

# 地质资料汇编

(第五集: 油气地质专集)



科学技术文献出版社重庆分社

## 地 质 资 料 汇 编

中国科学技术情报研究所重庆分所 编辑  
科学技术文献出版社重庆分社 出版  
重庆市市中区胜利路91号

新华书店重庆发行所 发行  
陕西省宝鸡市人民印刷厂 印刷

开本：787×1092毫米<sup>1</sup>/<sub>16</sub> 印张：8 字数：20  
1977年5月第1版 1977年5月第一次印刷  
印数：3000

书号：13176·15

定价：0.85元

## 目 录

|                                       |       |
|---------------------------------------|-------|
| 国外有机地球化学进展.....                       | ( 1 ) |
| 关于石油地质学中的有机地球化学的评述.....               | ( 8 ) |
| 新近的石油成因论——成岩作用后期成因论的再次兴起 .....        | (20)  |
| 巨型油气藏及其对评价油气资源和油气成因特征的意义.....         | (32)  |
| 西西伯利亚洼地古生界含油性问题的.....                 | (41)  |
| 前高加索西部油藏、凝析气藏和气藏的分布与热力学条件<br>的关系..... | (46)  |
| 伏尔加河下游沿岸区域变质作用与储层和石油的特征.....          | (49)  |
| 碳酸盐沉积中有机质的运移.....                     | (53)  |
| 碳酸盐岩中油气聚集的特点.....                     | (56)  |
| 凝析气系统的成分在运移过程中的变化.....                | (60)  |
| 有机质的性质和成岩变化对石油形成的影响.....              | (65)  |
| 用石油地球化学原理寻找石油——以加拿大西部盆地为例 .....       | (71)  |
| 加拿大西部泥盆纪礁的发育及其与全新世礁的对比.....           | (78)  |
| 碳酸盐岩台地边缘的特征.....                      | (88)  |
| 礁油气藏的某些分布规律.....                      | (101) |
| 礁的含油气性及其构造分布规律与普查方法.....              | (109) |
| 古岩溶储层的成因.....                         | (118) |
| 石油与天然气的超深(6000米以上)查勘.....             | (121) |

# 国外有机地球化学进展

中国科学院贵阳地球化学研究所有机地球化学研究室

有机地球化学是研究自然界（地壳、天然水、大气等）产出的有机质的组成、结构、性质和它们在地球史中时间、空间上的分布、演化规律以及它们参与地质作用、影响元素分散富集的一门科学。它是地球化学一个新的分支，是有机化学在地球科学中渗透的结果。同时涉及到生物化学、物理化学、天文学等学科的知识。

有机地球化学的思想早在本世纪三十年代初就已出现，有机化学第一次对地球科学的重大接触，是1934年德国化学家特雷布斯（Treibs）从许多原油和页岩中分离鉴定出金属卟啉之时。由于这类化合物是动植物色素破坏后的产物，热稳定性较低，特雷布斯用它解释了原油的生物成因和低温历史，从而吸引了地质学界的注意。以后苏联维尔纳茨基不仅论述了有机质在地质过程中的作用，还亲自领导建立了第一个有关实验室——活质实验室（后更名生物地球化学实验室），从而促成了有机地球化学的形成。但真正引起广大化学、地质科学工作者们的兴趣和重视还是近二十年内，由于可燃矿产沉积的研究、污染的控制、生命起源的探索和对月球及其它星球表面的分析等而兴旺起来。1959年国际地球化学学会成立了国际性有机地球化学分会，1962年在意大利米兰召开了第一次国际会议，以后每两年都召开一次学术会议，并且都出版“有机地球化学进展”专辑，第六次有机地球化学会议是1973年9月在法国巴黎近郊Rueil—Malmieson召开的，同时也出版了专辑。一些国家还成立

了专业性的研究机构，如英国布里斯托尔大学化学系有机地球化学组、美国亚利桑那大学有机地球化学实验室等。随着新的分析鉴定技术突破了过去对有机质C、H、O、N、S等粗略统计的规范，进入对各种复杂有机质个别化合物的精确鉴定和结构分析，加深了对在地质史和人类生产活动中起积极作用的有机质的认识，有机地球化学更显示其强大的生命力。

## 自然界有机物的产状和分布

有机质在自然界分布十分普遍，除生物外，沉积岩含有机质约 $3.8 \times 10^{15}$ 吨，绝大部分呈分散状态产出，页岩中约含 $3.6 \times 10^{15}$ 吨，煤、石油分别为 $6 \times 10^{12}$ 吨和 $0.2 \times 10^{12}$ 吨。多数是由生物合成有机物转化而来，按其转化前的前身物分类，大致可分为蛋白质、碳水化合物、色素、木质素、酯类。

蛋白质，有水可溶性和水不溶性两种，是由若干个氨基酸按一定键结合而成，容易受蛋白酶和细菌的破坏降解，最后生成 $\text{CO}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 等。在降解过程中可以生成含氮化合物，如含氮碱类、喹啉、氨基酸和卟啉等化合物进入煤和石油中。

碳水化合物，它们是动植物残余的主要成分，它们有单糖、二糖和多聚糖淀粉、纤维素等，后者可由酶反应降解为单糖、二糖等，提供动物新陈代谢的能量。

色素，是动植物体内贮存太阳能和传送

能量的重要因子，一般含有与金属原子结合的吡咯化合物结构，它们随动植物的死亡埋藏而参与沉积物的形成。

**木质素**，这是一类具有苯基丙烷结构的芳香族化合物和黄酮类化合物的结构，开键可以产生酸性物质(如腐殖酸类)参与成岩作用和影响沉积环境和元素的地球化学循环。

**酯类**，在生物化学上它们通指不溶于水，而溶于醚、苯、氯仿等溶剂的有机化合物。它们是脂肪酸和简单醇类以及丙三醇、甾醇等的衍生物，可参与形成煤和石油。

这些物质在地质体中可以直接分解或结合成更复杂的克洛根后，再分解成其它碳氢化合物，如各种烷烃(正烷烃、异烷烃)、环烷烃(单环、稠环烷烃)、芳香烃(单环、聚环芳香烃)等。其分布如下：

**生物**：陆生植物含有较多高分子烃类，主要碳数分布在 $C_{23-36}$ 范围，烷烃奇偶比值高。海生低等浮游生物、藻类的烷烃主要属 $C_{15}$ 、 $C_{17}$ 、 $C_{19}$ ，奇偶比值较低，接近1，比陆生植物含较多姥鲛烷。厌气性的非光合细菌的 $C_{20}$ 以上烷烃/总有机质比值(以 $C_{17}$ 烷烃/总有机质为100计)为50—60%，主要成分是 $C_{18}$ 、 $C_{19}$ ；嗜氧性光合细菌为5—15%，主要成分 $C_{17}$ 。按此可以从沉积岩中烃类分布指示原始生物类型和沉积环境的氧化还原条件。

**土壤**：与现代沉积物有很大区别，主要成分是 $C_{27-33}$ (现代沉积物是 $C_{14-33}$ )，其中正 $C_{29}$ 、正 $C_{31}$ 、正 $C_{33}$ 占全部烷烃的70—85%，有显著奇偶优势。还有代表陆生生物色素演变而来的多环芳烃类。

**现代沉积物和古代沉积岩**：现代沉积物中有机质含量占干燥泥质物的1%，烃类100—200ppm，古生代页岩、碳酸岩平均含有机质为2.1%、0.29%，烃类分别是300ppm、340ppm，烃类/有机质比值随沉积岩时代增加而增加，现代沉积物中 $C_{3-14}$ 低分子烃只有痕量，古代沉积岩和石油中大量含这类低分子烃，并且随时代增加，其相

对烃含量增加，现代沉积物正烷烃有明显奇偶优势，古代沉积物和油则没有明显奇偶优势。

**天然水**：地层水、油层水含有烃类已为人们熟知，海水、河水、地下水中亦含有一定量烃类，它们以真溶液、混浊液、胶体溶液等存在，这些自然水中溶有 $C_{20-30}$ 正烷烃，烃类总量可达1ppm。

## 沉 积 矿 产

沉积有机质本身的聚集可以形成对国民经济有价值的煤、石油、油页岩等可燃矿产。对比和研究现代生物、现代海洋沉积、古代沉积岩有机质的组成、结构、性质以及研究石油的成因、生油层的演化和原油运移等是当代研究沉积矿床地球化学极为活跃的一个方面。

石油的成因有两种意见，库兹雅泽夫(Kudryavtsev)等人于1954年以来在莫斯科召开了四次讨论会，主张石油非生物的无机成因说，直至1954年还有波尔费耶夫(Porfirev)撰文阐述这种观点，认为石油可由碳、氢元素在上地幔热力学条件下生成，而后沿深大断裂运移至现在的储集层内，主要论据是有愈来愈多的有经济价值油捕发现在变质岩和结晶岩基底上。但绝大多数人肯定了石油生物成因的有机说，依据是原油和生油岩内发现大量具有生物标志的“化学化石”，如卞啉、异戊二烯烃类等从动植物色素衍生来的化合物和与脂肪酸有相似骨架的正烷烃，还有具有旋光性的有机组分等。但惠特莫尔(Whitmore)等认为“石油仅仅是生物合成的碳氢化合物的聚集”，这不能解释为什么生物本身游离烃类含量少，却能聚集含大量烷烃的石油？为什么生物和现代沉积物正烷烃奇偶优势明显，古代沉积岩和石油的正烷烃却无奇偶优势？为什么石油和古沉积岩比生物和现代沉积物含有更多低分子烃？布雷(Bray)、伊万

斯 (Evdns)、埃德曼 (Erdman) 等人则提出石油是由生油母质经成熟成岩作用后的产物, 即热裂解成油的晚期成熟说。这种观点为多数人赞同, 1966年国际有机地球化学协会欧洲会议34篇论文中, 与石油有关的24篇中就有11篇为热作用生油论文, 拉普兰特 (1974年) 除指出克洛根裂解成油外, 并提出了成气、生油母质的不同组成结构, 1973年第六届国际有机地球化学会议则进一步用热化学分解法研究指出生油母质成油程序为富非酸→腐殖酸→不溶腐殖酸→油母质前驱物。这个成熟过程反映为石油演化。

如何评价生油岩对于寻找勘探有利地区、有利层系和评价岩石生油能力极为重要, 这涉及到岩石有机质含量、有机质类型 (是否有利于成油)、有机质演化程度和沉积环境等方面。关于有机质含量, 法国埃尔夫公司根据吉曼研究结果指出生油岩标准可按碳酸盐矿物含量分为三类: 碳酸盐含量小于20%, 则有机碳应大于1.14%; 碳酸盐含量介于20%和45%之间, 有机碳应大于0.52%; 碳酸盐含量大于45%, 则有机碳应大于0.24%。有机质类型实际上是生油母质质量问题, 菲利皮 (Philippi) 等利用正烷烃碳数分布以及克洛根元素分析等区分陆生植物和海生动植物等以评价生油母质生油能力。石油的演化近年来研究最盛, 主要是通过对比不同时代不同深度沉积物有机质和不同时代原油的有机组分差异, 发现生成石油烃的数量主要决定于沉积物经历的时间和温度, 同时也是埋藏深度的函数, 时间和温度可以相互补偿。1975年5月在东京召开的第九届世界石油会议, 小组讨论中就有四篇专门讨论时间、温度对于石油生成关系的论文。迄今已知有经济价值的油田不晚于中新世, 拉普兰特 (Laplante) 指出大量生成石油烃类的温度, 渐新世为77℃, 下中新世为86℃, 上新世为96℃, 对于更新时期的沉积岩则需更高的温度条件。黑德贝格 (Hedberg)、蒂索特 (Tissot)、索柯

洛夫 (Sokolov)、瓦索耶维奇 (Vassayevich) 等研究指出, 主要生成石油的温度和埋藏深度大致在50—160℃、1000—3000米, 为了找出演化模型, 划分演化阶段, 蒂索特主要用正烷烃、环烷烃和芳香烃的分布将巴黎盆地石油的形成划分为三个阶段, 他还指出克洛根降解成石油烃是一级反应。最近康南 (Comman) 据此反应动力学, 统计世界各盆地油田资料和实验数据, 指出生油岩生成大量烃类的时间、温度关系为

$$\log t = 3014 \times \frac{1}{T} - 6498 \quad (t \text{ 以百万年计, } T \text{ 指}$$

绝对温度), 这些研究结果都有益于进一步探明石油成因和有机质在地下反应的机理。

此外有机质与金属元素可以形成络合物, 并对于它们的地球化学循环起着积极作用。研究这些元素与有机质的关系, 对于某些金属矿床的成因和矿产资源的开发都十分重要。现在已知铀、锆、钒、铜、银、钴、镍、铍、铁、硒等元素都能和有机质形成络合物, 而且发现某些元素与一定类型有机质有特殊联系; 如铀常与褐煤、页岩有机质共生, 锆与煤、钒与沥青质页岩共生等。腐殖酸对硅、钙、镁、铁磷等元素的搬运和沉积对某些矿床的形成起着重要作用, 如它可与铁生成胶体盐进入沉积盆地和从生铝岩中除去硅、铁而形成某些沉积铁矿和铝土矿等。出于资源勘探目的, 当前国外对于沉积放射性、稀有和分散元素矿床的成因与有机质的关系的注意已成趋势。

## 生命起源

生命起源问题是天体史、生物史、地球史研究的重大问题, 恩格斯说: “**生命是整个自然界的結果**”, 因此如何科学地阐明地球史上非生命物质自然发展, 演化成生命物质, 阐明无机物向有机物, 非生命向有生命转化的质变机制, 是捍卫马列主义的辩证唯物主义认识论, 反对唯心主义形而上学的光荣任务, 这对于利用掌握生命现象发生发展



的规律,实现人工创造新生命、改造旧生命亦有重要现实意义。例如一旦证实叶绿体可以自由存在,并出现在真细胞前而不依附于植物体生成,就可以实现人工合成食物的前景。有机地球化学则负有研究早期生命出现前,前生命时期有机物的产生、演化和通过后期生命物质破坏产物以确定生命产生的时间、地点及其演化序列的使命。

前生命时期有机物的产生是化学演化的过程,现在有许多假说,如认为地球初期高热的大气和海洋在紫外光和放电作用下, $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ 等合成了许多简单的化合物如糖、氨基酸等建筑生命的基础物质。关于它们如何转化为生物大分子、前细胞生命体、单细胞生物和多细胞生物的演化序列正处于积极探索阶段。

生命出现后主要是生物进化。地质上追踪生命开始的时间和地点,由于六亿年以前的软体动物、微古生物、藻类、菌类和那些更原始的生命物质很少和很难以形态保存下来,所以必须研究那些原始生命物质在地质历史中分解、转化后的遗迹——具有生物标志的化合物,找寻它们演变的条件和演化序列,卡尔文(Calvin)称这些化合物为“化学化石”,并且引用“分子古生物”概念来研究生命起源。人们不仅关心地球上如何出现生命,也关心是否有宇宙生命的存在或地球独立为行星前就已有了合成生命的物质基础,所以我们研究“化学化石”必须研究前寒武纪岩石、陨石和月样等。为此,研究时涉及要区分原生有机质和污染有机质、生命前的有机质和生命遗留的有机质以及成岩作用过程中各种有机物的关系。

**前寒武纪岩石:**米恩申(Meinschein)、埃格林顿(Eglinton)、贝尔斯基(Belsky)等人曾报导过美国密执安州农尼苏克(Nonesuch)建造的页岩(十亿年前)、加拿大安大略省冈弗林特(Gunflint)含铁建造的燧石(二十亿年)和美国明尼苏达州的

索丹(Soudan)含铁建造的岩石(二十七亿年)中都发现有高分子量烷烃,其中还有饱和异戊二烯烃如姥鲨烷和植烷等。霍林(Horing)对三十二亿年的南非(阿扎尼亚)\*前寒武系菲格·特里统可溶有机组份进行分析,发现有明显正烷烃和异戊二烯,并用实验表明它们的碳同位素比值与光合作用生成的组份一致,这些结果不仅说明生命很可能在菲格·特里时期已经形成,而且光合作用在这时期已经很活跃。

**陨石:**碳质球粒陨石的含碳成分对于天体演化和生命起源的环境转化阶段及其初级有机合成的寻找具有重要意义,碳质球粒陨石含碳量高达7%,大部分是以有机物存在(仅次于碳酸盐),非有机碳的量占1%,可溶有机质不超过总有机碳的30%,的确在某些情况不能抽提的有机质多达95%而难以分析,它们大多是无定形芳香聚合物。海斯(Hayes)分析表明碳质球粒陨石含有烷烃、芳烃、脂肪酸、吡啶、醇、糖、氨基酸等。这些化合物可能是陆外生命的遗迹、早期太阳星云非生物合成或地球上的污染物。克文沃尔登(Kvenvolden)等在澳大利亚默奇森陨石1969年9月降落后的几个月内就分析了其中氨基酸,指出有17种氨基酸,它们属于R-型外消旋氨基酸,是原生早期太阳星云中的非生物化合物。对于早期认为有与陆地上相似的生物成因氨基酸的莫拉(Murray)陨石,近年奥罗(Oro)等人重新切开分析后,证明有10%的氨基酸属于化学成因的,其余大部分是陆源污染所致,从而否定了陆外生命物质的存在。

**月球:**从1966年起就对月尘、月岩中有机质进行了分析,一致认为含有一氧化碳、二氧化碳和甲烷。庞纳波鲁马(Ponnamporuma)等人、奥诺等人、纳吉(Nagy)等人、福克斯(Fox)等人四方面都肯定月样中有氨基酸,但至今对它们的产生和意义尚未取得一致意见,因为1970年对阿波罗-11的样品

•在白人种族主义者统治下。

分析结果,穆尔非(Murphy)、纳吉等检出有各种氨基酸68ppb,盖尔克(Gehrke)和奥诺等却没有鉴定出来。以后许多人1971年对阿波罗-12,1973年对阿波罗-14和阿波罗-15、阿波罗-16样品分析后,都未获得一致结果,只肯定在抽提物水解后有微量氨基酸存在,最多不超过70ppb。因此,现在仍保留几种假说,认为这些氨基酸可能是由于实验室、大陆或飞船排气污染或其它前身物分解产物。

## 沉 积 作 用

有机质对沉积物的形成和造岩过程起着积极的作用,韦尔特(Welte)指出,仅仅1—2%的有机质就强烈地影响沉积物的性质和沉积活动,如海底含氮化合物的分解使沉积环境碱性增高,导致氧化硅的溶解和碳酸盐的沉降加速;有机质提供微生物新陈代谢,代谢过程反过来引起的有机化学反应改变沉积环境;有机质含量控制着沉积物的物理机械性质和贮水性、孔隙性和压缩性等。因此对滨海沉积物有机质如烃类、色素、氨基酸、醌类、有机酸类的分析研究,对海洋沉积环境、沉积物类型、沉积速度的认识和海港建设、军事设施,海下工程和海底勘探都有重要意义。此外由于有机质物理、化学的活性,如对温度、压力、生物作用的敏感,它在沉积物中含量的多寡和类型与古气候、古环境、古构造有密切关系。研究它们在古沉积物中含量的变化和质的区别,对于恢复地球历史,认识过去造山、造陆、海浸、海退和当时大气组成,气候条件的演化以及生命物质的繁衍都有重要意义。

## 环 境 污 染

生物影响元素的分散富集,各种元素又影响着生物的繁殖和发育,由于有机质影响着元素的地球化学循环,因此地质体内有机

质的分布和作用又直接与生物群落,即它们的生长、繁殖、分布与人类健康密切相关。由于石油开发日益扩大,石油污染对海洋的污染也愈加严重,随着日益复杂化的人为环境和自然环境,加剧了影响人类健康的因素(如日本因聚氯联苯环境的污染已使不少人患病死亡。由于这种化合物的稳定性和它的自然循环,甚至在北冰洋鲸鱼体内也有发现)等,有机地球学研究的一个崭新内容就是对污染的控制,目前主要是对土壤、河流、大气中各类有机物的分析鉴定,弄清它们的分布与人类健康和动植物生长的关系,达到控制污染,改善环境的目的。现在对致癌物质的研究,初步认为大气中多环芳烃是一种有机致癌物质。

## “化学化石”

从研究生命起源和生物进化出发,1967年卡尔文和埃格林顿称那些生命遗迹——建筑生命的具有生物标志的化合物为“化学化石”。如1934年特雷布斯从原油中鉴定出的卟啉(色素分解产物)和1954年阿贝尔森(Abelson)从化石贝壳中测定出的氨基酸等都是“化学化石”。随着有机地球化学研究的发展,分析测试技术的完善,从地质体里鉴定出的各种化合物数量愈来愈多,所谓化学化石是指那些不是非生物合成的、有生物合成分子骨架的化学稳定性较大的有机化合物,如卟啉、氨基酸、烷烃、异戊二烯烃、三萜、碳水化合物、脂肪酸等。特别是作为化学化石的有机化合物在地下对于物理、化学条件的反应远比形态化石灵敏,种类远比形态化石丰富(已知动物有90,000种,而沉积物中叶绿素-a的衍生物却有 $2 \times 10^5$ 种),它们正日益被广泛应用于解释各种地质现象和应用其他实践之中。

**卟啉:**卟啉是一类色素衍生的四吡咯环结合化合物,它们可以反映环境条件和作为地下化学环境和母岩成岩历史的记录。由于



叶绿素吡咯核上取代的乙烯基、羰基可被逐渐氢化脱去,研究卟啉的逐渐氢化,可以弄清地下还原过程和成岩作用中氢的给出体和接受体的反应;由于酶反应、热脱羧和还原作用可使以酯或酸形式存在的四吡咯化合物转化为无羧基素,研究色素的酯和酸逐渐成岩转化为碱性色素,可以弄清造成地下这些反应的环境条件;叶绿素和血红素是镁和铁的螯合物,化石卟啉可以是无金属和有镍或钒的螯合物,镍的螯合作用快,钒的螯合物较稳定,由此可以研究微量元素和沉积物中有机质的相互反应;血红素和古代卟啉中缺乏叶绿素的饱和异构环状化合物,沉积时间长了以后,环开链可增加血色素型色素优势,因此含异构环和非异构环色素比值,可反映年轻沉积物中动植物相互关系和古沉积物中经历的沉积作用;卟啉中一个或多个吡咯环通过烷基闭环氢化结果生成生物中没有的苯环),测量成岩作用中苯基卟啉出现的速度可反映卟啉释氢促使分子间或分子内还原反应的难易程度;四吡咯的金属螯合物能经受较强成岩作用,沉积物中四吡咯金属螯合物与游离色素的组成可作较早成岩作用阶段的“冻结”记录来帮助了解沉积物的组成历史。

**氨基酸:** 早于1908年在土壤中就已发现氨基酸,直至1954年阿贝尔森首先从化石贝壳、化石骨头中分析出氨基酸,才开始认识它代表生物蛋白质分解产物在地质体中保存下来的地球化学意义。由于氨基酸有各种差向异构体,由不对称基团造成的R-型和L-型旋光氨基酸在地质体中出现情况,已被用于识别生物、非生物成因有机质以解决对生命起源的认识。

阿贝尔森用实验在不同时间、温度下加热丙氨酸的溶液,指出其稳定性足以保存十亿年以上。海尔(Hare)等人发现氨基酸稳定性还受pH影响。1969年阿贝尔森通过模拟实验,建立了氨基酸在溶液中的热稳定性次序。比较稳定的有丙氨酸、甘氨酸、谷

氨酸、异白氨酸、脯氨酸、缬氨酸。中等稳定的是天冬氨酸、赖氨酸、苯基丙氨酸。不太稳定的是丝氨酸、苏氨酸、精氨酸、酪氨酸。以后瓦勒梯恩等人对贝壳和腐殖酸中氨基酸进行的热稳定性实验也获得相似结果。因此现在氨基酸被视为一种地质温度计,开拓了它在地热学上的应用。

海尔、米特雷尔(Mitterer)、阿贝尔森等人研究氨基酸曾发现异白氨酸普遍含于现代到中新世的贝壳中,别异白氨酸在活贝壳蛋白质中没有,但随化石贝壳逐渐增老,它对异白氨酸的相对含量却逐渐增加,到中新世时达到平衡。他们使用酶反应技术模拟了化石贝壳中D-型和L-型氨基酸异构体间随地质时间所改变的相对丰度,指出L-异白氨酸可转化为D-别异白氨酸,却不会形成D-异白氨酸和L-别异白氨酸。由此可以应用氨基酸的消旋化程度确定贝壳年龄,从而于1969年提出用氨基酸作化学的地质年代计。同时也提出这类研究可用于地质热力学和地层对比。如贝达(Bada)1973年就应用氨基酸消旋化测定了骨化石经历的古地温,密特雷尔(1974年)叙述了应用氨基酸消旋化研究来对比地层单元、修正放射性碳年龄和测定渐新世海面波动性等。

关于地质年代学的应用,贝达等人曾指

出L-氨基酸  $\xrightleftharpoons[k_2]{k_1}$  D-氨基酸遵循一级反应动

力学;魏密勒尔(Wehmiller)等提出测量公式:

$$\frac{X_0 - X}{X_0} = \left[ - \left( 1 + \frac{k_1}{k_2} \right) k_2 t \right]$$

$X_0$ : 平衡时的[D-]/([D-]+[L-]);

$X$ : 任何时间的[D-]/([D-]+[L-]);

$k_1$ 、 $k_2$ : 是L-氨基酸和D-氨基酸的一级反应速度常数;

$t$ : 年龄

对于没有对映体的氨基酸 $X_0$ 为0.50, L-异白氨酸和D-别异白氨酸,如果 $k_1/k_2$ 选

为1.25, 则  $X_1$  为0.56。以后克文沃尔登等1973年对加勒比海沉积物的氨基酸消旋作用研究结果, 表明它们的消旋化不完全遵循一级反应动力学, 但对于骨头化石等却和溶液中氨基酸一样遵循一级反应动力学, 可用上述公式测定其年龄, 对于海洋沉积物中, 各种氨基酸有其不同的随时间变化的消旋化反应速度, 因此在应用时需具体处理决定。

**异戊二烯类烃:** 它们是残存在地质体内的一类具有生物标志的化合物, 叶绿素分解后可产物各种碳数的异戊二烯烃, 生物中普遍为  $C_{10}$ 、 $C_{20}$  异戊二烯烃, 在成岩过程中, 低分子异戊二烯烃相对含量增加, 所以也是反应成岩历史的指标。最近尼基柏克 (Lijmbech) 在第九届石油会议上指出, 在开放的水沉积环境下, 植醇易于氧化为  $CO_2$ 、 $H_2O$ , 致使姥鲛烷相对含量低; 在泥炭沼泽环境, 植醇在微生物作用下转化成植酸, 然后脱羧生成姥鲛烷, 因此其相对含量高, 从而提出用姥鲛烷/正十七烷比值反映沉积岩沉积环境, 即比值大于1为泥炭沼泽相, 小于0.5则反映开放水盆沉积环境。此外, 里德 (Reed) 等于1975年使用对比研究不同岩样中异戊二烯烃的分布, 根据其相似程度进行地层对比, 对加利福尼亚东部两个更新世盆地的湖相沉积物进行对比, 得到满意的结果, 从而提出用这类化学化石在缺乏形态化石的沉积序列里进行地层对比, 并引用了“分子地层学”来表示“化学化石”在地层学上的应用。

随着有机地球化学研究的成果提供了某些矿产成因理论和对资源勘探开发的应用, 以及丰富了人类对于地球科学中认识自然规律、解释地质现象、开拓新的研究内容和研

究领域, 有机地球化学已经显示出广阔前景。但是, 由于天然产出的有机化合物的数量相当繁多、性质相当复杂, 摆在我们面前的任务极为艰巨。首先是分析鉴定这些化合物 (有的是痕量), 其次是认识它们在地下环境中的化学过程, 即它们生成、转化、破坏情况, 并有目的地选择那些有价值的化学化石及用其分布规律达到认识自然、改造自然的目的。

有机地球化学现在的研究已不能停留于像古生物学初期那样为发现一个新的种属而欢欣, 是该回答一些基本问题的时候了。例如当今世界研究最活跃的石油地球化学, 我们对于有机质在地下的地球化学反应定量的作出回答以及关于它们在地下的反应速度、机理的认识就很不充分, 一旦认识清楚, 对于指导勘探开发将有重要意义。所以近来在分离分析地质体中各种有机化合物的同时, 模拟各种地质条件, 研究有机化合物在地下温度、压力、时间、催化等因素影响下的反应速度、范围、机制已成趋势。其中包括有机质和无机质的相互作用关系, 如粘土矿物吸附有机质和其表面阳离子催化有机酸脱羧以及加速裂解等。我们相信随着分离分析地质体内有机化合物技术的提高和各种模拟自然过程的完善以及充分的运用沉积学、矿物学、岩石学以及生物学、物理化学、天文学等的知识和成就, 有机地球化学的研究成果一定会有应用于石油等可燃矿产和其它沉积矿产的勘探、生命起源的探索以及环境污染控制上发挥巨大作用, 并且逐渐扩大和充实其在地热学、地层学、地质年代学等领域方面的应用价值。

### 主要参考文献

- [1] 田口一雄; 1973, 炭化水素の有机地球化学, 《地质学杂志》, 第79卷, 第8号, 569—584页。
- [2] 田口一雄; 1972, 石油の成因—生物

地球化学的及接近—《科学》, Vol. 42, No.2, pp 58—65.

- [3] Tissot, B. et al., 1974, Influence of nature and diagenesis of

- organic matter in formation of Petroleum《AAPG》Vol.58, No.3, pp.499—506.
- [4] Pofirev, V.B.: 1974, Inorganic origin of petroleum.《AAPG》Vol 58, No.1, pp.3—33.
- [5] Connan J.: 1974, Time-temperature relation in oil genesis,《AAPG》Vol 58, No.12, pp.2516—2518.
- [6] Laplante, R.E.: 1974, Hydrocarbon generation in Gulf Coast Tertiary Sediment,《AAPG》Vol 58, No.7, pp.1281—1289.
- [7] Reed W.E.et al: 1975, Molecular Stratigraphy,《Nature》, Vol 254, pp.127—129.
- [8] 秋山雅彦: 1973, 化学化石によつねる诸问题,《地质学杂志》,第79卷,第8号,563—568页.
- [9] Blumer M.: 1974, Chemical fossil: trends in organic geochemistry.《Pure and Applied Chemistry》Vol 34, No.3—4, pp.591—609.
- [10] Sylvester-Bradley P.C.et al.: 1971, Environmental parameters for the origin of life,《Proc.Geol.Ass.》Vol 82, pp.87—135.
- [11] Kvenvolden K.A.: 1975, Advances in the geochemistry of amino acids,Annual Review of Earth and Planetary《Sciences》, Vol, 3, pp.183—212.

## 关于石油地质学中的有机地球化学的述评

R. 迈因霍尔德

**摘要** 通过对世界有关文献资料的分析,阐述了与石油地质问题有关的有机地球化学的进展情况。目前,关于地表地球化学勘探,尚无新的方法可以报导;一些已知的方法获得了进一步的充实。孔隙水中的有机质特别引起研究者的注意;鉴于诸多影响因素的存在,不能把有机质的绝对值用作勘探手段。然而,结合其他的方法则是一种有用的辅助手段。进一步确认,石油组分是可以在近代沉积物中形成的。在石油的成因方面,更广泛地研究了有机质的成岩过程。发现,其中必定会出现一系列迄今未引起注意的反应,尤其是除粘土矿物以外还需要一些其他的催化剂。克洛根成岩作用的更广泛的研究,使得对地质模型的认识、尤其在温度效应方面取得了进展。对于同位素地球化学和石油成因以及石油在迁移过程中的变化问题,还是认识不足的。在这方面,尚需研究在地质上已确切阐明的模型。

### 引 言

本文是作者在本刊1972年18卷6期上发

表的一文的续篇。在此期间,召开了有关该问题的两次国际会议,并由地球化学协会与国际地球化学和宇宙化学协会于1973年

9月30日到10月4日在布达佩斯举办了第八次布尔诺、哥麦恩、克拉科夫和布达佩斯石油研究所联合地球化学会议以及于1973年9月18日到21日在法国巴黎举行了第六次国际有机地球化学会议。一批数量较多的有关的著作在国际地质会议文集第五部分(1972年,蒙特利尔)已有介绍。此外,1972年,荷兰阿姆斯特丹埃尔塞维尔(Elsevier)出版了一本新的杂志《地球化学勘探(Journal of geochemical exploration)》。再者,又有一大批论文和书籍刊行,要想一一详加探讨是不可能的。所选择的,只是那些从笔者看来对于本评述有意义的文献,而且只限于报导对勘探有用的研究成果。

至于新近的著述,尚无法在本文论及。

## 概 述

在亨特的一篇著作(Hunt, 1972)中,重新计算了地壳中的烃含量。他根据有机碳和无机碳含量提出了岩石圈和水圈以及各种岩石类型的烃值。斯维司(Švec, 1971)只研究了深层水的有机质含量,得出上部5公里内的平均值是50毫克/升。这样总计有机碳的数量是 $2.5 \times 10^{12}$ 吨,其数量级与大洋中的有机碳一样。这在韦尔特的一篇文章(Welte, 1972)中作了进一步的阐述,他综述了石油地质学中有机地球化学的现状并简明、确切地探讨了该学科在勘探中的应用。

## 地表地球化学勘探

这方面的新方法还没有见到报导。霍维茨(Horvitz, 1972)对气体示踪法(Gasspürmethode)作过某些正确的批评。史密斯和埃利斯(Smith和Ellis, 1963)曾怀疑,这种方法能获得确切的结果,因为从树根和草中可提取出饱和烃和不饱和烃,而

且其数量必定将掩盖由矿床气体产生的每一种异常。近来,霍维茨表示,这种看法是不确切的,因为从200克土壤中的1克植物中分离出的烃含量小于1ppb(10亿分之1),这比无远景地区的背景值低得多。在远景地区出现的异常至少是25ppb。出现误差的原因是缺少分析和提取技术。

莫西钦科和伊凡诺夫(MusičENKO和Ivanov, 1973)发表了一些用氦(He)法取得新的试验成果。氦异常一般是小的,只比空气中的大5—10%,需要十分精确的分析。发现,在油气藏上的土壤-空气中的富集系数是1.2—1.4。He的丰度随着提取深度(10—30米)增大而提高。辨别矿床上的异常对于地质工作者是不成问题的。格奥杰克扬等人(1973)提出,气体示踪法的勘探水平的移动深度为300米—600米(水溶气体)。他们仔细观察过在这种深度的制图钻孔中的气体异常对比值。发现,在矿床上CH<sub>4</sub>的对比值是4.1—8.4,而高级同系物的总对比值是1.8—5.2。不过,这里必须重复提一下,在前一篇评述中所说的:地表地球化学勘探的快速而价廉的优点正在消失。

杰勒德(1973)借助数学原理进行气体测量。从统计上确定了同区域水平面和异常地带相应的土的总数并把有4倍标准偏差的土的分布值视为异常。分析了吸附在土壤上的气体,每一次都在一个狭小的地段内取一整套的样品,这就避免了取样的偶然性。

莫吉列夫斯基等人(1973)发表了关于用气体生物化学探查方法(丙烷-丁烷细菌法)研究表层和深层水所取得的一些新的成果。在前乌拉尔拗陷、立陶宛和立陶宛沿岸的波罗的海海域、里海、前喀尔巴阡拗陷和俄罗斯地台区进行了这种研究。在此基础上作了一些有效的钻探工作。

笔者(Meinhold, 1973)曾报导过一些新的地面放射性测量的研究结果。钻孔样品的伽玛辐射总强度以及MsTh<sub>2</sub>, RaC+C'和K<sup>40</sup>组分的测量表明,岩石中的粘土含

量同辐射强度之间常常只存在着一种松散的联系,趋势是辐射强度随着靠近烃藏而变小,RaC尤其是这样。因此,在伽玛异常形成过程中同时出现两种效应:岩性效应和次生地球化学效应。最明显的异常出现在浅水区。由此可以推论,溶解效应是出现负伽玛异常的原因。普罗科罗维奇等人(1971)还研究了早就发现的,并可作为勘探辅助手段的铜的一种效应。从烃床上升的气体在地表形成了具有异常pH值(0.5—4.5)的酸性环境(正常值为7.5—8.5),因此含游离硫磺、石膏和硫化铁。这就是长久来在中东产油区叫做加契-图鲁什(Gatschi-Turusch)的“酸性石膏”。

## 水地球化学勘探

E.A.巴斯多年来主要从事把可溶有机质用作勘探准则的试验,其中特别研究了苯及其同系物、酚、有机酸、醇和氨。斯维司(Švec, 1972)发现,在油藏附近有较高丰度的脂肪酸,而在气藏附近没有。相反,环烷酸和酚的含量不能作为可靠的准则。一系列其他著作还探讨了产生影响的因素。

马图谢维奇和斯维司(Matusevič和Švec, 1973)发现,在地表和近地表水中没有挥发性有机酸,或只有很少的数量(数量级达到10毫克/升)。然而,在深部层位,尤其是在有远景地区挥发性有机酸的含量要多得多,约相当于沉积岩中有机碳的含量。在垂直方向,有机酸的含量随着深度和温度的增加而增长,由此表明有机酸也可能是岩沥青的变质产物,或再补充一点,可能是水中所含的有机质转变的结果。水中碳酸氢钠的含量具有独特的影响(图1)。就油藏和凝析油藏而言,几乎存在着一种线性比例关系,这种关系在含气层中是不存在的。这表明,溶解度对异常的形成没有决定性的影响。此外,岩相的影响是毫无疑问的。因此,不能无批判地把酸含量的绝对值作为普

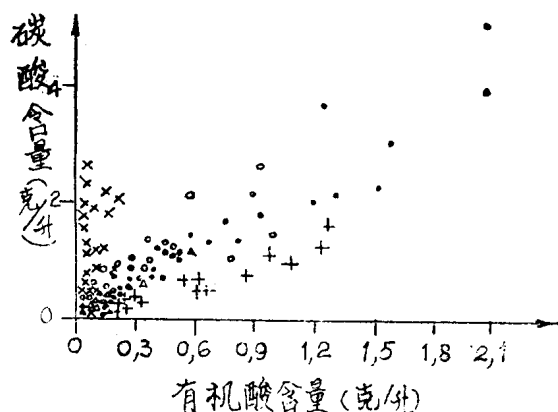
查准则,不过这两个研究者证实,在西伯利亚,含油区分布在酸含量 $>0.5$ 克/升的一个狭长地带内。

酚含量的分布(Berezkina和Popova, 1972)显示出完全相似的规律性:其含量随着深度、温度和盐含量的升高而增大。因此,酚含量同变质系数 $r_{Na}/r_{Cl}$ 一样,可作为水文地质系统终结的一种指示物。科洛迪等还发现,酚含量同盐含量的从属关系;不过,含油构造的酚含量达2.9毫克/升,而不产油构造的酚含量从0.01到0.1毫克/升。在凝析油藏附近,这种含量是特别高的。

雷蒂和莱克斯(Reti和Lelkes, 1973)在匈牙利检验了这种方法。发现,在油气区,总的趋势是溶解脂肪酸、芳香物质和酚的含量比较高(图2);但也观察到这样一个事实,即在某些矿床没有显示这些物质的异常。他们推测,这是由于不合要求的试验(渗透水)造成的,不过这种看法还需要用其他的实践来验证。据萨科维斯(Sarkovic, 1973)报导,南斯拉夫的油气区也含有较高数量的酚和苯。在匈牙利,曾尝试用溶解有机质进行勘探,取得了一些成果(Monachova, 1973)。

伊万诺娃(Ivanova, 1973)测定,在无烃地区苯的含量为0.01—0.05毫克/升,在烃藏地区为0.05—0.5毫克/升,在凝析油藏区含量最高。在她所进行的工作中,特别注意到地热情况。在地温低时形成了气体水化合物,异常消失。

础拉列娃和卡亚金(Žuraleva和Karjakin, 1971)阐述了一种分析水中微量苯的方法,这是一种借助于似线性磷光谱的快速方法。库特里斯基(Kudel'skij, 1973)注意到,在烃藏附近 $NH_4$ 含量增高,但在那里也存在着与盐含量,首先是与水交换速度的相关关系。萨科维斯(1973)发现,在南斯拉夫潘农盆地的远景地区有机氮的含量为0.5毫克/升,远景较少地区为0.1—0.5毫克/升,无远景地区为0.09—0.05毫克/升。津



取自下列单元的水:

- 含油层                      + 含凝析油层
- × 含气层                      Δ 西伯利亚东南部含凝析油层
- 中西伯利亚北部不含油气的构造

图1 西西伯利亚深层水中有机酸含量与  $\text{HCO}_3^-$  含量的关系 (据Matusevic和Svec)

格和克拉奇克 (Zinger和kravčik, 1973) 曾利用溶解的醇作为勘探的辅助手段。

总的说来, 上述有机指示物的含量绝对值是不具备任何判别能力的。需要十分详细地研究: 水类型和盐的含量、温度、储层的岩相, 特别是水交换的速度。在足够地考虑全部影响因素之后, 是能够在一定程度上阐明远景性的, 因此, 在试验工作中研究被吸收到这些有机质上的水也是有用的。巴斯和科根 (1973) 编著了一本关于有机质的分析手册, 在某种程度上减轻了上述的研究工作。

分析手册不仅叙述了各种有机组分的分析方法, 而且尤其重视地球化学数据的解释及其在预测中的应用。

E. A. 巴斯等 (1973) 还发表了一篇关于土库曼、普里皮亚特和前乌拉尔地区水文地质-地球化学的详细的研究报告, 其中提出了关于油气藏成因的推论。指出, 水动力关系在烃的聚集中有着重大的意义。

## 烃的早期成岩作用

海洋年青沉积物中的有机质的研究使之

在烃的早期成岩成因方面获得了新的有意义的成果。黑海的沉积物, 已经作了详细的研究 (Geodekjan等, 1973; Veber, 1973)。在第四纪沉积物中发现了新形成的乙烷—已烷烃 (尽管是微量的), 还有不饱和烃, 而在纯海相 (腐泥) 与许多近岸相 (腐植) 沉积之间甲烷的较高级同系物的含量有显著的不同, 这种高级同系物只见于腐泥相中。有决定意义的是, 新形成的烃含量自10米深处往下迅速地增加, 到老第四系约增加到15倍 (图3)。这同黑海的沉积物有重大的差别, 在那里只发现  $\text{C}_1-\text{C}_4$  的烃。

据阿利-萨特等 (Ali-Sade等, 1973) 的计算, 在第四纪时, 黑海海底沉积物中新形成的烃计  $10^{10}$  吨。帕拉卡斯等人 (Palacas等, 1972) 研究了佛罗里达沿岸河口和港湾支叉的泥沉积和砂沉积。在这些沉积上部层位的泥中, C有机的含量为 2—15%, 砂湾中只有 0.03—0.7%。但根据苯的提取物, 按有机碳计算泥中的地沥青为 0.2—1%, 而砂中为 0.5—3.6%。随着深度增大、烃也随之增加的总趋势在这里也表明, 在这两种沉积物中新形成的烃是在早期成岩作用时出现的。约翰和卡特尔 (Johnson和Calder, 1973) 在盐沼泽中发现了早期成岩阶段的烃。

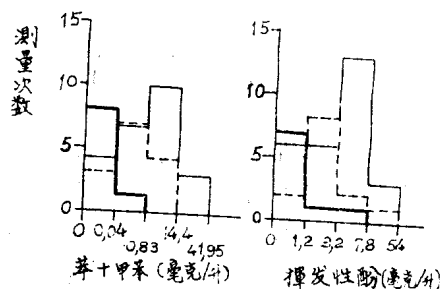


图2 深层水 (潘农盆地) 中苯和挥发性酚的含量 (据Reti和Leikes)

在巴伦支海 (Dunjušeskaja等, 1973), 同样发现了不属于原始有机质的新形成的烃。这再次证实了过去从墨西哥湾、奥里诺科和亚马孙陆棚以及其他地区得出的结论。但

是，在巴伦支海见到的烃主要出现于陆棚的深海槽中，从而使这些研究者得出结论，这种烃必定来自深部，但是，由于这种新形成的烃分布广泛而且值得注意的是这种现象局限于陆棚的较深地区，因此这种推论是完全没有说服力的。在墨西哥湾甚至发现了 $C_4$ — $C_7$ 的烃（Rogers，1973）。

研究者们进一步分析了大量的、同样可以形成烃的短链的氨基酸的成分。皮克和斯特罗塞（Peake和Stroscher，1973）在博弗特海中的 $C_{14}$ — $C_{38}$ 的烃组分中发现了含有5ppm正烷烃的类脂化合物以及也适合于形成多环烃的腐殖酸、棕黄酸（Fulvosäure）、氨基酸、芳烃。

帕拉卡斯等（1972）还对河口和沼泽的沉积物进行了有意义的考察，发现其中正烷烃 $C_{29}$ 占绝对优势；阿皮诺等（Arpino等，1973）在地中海的一个沉积岩心中也发现了这一点，此外，还有上述的酸。 $C_{29}$ 可以由陆生植物供给。但是，阿里诺等（1973）注意到，正烷烃同脂肪酸之间在优势碳指数方面有着重大差别，因此一种简单的脱羧基作用是有问题的。此外，由于萃取和分析方法彼此不同，要把分析结果进行定量对比是困难的，而只能进行定性对比。但是，上述这些表明，至少在第四纪就已经能够形成作为石油组分的次生烃。

## 石 油 成 因

具有瓦索耶维奇所确定的“石油形成主要阶段”的所谓“粘土模型”，对于解释石油的成因仍然值得引起极大的注意。该模型的概念在笔者的前一篇评述（Meinhold，1972）中曾作了详尽的说明，新近又有一本集体著述（Autorenkollektiv，1973）对其作了论述。

在美国，科德尔（Cordell，1972）评述了石油成因的全部问题，他对各种截然相反的观点进行权衡之后，同样得出了一种完

全与“粘土模型”一致的见解。因此科德尔也认为，生油的原始物质的是克洛根，这种物质通过与作为催化剂的粘土的热催化作用就发生转变；在约1500米深处开始的原生运移是由水来进行的，同时粘土矿物的转变起了促进作用。当然，他没有解决在储层本身内的转变可能发生到什么样的程度问题。然而纳扎罗夫（Nazarov，1972）主张，石油形成的主要阶段发生在溶解的有机质从生油沉积物中运移到储层中之后。

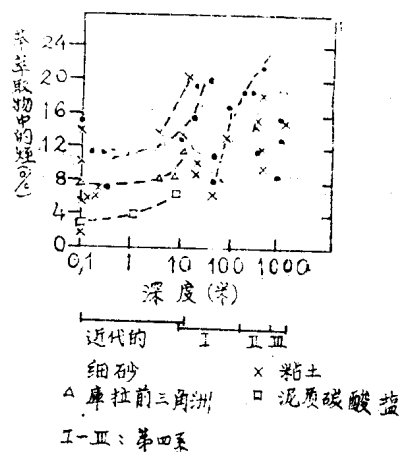


图8 黑海沉积物中烃含量的变化同深度的关系（据Veber）

科德尔在其另一篇著作（1973）中探讨了“粘土模型”中的众所周知的最难解决的问题之一，即原生运移问题并结合巴克早先提出的通过肥皂胶体进行次生运移的假说也以同样的方式阐述了原生运移问题。他的论据是这样的，形成肥皂的组分在生油沉积物中是存在的，而且沥青质首先与官能团结合。随着皂化作用的增长，氧的含量下降，这与所观察到的地质现象是一致的。只是较高的钙含量将妨碍胶态肥皂的形成。运移所必需的渗透性是由微构造裂隙、粘土的脱水作用以及一些还需进一步研究的作用提供的。在储层中，存在着一种由于脱水作用、水中盐的浓度变化和钙离子的富集而产生的盐析效应，它使胶体发生破坏。

关于粘土的脱水作用及其对原生运移的



影响问题,由佩里和豪尔(Perry和Hower, 1972)作了进一步的研究。与鲍尔斯(Powers)的研究结果不同,他们发现了一个双重的极大(在转变过程的开始和终结)。对于蒙脱石-伊利石的转变所必需的K的移入同云母中K的移出有关;此时,孔隙水应不起作用。空隙水的定量计算表明,蒙脱石-伊利石的转变由于释放的水将消耗岩石质量的6%。

约翰斯和希莫雅马(Johns和Shimojama, 1972)作了进一步的研究工作。他们借助活化能对按热力学定律所进行的裂化作用和脱羧基作用作了定量研究并把这些研究同用上述方法获得的放水曲线结合起来。又通过对各种地质模型(各种地热梯度、连续的或不连续的等温下降)的观察,他们获得了其中孔隙水释放仍然很强烈的脱羧基作用的上限(直到65°C)以及一个同脱水区一起破坏的较深的裂化区。由此推断,石油的生成是一个两阶段的过程:首先在早期成岩阶段,由脂肪酸形成烷烃和其他的烃,这些烃和其他可溶的产物与水一起移出;然后,发生催化热裂,继续形成烃,同脱出的水一起运移。

纳鲁契夫(集体作者之一, 1973)注意到一种逆论,即在随着深度和温度增大而发生的碳化过程中,碳含量增高,但在腐泥物质发生成岩变化过程中则下降;他藉此作为烃在原生运移阶段从腐泥物质中运移出来的证据。施特格纳(Stegena, 1973)在分析匈牙利的一些烃藏时发现,这些烃藏都处于80°—120°C区内。但这是蒙脱石的一个转变区,这一转变为原生运移和烃藏的形成提供了水。

巨厚粘土岩层中的高压带的发现使许多研究者认为,这种与密实作用有关的现象是同原生运移有联系的(Dickey, 1972; Chapman, 1972; Hunt, 1973)。由于渗透性很小,巨厚粘土岩层的内带仍旧高度饱含水而且是没有密实的,这使得压力比较强烈地

升高,最终产生了一个天然的水力采疏过程(Frac-Prozeß)。然而,这种机理尚有待进一步研究,所提到的概念多半是过分简化的。

查普曼(Chapman, 1972)定量地估算了保留在粘土岩中的水的残余数量;其最大值见于1000米深处的至少60米厚的粘土层内部,比含有15%残余水的正常密实沉积物的最大值高45%(同原始的水含量有关)。

杰克金和波勒特(Jacoin和poulet, 1973)用一种十分简化的地质模型对水的释放过程作了进一步的定量估算。这种计算也表明,在粘土岩的内部密实阶段存在着一个高压带。

但是,埃措弗和弗多芬(Ezov和Vdovin, 1970)指出这样一个事实,即在相当深的地方,上述的压力升高机理由于缺乏足够的残余水看来是不起作用的;他们认为,来自深部的,阻隔在不渗透层边上的流体参与了作用,这种流体可以产生高压。

霍克斯(Hawkes, 1972)试图解决关于有机化合物氢化所必需的氢(H)的问题,他推想有一个深部的H源,这种H源是通过水被Fe、Fe<sup>++</sup>、Fe<sup>+++</sup>离解而得到供给的。H的较高的扩散率使之可以进入到较高的层位。曼德夫等(Mandev等, 1972)注意到,在云母转变时有H释放出来。

此外,还有相当大部分的工作是用在从阐明单组分的演变来推论整个系统的演化上面。在这方面,脂肪酸始终引起人们的兴趣。克文沃登(Kvenvolden, 1970)以及朱格和埃斯马(Jurg和Eisma, 1970)在前几年已经从事于脂肪酸转变成石蜡的实验研究。他们发现可以产生许多反应(不仅是脱羧基作用,而且还有氧化、裂解、加添等作用)并且对于原子团反应来说需要引发剂。季肖莫洛娃和加达德泽(Tichomolova和Gardadze, 1971)在中等温度下由脂肪酸获得了大量的石蜡。

但是,仍旧不清楚的是,同石蜡一样,

酸的偶数化合物与奇数化合物之比值，为什么随着年龄增长而趋向数值1。在这方面，或许存在着识别控制这种变化的主要反应的途径。这在以下的研究中可以部分地得解决。

韦尔特和韦普尔斯 (Welte和 Waples, 1973) 在很年青的碳酸盐沉积中 发现了一种非常明显的偶数正烷烃 ( $C_{18}$ — $C_{30}$ ) 优势。在31个具有偶数优势的不同年代的样品中，有28个取自碳酸盐和蒸发岩层。这两个研究者的看法，是在较强烈的还原和高的pH值环境中，脂肪酸首先转变成醇，然后醇再转变成烷烃。希莫雅马和约翰斯 (见 Welte的引证) 曾提出，偶数正烷烃是由于经碳酸盐催化的热降解而形成的，但这种热降解在年青沉积物中是不起作用的。此外，韦尔特和韦普尔斯在上述的萃取物中发现了相当显著的植烷 ( $C_{20}$ ) 对于异十八烷 ( $C_{18}$ ) 的优势而且没有见到 $C_{18}$ 异戊间二烯化合物。这也可以借助由植醇的这样一种还原作用得以阐明。一种简单的脱羧基作用看来不能形成植烷优势。

研究结果再次表明，除了在“粘土模型”中所设想的以外，还发生了一系列其他不同的催化反应，同时地球化学环境起了重大的作用。

对于异戊间二烯化合物作了进一步的研究。彼得罗夫 (Petrov, 1973) 通过实验方法，用铝硅酸盐作为催化剂，以约200℃的温度由植醇制成了 $C_{14}$ — $C_{20}$ 异戊间二烯化合物，而且完全同原油一样，缺少 $C_{17}$ ，其分布状况与石蜡油是相同的。此外，还形成了环状异戊间二烯化合物。因此，很可能由叶绿素形成异戊间二烯化合物。然而，道格拉斯等 (Douglas等, 190) 注意到，异戊间二烯酸与异戊间二烯化合物之间的关系是不能用简单的 $CO_2$ 损耗解释的；此外在油中存在着 $C_{21}$ 异戊间二烯化合物，这种化合物绝不能是由叶绿素形成的。

推测， $C_{21}$ 异戊间二烯化合物是由植物

的叶绿体中的维生素  $K_3$  (Menaquinon) 形成的。由此推论，仅仅由叶绿素作为异戊间二烯化合物的供给物是不成问题的。罗迪奥诺娃等人 (Rodionova等, 1971) 发表了一种完全不同的见解。他们发现，异戊间二烯化合物的含量在世界范围的大海浸时形成的岩层的油中最高；根据他们的研究得出结论，异十八烷和 $C_{15}$ — $C_{18}$ 异戊间二烯化合物不是通过植醇的热催化分解形成的，而是一种独立的成因分支 (可能是由不饱和的脂肪酸形成的)。只有植烷是由叶绿素形成的。至于韦尔特和韦普尔斯 (1973) 的见解上面已经说过。进一步的研究涉及到利用各种不同组分作为相的指示物问题。

萨马诺夫 (集体作者之一, 1973) 提出了一种确定石油形成环境的方法。如果硫来自海相生物，沥青烯来自陆生植物，硫与沥青烯的比值就是一种相指示物。他以西西伯利亚为例，说明了这种比值的应用情况。罗杰斯等 (Rogers等, 1972) 所确立的见解则与此相反，认为沥青烯的不同的溶解条件决定于轻烷烃的存在。轻烷烃的产生或进入到系统中就发生脱沥青作用。根据这种看法，高硫化油既不是年青的又不是不成熟的，而是转变的产物。罗杰斯等在加拿大原油的转变方面证实了他们的看法。因此，硫与沥青烯的比值几乎不宜作为相的指示物。巴吉-扎德和库利耶夫也反对重沥青油是未成熟油的那种主张，他们认为这种油是氧化产物并以涅夫恰尼卡姆尼烃藏为例予以论证。在关于通过微量元素来推论成因的方法方面，古里雅耶娃和普纳诺娃的著作是有意义的。根据许多分析数据研究了元素在粘土、有机体和石油中的分布情况。粘土中的元素分布没有显示成因方面的联系，但是元素在石油中的分布，即使在大多数情况下其数值要少几个数量级，也同有机体中的分布情况是一致的。格罗戈斯佐夫斯基和诺维娜-茨洛特尼斯卡 (Gtogoczowski和Novina-Zlotnicka, 1973) 把蔡希斯坦层的油中的元素分布