

石油地质勘探技术培训教材

石油地质学进展

张万选 李晋超 郝石生 编著

勘探培训中心教材编写组 审校

石油工业部勘探培训中心

9332



200364097



石油地质勘探技术培训教材

石油地质学进展

张万选 李晋超 郝石生 编著

勘探培训中心教材编写组 审校



00255882

SY54/10



石油工业部勘探培训中心

1982年



石油地质勘探技术培训教材(3)

石油地质学进展

编辑出版：石油工业部
勘探培训中心教材组
发行地址：北京石油勘探开发科学研究
院情报所 电话 27.7731 转
印刷：海洋石油勘探局
研究院印刷厂

1982年2月

1.30



前 言

为了提高广大石油地质技术干部的业务水平，石油工业部地质勘探司组织了“教材编写组”。负责编写出版《石油地质勘探技术培训教材》。

随着科学技术的发展，在石油地质勘探技术领域内，存在着补充和更新有关科学知识的问题。本教材就是针对上述问题而编写的。它可作为现场地质技术干部的培训课本，对于从事石油地质勘探的教学、科研人员，也具有一定的参考价值。

本教材共六册。第一册包括油区岩相古地理、构造地质学与石油地质学进展；第二册为地震勘探原理及资料解释；第三册为地球物理测井方法原理及测井地层分析与油气评价；第四册为试油工艺技术；第五册为石油地质实验新技术；第六册为油层评价技术。教材内容的选择，力求展示新理论、新方法及新工艺，并从基本原理和基本方法入手，照顾学科的系统性，着重于阐述该学科研究发展的近况和前景，以提供读者用新的概念和手段开展油气勘探工作。与其它教材相比，本教材更注重于现场的地质应用，希望能解决工作中遇到的理论和方法问题。

这套教材曾在石油工业部地质勘探司举办的石油地质勘探进修班试用过，并在广泛征求了各方面意见的基础上，进行了认真的修改和补充。

教材编写组的成员有：郝石生（主编）、胡朝元、李德生、吴崇筠、张恺、张万选、冯石、张一伟、赵汲林、陆基孟、钟国森、尚作源、曾文冲、朱恩灵、尚慧云、郭舜玲及陈丽华同志等。教材编写组的编辑有：袁幼庸、鲁晶、俞天佑、王雷吾、饶钦祖、王汉生、高贵生同志。吕志强同志清绘了部份插图。李平山同志在组织编辑出版教材方面做了许多工作。

陆邦干、王曰才、王鸿勋等同志对有关教材进行了审校。北京石油勘探开发科学研究院情报室、绘图室协助了教材的誊写及绘图工作。

海洋石油勘探局对教材的印刷出版给予了大力支持。华东石油学院、北京石油勘探开发科学研究院、新疆石油管理局、大港油田指挥部、华北石油管理局、胜利油田会战指挥部、地球物理勘探局、管道局设计院对教材的编写和出版也给予了大力协助，谨改深切的谢意。

由于教材编写组成员分散各地，且都以业余撰写为主，加以时间仓促，水平有限，不足和谬误之处难免，敬请读者批评指正。

书中作者姓名，按编写顺序排列。

石油工业部地质勘探司

1981年8月

目 录

前言

第一章 石油的成因——石油和天然气的成因及生油岩	1
第一节 概述	1
一、关于石油无机成因假说.....	1
二、石油有机成因学说.....	1
第二节 酞醌根热解成油机理	5
一、酞醌根的成份和结构.....	5
二、酞醌根在沉积物中的分布.....	5
三、酞醌根的类型.....	8
四、酞醌根的演化(降解)过程.....	7
五、石油及天然气生成的主要阶段.....	10
第三节 生油岩评价的有机地球化学指标	12
一、生油岩地球化学实验室分析.....	12
二、生油岩的判别和评价.....	13
三、有机碳(C%).....	14
四、氯仿沥青A.....	15
五、正烷烃分布.....	17
六、异构烷烃.....	19
七、热解色谱.....	20
八、红外色谱.....	22
九、镜质体反射率和有机物的颜色.....	24
十、氨基酸.....	25
十一、卟啉化合物.....	26
十二、碳同位素.....	27
十三、生油岩有机地球化学小结.....	27
第四节 油源对比	28
一、油源对比的依据.....	28
二、油源对比指标的参数选择.....	28
三、油源对比实例概要.....	30
第二章 石油和天然气的运移	31
第一节 石油和天然气的初次运移	31
一、油、气初次运移的物理状态和主要“运载体”.....	32
二、油、气初次运移的动力.....	35
三、油、气初次运移的时期.....	45
四、研究石油初次运移对石油勘探的实际意义.....	46
第二节 油、气的二次运移	47
一、油、气二次运移时的物理状态和主要动力.....	47
二、气、油二次运移的主要时期.....	50
三、气、油二次运移的通道和距离.....	51

四、油、气二次运移的主要方向.....	62
第三章 生油量及油气远景储量计算方法.....	67
第一节 体积法.....	67
一、沥青 A 或烃类法.....	67
二、变量数值组合法计算石油地质储量.....	68
三、聚集系数法.....	61
四、体积速度法.....	61
五、单位产率法.....	63
第二节 比较法.....	66
一、比分法.....	66
二、勘探程度对比法.....	66
第三节 浓度法.....	67
一、埃德曼法.....	67
二、阿雷尼厄斯方程式计算生油量.....	68
三、根据热解资料计算生油量.....	69

第一章 石油的成因

——石油和天然气的成因及生油岩

石油和天然气的成因，是自然科学研究中的重大课题之一。它不仅具有重要的理论意义，而且对石油和天然气的勘探工作有很大的实际意义。因此，从十八世纪以来，一直是石油地质学家、化学家和地球化学家所关注的问题。一百多年以来，随着石油和天然气工业的飞速发展，石油和天然气成因的研究工作也得到了很大的进展，特别是近代生物学、化学及地质学等方面取得辉煌成就，以及色谱、质谱、红外光谱、电子显微镜和同位素分析等先进技术的采用，对古代沉积岩中生油岩的鉴别提供了科学根据，也推动了对近代沉积中烃类生成过程的研究，使石油有机成因理论有了新的发展。

石油成因理论可以分成无机成因和有机成因两大学派。有机成因理论又分为早期生油（浅成）和晚期生油（深成）两个分支。目前，有机成因理论的晚期生油学说已被绝大多数石油地质学家、地球化学家所接受，而成为目前石油和天然气勘探中所用的生油理论。因此，它是我们要讲述的主要内容。但是，为了对石油成因理论有一个全面的认识，所以对其他两种学说也作简要的介绍。

第一节 概 述

一、关于石油无机成因假说

俄国化学家门捷列夫（1876）提出“碳化学”，索柯洛夫（1889）提出石油宇宙成因说，考所特等的石油火山起因说以及50年代以后的库德梁采夫提出岩浆说，他们的基本思想认为油气起源与地球内部的岩浆有关。如库德梁采夫认为地球内部的岩浆中具有石油中的一切元素，在6000—12000°C高温中，碳氢化合物的最初形式是甲炔基（CH），随着岩浆上升，温度将逐渐降低，活性很强的甲炔基基团能发生聚合作用，甲炔基就依次变为亚甲基（CH₂）、甲基（CH₃）、甲烷（CH₄），最后形成烃类物质。此外，一氧化碳也能直接合成烃类物质，因且在高温高压下，也能形成有氢和其它元素参与的烃类化合物。

无机成因论虽然一时得到支持，但随着石油勘探的进展，支持者已经很少了。

二、石油有机成因学说

早期有机说可以追溯到罗蒙诺索夫（1763年）提出的蒸馏说，认为石油是煤在地下由于地热作用干馏产生的。现在还可以用这种思想来解释北海油气的形成。但实际上，很多油气田和煤田没有直接关系，因此从30年代开始，就有人认为石油和天然气是由沉积岩中的分散有机质形成的。

1. 有机成因说的主要依据

(1) 在50年代末期有人统计过那时世界石油储量的分布,与沉积岩有关的石油储量占99.9%。此外,耶列明科(1961)研究过世界石油储量分布与煤、油页岩等有机成因矿产的储量分布关系,发现这三者在地质时代分布上有相同的频率分布,如它们三者 in 第三纪具有最高的频率,其次为石炭纪。再者,油气在平面上的分布具有区域性的特点。

(2) 石油具有仅是生命有机物质才有的旋光性,人工合成的烃类则没有这种旋光性。

(3) 石油中存在某些生物标志化合物,如卟啉化合物,异戊间二烯烷烃(如植烷、姥鲛烷),萜类和甾烷类化合物。

(4) 在实验室中证明了利用生物中存在的脂肪、蛋白质、碳水化合物可以获得烃类物质。

上述这些主要证据,无机成因假说是不能圆满解释的。如按无机成因说,石油主要应该分布在岩浆活动区,时空分布上也只能与岩浆活动有关。又如,石油的旋光性和某些生物标志化合物,在高温下都将遭到破坏(卟啉化合物在180—200℃分解,石油旋光性在300℃消失)。虽然库德梁采夫解释为石油在岩浆中形成后,由于后来的运移可以捕获这些与生物有机物有关的物质。但是,即使从结晶岩脉中获得的石油,也存在这些物质。此外,按无机成因的观点,油气类型成分应该是相当单调的,也无法解释石油组成的复杂性(已经鉴定出烃类、含氧化合物和含氮化合物、含硫化合物将近410种)。

2. 有机成因浅成说

有机成因的浅成说和深成说,主要是指有机物成油在埋深阶段上的差别。浅成说认为油气是在沉积物埋藏不深的早期形成的;深成说则认为要埋藏到一定深度,达到一定的温度条件下,有机物才能转化成油。

浅成说的出现与现代沉积物研究有密切关系。在50年代,美国、苏联都曾进行过深入的现代沉积研究。浅成说的主要论据是:

(1) 现代沉积物中都大量存在自比液态烃的类似物。(Smith、Beber等)。

(2) 左别尔(C·E·Zobell,1945)在试验室用细菌作用于有机物得到了少量的比甲烷重的烃,同时还研究了现代沉积中的细菌活动,发现细菌活动随埋深而减弱。

他们从这些研究中都曾得出结论,认为石油形成于沉积物埋藏早期。此外,根据成岩压实作用的研究,认为上覆地层在300余米以前,孔隙度已减少到35%,是游离水大量排出阶段,有利于油气溶解于水中一起排出和运移。因此浅成说在50年代前后是相当盛行的学说。

3. 有机成因深成说

这是当前最流行的学说。许多地质、有机地球化学工作者都接受这一观点。主要观点是沉积物要经受一定埋藏深度条件下的温度作用,其有机物才能达到成熟成油阶段——成油门限,即才能转化为油气。随着埋深进一步加大,烃类生成就不是主要的,主要是裂解成 CH_4 和生成石墨,也就是说,生油阶段只在一定深度(温度)条件下。

(1) 据统计,世界油气藏在时代分布上不晚于上新世,埋藏深度绝大部分位于600—2400米之间。兰德斯(1967年)曾统计了美国1949—1965年之间从4570米以下发现的油气藏,其中气(包括凝析气)占4/5。我国四川地区的油气产状分布,反映出由浅到深的变化,侏罗系以较重质的原油为主,到三迭系以轻质(成凝析油)和湿气为主,到二迭系主要为干气,这一分布反映了它的形成与成岩过程中一定阶段和一定深度所标志的古地温梯度有关。还有

人按储层温度分析了世界石油储量后指出：大多数油层温度低于 121°C ，在 121°C — 149°C 主要为含重烃类气体，大于 149°C 时烃类气体中含重烃成分很少，一般 CO_2 和 H_2S 占主要地位，大于 177°C 时，工业性的天然气藏很少，大于 204°C 就不存在工业性气藏。普西(Pusey, 1973)把液态原油分布的(深度)温度范围(65.6 — 149°C)称之为“液态窗”。

(2) 对比现代沉积物和古代成熟沉积物的烃含量及其组成有很大差别，现代沉积物中烃类储近于生物有机体，而古代成熟沉积物却接近于石油。

a. 烃含量：浅层的近代沉积物中，除甲烷气体外，其它烃类含量很少超过 100PPm 。一般只在几个到几十个 PPm (如海湾沿岸沉积物中平均为 72PPm ——Smith, 1954)。这与一般现代生物中的烃含量相似。古代成熟的生油层烃含量要比近代沉积物中烃含量高出一个数量级(如大庆青山口组一段生油岩为 1612PPm)。

b. 烃组成：现代生物和浅层沉积物中很缺乏低碳数烷烃，据索柯洛夫(1972)资料，现代沉积物 C_2 — C_7 烷烃为 0.005PPm ， C_8 — C_{14} 烷烃为 1PPm ， C_{14} 以上烷烃为 60PPm 。现代沉积物还很难找到原油中的重要组成苯—二甲苯(轻芳香族化合物)。但这些组成在原油和成熟生油岩中都存在。

此外，烷烃的高碳数部分(C_{24} — C_{34})在现代沉积物中多，在原油中少，有很大差别。据布雷和伊文斯统计，CPI值在现代沉积物中为 2.4 — 5.5 ，古代沉积物为 0.9 — 2.4 ，原油为 0.9 — 1.2 。

(3) 有机物组成随埋深而变化的实例

a. 有机物组成的变化：

根据B·蒂索对巴黎盆地油气生成的研究结论(图1—1)，随着埋深和温度增加，卞酯根相对含量显著降低，MAB抽提物缓慢减少，而类似石油的烃和非烃(胶质+沥青质)显著增加。认为卞酯根和MAB抽提物减少的过程，就是烃和胶质沥青质增加的过程，而变化梯度较大的地方(也就是烃类开始生成的条件)，其深度为 1400 — 1500 米，温度 60 — 65°C 。

b. 饱和烃含量的变化：

阿布瑞契特(P. Albrecht, 1976)等人对西非喀麦隆上白垩统一下第三系作了系统的剖面研究，其结果如图1—2。

饱和烃含量约从 1500 米左右开始急增，相应的地温为 80 — 100°C 。在埋深 2000 米时，饱和

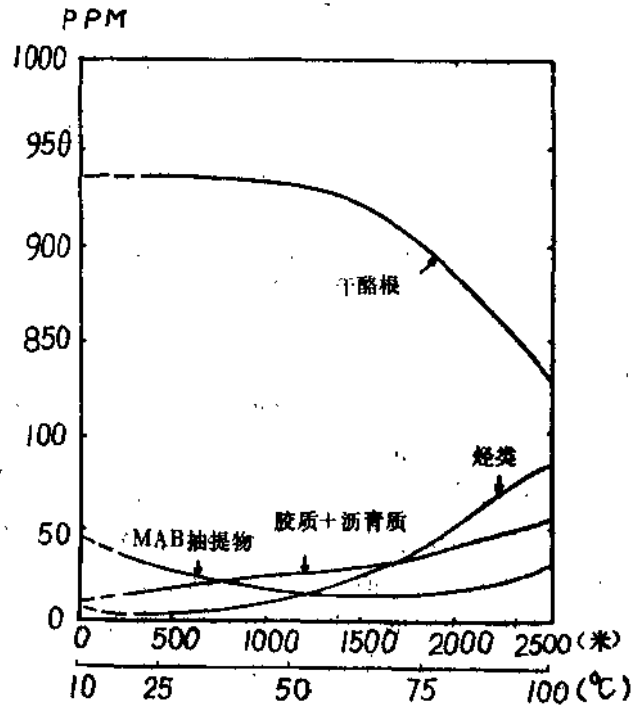


图1—1 巴黎盆地侏罗系石油的生成

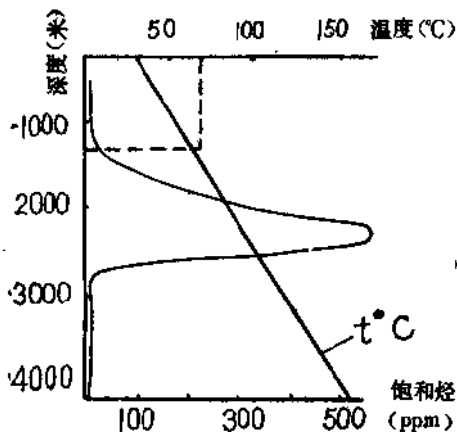


图 1—2 饱和烃含量随深度变化

烃含量达到最大值。2000米以下含量急减，这是因为饱和烃发生初次运移的结果。（见图 1—2）。

大庆青山口组的资料(图 1—3) 可以看到类似的图式，烃含量急增深度为1300米，地温68°C，最大值位于1850米，地温95°C，2100米为下限，地温108°C。

c. 岩石有机质的碳优势指数随深度而减少：

根据北美地台中白垩统莫柔页岩的CPI研究结果如图 1—4。

该图说明 CPI指数随深度而减

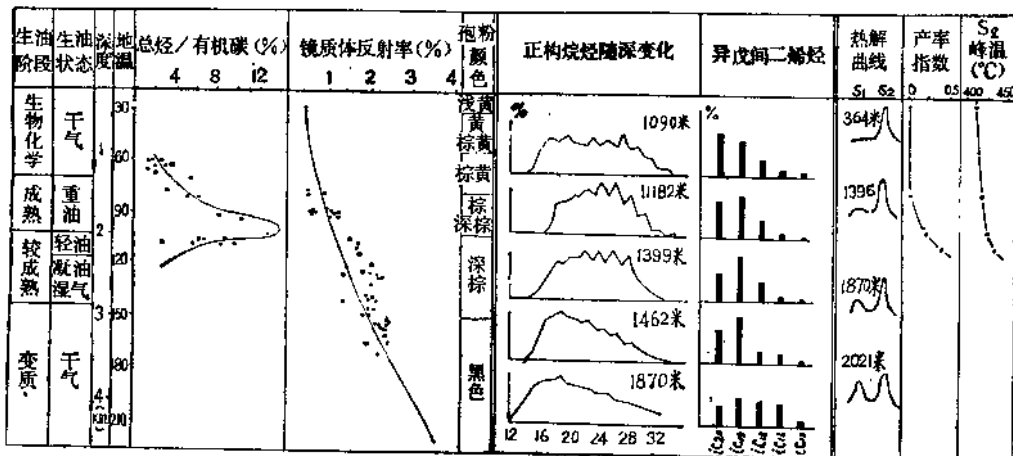


图 1—3 松辽盆地下白垩统青二、三段热演化特征

小，数值下降到相当原油CPI值时（该区白垩系原油的CPI值为0.9—1.15之间），其相应深度为2100米，地温93°C，被认为是烃类生成的深度。

以上三方面证据，都说明烃生成于一定埋藏深度（温度）范围内，这一范围和岩石在成岩过程中粘土矿物结晶水脱出的温度相一致。因此，沉积岩中酞酐根随埋深增加，达到一定程度而裂解成烃是可信的。上述三个例子是从实际地质条件下取得的。此外，蒂索等人也曾直接用酞酐根在实验室加热模拟条件下得出了同前述相仿的结论。

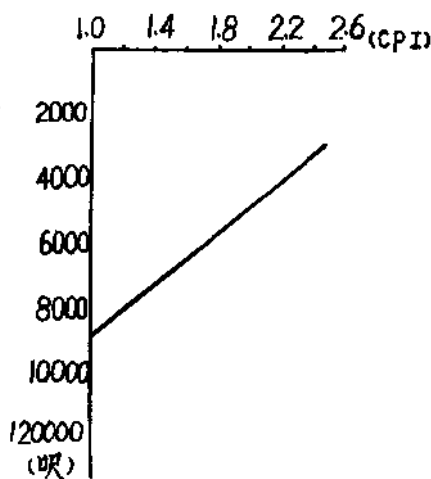


图 1—4 莫柔页岩CPI值的变化

第二节 酞酞根热解成油机理

石油有机生成说的主要理论支柱之一是酞酞根热解成油被得到了证实。最初,阿贝尔松(P.H.Abelson, 1963)提出,石油是沉积物中的酞酞根在成岩过程的晚期经过热解生成的。后来由许多地球化学家如菲利普、蒂索等人不仅进一步证实了酞酞根生油的可能性,而且在酞酞根成油理论和实验方面都有了很大进展。从最近十几年国内外研究成果来看,大家都相信:经沉积初期改造过的有机物,只有当它达到一定埋深的温度时,有机质才能转化成石油。但当它超过一定的温度时,石油又会向气态和高分子聚合物转化,最终形成甲烷和石墨。

一、酞酞根的成分和结构

酞酞根(Kerogen)是由克鲁姆—布朗(Crum—Brown, 1912)提出的。这个词也曾翻译成“油母”。它的原意是指那些类似油页岩的并能蒸馏出类似石油物质的有机物。现在我们一般所说的酞酞根实际是指不能被有机溶剂溶解的岩石中的有机质,又称为不溶有机(物)质。

酞酞根是极为复杂的混合物。就其元素成份与生物体组成差别不大,主要为C、H、O、S、N五种,但它的结构和生物体却有很大差别。麦克尔佛认为酞酞根是由碳水化合物、蛋白质经微生物化学作用的聚合物。阿贝尔松曾用葡萄糖和氨基酸反应,获得人工合成的产物,其性质与岩石中的酞酞根很相似,总的看来是一种富含O、S、N杂原子的高分子化合物。与石油中的胶质、沥青质类似,具有氢多氧少的特点。但它具有更高的稠合程度,据曼德福提出的直观结构模型成份为 $C_{2.35}H_{3.07}O_{1.3}N_{0.3}S_{0.6}$ 。其结构总的看来是三维空间网络的非均一多聚物,

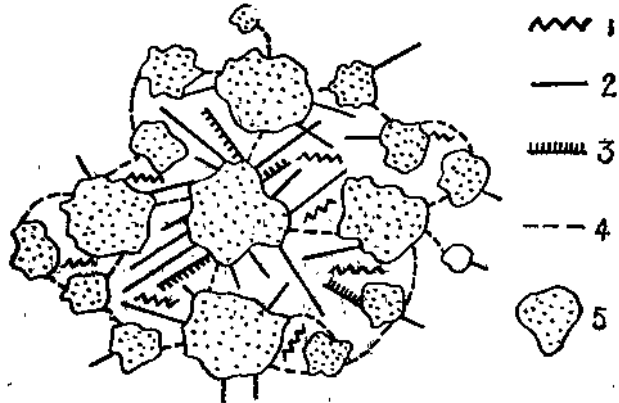


图1—5 美国绿河页岩的酞酞根假想结构

1.载获组分 2.直链烷烃结构 3.支链烷烃结构
4.羰亚甲基桥 5.环状骨架碳结构(主要为脂环)

由多个结构单元(也称为核)并通过桥键和不同基团联结而成,核可以是各种环状化合物,桥键主要是氧、硫或肽(键),基团种类和数量更多,但其中最多的是羟基。其结构大小为 $39 \times 27 \times 25 \text{ \AA}^3$, (曼德福)(图1—5)。

二、酞酞根在沉积物中的分布

根据最近几年的研究,认为酞酞根在沉积岩中的分布非常广泛,如现代沉积物中,酞酞根占有机物总量的95—97% (F.S.Brown et al, 1972) 在古代生油岩中占70—90%以上。此外,皮蒂姜(F.J.Pettijohn 1949)作过一个估算:地球上沉积岩中酞酞根总量约为 $3 \times$

10^{15} 吨。如果预测全球石油储量为 0.2×10^{15} 吨 (Degens, 1965) 煤储量为 5×10^{12} 吨 (Van Krevelen, 1949) 的话, 它们分别为酞酐根的 $1/1500$ 和 $1/600$ 。

这些数字只是想说明作为生油原始物质的酞酐根, 在地球上是十分充足的。但并不是说每个盆地都有一样固定的比例, 况且不同盆地的酞酐根类型、数量都有很大差别, 所以生成油气的潜力各盆地不相同。

三、酞酐根的类型

酞酐根的H、C、O元素的组成分布可以划分出三种类型(图1—6)：

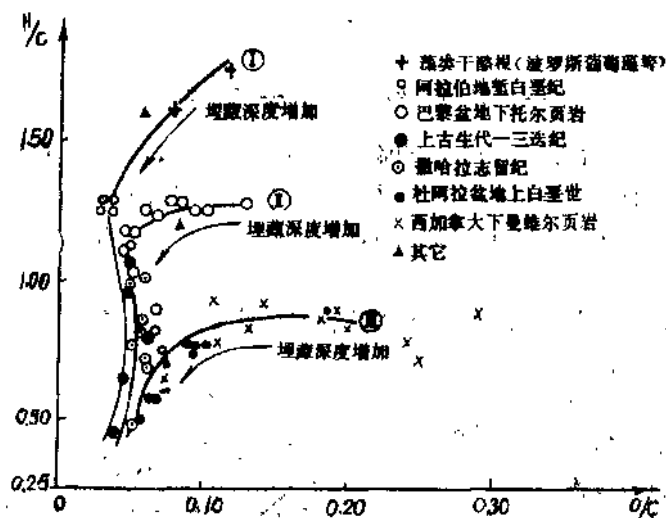


图1—6 酞酐根的类型图式

1. 腐泥型(油页岩型、类脂型)——I型

具有高H/C原子比和低O/C原子比, 反映出I型酞酐根是富含类脂物, 只有少量的聚芳香基核和含氧官能团或杂原子键, 具丰富的链型结构。其母体主要来自含藻类的沉积物, 也可能来自被细菌作用改造过的各类有机物。如美国犹英它盆地的绿河页岩属此类生油岩, 一般产油率高, 据蒂素研究产油率可达1.8公斤/吨—生油岩。

2. 腐植型(类型、核类——木质素型)——II型

具有高O/C原子比和低H/C原子比, 富含聚芳香核和含氧官能团。其母体主要来自富含木质素的大陆或近海环境的较高等植物。这些物质在沉积初期一般缺乏重大的生物降解作用。而且和其它类型酞酐核相比, 它需要在埋藏更深的条件下才开始发生降解, 主要产出 CO_2 和 H_2O , 如果在更深处则可作为天然气源, 生成液态的潜力核低, 一般每吨生油岩只能产出0.6公斤。

3) 混合型(过渡型、中间型)——II型

它的H/C原子比和O/C原子比介于上述两种类型之间。其母体来源可能是原地的水生低等生物迭加了源河流或潮汐带入的陆源高等植物群碎屑形成的。其产液能力为1.2公斤/吨—生油岩。

应该指出, 酞酐根类型是说明母岩中有机质的组成和性质的, 与海陆相沉积有一定关系

(表1-1)；但不能作为海、陆相划分的唯一标志。

表1-1 海陆相沉积物的组成和性质

类型	组成			
	类 脂	蛋 白 质	碳水化合物	木 质 素
陆 地 植 物	5	15	45	35
海 生 有 机 物	20	40	30	10

我国陆相生油岩，陆源有机物所占比重一般高于海相，但是沉积时期湖盆中的水生低等生物但相当丰富。因此，一般有机质类型为过渡型，但象松辽白垩纪这样大型的湖泊则偏于腐泥型。

我国几个陆相盆地生油岩的酞酐根资料，其母源类型见表1-2；

表1-2 陆相生油岩的母源类型

盆 地	层 位	H/C 原子比 (平均)	O/C 原子比 (平均)	类 型
松 辽	$K_{1+n=2+3}, K_{1=n1}$	1.46	0.22	腐泥型
东 营	E_{S3}	1.34	0.22	混合型
陕 甘 宁	T_{3Y}	0.79	0.18	腐植型(三角洲)
	T_{1-2Y}	0.64	0.25	腐植型
四 川	T_3X	0.83	0.08	腐植型

酞酐类型和沉积条件密切相关，开阔盆地的半深水、深水区以湖生生物为主，陆源有机碎屑物很少，主要为腐泥型，如松辽青山口组。对较小的盆地，虽然是在半深水——深水湖区，但陆源有机碎屑物仍有较大的影响，与湖生低等生物一起堆积而形成过渡型（如东营盆地沙三段）。那些浅湖或沼泽环境，堆积的有机物主要来源于陆生植物，而形成腐植型（如四川香溪统和陕甘宁的延安组）。

四、酞酐根的演化（降解）过程

酞酐根的演化或降解取决于原始有机成分，而且和其它物质的化学反应一样，也受温度、压力以及可能的催化剂的控制。在沉积物的埋深过程中，将使有机物和酞酐根发生各种物理化学变化。

1 酞酐根降解过程

在沉积初期，大多数的碳水化合物（包括糖和纤维）和蛋白质很容易被细菌破坏、水解、氧化而演化，而木质素和脂肪由于其抗破坏性的能力，大多数残留于水中。因此，在最初沉积的几米内与沉积物结合在一起的有机物残体主要为木质型和脂肪型结构。

在埋藏较深和低源条件下，酞酐根的主要反映是脱羧基、水解，产生 H_2O 及 CO_2 、 CH_4 。随着埋深加大，并具有较高温度时，C—C键的断裂显得重要，而且产生以挥发性为主的烃组份。

在更高温度下，主要由于C—C键的断裂，来自残留酞酐根的主要产物将是甲烷气，而剩余的酞酐根缩合碳骨架的排列，直至近似形成石墨，并可产出一些氢。

2. 酞酐根演化阶段

蒂索根据上述酞酐根降解过程，利用H/C ~ O/C原子比和标志有机物变质程度的镜质体反射率，并结合了成岩过程，把酞酐根的演化划分为三个阶段（图1—7）。

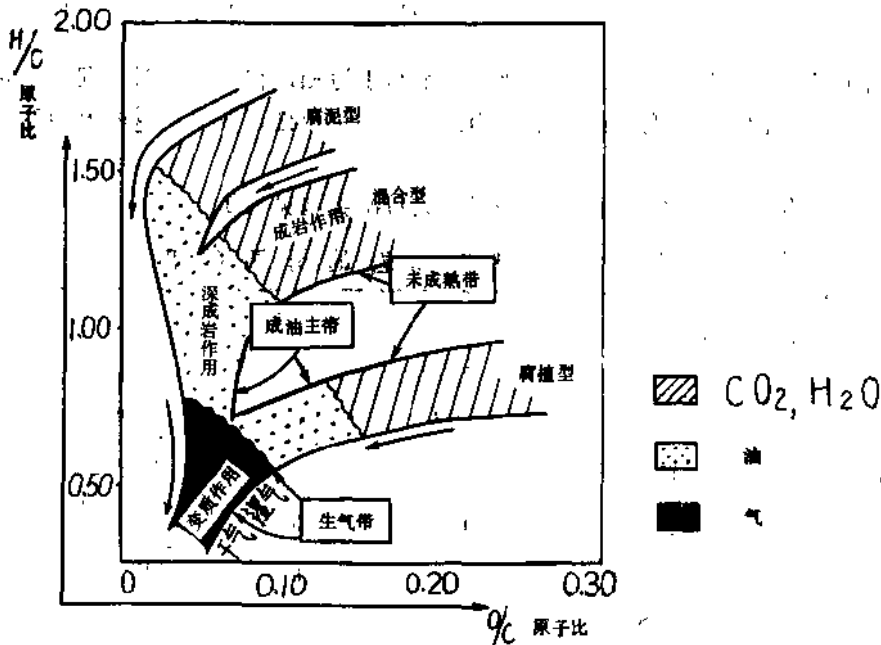


图1—7 酞酐根的演化图式

(1) 成岩作用阶段：镜质体反射率 $<0.5\%$ ，年青酞酐根主要在细菌化学分解作用下产生 CO_2 、 H_2O 和 CH_4 ，使酞酐根的O/C原子比迅速降量，这一阶段酞酐根不可能生成油气，对石油生成来说是属于未成熟阶段。

(2) 深成作用阶段：镜质体反射率 $0.5\sim 1.3\%$ ，由于酞酐根的降解作用，形成大量的烃类物质——油气主要生成阶段，常称为成熟阶段。初期（ $R_0 = 0.5\sim 1.1\%$ ）主要产出液态烃，后期（ $R_0 = 1.1\sim 1.3\%$ ）主要产出湿气和根析油。酞酐根本身则明显的失去H，因此H/C原子比明显降低。

(3) 变质作用阶段：当埋深更大时，镜质体反射率 $>1.3\%$ ，酞酐根进一步裂解，H/C原子比降低可达0.5，这时只能生成 CH_4 ，称之为过成熟阶段。残留的酞酐根已基本上不存在各种键桥和基团，主要为聚芳香根。

3. 酞酐根热降解模拟试验

为了证实岩石中酞酐根在地质过程中的热解作用，许多有机地球化学家在试验室内做了根似的热来件试验，以查明酞酐根热降解机理。

亨特将绿河页岩中的酞酐根加热，获得了烃类，主要是烷烃、环烷烃及少量芳烃和烯烃。伊什瓦塔里（R. Ishiwatari）等人用现代海相沉积物中的酞酐根加热，获得了挥发性产物（ CO_2 、 H_2O 和 CH_4 ）、液态烃和固态产物。随温度增加所获得的产物也增加，但当温

度较低时，增长速度不大。温度增至300°C时，其速度明显增大，当温度进一步增至400°C，液态烃产率明显下降，挥发性产物明显增大，说明这时液态烃产出很微弱，并且有部分度态烃因裂解而生成挥发性产物（表1—8）。

表1—3 酞酐根加热的产物变化概况

加 热		产 物 (占不溶有机物的)%		
温 度 (°C)	时 间 (小时)	挥 发 性	液 态 烃	固 体 残 余 物
150	5.0	6.1	1.5	92.4
200	5.1	14.4	3.2	82.4
250	5.3	18.8	3.8	77.9
310	5.2	28.9	6.0	65.1
350	5.0	28.1	6.6	65.3
410	5.0	40.8	2.7	56.5

前几年蒂索等人较全面地研究了巴黎盆地下托森阶页岩的酞酐根，发现随试验温度增高酞酐根的热失重逐渐增大，颜色由黄色变棕再变黑。镜质体反射率也逐渐增高。酞酐根的红外光谱分析首先是C=O基而减少，表明失去CO₂及H₂O所致，然后是CH₂、CH₃基团逐渐减少，蒂索把这些反应过程看作是由于芳构化增加和聚芳香片的交互排列以及酞酐根的微骨架逐渐重新排列的结果。

因此，从酞酐根的热试验结果，充分地证实了酞酐根热降解成油的理论。使得有机成因晚期学说得到了大多数地质家的支持和拥护。

4. 酞酐根降解反应流程

上述酞酐根的演化方向可以用反应流程图来表示（图1—8）。

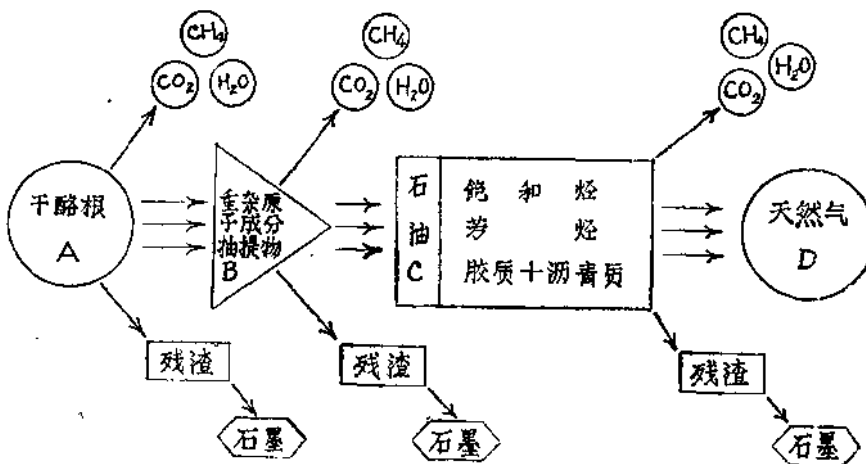


图1—8 酞酐根演化反应流程图

反应流程由A—B，相当于还原作用（脱羧和脱氧作用），B—C包含除氧和歧化作用，导致生成富氢的烃类（H/C比为6—9）；最后，C—D相当于碳链裂解作用生成天然气。这个一般的化反应流程把B看作是酞酐根成油的中间产物，它相当于氯仿抽提物。

这一反应流程是随温度增高进行的，具有不可逆性。如随埋深增温达反应B阶段后，由于沉积间断或回返再造成温度降低时，并不能把B阶段的产物还原为A阶段。这由于原来由A—B时放出的挥发性物质已流动和散失，故不能恢复。

五、石油及天然气生成的主要阶段

有机质向石油及天然气转化的全过程，可以划分为四个逐步过渡的阶段：生物化学生气阶段、热催化生油生气阶段、热裂解生凝析气（温气）阶段和深部高温生气（干气）阶段。如图1—9所示。

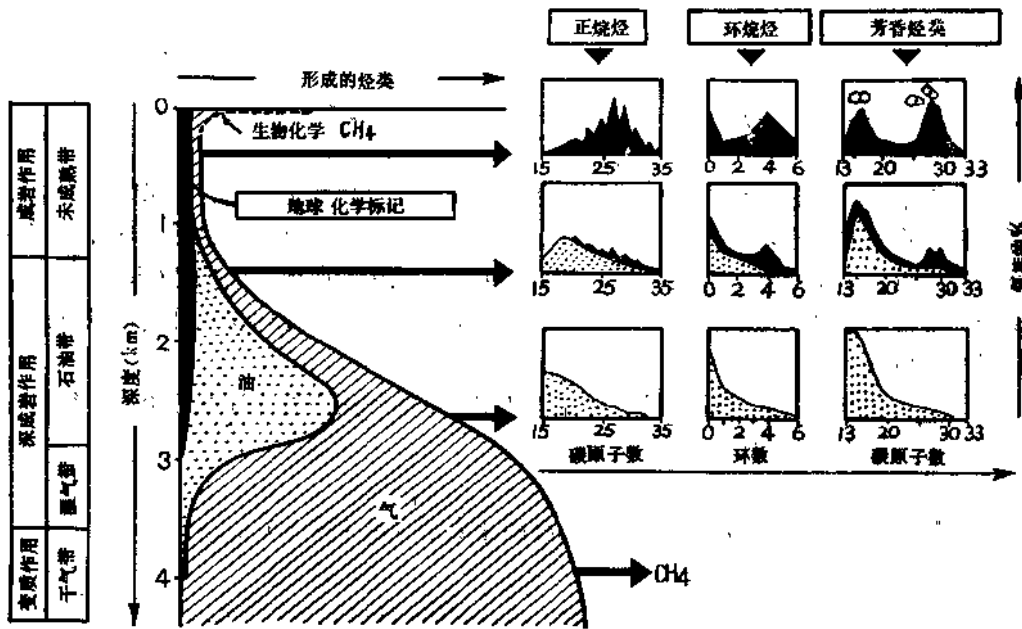


图1—9 有机质向油、气热演化的阶段性图（据B.P.Tissot、1978）

1. 生物化学生气阶段

当原始有机物质堆积到盆底之后，就开始了生物化学生气阶段。所以，这个阶段的深度范围是从沉积界面到数百米乃至1500米深处，与沉积物的成岩作用阶段一致，温度介于10~60℃，以细菌活动为主，相当于碳化作用的泥炭—褐煤阶段。原始有机物质进入沉积物后，在缺乏游离氧的还原环境内，厌氧细菌非常活跃，部分有机物质被细菌分解氧化产生甲烷、二氧化碳和有机酸，而矿物介质（如铁和硫酸盐）却被还原为低价化合物（菱铁矿、黄铁矿），结果沉积物中有机物质总量减少，但是最难氧化的类脂化合物及烃类相对增加。在这个阶段，埋藏深度较浅，温度、压力较低，有机物质除形成少量烃类和挥发性气体外，大部分成为酞酐根保存在沉积岩中。所生成的烃类以甲烷为主，缺乏轻质（C₄~C₈）正烷烃和芳香烃。只是到了本阶段后期，埋藏深度加大，温度接近60℃，开始生成少量液态石油。在

这个阶段所生成的高分子量正烷烃 $C_{22} \sim C_{30}$ ，范围内有明显的奇数碳优势，环烷烃中1至6环均有，但四环分子显峰，此乃广泛存在的甾醇衍生物所致，在芳香烃中显示萘和多核芳香烃双峰（见图1—9）。在烃类化学结构上的这些特征，都明显反映了同原始有机物质的性质相近。

2. 热催化生油气阶段

随着沉积物埋藏深度超过1500~2000米，进入后生作用阶段前期，有机物质经受的地温升至60~180℃，相当于长焰煤—焦煤阶段，促使有机物质转化的最活跃因素是热催化作用。随深度加大，地温升高达到成熟温度后，一方面酰胺根发生变化，杂原子（O、N、S）的键破裂生成挥发性物质二氧化碳、水、氮、硫化氢等逸散，残余物聚合稠化，这个过程多次发生，最后得到烃类、胶质和沥青质；另一方面，如上所述，粘土矿物的催化能力同其吸附性质有关，由于随深度增加岩石紧结作用增强，粘土矿物吸附力增大，核物质的吸附能力不断进行重新分布：脂肪族、沥青质和胶质集中在吸附层内部，而烃类集中在外部，依次为芳香烃、环烷烃及正烷烃。粘土矿物的这种催化作用可以降低有机物质的成熟温度。因此，在热催化作用下，有机物质能够大量转化为石油、天然气，这个阶段逸成为主要的生油时期，正如图1—9所示。这种情况在法国巴黎盆地侏罗系、美国洛杉矶和文图拉盆地中新—上新统，苏联前高加索第三系迈科普层、喀麦隆杜阿拉盆地白垩系，以及我国渤海湾盆地第三系，松辽盆地白垩系等国内外许多含油气盆地的研究中都得到了证明，引起了世界各国石油地质学家的普遍重视。

需要指出：有机物质的成熟早晚，还要考虑有机物质本身的性质。在其它条件相同的情况下，I、II型酰胺根成熟较早，在长焰煤形成时期，便可生成大量油气；而III型酰胺数则延迟到气煤及肥煤形成时期才成熟，大量生成油气的阶段出现较晚。所以腐植型有机物质同样可以成为生油气母质，只不过成熟更晚、生气较多而已。

3. 热裂解生凝析气阶段

当沉积物埋藏深度超过了3000~4000米，进入后生作用阶段后期，地温达到180~250℃，超过烃类物质的临界温度，大量C—C键裂解，液态烃急剧减少，如图1—9所示， C_{22} 以上高分子正烷烃含量渐趋于零，只有少量低碳原子数的环烷烃和芳香烃；相反，低分子正烷烃剧增，主要是甲烷及其气态同系物，在地下深处呈气态，采至地面随温度、压力降低，反面凝结为液态轻质石油，即凝析油和湿气。所以这个阶段有机物质转化的主要反应是热裂解作用，主要产物是凝析气和湿气，相当于碳化作用的瘦煤—贫煤阶段。

4. 深部高温生气阶段

为有机物质转化的末期，相当于半无烟煤—无烟煤的高度碳化阶段。深度超过6000~7000米，沉积物已进入变质作用阶段，温度超过了250℃，以高湿高压为特征，有机物质和已形成的石油发生强烈裂解，只能生成烃气，上部可含甲烷族气态同系物，向下部纯粹是干气甲烷，不能生成液态烃（见图1—9下部）；此外，尚可残留高度碳化的采终产物碳沥青或石墨。这种现象在实验室、野外地质观察和深井钻探结果都得到了证实。中国科学院地球化学研究所对石油进行高温高压试验结果表明：当压力固定不变，石油随温度升高而向两极明显分化，最后形成气体与面体沥青。碳化趋势是：原核→油+气→油+气+固态沥青+液态沥青→气体+固态沥青。这种试验结果同野外地质现象非常吻合，如在四川盆地成远隆起的震旦系白云岩中见到石油演化的最终产物——甲烷和固体沥青，后者呈不规则浸染状或粒状分布于白云