

曾国寿 徐梦虹 主编

石油地球化学

石油工业出版社

京)

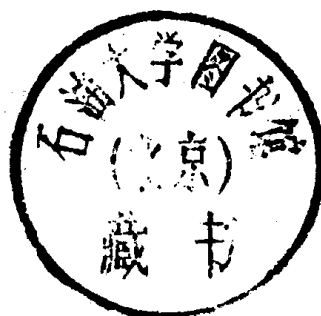
· 071676

石油地球化学

曾国寿 徐梦虹 主编



S2121/21



200429893



石油工业出版社

内 容 提 要

本书以有机生油论的观点为基础,论述从有机物质向石油演化全过程的石油地球化学基本原理。全书共分十二章,分别叙述生物圈与碳的循环,生物的化学组成及其特征,以及沉积有机质的演化阶段及其控制因素;成岩作用阶段沉积有机质的演化及演化结果;干酪根的地球化学,深成和变质作用阶段干酪根的演化以及油气的生成;石油的化学组成及分类;生物标志化合物;天然气的地球化学和石油的地球化学转化;最后简述石油地球化学在油气勘探中的应用。

本书可做高等院校石油地质专业的教材,也可供有关专业的师生、生产和科学研究人员参考。



石 油 地 球 化 学

曾国寿 徐梦虹 主编

*

石油天然气总公司教材编译室编辑(北京 902 信箱)

石油工业出版社出版

(北京安定门外安华里二区一号楼)

石油工业出版社排版印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092 毫米 16 开本 18 1/2 印张 459 千字 印 1—5,000

1990 年 1 月北京第 1 版 1990 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5021-0247-7/TE · 243

定价: 3.75 元

前 言

石油地球化学是一门新兴的边缘学科,是有机地球化学的重要分支。这门学科的主要任务是在油气地质理论的基础上,应用化学原理和观点研究油、气生成、运移、聚集和转化的地球化学作用和过程,阐明石油地球化学的基本原理和规律以及研究将它应用于油、气勘探(以至开发)的实用技术和方法。

近二十年来,由于现代科学技术的发展和全球油气勘探活动的蓬勃开展,使石油地球化学在基本理论和应用技术方面都取得了重要的进展,通过实践逐步形成成为一门独立的学科。尽管石油地球化学还是年青的学科,但它在油气勘探领域中确实得到了广泛的应用并收到显著的效果。国内石油勘探部门和国外石油勘探公司都建立了各自的石油地球化学工作体系。在风险性很大的现代石油勘探工作中,石油地球化学已成为必须具备的基本手段之一。国内外石油勘探的大量实践表明,石油地球化学已与石油地质学、石油地球物理学并列,成为石油勘探三大理论基础之一。对现代石油勘探工程师来说,掌握石油地球化学的理论和应用是必须具备的业务条件之一。

本教材是根据1983年石油部第二次教材工作会议确定编写的。对象是石油地质勘查专业本科生。1977年华东石油学院石油地质教学研究室根据该学科的发展状况,决定在石油地质勘查专业开设此课,并由石毓璜、徐梦虹共同编写了石油高等院校内部试用的“石油地球化学教材”,1980年投入试用。这次重新编写的《石油地球化学》,是在总结试用教材的使用情况,并认真研究了国外石油地球化学家(亨特、蒂索、威尔特、卡尔切夫等)和国内石油地球化学家(傅家谟、黄第藩、尚慧芸等)的理论与实践的基础上进行的。为了使本教材适合于石油地质勘查专业本科生学习,我们编写的指导原则是:(1)着重突出这一学科的基本知识、基本理论、基本研究方法及其与其他学科的关系,以求有利于打好基础、拓宽知识面;(2)注意理论联系实际,将基本原理与其在油气勘探中的应用以及国内外的研究实践相结合;(3)注意教材的先进性,又要避免贪多求全,在尽量反映石油地球化学领域新进展的同时,对一些目前研究的还不够深入或不太成熟的问题(如运移当中的地球化学问题),则不列入编写之列;(4)考虑到石油地球化学的实验方法与技术另编实验教材,有利于加强实验环节,故也不列入本教材。

本教材由华东石油学院曾国寿、徐梦虹、张长根、大庆石油学院王子文四同志编写,曾国寿、徐梦虹共同主编。全书除前言外,共分十二章,分工如下:曾国寿编写了第二章、第三章第二、三节、第四章、第五章、第七章、第九章和第十二章第二节;徐梦虹编写了第八章和第十一章;张长根编写了第三章第一、四、五节、第六章、第十二章第一、三、四、五节;王子文编写了第一章和第十章。

大庆石油学院李泰明副教授担任了本教材的主审。他在审阅本教材过程中,提出了许多宝贵意见和修改建议。在此,我们仅向李泰明副教授表示深切的感谢。本教材在编写的过程中,曾得到石油工业部教材编译室、石油工业部石油科学技术情报研究所、大庆油田、胜利油田、北京石油勘探开发科学研究院、地质矿产部有关单位以及石油兄弟院校的大力支持和协助;华东石油学院梁惠平同志担负了全书图件的清绘工作;华东石油学院北京研究生部

王永荣同志最后对全书进行了编辑和整理，在此一并表示由衷的感谢。

本书编写过程中，虽几经讨论研究，几易其稿，但限于编者的教学和学术水平，书中的缺点和错误均在所难免，恳切的希望读者批评指正。

编者

目 录

前言

第一章 生物圈与碳的循环	(1)
第一节 光合作用	(1)
第二节 生物圈的演变	(2)
第三节 碳的地球化学循环	(8)
第四节 稳定碳同位素	(11)
第二章 生物的化学组成及其特征	(18)
第一节 脂类化合物	(18)
第二节 蛋白质与氨基酸	(26)
第三节 碳水化合物	(29)
第四节 色素和木质素	(32)
第三章 沉积有机质	(35)
第一节 沉积有机质的概念和分类	(35)
第二节 沉积有机质的来源	(37)
第三节 沉积有机质的形成	(39)
第四节 不同沉积环境的有机质特征	(47)
第五节 沉积岩中有机质的丰度与分布	(52)
第四章 沉积有机质的演化阶段及其控制因素	(57)
第一节 沉积有机质的演化与沉积成岩作用的关系	(57)
第二节 沉积有机质的演化阶段	(60)
第三节 沉积有机质主要演化阶段中的化学动力学	(62)
第五章 成岩作用阶段沉积有机质的演化	(72)
第一节 生物化学作用	(72)
第二节 化学作用	(75)
第三节 沉积有机质在成岩作用阶段的演化特征	(81)
第四节 成岩作用阶段的演化结果	(86)
第六章 干酪根的地球化学	(88)
第一节 干酪根的概念及性质	(88)
第二节 干酪根的鉴定和类型	(91)
第三节 干酪根的结构及研究方法	(99)
第七章 深成和变质作用阶段干酪根的演化及油气的生成	(109)
第一节 深成作用阶段干酪根的演化	(109)
第二节 深成作用阶段干酪根的演化特征	(112)
第三节 变质作用阶段干酪根的演化	(117)
第四节 干酪根向石油演化的热模拟试验	(119)
第五节 烃类的演化	(123)
第六节 油气形成模式及阶段划分	(136)
第八章 石油的化学组成	(142)

第一节	石油的元素组成	(142)
第二节	石油的烃类组成	(144)
第三节	石油的非烃组成	(153)
第四节	石油的地球化学类型	(158)
第九章	生物标志化合物	(161)
第一节	生物标志化合物的概念及意义	(161)
第二节	正构烷烃	(162)
第三节	异构和反异构支链烷烃	(170)
第四节	无环的类异戊二稀型烷烃	(171)
第五节	萜类化合物与甾族化合物	(173)
第六节	卟啉化合物	(181)
第七节	芳烃化合物	(183)
第十章	天然气的地球化学	(185)
第一节	天然气的概念与分类	(186)
第二节	生物成因气	(189)
第三节	油型气	(194)
第四节	煤型气	(201)
第五节	非烃气体	(207)
第十一章	石油的地球化学转化	(216)
第一节	原始有机质的类型和性质	(216)
第二节	有机母质的成熟度	(218)
第三节	储层中石油所经历的地球化学作用	(222)
第十二章	石油地球化学在油气勘探中的应用	(231)
第一节	生油岩评价	(231)
第二节	TTI 法判断沉积有机质的成熟度	(250)
第三节	油源对比	(257)
第四节	生油量计算	(269)
第五节	地面地球化学勘探	(277)
主要参考文献		(283)
英文缩写词汇表		(287)

第一章 生物圈与碳的循环

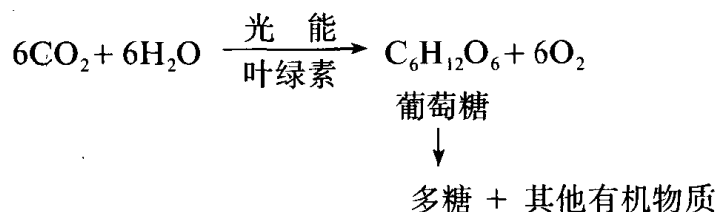
目前,大多数学者确认,石油和天然气是沉积物(岩)中的沉积有机质形成的。而沉积有机质来源于天然的有机质,天然的有机质来自各种生物体及其生命活动的产物,这就是说,有机质是地壳上巨大的有机矿产的最原始来源。为了索求来源,揭示油气生成的过程和机制,需要研究有机质,研究生物的演变及其活动规律,进而探求这些物质在自然界的地质作用过程中所经历的变化,以至生油母质的形成。本章简述生物有机质的产生、生物圈的特征及碳的循环,目的在于探索油气生成的原始母质。

第一节 光合作用

形成石油和天然气的最原始物质是有机质,显然,地球上油气的形成发生在生命起源之后,发生在生物圈形成、演变到能为沉积物提供足够的有机质来源之后。

生命起源是个复杂的问题,至今未彻底解决。但是,无论如何,生命确已形成,各地质时代的古生物和生物标记化合物的存在已提供了可靠的证据。据研究,一般认为生命起源的地质时间在三十亿年以前。用同位素测定年龄的方法,测得地球的年龄为四十六亿年。因此认为生命起源发生在四十六亿年到三十亿年之间。考虑到从原始生命形态进化到可在岩石中留下遗迹的、较多数量的藻类、细菌生物,需要经历相当长的岁月。据此推测,在地球形成之后大约十亿年才出现了生命。然而,当光合作用成为普遍的现象之前,地球上尚未产生大量的有机物质。

光合作用(Photosynthesis)是造成地壳上产生大量有机质的基本过程。它是细菌或绿色植物,通过叶绿素利用光能将二氧化碳和水转化成有机物质。其原理过程如下:



光合作用的过程是把光能转变为化学能。它是利用阳光的能量将水分解,其中的H用于还原 CO_2 ,产生葡萄糖, O_2 被游离出来。自养生物从葡萄糖中能够合成多糖及其他有机物质。

据估算,地球上总有机碳的量是一定的,约为 6.4×10^{15} 吨,总游离氧量也是一定的,约为 16.9×10^{15} 吨,它们的比值如下:

$$\frac{16.9 \times 10^{15}}{6.4 \times 10^{15}} = 2.64$$

这一比值与 CO_2 分子中氧碳的质量比值是相似的,该比值为:

$$\frac{\text{O}_2}{\text{C}} = \frac{32}{12} = 2.66$$

以光合作用为基础的这种氧和有机碳的平衡计算表明，大多数不结合在碳酸盐和硅酸盐中的氧确系由光合作用产生的。同时也说明，有机碳主要是 CO_2 经光合作用而固定的，因此，古代沉积物中的有机碳是和古大气圈中的含氧量有关的。

根据对古老岩石中有机质的研究，蒂索 (B. P. Tissot) 等推断，大约在二十亿年前，有机质的光合作用的产物已明显的遍及全世界。大约在二十亿年前红色地层 (含 Fe_2O_3) 的初次出现，也说明大气中有了游离氧。还原性大气逐渐向氧化性大气转变，其主要供氧来源是自养生物的光合作用。

图 1-1 是在地球发展的过程中，推测与生命演化有关的重要情况。在大约四十亿年以前，即当水成为地球表面的普通物质以前，大量的生物不可能存在于地球上。在元古代时期，大气圈呈还原状态，无游离氧存在，而是含 H_2 、 CH_4 、 N_2 和 H_2O 。卡尔文 (Calvin 1967) 提出了四十多亿年前非生物的或化学的演化问题。当原始有机质在大约三十亿年以前第一次出现时，它们可能利用非生物作用产生的有机分子作为能量来源，以保持代谢作用。因此，设想第一个生物是异养性的。然而异养生成的生物群不可能在这种情况下永久维持下去。可以认为，这个时期这些生物几乎消耗了由非生物产生的有机物质的储集量，而光合作用则发展成为第二种能源的来源。

在这个过程中，能够利用阳光做为另一种能源的自养生物能够独立生活，从而避免了食物短缺。某些从光合细菌演化出的蓝—绿藻可能是第一个产氧的生物。随着生物演化，自养的、行光合作用的

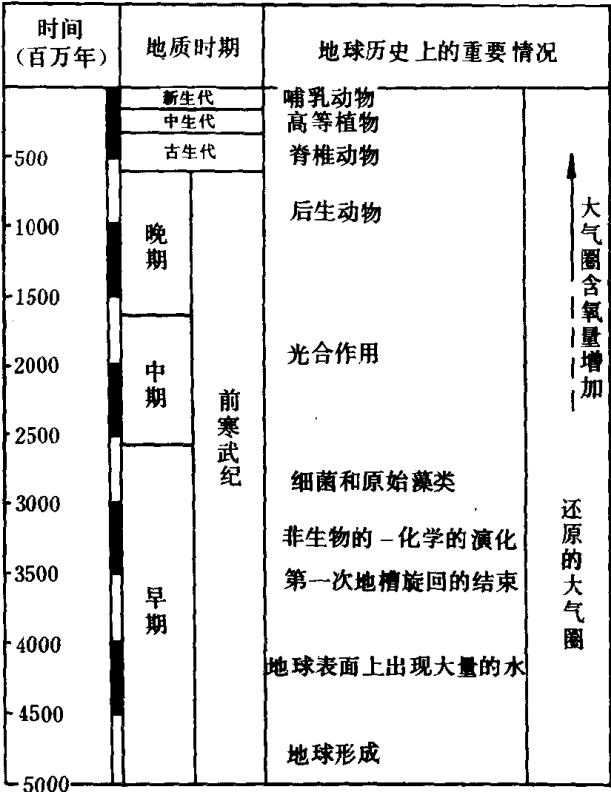


图 1-1 在地球的历史发展过程中，推测与生命演化有关的重要情况

的有机物超过了异养的有机物，并且逐渐在生物界中占了优势。光合作用做为第一种全球性的现象出现，为食料供给和高等生命形式的演化奠定了基础。在这种情况下发生后，地球的大气圈慢慢变成氧化环境，即出现了游离的分子氧。大气的游离氧改变了整个生态环境，对只适应无氧环境的原生生物起一定破坏作用。通过变异和选择，生物进化到有氧呼吸。根据对葡萄糖进行的实验，有氧呼吸俘获能量比无氧呼吸 (发酵) 的效率高十九倍，使生物的代谢系统发生了质的飞跃，这就大大提高了新陈代谢的效能，为生命进一步发展提供了极有利的条件。此后生物界便开始了蓬勃的繁衍，从而也为油气的生成提供了母质。

第二节 生物圈的演变

有机物质的产生和聚集与生物活动密切相关。现已了解最古老的沉积岩——震旦亚界

岩石内就有油气及其前身物(沥青和干酪根)存在。当时仅发育原始的原生生物,如蓝—绿藻类等,经过寒武纪直到泥盆纪,随着生物的繁衍,有许多种类,如浮游植物和细菌,以及某些底栖的藻类和浮游动物都能提供生油的原始物质。此后,来自陆地植物的陆源有机物质提供了另一种来源。显然,不同的生物类型提供不同种类的生油原始物质,不同的原始物质将影响所生成的油气的性质。因此,研究不同地质历史时期中油气的形成,必须考虑生物的演化。

一、生物圈的概念

地球上广泛分布着各种生物,但其发育有一定的范围。生物的活动仅限于地球外圈,包括接近地表的大气圈,地壳表面薄层和水圈,合起来称为生物圈。生物圈的概念,首先是俄国著名的地球化学家 B.И. 维尔纳茨基,在其所著《生物圈》一书中阐明的。生物圈中生物分布的最大高度和最大深度为其上、下限。上限究竟有多高,目前尚无确切的资料,决定于有无水份和短波辐射量的大小。无水或短波辐射量大时生物即不能生存。生物圈的下限,在海洋中可达深海,在陆地上可达既有水份而温度不超过 100°C 的地方。显然,生物圈跨越地壳上的大气圈、水圈和岩石圈,是地球上最大的生物群落环境,其中包含着生物与生物之间和生物与环境之间的相互关系。凡是有生物活动的地方,就必然有营养物质、代谢物质、分解物质和生物残骸等,从而造成有机质在地壳上的广泛分布的状况。

二、生物圈的演变特征

在地球发展的过程中,生物圈经历了由低级到高级、由简单到复杂、由单一到多样的演化过程。

关于生命起源,大多数学者接受苏联奥巴林(Oparin A. J.)提出的异养假说。这一学说认为,生命是由无机物经过一系列阶段慢慢演化而来的。最早的是异养生物。由这种异养生物逐渐发展演变为行光合作用的自养生物。进一步发展演化出各种生物。

图 1-2 是生物化学家对生物进化学理解的略图。它概括了构成生物有机分子、碳化合物从 NH_3 、 CH_4 、 CO_2 和 H_2O 等演化为生物和地壳上生物由简单到复杂的演变规律。其表现有如下几个特征。

首先是原始异养生物到自养生物的演化,从而使无氧呼吸(发酵)发展到有氧呼吸,为食料的供给和向高级生命形式的发展奠定了基础。当原始的异养生物,将最初由非生物作用产生的有机物质消耗殆尽之后,就无法维持生存,而逐渐为自养的、行光合作用的生物所代替。光合作用的结果,使大气中有了游离氧,还原性的大气圈逐渐向氧化性大气圈转变。大气中的游离氧改变了整个生态环境,对只适应无氧环境的原生生物起一定的破坏作用,通过变异和选择,生物进化到有氧呼吸,大大提高了其新陈代谢的效能,为生物进一步发展提供了有利条件。

其次,生物的演化是从原核到真核以及此后从无性生殖到有性生殖的发展。从原核到真核是生物由简单到复杂的转折点。一切高等的多细胞生物都是以真核细胞为基本单元的。我国蕓县最近确认的最早期的真核藻出现在距今约十八亿年前,它是生物类型多样化和复杂化的根据,真核生物的发育推动了生物的其他三大进化:① 有性生殖的出现,大大提高了生物的变异性和适应性;② 动植物的分化,形成动、植、菌三级生态系统;③ 从单细胞到多细胞的发展,使生物机体复杂化。

动植物的分化是生物演化的第三特征,也是生物区系和生态系统上的最大演变。从此以后,生物进化在植物、动物和菌类三级系统的基础上进行。最早原始动物的出现大约在十亿

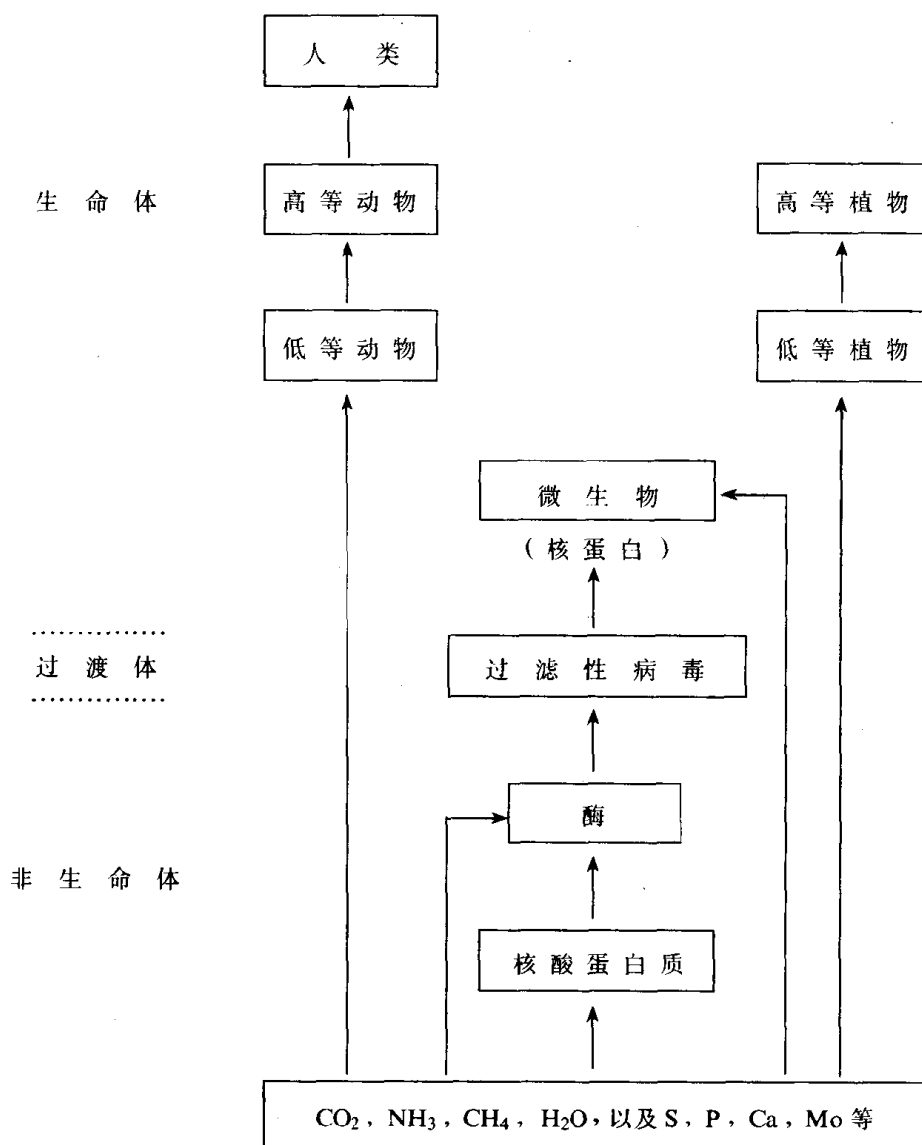


图 1-2 生物发展阶梯 (据Feason W. R., 1945)

年前, 进入古生代, 动物化石数量突然惊人地增加, 包括腕足类、腹足类、三叶虫等达 1200 多种, 生命演化到了相当高级的程度。

生物的第四个演化特征是从水生发展到陆生。最初的生命产生于水中, 而且在很长时期内仅停留在水中。直到奥陶纪, 陆地淡水中才开始出现鱼形动物。志留纪开始出现陆生高等植物。到泥盆纪, 各种类型的陆地植物才普遍繁殖。

最后, 人类的出现是生物演化的最重要的特征。

生物的进化是沿着多样性和适应性发展的。高等生物的产生, 并不意味着低等生物的完全消灭, 而是新的生物群遇到新的环境, 发生适应性辐射, 按许多方向进化, 形成许多不同的物种。因此, 常用分支“灌木”图解表达生物的进化 (图 1-3)。

生物圈的演化过程与地球的地质历史密切相关。在整个地质历史中, 植物群的演化总是先于动物群一步。首先是植物群出现了新的形态体系, 而后, 动物则陆续出现。在古生代早期, 当藻类在生物圈中占优势时, 只有少量的海洋无脊椎动物存在。在那个时候, 低等植物生产率大量过剩, 因此形成大量富含有机质的暗色海相页岩。它们是寒武纪、奥陶纪和志留

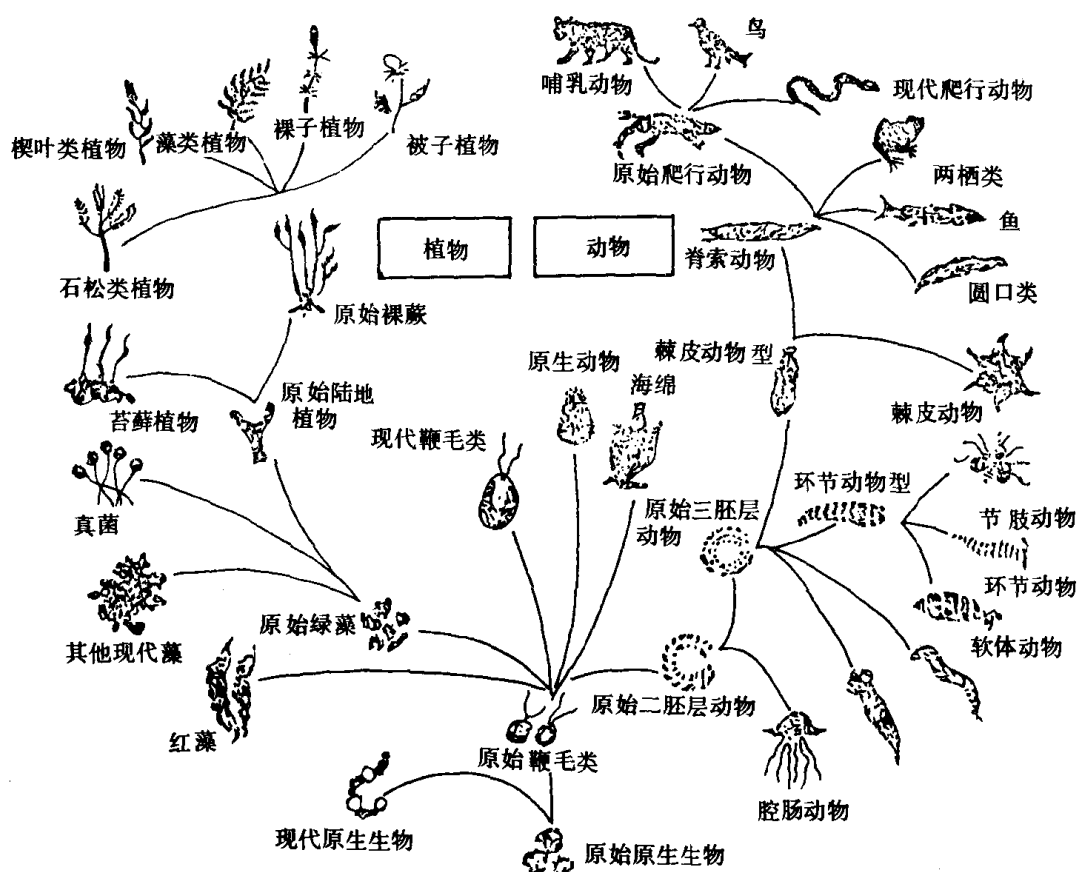


图 1-3 生物进化 (据 Weinberg S. I.)

纪时的“正常”广海沉积物。志留纪以后,在广海环境中,植物的生产和消耗植物的动物群之间达到了平衡。因而,植物产率过剩现象就停止了。晚志留世海洋植物群和动物群的整个演化情况,与目前的海洋演化情况似乎没有很大的不同。在晚志留世和泥盆纪时,由于陆地植物在大陆占了优势,海洋有机质的产率优势开始慢慢地消失了,并一直延续到海岸地区。而在近海盆地,多数发现了晚古生代的含煤沉积。在接近古生代末期时,裸子植物的出现,尤其是早白垩世时,适应性强、而占优势的被子植物的出现,导致植物过剩的产率转移到大陆地区。白垩纪和第三纪时大量含煤沉积形成于内陆盆地,证明了这种转移。

三、主要生物类型的演化及其对沉积有机质的贡献

为了探求生油气母质的来源,对于生物发育特征和演化规律的研究仍着重于了解各类生物在漫长的地质历史时期中,随着它们的演化,其数量和产量所发生的变化,以及它们对形成沉积有机质的贡献。

据蒂索等对生物圈的演化过程与地球的地质历史相关性的研究后认为,从前寒武纪到泥盆纪,有机物质的主要来源是海洋浮游植物。从泥盆纪开始,所增加的主要来源是陆地高等植物。从数量上看,形成沉积有机质的四种最重要的生物是:浮游植物、浮游动物、高等植物和细菌。现分述如下:

1. 浮游植物 (Phytoplankton)

浮游植物可能始终是世界上有机碳的主要来源之一。约在二十亿年以前的前寒武纪,主要是蓝—绿藻和行光合作用的细菌产生有机碳。经过寒武纪、奥陶纪、志留纪,各种海相

的浮游生物、细菌和蓝—绿藻仍是有机碳的主要来源，直到中泥盆世陆地植物才出现。据估计，目前海相浮游植物和细菌仍能产生世界上有机碳的 50 ~ 60% (Vallentyne, 1965)。

图 1-4 是塔潘 (Tappan) 和勒比利契 (Loeblich) 估算的各地质时期化石浮游植物的丰度。从图上可以看出，地史上浮游植物的出现有三个高峰期。第一个高峰期大约在八亿年以前的前寒武纪到早古生代，主要是具有有机壁特征的浮游生物，如蓝—绿藻、绿藻等。它们不具有由碳酸盐和硅质等矿物质所形成的骨骼。晚泥盆世至三叠纪时，产量较低，晚侏罗世至白垩纪出现另一个高峰，主要是钙质的浮游生物，包括颗石藻类和甲藻等；硅质浮游植物在晚白垩世大量出现。白垩纪末至早古新世，浮游植物产量有所下降，晚古新世和始新世产量又快速增加，出现第三个产量高峰。随后下降到目前的水平。

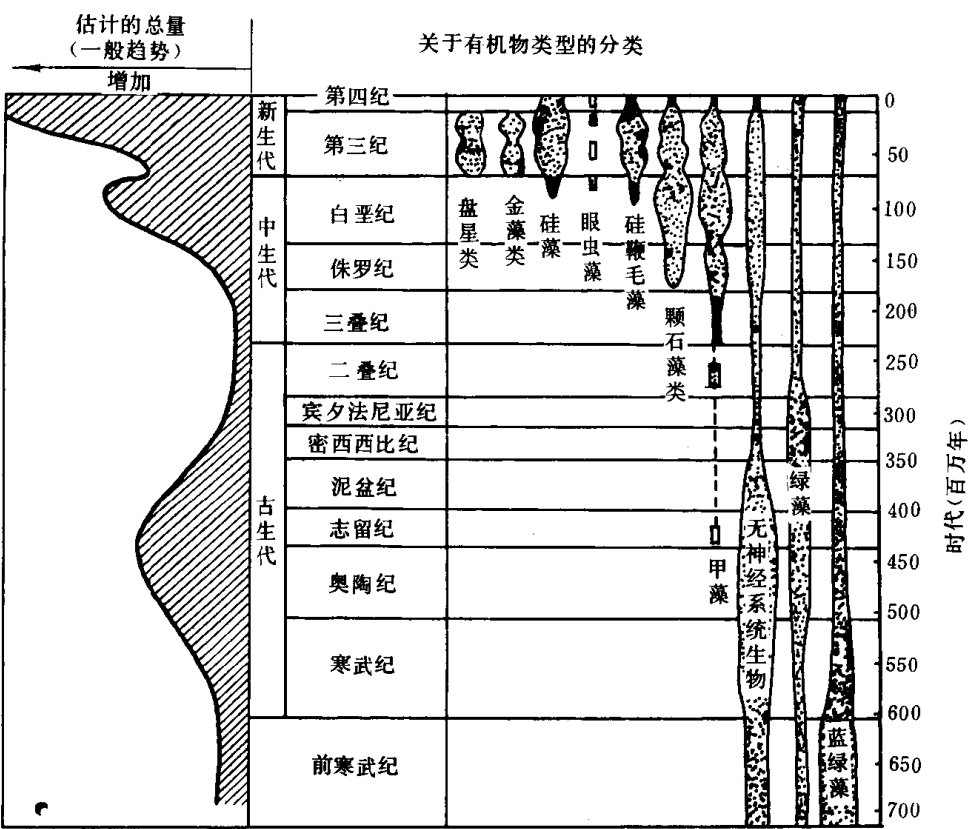


图 1-4 在地质历史中，化石浮游植物群和总浮游植物丰度变化
(据 Tapan 和 Loblich, 1970)

据估算，海洋浮游植物约有十五亿吨。特别是浮游植物的繁殖率很高。海洋浮游植物每年可产 2000 ~ 5000 亿吨，比全部陆地植物的繁殖量 (约为 150 ~ 250 亿吨) 大十几倍到几十倍。鉴于浮游植物的总量多而且产率大，因而，它可能是世界上有机碳的第一位来源。

2. 细菌 (Bacteria)

细菌和藻类一样，也是生物界的先驱者，而且又是地球上分布最广、繁殖最快的一种生物。细菌的生活能力很强，它可以在温度和压力变化很大的条件下发育，可以在咸水、淡水、近代沉积物和古代沉积岩中大量繁殖，在生理学方面显示出巨大的适应性和多变性。它可

以是自养的、异养的或两者兼有的；按其生活习惯可以有喜氧细菌、厌氧细菌和通性细菌。对提供有机质特别重要的是细菌的繁殖率居一切生物之首，因此，细菌是仅次于浮游植物的第二大来源。

由于细菌相当微小，而且缺少硬体部分，因而它们很少形成化石。这样的化石纪录不适于确定整个地史中细菌的产生数量。但是在包括前寒武纪的所有地质时代中，都曾经发现过细菌化石的例子。化石化的细菌时常与植物组织、动物和昆虫体等有机物质共生 (Moone, 1969)。值得注意的是大多数化石化的细菌在种属上与目前存在于相应环境中的形态相似 (Schopf, Moore, 1967)。因此，它对提供有机质的重要性是可想而知的。

3. 浮游动物 (Zooplankton)

生物进化过程中的食物链，使异养的浮游动物的存在与分布，和自养的浮游植物密切相关。在高产率的浮游植物区，浮游动物也相当发育 (Bogoror and Vinogradov, 1960)。这种关系在前寒武纪浮游生物出现时就已存在。例如单细胞的纺锤虫和放射虫、蠕虫、软体动物和节肢动物等都是这种情况。浮游植物发育的高峰期早古生代，大量发育着三叶虫、笔石等浮游动物。晚侏罗世大量出现浮游的纺锤虫也与当时大量发育的浮游植物相伴随，它的数量受浮游植物产率的控制。从寒武纪开始，大多数浮游动物提供了相当数量的有机质。但是，象鱼类等高等动物只能提供很少量的沉积有机质，实际上可以忽略不计。高等浮游动物不仅数量相对很少，而且重要的是它们的繁殖率低；低等浮游动物的数量较大，而且其繁殖率高，因而对形成沉积有机质有一定的贡献。

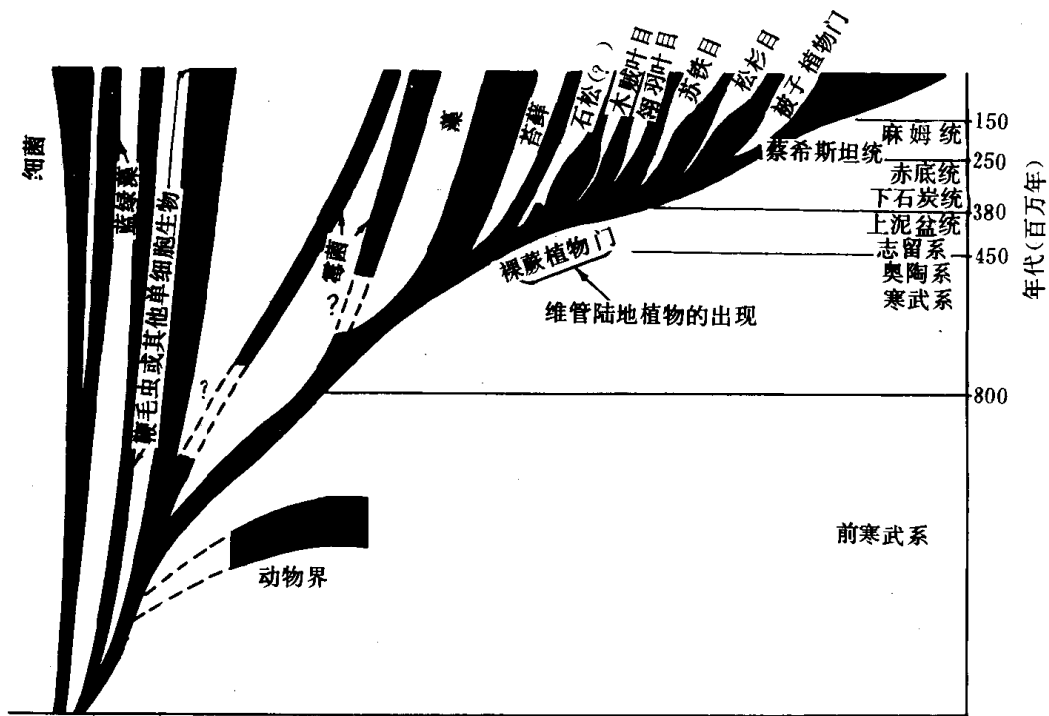


图 1-5 维管陆地植物的出现和演化
(据 Zimmermann, 1969)

4. 高等植物(Higher plants)

高等植物发育在陆地。据估算,它所产生的有机碳的数量与水生生物大致相当。据估算(Huc, 1980)海洋浮游生物产有机碳约有 $1.5 \sim 7.0 \times 10^{10}$ 吨/年,陆地高等植物产量为 $1.4 \times 7.8 \times 10^{10}$ 吨/年。但是,地史上的高等植物出现时期较晚。志留纪以前,陆地只有少量的低等植物,志留纪沉积物中才出现高等植物的残体,从泥盆纪开始植物残体才普遍存在于沉积岩中。高等植物前身的演化过程遍及了前寒武纪、寒武纪和奥陶纪。这些植物的前身包括蓝—绿藻、绿藻及高等藻类,如海藻和海草等,它们生活在海洋环境中。据微化石纪录,直到志留纪晚期,原始的裸蕨类才控制了陆地,某些蕨类也生活在海洋环境内。

中早泥盆世时,其它蕨类植物也发育起来(Zimmermann, 1969)。至中泥盆世可能经历了一个爆炸性的演化,多数类型的维管植物相继出现,其数量急剧增加(图1-5)。泥盆纪晚期裸蕨植物稀少,其它的蕨类植物,如石松类、楔叶植物门和早期羊齿植物控制了陆地的植物群。到了晚石炭世,以蕨类植物为主的陆地植物群达到了高峰,成为世界上第一大成煤期。晚二叠世到早白垩世称为“裸子植物时代”。

植物演化的一个重要变革是早白垩世时适应性强的被子植物突然出现,并很快在植物群中占了优势,在大陆内地广泛繁殖,成为地史上广泛成煤期。直到现在,被子植物虽然较上白垩世有广泛地变异,但相同类型的植物仍占陆地的巨大面积。

第三节 碳的地球化学循环

在自然界中,元素和物质的运动常常具有循环的特性,碳元素也不例外。为了研究沉积物(岩)中各种有机矿产的形成,包括石油和天然气矿产的形成,许多研究者研究了碳的地球化学循环,并发现,石油与天然气的形成只不过是这种循环的一个组成部分。正是碳的循环结果,不断地为沉积有机质提供了来源。为了了解碳的循环,首先引入有机圈的概念。

一、有机圈的概念

众所周知,地球表面存在有大气圈、水圈、岩石圈和生物圈。这里又引出有机圈的概念。有机圈即生物及其产生的有机质分布的空间。它不仅包括生物圈,而且包括沉积岩石圈。生物圈仅指活的生物分布的空间。有机圈还包括生物死亡以后,有机质沉积、埋藏和分布的空间,即沉积岩石圈。这样,有机圈实际上包括生物体活动和有机质演化的场所。生命活动、有机质沉积作用、有机质埋藏作用和石油、天然气、煤等有机矿产的形成作用都是在有机圈中发生和进行的自然过程。

二、碳的循环系统

据研究,自然界中碳元素的总含量是一定的,其克拉克值为0.04%。地球上的总有机碳也是一定的,约为 6.4×10^{15} 吨(Welte, 1970)。如表1-1所示,大部分有机碳固定在沉积岩或沉积物中,约为 5.0×10^{15} 吨;相当大的一部分有机碳在沉积成因的变质岩中,约为 1.4×10^{15} 吨;只有少量的有机碳在生物体中或落于水中,约为 0.003×10^{15} 吨。这样的分布与碳的循环有关。

前已述及,光合作用是有机质大量产生的基本过程。随着光合作用的进行与发展,生物界生生不息,其数量和种类越来越多。自然界存在着无机碳转化为有机碳和有机碳转化为无机碳的对立统一过程,它们相互排斥又相互联系,形成了碳的循环系统。

首先是二氧化碳的循环。据估算,在沉积岩碳的总量中,18%为有机碳,82%为碳酸

表 1-1 地壳中的有机碳 (单位为 10^{15} 吨。根据 Welte, 1970)

有机物和溶解的有机碳	0.003
沉积物	5.0
沉积成因的变质岩 (占有变质岩的 80%)	1.4
总的有机碳	6.4

盐碳 (Schidlowski 等, 1974)。有机碳和碳酸盐碳之间是有联系的。大气圈中的二氧化碳与水圈中的二氧化碳不断的相交换。在水体环境中, 通过生物 (介壳、骨骼等) 使碳酸盐沉淀形成碳酸盐沉积物; 反之, 碳酸盐岩可以被溶解以完成水体中 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 和 CO_2 之间的平衡。原始有机质可以通过陆地植物的光合作用吸收大气中的二氧化碳而直接形成; 或者通过海洋植物的光合作用从水圈溶解的二氧化碳直接形成。而陆地和海洋植物可以通过呼吸或本身由于氧化作用遭到破坏, 形成二氧化碳再回到大气中或水中, 这样二氧化碳存在于反复再循环的系统中。图 1-6 表示了其主要过程和途径。

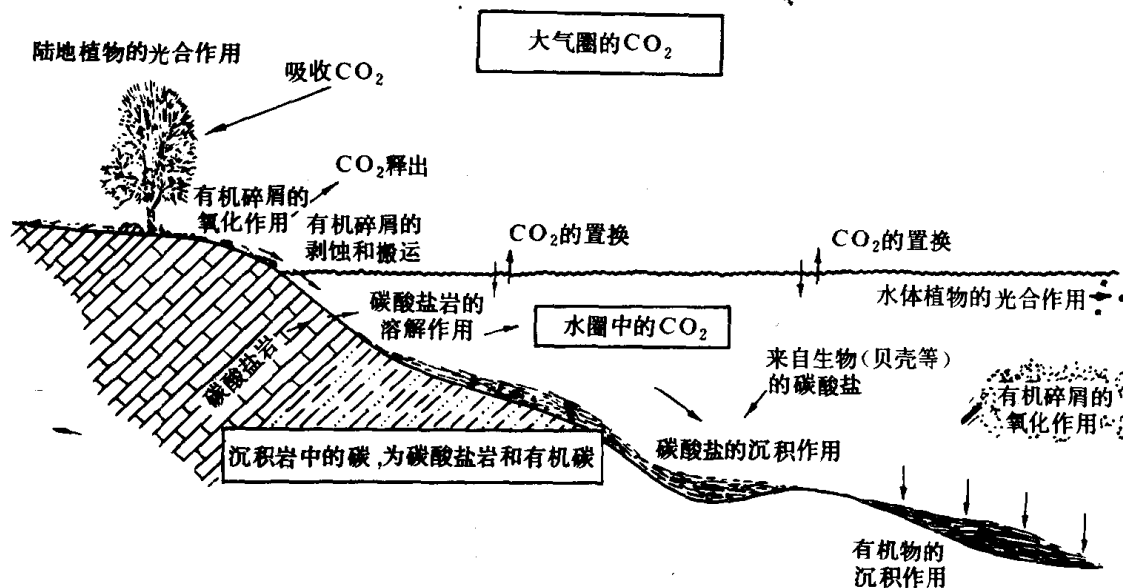


图 1-6 二氧化碳的循环过程和途径
(据 Tissot and Welte, 1978)

值得注意的是, 在整个有机圈中, 有机碳及其构成的有机质处于不断的演化之中, 具有明显的循环性质。图 1-7 表示地壳上有机碳的两个主要循环系统。一个是在生物圈中的小循环, 另一个是在有机圈中的大循环。

在生物圈中的小循环系统中, 大约有 $2.7 \sim 3.0 \times 10^{12}$ 吨的有机碳参与。这个循环的周期较短, 从几天到几十年。其中包括三个次一级的循环:

1. $\text{CO}_2 \xrightarrow{\text{光合作用}} \text{植物和自养细菌} \rightarrow \text{动物} \xrightarrow{\text{呼吸}} \text{CO}_2$;
2. $\text{CO}_2 \xrightarrow{\text{光合作用}} \text{植物、自养细菌} \rightarrow \text{动物} \rightarrow \text{死亡有机体} \xrightarrow{\text{菌解、氧化}} \text{CO}_2$;
3. $\text{CO}_2 \xrightarrow{\text{光合作用}} \text{植物、自养细菌} \rightarrow \text{动物} \rightarrow \text{死亡有机体和生命活动有机质} \rightarrow \text{沉积有机质} \xrightarrow{\text{剥蚀、氧化}} \text{CO}_2$;

在有机圈进行的大循环系统中，约有 6.4×10^{15} 吨有机碳参与，周期长达几百万年以上。其中也包括三个次级循环：

1. $\text{CO}_2 \xrightarrow[\text{沉积作用}]{\text{生物活动}} \text{沉积有机质} \xrightarrow{\text{成岩作用}} \text{岩石有机质} \xrightarrow[\text{氧化、燃烧}]{\text{上升}} \text{CO}_2$;
2. $\text{CO}_2 \xrightarrow[\text{沉积作用}]{\text{生物活动}} \text{沉积有机质} \xrightarrow{\text{成岩作用}} \text{沉积岩中有机质} \xrightarrow{\text{深成作用}} \text{石油、天然气} \xrightarrow{\text{开采、氧化}} \text{CO}_2$;
3. $\text{CO}_2 \xrightarrow[\text{沉积作用}]{\text{生物活动}} \text{沉积有机质} \xrightarrow{\text{成岩作用}} \text{沉积岩中有机质} \xrightarrow{\text{深成作用}} \text{变质岩中有机质} \xrightarrow{\text{上升、氧化}} \text{CO}_2$;

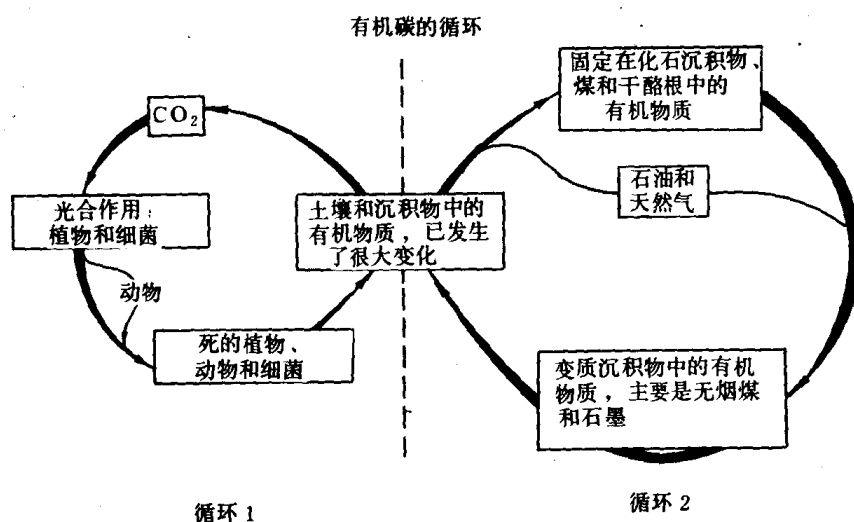


图 1-7 地壳上有机碳的两个主要循环 (据 Welte, 1970)