

71055

# 有机地球化学

译文集

中国科学院贵阳地球化学研究所有机地球化学实验室

## 毛主席语录

一切外国的东西，如同我们对于食物一样，必须经过自己的口腔咀嚼和胃肠运动，送进唾液胃液肠液，把它分解为精华和糟粕两部分，然后排泄其糟粕，吸收其精华，才能对我们的身体有益，决不能生吞活剥地毫无批判地吸收。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

## 前 言

有机地球化学是地球化学的一门新的分支，它的主要研究对象是：有机质在地质营力作用下的运动、变化和发展；及化学元素在有机质参与下的迁移富集作用。同时也涉及到生命起源和天体演化方面的问题。

这门学科在我国还处于幼年时期；在国外也是近十五年内，由于分析技术的发展，特别是色谱、色谱-质谱、红外光谱、紫外光谱等仪器分析的引进和完善而迅猛发展起来的。近几年来，在石油有机地球化学方面（特别是石油成因，及其运移、变质机理方面）进行了大量的研究，发展很快；并相应地出现了油气勘探的新设想、新指标。特别应该指出：由于海底石油及其它矿产资源的开发和利用，海洋学方面的研究已经成了有机地球化学领域中一个重要的方面，而且将愈来愈引起人们的重视。

在文化大革命期间，为了落实毛主席的伟大战略部署，贯彻执行“抓革命，促生产，促工作，促战备”的战略方针，我室结合对某地石油的研究，从无到有，从小到大，建立了初具规模的有机地球化学实验室。本书是在筹建实验室的过程中，在查阅文献的基础上，由集体积累编译出来的有关国外研究（特别是石油方面的研究）近况（有些方法，如吸附烃测定等，因国内已有报导，故未纳入本书）。在从事石油研究过程中，我们在建立实验方法和分析研究上已积累了一部分资料，预期不久将在有机地球化学进展（第二集）中报导我们自己的工作成果。

本书由于编辑整理时间短促，力量不足，外文翻译水平有限，难免有缺点和错误之处，敬希读者给予批评和指正。

一九七二年二月

# 目 录

有机地球化学简介.....有机地球化学实验室..(1.)

\* \* \*

石油有机地球化学.....有机地球化学实验室编译 (11)

沉积有机质、有机变质作用和油气的分布.....  
..... F. L. 斯塔普林 (40)

原油对比问题..... D. H. 韦耳特 (63)

石油地球化学勘探新指标——正烷烃奇偶优势.....  
.....有机地球化学实验室编译 (78)

石油地球化学勘探新指标——脂肪酸分布比值.....  
..... K. A. 克维伏耳德 (88)

石油地球化学勘探新指标——芳香烃结构分布指数.....  
..... E. E. 布雷 (93)

地球化学法鉴定沉积岩内不溶有机质时热解和气体色  
谱的应用..... A. 吉劳德 (101)

地质体中的特征化合物——卟啉.....  
.....有机地球化学实验室编译 (116)

氨基酸的地球化学与岩石中氨基酸的分析技术.....  
.....有机地球化学实验室编译 (123)

\* \* \*

有机质在化学元素迁移和富集中的作用.....  
..... C. M. 曼斯卡娅, T. B. 德罗兹多娃 (145)

沉积岩有机质对铀的富集作用.....  
..... C. M. 曼斯卡娅, T. B. 德罗兹多娃 (154)

- 沉积岩有机质对钒的富集作用.....  
 .....C. M. 曼斯卡娅, T. B. 德罗兹多娃 (171)
- 沉积岩有机质对铜的富集作用.....  
 .....C. M. 曼斯卡娅, T. B. 德罗兹多娃 (188)
- 沉积岩有机质对锰、钴、镍、金、银、铀、钍及其它  
 某些元素的富集作用.....  
 ..... C. M. 曼斯卡娅, T. B. 德罗兹多娃 (211)
- 在沉积岩有机质参与下金属的迁移富集特征.....  
 .....C. M. 曼斯卡娅, T. B. 德罗兹多娃 (232)
- 沉积金属矿床有机地球化学的研究方向.....  
 .....C. M. 曼斯卡娅, T. B. 德罗兹多娃 (237)

\* \* \*

- 天体演化、生命起源与有机地球化学.....  
 .....有机地球化学实验室编译 (240)

\* \* \*

- 有机地球化学领域内的分析技术.....  
 .....E. T. 迪更斯, J. H. 里尤特 (261)

# 有机地球化学简介

## 有机地球化学实验室

有机地球化学是地球化学的一个重要分支，主要研究天然产出有机质的组成、结构和性质，它们在地质历史中的分布、转化和参与地质营力的作用等。五十年来有机地球化学一直受到地质学家和化学家的注意和重视。早在本世纪三十年代苏联就已成立了第一个有关的实验室——活质研究室（后更名为生物地球化学研究室，设在苏联科学院B. И. 维尔纳茨基地球化学和分析化学研究所内）。最早的有机地球化学工作与石油和煤等可燃矿产以及土壤的研究密切联系，后来还与许多沉积金属矿产的研究相联系。1959年11月，国际地球化学学会在美国匹兹堡举行年会期间成立了第一个国际性的有机地球化学分会。自1962年该分会欧洲小组在意大利米兰召开了第一次国际会议后，有机地球化学分会每两年召开一次学术会议，并出版《有机地球化学进展》的专著。近十年来，由于海洋沉积学、前寒武纪地质学、陨石学和月质学的发展，以及可燃矿产资源（尤其是石油）和外生金属矿床研究的深入，特别是由于现代有机化学的理论和先进技术的广泛引进，有机地球化学得到了迅猛的发展，从而摆脱了其发展的初始阶段，进入到对天然有机质成分和结构定性定量鉴定和研究内在规律的阶段。其中尤堪注意的是与有机地球化学密切联系之石油成因理论和找油新地化

指标以及生命起源方面的重大进展。近年来，国外一些大学和研究所相继成立了有机地球化学实验室，出版了多种有关的专利和专著，而散见于世界各国有关地质学、海洋学、湖沼学、化学、生物学和宇宙空间科学等方面的一些刊物和专著中的论文则更为普遍。下面列出几本最近出版的重要专著：

有机地球化学 (Breger, I. A. 1963: Organic Geochemistry, Oxford, pp. 1—658).

有机质地球化学 (Манская, С. М., Дроздова, Т. В., 1964: Геохимия органического вещества, М. стр. 1—315).

有机地球化学进展 (Colombo, U. & Hobson, G. D., 1964: Advances in Organic Geochemistry, N. Y. pp. 1—488).

沉积物地球化学 (Degens, E. T., 1965: Geochemistry of Sediments, London. pp. 1—342).

有机地球化学进展 (Hobson, G. D. & Louis, M., 1966: Advances in Organic Geochemistry, N. Y. pp. 1—300).

有机地球化学进展 (Hobson, G. D. & Speers, G. C., 1970: Advances in Organic Geochemistry, Oxford. pp. 1—577).

有机地球化学——方法和结果 (Eglinton, G. & Murphy, Sister M. T. J., 1970: Organic Geochemistry—Methods and Results, Berlin. pp. 1—828).

石油地球化学基本观点 (Бартоломеу Н. и Коломбо У., 1970: Основные аспекты геохимии нефти, М. стр. 1—385).

非海相有机地球化学 (Swain F. M., 1970: Nonmarine Organic Geochemistry, London, pp. 1-445).

## 有机地球化学领域的分析技术

由于生产实践和科学实验,近代有机地球化学出现了一个崭新的面貌。这一突变还应归功于近代有机化学的进展。有机化学领域的先进新技术和复杂的分析测试仪器的引进,才有可能定性定量地分析鉴定岩石有机质的个别化合物和结构,从而使有机地球化学摆脱了测试分析技术落后和长期停止不前的状况。

有关有机地球化学领域的分析技术,本书有专文论述,在此仅作一些补充。

有机化学中常用的色层技术,如柱层析、纸层析、薄层层析和气-液色谱等等在有机地球化学分析中得到了广泛的应用。色层技术现可以用于分离制备较纯样品以供进一步分析研究,也可用于分析鉴定有机化合物。如鉴定岩石有机质中特殊的异戊二烯类化合物时,应用气-液色谱仪制备纯样品供质谱分析,也可以用色谱仪直接测定。

对于研究了解最差而又占天然有机质百分之九十以上的不溶有机质(干酪根),可采用各种方法(如加氢、氧化、催化等)进行裂解,而后测定之。近两年完善起来的热解色谱乃是一种十分值得重视的新方法。

紫外光谱和红外光谱是研究岩石有机质结构的最通用仪器。此外也还应用色谱-质谱、核磁共振和X衍射等研究天然有机质的结构。而顺磁共振则常用于专门研究岩石有机质中的自由基。



为研究岩石有机质的组成和性质，也有人采用氨基酸自动分析仪、拉曼光谱、电泳、同位素示踪、热扩散和显微热解仪等。

## 地质体中常见的有机化合物 和重要的有机反应

根据迪更斯 (Degens, 1965) 的计算，地壳岩石圈中的有机质约为  $3.8 \times 10^{15}$  公吨。绝大部分呈分散状态产出，而且主要在细粒沉积物中。如页岩的有机质达  $9.6 \times 10^{15}$  公吨，而煤和石油有机质仅只  $6 \times 10^{12}$  公吨和  $0.2 \times 10^{12}$  公吨，分别占总有机质的  $1/500$  和  $1/16,000$ 。根据亨特 (Hunt, 1962) 和格曼 (Gehman, 1962) 的资料，页岩、碳酸岩和砂岩中有机质的平均含量分别为 2.1%、0.29% 和 0.05%。近十年来已从沉积物、土壤、沉积岩和天然水抽提分离鉴定出 500 多种有机化合物（不包括从煤焦油和原油分离鉴定出来的有机化合物）。由于有机地球化学和分析化学领域的飞速发展，可以预言不久的将来将从地质体中鉴定出更多的有机化合物（包括金属有机化合物）。

自然界的动植物主要由五大类有机化合物组成，即蛋白质、碳水化合物、脂类、色素和木质素。当然各种生物的组成比例是有差异的，如某些生物富含蛋白质（藻类），而另一些富含碳水化合物（树木）。据此天然有机质可分类如下：

1. **氨基化合物**：包括氨基酸、肽和蛋白质；此外还有氨、胺和亚胺等。详见另文。

2. **碳水化合物**：其分子式一般为  $C_x (H_2O)_y$ 。和氨基酸相似，地质体中的碳水化合物也可以分为游离的与结合的二类，前者是用水或 80% 乙醇从岩石中抽提出来的单糖。而后者

是以各种方式与沉积物质牢固结合的多糖和低分子糖，必须酸解后才能分离。地质上较稳定的多糖是纤维素。此外分布广泛而又稳定的还有氨基糖；它可聚合成几丁质，普遍分布于微生物、低等植物和无脊椎动物体中。

**3. 类脂物、异戊二烯类和甾族：**这三类化合物在生物化学上关系密切。类脂物的基本官能团是羧基和羟基，动植物中常见的类脂物是脂肪。地质上只能分析其水解产物，即脂肪酸和醇，至今已从土壤、现代沉积物、沉积岩、泥炭、褐煤、蜡、石油、海水、湖水和地层水中分析出脂肪酸。最有意义的是它们的奇数碳和偶数碳分布，在生物中具有偶碳优势，在石油中则优势已消失。脂肪酸常被视为石油的前身物，在石油成因和地化找油工作中受到重视。异戊二烯类或称萜类烃，乃是由二个或更多异戊二烯 ( $C_5H_8$ ) 所组成。重要的是萜类、类胡萝卜素和天然橡胶，而原油中和岩石中常见的是异戊二烯型异构烷烃，如姥鲛烷、植烷和法呢烷。由于它们十分特征而又稳定，在石油地球化学和生命起源研究中很受重视，被当作“指纹”化合物。甾族是由骈环戊烯菲骨架组成的，在煤和海水中均有发现，分别为植物型的和动物型的。

**4. 杂环化合物：**即环系上含有碳以外的主要是氧、氮、硫等杂原子的化合物。研究得最多的杂环化合物是卟啉（详见另文）。原油中曾发现含有许多吡啶、总量达 0.001~0.1%。因为它具有代谢意义和较稳定，值得进一步研究。此外在土壤、沉积物、泥炭等地质体中也曾找到过嘌呤、嘧啶、维生素和吡喃酮的苯骈衍生物。总之，可以认为杂环化合物在现代和古代沉积物中分布广而稳定，应彻底研究之。

**5. 酚醌及其它：**酚是一类含羟基的芳香族化合物，构成许多植物如木质素和丹宁物质的分子骨架。酚易氧化为醌，又

可还原，为可逆反应，可考虑作为氧化—还原环境的指标。

**6. 烃类、沥青及其它：**烃类即碳氢化合物，在石油和煤中广泛分布，而在生物体中较少分布。最近烃类研究取得了很大进展，对石油成因和勘探具有重要意义。沥青是一种含氧、氮和硫的复杂化合物。

沥青和腐植酸、土壤类脂物、蜡、树脂、干酪根等术语一样，实际上都是含义不确切而组成不明的复杂物质。随着有机地球化学研究的深入，这些含义不确切的术语将被逐渐抛弃，而可能代之以增加一些新类型的有机化合物。

关于有机地球化学的重要有机反应，斯韦因 (Swaim, 1970) 列出了脂肪烃、有机酸和脂肪、醛和丁间醇醛以及醇醛缩合物、有机氮和氨基酸、碳水化合物、有机硫化物、环化物等的有机反应。克劳斯科普夫 (Krauskopf, 1967) 认为地质上影响有机反应的重要作用是光合作用、厌氧腐解作用、好氧腐解作用、还原作用、聚合作用和解聚作用 (裂解作用)。许多重要的有机反应需要增高温度和某些催化剂，这在地质历史上是完全存在的。金属催化剂，除铁外，一般含量太少，意义不大，除非富集成铜矿或其它沉积矿石的地方。粘土矿物是沉积岩内重要的催化剂。在潮湿的或干旱的、温热的和寒冷的 (冰川地区) 和不同水体的条件下，影响有机质反应的氧化—还原等环境是各不相同的。

## 有机地球化学的应用

**海洋沉积学：**海洋化学家和沉积学工作者分析远岸沉积物中之烃类、色素、氨基酸、糖、有机酸和其它有机化合物，从事有机地球化学的研究，就有可能深入了解沉积物质 (尤其是

有机质)的来源、沉积环境和沉积以后的变化——成岩作用。这对海洋资源(如石油、铁、锰、钴、镍、铀等)的勘探和开发利用以及海防都具有直接现实的重要意义,同时也具有重要的理论意义,如促进沉积学和外生矿床成因理论的发展。近年来石油成因理论的新发展是与海洋沉积物的有机地球化学研究分不开的。淡水沉积和湖沼沉积学与有机地球化学也有着如上所述的关系。

**沉积矿床地球化学:**石油和煤是直接由有机质聚集形成的。因此,深入研究和了解其有机组成、性质和在地质上的保存、演化及破坏,必然会更深刻的了解其成因,掌握其分布和变化规律。正是在此基础上,近年来对石油成因的某些方面,如原始物质与成煤成油的关系,原油的形成、演化和破坏等才有了比较本质的认识,并提出了相应的油气勘探新设想和新指标。这些问题在本书中有专文详细论述。

根据曼斯卡娅和德罗兹多娃(Манская и Дроздова)的综合研究,在许多稀有、分散和放射性元素的表生地球化学循环,即迁移和富集过程中,有机质起着重要的、有时甚至是决定性的作用。U、Ge、V、Mo、Cu、Au、Ag、Co、Ni、Be、Zn等元素的迁移和富集,即往往与天然有机质的成分和各种阶段的转化与性质有着密切的内在联系。如U常常与煤、褐煤和页岩有机质共生,Ge与煤共生以及V与沥青质页岩和油共生的规律等等。关于元素与有机质的结合形式,金属原子在有机分子中所占据的位置可能有三种情况(Krauskopf, 1970): (1) 置换羧基的氢,形成盐类,如醋酸钠。此种盐类多溶于水,游离出金属阳离子和有机阴离子; (2) 直接与有机官能团的碳原子结合,形成所谓的金属有机化合物,如四乙基铅 $Pb(C_2H_5)_4$ ; (3) 形成复杂环结构的中心,经N、O

或S原子与环的碳原子接触。此即螯合物，如叶绿素和血红素，地质上典型的如钒卟啉和镍卟啉。这三种金属有机化合物在地质体中各自的重要性仍不清楚。关于元素在各类土壤中之分布和决定元素在土壤中迁移的因素方面也进行了一定的研究，这对沉积矿床成因机理的研究也很有参考意义。总之，目前对元

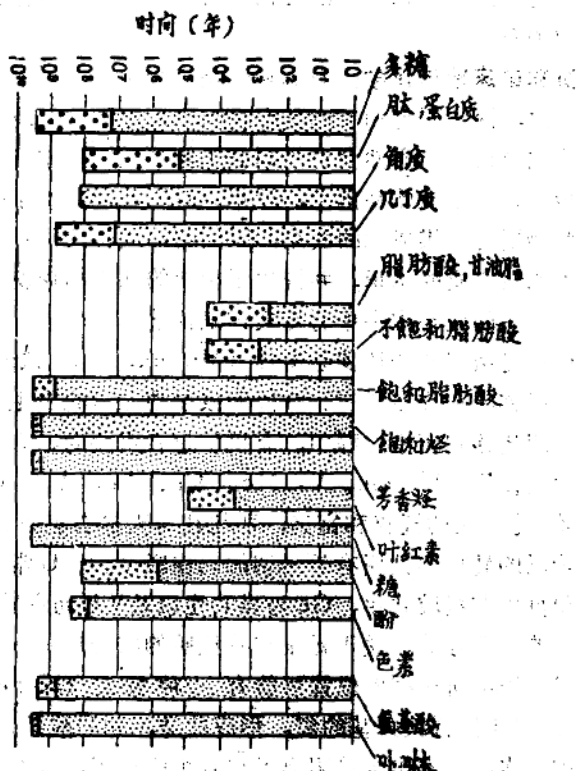


图1 某些有机化合物在地质历史中之分布  
 (据 Eglinton & Calvin, 1967)  
 (粗点系分布不确定)

素迁移和富集的机制以及与有机质结合的形式仍然了解甚少，这是一个十分薄弱而又重要的环节。今后在这方面必须广泛深入地进行研究。

**生命起源和演化：**近年来国外有关生命起源的研究甚多。证明很古老的沉积岩（达36亿年）、陨石和月样都含有较稳定的有机化合物，如氨基酸、卟啉、碳水化合物、饱和的脂肪酸、烷烃和芳香烃（图1）。这些发现对生命起源的研究具有重要的意义。埃格林顿等（Eglinton et al., 1967）将地球生命起源划分为两个阶段，即前生期（生命出现之前）的化学演化和以后的生物演化（图2）。前生期的化学演化是研究生命起源的关键，着重研究生命出现之前，有机分子的基本形态、

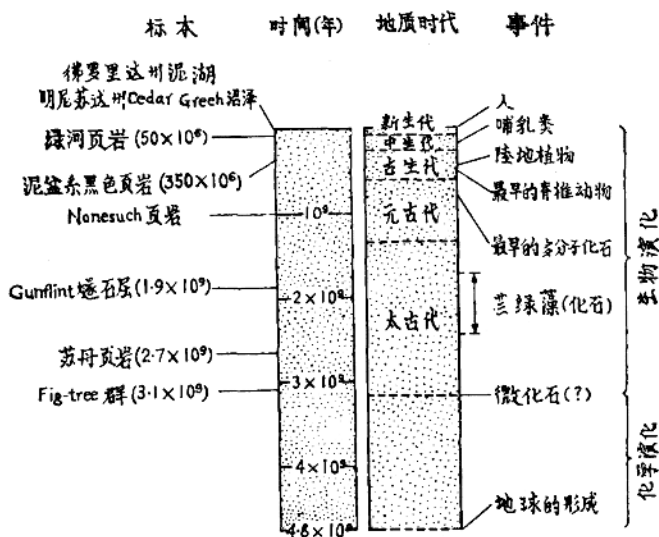


图2 地质年表 (标出了某些研究过有机质的沉积岩层) 和有机演化表 (据 Eglinton & Calvin, 1967)

无机合成的环境与机理以及演化的阶段。最初的有机分子如类脂物、氨基酸、嘌呤等是无机合成的，形成于原始地球大气圈中。最近一些研究者倾向于认为其形成还要早，在原始行星阶段就已无机合成了这些有机化合物。在类似于地球早期大气环境的实验条件下，已经由甲烷、氨、氰化物、氢和水人工合成了上述有机化合物。但要阐明生命聚合物，如蛋白质、多糖、色素和核酸的无机合成则较为困难，不过近几年在这方面也已取得了某些新进展。至于这些有机聚合物演变成原始细胞组织和生物的研究则更处于探索阶段。一般认为原始生物最初出现在海洋中。斯韦因（1970）认为，原始陆生生物——藻类的出现可能在奥陶纪或更早。

其它有关的领域还很多，如有机矿物材料方面，最近国外对有机粘土很重视等等，在此不再一一列举。

# 石油有机地球化学

有机地球化学实验室编译

有机地球化学主要是研究沉积物、沉积岩和天然水体中有机质的组成和成因 (G. D. Hobson)。详言之即研究这些有机物质精确的化学性质与存在形式, 研究影响有机质在地质历史过程中保存、变化和破坏的种种作用与机理 (E. T. Degens)。

关于石油有机地球化学, 除研究石油之组成成份, 还应着重研究促使有机质在油源岩、迁移和储层中变化的各种物理和化学的作用 (W. L. Whitehead & I. A. Breger)。也就是研究石油烃类等组分之成因和尔后形成油藏之运移和聚集作用 (Degens)。

二十世纪六十年代, 由于各种先进的分析测试技术纷纷引进有机地球化学领域, 大大促进了这门学科的发展。各种色谱已广泛应用于分离、鉴定有机质, 红外、紫外和质谱也提供了一些有价值的资料; 此外, 人们还采用X光谱、热扩散 (Термодиффузия)、顺磁和核磁共振、电子显微镜、显微莱塞热解仪 (Lasermicropyrolysis) 等技术以解决有机地球化学的问题。

石油的组成与成因是地质学家和化学家长期以来很感兴趣的问题。近年来, 人们在有机地球化学领域的重大努力也主要



是与石油地质工作密切联系的。例如石油的化学组成研究，多年来一直进展缓慢，而最近由于新技术的引入，已获得大量精确资料，而石油成因的理论相应地取得了很大的进展。

下面着重介绍一下有关石油有机地球化学的五个方面的问题：即有机物组成的特征；有机质的转化和石油的成因；有机质向石油转化和向煤转化、原油的演化（即成熟作用或变质作用）；石油的运移。

## 一、有机物组成的特征

### 1 原油

**原油的有机组分：**已鉴定出的烃类、含氧化合物和含氮化合物分别超过230种、50种和30种，含硫化合物将近100种。

（表1、2、3）

表1 石油的成分（庞卡城原油）\*

	碳 原 子 数														共 计	
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17		18
含支链烷烃	1	1	4	6	15	7	5				1	1				41
甲基环戊烷		1	1	5	13	2										22
甲基环己烷			1	1	8	3	1									14
甲基环庚烷				1												1
二环烷烃					3	3	5	1								12
三环烷烃							1									1