps of conodont CAI and $\%R_o$ thermal maturity patterns for Ordovician and Devonian rocks of New York and Pennsylvania. *Abstracts with Programs— Geological Society of America*, 34(2):27.
- Waples D W. 1985. *Geochemistry in petroleum exploration*. Boston: IHRDC.
- Wolf R A, Farley K A, Silver L T. 1996. Helium diffusion and low-temperature thermochronometry of apatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(21): 4231~4240.

Study on the Geothermometer of Free Radicals in Organic Matter for the Reconstruction of the Thermal History of Marine Carbonate Succession

QIU Nansheng^{1,2)}, LI Huili³⁾, JIN Zhijun⁴⁾, ZHU Yinkang^{1,2)}

1) Key Laboratory for Hydrocarbon Accumulation Mechanism, Ministry of Education, Beijing, 102249

2) Basin and Reservoir Research Center, China University of Petroleum, Beijing, 102249

3) Western Department of Institute of Petroleum Exploration and Development, SINOPEC, Urmuq, 830011

4) Institute of Petroleum Exploration and Development, SINOPEC, Beijing, 100083

Abstract

The geothermometer is one of the most important methods for reconstructing the thermal history of sedimentary basins. Many geothermometers have been employed to study the thermal history of carbonate succession, including organic indicators, such as bitumen reflectance (R_b), CAI of conodonts, reflectance of vitrinite-like macerals, free radicals density, laser-Raman carbon geothermometer; and mineral indicators, such as fission track thermochronology, illite crystallinity, acoustic emission of rocks. However, all these geothermometers have their own scopes of application. Based on thermal simulation results of type I and type II kerogen, this paper discusses the application of free radicals concentration as the thermal indicator for reconstructing the thermal history of carbonate succession. A series of free radicals data were tested under thermal simulation at different heating temperatures and times, and quantitative models between free radical concentration (N) of organic matter and time-temperature (TTI) for type I and type II kerogen were obtained. This N - TTI relation was used to model the Ordovician thermal gradients of Well TZ12 in the Tarim Basin. The modeling result is corresponding to the results obtained by apatite fission track data and previously published data. After all, to study the thermal history of the Lower Paleozoic carbonate succession, which has undergone complex structural movement, we had better employ a number of thermal indicators and geothermometers together.

Key words: carbonate succession; geothermometer; free radicals of organic matter; apatite fission track; thermal history