

我国石油地球化学研究和应用 方面几个问题的探讨*

黄 第 藩

(石油工业部石油勘探开发科学研究院)

现今我国所产原油主要来自陆相地层。陆相沉积能够生成石油并形成大规模油气聚集的理论,是我国油气勘探得以迅速发展的重要理论基础,而这一理论本身又在实践中不断地得到了发展。

我国陆相油田的开发始于1907年(延长油田),陆相生油理论也有了44年的历史。在我国,潘钟祥教授首创陆相生油理论。1941年,他总结自己的实践经验,大胆突破了唯海相生油论的束缚,在《中国陕北和四川白垩系石油的非海相起源》一文中,明确地提出了“石油不仅来自海相地层,也能够来自淡水沉积物”的观点^[1]。随后,我国许多地质学家都认识到陆相沉积中也有石油生成。这就为解放后我国大规模开展油气勘探工作奠定了良好的思想基础^[2,3]。

从五十年代开始,我国在各陆相沉积盆地展开了大规模的富有成效的石油勘探工作,相继发现了一批油气田,为我国石油工业的发展打下了坚实的基础。1978年,我国达到了年产1亿吨原油的水平,举世瞩目。与此同时,通过在陆相地层中找油的实践,极大地丰富和提高了我们对陆相生油条件的认识。可以说,至六十年代,我国就已经基本上解决了有利于陆相生油岩系发育的构造条件和沉积条件这一问题。

近十年来,我国陆相生油研究的一个显著特点,是从以地质论证为主转入了以石油

价、油气运移、天然气和现代沉积物的地球化学研究以及某些实验技术基础(非指设备)方面,也有一些收获。

总的看来,通过近十年以石油有机地球化学为中心的研究,揭示了陆相有机质的演化特征和成烃机理,证实了石油与其源岩之间的直接的成因联系,使陆相生油理论得到了进一步发展。当前,陆相生油理论已经经受住了实践的检验,从而成为油气资源评价的科学基础之一。在本文中,笔者拟对石油有机地球化学研究和应用方面的几个问题,探讨如下。

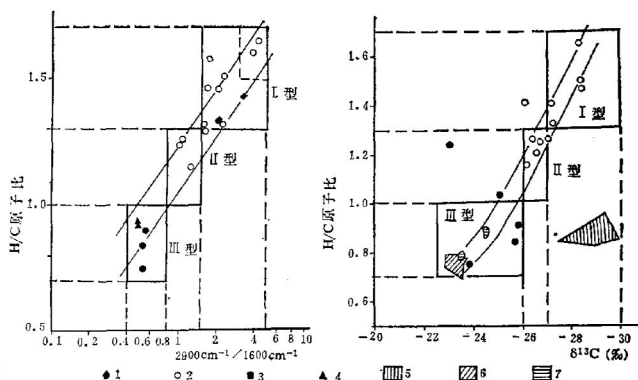
一、陆相生油母质的类型

作为主要生油母质的干酪根,近几年来人们对其类型划分、热降解产物的组成及其动力学性质,都进行了许多工作。看来,干酪根是岩石中各种不溶有机残余的集合体,其中无定形质点具有多聚物的性质。由于不同类型的干酪根,其产烃潜力有很大差别,直接关系到资源估价,因此关于干酪根类型的正确判别引起了人们的极大重视。在这里,常常遇到的问题是各项类型参数对干酪根类型判别的 inconsistency,以及干酪根在成烃作用中所导致的其本身的类型演变和有关原始类型的判别。

据我们研究,各项类型参数的 inconsistency 主要是测定对象不同所引起的。就同一块岩石样品而言,全岩石热解类型参数与从中提取出来的干酪根类型参数之间,时常出现不一致的情形。因此,研究各项类型参数的有效性、可比性和局限性问题,是十分重要的。我们已对此作了探讨,不赘述^[7]。

至于干酪根的原始类型问题,我们曾根据辽河西部凹陷马深1井的研究指出,随着干酪根热降解成烃作用的进行,其氢指数 I_H 或原子比 H/C 下降,必然会导致干酪根类型的演变。最近,我们从鄂尔多斯盆地晚三叠世延长统深湖相黑页岩干酪根的研究中发现,这种干酪根的 H/C 约为 0.9, 应划为含腐泥的腐殖型(Ⅱ₁),但其镜下特征却是以无定型为主,镜质体反射率(R_o) 在 1.0% 左右, $\delta^{13}C$ 值为 -28‰ 至 -30‰, 红外光谱也有较强的脂族吸收峰存在。可见这是一种由中间型和腐泥型干酪根经深刻的成烃作用,在大量产烃之后而形成的高成熟干酪根。笔者建议命名为后生或衍生腐殖型(后生Ⅱ型),以便同那种原生腐殖型干酪根相区别。事实证明,这两种Ⅱ型干酪根的组成和结构特征仍有明显区别,干酪根热解气相色谱资料也大不相同。或许就碳骨架结构而言,这两者之间仍然存在着脂环性(后生Ⅱ型)与芳环性(原生Ⅱ型)的差别。在这里,为了判别原始的干酪根类型,利用碳同位素和红外光谱资料(图1),结合干酪根的镜下观察和热解气相色谱,将是一种有效的方法。

在陆相沉积盆地中,干酪根的类型随沉积相带的展布同样表现出环带状分布的特点,向沉积中心,其类型变好。人们早已注意到陆相油气田的分布受油源区控制(源控论)。不过还应该强调的是油源区的质量,因为丰富的油气资源是以优质油源区的存在为基础的。这种油源区的特点是,成油母质的类型好(中间型—腐泥型),有机质的丰度高,生油岩的厚度大,有机质已经成熟,生储盖组合的配置良好。据此,可以将我国的油源区,按主力油源层的干酪根类型划分为5类,见表1。

图1 干酪根原子比与红外光谱结构参数及 $\delta^{13}\text{C}$ 值的关系

1—辽河, 2—南阳, 3—油页岩, 4—煤, 5—陕甘宁延长统, 6—陕甘宁延安统, 7—柴达木上第三系

表1 中国油源区的类型及其生油量

类 型	名 称	沉 积 相	有机碳含量 (%)	干 酪 根 产 烃 率 (毫克烃/克有机碳)	生 油 量 (公斤/吨岩石)
第一类	腐泥型油源区	深湖相	2—3	400—500	8—15
第二类	亚腐泥型油源区	深湖相	1.5—2.5	300—400	5—10
第三类	中间型油源区	半深湖—浅湖相	1.0—2.0	200—300	2—6
第四、五类	腐殖型油源区	湖沼相、盐湖相	0.4—1.5	100—200	0.5—3

我国的大、中型油田主要与第一、二类油源区有关, 如大庆、辽河、胜利、大港、任丘和泌阳等。我国已知石油储量, 90%以上与一、二、三类油源区有关。第一、二类油源区主要属于渐新统和下白垩统的近海湖相沉积, 而第三、四、五类油源区主要属于晚三叠世和早、中侏罗世的湖相、湖沼相及第三纪的盐湖相。

二、生油门限的时-温关系

本来, 成油门限深度和温度应该是两个客观存在的较为确定的数字。但是由于人们所选参数不同, 认识上有差别, 以致常常对门限值发生争议。一般来说, 把烃转化率3%, CPI值1.2—1.3、镜质体反射率 $R_0 = 0.5 \pm 0.1\%$ 等作为确定门限值的地球化学参数, 是可行的。

我国地势西高东低, 地壳厚度西厚东薄(西部盆地厚达40—50公里以上, 东部只35—40公里, 大陆架更薄), 这决定了我国地热场的基本特征。西部盆地(新

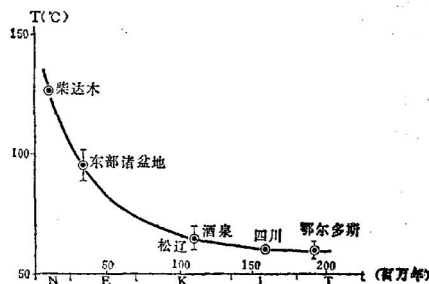


图2 中国中、新生代陆相生油岩成熟门限的时-温关系曲线

疆)的地温梯度仅 $2.0^{\circ}\text{C}/100\text{米}$,而东部诸盆地高达 $3.5\text{—}4.5^{\circ}\text{C}/100\text{米}$,故同时代地层的成油门限深度,西部大而东部小。一般说来,我国东部沿海主力生油层——渐新统的生油门限深度为 $2400\text{米—}2700\text{米}$,地温 $90\text{—}102^{\circ}\text{C}$ 。但部分地区由于构造背景和地热史不同而有些差异,在地温梯度很高的地区,门限值仅 1800米 , 86°C 。由于时温补偿关系,我国中生代生油层的门限普遍比新生界要小得多,仅 1400米 和 60°C 左右。我们研究我国含油气盆地中5个时代的生油层门限温度 T (开)和时间 t (百万年)的关系时发现,两者之间表现出良好的统计关系,(相关系数 $r=0.9972$):

$$\ln t = 5569 \times \frac{1}{T} - 11.64,$$

$$t = 8.83 \times 10^{-6} \times e^{5569/T}.$$

三、低成熟石油及其地球化学意义

近几年来,我国某些含油气盆地中的低成熟原油引起了人们的注意。这种原油在我国大港、江汉、胜利和南阳等油区中均有发现,并形成了一定的工业储量;国外也时有报道^[8,9]。据史继扬的资料(表2),胜利油田存在着一个不同成熟度的完整系列,其中低成熟石油的各项地球化学参数与不成熟生油岩相似,而与成熟生油岩迥然不同^[10]。

表2 胜利油田原油和岩石的生物标记分子参数

样 品		深 度 (米)	CPI	$\frac{\text{C}_{29}\text{胆甾烷}}{20\text{R}+20\text{S}}$ (%)	$\frac{\text{C}_{29}\text{异胆甾烷}}{\text{异胆甾烷}+\text{胆甾烷}}$ (%)	$\frac{\text{C}_{33}\alpha\beta\text{甾烷}}{\text{R}+\text{S}}$ (%)	$\frac{\text{C}_{30-4}\text{-甲基甾烷}}{\text{C}_{29}\text{甾烷(R)}}$	$\frac{\text{C}_{27}\text{三芳甾烷}+\text{C}_{28}\text{单芳甾烷}}{\text{C}_{29}\text{甾烷(R)}}$ (%)	$\frac{\text{C}_{30}\text{莫烧甾烷}}{\text{甾烷}}$	成熟度
原油	义18	2422—2757	1.23	17	10	47	0.64	77	0.12	低成熟
	量15	1110—1174	—	33	29	52	0.80	68	0.14	中成熟
	义64	3140—3196	0.88	52	61	59	1.41	92	0.05	成熟
岩石	量37-1	1860—1861	2.05	4	≈0	—	0.71	3	—	不成熟
	义21	2757.6	1.58	16	3	48	0.69	54	0.12	不成熟
	义32	2899.2	1.07	10	3	51	2.86	71	0.09	成熟

据我们研究,低成熟原油的特点是,它是重质石油,其正构烷烃的奇偶优势不明显(已经达到了成油门限值),但生物标记化合物(甾烷和藿烷等)的构型参数却远未达到它们的异构化终点,特别是那些具有生物原始构型特征的烃类仍占有相当的优势。例如南阳盆地下第三系的部分原油,埋深 1400米 左右,比重 0.87 , 480°C 以前的馏分仅 49.8% ,尽管正构烷烃的CPI值为 1.1 左右,但生物标记化合物的分子参数几乎都没有达到异构化的终点。如图3所示,在两个低成熟原油样品中,不仅重排甾烷的含量较低,且仍然是以 5α , 14α , 17α , 20R —胆甾烷系列这种生物构型的甾烷为主(形成高峰),向 20S 胆甾烷的转化程度较低。 C_{29} 胆甾烷的 $20\text{S}/(20\text{R}+20\text{S})$ 为 $0.32\text{—}0.42$, C_{29} 异胆甾烷 $(\text{R}+\text{S})/\text{胆甾烷}(\text{R}+\text{S})$ 为 $0.41\text{—}0.57$, $T_{\text{S}}/T_{\text{m}}$ 仅 $0.62\text{—}0.71$ 。可见,这种原油本质上是低成熟的(图3)。

根据低熟石油可与未成熟生油岩对比而与成熟生油岩殊异,以及原始生物标记烃占优势的事实,可知这种原油并非干酪根热降解的产物;其生成深度在成油门限附近,是

由岩石中原有的可溶有机质直接衍生而来的，其中大部分应是胶质和沥青质低温降解的产物。

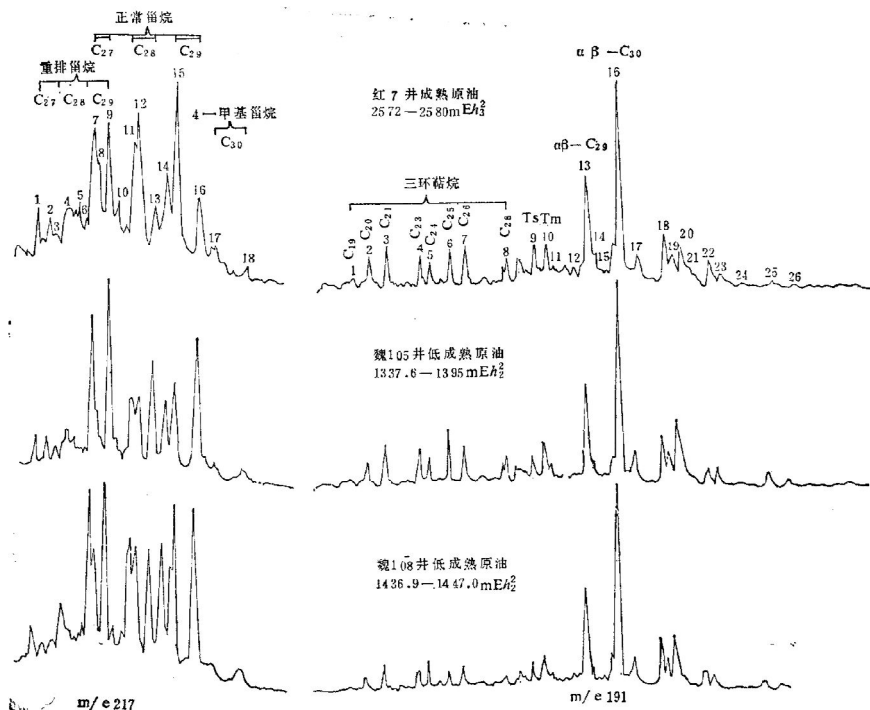


图3 南阳油田原油的馏烷图谱

我们认为，生物甲烷气（我国柴达木盆地第四系涩北气田的气属此）和部分低成熟石油并非干酪根热降解产物的现象，是值得重视的。干酪根热降解成油学说并不能解释所有有机质的成烃机理，岩石中原生可溶有机质的直接转化产物也是不应该忽视的。

四、关于生物标记化合物的应用研究问题

近几年来，生物标记化合物的应用研究在我国发展很快，直接用于石油地球化学分析的色谱-质谱-计算机联用仪已达11台之多。所获资料和研究结果，从有机化合物分子及其结构的水平上，进一步解决了陆相有机质类型、演化、油气运移和油源对比等方面的某些问题。

研究表明，陆相原油和生油岩中的生物标记化合物的分布和组成有别于海相，反映了陆源成油母质的特征。正烷烃的高碳数峰群、三环二萜烷（松香烷）、藿烷、 C_{29} 甾烷、4-甲基萜、伽马蜡烷、奥利烷、镍卟啉、烷基菲、菲等，可以看作是陆相生油岩特有的生物标记化合物，有时丰度很高，具有指相意义。

表3 生物标记化合物分子参数主要功能类型表

类型	说明	基本参数	特性或特征值
母质类型和油源对比参数	这是一些表征生源构成,能够反映沉积环境的特点和成烃母质类型的参数。在成熟度基本一致的条件下,各种系列化合物的指纹分布,以及某些特殊化合物的存在,利于进行油源对比。	1. 正烷烃: C_{21}/C_{23}^* 2. 异烷烃: 姥值比 (Pr/Ph) 3. 烷萜菲 (葱烯和海松烯), 菲 4. 三环二萜 (具松香酸骨架) 5. 甾烷 C_{27}/C_{29} , 或 C_{27} 、 C_{28} 、 C_{29} 的相对组成, 或 5α -甾烷- $20R$ 的碳数分布 6. 甾烷/藿烷 7. 卟啉/钨卟啉, 卞/碳比 8. 某些特殊化合物的异常丰度, 伽马蜡烷、奥利烷等 9. 正构和异构烷烃及芳香烃同系物的碳数分布 10. 甾类、芳香甾烷、萜类和卟啉类指纹分布 11. 干酪根的 $\delta^{13}C$ 值 (I 型: $- < 27\%$, II 型: -27 至 -26% , III 型 $> -26\%$)	陆相: $1.0-1.5$ 或更低 成油 < 2.8 ; 成煤 > 2.8 陆源标记物 陆源标记物 陆源类脂物具 C_{29} 优势 陆源类脂物具甾烷优势 陆相: 卟啉优势 环境标记物 油源对比标记 油源对比标记 类型标记
演化 (成熟度) 参数	这是在成烃演化中那些有关碳数分布变化和化合物构型转化的参数。它们表征着各种化合物在热力学上取稳定构型的趋向和有机质的热化程度。实践和理论计算结果表明, 有关化合物的相对稳定性顺序为: 甾烷, $5\alpha 14\beta 17\beta > 13\beta 17\alpha > 13\alpha 17\beta > 5\alpha 14\alpha 17\alpha > 5\beta 14\alpha 17\alpha$ 藿烷, $Ts > Tm > 17\alpha 21\beta > 17\beta 21\alpha > 17\beta 21\beta$	1. CPI (或 OEP) 2. 正烷烃分布 3. 姥烷/植烷 (Pr/Ph) $6R10S / (6R10R + 6S10S)$ 4. 芳烃环数分布 5. 甾烷 $5\alpha-C_{29}20R / (S+R)$ 6. C_{29} : 异胆甾烷/正常甾烷 异胆甾烷/(正常甾烷+异胆甾烷) 7. 重排甾烷/正常甾烷 8. 藿烷: Tm/Ts (有时不可靠) 9. β 型生物藿烷 10. $\beta\alpha$ 型藿烷/ $\alpha\beta$ 型藿烷 11. 藿烷 $C_{32}22R/22S$ $[或 22R / (R+S)]$ 12. 三环萜/ $\alpha\beta$ 型 $C_{29,30}$ 藿烷 13. 芳香甾烷, C_{27} 三芳/(C_{27} 三芳 + C_{28} 单芳) 三芳 $C_{20}/(C_{20}+C_{27})$ 14. 卟啉, DPEP/ETIO	门限 CPI < 1.3 向低碳数转化 增大, > 1.0 比值随熟化而变小, 终点 1.0 由多环向少环转化 门限 0.35 , 终点 0.55 门限 0.55 , 下限 1.5 门限 0.35 , 下限 0.60 门限 0.50 , 下限 1.5 门限 1.5 , 下限 < 1.0 仅见于未成熟生油岩中 门限 0.2 , 下限 0.05 门限 1.0 , 终点 < 1.5 (门限 0.5 , 终点 0.65) 门限 0.5 , 下限 > 1.0 门限 0.5 , 下限 1.0 随熟化而比值增大 成熟: < 1.0
运移参数	这是一些涉及原油中有机分子在孔隙介质中迁移能力差别的参数, 主要是由于有机分子构型差异或大小不同所引起的, 因此, 在比较时要注意原油成熟度的一致性和同源性。	1. 5β -甾烷/ 5α -甾烷 (粪甾/胆甾) 2. 异胆甾烷 ($20R$)/正常甾烷 ($20R$) 3. 重排甾烷/正常甾烷 4. 卟啉含量	运移距离越远, 比值越大 运移距离越远, 比值越大 运移距离越远, 比值越大 运移距离越大, 含量越低
原油生物降解数	这是一些能够反映原油和沥青脉的微生物蚀变现象和蚀变程度的参数。	1. 正烷烃含量 (或含蜡量) 下降以至消失 2. 异烷烃含量下降以至消失 3. 正常甾烷 ($20R$) 含量下降以至消失 4. 4-脱甲基降解藿烷系列的存在	轻度降解 中度降解 严重降解 中度降解

的确, 生物标记化合物的许多参数, 在石油地球化学上有着重要意义, 应用得相当

广泛^[12]。不过,就应用来说,应该注意它们各自的主要功能和限定条件。实际上,任何地球化学参数的应用都是有条件的,具体的,受一定的地质背景所制约。笔者认为,生物标记化合物的种种分子参数,按其主要功能,可以分为4类(表3): (1)母质类型和油源对比参数; (2)有机质演化程度(成熟度)参数; (3)运移参数; (4)原油生物降解参数。表3中说明了各项参数的特性,或给出了一般特征值。

关于表列参数的应用,根据我们的经验,还有一些值得提到之点。譬如,就油源对比来说,时常会遇到原油的成熟度低于相应的生油岩或出现其它变异。这是由于石油从生油岩运移到储集层中之后演化速率减慢所致。因此,我们认为,在对比时不应过分强调油-岩指纹的完全一致性,而应把这种对比放到整个有机质演化、油气生成的成因序列中去考察,辩证地而不是机械地看待对比,并注意那些十分特殊的陆源生物标记化合物的存在。就有机质的演化来说,则应该注意各种生物标记化合物熟化速率的不同,从而显示出原油和生油岩的不同成熟程度,而链烷烃则无法反映出成油门限以后油、岩在成熟度上的差异。只有在那些完全成熟的油、岩中,各项分子参数才会表现出异构化的和成熟程度的一致性。

通过生物标记化合物的油-岩对比研究,我国绝大多数含油气盆地的主力油源层都已经查明,从而为陆相石油的成因提供了可靠的证据。

五、高蜡油的成因分析

“高蜡低硫”是陆相原油的主要特征之一。我国原油,除生物降解油外,含蜡量一般 $>8\%$,有的高达 50% 。

研究表明,石蜡来自高等植物类脂物特别是生物蜡(角质)和树脂等生源物质。这是植物征服陆地之后,为了防止体内水分蒸发或防止伤害而生成的一些生物化学产物。角质多存在于高等植物的表层组织中,形成果实、茎、叶的角质层,或含于植物的孢子花粉之中,其本身就是高级脂肪酸与高级链烷醇的天然聚合物(酯),性质相当稳定。在许多植物蜡中,还发现有高分子游离脂肪酸和游离醇,以及高分子的醛、酮和烃类,它们都是植物蜡的前驱物或天然衍生物。

在碳数分布上,石蜡和植物蜡是很相似的,显示着两者之间的成因联系。生物蜡这种相当稳定的物质随粘土矿物沉积之后,或聚缩和包裹在干酪根中,或仍然保存在孢粉化石之内,或本身构成了岩石中的可溶重质组分。然后,随埋藏加深,在生物化学作用(早期)或热降解作用(后期)下,经脱羧、醇解或C—C键断裂等,即成为石蜡烃,并导致奇偶优势的消失。

除我国以外,高蜡油在世界其它地区的分布也相当广泛(详见文献[6],图62),并具有以下特点:

(1)除内陆盆地外,它们绝大多数产于地质历史上大陆边缘的沉积盆地之中(包括陆相湖盆和边缘海盆)。这些盆地没有或很少开阔海的沉积,但入海三角洲常常是高蜡油产出的重要场所。

(2)毫无例外,高蜡油田或油藏的存在受晚古生代特别是白垩纪以来的油源层或

油源区所控制,与陆生植物繁衍的地质时代相符合。

(3) 油源层基本上是由泥、页岩所组成,岩石中除水生生物残体及其降解产物外,总是含有大量孢粉等陆生植物残屑,太多属淡水至半咸水环境下的沉积。

可见,高蜡油的存在总是与相当丰富的甚至占优势的陆源有机质密切相关,并不限于陆相沉积盆地。1973年,大森昌卫等根据碳同位素的研究曾经指出,某些海相地层中被作为成油母质的有机物,乃是陆生或淡水成因的;产油可能性最大的地方正是那些能由毗邻的陆地搬运来大量有机物的海相沉积盆地^[12]。1980年,我们从全球地质史、湖泊史和生物史的分析中也指出过:“石炭纪开创了陆相石油生成的时代……中、新生代陆相石油的生成是地质历史发展和生物演化的必然结果。世界上高蜡低硫原油的出现与地史的这一发展过程有着密切的成因联系,反映着陆源和湖生有机质对成油母质的重大影响”^[13]。

总之,从世界高蜡油的分布和有关研究结果来看,可以作出结论,高蜡油的生成本质上是与母质来源有关的现象。沉积物中陆源有机质特别是陆生植物类脂物(角质和孢粉等)及其降解产物的存在,是高蜡油生成的物质基础。因此,湖盆、河流三角洲和陆缘滨外海盆,这些陆源有机质补给相当丰富的沉积盆地,遂成为高蜡油生成的有利场所。也就是说,高蜡油不仅可以产生于各种类型和各种水介质条件的湖泊中,也可以在陆源有机质丰富的陆缘海盆里生成。事实上,晚古生代以来的大陆边缘,包括邻近海岸线的海、陆沉积盆地在内,正是现今高蜡油分布的主要场所。高蜡油的出现,是随着晚古生代植物征服陆地,特别是从白垩纪开始的被子植物的繁衍,陆生植物孢粉、角质等成为陆源有机质的重要组成部分之后而发生的,是地质历史发展的必然结果。

六、干酪根和沥青质的热解产物和成烃机理

近几年来,热解-气相色谱-质谱联用技术发展很快,把它与标样共注技术相结合,不仅可以准确、快速地鉴定绝大部分热解产物,而且也成烃机理的实验模拟提供了可贵的资料。我们认为,尽管干酪根是一种最重要、最丰富的成油母质,但岩石中的可溶重质组分(胶质和沥青质)的成烃意义,仍然是不容忽视的;也许在成烃作用上把它们看成一个难于截然分割的整体更为恰当。在干酪根成油学说问世之后,对于曾一度盛行的岩石中原生分散沥青成油作用的认识,似乎又估计过低了,值得重新予以评价。

我们用热解-气相色谱-质谱联用技术,对各种不同类型的干酪根进行了分析,其结果表明,热解产物主要是由正构烷烃、正构烯烃、异构烷烃、异构烯烃、烷基芳烃(苯、萘等)和酚类等杂环化合物这6个系列所组成。不同类型干酪根热解产物的组成有明显区别;不同成熟度样品的热解产物也不尽一致^[6]。从高蜡油成因的角度来看,值得注意的是,干酪根热解产物中的正、异构烷烃系列,甚至对I型干酪根也都有高碳数的峰群存在;直链烷烃的碳数分布,与陆相生油岩和原油的饱和烃色谱颇为相似,也大多呈现出双峰特征, C_{21}/C_{22} 为1—3。这与典型海相干酪根(The Cariaco 海沟^[14])的热解产物(缺失高碳数峰群)有明显区别,从而为高蜡油的生成提供了有力的证据。

我们又进一步作了沥青质的热解-气相色谱研究。油页岩和长焰煤抽提物中原生沥

青质的热解-气相色谱(250—500℃)与干酪根相比,直链烃类的组成及其碳数分布特征相近,只不过在沥青质的裂解产物中,正烷烃和正烯烃所占比例更高,而烷基芳烃和杂环化合物更少而已,即使是煤沥青质也基本上如此。这就显示了沥青质比干酪根具有更好的热降解成烃的性质。在数量上,岩石中的原生沥青质也是相当丰富的。可以这样设想,岩石中的可溶有机质在形成了低熟石油之后,随埋藏加深,地温升高,同样构成了热降解成烃的母质来源。在这种情况下,也许原生分散沥青与干酪根热降解成烃的中间产物,难以区分。

最后,还值得讨论一下从有机质到石油的化学反应历程所涉及的某些问题。这方面,近几年已经引起了我国学者的很大兴趣,发表了不少文章^[15,16]。

根据我们的研究结果^[6],当干酪根处于成油门限之前的熟化阶段时,其总体反应级数大致是零级,即反应速度(沥青形成)与干酪根浓度基本无关,平均表现活化能 E 小于12千卡/摩尔。当进入第二阶段(即干酪根热降解成烃这个主要阶段)后,总体反应级数大致是一级,反应速度与干酪根的浓度成正比,平均表现活化能为12—50千卡/摩尔,无论是就整个成烃阶段而言,或是就其中任一相同演化段来说,平均表现活化能与干酪根类型之间都存在着 E_I (I型干酪根的平均表现活化能) $>E_{II}>E_{III}$ 的关系。

总之,可以把从沉积有机质到石油的整个地球化学反应历程看作两个主要阶段:以生化作用和零级反应为主的低温熟化阶段和以干酪根热降解成烃作用为主的中温一级反应阶段。第一阶段不稳定有机质被分解,在氧、硫、氮等杂元素和糖类等不稳定成分大量脱除的同时,脂肪酸、蜡质、树脂等稳定的类脂组分和氢相对富集,或通过各种桥键逐渐聚缩在干酪根中,从而导致干酪根的成熟、石化,最终具备了一定的组成和结构特征。这是一个属于成岩作用早期的干酪根成烃的准备阶段,其平均表现活化能不超过12千卡/摩尔。第二阶段,是有机质埋藏达到门限温度95(下第三系)—120℃(上第三系)以后,干酪根发生了成烃降解作用,那些残存、包裹、缩合在干酪根中的类脂组分和基团,重新断裂并释放出来。它们除少量直接成烃外,大部分将以可溶重质组成的形式,与岩石中原生分散沥青物质一起,在粘土的催化加氢作用下进一步转化为烃类。这一过程,又可以热解实验中的450℃为界分为两段:前段是以弱键断裂生成可溶性沥青为主,活化能 <40 千卡/摩尔;后段是以较强的化学键断裂生成烃类为主,活化能为40—50千卡/摩尔。与此同时,干酪根本身的降解速度变慢,芳香度不断提高,愈益缩合,出现了向过成熟转化的迹象。

这就是我们目前对成烃机理的一个概括的认识。生油岩中有机质热成烃作用的历程,既有量变的积累,也有质变的飞跃;前者是后者的必要的准备,而后者则是前者发展的必然结果。

(收稿日期 1984年7月9日)

参 考 文 献

- [1] Pan, C. H. (潘钟祥), 1941, Non-marine origin of petroleum in North Shensi, and the Cretaceous of Szechuan, China. AAPG Bull., Vol. 25, No. 11, P. 2058—2068.
- [2] 孙健初, 1947, 发展中国油矿计划纲要. 地质杂讯, 第1期。
- [3] 闵豫等, 1980, 大庆油田的发现与我国石油工业的发展. 石油学报(增刊)。

- [4] 中国石油学会编辑, 1981, 陆相生油论文集. 石油学报(增刊).
- [5] 黄第藩、李晋超主编, 1982, 中国陆相油气生成. 石油工业出版社.
- [6] 黄第藩、李晋超等, 1984, 陆相有机质演化 and 成烃机理. 石油工业出版社.
- [7] 黄第藩, 1984, 干酪根的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.
- [8] Tissot, B. P. and Welte, D.H., 1978, *Petroleum formation and occurrence*, Spring-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York.
- [9] Mackenzie, A. S. et al., 1983, 北海原油和沉积物中生物标记物和同位素的研究. 第十一届国际石油会议, PDI(4).
- [10] 史继扬等, 1982, 胜利油田原油和生油岩中的生物标记化合物及其应用. 地球化学, 第1期.
- [11] Seifert, W.K. et al., 1978, Application of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. GCA, Vol.42, P.77-95.
- [12] 大森昌卫等, 1973, 浅海地质学. 常子文译, 1980, 科学出版社.
- [13] 黄第藩、王捷等, 1980, 中国中、新生代陆相沉积盆地中油气的生成. 石油学报, 第1卷, 期1期.
- [14] De Meent, D. V., 1980, pyrolysis-high resolution gas chromatography and pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry of kerogens and kerogen precursors. GCA, Vol.44, P.999-1013.
- [15] 杨文宽, 1981, 油气定量预测方法的探讨. 石油与天然气地质, 第2卷, 第2期.
- [16] 张大江等, 1983, 油页岩干酪根热降解的动力学性质及其地球化学意义. 石油与天然气地质, 第4卷, 第4期.

SOME PROBLEMS ON PETROLEUM GEOCHEMICAL RESEARCH AND APPLICATION IN CHINA

Huang Difan

(Scientific Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Beijing)

Abstract

The theory of continental petroleum generation in our country has undergone 44 years ever since it has been initiated by Prof. Pan Zhongxiang. In recent ten years, much work has been done around the kernel of this theory, i.e. the research and application of petroleum organic geochemistry, and considerable advances have been made. On the present state of petroleum organic geochemistry in China, and on the basis of our monograph *The Evolution and Hydrocarbon Generation Mechanism of Continental Organic Matter*, this paper discusses the following subjects,

- (1) Classification of kerogen and requirements of high quality oil source areas.
- (2) The curve and equation of time-temperature relation of petroleum generation threshold.
- (3) Geochemical significance of low-matured oil.
- (4) Main functions of relative parameters for biomarkers.
- (5) The significance of heavy soluble components in rocks during hydrocarbon generation and the limitation of the theory of kerogen-formed oil.
- (6) Hydrocarbon generation mechanism.