

# 石油的起源

(美) W. L. 怀特黑德 I. A. 布雷格

石油烃的起源问题很早就引起了地质学家和化学家的兴趣。貝塞洛特(1866)所提出的理論是最早出現的理論中的一个, 他认为石油可能是在高温高压下, 由碳化鈣和水起反应而生成的。稍后, 門捷列夫(1877)也提出类似的见解, 他认为烃类或许是由稀酸或热水, 作用在碳化铁或碳化镁上而生成的。这些观点甚至得到法国著名的化学家克勒埃茲(1877), 姆瓦塞恩(1896), 萨巴提尔(1902)的赞同。然而这一建立在石油无机成因基础上的碳化物理論, 鉴于后来在石油中发现了生物成因的旋光性物质和卟啉, 到现在已根本行不通了。

由于在沉积盆地中, 煤和石油的产况的接近, 所以后来认为石油是煤的蒸馏产物。然而这一理論传布得并不广泛。恩格勒(1911~1912)反对石油起源于煤的说法, 他认为宁可说: 在内海或泻湖中沉积下来的动植物遗体, 大概是由于细菌的降解作用, 而脱掉了碳水化合物, 浓集了脂肪和蜡。根据恩格勒的说法, 是热和热裂作用使它们变为不饱和的原石油, (Protopetroleum), 然后经过接触触媒而生成石油。恩格勒见解中的许多基本观点至今还广泛流传着。

直至一九二六年, 在美国石油学会执行了第一項研究计划以后, 人们才了解到大部分原油是同页岩伴生的, 因此, 推想到原油可能是由页岩中的有机成份处于压力的作用下而生成的。于是人们就将科罗拉多州、肯塔基州、俄亥俄州、印第安纳州、澳州和辽宁的油页岩放入钢筒内进行剪切压力的试验, 试验是在室温下进行的, 压力为 38,000 到 165,000 磅/平方英寸以上; 结果油页岩发生了破裂, 或者发生了柔性变形, 或者既有柔性变形又有破裂。在

页岩发生破裂的试验中, 页岩经受剪切压力之后, 其沥青抽提物在数量上有所增加, 这被解释为完全是由硬加在样品上的粉碎作用或其他某些物理作用所造成的。但是在压力下发生柔性变形的试验中, 其沥青抽提物的少量增加则被看作可能是化学反应的结果。然而最后的結論认为, 这一类有机物质所发生的压力化学效应对于石油的起源来说, 其作用可以忽略不计(豪累1929, 1930)。在这同时, 斯塔特尼钦科(1929, 1931)利用热台显微鏡作了二十二个古新世藻煤和许多泥盆纪页岩的显微热效应观察。目视所能看到的状态和颜色上各种变化、收缩、熔融、膨胀、和挥发作用等等都表明各种有机遗体成份, 孢子外壁, 以及藻类的碎片和群体、蜡质物体、树脂状物体, 都具有不同的热分解点或热分解区域, 与沒有一定结构的基质是大不相同的。导致目视变化的温度在 200°C 以上, 它表明这些物质即使在 200°C 的时候还是稳定的。

特腊斯克和珀特诺迪(1942)在许多油田中, 对沉积岩进行了一系列的野外研究和室内研究, 积累了有关沉积物特性的大量资料, 其八項特性如下:

- (1) 有机质的数量
- (2) 沉积物的颜色
- (3) 还原值, 即衡量沉积物还原铬酸的能力的数值
- (4) 挥发度
- (5) 相对挥发度, 即挥发度对还原值的比值
- (6) 碳同氮的比值
- (7) 还原值对碳含量的比值
- (8) 氮对还原值的比值

最后一个特性，即氮对还原值的比值，是临近含油带的沉积物同远离含油带的沉积物之间，唯一有显著差别的特性，因此，被认为是在该项研究中所找到的最有价值的生油层指标。

特腊斯克的研究以及貝金等人(1927)对作为石油来源之一的矽藻的研究，证实了沉积的和生物的因素对可能生油的海相地层来说，都具有重要的作用。

虽然认识了生态因素和沉积因素都影响着生油层的形成，但是仍然还需要估计在那些情况下最可能生成石油。假设这就是石油形成的途径，那么对页岩中更为复杂的有机成份转化为石油烃的起因和它的能量来源，还需要作出一些推测性结论。如果要使这种结论成为有充分根据的话，从地球化学的观点来看，就必须依靠在寻找和开采石油的过程中所进行的野外观察作为基础。科克斯(1946)在所公布的材料中，对有关的资料进行了综合和评价，他指出石油有机成因论的基础是：与石油伴生的旋光性化合物和卞啉，以及石油一直处于低温状态下的事实。科克斯在小心地考虑了各种有关因素之后，从已知的材料中整理出一条“地质围墙”“Geologic fence”圈定了其中可以作为进一步探索石油的起源的基础性材料。

一九四二年美国石油学会开始执行第四十三项研究计划，使有关石油的起源的研究工作跨出了一大步。该计划所研究的对象是有机质向石油转化的过程，为了达到这一目的，这项计划还规定要研究作为能量的来源的放射性和热能，以及细菌和生物化学的作用。这一研究计划的客观性表现在：计划的第三个方面致力于确定，作为动植物的原始产物而生成的石油烃，在数量上和种类上，是否足以聚集成为一种被称为原油的产物。在一九四五年和一九五二年之间进行的这些研究，其结果从多方面深刻地影响了流行的有关石油的起源的看法，同时美国石油学会第四十三项研究计划又推动大家进行了相当详细的讨论。

如果认为事实正像根据地质资料所推断的那样，即大部分石油是在海相中生成的话，那么就还需要调查导致海相生物最终死亡的环境条件。

在美国石油学会第四十三项研究计划的执行过程中，奏貝耳及其合作者写成了一篇生动的论文，它论及在海底的有机沉积过程中海生细菌的作用，以及海相生物沉积物的成岩作用。此外奏貝耳(1946)关于海相沉积物中氧化还原电位的论文，和奏貝耳(1947)关于在这些沉积物中微生物使氢分子发生转化的论文都很出色。对石油地球化学特别具有意义的是，奏貝耳(1943, 1946)关于使烃类氧化的海相生物的研究，以及奏貝耳(1950)关于微体生物使烃类同化的研究。赫顿和奏貝耳(1949)还在海相沉积物中发现了甲烷氧化菌，并测量了它们所消耗的甲烷的数量，结果证明，在某些海洋环境中普遍存在着的细菌显然破坏了海底沉积物中一切气态的、液态的和固态的烃类。

奏貝耳又从很深的海底采集了样品来培养海生细菌，并在实验室中测定了压力对于细菌的效应。他还研究了从各个油田采来的岩心和路易西安纳州墨西哥湾中的廷巴利尔岛上的浅钻岩心。在采集岩心时很小心地防止了污染。从浅钻岩心中分离出来的细菌的种类，强有力地表明岩心未曾被地表物质所污染。在绝大部分的样品中，主要是厌氧菌，其中包括许多还原硫酸盐的和消耗氢气的厌氧菌。这些厌氧菌出现在深度深达 177 英尺的样品中，而在深度为 197 到 317 英尺的样品中则并没有发现活的细菌。

奏貝耳(1936, 1939, 1945, 1946)进行了用细菌把己酸转化为  $C_{20}$  到  $C_{25}$  的重烃的实验。他又在另外一些实验中发现，从细菌培养液提取的物质中含有一种无法与原油中的地蜡区别的物质。他还针对硫酸盐还原细菌进行了反复试验，结果表明这些细菌会产生少量像油一样的抽提物，其中包括乙酸、丙酸、丁酸、癸酸、十六酸、十八酸、和乳酸。不过所产出的数量

很少,因此奏貝耳认为这些实验不足以解答石油的起源。奏貝耳在其美国石油学会第43A项研究计划的总结报告中,谈到后来所进行的一些研究都说明,许多厌氧细菌除了产生大量的甲烷以外,还可以以细菌细胞的组成部分的形式产生出液态和固态的烃类。假定只有0.1%的细胞物质是烃类,又假定细菌消耗了沉积物中有机质的半数,那么这些细菌就应该将海相沉积物中有机质的0.15~0.2%转化为烃类。通过鉴定发现在海生细菌 *Serratia Marinorubra* 中0.25%的干重量是由烃类组成的。而其他许多海生细菌的液态和固态烃类约占干重量的0.1~1.5%。奏貝耳认为这些数量显然是不大的,但是它却与近代沉积物中的液态和固态烃类的浓度属于同一数量级。

欧克伍德(1944~1945)证实了这些事实,他说除了 *Serratia Marinorubra* 以外,海生细菌 *Uibrio Pontieus* 的干重量的0.04%也是烃类。在这同时,斯通也在其有关这一问题的生物化学报告中,宣称他在细菌学的研究方面曾经化了三年时间来培养大量的典型的海生细菌,目的是用来进行化学分析,其中特别是用奏貝耳从海泥中分离出来的培养液作为烃类分析的样品。他培养了湿重约400克的 *Serratia Marinorubra* 的细胞,共产生了6.5克抽提物,其中的4.2克是脂肪酸。又将其中不能皂化的红色油状物质(0.6克)处理掉醇类,然后再从其中分离出200毫克无色的烃类。又因为湿的细胞在干燥后重量损失掉80%,所以烃类约占干重的0.25%。他又用同样的方法处理了 *Uibrio Ponticus*,结果产生了占干重0.03%的烃类。

斯通在宾夕法尼亚州立大学所组织的试验研究工作,主要是探索是否能从一个已知的物质通过细菌发酵作用而直接生成少量的烃类。他试验了乳酸、丙酸、戊二酸和亮氨酸,结论是否定的。他的结论是甲烷制造菌(*Methane-producing bacteria*)不但分布广泛并且为数也很多,在它的细胞物质中有少量未经鉴定的烃

类,但是当它作用于非烃化合物的时候,所产生的物质除了甲烷以外并没有发现其他的石油烃。

欧克伍德还从加利福尼亚州太平洋沿岸一带采集了约重五百磅的海草样品,他按照奏貝耳的方法进行贮存,同样不让其他细菌沾污,用这个样品来作为活的生物的主要来源,以进行直接从活的生物制造烃类的研究。海草经过抽提后,共获得了占干重0.03%的烃类。他还研究了淡水藻类,并抽提出0.015%的烃类。

欧克伍德又将海草,藻类和海生细菌的烃类抽提物进行蒸馏,结果在这三种物质的烃类馏分中都发现有明显的正旋光性。他特别注意海草的抽提物。并确定了海草经过蒸馏以后的烃类馏分,其沸点在122°C到204°C之间,分子量在272到435之间,旋光性为+0.05°到0.49°。欧克伍德更进一步浓集了海草的烃类的旋光性组份,发现其旋光能力上升为+25°。通过化学分析确定这些馏分仅仅只含碳和氢两种元素。他再进一步测定海草中具有旋光性的烃类的分子结构,并同石油润滑油馏分的旋光性物质进行对比,他的结论是这些分子结构虽然并非完全相同,但也几乎是一样的。

奏貝耳所领导的研究工作在很大程度上是,探讨细菌作用是否能够提供使复杂的海相有机物质转化为烃类所必需的能量。另一方面,又同样地将放射性作为另一项能量来源进行了研究。该项工作部分地是鉴于林德(1919,1938)以及林德和巴尔德韦耳(1926)的见解,因为他们认为在地质条件下, $\alpha$ 粒子的辐射大概会使气态烃类生成跟石油一样的液态烃类混合物。此后,貝耳,古德曼和怀特黑德(1940)也提出石油中的液态和气态烃类,大概是放射元素辐射在沉积物的复杂有机质上而产生的。后来,舍派德(1949)的实验结果证实了林德的工作,他在迴旋加速器中用氘或氚所发出的 $\alpha$ 粒子轰击甲烷,结果得到的产物十分相似。值得注意的是林德和舍派德所得到的产物,都是既有饱和烃,也有不饱和烃,同时还有大量的

氢气。

舍派德和怀特黑德以活质的有机成份在细菌作用下所生成的腐烂产物以及现代海相沉积物业已鉴定的有机化合物作为根据,选择了几种饱和的脂肪酸来进行 $\alpha$ 粒子的轰击。他们在一九四六年公布了这一实验方法及其成果。其中所有被轰击的脂肪酸,包括乙酸、辛酸、十二酸、十六酸在内,都产生了氢气、二氧化碳、一氧化碳和甲烷的气态产物,他们又利用气体分析标准法和质谱测定法作了定量分析。由十二酸和十六酸产生的液态产物在性质上接近于纯化合物;并且由十二酸产生的液体其鉴定结果是正十一烷,而由十六酸产生的液体其鉴定结果是正十五烷。因此, $\alpha$ 粒子的辐射,对这些饱和脂肪酸所起的化学作用是去羧作用,会产生比原有脂肪酸少一个碳原子的烃类,也有去氢作用,这表现在气态产物中有氢气存在。但是其能量的利用效率很低,因为 $\alpha$ 粒子轰击在脂肪酸上每产生一个烃分子要消耗掉五十六电子伏特。尽管转化的数量不多,但是通过计算说明这在地质条件下,仍然是不容忽视的。

此外,怀特黑德,古德曼和布雷格(1951)对含2到30个碳原子的脂肪酸进行了放射化学研究,布雷格和伯尔顿(1946)对环己烷羧酸作了放射化学研究。在所有这些实验中,酸类都是去掉羧基而生成相应的烃类,链状的和环状的脂肪酸都是如此。虽然核子辐射表明能够将潜在的母质转化为石油烃,不过还必须根据地质上出现的原油数量来估价这种转化的效率。曾经尝试通过对推测是生油的层位进行放射性测量,通过将些数据与生油层无机成份所吸收的能量作对比,和通过测定能够转化为烃类的有机成份(假定这类有机质类似于实验室中所试验的有机质),以便定量地估算这一转化效率。

怀特黑德(1950~1951)又根据放射化学反应所产生的烃类的定量数据,以及油田中生油建造的放射性强度和能量吸收的数值,对铀系元素、钍系元素和放射性钾同位素的辐射作用

所能够产生的烃类的数量,进行了计算。结果是每一克有机沉积物在每一百万年中能产生 $3 \times 10^{-7}$ 克烃类,这说明由于放射性的作用所生成的石油为数很少,在任何一个储油层中都只占其中原油的一小部分。

许多研究人员常常会高度估价热能在复杂有机质转化为石油烃的过程中起重要作用的可能性。怀特黑德和布雷格在一九五〇年发现从一种海泥中抽提出来的有机物质,当仅仅加热到 $135^{\circ}\text{C}$ 的时候,就会很快地分解出 $\text{C}_4$ , $\text{C}_5$ ,和 $\text{C}_6$ 的气态烃类。这一研究,如同斯塔特尼钦科所做的实验一样,表明沉积物的有机成分可以在较低的温度下进行热分解。可是海泥在加热的条件下所形成的烃类,对于石油的起源,其意义是值得怀疑的。因为在正常的地温梯度下, $135^{\circ}\text{C}$ 的温度意味着含油建造的深度将超过11,000英尺,但是许许多多油田从来未曾埋藏到这样的深度过。这些判断可以根据最近韦伯和特尔凯陶布(1958)的发现来重新进行考察,他们发现海泥在室温下通过生物化学的作用也会生成庚烷和庚烷以下的气态烃类。

因此当一九五二年由美国石油学会所支持的关于石油的起源的研究宣告结束的时候,对海相有机生油层的微生物学及地球化学的某些方面都已经充分地研究过了。海生细菌或放射化学使生物的有机成份转化为石油的作用被认为在数量上不足以生成储油层中这么多的工业油流。虽然欧克伍德所鉴定的海生植物和石油的润滑油馏份中的旋光性物质近乎相同,已成为除特雷布斯所分离出来的叶琳以外,在海相有机质和石油之间存在着连系的又一个证明。但是对世界上各个大油田中为数这样众多的石油的起源仍然没有能够得到充分的解释。

由于奏貝耳(1943~1946)发现在现代海相沉积物中存在着消耗烃类的细菌,所以就要求采取新的措施,因为采自底土或浅钻岩心的样品,显然必须在进行分析之前,要防止烃类被这些细菌破坏掉。于是在采集时就立即用化学保护剂处理,或者更好地用干冰冻结,就成为

一项不可缺少的手续。

斯米思(1954)用这种方法采集了湾岸地区和加利福尼亚州以及委内瑞拉, 奥里诺科三角洲一带几个不同地点的样品, 以及离开路易西安纳州格兰德岛约七英里处, 在一百零六英尺深处所采集的现代沉积物样品, 其中每100克干沉积物约含0.026~0.032克有机质。对这些有机质进行了色谱分析, 其结果是含烷烃-环烷烃6.0%, 含芳烃1.5%。又用 $C^{14}$ 测定了烃类的地质年龄, 结果是11,800年到14,600年。采自拉古纳马德雷平地, 得克萨斯州和珀利坎岛的藻肥, 也同样含有可观的烃类。其氢对碳的比值为1.92到2.01, 分子量为334到263。埃默伊在加利福尼亚州圣克鲁兹盆地中所采集的沉积物约含有1.9到2.6%的烷烃-环烷烃, 和3.4~16.7%的芳烃, 而在奥里诺科三角洲采来的样品则含有3.9~5.7%的烷烃-环烷烃和2.2~3.7%的芳烃。

在这一工作中, 所分离出来的烃类同泰耳所发现的细菌的新陈代谢的产物, 在数量上虽然相差不多, 但是斯米思认为这些数量已经足够聚集成油田中的石油。

奥尔和埃默伊(1956)在进一步研究了加里福尼亚州南部的现代海相有机沉积物以后, 表示同意斯米思的结论, 并认为, 根据从沉积物中抽提出来的烃类的数量, 计算出潜在的平均生油能力, 约等于从洛杉矶盆地油田中最终可能回收的原油的十倍左右。后来, 埃默伊和霍干(1958)又从沼泽的沉积物以及从加利福尼亚州南部海岸外面的深海盆地的沉积物中, 抽提出气体来进行分析, 结果表明在沉积物中甲烷、乙烷、丁烷、己烷、加上异戊烷、环丁烷、环戊烷、苯和甲苯等烃类气体都是随着深度而增加的。由于甲烷对乙烷的比值很高, 所以看来还需要经过进一步的成岩作用, 这些气体才可能变为与油田中的天然气相似。

关于在现代沉积物中含有烃类气体的上述结论, 同斯提文兹关于湾岸一带现代海相沉积物中含有液态和固态烃类的结论是一致的。斯

提文兹, 布雷, 伊文思(1956)声称在墨西哥湾的海泥中, 其有机遗体总是含有很低浓度的烃类, 大陆土壤的情况也是如此, 但是它们在种类上却与组成石油的烃类有所差异。在墨西哥湾更新世以后所沉积的海泥中, 在这一研究所达到的最大深度为十英尺范围之内, 并没有发现上述那样的油。海泥中有机质的地质年龄, 根据 $C^{14}$ 的测定为3100到9400年。

斯提文兹(1956)在关于石油的起源的探讨中, 重新肯定了上述的结论。他还对于从现代海相沉积的泥土中抽提出来的烃类同在原油中和在伍德佛尔德页岩中所含有的烃类之间的差别, 给以特别的重视。这些差别表现在, 从正二十二烷( $C_{22}H_{46}$ )一直到三十二烷( $C_{32}H_{66}$ ), 其中奇数碳原子的分子同偶数碳原子的分子之间的相对的出现频率上。质谱分析的结果是, 在许多泥土中和在墨西哥海湾现代海泥中, 所能回收的正构烷, 其为奇数碳原子者多于其为偶数碳原子者, 其中含量最丰富的是正二十九烷( $C_{29}H_{60}$ )。而与之相对照的, 原油中和伍德佛尔德页岩中的正构烷分子, 其具有奇数碳原子者与其具有偶数碳原子者一样多。一个浮游生物的样品也没有奇数碳原子比较多的情况。斯提文兹认为这些观测结果的意义还不够清楚, 如果要下结论来肯定海生生物中的烃类是石油烃类的唯一来源, 似乎还太早。

近来门契英(1959)提出, 石油烃类乃是泥土中和近代沉积物中所存在着的微量烃类经过聚集而成的。E. G. 贝克(1959)考虑到这些烃类与石油烃类具有一定的差别, 他提出: 在水悬浮液或水溶液中存在着表面活性剂, 所以能够携带一定的烃类, 从而导致了各种烃类在浓度上的分异。他试图按照同一理论来解译在原油中不出现而在沉积物中出现的奇数碳原子烃类占多数的事实。至于他的有关原油中的烃类是原生的, 而不是从更复杂的物质衍生而来的见解, 与欧克伍德及其合作者在以往的研究中所获得的结论是一致的。

布雷格在一九六零年提出, 原油中的烃类

是由类脂化合物，特别是不饱和的类脂化合物，在细菌的去羧作用和狄尔斯—阿德耳反应的联合作用下生成的。他还指出如果这一理论是正确的话，那么有关脂族烃、脂环烃和芳烃的生成原因也就可以得到阐明。而以往却从来没有能够解释清楚原油中存在着芳香族化合物的问题。

目前有关石油地球化学的研究工作，正在积极进行之中。新的研究资料发表得越来越

多，重要的文章和论文集也不断地出现，事实说明这一个所谓地质科学的“生长点”正在加速地发展着。

当前所有的论断显然还不完善，这是由于现有条件的限制而无法超越的。可以深信随着对未解决的问题作进一步的研究，关于石油成因的观点必将逐步取得一致，并且深信在不远的将来就会取得新的研究成果。

(张义纲译自1963年版“有机地球化学”)