

石油勘探中的有机地球化学



石油工业部科学技术情报研究所

一九八二年三月

石油地质研究所
地质研究所

8131

说 明 00262422



《石油勘探中的有机地球化学》一书，为挪威大陆架研究所高级科学家 Malvin Bjorøy 所著，阐述了有机地球化学技术，在找油中的应用。该书为中国科学院贵阳地球化学研究所付家谟和盛国英同志，参加九届国际有机地球化学会议带回资料之一。考虑该书对我部石油地球化学工作者具有参考价值，由北京石油勘探开发科学研究院尚慧芸、李晋超、张怡荣、李玉秀、程克明同志及任丘油田研究院梁狄刚同志分章对该书进行了翻译，并请石油勘探开发科学研究院范从武同志对全文进行了校对。在翻译过程中，胡文海和于秀琳同志对本书译文，提出了宝贵意见。

SJ77/03



200368360



目 录

摘 要	(1)
第一章 引言	(2)
1.1. 石油的成因	(3)
1.2. 成熟作用	(4)
第二章 有机质的组成	(8)
2.1. 煤的显微结构	(8)
2.1.1. 镜质组	(8)
2.1.2. 惰性组	(8)
2.1.3. 壳质组	(9)
2.2. 可抽提的有机质 (EOM)	(9)
2.2.1. 烃类	(9)
2.2.2. 非烃类	(14)
2.3. 气态烃和挥发烃	(16)
2.3.1. 气态烃	(16)
第三章 地下温度对油气生成的影响	(19)
3.1. 生油岩有机质的类型及其对生油潜力的影响	(22)
3.2. 生油岩中轻质和中等烃的产生	(26)
第四章 生油岩分析及数据解释	(28)
4.1. 总有机碳 (TOC)	(28)
4.2. 气体分析	(28)
4.2.1. C_1-C_4 烃类	(28)
4.2.2. 汽油烃	(29)
4.3. 孢粉颜色	(29)
4.4. $C_{\text{剩余}}/C_{\text{总}}$ (C_R/C_T) 比值	(29)
4.5. 热解法	(30)
4.5.1. 各类干酪根的特征	(31)
4.5.2. 用热解法确定生油岩的特征	(31)
4.5.3. 生油岩的成熟阶段	(32)
4.6. 镜质体反射率	(34)
4.7. 可抽提有机质 (EOM)	(34)
4.8. 烃含量 (HC)	(35)
4.9. 正烷烃的分布	(36)
4.10. 碳优势指数 (CPI)	(37)

第五章 压实与运移	(40)
5.1. 初次运移.....	(41)
5.2. 二次运移.....	(41)
5.3. 储层中石油的二次变化.....	(41)
第六章 生油岩与原油对比	(43)
第七章 X/Y—Z井生油岩分析	(44)
7.1. 实验.....	(44)
7.1.1. 轻质烃.....	(44)
7.1.2. 总有机碳 (TOC)	(44)
7.1.3. 可抽提有机质 (EOM)	(44)
7.1.4. 色层分离.....	(44)
7.1.5. 镜质体反射率.....	(45)
7.1.6. 镜下干酪根的观察.....	(45)
7.2. 结果和讨论.....	(45)
7.2.1. 轻质烃.....	(45)
7.2.2. C ₁ —C ₄ 烃分析小结	(46)
7.2.3. 总有机碳 (TOC)	(46)
7.2.4. 抽提有机质 (EOM) 和气相色谱馏分	(47)
7.2.5. 镜质体反射率.....	(47)
7.2.6. 干酪根分析.....	(49)
7.3. 结论.....	(49)
参考文献 (略)	
附表:	
表1.按可抽提有机质的分类法	(34)
表2.菲利浦的生油岩评价	(35)
表3.贝克的生油岩评价	(35)
表4.大陆架研究所的生油岩评价	(35)
表5.岩屑中C ₁ —C ₄ 烃浓度 (微升, 天然气/公斤, 岩石)	(50)
表6.岩性和总有机碳 (TOC) 的测定	(56)
表7.可抽提有机质和色谱馏分重量 (毫克)	(64)
表8.可抽提有机质和色谱馏分浓度 (岩石重量ppm)	(65)
表9.可抽提有机质 (EOM) 和色谱馏分浓度 (毫克/克总有机碳).....	(66)
表10.岩石中抽提有机质的百分含量	(67)
表11.气相色谱数据表	(68)
表12.镜质体反射率及镜下干酪根测定	(69)

摘 要

Bjørøy, M. (1977): 《石油勘探中的有机地球化学》, 大陆架研究所, 第93号出版物, 共155页。

这本有机地球化学研究材料, 阐述了有机地球化学技术在找油中的应用; 透彻地了解它, 可以给我们提供关于地质过程的认识。

报告中详尽地叙述了各种沉积有机质的类型, 它们的分析和分离方法, 以及一种沉积物作为生油母岩所必须具备的条件。报告中还简要地讨论了原油——生油岩的对比问题。

在结尾部分, 对一口北海的典型钻井剖面提出了假想报告, 用以叙述大陆架研究所使用的各种现代技术, 并且对分析结果作了解释。

地址: 大陆架研究所

188号信箱

N—7001, 特朗德海姆, 挪威

第一章 引言

近几十年间,从现代沉积到前寒武纪(35亿年)的各个不同时代岩石中,都发现了有机碳,其中的许多岩层和沉积物都与世界上的石油、天然气、煤、沥青和地沥青资源有关。据估计地壳中或地壳上的有机碳含量为6400亿吨(马克斯韦尔等,1971),而其中只有3万吨存在于生物圈之中。

生物圈有机质与地壳有机质之间有一定的关系(埃格林顿,1969)。许多从地质体中分离出来的有机分子,同生物系统中所发现的某些分子有密切关系。地质类脂物与生物类脂物先质有关的无数的例子,被用来作为这样一种论据:即地壳中的绝大多数有机碳,归根结底来自生物物质。

目前,绝大多数地质学家认为,石油是沉积盆地中同沉积物一起堆积下来的动植物残体生成的。近些年来,通过沉积物中有机质的详细研究,我们对于这一生油过程有了更深入的理解。这类研究中的最重大成果,是在沉积盆地的非储油层剖面中、亦即被认为是生油岩的页岩和灰岩中,发现了液态和固态烃。史密斯(1954)、万希恩(1957)和史蒂文斯(1958)对现代沉积物的研究,以及菲利派(1956)、亨特和贾米森(1956)、亨特和迈纳特(1958)和亨特(1961)对古代沉积物的研究表明:与原油中成分可对比的那些烃类,实际上是所有各类沉积物的一个组成部分。

菲利派(1965)曾对加利福尼亚文吐腊盆地和洛杉矶盆地的烃类成因,作过详尽的研究。他发现烃类的生成可能与地温梯度和埋藏深度有关。在这以后,另外一些学者也得出了类似的结论(例如奥尔布雷克特和奥里逊,1969年,以及蒂索等人1971年的工作)。另外,实验室的研究也曾证实,在沉积剖面中比较低的温度下,烃类也能够生成(例如霍林和艾贝尔森1963年,以及道格拉斯等人1966年的工作)。

露头岩样和浅井岩心的资料,配合其它资料,可以使我们得出对一个地区烃类潜力的认识。

在滨外区,有机地球化学家可以像在岸上靠露头样品那样来进行工作。在滨外区野猫井中,有机地球化学家可以对第一批岩屑进行估价,并对生油岩的生油潜力和有机质的成熟阶段作出估计。然后,地质学家就可以把这些资料同生物地层学及其它资料综合起来。当区域勘探进一步发展时,各种各样有机地球化学资料,例如有机质的变化、成熟度、油气苗、油气显示和油气运移等各项资料,将使我们能够对盆地作出总体评价。

在一个沉积盆地中,油气生成的首要必备条件,是有足够数量的沉积有机质。当条件最有利时,在一种沉积物中,只有10%左右的有机质能够转变为可溶状态。因为这一部分可溶有机质在生成之后运移走的数量不会超过25%,所以某一沉积物目前的有机质含量与作为生油母质的原始有机质含量十分近似(亨特和贾米森,1956年)。

在非储油岩中能够生油的必不可少的总有机碳(TOC)最低含量很难确定一个界限,并且一个盆地同另一盆地也可能不同。尼克松(1973年)叙述过莫里页岩的生油岩分布特征与该层中储油层分布的关系,油田位于总有机碳 $> 2\%$ 、且往往 $> 3\%$ 的地区。菲利派(1965年)

在研究加利福尼亚第三系石油的成因时，发现洛杉矶盆地生油岩中总有机碳的平均值为2.9%；而文吐腊盆地则为2.1%。贝克（1962年）在研究切罗基群生油岩和储油岩的关系时发现在伯班克页岩的生油层段中，总有机碳平均为2%。

作为生油岩的非储油层必不可少的总有机碳（TOC）最低含量是多少还不清楚，而且还会遇到各种解释问题。清楚的是，无结构的海相有机质含量越高，生油岩的生油潜力就越大。生油岩一般公认的必不可少的总有机碳下限是：页岩为0.5%，碳酸盐岩为0.2%。总有机碳含量比这更低的岩样，一般不算作生油岩。

对有机地球化学家来说，另外的重要因素是：区分开哪些是生油的而不是生气的有机质，以及促使烃类生成和运移的主要原因。

沉积岩中的有机物质由三个主要部分组成（布雷德利，1970年）：

1. 可溶于有机溶剂部分：这一部分占沉积有机质的0.5~5%。它可溶于普通类脂溶剂，并可进一步用色层法（例如用硅胶或氧化铝色层柱）分离成饱和烃、芳烃及沥青质族分。简单地讲，地质体中的类脂抽提物包括正构烷烃、一甲基烷烃和类异戊间二烯类异构烷烃、环状的二萜烷和三萜烷、甾烷和某些四环萜烷。芳香族馏分包括极性化合物（酸和醇）以及中间有脂环的烷基苯、芳香族五环三萜系化合物、以及其它多环烃类。沥青质馏分包括由缩合芳环的扁片组成的高分子量化合物，这类沥青质馏分还常常包括含氮、硫、氧等杂原子的分子。这一馏分不曾象饱和烃馏分那样被许多学者用色谱和光谱技术成功地进行过分析，并被很好地表述过它的特征。

2. 不溶于有机溶剂部分：它构成了经过热解可以生成大量油的那种物质的重要部分。这种主要的不溶部分被命名为干酪根。它的结构很复杂，而且似乎来源于沉积作用期间聚合或缩合而成的不溶大分子。某些生物聚合碎片同样可以合并成干酪根结构。

3. 惰性物质：这种物质既不能溶解，又不能生油。有机地球化学的任务之一，是去解释地壳中为什么会有这类化合物存在，如果可能，能提出并检验它们从生物先质中形成的机理，以及确定它们在地质时期中的历史。

最后，当油已经找到时，有机地球化学家应当能够把石油与它们的生油岩作对比，并确定生油岩的大致成熟度。

1.1. 石油的成因

石油成因理论可分两类：无机说和有机说。早期的研究倾向于无机说。但是今天，绝大多数地质和地球化学家们认为：石油来自生物成因的物质。按照他们的观点，动植物活质的残体在泥质淤泥中埋藏之后，先被喜氧菌、接着被厌氧菌所改造。降解产物与细菌残体一起，在上覆沉积层压力、化学和物理作用下，进一步转化；转化阶段的温度可能不超过150℃。转化反应可以在围岩颗粒表面的催化剂作用下，在水、硫化氢、硫及其它无机物质参与下进行。

我们把支持地壳中的有机碳和石油归根结底是生物成因的观点的各种论据，综述如下：

(a) 有机质的某些组分，主要是从石油和沉积物中分离出来的甾族和三萜系，表现出旋光性（希尔斯和怀特黑德，1966年）。这是来源于生物有机质的一种特性。

(b) 埋藏有机质的 C^{13}/C^{12} 比值与生物有机质中的这一比值的相近程度，比与大气中 CO_2 的这一比值的相近程度要大得多。 CO_2 的生物固定作用包括这样一步，即在消耗 C^{13} 的情况下稳定的碳同位素 C^{12} 富集。

(c) 有的原油仍然表现出明显的大于1的正构烷烃碳数优势，就像植物类脂物蜡的碳数分布那样(库珀和布雷，1963年)。

(d) 沉积物中找到的许多化合物的化学结构，与那些从现存有机物中分离出来的化合物结构有密切关系(埃格林顿，1969年)。生物系统中化合物的合成，直接由酶催化控制反应按照少数几种基本作用来进行，其中有醋酸生物合成和异戊间二烯类的生物合成。常常看到，生物分子具有一种复杂的、极其特殊的结构，亦即从一定数目的碳原子中产生的只是某些复杂分子，而不是它可能产生的大量化合物(因为一个含30个碳原子的化合物，在理论上可以有 4×10^9 个异构体)。在生物死亡后，其中某些复杂的生物分子参加到地质环境中去，并且进入所谓成岩作用的转化阶段。C—C键是很强的键，足以在整个成岩时期的物理化学作用下保存下来，这样，原始分子的碳“格架”也就保存下来了(马克斯韦尔等，1971年)。所以，地壳中找到的许多分子，虽然在生物系统中没有发现，却具有同样的碳“格架”，并且因而同某些不饱和的含氧、氮的生物分子有密切关系。因此，沉积物和石油中都存在碳格架完全简化、但在结构上与通过生物合成途径而产生的分子有密切关系的那些分子，就被作为生物成因的证据。

作为指示生物成因的标志或“生物标记”的分子，必须具备的条件是：在漫长的时期中经历过各种不同的地质条件后，仍然很稳定，而且结构十分特殊，以致很难设想除生物成因以外还有别的其他成因(埃格林顿，1969年)。

在各种不同的作用下，有机质经历了各个不同的成熟阶段，直到最后释放出像油一样的物质。这些物质随运移流体一起运移，并聚集在低温低压带中。

在这里，石油作为一种单独相态集中到储油岩里，最后集中到油捕里。油捕在一种化学物理平衡状态下得以保存。用地球化学与其它地质方法相结合，可以发现油捕。

石油生物成因的论据，范围太广，本文不能详细讨论。但是，这些证据的某些比较重要的方面应当肯定下来：石油往往发现于沉积岩中，或与沉积岩有十分密切的关系，似乎从未发现在那些不利于地球上生物生存的岩石之中能生成石油。特雷布斯(1936年)十分强调他从石油中分离出来的卟啉的重要性，并把它与现存的生物相连系；在现存的生物中，卟啉核是一个十分重要的部分。与特雷布斯的发现相补充，近年来观察到石油中稳定碳同位素 C^{12} 比较富集，而 C^{13} 则贫乏。与此相应，生物合成作用，特别是那些依靠光合作用的生物合成作用，同样生成富含 C^{12} 的产物(埃奇林，1966年)。有机质比无机碳酸盐更富含 C^{12} 这一点，在整个地质时期中都是一样的。

1.2. 成熟作用

成熟作用是沉积物中的有机质在成岩作用中发生转化的一个通用术语。在年轻的沉积物中，有机质是不成熟的，而且除了有时在浅层因微生物活动而生成一定量甲烷之外，它的成烃量是极低的。

当沉积物被埋藏，或因其它原因招致温度升高时，烃类的丰度就增大(菲利派，1965年；蒂索等人，1971年)。这一点，在轻质液态烃中特别明显(罗杰斯和库恩斯，1971年；杜兰德和埃斯皮塔利，1972年；贝利等人，1974年)。这一过程称之为成熟作用。

在解释泥质生油岩和钙质生油岩之间的差别时，催化裂化作用可能是一个重要因素。直链化合物比起它们的侧链异构体所表现出来的优势，说明原先存在的大分子的热裂解在成熟作用中是一个主要因素。

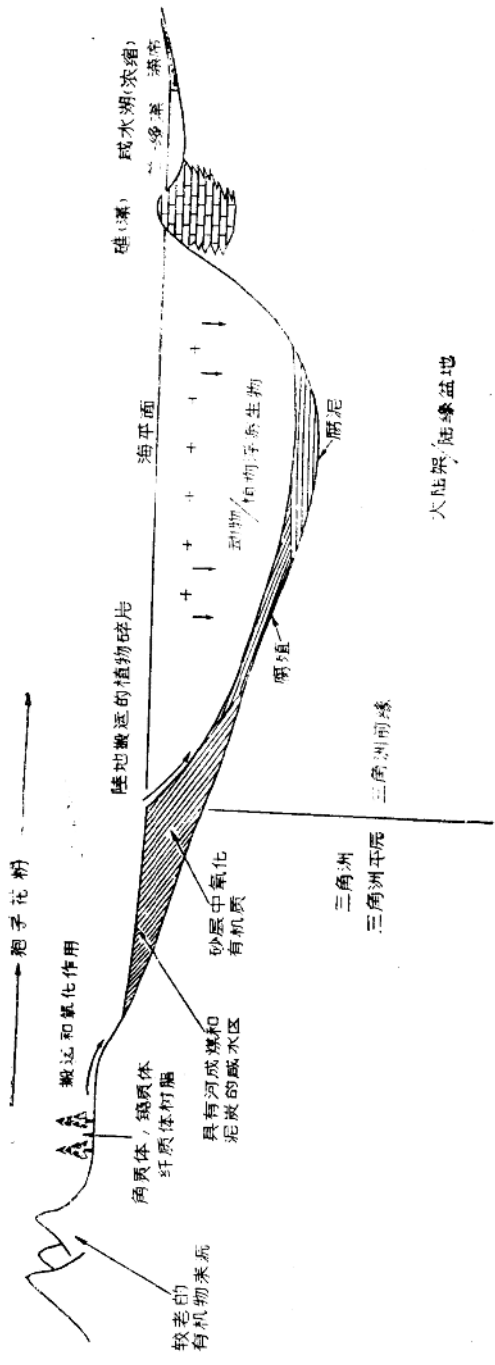


图 1 有机质和沉积环境

当岩石温度增高时（但是在 $C_2 \sim C_{14}$ 的所有烃类出现之前），岩石可以具有有限的产干气的的能力，但仍相当不成熟。当一个完整的烃类序列已经生成时，这一沉积物就是液态烃的母岩，因此可以认为是成熟的了。最初生成的是比重约为 20°API 的重质凝析油和年轻石油（萨美维娜和维利科夫斯基，1968年；罗杰斯等，1972年）。当成熟度继续增大时，轻质油就开始生成，直到比较重的分子发生一定程度的降解，从而具有生成轻质凝析油的能力为止。最好的生气母岩与更高的热成熟度有关（莫迪列夫斯基等人，1972年）。以后，当热变程度再增高时，释出的就只是干气；这时，母岩就只能具有生成干气的的能力了。这一阶段叫做有机变质作用（斯塔普林，1969年）。有机变质作用大约在 150°F 的温度时出现，位于岩石变质作用的绿泥石片岩相起点之下（伊文斯和斯塔普林，1971年）。经受过绿泥石片岩相变质作用的岩石中的有机质向石墨转化，并且不再具有生成任何烃类的能力。

不成熟的沉积物一般经济价值很小，而只有成熟了的沉积物才能生油。经受过有机变质作用的沉积物只有生成干气的的能力。如果它们再经受更高级的变质作用，那么就要把它们从生油岩中排除出去。因此，在任何剖面中辨认出生油岩的成熟度，是非常重要的。

评价成熟度的几种方法：

1. 镜质体反射率；
2. 直观色度法：确定热变指数；
3. 岩屑烃的气体分析；
4. 汽油系列的烃类分析；
5. C_{15} 以上的烃类。

下面，将详细讨论上述各种不同的技术。这里只简单提一下。

镜质体反射率 是用测定干酪根中的镜质体颗粒的反射率(R_v)来确定的。随着成熟度增高，镜质体反射率值也增大；它本身又反过来指示干酪根的成熟度。

热变指数(TAI) 是一种以测定透射光下干酪根的颜色为基础的方法（斯塔普林，1969年）。可以将样品中孢粉的颜色同已知成熟度的物质的颜色来作对比。另一个需要考虑的因素是干酪根的类型，因为有些十分成熟，以致可以作为生油岩的沉积物，实际上，由于它们所含干酪根的性质，决定了它们只能生气。

木质（有结构型）干酪根一般倾向于主要生成天然气；而非木质陆生植物的物质和藻屑（无结构型）如果成熟，都可生油。当有结构型干酪根生成缩合程度更高的天然气时，它在达到成熟点之前所需要的温度要更高一些（康托洛维奇，1968年）。

曾注意到，在那些未曾经受过温度高到足以生油的样品中，甲烷是唯一重要的烃类气体。在成熟了的油—温度区，分子量更高的乙烷、丙烷和丁烷气体比甲烷更丰富。那些在漫长地质时期中经受过更高温度的地区，石油可以降解为天然气，这时，分子量较高的烃类气体将要因裂解而降解，而甲烷将重又成为最主要的烃类。这样，岩屑馏出气体的温度——

$\frac{C_2-C_4}{C_1-C_4}$ ，就可作为沉积物成熟度的一个指标。

汽油馏分烃(C_4-C_7) 在现代或未成熟的沉积物中是找不到的，正如一般较高分子量的气态烃在干气区因变质作用而遭到破坏那样。所以，在非储油岩中如果有汽油馏分烃存在，就标志着这一地层已经成熟，可以生油了。

C_{15} 以上的烃类 同样也用作沉积物成熟度的一项指标。所用的参数是姥鲨烷/正十七烷和

姥鲛烷/植烷比值，再加上碳优势指数(CPI)。不成熟的沉积物的CPI值高，亦即奇数碳正构烷烃比偶数碳正构烷烃含量高（布雷和伊文斯，1961年）；而一个成熟了的沉积物，其CPI值接近于1。与此相应，未成熟的沉积物，其姥鲛烷/正十七烷和姥鲛烷/植烷的比值高；而成熟了的沉积物，姥鲛烷/正十七烷比值（0.3~0.7）和姥鲛烷/植烷比值（1.5~3.0）都低。

虽然镜质体反射率（ R_o ）为可能生油岩的热成熟度提供了最正确的定量数据，但是，为了作出最合理的解释，需要获得所有以上五项分析数据的相互关系，在评价生油岩的丰度时，需要作 C_{15} 以上的烃类分析。

-
- 译者注：从所列姥鲛烷/植烷比值=1.5~3.0来看，并不算低；从表11和图30中，也看不出随成熟度增高这一比值降低的趋势。在应用这一结论时，应当按照中国实际加以检验。

第二章 有机质的组成

沉积物中的有机质可分成两类，一类不溶相（干酪根），一类是可以溶解在大多数有机溶剂中的可溶相。干酪根主要由无定形干酪根组成，但具有大量的分散颗粒。可溶相很少超过有机质的20%。第三种是将岩石破碎加热或用酸处理时从岩石中析出的气体。

有机颗粒可以通过显微镜研究。这项研究通过用盐酸和氢氟酸处理样品去掉矿物杂质以后的干酪根提纯物，测定磨制的光片或薄片来进行。有机颗粒可以用煤岩学的显微结构鉴定出来，假如有机颗粒为无定形干酪根，则可以应用生物地层学使用的方法，根据腐泥沉积物中常见的组分来鉴定。由于很多组分可作为区分成岩变化的重要指标，所以可以测定它们当中的某些组分，并用作成熟指数。这类的例子有镜质体反射率和孢子色度。

2.1. 煤的显微结构

沥青煤是由各种可辨认的显微组分组成，称作显微结构，它可由煤岩工作者在沉积物中识别出来。

煤的显微结构分为三类：镜质组、壳质组和惰质组，其中每一类包含一种以上的组分。

2.1.1. 镜质组

镜质组来源于木质纤维，可区分为两种类型。无结构凝胶质是无结构的，而结构凝胶质不同程度地保存着细胞结构，细胞腔常常充满了无结构凝胶质或有时充满着树胶质。结构凝胶质被认为是由木质在含水的还原环境中腐烂而形成的。从无结构凝胶质的无结构形成得出这样的认识，它可以从弹性沥青或由风化木头的凝胶作用而形成。无结构凝胶质能以缝隙充填物形态出现的事实，说明毫无疑问至少存在过半流体状态的某些阶段。

镜质体曾经解释为来源于纤维素和木质素。按照该主题的观点，范克雷夫伦(1963)认为任何区分纤维素和木质素的想法都是无益的，因为具有蛋白质的木质素和纤维素在合适的条件下都易于产生腐殖质的降解产物。在最近的评论文章中库珀和默奇森(1969)阐明了镜质体是木质素、纤维素和含氮化合物的降解产物。

2.1.2. 惰质组

已知大量显微组分如丝质体、半丝质体、微粒体和菌类体，由于它们在加热时的不活泼性就都被归入惰质组中。它们的反射率比相应的镜质体高，以保存的多孔状结构作为证据，丝质和半丝质无疑是由木质素衍生而来的。然而其细胞不同于镜质体，它不是空的就是填满了矿物质。丝质体是在比镜质体干燥得多的条件下形成的，同时，认为它是在相对高的温度下形成的，并伴随着比较高的碳含量。半丝质体表现出镜质体和丝质体中间过渡产物的特性，认为后两种显微结构是半丝质体经过一系列保存条件后的最终产物。

微粒体一般认为是在需氧条件下形成的，尽管缺少植物学上的结构，还是认为它来源于经受了彻底分解作用的木质物质（范克雷夫伦，1961）。斯塔奇（1968）认为非晶质的微粒体是惰性碎片的植物物质，而晶状结构的微粒体，由于一般与小孢子有关，故也许是来源于细胞质。菌类体是劣质煤的组成物，同时是真菌类形成的。

2.1.3. 壳质组

显微组分的壳质体有四个组成部分，孢子体、角质体、树脂体和藻类体。它们的反射率都比相应的镜质体低。

作为全部具有化学结构特征的组分，它们是由烷基链和环状结构组成的。在成熟的早期，苯核很少存在，在成熟期间，伴随着化学组成的变化，有机物质外表颜色上的变化是从淡黄经橙色和褐色到黑色，因此在成熟的后期，其外形和组成方面都近似于相关的镜质体。

(a) 孢子体，在原生煤中孢子体一般多属壳质体。虽然孢子被压扁而平行于层面，但孢子外壳的变形常常仍然保持着其基本形态，因此在煤和沉积岩地层对比中这些显微组分是有价值的，所有孢子集合体都可被鉴别出来。同时已证明它在古生态研究中的价值（史密斯，1962）。组成孢子和花粉的物质，经常被称作孢子花粉，是一种由氧官能团和C—C连接的不饱和石蜡酯（常常是类胡萝卜素）的生物聚合物。在成熟作用的早期，大量的氧由脱烷基作用和脱水反应分离出来。接着发生烷基链结构重新排列，导致环己基单元的形成，同时由于损失了氢，导致苯环族的形成。

(b) 角质体是一种天然产生的羟基脂肪酸生物聚合物，它是形成陆地植物的角质体，具有蜡的外层。它的化学性质尚未完全证实，但是认为它具有孢粉的性质。

(c) 树脂体，虽然聚集在水下的木质碎片里存在着树脂体前身微生物衍生物的证据，但琥珀是了解得最清楚的典型树脂体。它常常从植物的渗流物中得到。从化学上来分析，在氧化聚合作用期间，它们具有由氧官能团连接的环烷烃结构，树脂体产状像具有贝壳状断口的玻璃块，并且颜色比相关的孢粉深。不同于其他显微组分的是随着温度和压力的增加，树脂体熔化和流动而且在煤中常常呈充填节理状。它也是不太稳定的。同时它比其他的稳定脂类组分老化得快的多，这可能是由于特别发育的环状结构所致。

(d) 藻类体在原生煤中是罕见的，但可以富集在藻烛煤（泥藻煤）的沉积物中。在那里它经常和其他的植物碎屑和矿物质共生。在油页岩中，藻类体以细胞的分散状球体或葡萄状形式存在，在细胞埋藏期间，其表现出富含类胡萝卜素脂肪，水解产物和聚合产物。藻细胞内壁碎片具有类似的结构，常常见于其他的沉积物中。藻类体通常含氧量较低，同时比共生的孢粉颜色更淡。尽管如此，在成熟期间，它也有上述同样的颜色变化。

2.2. 可抽提的有机质 (EOM)

在沉积物中可抽提的有机质可分成两类，烃类和非烃类。

2.2.1. 烃类

在原油和沉积物中没有其他化合物的组分像C₁以上烃类组分那样得到重视，这部分是由于历史的原因，因为大多数石油成因研究都试图在近代沉积物和生油岩中用脂肪酸、蜡、甾醇、三萜醇、以及植醇的分布和成岩作用来解释的缘故。

烃类从广泛多样的地质环境中分离出来，并在三百多万年的沉积层序中辨认出来了（霍林，1965和霍林，1967；巴格福恩和斯科夫，1967；麦克劳德，1968；卡尔文，1969；奥罗和诺努纳，1970）。沉积烃类在岩石圈内的数量和性质方面变化都很大，它们的成分与特定沉积物中的有机质类型、沉积环境和随后的地质历史有关。以油气藏形式分布在整个地球大陆地壳中的烃类局部聚集有重大的经济意义。在比寒武系老的岩层中，这些烃类很少富集成矿藏（莱复生，1967）。

然而油气藏是由运移过程产生的，从多数沉积岩中可抽提出的烃类含量一般只占整个岩石的一小部分，而抽提物只代表一定岩石的总有机质含量的一小部分。虽然沉积层中有机质成因大部分常常是生物圈和陆地圈生物的再分布，但一旦参与到堆积的沉积物中，有机物质就要受到生物化学和地球化学的降解作用。当沉积被充分地埋藏，产生一个无细菌环境时，生物化学降解作用就结束。地球化学作用的最终产物是甲烷和变质了的残余物。

最近的研究表明，由植物和动物生物合成的脂肪族烃只是特定有机物总类脂物馏分的一小部分，因此，烃类是直接进入有机碎屑沉积层序中的，尽管它在沉积作用的早期，不同数量的烃会受到化学和生物化学的降解作用，然而在自然界和人工实验中沉积层会产生烃类，在数量上大大超过原生烃类的进入量，因而，在有机质中一定存在着其他因素，能在地质条件下生成烃类。

曾经研究过许多活有机物中脂肪族烃，虽然还没有肯定它，但某些广泛分布的类型是清楚的。

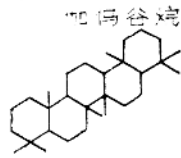
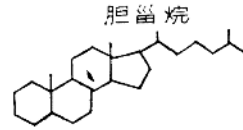
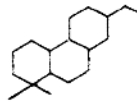
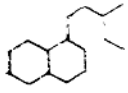
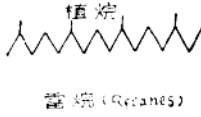
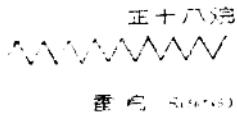
烃类已从许多高等陆地植物的表层蜡中分离出来。蜡以叶、花、种子的表层和大部分植物茎梗表层的形式出现，并且一般由脂肪族长链烃、酸、乙醇、酯的复杂混合物和有关的化合物组成（道格拉斯和埃格林顿，1966年）。直链烷烃、侧链烷烃以及不饱和烃已从各种植物蜡中分离出来，这已成为大量研究的课题，并用来做链烷分布方面的两个综合评论。一般来说，高等植物蜡正构烷烃表现出长链奇数碳占优势，正构烷烃的大部分处于 nC_{25} 和 nC_{33} 之间，在此范围内主要的同系物常常是 nC_{17} 、 nC_{25} 、 nC_{31} 和 nC_{33} ，而偶数碳同系物通常很少。显然，原始直链乙醇、脂肪酸和烷烃的演化和成熟可能通过温度和催化更迭作用导致碳优势指数的下降，在单一的地层中随着深度增加，相似沉积物中所看到的不同正构烷烃可以按照这种假设去解释。奥尔布雷克特和奥里逊的研究特别有益，因为他们测定的喀麦隆杜阿拉的长岩心是在较短的时间内沉积的，因而在有机物质中所观察到的任何变化不大可能是由于沉积条件变化造成的，发现烷烃含量在深度1200米平稳不变，1200米以下烷烃含量迅速增加并在2200米处达到最高值，随后烷烃含量突然下降，约在3000米以下平稳不变。这表明烷烃是由于酪根中的含氧化合物和/或直链物质的降解作用在1200米到2200米深度间形成的。在2000米以下温度较高，烷烃含量的下降解释为是由于高分子量组分的热催化裂解造成的。这些结论为不同深度正构烷烃的分布情况所证实，烷烃的形成与高分子量正构烷烃的增加同时发生。烷烃含量的下降是由于温度随着深度而增加，在消耗高分子量化合物的条件下，它与低分子量正构烷烃的增加相一致。

古老沉积岩特别是前寒武系的正构烷烃组分，因为原始植物的正构烷烃通常没有这种特征，所以没有明显的奇偶优势，这样的有机物可能代表前寒武纪的特征。绿河页岩（始新世）的正构烷烃组分特别有趣，因为分布曲线的研究提供了一个有用的植物类型指标，该指标对沉积物在沉积时产生的影响，与高等植物组分相一致，在 C_{30} 分布区有一个明显的奇数碳优势。正构 C_{17} 烷烃也是很突出的组分，表明有大量藻存在，因为这种烃类是现代藻类脂物的一个重要组成部分。

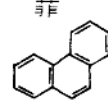
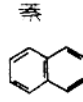
低等有机物对煤，并在很大程度上也对沉积物产生影响。有时发现富集藻的煤。在很多油页岩中藻也对有机物有影响。

从藻母岩中分离出来的正构烷烃在分布状态上再现图谱的类型是可以辨别的。海水藻和淡水藻的正构烷烃常常含 nC_{15} 或 nC_{17} 作为同系物的主要组分。生物属之间正构烷烃的

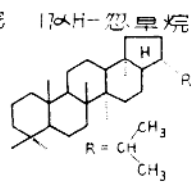
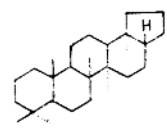
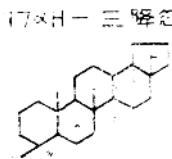
烃结构



芳香族



三萜烷



含氮化合物

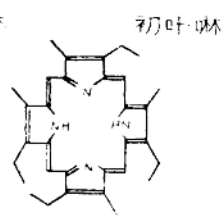
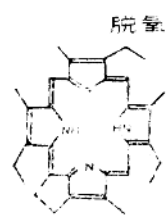


图 2 烃结构(图中忽草烷即文中藿烷；木耳烷即莫烷)

全范围是十分不同的,但当长链(例如,大于 nC_{23})同系物存在时,就没有明显的奇偶数链范围优势。这与在高等植物蜡中发现的分布状况正相反。从藻母岩中分离出来的简单支链烷烃也曾报道过。

烃类曾从细菌和霉菌中分离出来。从霉菌孢子蜡中抽提的正构烷烃表明与高等植物蜡的分布状况相类似。支链烃也曾报道过,它是霉菌类脂物的组成部分。细菌烃类往往是正构、支链饱和及不饱和的同分异构体的复杂混合物。然而,利用少量分析可以得出一般的推论。脱硫细菌去掉硫的正构烷烃显示一个平缓的 C_{25} 至 C_{35} 分布曲线, nC_{29} 为最大值,然而人工培养细菌类脂物的相对成分可能受人工培养基物性质的影响。在这方面,已证明高等植物的正构烷烃类型在不同地方收集的相同生物种之间显示出差异。认为光合作用和非光合作用的细菌可以表现出不同的正构烷烃类型。

从高等植物中分离出的支链烷烃通常比正构烷烃出现的量少。然而,在车前属植物种子的蜡中反异 $-C_{18}$ 烃类是由10%的总烃馏分组成的大量单一成分。烟叶蜡表明含有 C_{27} 至 C_{33} 范围的奇数异烷烃,以反 C_{31} 作为同系物的主要组分,以及含有 C_{28} 至 C_{34} 范围的偶数反异烷烃,以反 C_{32} 为主要组分。

已知异烷烃和反异烷烃存在于一些叶子的蜡中,一部分被确定在 C_{13} 至 C_{33} 范围内。天然蜡中,一般可以断定异烷烃含有一个奇碳数原子,而反异烷烃含有一个偶碳数原子。除了异烷烃或反异烷烃外,甲基-支链烃也存在于天然植物蜡中。

有一些关于从沉积层分离异烷烃和反异烷烃的报道,它们在地质样品中的出现,如上所述,可以由它们在植物蜡中的分布作部分的解释。在细菌和海相类脂物中,异支链酸和反异支链酸也可能是原始母体。

地质类脂物有一个异戊间二烯化合物型的骨架,它们具有重要的地球化学意义,因为它们几乎肯定与出现在同时期有机质中大量不同的异戊间二烯有关。其意义重要在于成岩作用和成熟作用产生这种地质类脂物,这一点可广泛用作地球化学的“生物标记”。

姥鲛烷和植烷是分布最广泛的无环异戊间二烯地质类脂物,它们在各个时代包括前寒武纪的原油和沉积层中都曾见到,它们常常是支链/环烷烃组成的最丰富部分,同时,它们和其他异戊间二烯化合物的共生物通常作为沉积层沉积时存在着的活有机质的证据。

姥鲛烷曾从植物类脂物和海相有机质中分离出来,并且还从漂浮在美国佐治亚湾的异常类似胶质的 *Bute Inbet* 蜡中分离出来,这些物质和其他现象可以部分地说明它们在岩石圈内的分布。植烷,不像姥鲛烷,未曾在现代海相沉积中发现过,并且在现代有机质中也很少,看来似乎这种普遍存在的地质类脂物是在成岩作用期间形成的。

强有力的假说证明姥鲛烷和植烷部分来源于植醇侧链叶绿素,植醇产生的叶绿素演化水解作用可能是反应的第一阶段,随后的氧化作用、脱羧基作用和还原作用导致植烷的形成。

由于热成熟的结果,异戊间二烯化合物比类似的正构烷烃更易受到降解作用,因为它们的支链较正构烷烃易于降解,因而 姥鲛烷/植烷 比值和它们相对于正构烷烃的富集表示成熟的标记。

其他的异戊间二烯化合物,例如, C_{15} , C_{16} 和 C_{18} 异戊间二烯化合物,一般是不丰富,并且在石油研究中的应用也是有限的。

在岩石圈内环状烃一般比无环烷烃丰富程度差,尽管它们广泛分布在植物界中,并为详细的骨架对比提供依据,而且也做过广泛地研究,有一篇关于在不同沉积层和煤中甾烷和三萜

烷的全面报告。有关于植物群和化石碳骨架立体化学对比的一些试验，伽玛谷烷和相应的3-β-醇，在绿河页岩中认出了 *Tetrahymanol*。 *Tetrahymanol* 曾在单细胞原生有机物和蕨类植物中发现过。

恩斯明格等人(1973)报道过最近引起人们兴趣的绿河页岩中霍烷系列的 C_{29} 至 C_{31} 化合物。范多塞莱尔等人(1974)指出，几乎分析过的所有沉积物中霍烷族的五环三萜烷都很丰富。恩斯明格等人的报告指出， $17\beta(H)$ 、 $21\beta(H)$ 系列一般表现为 C_{29} 非对映体和上述 C_{31} 霍烷的 $1/1$ 混合物中。这些工作者曾假定在整个地质时期 $17\beta(H)$ 、 $21\beta(H)$ 系列不稳定，同时转化为 $17\alpha(H)$ 系列的非对映体。在不同序列的镜质体和孢质体相类似的研究中，阿伦等人(1975)发展类似的关系，当 $17\alpha(H)$ 系列增加时， $17\beta(H)$ 、 $21\beta(H)$ 随序列的增加而减少，认为这种因素也许可以用作序列参数。

$17\beta(H)$ 、 $21\beta(H)$ 霍烷骨架在许多古老的和原始形式的植物界中发现了 ($17\alpha(H)$ 、 $21\beta(H)$ 骨架未曾在这种有机质中发现过)。这样的 $17\beta(H)$ 霍烷曾在蕨类、苔藓类、兰绿藻和化能营养细菌中发现过，检验出许多果胞系富含双线。例如德罗莎等人(1971)发现净重差不多 0.28% 喜热和喜酸的细菌细胞是由双线组成的。恩斯明格等人(1973)曾假设双线的生物化学烷基取代作用将产生霍烷系列 ($17\beta(H)$ 、 $21\beta(H)$)，这些霍烷系列在地质酸性条件下产生 ($17\alpha(H)$ 、 $21\beta(H)$) 霍烷。换句话说，通过带烷基的结合，粘土催化的双线并入不溶于酪根基质中，在后来分裂的状况下，可以游离出霍烷。然而在该系统对 C_{30} 链的终止是不好解释的。另一方面，怀特黑德(1973)认为 C_{30} 母体的微生物降解作用产生目前在成熟沉积物中见到的这种霍烷系列。

有很多资料证明了在沉积物中甾烷的产生。巴林盖姆等人(1965)报道过 C_{27} 、 C_{28} 和 C_{29} 甾烷的存在。墨菲等人(1967)接着把胆甾烷、麦角甾烷、谷甾烷鉴定出来。亨德森等人(1968)分离出 5α 和 5β -胆甾烷，而巴洛等人(1971)对化石甾烷碳13的核磁研究进一步肯定了这项工作。甾烷大量存在于动物中，也广泛存在于植物中，由脱羟基化作用和还原作用可以从甾醇中分离出甾烷。雷亚德等人(1971)应用同位素技术，证实了在模拟沉积物成熟的条件下，当加热绿河页岩时，胆甾醇产生 5α -和 5β -胆甾烷和许多异构胆甾烷。

烯属物质曾被报道在某些藻类的类脂组分中存在，曾经从各种不同的海藻中鉴定出 C_{17} 、 C_{19} 和 C_{21} 的单和多不饱和的正构烷烃。单和双-烯醇 nC_{15} 至 C_{17} 烃类认为是许多海藻的共同成分。

烯属烃类也存在于植物类脂物中，不同的种和各个不同植物部分含量有变化。斯特兰斯基和斯特赖伯(1969)指出，在植物蜡中，存在有三种烯烃，即直链、可能的支链和顺式分布的烯属无环异戊间二烯系，已知一般多不饱和的。苹果蜡含有 C_{15} 链烯法呢烯，是从 *Balanites sp.* 的种子，角鲨烯式异构体中分离出来的，类胡萝卜素型的链烯可以从许多具有花和果类色素成分的植物中分离出来。胡萝卜素特别是 β -胡萝卜素也产自植物光合组织中。

还从沥青质煤成分中见到了不饱和的脂族烃类。烷基-1 烯和烷基-2 烯曾被报道在一种特殊的煤中存在，一般链烯的分布类似于相对应的正构烷烃。尽管已知在沉积物中正构烯烃含量很少，这些组分可以代表烷烃的热催化转化产物和/或正构醇的演化脱水中间产物和/或未变化的生物类脂物。

有机质中芳香化合物的浓度很低，然而这些化合物在岩石圈中最丰富，认为是不同环状化