

美国石油地质学家协会进修丛书

(十)

〔美〕C. 巴克 著

# 石油勘探中的有机地球化学

石油工业出版社

美国石油地质学家协会进修丛书（十）

# 石油勘探中的有机地球化学

〔美〕C. 巴克 著

胡伯良 译

石油工业出版社

## 内 容 提 要

本书从有机地球化学的基本概念讲起,论述了有机质沉积环境和石油的生成。最后讨论了石油在从源岩向储集层运移和聚集过程中可能发生的变化。全书共八章,侧重对于酪根的组成和演化以及烃的地球化学对比等作了较为详细的论证。

可供石油有机地球化学技术人员、石油地质和煤田地质科研人员、石油地质勘探人员以及有关院校师生参考。

Colin Barker

## ORGANIC GEOCHEMISTRY IN PETROLEUM EXPLORATION

(AAPG Continuing education Course note series \*10)

AAPG Education Department

\*

美国石油地质学家协会进修丛书(十)

## 石油勘探中的有机地球化学

〔美〕C.巴克 著

胡伯良 译

\*

石油工业出版社出版

(北京安定门外外馆东后街甲36号)

交通出版社印刷厂排版

北京顺义燕华营印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

\*

787×1092毫米 16开本 5<sup>1</sup>/<sub>2</sub> 印张 132千字 印1—5,000

1982年12月北京第1版 1982年12月北京第1次印刷

书号: 15037·2378 定价: 0.58元

## 前 言

目前，有机地球化学已充分地发展成为石油地质勘探学家可以利用的一种勘探技术。由于服务公司的最新发展，不必在专门设备或有经验的工作人员方面增加投资就可迅速地利用地球化学资料。

这些课程及有关的讲演，试图给石油地质勘探学家介绍有机地球化学的基本概念。本课程有四个目的：第一，使勘探者知道有机地球化学能为他做些什么，以及同样重要的使他们知道有机地球化学不能做什么；第二，提供一种能理解的有机地球化学语言，使石油地质勘探学家能阅读和理解出版的有关论文、技术描述和服务公司（或室内）的报告，这些同样也可告诉地球化学家；第三，使人了解一些一般的概念，如石油生成时间和温度的最低限度、油源岩有机质含量的最低限度、原油产出的最大温度以及有机质类型在控制石油组成中的作用；最后，第四，提供在技术上的一些情报，用来回答一些专门问题，如两种原油间的关系如何？一个特定的页岩层段是不是油源岩？在一个油田中的原油是否相当于邻近油田中细菌降解过的原油？等等。这些就是这个时间不长的讲演所热切希望达到的目的！这些课程将提供附加的一些参考资料，为的是使认真的石油地质勘探学家在其中能找到更深入的讨论和另外的一些地质实例。

这类课程的任何一种编辑物大量地应归功于公众的帮助，其中包括通过他们发表的著作和私人的联系。我还需要感谢对这个材料预先给予有益评述的读者。此外，我特别感谢J.柯默、P.迪基、T.霍、J.奥勒和J.威廉斯，他们对本书最初的打印本给予了不少有益的评论。本书中还存在的一些错误当然由我本人负责。

加拿大地质勘探学家协会、加拿大地质学家协会、“石油和天然气杂志”和“世界石油”准予复制图件，对此非常感谢。

# 目 录

|                |    |
|----------------|----|
| 第一章 绪 论        | 1  |
| 第二章 基本原理的回顾    | 3  |
| 一、引言           | 3  |
| 二、烃类           | 3  |
| 直链烷烃           | 3  |
| 支链烷烃           | 4  |
| 环烷烃            | 5  |
| 不饱和化合物         | 5  |
| 芳香烃            | 5  |
| 三、带杂原子的化合物     | 6  |
| 四、同位素          | 7  |
| 五、化学反应         | 8  |
| 氧化作用           | 8  |
| 还原作用           | 8  |
| 脱除作用           | 8  |
| 聚合作用           | 8  |
| 热解作用           | 8  |
| 六、实验方法         | 9  |
| 分离             | 9  |
| 色谱法            | 9  |
| 气体色谱法          | 10 |
| 取样中的污染         | 10 |
| 第三章 现代沉积物中的有机质 | 12 |
| 一、引言           | 12 |
| 二、沉积环境         | 12 |
| 水体的生产能力        | 12 |
| 粒度             | 13 |
| 物理条件           | 13 |
| 岩石类型           | 13 |
| 三、有机化合物        | 13 |
| 生物聚合物          | 14 |
| 沥青             | 14 |
| 四、同位素组成        | 15 |
| 第四章 石油的生成      | 19 |
| 一、引言           | 19 |
| 二、干酪根组成的变化     | 20 |
| 元素组成           | 20 |
| 官能团            | 22 |

|                            |    |
|----------------------------|----|
| 三、干酪根物理特征的变化 .....         | 22 |
| 干酪根的颜色 .....               | 22 |
| 镜质体反射率 .....               | 22 |
| 四、烃类的生成 .....              | 22 |
| 五、在成岩作用中涉及的因素 .....        | 24 |
| 温度 .....                   | 24 |
| 时间 .....                   | 27 |
| 第五章 石油从油源岩向储集岩的运移 .....    | 30 |
| 一、引言 .....                 | 30 |
| 二、运移机理 .....               | 30 |
| 真溶液 .....                  | 30 |
| 增加溶解度 .....                | 31 |
| 分离油相 .....                 | 32 |
| 孔隙中心网络 .....               | 33 |
| 多种机理 .....                 | 34 |
| 三、对比研究的意义 .....            | 35 |
| 初次运移的一般看法 .....            | 36 |
| 运移效率 .....                 | 38 |
| 第六章 储集石油的成熟作用和演化 .....     | 41 |
| 一、组分的总变化 .....             | 41 |
| 二、成熟作用：原因和效应 .....         | 43 |
| 温度 .....                   | 43 |
| 时间 .....                   | 45 |
| 天然的脱沥青作用 .....             | 45 |
| 三、演化作用的原因和效应 .....         | 45 |
| 水洗作用 .....                 | 46 |
| 细菌降解作用 .....               | 46 |
| 细菌降解的效应 .....              | 47 |
| 四、摘要 .....                 | 50 |
| 第七章 生油岩 .....              | 53 |
| 一、引言 .....                 | 53 |
| 二、生油岩的鉴定 .....             | 54 |
| 岩石有足够的有机质吗? .....          | 54 |
| 这种有机质是属于合适的类型吗? .....      | 55 |
| 这种有机质曾生成过石油吗? .....        | 55 |
| 生成的石油已经运移了吗? .....         | 57 |
| 三、实例研究：大陆滨外地层试验B-2井 .....  | 61 |
| 四、是油还是气? ——有机质类型的重要性 ..... | 62 |
| 五、有机质分布的地质控制 .....         | 65 |
| 第八章 地球化学对比 .....           | 71 |
| 一、引言 .....                 | 71 |
| 二、原油与原油的对比 .....           | 71 |
| 三、改造过的原油的对比 .....          | 76 |
| 四、生油岩与原油的对比 .....          | 78 |

|                    |    |
|--------------------|----|
| 五、地面油苗与石油的对比 ..... | 79 |
| 六、天然气的对比 .....     | 79 |
| 附录：一般的缩写词 .....    | 32 |

# 第一章 绪 论

石油地质学家的工作是寻找石油和天然气。衡量他的能力是用初探井的成功率或为每一个生产商业石油的钻井所钻的干井数。瓦格纳和伊格利哈特 (Wagner and Iglehart, 1974) 报道1969~1973年间美国钻了25562口初探井, 找到了572个重要的新油田, 这些油田含有一百万桶以上的石油或十亿立方英尺以上的天然气 (美国石油地质学会 A到E类)。换言之, 在这五年期间, 每45口初探井中只有一口是有工业价值的生产井。

目前, 石油地质勘探学家几乎完全依靠地球物理的地震法确定地下的特征和圈定圈闭。虽然“亮点”地球物理程序为鉴定某些储集类型中是否存在天然气提供了希望, 但没有普遍适用的方法, 可以用来决定任何一个特定的构造是含石油的或者是空的。

让我们暂时假设地球物理将发展到这种程度: 每一个地下特征能被明确地圈定出来, 包括控制地层圈闭的岩性变化。假如一个构造被钻探, 找到石油的可能性将是什么? 在统计学上含油圈闭数与非含油圈闭数的比率将是相同的, 因为很多初探井探查构造, 初探井的成功率得出了第一个近似的比值, 产油构造与干构造为 1 比45。无论如何, 总有一些钻探构造的初探井是不成功的。如果我们假定大约三分之一的井是这种情况, 那么产油的构造和干构造的比率大概变为 1 比30。这是一个十分重要的数字, 因为它代表即使在地球物理已经发展到精确的定量阶段, 在一个已知的构造上找油所能达到的最佳机会。实际的比率可能与这里所引证的大不一样, 但重要的是单一的地震法有它固有的局限性。显然增加成功机会的唯一方法是采用其他的勘探技术。有机地球化学就是其中的一种。

有机地球化学在石油勘探中的应用可用实例加以说明。如图 1 所示, 这是一个通过处于勘探早期阶段的假想地区的东西向剖面。1号井成功地发现了石油, 但向西一点的2号井却是干井。假如地球化学的对比技术 (根据实验室的分析资料) 表明那里的页岩是石油的源岩, 那么这就可直接地指出石油运移的途径。沿途的任何构造将有很大的含油远景。在1号井发现的石油来自于干井穿透的页岩, 这个事实表明该断层没有遮挡石油运移。由此可以得出这样的结论: 在B之下的构造无有效的遮挡, 在A之下的背斜没有好的远景。在这个独特的例子中, 从干井中得到的资料确定了运移途径并为其后的钻井指出最合适的构造。相反地, 假如页岩与原油没有关系, 这就可以认为断层可能是遮挡。既然这样, A和B两者同样都可以是值得钻探的构造部位。假如原油并不是从页岩向西运移来的, 那么它是从哪里来的? 由于该断层似乎遮挡烃类从西边运移来, A井处的石油可能生成于东边更深的页岩中, 在这种情况下, 在C之下的构造变为最合适的勘探目标。

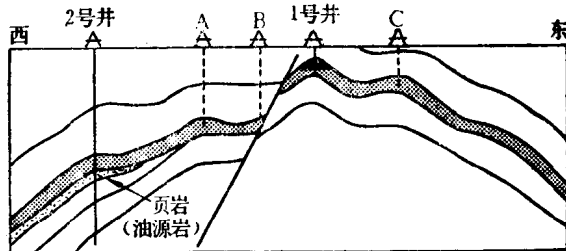


图1.1 一个通过处于初期勘探阶段的地  
区的假想横剖面 (Barker, 1975)

在盆地中发现的生油岩与原油没有关系, 那必定还有另外一个生油岩和从那个生油岩可能生成的另外的石油。这样的盆地应该比单油源的盆地更有吸引力。同样地, 若存在两个毫无关系的两种原油时, 这就表明在这地区必然至少有两个生油岩。任何地区含有多油源那是

特别具有吸引力的 (Barker, 1975)。

必须强调不应单独运用有机地球化学资料, 而必须综合其它来源的资料。在上述的例子中, 需要充分地了解地质资料, 特别是断层作用和褶皱作用的时间。在大多数盆地中, 由地质学和地球物理学常规的方法获得的资料再加上地球化学的资料, 那将有助于增加钻探成功的机会。

为了在石油勘探中应用地球化学, 如上述的例子所描述的那样, 我们必须有识别生油岩的方法、原油互相对比及与它们各自的生油岩对比的方法。为了鉴定生油岩, 需要了解石油生成的过程和运移的方式。油源对比牵涉到对运移机理和对影响储集原油成分变化的因素的认识。由于要考虑这些问题, 需要有关使用专门术语的知识和对富含有机质的岩石形成环境的认识。所以, 本书从专门术语的简介和有机质沉积环境的概述开始, 接着考虑石油生成的过程。其后是讨论石油从源岩向储集层的运移和石油在储集层中可能接着发生的性质变化。所有这些都是为了在石油勘探中识别生油岩和应用地球化学对比的技术讨论, 提供背景资料。

### 参 考 文 献

Barker, C., 1975. Oil source rock correlation aids drilling site selection: World Oil, Oct. 1975, p. 121-126, 213.

Wagner, F. J. and Iglehart, C. F., 1974. North American drilling activity in 1973: Bull. AAPG, v. 58, p. 1475-1505.

## 第二章 基本原理的回顾

### 一、引言

有机地球化学的专门术语，实际上是有机化学的语言。在石油勘探中为了能理解有机地球化学的应用，下面概括地对必需的基本术语作一简要的回顾，而不作广泛的论述。特别应该指出用于命名有机化合物的系统是一种简化了的和缩短了的形式，它是由几种包含内容更多的形式简缩而来的<sup>①</sup>。

最简单的有机化合物是甲烷，它由一个碳原子连结四个氢原子，构成一个四面体（图2.1）。它的键以一定的方向和长度固定，并以共价键为特征。即使在更复杂的有机化合物中，碳总是形成四个键，这些碳键通常键合氢、氧、硫或其它的碳原子。这种形成碳—碳键的能力结果产生键合多个碳原子的大基团，导致形成大量的和各种各样的有机化合物。阐明这些结构出现不少问题，因为即使最简单的烃——甲烷也是三维的，必须以透视图来表示，或者按照某些惯例以二维表示。很多不同的方法在使用着，较普遍的图解如图2.1所示，用支链七个碳的化合物（2-甲基己烷）作为一个例子。

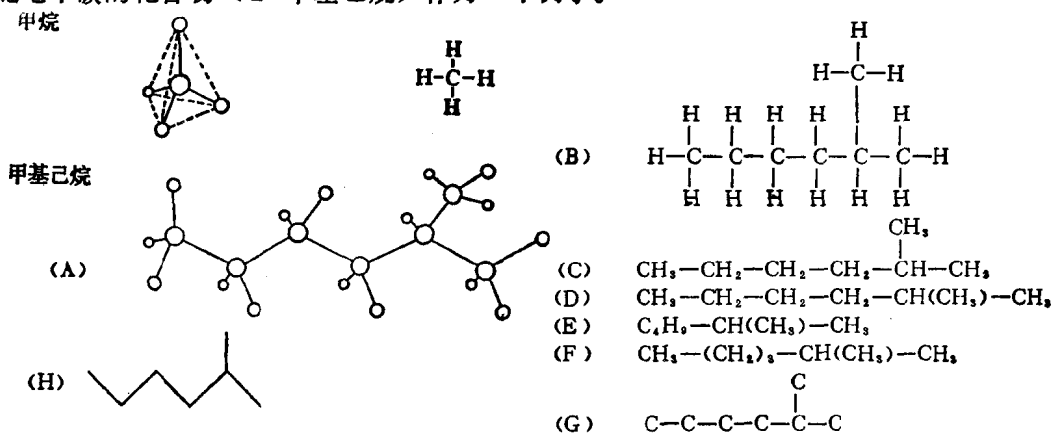


图2.1 表示有机分子结构的一些惯用形式。A到H是2-甲基己烷的全部表示法

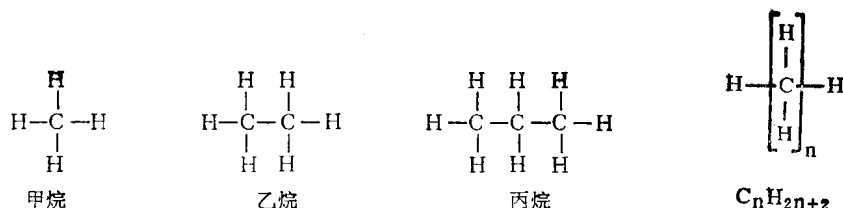
### 二、烃类

烃分子只含有碳和氢原子。碳原子可能以直链、支链、环或这些链的联合状态存在。

#### 直链烷烃

带链状构造的烃类已知有石蜡烃或链烷烃。如果这链是不带支链的，它们就叫“正”的或写作“正石蜡烃”或“正链烷烃”。在一个化合物中，碳的数目可用一个下角码来表示，如式 $\text{C}_n$ 等。象一个带有十五个碳原子的正石蜡烃可以缩写成“正 $\text{C}_{15}$ ”，而带有4~7个碳原子的化合物基团可写作“ $\text{C}_4\sim\text{C}_7$ ”。三个最简单的正石蜡烃是甲烷，乙烷和丙烷：

① 有兴趣的读者可参考班克斯 (Banks, 1976) 所著的书或化学和物理手册, (Weast, 1970)。其中给出了详细的规则，属于国际上接受的一种系统并附有已惯用的同义名称。



这种链能够无止境地以插入 $-\text{CH}_2-$ 单位来加长得出一系列化合物，它们可共用一个通式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 。当每加一个单位的 $-\text{CH}_2-$ 时，分子的分子量随着增加，并且熔点和沸点也随着增加（表2.1）。符合这种情况的一组化合物称作“同系列”。

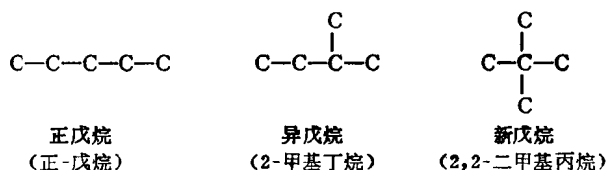
表2.1 正链烷烃的一般名称和物理常数

| 名 称  | 通 式                          | 熔 点 $^{\circ}\text{C}$ | 沸 点 $^{\circ}\text{C}$ | 1 大气压 $25^{\circ}\text{C}$ 的状态 |
|------|------------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------------|
| 甲 烷  | $\text{CH}_4$                | -183                   | -162                   | ↑<br>气 态<br>↓                  |
| 乙 烷  | $\text{C}_2\text{H}_6$       | -172                   | -89                    |                                |
| 丙 烷  | $\text{C}_3\text{H}_8$       | -187                   | -42                    |                                |
| 丁 烷  | $\text{C}_4\text{H}_{10}$    | -135                   | -0.5                   |                                |
| 戊 烷  | $\text{C}_5\text{H}_{12}$    | -130                   | 36                     | ↑<br>液 态<br>↓                  |
| 己 烷  | $\text{C}_6\text{H}_{14}$    | -94                    | 69                     |                                |
| 庚 烷  | $\text{C}_7\text{H}_{16}$    | -91                    | 98                     |                                |
| 辛 烷  | $\text{C}_8\text{H}_{18}$    | -51                    | 126                    |                                |
| 壬 烷  | $\text{C}_9\text{H}_{20}$    | -54                    | 151                    |                                |
| 癸 烷  | $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ | -30                    | 174                    |                                |
| 十一 烷 | $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ | -26                    | 196                    |                                |
| 十二 烷 | $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ | -10                    | 216                    |                                |
| 十三 烷 | $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ | -6                     | 234                    |                                |
| 十四 烷 | $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ | 6                      | 251                    |                                |
| 十五 烷 | $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ | 10                     | 268                    | ↓<br>固 态<br>↑                  |
| 十六 烷 | $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ | 18                     | 280                    |                                |
| 十七 烷 | $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ | 22                     | 303                    |                                |
| 十八 烷 | $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ | 28                     | 303                    |                                |
| 十九 烷 | $\text{C}_{19}\text{H}_{40}$ | 32                     | 330                    |                                |
| 二十 烷 | $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ | 36                     | ...                    |                                |

### 支链烷烃

支链可以在一个碳原子或更多个碳原子上出现一个链。假如带有单个碳原子的支链位于链中的第二个碳上，则可以叫做“异烷烃”或“异石蜡烃”。在选择命名时，从链的末尾数1开始确定带支链的碳位置。这样，一个“异石蜡烃”可叫做“2-甲基石蜡烃”从六个碳链的末端起在第二个碳原子上带一个支链的七个碳的烃可以叫做“2-甲基己烷”（图2.1）。

支链链烷有相同的通式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ，例如正链烷的一个通式 $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ，可以相应地有一个以上的结构。不同的形式叫做“结构同分异构体”，对于 $\text{C}_5$ 化合物可能有以下几种形式：



同分异构体可能存在的数目随着化合物中碳原子数的增加而十分快地增加。 $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ 就可能有

假如一个碳原子连接四个不同的基，就能够形成旋光异构体。这种异构体结构与一个不对称物体在镜子里反映出象的情形一样显现出来（图2.2），或象一只右手反映一只左手的情形一样。这样的组分称作是“旋光的”，因为它们转动偏光面。

### 环（“环烷”）烷烃

当链的末端连接在一起，除去两个氢，造成一种环状结构，其通式为 $C_nH_{2n}$ 。最普通的例子在环中含有五个或六个碳原子（图2.3）。这些环可能有一个或多个侧链，并可能被融合在一起。这种类型的环状化合物有可选择两个名词：“naphthenes”和“cycloparaffins”（都译作“环烷”）。

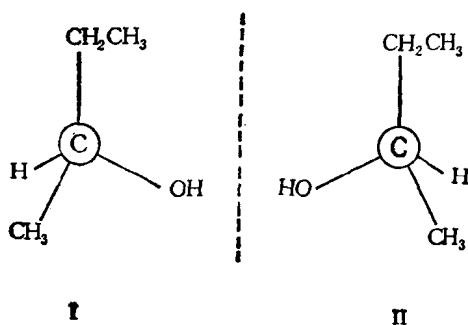
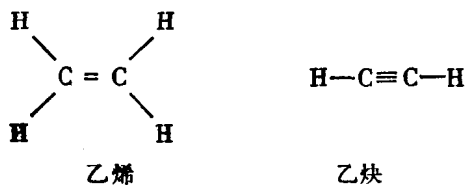


图2.2 旋光异构体：两种形式的立体构型好象由虚线代表的一面镜子反映出来一样

### 不饱和化合物

前面讨论过的化合物，每个碳形成四个键，每个键连接四个不同的原子。这些化合物称作“饱和的”。然而，一个碳原子与另一个原子可能形成超过一个键产生“不饱和的”化合物，它们含有双键或甚至三个键：



多键好象可能是坚固的分子，但恰恰相反。多键是脆弱点，并且大部分不饱和化合物（芳香烃除外）是活性的，在地下不能长期保存。

### 芳香烃

当双键和单键交替发生在六个碳成员的环中，产生一种特殊的情形。这种类型最简单的化合物是苯。不象其他双键的化合物，苯有很大的稳定性，并且很少有变为饱和烃的趋向。一个化学键引起键合原子之间电子密度的增加，电子密度的增加双键比单键更大。可是，在苯中电子密度甚至展现出实际上六个“ $1\frac{1}{2}$ ”键。这种外加的，但是均匀的电子密度的分布，使化合物的稳定性增加。由于这种类型的单苯化合物有好闻的水果香味，苯和有关的环状化合物被称作“芳香烃”。芳香环能够耦合另外的芳香环（“多核芳香烃”）或者耦合饱和环。任何一个环都可以有侧链（图2.4）。

芳香化合物有相对低的氢含量，这种情况可以用苯（ $C_6H_6$ ）与 $C_{10}$ 正石蜡烃和 $C_{10}$ 环状石蜡

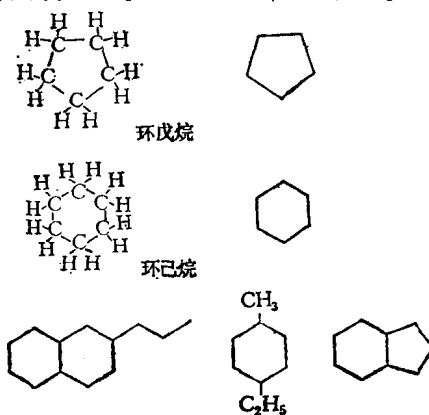


图2.3 饱和环状化合物碳原子的排列习惯的表示法和选出的例子

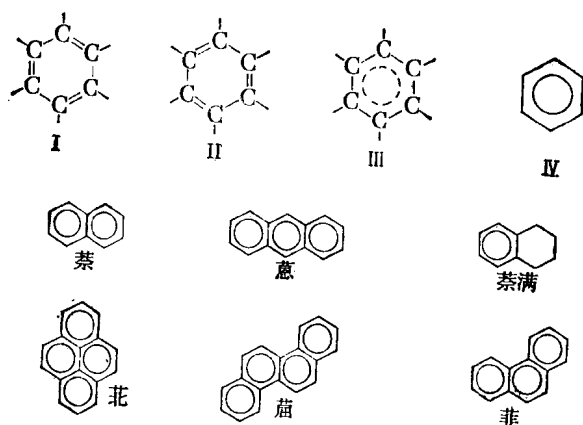


图2.4 表示苯的一些惯用形式（I到IV）和稠环化合物的例子。注意在萘满的结构中没有圆圈的六方形代表饱和的非芳香环

烃（环烷）的比较来说明（表2.2）。

表2.2 六个碳原子的芳香烃和饱和烃氢的相对含量

| 化合物类型 | 结 构                                  | 习惯表示法 | 通 式                       | H/C  |
|-------|--------------------------------------|-------|---------------------------|------|
| 石 蜡   | $\text{---C---C---C---C---C---C---}$ |       | $\text{C}_6\text{H}_{14}$ | 2.33 |
| 环 烷   |                                      |       | $\text{C}_6\text{H}_{12}$ | 2.00 |
| 芳 香 烃 |                                      |       | $\text{C}_6\text{H}_6$    | 1.00 |

### 三、带杂原子的化合物

除碳和氢之外，很多分子含有其它元素，这些元素就称为“杂原子”。在石油地球化学中重要的杂原子最普通的是氮、硫和氧，而这些化合物已经得到了“杂原子的”（“NSO'S”）名称。只含碳和氢的烃已经包含了大量的化合物，带杂原子的外加化合物又产生巨大数量的不同化合物。所幸地是在其中能排列杂原子的方式相对地少。每一种基团叫做“官能团”，并有特殊的化学特征，因此它们几乎总是以相同的方式起作用，而不管同他们连接的有机化合物有多复杂。例如，在 $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\cdot\text{COOH}$ （月桂酸）和 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\cdot\text{COOH}$ （棕榈酸）中的一 $\text{COOH}$ 酸基在大部分条件下以类似的方式反应。较重要的官能团的一个名单列于表2.3中。

很多化合物含有一个以上的官能团，并且常常能含有一个以上的杂原子。有机地球化学的重要例子包括氨基酸，因为它们是组成蛋白质的单位。氨基酸这个名词就意味着在氨基中含有氮，在酸基中含有氧。绝大部分天然产出的分子（如叶绿素）有很多连接的基团和侧键。这些可能包括一个或多个脂族的基团，如甲烷或乙烷，氧化基团象羟基、甲氧基和羧基，以及在杂环中或是在氨基或硫基基团中的氮和硫。

表2.3

普通的官能团一览表

| 化 学 符 号                                                                                                                                           | 名 称                                                              |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                                                                   | 烃 基                                                              |
| $-\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}_3\text{H}_7,$<br>$-\text{C}_6\text{H}_5,$<br>$-\text{R}, -\text{R}', -\text{R}''$<br>$-\text{Ar}$ | 甲基, 乙基, 丙基<br>苯 基<br>任何烷基或主要烃基<br>任何主要芳香基                        |
|                                                                                                                                                   | 含 氧 基                                                            |
| $-\text{OH}$                                                                                                                                      | 羟基 (若连结脂族基为“醇的”, 若连结芳香基则为“酚的”)                                   |
| $-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{smallmatrix}$                                                                      | 酸                                                                |
| $-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$                                                                     | 酯                                                                |
| $\text{C}=\text{O}$<br>$\text{O}$<br>$ $<br>$\text{R}-\text{C}-\text{R}'$<br>$\text{R}-\text{O}-\text{R}'$<br>$-\text{OCH}_3$                     | 羰 基<br>若 $\text{R}'$ 是 H 则为醛, 若 $\text{R}'$ 是烷基则为酮<br>醚<br>甲 氧 基 |
| $-\text{NH}_2$<br>$-\text{C}=\text{N}$                                                                                                            | 含 氮 基<br>氮 基<br>氮 基                                              |
| $-\text{SH}$<br>$\text{R}-\text{S}-\text{R}'$                                                                                                     | 含 硫 基<br>硫醇 (硫氢)<br>硫化物 (硫醚)                                     |

## 四、同 位 素

碳有两个稳定的同位素, 一个叫碳-12, 另一个叫碳-13, 它们在质量上稍有不同, 但化学性质基本相同。这两个同位素的相对含量在含碳物质中多少有点不同, 这些变化给出了有用的地球化学信息。用术语 $\delta\text{C}^{13}$ 值正规地表示碳同位素的相对丰度。这种值有每千分之一单位或每毫升单位, 并以下述公式表示:

$$\delta\text{C}^{13}\text{‰} = \left[ \frac{(\text{C}^{13}/\text{C}^{12})_{\text{样品}} - (\text{C}^{13}/\text{C}^{12})_{\text{标准}}}{(\text{C}^{13}/\text{C}^{12})_{\text{标准}}} \right] \times 1000$$

最普遍采用的标准是南卡罗莱纳州白垩系皮迪 (Pee Dee) 组中箭石碳酸盐岩, 并把它称作“PDB标准”。其他的标准能容易地与这一标准建立关系 (见表3.4)。标准的 $\delta\text{C}^{13}$ 值每

表2.4 相对于PDB标准的各种碳同位素值的变化 (Craig, 1957)

| 名 称         | 材 料             | 相对于 PDB 标准‰ |
|-------------|-----------------|-------------|
| PDB         | 皮迪组箭石           | 0.00 (标准)   |
| 尼 尔         | 索伦霍芬灰岩          | -0.64       |
| NBS 参照样品*20 | 索伦霍芬灰岩          | -1.06       |
| NBS 参照样品*21 | 格拉法特            | -27.79      |
| 巴 塞 尔       | 提契诺大理石          | +2.77       |
| 惠 灵 顿       | 蒂库伊蒂灰石          | -1.67       |
| 斯德哥尔摩       | $\text{BaCO}_3$ | -10.32      |

毫升总是等于零。富含 $C^{12}$ 的物质称为“轻”的，当它们比标准有更多的 $C^{12}$ ，它们就成为负的 $\delta C^{13}$ 值。含有比标准更多 $C^{13}$ 的物质有正的 $\delta C^{13}$ 值。

## 五、化学 反应

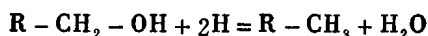
通常，我们关心发生在地球表面或在地下深约30000英尺的化学反应。温度一般不超过几百度，它们可能在火成岩侵入带局部地较高。化学反应的速度随着温度而增高，但是压力似乎只起较小的作用。虽然在地表附近条件可能一直是氧化的，但地下几乎全是还原的，这样，通常使人感兴趣的这些反应将正发生在相对低温的还原和存在水的条件下。某些典型的反应是十分普遍，给它们以概括性的名称。包括如下的这些反应：

### 氧化作用

有机质由于与氧作用，所以是不稳定的。虽然常常发生部分的氧化作用，但它的最终产物是二氧化碳和水。

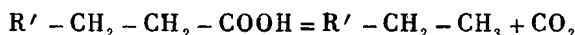
### 还原作用

还原作用与氧化作用相反，可以认为它们是除去氧，或外加氢。例如醇还原作用产生石蜡烃：

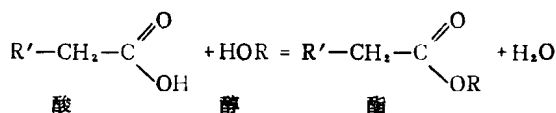


### 脱除作用

一些反应引起失去一种小分子如水、阿摩尼亚或二氧化碳，这种反应叫做“脱除作用”。从脂肪酸中（脱羧作用）除去酸基就是一个例子，在那里消去的分子是二氧化碳，其产物是一种石蜡烃：



酯化作用是一种发生在羧酸和醇之间的一种反应，结果脱除了水分子，并形成一种通式为  $R-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OR \end{matrix}$  的“酯”。这是一种可逆反应的例子，不是直接依赖于温度就是浓度，它可以继续进行下去。



### 聚合作用

在适当的条件下，小的分子可以与另外一个分子作用建立一个更大的分子，这叫做聚合作用。很多塑料通常是用小的有机分子聚合而成。例如，聚乙烯是由乙烯聚合而成，聚苯乙烯是由苯乙烯聚合而成。纤维素和蛋白质是自然形成的聚合物的例子，它们分别由大量的糖或氨基酸分子建立起来的。聚合作用通常伴随着消去作用。

### 热解作用

热解作用是由于热的作用引起大分子破裂而得出低分子量的产物。当热解时，可能发生环的形成作用（环化作用），从饱和烃结构发展成芳香烃结构（芳构化作用）。

## 六、实验方法

大部分天然产出的含碳物质，不是十分复杂的含大量密切有关的化合物的混合物（例如原油），就是高分子量的聚物质，它们通常不溶于一般的有机溶剂。在大多数情况下，岩石中的有机质只有低的浓度。只是在最近才发展了分离和分析这种有机质的技术，这也就是有机地球化学快速发展的重要因素。

### 分离

从细粒岩石中用苯<sup>①</sup>、苯-甲醇或其他溶剂抽提出可溶性有机质。用蒸馏的方法除去溶剂，于是留下含有十五个或十五个碳原子以上的“重烃抽提物”。残留的不溶有机物称为“干酪根”（定义）。干酪根可用无机酸溶解岩石基质的方法进行分离。图 2.5 所示为分离和分析的综合程序表。

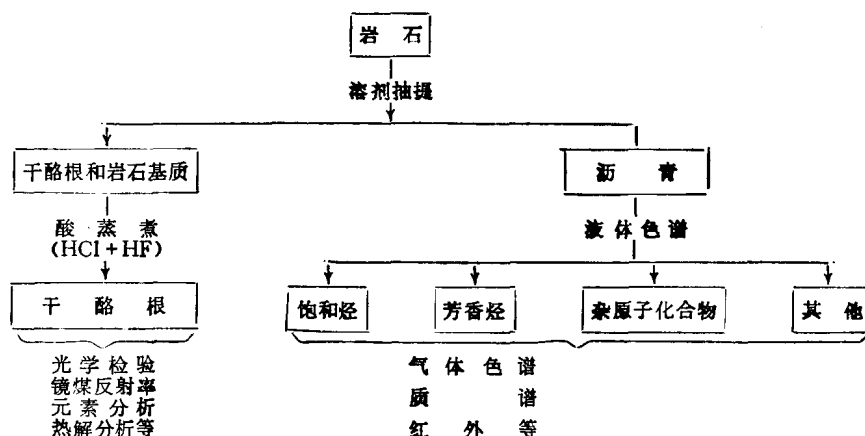


图2.5 岩石样品综合分析程序表。原油与“沥青”在脱沥青质后的处理程序一样

### 色谱法

大多数用于有机化学的分析方法都曾用来鉴定地质体中的可溶性有机物，但是在分离常见的复杂混合物时，这些方法中有一种特别重要。这就是一种普通的程序——色谱法。俄罗斯植物学家兹维持（Tswett）首先使用色谱法分离植物色素（因此有了“Chroma”）。色层法依据这个事实：在混合物中的不同组分将以不同的速度在被作用物表面运移。例如，假如一种含有 A 和 B 的混合物注入充填有合适的粉末状固体的垂直柱（如图 2.6 图解所示），接着不断加入纯溶剂，混合物中的成分将被冲下柱。

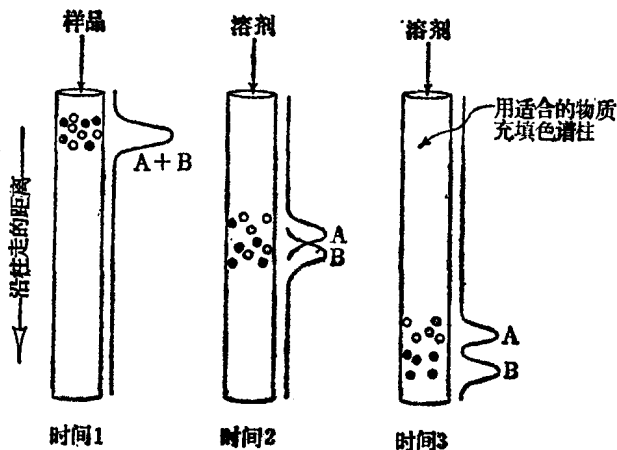


图2.6 色谱分离机理的图解说明。化合物A与充填柱之间的吸附力比化合物B的更强，致使A的运动速度受到障碍，它通过柱的速度比 B 的慢

① 最近美国职业安全与保健管理局规定，空气中苯浓度应小于1ppm。很多实验室，在程序中改换其他的溶剂系统。

由于不同的成分按不同的速度移动，因而发生分离作用；这些速度依赖于它们与充填物相互之间的作用，作用较大的移动得较慢。这种类型的液体色谱法用硅胶和氧化铝作充填物质，它们被广泛用于分离饱和烃、芳香烃和杂原子物质。

### 气体色谱法 (G.C.)

用气体作载体，带着被分析的成分通过充填物，这种方法叫做“气体色谱法”。它被广泛地用于分离复杂的挥发性物质，例如从液体色谱法得到的饱和馏分。少达 1 微升的样品即可进行常规分析，但分离出的组分量少得难以收集。在柱的末端装上一些灵敏的检测器，就可记录到这种产物的存在和它们的相对浓度。图 2.7 为一典型的气体色谱图。当分析时，柱温逐渐增加，以便促进峰的分辨力和分析高沸点的化合物。一般较轻的组分首先离开柱子，而且很多气体色谱的分离接近于沸点分离。

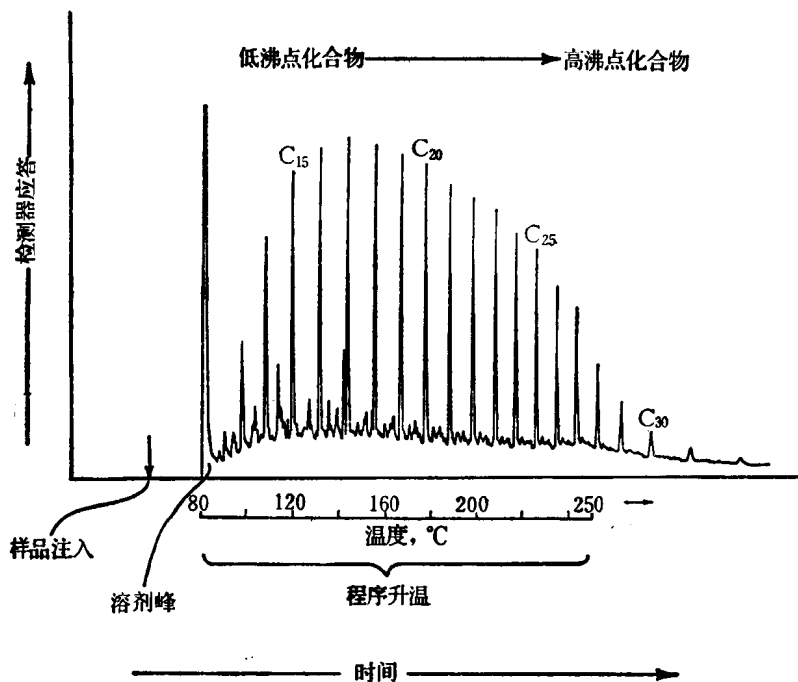


图2.7 气体色谱图。这个样品中主要的峰是正石蜡烃

气体色谱法主要地是一种分离的方法，而鉴定化合物所相应的一个已知峰多少有点困难。最近，质谱计 (MS) 的使用起了气体色谱检测器的作用，帮助解决了这个问题。在质谱计中，一种化合物被裂解为特征性的离子化碎片，并按这些离子的质量和相对浓度鉴定化合物。现在使用的气体色谱-质谱仪，提供了一种极为有效的分析工具。

### 取样中的污染

为地球化学研究设计一种取样检验程序时，识别污染的来源和消除污染或使它减小到最低程度，这是尤为重要的。污染可能发生在钻井、样品收集、装运和保存过程中，或者在分析过程中。柴油通常被用来作为钻井泥浆的添加剂，这就特别成问题；其他的有机物（从蜡到胡桃壳等各种物质）也会在接触样品时引起污染。了解这些潜在的对样品的污染，对实验室的地球化学家常常是有帮助的；同时，还应该随时收集污染的可能性。把岩石碎片从高温高压的环境拿到地面，这种做法造成了潜在的问题，特别是挥发性烃类的损失。为了分析这些低分子量烃类，收集的样品应该用罐密封运往实验室。原油要用玻璃瓶或金属容器装运，但