中国科学: 地球科学 2013 年 第 43 卷 第 12 期: 1975 ~ 1983
www.scichina.com earth.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

鄂尔多斯盆地海相层系中有机酸盐存在以及对低丰度高演化烃源岩生烃潜力评价的影响

刘全有[①*], 金之钧[①], 刘文汇[①], 卢龙飞[①], 孟仟祥[②], 陶冶[①], 韩品龙[③④]

① 中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院, 北京 100083;
② 中国科学院兰州地质研究所, 兰州 730000;
③ 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083;
④ 西北大学地质学系, 西安 710069
* E-mail: qyouliu@sohu.com; liuqy.syky@sinopec.com

收稿日期: 2012-10-11; 接受日期: 2013-04-22; 网络版发表日期: 2013-11-25
国家自然科学基金项目(批准号: 41173035, 41322016)、国家重点基础研究发展计划(编号: 2012CB214800)和国家重大专项(编号: 2011ZX05005)资助

摘要 鄂尔多斯盆地海相烃源岩TOC多处于0.2%~0.5%, 按照形成工业油气藏TOC含量不低于0.5%(高-过成熟区可降低至0.4%)标准是无法形成大型天然气藏, 但靖边气田油气源对比分析确实存在海相烃源岩贡献. 为了证实低TOC高演化烃源岩中有机酸盐对TOC的影响, 本文选择了鄂尔多斯盆地南部某一口探井奥陶系海相和二叠系海陆过渡相烃源岩进行了红外光谱和色质等分析. 实验结果表明, 无论海相还是海陆过渡相烃源岩中均存在干酪根有机酸和有机酸盐转化酸, 其中有机酸盐转化酸主要为有机酸盐完全酸化而来的有机酸, 证实了海相烃源岩中确实存在有机酸盐. 尽管酸化前后有机酸均以 $C_{16:0}$ 为主峰, 但有机酸盐转化酸在 $C_{16:0}$ 以前相对丰度明显低于干酪根有机酸和游离有机酸的相对丰度, 暗示了干酪根有机酸和游离有机酸以脱羧基生成链烷烃为主, 而有机酸盐转化酸以高碳数有机酸裂解为低碳数有机酸为主. 利用十六烷酸钙为标准对干酪根有机酸和有机酸盐转化酸进行定量分析表明, TOC含量(大于 2.0%)高的海相烃源岩中有机酸盐含量低, 而 TOC 含量低(0.2%~0.5%)的烃源岩有机酸盐含量均比较高. 因此, 对于 TOC 含量介于 0.2%~0.5%的海相烃源岩, 有机酸盐在高演化阶段可能是一种潜力的气源.

关键词
鄂尔多斯盆地
海相烃源岩
低丰度
高成熟度
有机酸盐
生烃潜力

在过去几十年里, 石油地球化学家成功地应用常规分析法对烃源岩进行定量描述, 包括岩石中有机质的数量、质量以及成熟度(Tissot 等, 1974; 梁狄刚等, 2004), 分析手段有总有机碳测定、热解参数测定和生烃热模拟等, 其中 TOC 值直观反映有机质的数量, S1, S2 和 H/C 比值反映有机质的质量和成熟度(Baskin, 1997), 而利用 H/C 比值和生烃热模拟实验可有效获取源岩的排烃量和生烃转化率(Lewan,

中文引用格式: 刘全有, 金之钧, 刘文汇, 等. 鄂尔多斯盆地海相层系中有机酸盐存在以及对低丰度高演化烃源岩生烃潜力评价的影响. 中国科学: 地球科学, 2013, 43: 1975–1983
英文引用格式: Liu Q Y, Jin Z J, Liu W H, et al. Presence of carboxylate salts in marine carbonate strata of the Ordos Basin and their impact on hydrocarbon generation evaluation of low TOC, high maturity source rocks. Science China: Earth Sciences, 2013, doi: 10.1007/s11430-013-4713-3

1993), 从而快速有效地进行烃源岩评价. 封闭和半封闭体系下的生烃热模拟实验结果显示, 低有机碳海相烃源岩(TOC=0.2%~0.5%)能够生成一定量的烃类气体(刘宝泉等, 1985; 郝石生等, 1996; 赵喆等, 2006), 并从烃源岩中排出. 在进行岩石 TOC 测定时, 石油地质勘探专业标准化委员会制定了专门标准[1)], 首先要用稀盐酸对样品进行浸泡预处理, 目的是消除掉无机碳的影响. 但在预处理过程中部分溶于盐酸的有机酸(盐)也一同被消除, 从而造成酸溶性有机酸(盐)没有进入碳/硫分析仪中, 导致 TOC 测定值偏低, 但在生烃热模拟实验中这部分有机质却是参与生烃的. 因此, 导致出现岩石 TOC 值较低但其模拟生烃量却偏高的现象, 与样品预处理造成有机酸(盐)的损失有关. Roberts 等(1973)在研究现代碳酸盐沉积物时发现, 常规的酸解水洗的方法可以损失 40%以上的有机碳. Byers 等(1978)通过对含有 23.04%N-乙酰葡糖胺(10%有机碳)的标准无碳酸盐海相沉积物进行有机碳分析, 不经过酸处理的样品无有机碳损失, 而经过酸处理后有机碳明显减少. 因此, 在预先祛除碳酸盐过程中可能损失大量的有机碳. Froelich(1980)分别测试了酸祛除碳酸盐后固体样品和酸液, 发现在大部分钙质沉积物中, 酸液溶解的有机碳占总有机碳的相当大的比例. 这些有机碳在酸液中是以海相腐质酸类化合物形成的凝胶形式存在. 在含有较低浓度碳酸盐的沉积物中, 酸液的抛弃可能导致 5%~15%总有机碳没被检测到; 而在碳酸盐含量丰富但贫有机碳的沉积物中, 由于酸液的抛弃可能使 45%总有机碳损失掉.

关于有机酸生烃前人已经开展了大量实验工作, Carothers 等(1978)详细研究了美国西部 15 个油气田的百余个油田水样中的有机酸, 发现油田水中有机酸能通过脱羧作用形成天然气, 且有机酸浓度与天然气量成正相关关系. Fisher 等(1987)对油田水中的有机酸热稳定性进行了研究, 250℃为乙酸的脱羧高峰温度点, 脱酸后形成以甲烷为主的气体. 油田水中有机酸主要来自于干酪根热降解(Barth 和 Bjørlykke, 1993; Andresen等, 1994; 蔡春芳等, 1997)和烃类热裂解(Borgund 和 Barth, 1994; Pittman 和 Lewan, 1994). 鄂尔多斯盆地靖边气田下奥陶统马家沟组地层水中大量存在有机酸, 包括乙酸、丙酸和丁酸, 且有机酸含量高于石炭-二叠系地层水. 同时, 靖边中部地区的有机酸总量明显高于北部, 前者大于 40 mg L^{-1}, 而后者小于 30 mg L^{-1}. 鄂尔多斯盆地靖边气田马家沟组地层水中总有机酸含量与埋藏深度有关系, 在埋深 3000~3556 m 时, 有机酸总量随着深度先增加而增加, 到 3560 m 时达到最大值, 随后随着埋深增加而降低(李贤庆等, 2005). 因此, 有机酸是海相层系烃类气体和二氧化碳的来源之一(Andresen 等, 1994; Dias 等, 2002). 正常条件下, 有机酸将发生脱羧作用形成液态烃. 当有机酸与碳酸盐矿物发生反应形成有机酸盐时, 因有机酸盐热稳定性高于有机酸, 有机酸盐不再生成液态烃, 而是转变为倾于高温裂解成气(雷天柱等, 2009). 这些有机酸盐在海相碳酸盐岩层系中广泛存在, 且具有一定的生烃能力(Carothers 和 Kharaka, 1978; Vandegrift 和 Horwitz, 1980; 伍天洪等, 2005). 因此, 有机酸盐的存在使得碳酸盐岩总有机碳测定和传统评价方法难以客观评价高演化海相烃源岩生烃潜力, 特别是低丰度海相烃源岩的生烃评价.

鄂尔多斯盆地广泛发育下古生界海相烃源岩, 包括马家沟组灰泥岩、平凉组页岩和背锅山组泥岩, 其中马家沟组全盆发育, 而平凉和背锅山组仅分别在西缘和南缘, 盆地内部缺失. 马家沟组烃源岩 TOC 含量为 0.04%~1.81%, 平均 0.24%(夏新宇等, 1999; 夏新宇和戴金星, 2000); 平凉泥岩 TOC 介于 0.5%~1.2%, 平均 0.9%, 而灰岩 TOC 主要分布在 0.2%~0.4%, 平均0.3%. 背锅山组泥岩TOC相对较高, TOC 介于 0.22%~3.3%, 平均为 0.93%(刘全有等, 2012). 鄂尔多斯盆地下古生界奥陶系烃源岩 R_o值主要分布在 2.07%~2.68%, 已达到过成熟热演化阶段. 气源对比分析表明, 靖边气田海相层系天然气存在海相腐泥型有机质贡献(Liu 等, 2009), 但对于海相烃源岩生烃评价仍存在许多不确定因素, 因为靖边气田所处区域马家沟组烃源岩TOC含量普遍低于0.5%. 因此, 高演化低丰度海相烃源岩中有机酸(盐)是否是具有生烃潜力值得地球化学家关注. 本文通过对鄂尔多斯盆地不同地质背景下海相烃源岩中有机酸盐含量、赋存状态以及与 TOC 关系, 探讨不同有机酸

1) 石油地质勘探专业标准化委员会. 1995. SY/T 5163-1995 沉积岩粘土矿物相对含量 X 射线衍射分析方法. 北京: 中国石油天然气总公司

盐对海相烃源岩生烃潜力的影响, 为客观评价高演化海相烃源岩提供理论依据.

1 样品与实验过程

本次样品采集自鄂尔多斯盆地南部同一探井 C2 岩芯. 为了对比分析不同沉积环境下烃源岩中有机酸盐变化, 取自海相奥陶系泥岩 2 块, 海陆过渡相二叠系泥岩 2 块. 岩芯样品地球化学参数见表 1.

首先将烃源岩粉碎(<100 目)后, 经索氏(氯仿)72 h 抽提, 将其中的可溶有机质沥青"A"抽提出, 其中包含分散有机质中的有机酸. 对抽提后的烃源岩在石英管 250℃条件下封闭加热 10 h, 然后以 5%氢氧化钠和 10%甲醇混合水溶液皂化抽提干酪根中有机酸和干酪根加热降解的有机物. 利用 VECTOR22 型傅立叶变换红外光谱仪对加热后烃源岩分析, 确认烃源岩中不含有机酸. 仪器测试范围为 500~4000 cm^{-1}, 分辨率为 2 cm^{-1}. 利用 10%盐酸对加热后烃源岩完全酸化, 并进行红外光谱分析, 此时烃源岩中的有机酸主要为有机酸盐酸化而来的有机酸. 通过实验室内部标样对干酪根有机酸和有机酸盐酸化而来的有机酸进行定量, 然后进行色-质分析. 气相色谱/质谱联用仪中, 气相色谱仪为 6890N 型, 色谱条件: 进样口温度: 280℃; 载气为高纯氦气, 流量: 1.2 mL min^{-1}, 线速度: 40 cm s^{-1}; HP-5 弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm); 升温: 始温 80℃(4℃ min^{-1})至 290℃, 恒温 30 min. 质谱仪为 5973N 四极杆质谱, 离子源为 EI 源, 离子源温度为 230℃, 四极杆温度为 150℃, 离子源电离能为 70 ev, 接口温度 280℃.

2 讨论与结果

2.1 有机酸盐是否存在

图 1 为硬脂酸和硬脂酸钙标准样品的红外光谱特征. 可以看出, 二者均出现 2916 和 2850 cm^{-1}两个振动峰, 它们归属为脂肪链甲基和亚甲基的对称和不对称伸缩振动. 硬脂酸在 1706 cm^{-1}处出现特征吸收峰, 由羧基中 C=O 键的伸缩振动引起的. 硬脂酸钙则没有该峰, 因为有机酸盐的羧基中 C=O 和 C–O 发生均化, 并发生振动耦合, 从而无 C=O 振动吸收峰, 但出现 1610~1540 cm^{-1}(1575, 1543 cm^{-1})和 1470~1360 cm^{-1}(1466, 1420 cm^{-1})振动峰, 常形成 2~3 个较宽的谱峰.

酸化前样品红外光谱图上不仅有矿物基团振动峰, 而且也出现有机官能团的振动峰(图 2~5). 矿物基团振动峰有多个, 其中 3600 cm^{-1}附近振动峰为粘土矿物结构羟基振动峰, 以 3400 cm^{-1}为中心的强吸收带是粘土矿物吸附水的伸缩振动峰, 1040 cm^{-1}处的强峰是粘土矿物硅氧四面体 Si–O 键的伸缩振动. 有机官能团的振动峰主要出现在 2926 与 2852 cm^{-1}处, 表现为弱峰, 是甲基和亚甲基的伸缩振动吸收峰. 1440 cm^{-1}处强峰主要是由碳酸盐矿物碳酸根离子的伸缩振动引起, 但图 1 显示有机酸盐羧基的振动峰也出现在附近位置.

利用 10%盐酸将皂化后源岩进行酸化处理, 处理后源岩红外图谱最大的变化是 1690 cm^{-1}附近处出现了一个明显的强峰(图 2~5), 这恰好是有机酸中羧基的 C=O 伸缩振动峰. 而根据有机酸和有机酸盐标样红外图谱对比可知, 有机酸盐无 C=O 伸缩振动峰, 因此推断酸化处理后出现 1690 cm^{-1}峰所显示的有机酸正是有机酸盐经酸化转变而来的. 同时, 1440 cm^{-1}处吸收峰的强度明显减弱, 一般将其归属为碳酸根离子的振动峰. 如果该峰完全由碳酸盐矿物碳酸根离子振动引起, 那么酸化后该峰应完全消失, 可该峰仅是强度有明显减弱但并未彻底消失, 由此可见 1440 cm^{-1}处振动峰是碳酸根离子和其它基团的复合峰. 而有机酸盐由于羧基中 C=O 和 C–O 的均化作用恰好在 1610~1540 和 1470~1360 cm^{-1}范围出现振动峰, 因此 1440 cm^{-1}残存峰正是有机酸盐存在的反映. 酸化处理后红外谱图中这两个峰的一强一弱变化充分

表 1 鄂尔多斯盆地烃源岩地球化学参数数据表

样品编号	层位	井深(m)	TOC (%)	T_{max} (℃)	S1+S2 (mg g^{-1})	H/C	O/C	R_o(%)	氯仿沥青 A(%)	碳酸盐含量(%)
3441	O_3b	3274	2.53	600	0.2	0.58	0.05	2.09	0.0025	41.08
3442	O_3b	3399	0.35	600	0.04	0.61	0.1	2.12	0.0021	63.70
3443	P_1s	2697	0.36	438	1.22	1.11	0.06	1.87	0.0099	13.61
3444	P_1s	2784	0.11	477	0.03	1.14	0.51	2.04	0.0019	1.76

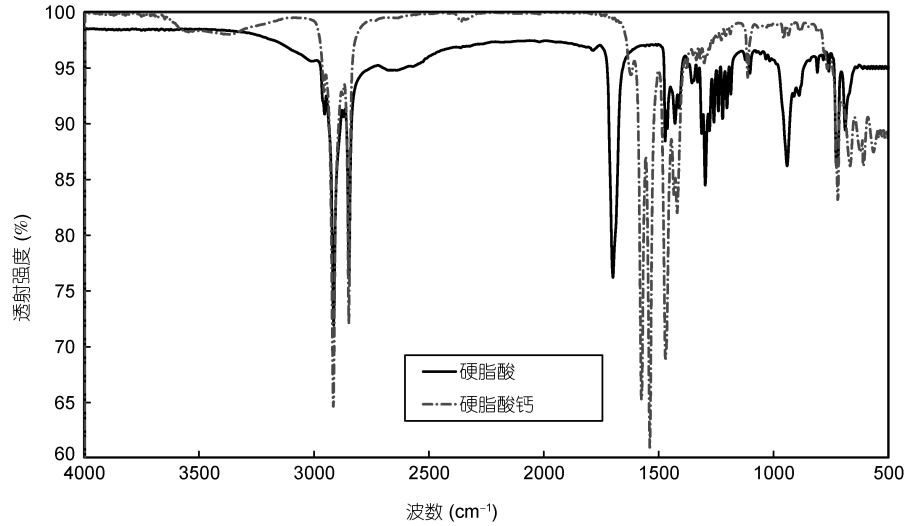

图 1　硬脂酸与硬脂酸钙标样红外光谱特征

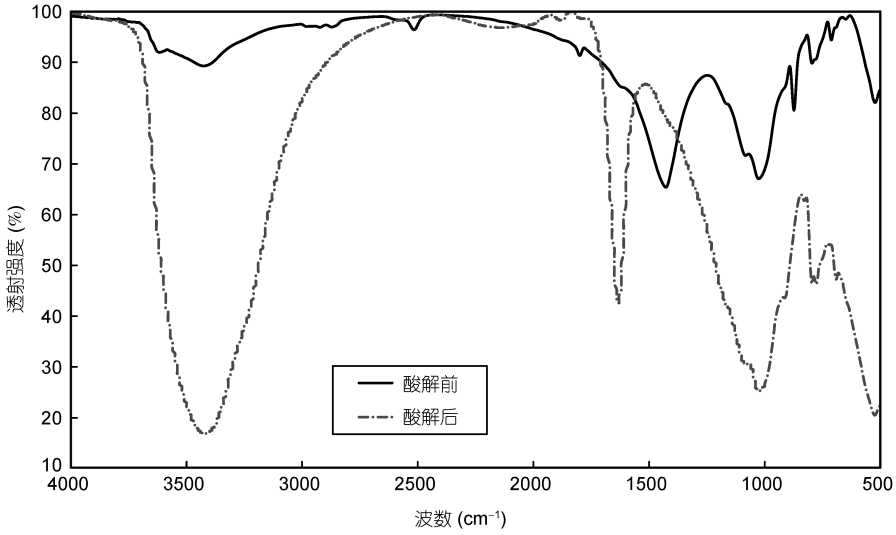

图 2　皂化后碳酸盐岩酸化前后红外光谱图对比(样品 3441)

证明了所分析样品中有机酸盐的存在.

2.2　酸化前后有机酸分布特征

酸化前后干酪根有机酸和有机酸盐转化酸GC/MSD *m/z* 73和GC/MSD *m/z* 74总离子流图如图6~9. 酸化前后干酪根有机酸和有机酸盐转化酸均以 $C_{16:0}$ 为主峰, 有机酸盐转化酸在 $C_{16:0}$ 以前的相对丰度明显低于干酪根有机酸和游离有机酸的相对丰度. 可能指示了干酪根有机酸和游离有机酸以高碳数有机酸裂解为低碳数有机酸为主, 而有机酸盐转化酸以脱羧基生成链烷烃为主. 由于烃源岩中有机酸盐转化酸不是实验过程中原有机酸的残留, 而是烃源岩在成岩早期部分有机酸与阳离子结合形成有机酸盐的形成被保留下. 有机酸在热演化过程发生脱羧作用易于形成液态烃、CH_4 和 CO_2. 但是, 当有机酸与金属离子结合形成有机酸盐时, 脱羧过程将会发生变化. 如硝基醋酸盐脱酸过程明显迟滞, 而丁酮二酸和二甲苯酸结合金属阳离子后脱羧过程则被推进(Surdam 和 Yin, 1994). 实验研究表明有机酸(盐)脱羧率依赖于 pH 值、温度和矿物表面的催化效应. 不同有机酸盐的热稳定性顺序为乙酸盐>>甲酸盐>草酸盐>丙二酸盐(Fisher, 1987; Pittman 和 Lewan, 1994).

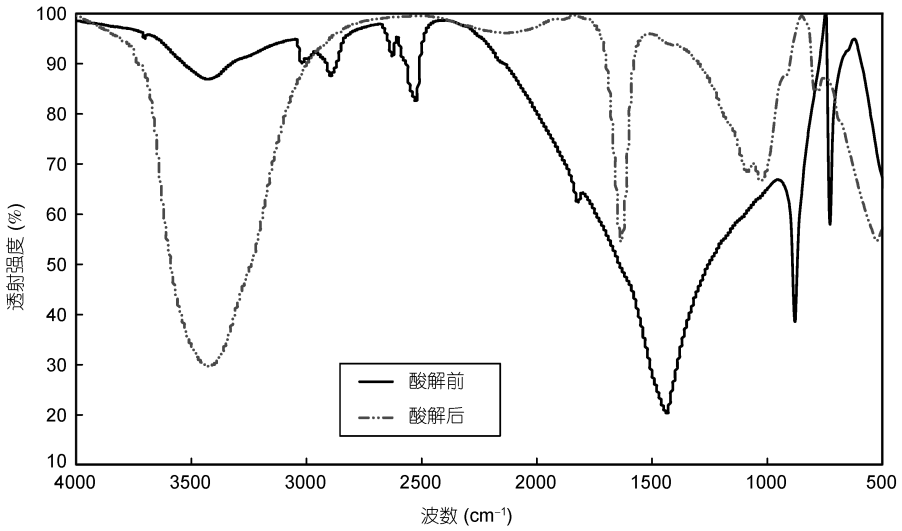

图 3　皂化后碳酸盐岩酸化前后红外光谱图对比(样品 3442)

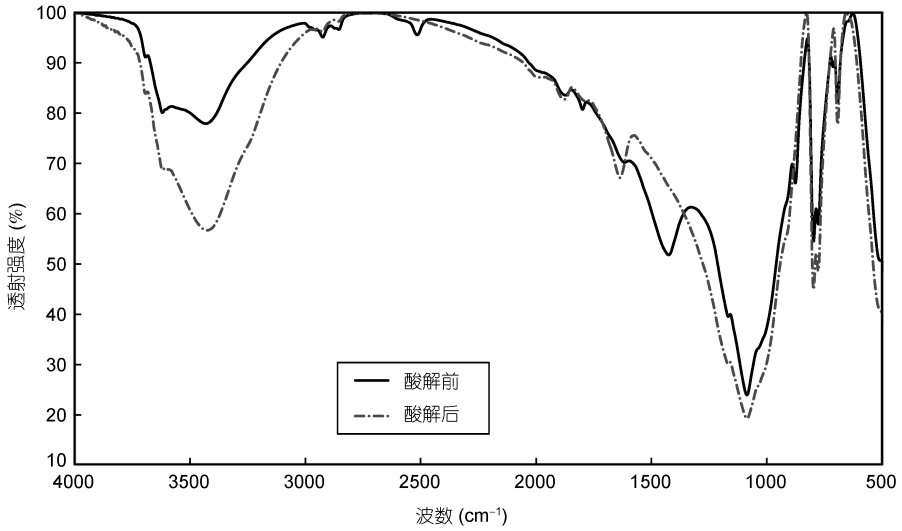

图 4　皂化后碳酸盐岩酸化前后红外光谱图对比(样品 3443)

因此, 当有机酸与碳酸盐矿物发生反应形成有机酸盐时, 因有机酸盐热稳定性高于有机酸, 有机酸盐不再生成液态烃, 而是转变为倾向于高温裂解成气(雷天柱等, 2009).

表 2 为不同沉积环境烃源岩中干酪根有机酸和有机酸盐转化酸的 EOP_f 数据表. 尽管分析样品来源于两种不同沉积环境(海相与海陆过渡相), 但酸化前后干酪根有机酸和有机酸盐转化酸均具有明显的偶数碳优势特征. 由于本次研究中烃源岩热成熟度已处于高−过成熟阶段(R_o 大于 1.5%, 表 1), 偶碳优势可能与碳酸盐岩或高盐环境有关(Peters 和 Moldowan, 1993). 海陆过渡相烃源岩中干酪根有机酸 EOP_f 比值明显高于海相烃源岩, 而海陆过渡相烃源岩中有机酸盐转化酸的 EOP_f 比值低于海相烃源岩, 表明不同沉积水体 Ph、碳酸盐形成晶格以及后期成岩作用不同导致有机酸盐赋存方式不同, 如全封闭空腔型、半封闭空腔型等. 因为碳酸盐在成岩早期形成晶体时, 以孪晶(twinned crystals)形式不规则点阵分布, 使得晶包间存在许多晶穴(Mckie 和 Frankis, 1977; 傅家谟等, 1990). 这些晶穴在形成的同时把使有机酸盐及其它带极性的有机物包裹在其中. 同时, 有机酸盐上的羰基基团使其具有强极性, 能以δ-电荷吸引而稳定地赋存在孪晶的晶穴内. 当沉积有机质处于酸性介质或异常热作用及催化作用时, 这些有机酸盐将

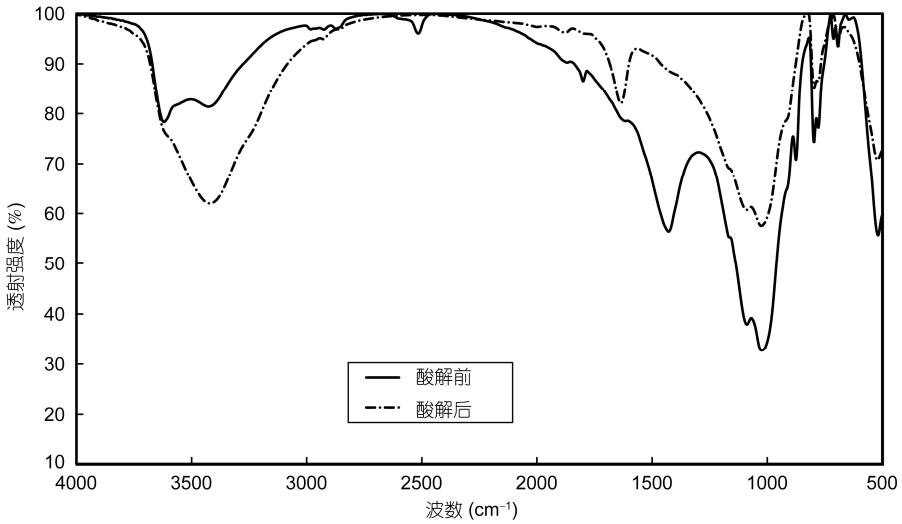

图 5　皂化后碳酸盐岩酸化前后红外光谱图对比(样品 3444)

表 2　干酪根有机酸和有机酸盐转化酸的 EOP_f 数据表 [a)]

样品编号	层位	TOC (%)	S1+S2 (mg g^{-1})	氯仿沥青 A(%)	碳酸盐含量(%)	干酪根有机酸 (EOP_f)	有机酸盐转化酸 (EOP_f)
3441	O_3b	2.53	0.2	0.0025	41.08	19.108	10.024
3442	O_3b	0.35	0.04	0.0021	63.70	10.207	11.200
3443	P_1s	0.36	1.22	0.0099	13.61	128.616	5.812
3444	P_1s	0.11	0.03	0.0019	1.76	47.558	6.747

a) $EOP_f=(C_{14:O}+6\times C_{16:O}+C_{18:O})/(4\times C_{15:O}\times+4\times C_{17:O})$

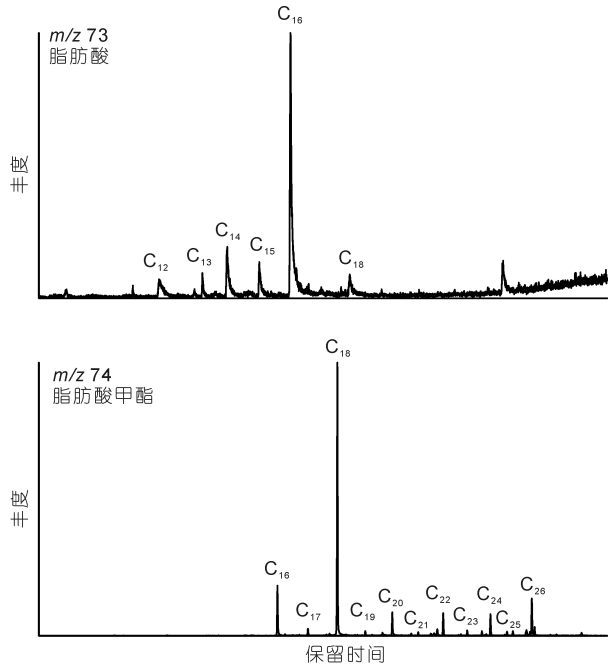

图 6　3441 样品中干酪根有机酸(*m/z* 73)与有机酸盐转化酸(*m/z* 74)的质量色谱图

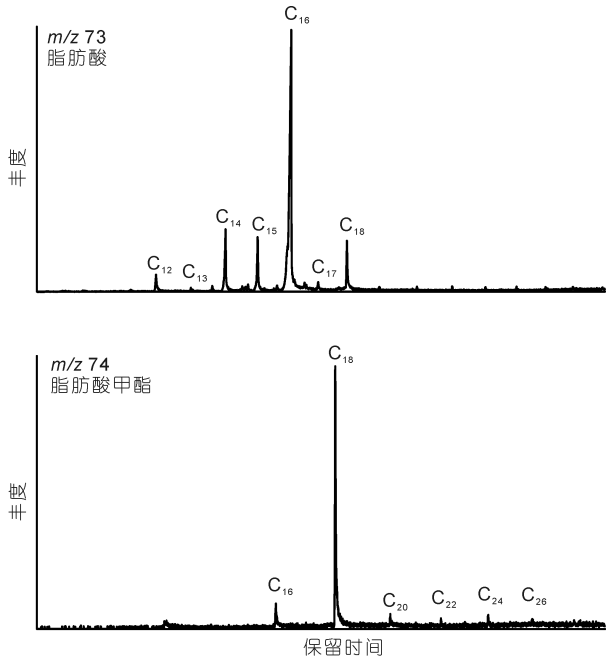

图 7　3442 样品中干酪根有机酸(*m/z* 73)与有机酸盐转化酸(*m/z* 74)的质量色谱图

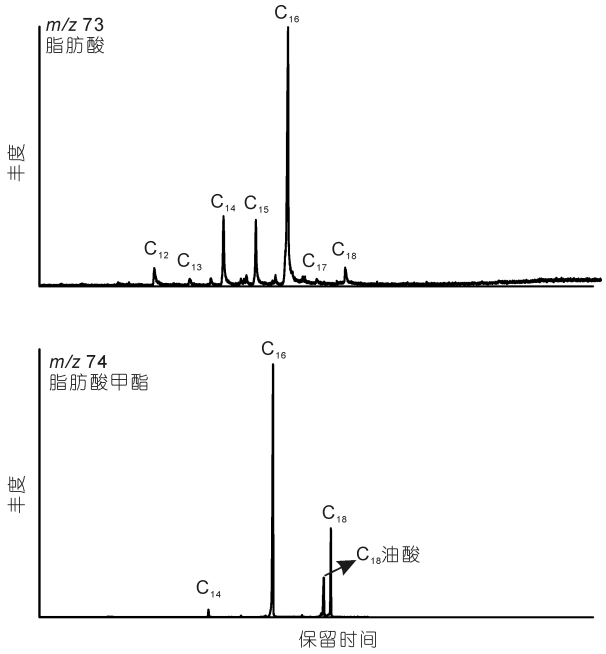

图 8　3443 样品中干酪根有机酸(*m/z* 73)与有机酸盐转化酸(*m/z* 74)的质量色谱图

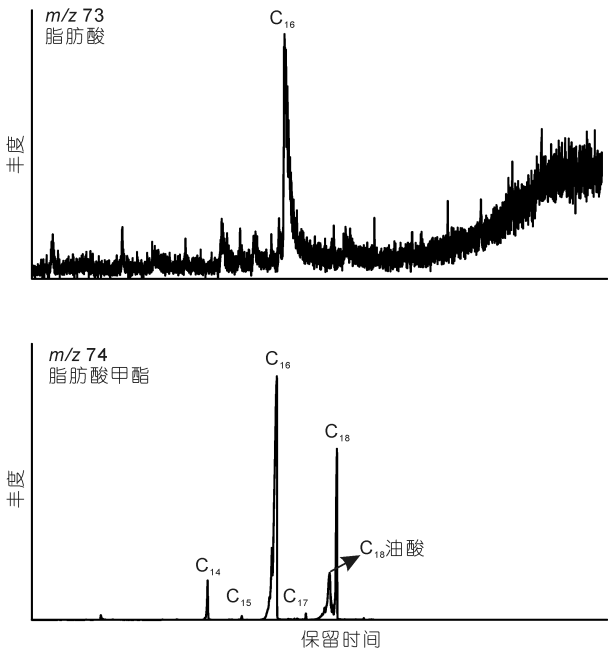

图 9　3444 样品中干酪根有机酸(*m/z* 73)与有机酸盐转化酸(*m/z* 74)的质量色谱图

以小分子烃(气体烃)被释放出.

2.3　有机酸盐的赋存量与指示意义

以十六烷酸钙为标准, 对干酪根有机酸和有机酸盐转化酸进行定量分析. 从表 3 可知, TOC 含量高的烃源岩中, 干酪根有机酸和有机酸盐转化酸均比较低, 而 TOC 含量低的烃源岩干酪根有机酸和有机酸盐转化酸均比较高. 如 3442 号样品的 TOC 为 0.35%, 干酪根有机酸和有机酸盐转化酸分别为 0.02720 和 0.18133 mg g^{-1}, 而 3441 号样品的 TOC 为 2.53%, 二者分别为 0.01836 和 0.07564 mg g^{-1}. 不同沉积环境中形成的烃源岩, 干酪根有机酸和有机酸盐转化酸也存在差异. 如 3442 号和 3443 号样品沉积分别为海相和海陆过渡相, 他们 TOC 值基本相当, 分别为 0.35%和 0.36%, 海相沉积的干酪根有机酸含量低于海陆过渡相, 但有机酸盐转化酸含量则高于海陆过渡相. 如果把酸化后的有机酸转化酸以十六烷酸钙为标准, 那么 4 个样品的有机酸盐含量分别为 0.08125, 0.19479, 0.16036 和 0.16526 mg g^{-1}. 从图 10 可知, 烃源岩中有机酸盐与 TOC 之间具有一定的负相关性. 尽管形成工业性油气藏烃源岩 TOC 含量至少不低于 0.5%(高-过成熟区可降低至 0.4%)已经被产业界广泛接受(张水昌等, 2002; 钟宁宁等, 2004), 但是鄂尔多斯盆地下古生界海相烃源岩 TOC 值多处于 0.2%~0.5%, 且油气源对比分析表明靖边气田确实存在海相烃源岩贡献(Liu 等, 2009). 本次研究中 3442 样品为海相烃源岩, 且 TOC 含量低于 0.5%, 但该样品中有机酸盐含量最高, 可达 0.19497 mg g^{-1}, 这部

表 3　干酪根有机酸和有机酸盐转化酸的相关数据表 a)

样品编号	TOC (%)	碳酸盐含量 (%)	热模拟量 (g)	酸化前干酪根机酸 (mg g^{-1})	酸化后(mg g^{-1})		有机酸盐 (TOC 比值)
					有机酸盐转化酸	有机酸盐	
3441	2.53	41.08	25.1165	0.01836	0.07564	0.08125	0.0032
3442	0.35	63.70	32.0056	0.02720	0.18133	0.19479	0.0557
3443	0.36	13.61	29.2723	0.03623	0.14928	0.16036	0.0445
3444	0.11	1.76	28.3365	0.04153	0.15384	0.16526	0.1502

a) 样品中的有机酸盐是以有机酸的形式被分离和提取出来的. 最后以十六烷酸钙为标准, 将提取和分离出来的有机酸折合成有机酸盐, 即得到样品中的有机酸盐的含量

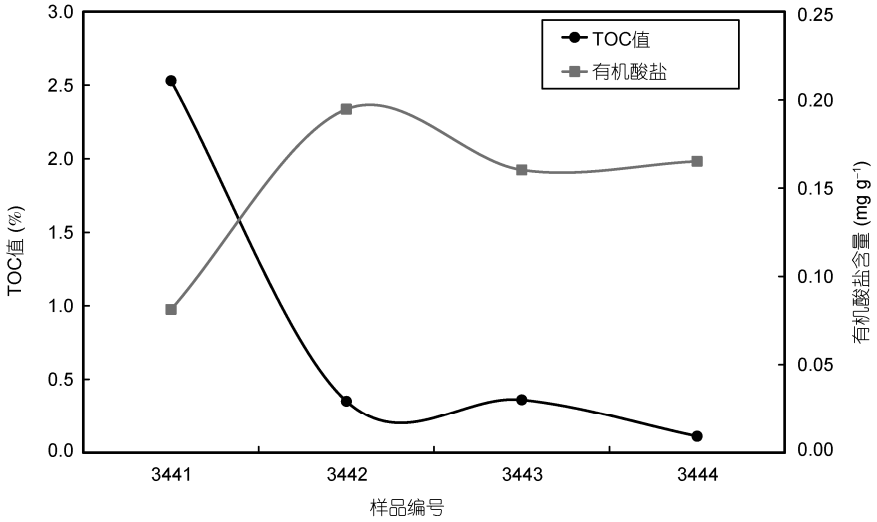

图 10　鄂尔多斯盆地烃源岩中有机酸盐与 TOC 的关系图

分有机酸盐在高演化阶段发生热裂解生成气态烃. 硬脂酸钙和棕榈酸钙的热模拟实验结果表明, 有机酸盐在 150~350℃区间只有少量的气体产物(0~38.9 mL g^{-1})和微量的有机酸盐热分解生成液态烃, 大部分有机酸盐仍然完好的保留. 但是当热模拟的温度大于 400℃时, 生成大量的气态烃(雷天柱等, 2009). 因此, 对于 TOC 含量介于 0.2%~0.5%的海相烃源岩, 有机酸盐在高演化阶段可生成一定量的烃类气体, 生烃潜力不容忽视. 鄂尔多斯盆地靖边气田奥陶系气藏中地层水中总有机酸含量在埋深大于 3000 m 时, 有机酸总量随着深度先增加而增加从侧面证实了有机酸盐的存在以及热稳定性强的特征.

3　结论

通过对鄂尔多斯盆地同一口探井中奥陶系海相和二叠系海陆过渡相烃源岩中有机酸和有机酸盐红外光谱分析, 证实了烃源岩中存在以钙镁为主的有机酸盐. GC/MSD *m/z* 73 和 GC/MSD *m/z* 74 检测表明, 酸化前后干酪根有机酸和有机酸盐转化酸均以 $C_{16:0}$ 为主峰, 有机酸盐转化酸在 $C_{16:0}$ 以前的相对丰度明显低于干酪根有机酸和游离有机酸的相对丰度. 可能指示了干酪根有机酸和游离有机酸以脱羧基生成链烷烃为主, 而有机酸盐转化酸以高碳数有机酸裂解为低碳数有机酸为主. Ph 和碳酸盐形成晶格不同导致有机酸盐赋存方式不同. 以十六烷酸钙为标准, 对干酪根有机酸和有机酸盐转化酸定量分析表明, TOC 含量高的烃源岩中, 干酪根有机酸和有机酸盐转化酸均比较低, 而 TOC 含量低的烃源岩干酪根有机酸和有机酸盐转化酸均比较高. 因此, 对于 TOC 含量介于 0.2%~0.5%的海相烃源岩, 有机酸盐在高演化阶段可生成一定量的烃类气体.

参考文献

蔡春芳, 梅博文, 马亭, 等. 1997. 塔里木盆地有机酸来源、分布及成岩作用的影响. 沉积学报, 15: 103–108
傅家谟, 刘德汉, 盛国英. 1990. 煤成烃地球化学. 北京: 科学出版社
郝石生, 高岗, 王飞宇,等. 1996. 高过成熟海相烃源岩. 北京: 石油工业出版社
雷天柱, 夏燕青, 邱军利, 等. 2009. 烃源岩酸解过程中损失有机质的研究. 天然气地球科学, 20: 957–960
李贤庆, 侯读杰, 胡国艺, 等. 2005. 鄂尔多斯盆地中部气田地层流体特征与天然气成藏. 北京: 地质出版社
梁狄刚, 陈建平, 张宝民, 等. 2004. 塔里木盆地库车坳陷陆相油气的生成. 北京: 石油工业出版社
刘宝泉, 梁狄刚, 方杰, 等. 1985. 华北地区中上元古界、下古生界碳酸盐岩有机质成熟度与找油远景. 地球化学, 14: 150–162
刘全有, 金之钧, 王毅, 等. 2012. 鄂尔多斯盆地海相碳酸盐岩层系天然气成藏研究. 岩石学报, 28: 847–858
伍天洪, 关平, 刘文汇. 2005. 作为碳酸盐岩中可能烃源物质的有机酸盐. 天然气工业, 25: 11–17
夏新宇, 洪峰, 赵林, 等. 1999. 鄂尔多斯盆地下奥陶统碳酸盐岩有机相类型及生烃潜力. 沉积学报, 17: 638–650

夏新宇, 戴金星. 2000. 碳酸盐岩生烃指标及生烃量评价的新认识. 石油学报, 21: 36–41
张水昌, 梁狄刚, 张大江. 2002. 关于古生界烃源岩有机质丰度的评价标准. 石油勘探与开发, 29: 8–12
赵喆, 钟宁宁, 黄志龙. 2006. 碳酸盐岩排烃条件及其对烃源岩有机质丰度下限的影响. 地球化学, 35: 167–173
钟宁宁, 卢双舫, 黄志龙, 等. 2004. 烃源岩生烃演化过程 TOC 值的演变及其控制因素. 中国科学 D 辑: 地球科学, 34:120–126
Andresen B, Throndsen T, Barth T, et al. 1994. Thermal generation of carbon dioxide and organic acids from different source rocks. Org Geochem, 21:1229–1242
Barth T, Bjørlykke K. 1993. Organic acids from source rock maturation: Generation potentials, transport mechanisms and relevance for mineral diagenesis. Appl Geochem, 8: 325–337
Baskin D K. 1997. Atomic H/C ratio of kerogen as an estimate of thermal maturity and organic matter conversion. AAPG Bull, 81: 1437–1450
Borgund A E, Barth T. 1994. Generation of short-chain organic acids from crude oil by hydrous pyrolysis. Org Geochem, 21: 943–952
Byers S C, Mills E L, Stewart P L. 1978. A comparison of methods of determining organic carbon in marine sediments, with suggestions for a standard method. Hydrobiologia, 58:43–47
Carothers W W, Kharaka Y K. 1978. Aliphatic acid anions in oil-field waters—Implications for origin of natural gas. AAPG Bull, 62: 2441－2453
Dias R F, Freeman K H, Lewan M D, et al. 2002. δ^{13}C of low-molecular-weight organic acids generated by the hydrous pyrolysis of oil-prone source rocks. Geochim Cosmochim Acta, 66: 2755–2769
Fisher J B. 1987. Distribution and occurrence of aliphatic acid anions in deep subsurface waters. Geochim Cosmochim Acta, 51: 2459–2468
Froelich P N. 1980. Analysis of organic carbon in marine sediments. Limnol Oceanogr, 25: 564–572
Lewan M.1993. Laboratory simulation of petroleum formation: Hydrous pyrolysis. In: Engel M H, Macko S A, eds. Organic Geochemistry—Principle and Applications. New York: Plenum Press
Liu Q Y, Chen M J, Liu W H, et al. 2009. Origin of natural gas from the Ordovician paleo-weathering crust and gas-filling model in Jingbian gas field, Ordos Basin, China. J Asian Earth Sci, 35: 74–88
Mckie D, Frankis E J. 1977. Nyerereite: A new volcanic carbonate mineral from Oldoinyo Lengai, Tanzania. Zeitschrift für Kristallographie, 145: 73–95
Peters K E, Moldowan J M. 1993. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. Englewood Cliffs: Prentice Hall
Pittman E D, Lewan M D. 1994. Organic Acids in Geological Processes. Berlin: Springer-Verlag
Roberts A A, Palacas J G, Frost I C. 1973. Determination of organic carbon in modern carbonate sediments. J Asian Earth Sci, 43: 1157–1159
Surdam R C,Yin P. 1994. Organic Acids and Carbonate Stability, The Key to Predicting Porosity Anomalies. Berlin: Spring-Verlag
Tissot B T, Durand B, Espitalie J, et al. 1974. Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum. AAPG Bull, 58: 499–506
Vandegrift G F, Horwitz E P. 1980. Interfacial activity of liquid-liquid extraction reagents—I: Dialkyl phosphorous based acids. J Inorg Nucl Chem, 42: 119–125