

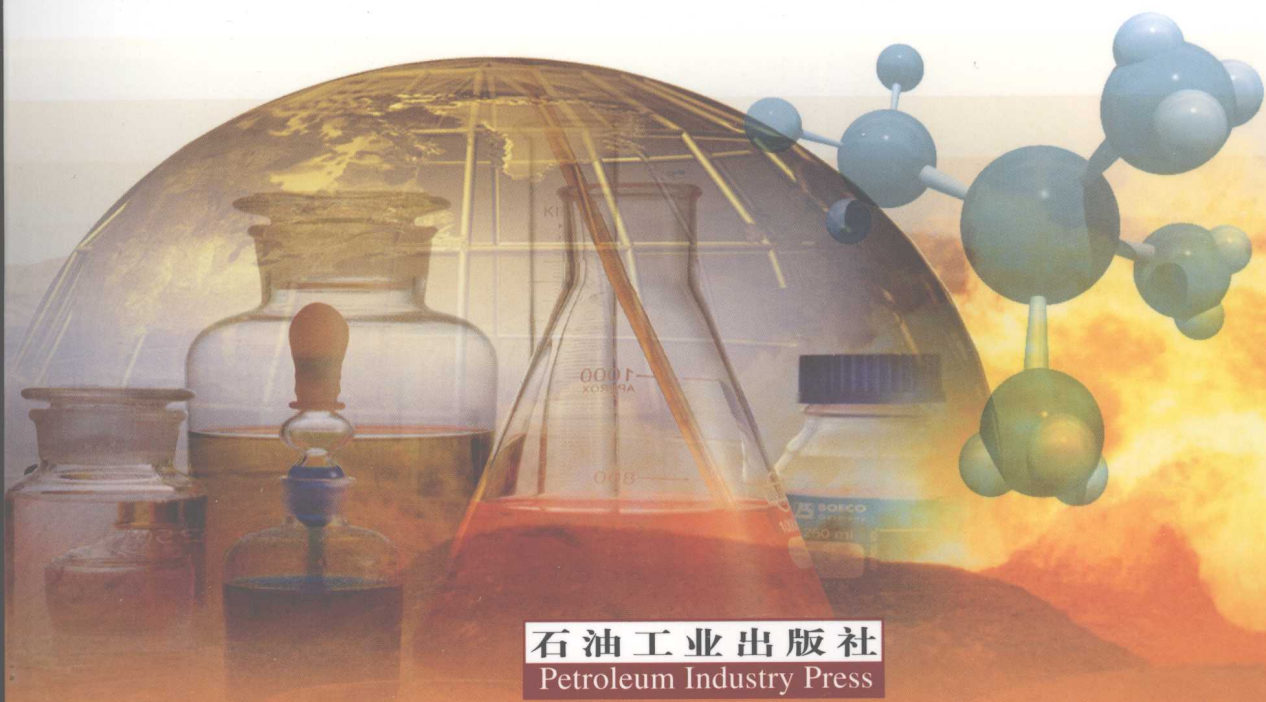


普通高等教育“十一五”国家级规划教材

高等院校石油天然气类规划教材

油气地球化学

卢双舫 张 敏 主编
钟宁宁 主审



石油工业出版社
Petroleum Industry Press

普通高等教育“十一五”国家级规划教材
高等院校石油天然气类规划教材

油气地球化学

卢双舫 张 敏 主编

钟宁宁 主审

石油工业出版社

内 容 提 要

本书首先简要介绍了油气地球化学的学科发展、演化、意义,油气成因理论的形成、发展和油气地球化学的主要分析方法,之后系统地介绍了有机质的产生、沉积及组成,有机质的演化及其影响因素和油气的生成及成烃模式,石油、天然气的组成、分类及其影响因素和蚀变,生物标志化合物的地球化学;在此基础上,重点介绍了地球化学原理在烃源岩定性、定量评价、油气源对比、油藏及开发地球化学等中的应用,最后简单讨论了非常规油的地球化学。

本书可作为高等院校资源勘查工程和地球化学专业的本科教材,也可供相关专业的研究生和油田研究人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

油气地球化学/卢双舫,张敏主编.

北京:石油工业出版社,2008.2

普通高等教育“十一五”国家级规划教材. 高等院校石油天然气类规划教材

ISBN 978-7-5021-6415-7

I. 油…

II. ①卢… ②张…

III. 油气-地球化学-高等学校-教材

IV. P618.13

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 200156 号

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址:www.petropub.com.cn

编辑部:(010)64523574 发行部:(010)64523620

经 销:全国新华书店

排 版:北京乘设伟业科技排版中心

印 刷:石油工业出版社印刷厂

2008 年 2 月第 1 版 2008 年 2 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本:1/16 印张:20.25

字数:517 千字

定价:28.00 元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

前 言

在 1977 年我国恢复高考后的最初 10 多年间,石油和地质高校许多著名的专家将相当多的时间和精力投入到了教材的编写工作中,产生了一批有影响的精品教材,为百废待兴的石油行业培养急需人才作出了重要贡献。在油气地球化学领域,最有代表性的教材有两本,一本是由曾国寿、徐梦虹主编,石油工业出版社 1990 年出版的《石油地球化学》,另一本是由王启军、陈建渝主编,中国地质大学出版社 1984 年出版、1988 年修订再版的《油气地球化学》。

作为一门新兴的边缘学科,油气地球化学与其他发展历史更长、更为成型、稳定的地学学科相比,其发展更新更为迅速。这体现在新技术、新方法、新领域、新理论不断涌现,如天然气地球化学分析技术的发展和评价体系的建立和完善、油藏地球化学的理论与技术的形成和发展、未熟—低熟油气理论、煤成烃理论与煤源岩评价技术、非烃的地球化学技术等等。这些方面的快速进展,使承担油气地球化学教学任务的教师深感已有的教材难以满足现今教学的需要,迫切需要一本新的统编教材。但 10 多年来,由于各方面的原因,一直没有这样一本教材面世。各石油高校不得不自编内部教材以解急需。但受制于时间和精力,这些内部教材更多反映的是各校的特长和优势研究领域,缺乏全面的统筹。

值此供需脱节的时刻,由中国石油教育学会和石油工业出版社牵头,于 2004 年 10 月在北京怀柔举行了石油勘探专业教学与教材规划研讨会,得到了 6 所石油高校的积极响应。会议形成了石油高校共同参与编写、博采众长以提高教材质量,同时共同选用以降低教材成本的共识。会上确定了 16 种教材的重编计划和分工,其中,《油气地球化学》由大庆石油学院和长江大学牵头主编,中国石油大学钟宁宁教授主审。

会后,经过对国内外有关教材和参考书的考察和比较,主编拟订了较为详细的教材编写大纲,并发往主审和有关石油院校征求意见。同时,教材大纲也呈送王铁冠院士征求意见。参编老师审阅之后提出了具体的修改意见。王铁冠院士和钟宁宁教授,花费了相当的时间和精力对大纲初稿进行了非常认真地审阅,提出了从教材结构调整到具体内容的取舍、增删方面的指导性意见。主编汇总意见后进行了慎重斟酌,多次向王院士和钟教授请教并就主要问题进行了深入的讨论,最终确定了编写大纲。教材初稿完成后,在主编统稿的过程中,依据入编内容的逻辑关系和篇幅,又对部分章节进行了合并及顺序调整。

教材共分 18 章。前两章简要介绍了油气地球化学的定义、学科发展演化、意义和油气成因理论的形成、发展。第三章重点介绍了油气地球化学的主要分析方法。这是与过去教材结构上的不同之处,主要是接受主审的意见,考虑到地球化学是一门实验性很强的学科,学生具备了有关实验的基本知识之后,更容易接受相关的概念和理论。对另外开设仪器分析课的院校,第三章的内容只作参考。授课过程中,也可将本章的内容分解到相关的章节讲授,但为了便于参考、查阅,本书将实验部分集中编写。第四至第七章为有机质的地球化学,主要介绍有机质的产生、沉积及组成,是为后面打基础的内容。第八、九两章为油气生成的地球化学,重点阐述有机质的演化及其影响因素和油气的生成及成烃模式,这是烃源岩地球化学的核心内容

和指导油气勘探的理论基础。第十至第十二章介绍石油、天然气的组成、分类及其影响因素和蚀变,可以视为是**油气蚀变的地球化学**。生物标记化合物作为油气地球化学中非常重要的评价和应用指标,它在许多章节都可能涉及,故在教材结构中的位置难以把握,为简明起见,将它集中置于第十三章中。第十四至第十七章为**地球化学原理在油气勘探、开发中的应用**,不仅介绍了烃源岩评价、油源对比等经典的烃源岩地球化学的内容,也介绍了目前正在快速兴起和发展的油藏及开发地球化学内容。与以往相比,这一部分是本教材重点加强的内容。这一方面与 10 多年来应用方面的进展丰富有关,同时也是考虑到油气地球化学作为一门应用型的学科,其生命力应该体现在应用效果上。第十八章简要介绍了非常规油(煤成油、重质油、油页岩)的地球化学。上述的黑体字部分,体现了本教材的结构主线和基本内容。油气地球化学中还应该包括的“**油气运移的地球化学**”部分由于内容有限,没有单独成章,而是将相关的内容分散置于生物标志化合物(第十三章)和油藏地球化学(第十七章)中。

教材各章的编写人分别为:前言和第十五章,卢双舫;第一章,张敏;第二、十八章,薛海涛;第三章,向廷生、张敏;第四、八章,王顺玉;第五章,赵红静;第六章,李娇娜;第七章,李娇娜、刘晓艳;第九章,黄光辉、张敏;第十、十二章,唐友军;第十一章,赵靖舟;第十三章,王春江;第十四章,申家年;第十六章,文志刚;第十七章,张敏、黄光辉。张敏重点对第一、三、九至十二、十六、十七章进行修改和统稿。卢双舫对全部书稿进行了统稿和修改,其中有 7 章的修改量在 20% ~ 45%,有 8 章的修改、重组、重写幅度达到 50% ~ 90%。教材初稿完成之后,主审在百忙之中抽空审阅了部分章节并提出了宝贵的修改意见,对其他部分提出了指导性的意见。按照主审提出的意见,编者再次进行了修改。

在教材大纲拟定和具体编写的过程中,编者深感在教材的全面与精练、基础与前沿、介绍创新的理论和技术与成熟理论等几个方面的矛盾难以处理,分寸难以把握。作为一本间隔多年后编写的新教材,除了在结构和逻辑关系上要更为合理、明晰之外,还应该比较全面地反映本学科近年来的前沿进展、观点更新、理论和技术上的创新;从教材的图文并茂、以利于学生理解出发,应该增加实例及相应的图表。但这一方面将导致篇幅难以控制,而与目前高等教育压缩学时的总体趋势相背离,同时,创新的观点和技术又不一定成熟或者能得到广泛认可,一些在目前学术界还存在分歧的观点是否介绍、介绍到什么程度,部分内容是应该在这里编入本科生教材,还是将来放在研究生教材中涉及等等,在编者之间,以及编者与主审之间都有不完全相同的分寸感。由于编者水平和经验有限,同时,参编老师都为各校的教学、科研骨干,承担着繁重的教学、科研和管理任务,加上多方面的原因,编、审过程偏长,难免顾此失彼。疏漏和不当之处,恳请专家、读者不吝指教,以便我们今后修改完善。

教材按 64 学时编写,有关章节和标题处标 * 的内容为选学内容,可供学时少的院校选择性的教学。

本书可作为资源勘查工程和地球化学专业的本科教材,也可供相关专业的研究生和研究人员参阅。

编 者

2007 年 3 月

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 油气地球化学及其主要内容	(1)
第二节 油气地球化学的发展概况	(2)
第三节 油气地球化学的发展趋势	(4)
第二章 油气成因理论综述	(6)
第一节 油气的无机成因说	(6)
第二节 油气的早期有机成因说	(7)
第三节 油气的晚期有机成因说	(9)
第四节 现代油气成因理论	(10)
第三章* 油气地球化学的主要分析方法	(11)
第一节 有机质的分离	(11)
第二节 色谱法	(13)
第三节 红外光谱(IR)法	(21)
第四节 色谱—质谱法	(23)
第五节 稳定同位素法	(27)
第六节 油藏地球化学关键性技术	(29)
第四章 有机质的产生、聚集及生物圈的演化	(32)
第一节 光合作用	(32)
第二节 生物圈的演化	(33)
第三节 有机碳的循环	(36)
第四节 不同环境的生物产率	(38)
第五章 生物体的化学组成及其意义	(42)
第一节 糖类	(42)
第二节 蛋白质	(42)
第三节 脂类	(44)
第四节 木质素和丹宁	(47)
第五节 各种有机质的平均组成及其意义	(47)
第六章 有机质的沉积分布特征	(50)
第一节 有机质沉积的一般特征	(50)

第二节 沉积环境及其对有机质沉积的影响	(51)
第三节 不同沉积环境(相)有机质的沉积特征	(55)
第七章 沉积有机质的组成	(59)
第一节* 腐殖质	(59)
第二节 可溶有机质	(63)
第三节 干酪根	(65)
第四节 各种有机质之间的关系	(76)
第八章 有机质的演化及其影响因素	(78)
第一节 有机质的成岩作用、深成(热解)作用和变质作用	(78)
第二节 干酪根的演化	(81)
第三节 可溶有机质的演化	(88)
第四节 影响有机质演化的地球化学因素	(96)
第九章 有机质的成烃模式及阶段划分	(104)
第一节 有机质成烃(油气生成)的一般模式	(104)
第二节* 有机质成烃模式的改进和发展	(107)
第三节* 碳酸盐岩有机质的成烃模式	(113)
第十章 原油的组成、分类及影响因素	(115)
第一节 石油的元素组成及馏分组成	(115)
第二节 石油的族组成	(116)
第三节 石油的分类	(121)
第四节 影响原油类型的地质因素	(123)
第十一章 天然气的组成、分类及地球化学特征	(127)
第一节 天然气成因类型	(127)
第二节 有机成因气的主要类型及其特征	(130)
第三节 碳、氢、氮和氩同位素地球化学特征	(138)
第四节 轻烃地球化学	(147)
第五节 各类天然气的鉴别	(153)
第十二章 油气的蚀变	(162)
第一节 储层中石油的次生变化	(162)
第二节 运移过程中油气的变化	(167)
第十三章 生物标志化合物及其地球化学意义	(171)
第一节 生物标志化合物的概念及立体化学基础	(171)
第二节 生物标志化合物的分析与鉴定	(172)

第三节	主要的生物标志化合物	(174)
第四节	生物标志化合物在油气地球化学中的应用	(191)
第十四章	烃源岩定性评价	(200)
第一节	有机质的丰度	(201)
第二节	有机质的类型	(206)
第三节	有机质的成熟度	(213)
第四节	应用有机相评价烃源岩	(219)
第五节	有机质原始丰度和原始生烃潜力的恢复	(221)
第六节	我国地质史上的烃源岩系发育	(226)
第十五章	烃源岩的定量评价	(227)
第一节	烃源岩生烃的定量评价	(227)
第二节*	烃源岩排烃的定量评价与排烃门限控油气理论	(236)
第三节*	沉积埋藏史和热史的重建	(243)
第十六章	油气源对比	(247)
第一节	油气源对比原理	(247)
第二节	油气源对比参数	(250)
第三节	油气源对比实例	(258)
第十七章*	油藏地球化学	(266)
第一节	油藏地球化学的理论基础	(266)
第二节	油藏地球化学技术的主要应用领域及方法	(274)
第十八章*	非常规油的地球化学	(285)
第一节	煤成油的地球化学	(285)
第二节	重质油的地球化学	(290)
第三节	油页岩的地球化学	(293)
参考文献		(298)

第一章 绪 论

第一节 油气地球化学及其主要研究内容

油气地球化学是有机地球化学的重要分支,而有机地球化学为地球化学的重要组成部分。地球化学是用化学原理研究地壳、地球的化学成分和化学元素在其中分布、集中、分散、共生组合与迁移规律以及演化历史的学科。有机地球化学是地球化学的组成部分,是用有机化学理论研究地壳内各种碳质物体的分布情况,探讨它们的运移、富集规律,鉴别它们的成因和起源,研究范围包括大气圈、水圈和岩石圈以及宇宙空间的天体。而油气地球化学的研究范围主要集中于岩石圈中的沉积岩石圈(包括沉积物)和水圈;从深度上看,大约在从地表到埋深 10km 的范围内。

油气地球化学是应用化学原理,尤其是有机化学的理论和观点来研究地质体中与油气有关的有机质的来源、时空分布、化学组成、结构、性质及演化,探讨有机质向油气转化的过程和机理,研究油气的初次和二次运移、油气的次生改造和蚀变、油气藏聚集特征、油气藏形成过程及油气田开发过程中的有机—无机相互作用、油气组分的变化及其规律和意义,以及运用这些知识来指导油气勘探和开发的一门科学。

油气地球化学是一门新兴的交叉学科,它突破了单一学科的界限,将地质类学科(沉积学、地质学、矿物学等)与化学类学科(有机化学、无机化学、物理化学、分析化学)和生物类学科(生物学、古生物学、微生物学等)及石油工程等的理论和方法融为统一的科学体系,并在油气勘探和开发实践中逐渐形成成为一门独立的学科,其基本理论和方法在目前油气勘探和开发中正发挥着越来越重要的作用。油气地球化学在 20 世纪 70~80 年代已经与石油地质学、地球物理学并列,成为石油勘探三大理论基础之一,并于 90 年代逐步、快速渗入到油气开发领域。该学科的基本原理和基本方法是地球化学专业、资源勘查工程专业学生以及从事油气勘探与开发的地质人员所必备的。

油气地球化学的主要内容包括:油气地球化学的理论基础、油气地球化学应用和油气地球化学的分析方法。

其中,理论基础由以下 4 个方面组成:

(1) 有机质的地球化学。主要讨论作为油气先质的有机质的起源、演化、组成、分布特征及其与油气的关系,对应本书的第四至第七章。

(2) 油气生成的地球化学。主要讨论有机质转化成为油气的过程、机理及影响因素和成烃模式,对应本书的第八、第九章。

(3) 油气运移和聚集的地球化学。主要讨论油气是如何、何时运移并聚集到油藏中的,有关内容分散在本书的第十三、第十七章中。

(4) 油气蚀变的地球化学。主要介绍聚集到油气藏中的油气的组成是如何发生变化的,发生了哪些变化。相应介绍了油气的基本组成和分类,对应本书的第十至第十二章。

油气地球化学在解决实际问题中的效果是其生命力之所在,它主要应用于以下 3 个方面:

(1) 烃源岩评价。回答一个研究区烃源岩的有无、优劣及生油气量的大小和时期,为勘探选区和投资力度的决策服务,对应本书的第十四、十五章。

(2) 油源对比。主要回答烃源岩所生成油气的去向或油气藏油气的来源,为勘探方向的选择服务,对应本书的第十六章。

(3) 油藏和开发地球化学。主要研究油气藏中流体的非均质性及其形成机制、分布规律,油藏中流体—矿物的相互作用及采油过程中组分的变化规律与机制,探索油气的充注、聚集历史与定位成藏机制,评价采油过程中储层及流体组成的变化、合采层单层产能贡献的变化,为油田的勘探、开发和提高采收率服务,对应本书的第十七章。

作为一门高度依赖于分析技术的学科,油气地球化学的每一步发展和创新都离不开分析技术的进步,有关的主要内容在本书第三章中介绍。

此外,生物标志化合物的地球化学作为油气地球化学研究进入到分子级水平的标志,在整个学科理论和应用的发展中有着特殊的意义,这一部分的内容集中在本书的第十三章介绍。

从考察和研究的对象和目标来说,油气地球化学可分为烃源岩地球化学和油藏(及开发)地球化学。其中烃源岩地球化学是经典的油气地球化学的主要研究内容,它以烃源岩为主要研究对象,主要服务于油气的勘探;油藏(及开发)地球化学是油气地球化学近年来的学科生长点和重要进展,它以油藏流体为主要研究对象,所获得的信息既可以服务于勘探,又可以服务于开发。

第二节 油气地球化学的发展概况

回顾油气地球化学的发展历程,可以说油气地球化学是有机地球化学理论和技术最重要的应用领域之一,同时它也是目前有机地球化学新理论和新技术最为重要的生长点。甚至可以说,油气地球化学体现了现代有机地球化学的进展。正是这种基础理论研究、应用基础研究与地质应用相得益彰,油气地球化学被誉为现代基础科学与应用科学结合的典范(钟宁宁等,1998)。

可以这样认为,有了有机地球化学就产生了油气地球化学,这是因为最早的有机地球化学工作以及它的发展与石油和煤等能源的研究密切相关。早在 20 世纪 20 年代,苏联学者 B. H. 维尔纳茨基就开始研究地质体中有机质的地质作用,他曾着重研究过石油的有机组成和石油有机成因等问题。因此,在他的主要著作《地球化学概念》和《生物圈》等书中,详细论述了石油的有机组成和石油成因的主要依据,论述了生物和有机质(如腐殖质)在沉积锰矿以及其他金属元素表生富集过程中的重要意义。当时维尔纳茨基工作的实验室即是 1927 年苏联建立的世界上第一个有关的实验室(活性炭研究室)的前身,后来该实验室又改名为生物地球化学研究室。

1934 年, A. 特莱布斯(Treibs, 1936)首次从石油中分离并鉴定出卟啉化合物,从而被认为是真正的现代意义上的有机地球化学概念诞生的标志。他首次发现并证实了卟啉化合物广泛存在于不同时代、不同成因的石油、沥青等地质体中,认为这些卟啉化合物来源于植物叶绿素,从而为石油有机成因理论提供了一个极其重要的证据。经过对各种地质体进行了广泛深入的研究之后, A. 特莱布斯认为这种石油卟啉就是植物叶绿素和动物血红素降解的产物,进而提

出了从叶绿素 a 向石油卟啉转化途径的假说。这样就开创了一种新的有机地球化学研究方法,即直接对比生物先质体中的生化组分和原油中的有机组分。迄今为止,关于其他许多生物标志物的成因研究仍然基于这一基本思想,即地质历史时期中生物的生物化学转化机理可以用现代沉积的事实来解释,这也是有机地球化学最重要的基础学科——分子地球化学诞生的标志。

20 世纪 50 年代初,P. V. 史密斯(Smith,1954)等人成功地从现代海洋沉积物中分离并鉴定出微量类似于原油的烃类化合物,从而使石油直接起源于类似现代沉积物有机质的观点得以广泛流传。50 年代中期至 60 年代中期,随着气相色谱技术的广泛使用,人们可以从现代沉积物、土壤、沉积岩和石油天然气中抽提、分离和鉴定出大量的有机化合物,使研究工作大大深入。1959 年 11 月,在美国匹兹堡成立了第一个国际性的有机地球化学协会。1962 年在意大利米兰召开了第一届国际有机地球化学会议,出版了《有机地球化学进展》论文集,并确定每两年召开一次学术会议。1963 年 I. A. 布雷格(Breger,1963)主编了《有机地球化学》,分章论述了色素、氨基酸、碳水化合物、脂类、干酪根、煤、石油等地球化学。1964 年苏联学者亦出版了《有机质的地球化学》,重点论述了沉积金属矿产的有机地球化学。这标志着有机地球化学学科以完整独立的体系立于百科学林。

20 世纪 70 年代至 80 年代,是油气地球化学学科发展的最重要时期。随着气相色谱—质谱仪和同位素质谱仪等一批先进的分析技术相继问世,人们不仅能够从复杂混合物中分离和鉴别出单个有机化合物,而且该学科的理论和方法逐渐形成。N. B. 瓦索耶维索等(Vassoyevich 等,1969)和 A. A. 卡尔泽夫等(Kartzev 等,1972)首先提出,石油生成有一主要阶段和主要相,W. C. 普西第三(Pusey III,1973)提出“地温窗”和“液体窗”概念,即原油在地下的分布具有一定的温度范围和深度范围。P. 奥尔布雷克特等(Albrecht 等,1976)和 B. 杜兰德等(Durand 等,1976)对可溶有机质和干酪根的组成、结构和数量变化进行了深入细致的研究,这是迄今最好的有机质演化研究实例之一。

20 世纪 70 年代末,以 Tissot 为代表的地球化学家在归纳综合前人研究成果的基础上提出了“干酪根晚期热降解生烃”理论模式。至此,石油生成和蚀变的现代成因理论,或石油演化理论已完整地建立起来。它不仅符合客观地质事实,特别是符合沉积岩有机质演化的基本规律,逐渐为广大石油地质工作者所接受,而且更重要的是已在指导油气勘探中发挥了重大作用。

20 世纪 90 年代,油藏地球化学成为油气地球化学学科新的生长点。它不仅将研究重点从烃源岩转向储集层和油藏,而且将油藏油、气、水和矿物骨架作为统一的地球化学体系。油藏地球化学利用有机—无机相互反应、静态—动态的辩证观点来剖析油藏流体化学组成的非均质性及其地质—地球化学意义,真正实现了油气地球化学从烃源岩评价到储层描述,从油气藏形成规律到油田开采过程中的动态监测全方位地服务于石油工业,同时丰富和促进了油气地球化学学科的发展。

我国油气地球化学的研究工作始于 20 世纪 50 年代,发展于 80 年代,并形成了独具特色的陆相生油理论和源控论。通过对我国各油区烃源层系形成的环境条件及其成烃演化史的研究,一系列指导油气勘探的主要地球化学指标的确定,油气运移、聚集成藏史的地球化学研究,以及生油气量和资源量评价,为我国油气资源的勘探决策提供了重要的科学依据。从 70 年代后期开始,随着现代分析技术的不断进步,油气地球化学进入了分子级的研究水平,确立了干

酪根热降解生油理论的主导地位,建立了我国各油区烃源岩的成烃演化剖面,使油气地球化学从技术、理论到应用,发展成为一门成熟的学科,并在油气勘探开发中发挥着日益重要的作用。

第三节 油气地球化学的发展趋势

随着现代分析技术的不断改进和完善,及学科的相互交叉渗透,促使许多新的生长点和研究方向不断涌现,油气勘探和开发的实际需求迫切要求油气地球化学的发展也应该以社会效益、经济效益为中心,把应用研究和应用基础研究紧密结合起来,在密切为油气勘探开发服务的同时,促进油气地球化学学科的发展和壮大。在 21 世纪油气地球化学发展前景中以下几个方面值得重视。

一、天然气地球化学研究

天然气是一种优质、清洁、高效能源,从世界天然气产量在油气产量和能源结构中所占比重的增长趋势来看,21 世纪将是一个天然气的时代,天然气工业将面临快速发展的历史机遇,而天然气的成因机理和成因类型判识、气源综合对比及富集规律等方面的研究仍需加强。例如,天然气和稀有气体同位素地球化学将继续成为一个活跃的研究领域。其中,天然气生成、运移、聚集和散失过程中的 C、H 同位素分馏效应是目前地球化学一个前沿和活跃的研究领域,还有许多问题有待深入探讨,其研究成果将影响天然气的气源、成因类型和成熟度判识。同时,在天然气成藏、煤成气、煤层气、深盆气和甲烷水合物资源的研究方面有待进一步深入。

二、油藏地球化学研究

油藏地球化学是有机地球化学一个新兴的研究方向,它是研究油藏流体(油、气、水)的非均质性及其形成机制、分布规律及油藏中有机—无机相互作用,探索油气充注、聚集历史与定位成藏机制,评价采油过程中储层及流体组成的变化、合采层单层产能贡献的变化,为油田的勘探、开发和提高采收率服务。自 20 世纪 80 年代中后期以来,世界各国主要油气区尤其是西欧北海油区都开展了油气地球化学研究,并取得了成功的经验。但是,随着油气勘探和开发工作的深入,21 世纪油藏地球化学还面临一些重大课题需要解决,例如油—水和油—岩相互作用及油—岩润湿性的地球化学机制及其应用,在油田开发和生产监测中的屏障(边界)定位与输入采油生产模式,为评价采油生产计划所进行的生产监测、管道漏失评定、混合的采油生产问题、注水突进的评定等问题。

三、非常规油(重稠油、油页岩、煤成油)的地球化学研究

重稠油、油页岩蕴藏量巨大,可能主要是由于开发成本高的原因,过去没有受到足够的重视,但随着近年来油价的持续高涨及常规油气资源的日益紧缺,其经济有效性评价、勘探和开发已经被提上议事日程,相应的,重稠油的地球化学及油页岩的地球化学有可能是未来一个重要的研究领域。

煤炭资源非常丰富,已开采的煤矿中普遍见到油气显示,但目前已发现的能形成商业性油气聚集的盆地还不多。尽管煤成油的概念已被人们普遍接受,但对煤成油的了解还很有限。因此,煤成油地球化学和有机岩石学研究,在 21 世纪可能仍是一个活跃的研究领域。从科学的角度,煤成油的研究也有一些重要问题有待深化,如煤层与煤系泥岩对成烃成藏的贡献孰主

孰次。煤成油初次运移中分异作用非常强烈,重质可溶组分大量滞留在源岩中,而聚集到煤成油藏中的几乎都是凝析油或轻质油,这就使油源对比更加复杂化。此外,如基质镜质体和树脂体等成烃之争,以及煤成油藏的成藏史及其成藏的基本条件等,都是一些值得进一步研究的问题。

此外,碳酸盐岩的地球化学、未熟—低熟油的地球化学、非烃的地球化学、生物标志化合物的地球化学、同位素地球化学也是油气地球化学中值得关注或有许多分歧有待理清的研究领域。

第二章 油气成因理论综述

油气从哪里来?或者说什么是油气的先质?这些先质是如何转化为油气的?这些问题是从油气被发现以来,就摆在油气勘探开发工作者面前的重大课题,也是油气地球化学必须面对、油气成因理论必须回答的问题。对这些问题的回答,不仅具有阐明油气成因的理论意义,而且具有指导油气勘探的现实意义。比如说,如果油气是火山成因的,那么油气勘探的有利区域就应该在正在或者曾经发生过火山活动的地区;如果油气是有机成因的,那么油气勘探就应该将主要注意力放在与有机质沉积密切相关的沉积岩发育区。

概括来说,油气成因理论的发展大致经历了4个阶段,即无机成因说、早期有机成因说、晚期有机成因说和以晚期有机成因为主并兼顾其他因素贡献的成烃理论。由于石油工业早期找到的更多的是油,因此早期的油气成因理论更多关注的是油的成因问题。但现代的石油成因理论应既包括油也包括气。

第一节 油气的无机成因说

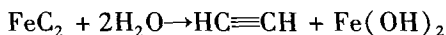
无机成烃说认为,油气是由无机化合物经化学反应形成的。它们或者是由地球深部高温条件下原始碳或其氧化态经还原作用形成,如Д. И. 门捷列夫(1876)提出的碳化说,库德梁采夫(1951)提出的“岩浆说”;或者是在宇宙(地球)形成初期即已经存在,后来随着地球冷却被吸收并凝结在地壳的上部,由这些碳氢化合物沿裂隙溢向地表过程中便可形成油气藏,如索柯洛夫(В. Д. СОКОЛОВ, 1889)、Gold等(1982, 1984, 1993)提出的宇宙说。这一观点在20世纪30年代之前占支配地位。

按照这一学说,无机成因油气不仅存在,而且远景巨大,将有可能比有机成因的油气潜力大得多,其蕴藏量几乎是取之不尽的(陈沪生, 1998)。较典型的有如对中东油气富集的认识:波斯湾地区几十个油气田分布在一条500mile^①长的地带,占地球表面积不到2%,却拥有世界可采储量的50%以上。这些油气藏显示了很宽的地质年龄谱;而且烃类产在构造和地层变化都很大的环境中,各种圈闭都是严重泄漏的,油气渗流随处可见,且由来已久;显然是一种过度供给的情形。这里的石油组成极为相同,因而推测它们是同一来源。但这个来源是什么呢?有些地质学家认为可能是地幔来的无机成因烃源(P. A. 切诺韦斯, 1993;转引自陈沪生, 1998)。

支持无机成因学说的主要证据如下。

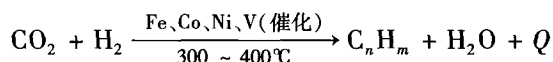
(1) 烃类已经在实验室内通过无机物合成。

例如,著名的俄国化学家门捷列夫很早就已在实验室中由无机的碳化物合成出烃类:



① 1mile = 1609.344m。

Szatmari(1989)、张景廉(2001)等认为地幔脱气生成的 CO_2 、 CO 、 H_2 沿破裂带上升到超基性的蛇纹岩带,发生费—托合成反应:



费—托反应合成的烃类伴随着岩浆活动(如火山喷发)沿花岗岩缺失的“通道”上升,并运移到储集层形成油气藏。

(2)天体的光谱中有烃类的显示,陨石中也已检测到烃类化合物。如在水星、土星、天王星、海王星等的气圈中以及慧星的头部都发现有烃类化合物。地球上的有机质和生命最初也是由无机过程合成的。

(3)在火山气和火成岩中有烃类存在。如东太平洋海隆、红海、冰岛,我国的五大连池、云南腾冲等火山区均发现有这类成因的天然气,许多含油气盆地都已在火山岩储层中发现了油气聚集。

但是,这一学说的主要弱点或不利证据有:

(1)实验室或者高温条件下合成的只能是简单的烃类化合物(高温条件下,复杂的相对分子质量较高的液态烃类将裂解成简单的烃类气体),难以解释地质条件下所发现的由无数烃类构成的、极其复杂的油气组成。

(2)在火成岩中发现的大多数烃类都能被有机成因解释。如松辽盆地火成岩中发现的油气绝大多数都能够被证明与沉积岩中有机质生成的烃类的运移有关。

(3)不过,最为重要的是,无机成烃说无法指导油气勘探。按无机成烃说,油气勘探的有利区应该在与高温相联系的岩浆岩、喷出岩发育区,至少也应该在变质岩发育区。但事实上,目前绝大多数油气都是在沉积岩发育区的沉积岩中找到的。

尽管直到近期,仍然有一些学者执著地坚持油气的无机成因说(Gold等,1982,1984,1993;Szatmari,1989;张景廉,2001),但由于上述难以解释的矛盾,进入20世纪30年代以后,随着石油有机成因证据的逐步积累,石油勘探工作者开始更多地相信,油气是有机成因的。不过,最初提出的油气有机成因说可以看做是早期有机成因说。

第二节 油气的早期有机成因说

油气的早期有机成因说认为,石油是由沉积物(岩)中的分散有机质在早期的成岩作用阶段经生物化学和化学作用形成的。这一学说认为,石油是在近现代形成的,是许多海相生物中遗留下来的天然烃的混合物,即它仅仅是生物体中烃类物质的简单分离和聚集。由于此时的有机质还埋藏较浅,故也被称为浅成说。这一学说在19世纪末期(Orton,1888)即被提出,但在20世纪30年代到60年代,受到更多的关注。

概括起来,支持油气(早期)有机成因学说的主要证据有:

(1)99%以上的石油产自与有机质密切有关的沉积岩,产油的储层岩系与富含有机质的细粒岩石有密切的关系。

(2)许多生物标志化合物,如卞啉、异戊二烯型烷烃、甾烷、萜烷,在原油中的普遍存在及石油的旋光性强烈支持其有机成因。

上述具有特征、结构复杂的生物标志化合物只可能由生命过程合成。无机过程虽然也能合成具有旋光性的(手性)碳原子结构,但它所合成的左旋、右旋结构一般相当,从而表现不出旋光性,只有生命体中才能选择性地合成单一地结构,而体现出旋光性。

(3)石油和动植物残体之间的组成及碳同位素组成的相近性提供了两者之间成因联系的进一步证据。如自然界中无机碳(如大气中 CO_2 中的C)的同位素组成一般为 $\delta^{13}\text{C} = -7.0\text{‰}$,而近代沉积物中有机物质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值范围由 $-10\text{‰} \sim -30\text{‰}$,在 $-20\text{‰} \sim -27\text{‰}$ 之间有一个最大分区。石油的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值大约为 -28‰ (王大锐,2000)。

(4)在近代沉积物[如深海钻探计划(DSDP)的取样中]和有关的生物体中存在烃类及有关的化合物。

(5)部分油气区的勘探实际显示,形成较早的圈闭(如浅于600m)有油气聚集,而较晚的圈闭则为空圈闭,表明了石油的早期生成和早期运移、聚集、成藏。

如威尔逊(H. H. Wilson, 1990)列举了美国墨西哥湾岸区发育有3个大型的圈闭:凯尔西背斜、霍金斯穹窿和东得克萨斯特大型油田,其间被一个单一向斜分隔,储层均为伍德砂岩。前者只含水,无任何油气显示;后者油气却异常丰富。研究表明,富集油气的圈闭是在油层之上沉积物厚度最长达600m时就已经形成了(Adkins, 1956),而以后形成的圈闭为含水层。油气选择性地富集于早期圈闭之中,这就限定了油气运移的时间,即油气是早期运移的,自然也是早期生成的了。因为油层(属下白垩统)现今埋深也仅在1000m左右。类似的还有科威特彼此紧邻的劳扎塔因背斜和萨布利耶背斜的祖拜尔砂岩储层,前者为特大型油田,后者只含水。据研究,前者也是在祖拜尔组上覆沉积物厚度不到600m时,石油就聚集于劳扎塔因构造中了。

一般认为,文石层在几个月(最早)或几万年(最晚)内就会转变为方解石。但据Püchtbauer和Goldschmidt(1964)对德国西南部达卢姆油田的威尔登储集岩的研究,发现含有女神蜆属和腹足类体壳的文石层组成的介壳灰岩储集层只存在于油藏之中,而在穹窿侧翼同层含水带中文石已全部方解石化。该穹窿构造为早期形成的同沉积隆起,其介壳灰岩与推断的沥青质生油岩相邻。这一实例证实了烃类聚集对成岩作用的抑制作用,也证实了石油早期能够生成和运移(H. H. Wilson, 1990)。再一个例证是挪威北海的埃科菲斯克油田,其托尔—埃科菲斯克组白垩储集岩中,孔隙度从含油带的38%降低到含水带的18%(D'Heur, 1984);同时还有白垩储集层在构造的翼部变薄,反之油藏的储集层变“厚”的差异压实现象。说明石油的早期聚集抑制了化学胶结作用和压实作用。还有卡塔尔和阿布扎比近海的埃尔班多奇油田,从埃尔班多奇背斜顶部到翼部,阿拉伯组D段白云岩储集层厚度由95m减薄到75m,也是烃类聚集对压实作用的抑制。

但这一学说也存在明显的弱点和不足,主要体现在:

(1)在沉积物和生物体中发现的烃类和原油中的烃类存在非常大的差别,例如,许多现代沉积物中的正构烷烃存在明显的奇偶优势,但绝大多数原油中的正构烷烃却没有奇偶优势。

(2)存在于生物体和年青沉积物中的烃类数量太少,远不足以形成商业性石油聚集。据保守估计,要形成商业性的石油聚集,沉积物中的烃浓度至少需要几百毫克/千克以上,而事实上,年青沉积物中烃浓度小于几十毫克/千克。

(3)大多数原油产自于埋深超过1000m的产层中,而不是像浅成说所期待的那样产于较浅处。因此它也不能很好地指导油气勘探实践。

因此,尽管也有人直到20世纪90年代还坚持认为(Wilson, 1990),石油主要是有机质在

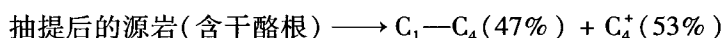
浅埋的早期阶段生成并运移、聚集、成藏的,现今多数油藏显示成熟的特征是它们在储层中进一步熟化的结果,但绝大多数的证据并不支持大量石油的早期生成。

第三节 油气的晚期有机成因说

晚期有机成因说认为,并入沉积物中的生物聚合体首先在生物化学和化学的作用下,经分解、聚合、缩聚、不溶等作用,在埋深较大的成岩作用晚期成为地质大分子——干酪根。之后,随着埋深的进一步增大,在不断升高的热应力的作用下,干酪根才逐步发生催化裂解和热裂解形成大量的原石油(或称为沥青,包括烃类和非烃类)。在一定的条件下,这些原石油从生成它的细粒岩石中运移出来,在储层中聚集成为油气藏。与早期成因说相同的是,它也认为油气源于有机质。但不同的是,它认为石油不是生物烃类的简单分离和聚集,而是先形成干酪根,之后在较大的埋深和较高的地温条件下才在热力的作用下转化形成。它也被称为深成说(此时有机质的埋深已经较大)和干酪根成烃说(有机质先形成干酪根,干酪根再生油气)。

这一学说的主要立论依据除了上节提到的早期成烃说的前4点依据和3条不足之处外,还有:

(1)大量的实验室内热模拟实验已经证实,干酪根在实验室受热时,的确可以产生大量类似于油的烃类和非烃类产物:



(2)自然地质剖面的实际资料显示,富含有机质的沉积岩中烃类含量在达到一定的深度后开始大量升高(详见第八章)。

自 Tissot 等人提出并证明干酪根晚期成烃说之后,这一理论在指导油气勘探、提高油气勘探成功率方面发挥了巨大的作用(Tissot 等,1978,1984),曾经被认为与石油地质学和地球物理勘探一道构成了现代油气勘探的三大理论支柱。可以说,油气地球化学(早期为石油地球化学)作为一门单独的学科从油气地质学中独立出来正是以干酪根成油学说的提出和完善为标志的。

但是,干酪根成烃学说在有效地指导油气勘探的同时,也存在一些尚待解决的问题:

(1)在有些地质条件下,在干酪根成烃理论认为难以大量成油的浅埋条件下,的确生成并排出、聚集了与正常干酪根成熟油相比具有明显不同特征的未熟油。生物甲烷气可以大量生成,更是早已证实的非干酪根成烃过程,而生物气的储量可能已经占到世界天然气储量的1/4(Rice 等,1981)。我国已在柴达木盆地找到储量超过 $1000 \times 10^8 \text{ m}^3$ 的大型生物气田。

(2)勘探中也的确发现一些油气(主要是天然气)存在无机成因的踪迹,如气体碳同位素系列的倒转现象、幔源的伴生气等。不过,迄今尚没有一个油气田被确切地证明为属于无机成因。

(3)近些年来国内外一些学者的探索还显示,在有机质成烃过程中,可能与周围的无机体系存在物质交换,如深部地热流体可能为有机质成烃提供了补充氢源,从而提高了有机质的产烃率(相当于有机、无机作用共同成烃,以有机作用为主)。氢同位素的分析已经揭示,有机质的氢同位素受环境水的氢同位素的影响。这至少表明,水体中的氢可能与有机质中的氢存在交换反应(Schoell,1980;刘文汇等,2000)。模拟实验也揭示,有水或加氢的条件下,有助于提