

# 石油地质学进展

高等学校教学参考书

赵重远 主编

地质出版社



33489

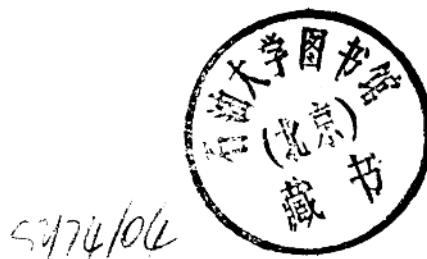
高等學校教學參考書

# 石油地質學進展

趙重遠 主編



00373005



200368841

地質出版社

## 内 容 简 介

本书以专题形式分别论述了平原根地球化学、固体有机质光学研究、油气运移、碎屑储集岩孔隙结构、碳酸盐岩储集层、油流沉积和三角洲沉积与油气聚集、非构造圈闭、泥岩压实原理与应用、逆冲断层与油气、沉积水盆地成因与演化等十一个目前石油地质研究和油气勘探中提出的比较重要的问题。在内容上既照顾到了与高等院校石油地质学专业现行石油地质学教材的衔接和基本知识的扩充，也充分注意到了上述11个方面目前研究的新进展。

本书以高等院校石油地质学专业本科生为主要阅读对象，同时也适于该专业研究生学习，并可供生产、科研部门的石油地质工作者和石油地质学专科师生参考。

※ ※ ※

本书受地质矿产部石油地质教材编审委员会委托，由关士聪、王燮培、张万选、高纪清组成评审组，1986年9月在西安经该评审组审定同意作为高等学校教学参考书出版。

※ ※ ※

## 高等学校教学参考书 石油地质学进展

赵重远 主编

\*  
责任编辑：张桂珍 [袁学勤] 程业影  
地质出版社 出版  
(北京西四)  
地质出版社 印刷厂 印刷  
(北京海淀区学院路29号)  
新华书店总店科技发行所发行

开本：787×1092<sup>1/16</sup>印张：17 字数：398,000  
1988年4月北京第一版·1988年4月北京第一次印刷  
印数：1—1,255册 定价：2.85 元  
ISBN 7-116-00147-6/P·131

## 前　　言

本书是受地质矿产部高等院校石油地质教材编审委员会的委托，为石油及天然气地质学专业学生编写的一本教学参考书。本书取名《石油地质学进展》，虽然是试图对近些年石油地质学在某些方面的发展进行比较系统的介绍和总结，但因它是一本教学参考书，在相当大程度上必得考虑它与现行石油地质学教材的衔接和对后者的延拓。为此，还用了相当篇幅加深和扩张了石油地质学的基础知识。其目的是希望能为学生奠定一个比较宽厚和坚实的石油地质学基础，并在此基础上对本学科的新进展能有所了解。

本书共选编了十一个专题。它们按章排列，有一定的系统性，但每章基本上又是独立的，可以连续阅读，也可以独立阅读，不受前后关系的影响。

最近十几年，石油和天然气成因的研究有突破性进展。其核心问题乃是形成石油和天然气的物质——干酪根演化的地球化学。另外，在有机地球化学研究中，从煤岩学中引进了用镜质体反射率研究有机质成熟程度的方法。它不仅可以确定有机质的成熟度，而且还可以估测古地温以及研究沉积和构造发育历史等问题。本书在一、二两章分别介绍了以上两个方面的内容。

随着新的生油理论的建立和因泥岩压实引起异常压力的发现和研究。最近十几年油气运移方面的理论研究有很大发展。泥岩压实问题的研究不仅为油气的初次运移提供了理论和实际依据，而且在油气资源预测、沉积历史和构造形成研究等方面有重要用途。因此将它列为第九章内容并在第三章中多次应用。第三章讲到泥岩压实问题时着眼于其原理的应用，第九章讲泥岩压实则偏重其形成机理和具体应用方法的介绍。

本书第四、五两章分别介绍了碎屑岩储集层和碳酸盐岩储集层。碎屑岩储集层在现行石油地质学教材中一般都有较详细的论述。本书着重从碎屑岩储集层的孔隙结构方面阐述沉积作用和成岩后生作用对其储集性能的影响，孔隙结构对油气运移和储集的控制作用以及对油层残余水饱和度的影响。碳酸盐岩储集层在现行教材中所占分量一般较少。为了适应我国特别是南方地区对碳酸盐岩地层中油气的勘探，本书对国外在这方面的研究做了比较详细的介绍。

浊流和三角洲沉积在油气勘探中所占的重要地位日益被人们所重视。为了使学生对二者的形成环境、形成原理、类型划分和典型结构特征有一正确和完整认识，本书分别在第六、七两章着重叙述了二者的基本知识及其与油气的关系。

本书第八章讲的是非构造圈闭。第十章讲的是逆冲断层及其与油气的关系。这两个问题是目前油气勘探中研究的重要课题，具有十分重要的现实意义。在非构造圈闭一章还着重介绍了非构造圈闭的勘探方法；在逆冲断层一章还论述了我国的逆冲带及其含油气远景。这对加深学生对这两个问题的认识并使之与实际相结合是有益的。

本书的最后一章，即第十一章，讲的是沉积盆地成因和演化及其所处的大地构造环境和赋存的油气资源。目前在石油地质研究中，含油气盆地作为油气生移聚散的一个基本单位，可能发展成一门新学科——含油气盆地地质学。沉积盆地的成因和演化则是含油气分

地研究中的一个基本问题。本章对这一问题的研究现状作了较系统的介绍，目的是使学生对这一问题能有一个正确和全面的了解。

本书各章分别由以下作者执笔：第一章罗铸金；第二、五章祝总祺；第三章邸世祥；第四章曲志浩；第六章梅志超；第七章陈景维；第八章王定一；第九章陈荷立；第十章汤锡元；第十一章赵重远。最后由赵重远统一修改定稿。

该书承蒙关士聪、高纪清、陈荣书和王燮培等教授评审，提出了许多宝贵意见；在此向他们表示衷心的谢意。本书插图由西北大学地质系绘图室刘仰枢、骆正乾、王月华和郭旗等同志清绘和植字，也在此向他们表示感谢。

编 者  
1987年2月

# 目 录

<b>第一章 石油和天然气生成的地球化学</b>	.....	(1)
第一节 不同类型干酪根的特征	.....	(1)
一、镜下特征	.....	(1)
二、无效碳和比重	.....	(2)
三、元素组成和结构	.....	(4)
四、碳同位素 ( $\delta^{13}\text{C}$ 值)	.....	(6)
五、活化能分布	.....	(6)
六、抽提烃的数量和特征	.....	(8)
第二节 干酪根热解的动力学	.....	(10)
一、“单分子”反应的机理和速度方程	.....	(11)
二、干酪根热解的动力学特征	.....	(12)
三、不同类型干酪根热解的特征	.....	(16)
第三节 有机质演化过程中烃类构型的变化	.....	(18)
一、异戊二烯型化合物	.....	(18)
二、甾烷类化合物	.....	(19)
三、五环三萜烷化合物	.....	(22)
主要参考文献	.....	(25)
<b>第二章 沉积岩中固体有机质的光学研究及其在石油地质中的应用</b>	.....	(27)
第一节 引言	.....	(27)
第二节 固体有机质研究的光学方法	.....	(28)
一、透射光测定	.....	(28)
二、反射光测定	.....	(31)
三、荧光测定	.....	(33)
四、X射线衍射研究	.....	(33)
五、电镜扫描	.....	(35)
第三节 资料整理以及在石油地质中的应用	.....	(36)
一、资料的整理	.....	(36)
二、在石油地质中的应用	.....	(39)
主要参考文献	.....	(50)
<b>第三章 油气运移</b>	.....	(51)
第一节 油气初次运移	.....	(51)
一、初次运移中油气所处的相态	.....	(51)
二、初次运移的动力	.....	(54)
三、初次运移的通道、时期、方向、距离和数量	.....	(56)
第二节 油气的二次运移	.....	(66)

一、二次运移的相态和动力 .....	(66)
二、二次运移的时期、方向和距离 .....	(69)
三、二次运移的方式及油气聚集问题 .....	(72)
四、天然气的运移问题 .....	(74)
主要参考文献 .....	(76)
<b>第四章 碎屑储集岩的孔隙结构及其石油地质意义 .....</b>	<b>(78)</b>
第一节 碎屑储集岩的孔隙类型 .....	(78)
一、砂岩孔隙的成因类型 .....	(78)
二、砂岩孔隙的结构类型 .....	(79)
第二节 沉积作用及成岩后生作用对砂岩储集性能的影响 .....	(82)
一、沉积作用对砂岩储集性能的影响 .....	(82)
二、成岩后生作用对砂岩储集性能的影响 .....	(83)
第三节 储集岩孔隙结构对油水分布的控制——油藏储油指数 .....	(86)
第四节 孔隙结构的非均质性对油层残余水饱和度的影响 .....	(90)
一、油层残余水的成因 .....	(90)
二、孔隙结构的非均质性对油层残余水饱和度的影响 .....	(92)
主要参考文献 .....	(96)
<b>第五章 碳酸盐岩储集层 .....</b>	<b>(97)</b>
第一节 引言 .....	(97)
第二节 碳酸盐岩沉积学和岩石学研究中的某些新进展 .....	(98)
一、碳酸盐岩的分类 .....	(98)
二、碳酸盐岩的沉积相 .....	(99)
三、白云岩的成因 .....	(103)
四、碳酸盐岩的孔隙 .....	(103)
第三节 碳酸盐储集岩的孔隙类型及其改造和演化 .....	(105)
一、碳酸盐储集岩的孔隙类型 .....	(105)
二、碳酸盐岩孔隙系统的改造和演化 .....	(108)
第四节 碳酸盐储集岩的类型 .....	(114)
一、木下浩二(1973)分类 .....	(115)
二、J.L.Wilson(1980)分类 .....	(115)
三、Ю.И.Марьевко(1978)分类 .....	(118)
第五节 碳酸盐岩储集层研究 .....	(120)
主要参考文献 .....	(123)
<b>第六章 浊流沉积与油气聚集 .....</b>	<b>(125)</b>
第一节 引言 .....	(125)
第二节 浊流及其相关作用 .....	(125)
一、块体重力搬运的概念 .....	(125)
二、碎屑流 .....	(126)
三、颗粒流 .....	(128)
四、液化沉积物流 .....	(130)
五、浊流 .....	(130)

第三节 淤积岩	(131)
一、典型淤积岩	(131)
二、近基的粗粒淤积岩	(133)
第四节 淤积岩的分布及其与油气聚集的关系	(133)
一、水下扇	(134)
二、盆地平原	(139)
主要参考文献	(140)
<b>第七章 三角洲沉积与油气聚集</b>	(141)
第一节 引言	(141)
第二节 三角洲的形成过程和控制因素	(142)
一、三角洲的形成过程	(142)
二、控制三角洲发育的主要因素	(144)
第三节 三角洲的分类和主要类型	(146)
一、三角洲的分类	(146)
二、三角洲的主要类型	(147)
第四节 三角洲亚环境及其沉积特征	(149)
一、三角洲平原亚环境	(150)
二、三角洲前缘亚环境	(151)
三、前三角洲亚环境	(153)
第五节 三角洲沉积旋回和沉积层序	(155)
一、沉积旋回	(155)
二、沉积层序	(156)
第六节 三角洲沉积与油气聚集的关系	(159)
一、生油条件	(159)
二、储集条件	(160)
三、盖层条件	(160)
四、圈闭条件	(160)
第七节 含油气古三角洲实例	(160)
一、墨西哥湾岸第三纪三角洲	(160)
二、古尼日尔河三角洲	(161)
三、大庆(湖泊)三角洲	(162)
主要参考文献	(162)
<b>第八章 非构造圈闭及其勘探</b>	(163)
第一节 引言	(163)
第二节 非构造圈闭类型	(164)
一、地层圈闭	(165)
二、岩性圈闭	(169)
三、水动力圈闭	(175)
第三节 非构造圈闭的勘探方法	(175)
一、地质法	(175)
二、物探法	(177)

三、钻井法	(179)
四、化探法	(180)
主要参考文献	(182)
<b>第九章 泥岩压实原理及其在石油地质研究中的应用</b>	(183)
第一节 泥岩压实原理	(183)
第二节 地下流体压力资料的获得	(185)
一、异常高压层的定性判断	(186)
二、异常压力的定量计算	(189)
第三节 异常孔隙压力与油气运移	(192)
一、异常孔隙压力是油气初次运移的必要条件	(192)
二、初次运移时间及有效生油层分布范围的确定	(192)
三、初次运移方向与供油带厚度的判断	(194)
四、汇油面积划分及二次运移方向的判断	(197)
第四节 泥岩孔隙流体异常高压在构造地质研究中的作用	(200)
一、孔隙流体异常高压对岩石物理性质及应力状态的影响	(200)
二、高压泥岩在某些构造形成中的作用	(202)
第五节 泥岩压实资料的其它用途	(207)
主要参考文献	(209)
<b>第十章 逆冲断层及其与油气的关系</b>	(211)
第一节 引言	(211)
第二节 逆冲断层的特征	(212)
第三节 逆冲断层的形成机制	(216)
一、重力说	(216)
二、侧向挤压	(219)
第四节 逆冲断层与油气藏形成的关系	(221)
一、逆冲断层对生油条件的影响	(221)
二、逆冲断层对储集条件的影响	(223)
三、逆冲断层对圈闭条件的影响	(223)
四、逆冲断层对油气运移条件的影响	(225)
五、逆冲断层对油气保存条件的影响	(226)
第五节 我国的逆冲带及其含油气远景	(228)
一、新疆地区	(228)
二、柴达木盆地	(231)
三、祁连山北缘逆冲带	(232)
四、龙门山逆冲带	(233)
五、陕甘宁盆地西缘逆冲带	(235)
六、中国东部地区	(237)
主要参考文献	(239)
<b>第十一章 沉积盆地的成因和演化及其赋存的大地构造环境和油气资源</b>	
第一节 引言	(241)
第二节 地球均衡作用及其与沉积盆地形成和演化的关系	(241)

第三节 重力负荷盆地成因说	(242)
第四节 热力沉降盆地成因说	(244)
一、大洋盆地的热缩沉降	(244)
二、被动陆缘盆地的热缩沉降	(246)
三、板块内部盆地的热力沉降	(247)
第五节 构造作用盆地成因说	(248)
一、以张性为主的离散边缘盆地	(248)
二、以压性为主的聚敛边缘盆地	(250)
三、以剪性为主的转换和走滑断层盆地	(251)
四、与大陆碰撞或缝合线有关的压性盆地	(255)
第六节 沉积盆地成因机制的复合与转化	(255)
第七节 沉积盆地与大地构造的关系及油气资源的时空分布	(257)
一、沉积盆地与大地构造的关系	(257)
二、从全球构造演化历史看油气资源分布	(257)
三、全球构造与油气资源分布	(259)
主要参考文献	(260)

# 第一章 石油和天然气 生成的地球化学

石油生成问题研究的重大突破，导致了石油地质-地球化学和油气勘探工作的重大进展。同时，也形成了一门新兴的学科——石油有机地球化学。石油有机地球化学涉及的内容很广，本章拟以生油母质——不同类型干酪根特性的介绍为基础，着重讨论干酪根热解的动力学和生油过程中烃类产物构型的变化两个问题（有机质演化的地热史在第二章介绍），冠以“石油和天然气生成的地球化学”进行叙述。

## 第一节 不同类型干酪根的特征

大家知道，微生物、水生动植物和陆生高等植物的残体是形成干酪根的先源物。由于这些生物生存的环境各异，其组成差别颇大，各类有机残体的混合比例和后期经历的变化又各不相同，因此，自然界存在的干酪根无论化学组成还是其他性质都呈现出复杂多变的特点。但是，研究发现，这些复杂多变的干酪根，依其某些性质可粗略地划分成不同的类型。不同类型的干酪根，生成油气的潜力差别很大。目前，研究干酪根主要是以光学方法（各类显微镜）鉴定可识别的有机碎屑或显微组份；物理方法（电子衍射、X射线、磁共振、红外吸收光谱等）研究其结构和有关的官能团；化学方法（元素分析、热解、氢解、氧化、还原、水解等）研究其化学组成和有关的基团。此外，还根据干酪根天然热解烃类产物的特征研究其性质。各种方法往往只涉及干酪根的某一个侧面，人们也就根据这“某一个侧面”来划分干酪根的类型。光学方法获得的是煤岩学和孢粉学的特征，可以说明干酪根的来源或成因。物理的和化学的方法研究的是干酪根的整体性质，是地球化学的特征。这类特征在确定先源物方面不及前者，但从油气生成的观点看，地球化学特征具有重要意义。本章重点介绍地球化学方面的特征。

关于干酪根的分类，流行最广的仍是Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ型（Tissot, 1974）的分法。不同学者划分类型的标准不一，所用术语也不尽相同（表1-1），同一名称下的干酪根常常并非同一类东西，这须特别注意。此外，需要指出，近年来国外有一种四分的趋势，即分为Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ（或Ⅲ<sub>b</sub>）四种类型（图1-1）。Tissot也采用了这种分法。图1-1中的Ⅳ型干酪根，H/C原子比低于0.5，O/C原子比大致高于0.1，主要是含碳量高的高缩合的芳香族结构，来自氧化了的腐殖质、惰性质及再沉积的碳质物质。这类干酪根不具生油能力。

下面，我们按Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ型的分法进行叙述。

### 一、镜下特征

镜下的观察表明，不同类型的干酪根其外形和结构有明显的差别（图1-1）。Ⅰ型（藻型）干酪根在镜下多呈云雾状，无定形，为藻类残余物构成；Ⅱ型（类脂型）轮廓清楚，易于识别，多呈圆形，主要由孢子、花粉构成；Ⅲ型（木质-腐殖型）多呈长条状，具棱

表 1-1 不同类型沉积有机质的常用术语及大致的对应关系  
(据Hunt, 1979, 略改)

	腐泥型			腐殖型	
干酪根(据透射光)	藻质型	无定形型	草质型	木质型	煤质型
煤显微组分(据反射光)	类脂组(壳质组)			镜质组	惰性组
	藻质体	无定形体	孢子体 角质体 树脂体	结构镜质体 无结构镜质体	丝炭体 微粒体 菌粒体
干酪根(据演化途径)	I、II型*		II型	III型	III或IV型
H/C	1.7—0.3		1.4—0.3	1.0—0.3	0.45—0.3
O/C	0.1—0.02		0.2—0.02	0.4—0.02	0.3—0.02
有机物来源	海洋、湖泊生物	陆生植物	陆生植物	陆生植物和角沉积有机物	
油气产物	主要是油	油和气	主要是气	不生油, 少量气	

\* 新近查明, 部分无定形干酪根为III或IV型。

角, 可见纤维状结构, 主要由植物碎屑构成。相应的化学结构如图1-1所示。

## 二、无效碳和比重

干酪根主要由碳、氢、氧元素组成。占比例最高的碳原子主要存在于下列结构中:

(1) 芳香片叠合成的核; (2) 核周围桥状和表面取代的基团; (3) 结构间隙中截获的游离分子。在热演化过程中, (2)、(3) 两部分结构脱离干酪根母体转化成油气及有关产物。干酪根中能转化成油气的碳称为有效碳。但是, 组成芳香核的碳原子结合比较牢固, 转化成油气的份额很少, 在热演化过程中绝大部分最终转化成碳质残余物。这部分难以转化成油气的碳叫无效碳或“死碳”。干酪根中无效碳比例的高低, 与其生油能力关系极大。研究表明, 不同类型干酪根无效碳的含意不同(无效碳含量亦随成熟度增加)。如果以样品在氮气中在900℃下热解1.5小时残余的碳作为无效碳, 那么根据样品的总有机碳( $C_T$ )和残余有机碳( $C_R$ )的关系, 可以鉴别干酪根的类型。根据Pad (1982) 的研究, 以低成熟的干酪根而言, I型  $C_R/C_T$ 比值低于0.4, II型在0.4—0.65之间, III型高于0.65。随成熟度增加, 各类干酪根的无效碳均增加,  $C_R/C_T$ 比值逐渐趋近于1.0。

研究表明, 不同类型干酪根具有不同的比重范围。I型干酪根的比重较低, III型则较高。据此, 不仅能鉴别干酪根的类型, 还能区分生油能力高的富氢无定形干酪根和生油能力低的贫氢无定形干酪根(表1-2), 此外, 还能确定干酪根中生油能力不同的部分。表1-3是根据Kinghorn 和Rahman (1983) 的资料, 三种类型干酪根不同比重范围转化成液态烃的转化率。

贫氢无定形干酪根在比重和转化成液态烃的能力方面与III型干酪根相同, 与属于I型或II型的富氢无定形有别, 这是镜下观察难以区分的。

干酪根的比重也随成熟作用而增高。这一方面是因为某些脂链状和脂环状结构逐渐脱离干酪根母体转化成油气, 另一方面, 构成干酪核的芳香片由无序排列逐渐变成有序排列, 层间距减小, 致使其比重随成熟度增加。图1-2是不同类型干酪根的比重与镜质体反射率( $R_o$ )关系图。这个图与人们熟知的以H/C、O/C原子比为基础的Van Krevelen演化

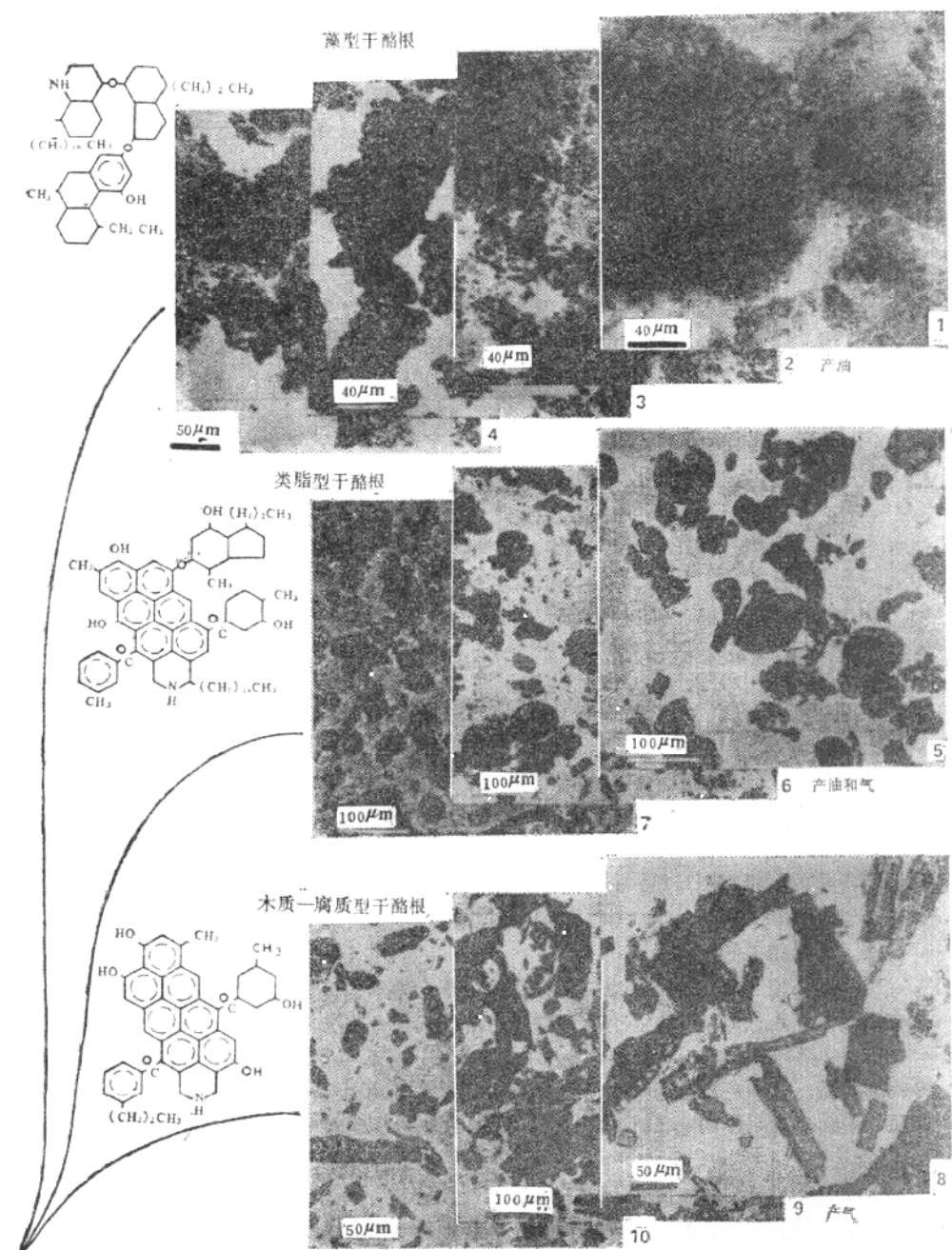


图 1-1 不同类型干酪根的镜下(透射光)分类特征

(据 Combaz, 1980)

1—4为Ⅰ型(藻型)干酪根: 1.利比亚白垩纪( $G \times 250$ ); 2.卡萨芒斯海土伦期, ( $G \times 250$ ); 3.挪威海启莫里期, ( $G \times 160$ ); 4.英国启莫里期 ( $G \times 160$ )。5—7为Ⅱ型(类脂型)干酪根: 5.孢子(马达加斯加侏罗纪), ( $G \times 125$ ); 6.孢子(撒哈拉晚泥盆世), ( $G \times 90$ ); 7.花粉(阿基坦里阿斯世), ( $G \times 125$ )。8—10为Ⅲ型(褐煤、腐殖质)干酪根: 8.植物碎屑(爱尔兰里阿斯世), ( $G \times 160$ ); 9.植物碎片(卡萨芒斯海乌斯特利赫特亚期), ( $G \times 100$ ); 10.植物碎屑(挪威海里阿斯世), ( $G \times 160$ )。

表 1-2 不同无定形干酪根的H/C原子比和比重

(据Kinghorn等1983年资料编制)

样品序号	干 酪 根	H/C原子比	比 重
1	富氢无定形	1.22	1.28—1.34
2	富氢无定形	1.25	1.28—1.34
3	富氢无定形	1.30	1.28—1.34
4	贫氢无定形	0.91	1.53—1.65
5	贫氢无定形	0.54	1.65—1.77
6	贫氢无定形	0.52	1.65—1.77

表 1-3 干酪根不同比重部分转化成液态烃的最大转化率

(据Kinghorn等, 1983)

比 重	干 �酪 根		
	I型	II型	III型和贫氢无定形
1.28	80%	/	/
1.28—1.34	50%	/	/
1.34—1.45	10%	60%	/
1.45—1.53	/	35%	/
1.53—1.65	/	10%	40%
1.65—1.77	/	/	25%
1.77—1.81	/	/	10%
1.81—2.2	0	0	0
最大转化率	80%	60%	40%

图有些相似，它既表征出干酪根的类型又反映出干酪根的演化程度，但与其又有一个重要的差别，即图1-2中随成熟度的增加，三类干酪根比重增加的途径并未重叠在一起（直到 $R_o=2.0\%$ ）。这个特点十分有用，便于确定高成熟干酪根的类型，这是Van Krevelen演化图所不及的。根据图1-2资料，I型干酪根比重位于1.45，II型在1.34—1.65间，III型则为1.53—2.10。

### 三、元素组成和结构

对不同类型干酪根的元素组成，不是按单个元素的含量而是按H/C和O/C原子比的形式来考察的。根据Tissot和Welte(1978)的研究，可分为三大类：

I型干酪根原始H/C比较高，高于1.5，O/C比较低，一般低于0.1。这种干酪根含有较多的类脂质，特别是长链的结构（图1-3），而多芳核的和杂原子的结构较少。高比例的类脂质，可由藻类残体的选择性堆积，也可来自有机物生物降解的产物。I型干酪根生油潜力很高。

II型干酪根H/C原子比在1.5—1.0，O/C比为0.1—0.2，芳香族和杂原子结构所占的比例介于I型和III型之间，脂族结构主要是中等长度的脂族链和饱和环。II型干酪根主要来自孢子、花粉或者浮游生物、微生物的混合有机质，是生油岩中分布最普遍的类型。

III型干酪根H/C原子比低，低于1.0，O/C比较高，达0.2或0.3。这类干酪根含有大量的多环芳香核及杂原子结构；脂族结构包括来自高等植物蜡的长链结构、甲基基团及其他

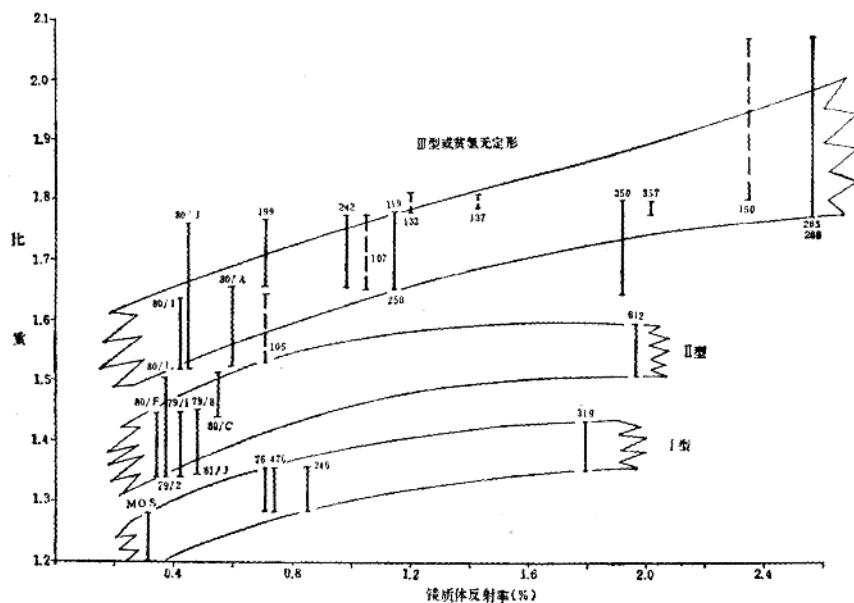


图 1-2 干酪根的比重与镜质体反射率关系图

(据Kingshorn等, 1983)

(说明: 1.柱子的高度表示比重范围; 2.虚线柱子为贫氢无定形干酪根; 3.柱子旁的数字或字母为样品号)

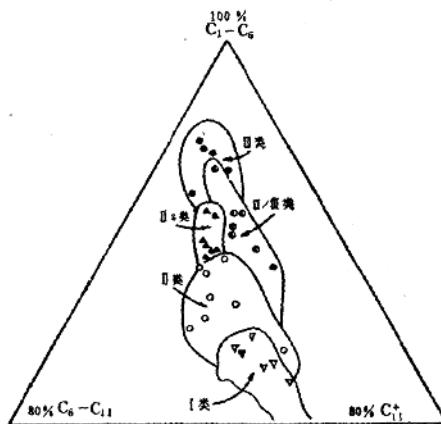


图 1-3 不同类型干酪根热解气相色谱的C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>、C<sub>6</sub>-C<sub>11</sub>和C<sub>11</sub><sup>+</sup>化合物的相对丰度

(II<sup>+</sup>为主要来自孢子的干酪根)

(据Demebicki, 1983)

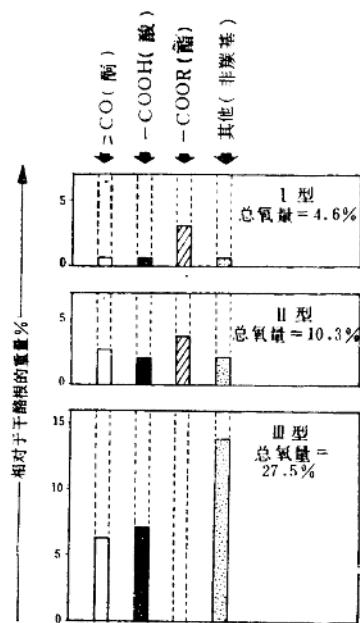


图 1-4 不同类型未成熟干酪根中氧的总量和存在形式

(据Robin, 1975)

干酪根的碳同位素资料已经测定不少, 但按类型的综合和归纳工作做得还不多。近年来, 黄籍中(1980, 1984)在这方面做了有意义的研究。他以四川盆地200多个样品的分析为基础, 结合国内外其他地区的资料, 阐述了不同类型干酪根的特征(图1-5), 并提出了相应的类型标准。由图1-5可看出, 三种主要类型干酪根的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布范围是重叠或过渡的, 同时, 它们各自又有一定的主要分布区间。图中表明, I型干酪根相对富集轻同位素,  $\delta^{13}\text{C}$ 值分布频率较高的范围在 $-29\text{--} -31\text{\%}$ , 占I型样品的59%; III型干酪根则相对富集重同位素,  $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-24\text{\%}$ 为样品占61%; II型介于I型和III型之间, 主要在 $-25\text{--} -28\text{\%}$ 范围, 占64%。显示出不同类型干酪根的碳同位素组成存在差别。

生物死亡之后, 由于生物化学作用, 生物体中的脂肪、蛋白质、碳水化合物等生物大分子发生分解, 继而缩合和聚合, 逐步转化成不溶的干酪根。富啡酸(fulvic)、腐殖酸(hunic)和胡敏素(humin)这类腐殖物质是形成干酪根不同阶段的中间物。在形成干酪根的过程中, 由于某些富含重同位素( $^{13}\text{C}$ )的基团如羧基、羰基、酮基等被除去, 以及缩聚作用所伴随的同位素动力学效应, 致使产物富集轻同位素。在这一过程中, 不同的环境或不同的先源物, 其富集轻同位素的程度不同。根据Галимов(1980)的资料(表1-4), 总的趋势是, 海洋沉积中的腐殖物质(主要来自海洋生物)富集轻同位素最显著, 滨海沉积物次之, 土壤中的腐殖物质(主要来自陆生植物)其同位素组成变化较小, 从而造成缩聚作用的最终产物干酪根, I型的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相对较低, 而III型相对较高的特点。

## 五、活化能分布

短链结构(图1-3)。III型干酪根主要由陆生高等植物的残体构成, 生油潜力低于I型和II型, 但生气潜力却较高(这是相对于生成油气而言的, 实际上三种类型干酪根直接生成甲烷的能力相差无几, 只是I型的生油能力比III型高得多)。

不同类型干酪根中氧的总量不同, 其存在形式也有差别(图1-4)。由图看出, 由I型至III型, 氧含量依次增加, 并且, I型中的氧主要以 $-\text{COOR}$ (酯)的形式存在, 相反, III型中却无酯基, 氧主要与 $\text{C=O}$ (酸、酮)及非羧基形式的结构如杂环、醌或醚、甲氧基等有关。

## 四、碳同位素( $\delta^{13}\text{C}$ 值)

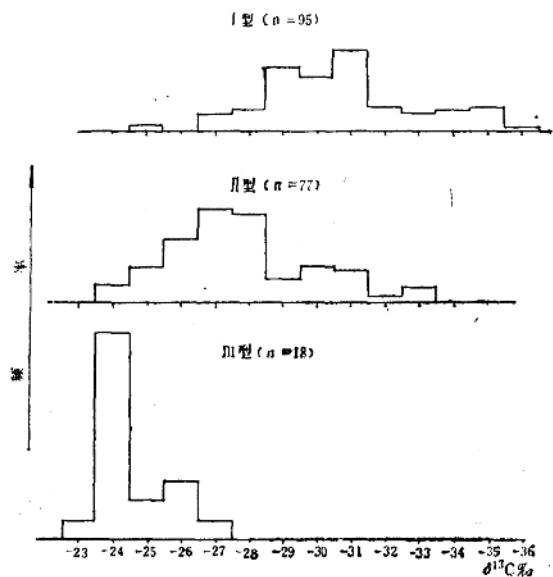


图 1-5 不同类型干酪根的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布特征  
(据黄籍中, 1984)

表 1-4 不同沉积环境腐殖物质的碳同位素特征  
(据 Галимов, 1980 简化)

沉 积 物	$\delta^{13}\text{C}$ ‰ (平均值)		
	富啡酸 (FA)	腐殖酸 (HA)	胡敏素 (H)
大西洋沉积物		-25.0 $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{H}-\text{FA}} = -0.8$	-25.8
太平洋沉积物	-20.4 $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{H}-\text{FA}} = -1.9$	-22.3	
滨海沉积物	-24.0 $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{H}-\text{FA}} = -1.1$	-25.1	
土 壤	-26.8 $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{H}-\text{FA}} = -0.7$	-27.5	

活化能是反应物分子转化成生成物分子的化学反应中的进行活化所需的能量。活化能的高低, 同反应物化学键的特征及反应的性质有关。活化能越高, 反应所需的温度越高。由于干酪根是一种非均质物质, 含有多种类型的化学键, 其活化能在  $N-80 \times 4.1868 \times 10^3 \text{ J/mol}$  广范围。因为干酪根结构和成油反应的复杂性, 目前尚无法指出活化能数值与所解开化学键的一一对应关系, 但已清楚, 按活化能由低到高, 化学键解开的顺序为:

- a. 吸附键、氢键等弱键;
- b. 酯、酮、酸等非共轭的杂原子键;
- c. 饱和环中的或侧链中的C-C键;