

关于生油岩的反应热力学研究（上篇）

伴随干酪根的低温热解实验的沥青生成

（日）秋久国男、户谷嗣津夫、河井兴三、小島圭二

1. 前 言

在石油勘探技术中地球化学研究的目的之一是预测和查明成油地质带，已经有一些人发表了评价的标准。例如，Philippi（1956）的抽提出的烃量，Ronov（1958）的有机炭含率，Bray和Evans（1961）的CPI，柳下（1962）的转化度等指标。然后近年发表的有法国石油研究所Tissot等的小组基于石油生成机理和它的动力学的思路，研究了在沉积盆地单元中求得成油地质带中石油生成速度的方法。后者的研究的目的在于知悉在成油地质带的所有各个地点上作为时间（埋藏史）的函数的石油形成量。而且，这种研究，结合石油运移、储集机理和地质构造发展史的知识，还可能预测成油潜在能力高的部位和深度。作者认识到基于这种动力学知识评价生油岩的必要性和有用性，作为这基础研究的一个环节，把干酪根作为母质，并把海藻作为它的代用样品进行了热解实验。在这里报告它的一部分，欢迎各位批评指正。

2. 作为油母质的干酪根

这里所述的干酪根是按照Abelson（1967）的定义，即作为有机碎屑埋藏在沉积物中不为（有机）溶剂所溶解的不均一的聚合物。关于意味着石油是在成岩作用后期生成的“干酪根起沉说”，请参阅Abelson（1963, 1967）、Welte（1972）、田口（1975）和石渡（1976）等作过详细解说的文献。这里只是列记这些内容的概略。

（1）原油中的脂肪酸、环烷酸等化合物，以及直链烷烃、环烷烃的存在，表明石油的起源是极为复杂的。这些物质主要是由于干酪根、交键脂肪酸之类和（或）石蜡的热解而产生的。

（2）如果把干酪根在较低温度下加热，则产生轻质烃。

（3）干酪根包含着据认为是高效生油母质的脂肪酸、氨基酸等主要构成单元。

（4）鉴于母岩的全岩有机物中干酪根、抽提的重质杂环化合物、烃类等各自所占的比例与地层最大埋藏深度有关，可以认为母岩中的烃是经过干酪根热解所生成的中间物质而生成的。

（5）母岩中烃的碳同位素比值($\delta^{13}\text{C}$)和它附近油田中的烃的碳同位素比值具有可对比性的例子是比较多的。

作者等进一步扩大解释了上述的干酪根起源说，认为把石油早期成因说也列入这个范畴

亦无妨。即如果像三土(1960)所述的那样：“原石油(Protopetroleum)和真正的石油相比较，除炭、氢以外，含有更多的构成油母质的O、S、N和一些金属。”的话，则富有亲水性有机酸类和亲水性官能团的原石油，不只是像一般认为的那样作为在干酪根生成过程中的副产品，而可能是在干酪根分解(或解吸)过程比较早期形成，并随间隙水一起移动或聚集后成熟而成为石油的。但是，原石油还是一种虚构的东西，今后还有待于作大量的研究。

3. 干酪根的热解反应

3.1、干酪根和它的热性质

如果按照Abelson(1967)，构成生物体的有机物组成，在生物活的时候或死亡后不久可分离出比较简单的各种化合物，它的构成单元也容易测定，但是作为有机碎屑一旦埋于沉积物中，就成为具有复杂的架桥构造的非常不均一的聚合物。如果按照Tissot等(1971)，干酪根由巨大分子形成，在由环烷、芳香族系形成的核的周围，连结了杂原子(O、N、S)和各种官能团的侧链。还有石渡(1976)认为，干酪根在沉积物和沉积岩中必定存在，再有基于其元素组成是各式各样的事实，干酪根的生成过程是由极常见的物质反应形成的。

从以上那样的干酪根性质出发，可以推测它的热解机理决不简单。Weltkamp等(1970)认为，油页岩的热解是受制于扩散的一次反应，它的动力学是在促使干酪根低分子化时，由于一种以上的键系的开裂变得很复杂。还有，他报告了测得的活化能取决于干酪根的分解程度，开始低，逐渐变高，在分解40%以后，达50~60千卡/克分子。而且他们还说，上述的40%的分解后，服从一次反应。这时的活化能，与Keith等(1933)报告的石油热解值为57.1千卡/克分子，是一致的。作者等认为是个问题，在天然条件下的干酪根的分解机理，通常处于未满40%的分解阶段，所以看来并不简单。就煤来说，相对于作为油母质的干酪根，它的直链化合物的比例很小，性质多少有所不同，但是Wisher等(1967)进行了犹塔州的高挥发性沥青炭的热解实验，把分解比例的对数相对于时间作了图，它不是一条直线。他们把这个现象解释为随着分解程度的进行，反应次数有变化。另外石渡(1976)进行了近代沉积物中干酪根的热解实验，他指出测得的重量变化不服从一次反应，其原因是在干酪根反应中，分解反应和重缩合反应是同时进行的。Hanbaba等(1968)进行了吡的连续升温热解实验，为了把这个动态数理统计化，他假定“当产生吡的分解(有机)气体时，多数平行独立的一次反应居支配地位，各个一次反应的活化能和频率因子在某一范围内，具有一个或数个重心分布。”从而适用于高斯函数。Tissot等(1971)把干酪根看作是具有各种类型化学键的物质，他们用各个单独的反应试验抽提性重质杂环化合物(按它们所形成的化合物，将分解反应数理统计化)。下面基于这些事例，尽可能忠实于由干酪根生成沥青的过程，在数理统计处理可能范围内，使之模式化。

3.2、沥青生成反应的模式

图1是干酪根的热解反应模式图。即在这个过程中也同时发生着在本质方百与石油生成

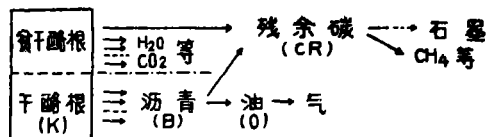
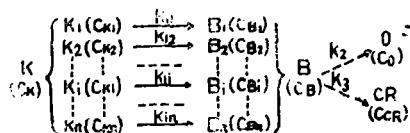


图1 干酪根的热解图解

无关的反应。例如由脱水反应、脱碳酸反应以及由于酪根直接生成重缩合化合物的反应等。不过在这项研究中主要是研究烃的生成过程，特别这次是讨论沥青的生成过程。在以下的讨论中所指的干酪根是除掉图1的无效的干酪根以外的干酪根。

如上所述，干酪根是不同起源的有机物的复合体，构成它的各种有机化合物是由几种不同能量的键系组成的。为了避免由于这样的复杂性所带来的困难，作者等用数理统计处理方法把干酪根中各种化学键用实际上可能近似的数个类型的键系来代表。从而假定n次反应近似于数个一次反应的组合，图2是沥青生成反应的模式。如果一旦干酪根成为沥青，则它以下的分解、重缩合反应机理就变得远为简单了，就近似于单一的一次反应。图2的各箭号为平行独立的一次反应，它的速度常数(k)根据Arrhenius公式 $k = A e^{- (E / R T)}$ (1) 求出。这里A是频率因子，E是活化能，R—气体常数，T是绝对温度。



K_i : 由 i 型化学键组成的干酪根。 K_i 的热解导致 B_i 的形成

B_i : 相应于 K_i 分解的沥青

O: 轻质烃

CR: 残余碳

C: 组份的浓度

k_{1i} : $K_i \rightarrow B_i$ 的特定的反应速度

k_2 : $B \rightarrow O$ 的特定的反应速度

k_3 : $B \rightarrow CR$ 的特定的反应速度

图2 沥青生成过程的反应模式

如果把图2的反应模式用数学式表示之，则各成分的变化速度(反映为浓度)分别表示如下:

$$\frac{dC_{K_i}}{dt} = -k_{1i} C_{K_i} \quad (2)$$

$$\frac{dC_{B_i}}{dt} = k_{1i} C_{K_i} - C_{B_i} (k_2 + k_3) \quad (3)$$

$$\frac{dC_O}{dt} = k_2 \sum_i C_{B_i} \quad (4)$$

$$\frac{dC_{CR}}{dt} = k_3 \sum_i C_{B_i} \quad (5)$$

但是, $C_K = \sum C_{B_i}$, $C_B = \sum C_{B_i}$ 在 T 为恒定时, k 是与时间无关的常数。当 $t=0$ 时, 在 $C_{K_i} = C_{K_{0i}}$, $C_{B_i} = 0$, $C_O = 0$, $C_{CR} = 0$ 的初始条件下, 解上述联立微分方程式如下:

$$C_K = \sum_i C_{K_{0i}} e^{-tk_{1i}} \quad (6)$$

$$C_B = \sum_i \frac{k_{1i} C_{K_{0i}}}{k_{1i} - k_2 - k_3} \left\{ e^{-t(k_2 + k_3)} - e^{-k_{1i}t} \right\} \quad (7)$$

$$C_O = \sum_i \frac{k_2 k_{1i} C_{K_{0i}}}{k_{1i} - k_2 - k_3} \left\{ \frac{1 - e^{-t(k_2 + k_3)}}{k_2 + k_3} - \frac{1 - e^{-tk_{1i}}}{k_{1i}} \right\} \quad (8)$$

$$C_{CR} = \sum_i \frac{k_3 k_{1i} C_{K_{0i}}}{k_{1i} - k_2 - k_3} \left\{ \frac{1 - e^{-t(k_2 + k_3)}}{k_2 + k_3} - \frac{1 - e^{-tk_{1i}}}{k_{1i}} \right\} \quad (9)$$

3.3、动力参数的求法

现在着重研究一下沥青的生成反应, 用方程式(7)作为求它的动力参数的多重回归模式。因变量 C_B 是在两个自变量 T 、 t 的给定条件下的观测值。须求的参数有 $C_{k_{0i}}$, k_{1i} ($i=1 \sim n$), k_2 , k_3 , 但是现在是在低温范围内的实验, 把 $B \rightarrow O + CR$ 的反应从量的方百当作忽视不计并无妨碍, 而且把 k_2 , k_3 作为 0。像在(1)式中看到的, k_{1i} 还包含 A_{1i} 和 E_{1i} 的未知参数。这里在实际应用上是把 $n=4$, 并且予定 E_{1i} 为下列数值:

$E_{11} = 10$ 千卡/克分子

$E_{12} = 20$ 千卡/克分子

$E_{13} = 30$ 千卡/克分子

$E_{14} = 40$ 千卡/克分子

这些值是根据前人的报告 (Zimmery; 1923, Hubby 等; 1950, Tissot, 1969, Connan; 1972, Cunnlins 等; 1972) 基于干酪根 \rightarrow 沥青的反应的活化能范围是 8.4~41.7 千卡/克分子这一事实而选定的。在(7)式, 将 k_2 、 k_3 当作 0, 如果把 k_{1i} 根据(1)式代入, 就成为:

$$C_B = \sum_i C_{K_{0i}} \left\{ 1 - \exp \left(-t A_{1i} e^{-\frac{E_{1i}}{RT}} \right) \right\} \quad (10)$$

因此, 如果在 2 种以上的温度 T 的条件下, 按各加热时间 t 测得了 9 个以上的观测值, 则剩下的 8 个参数 $C_{k_{0i}}$, A_{1i} ($i=1 \sim 4$), 即可按非线性回归求得。为了计算这些值, 采用东大型计算机中心的 HITAC8800/8700 机及 OS 7 HSAP 统计计算程序库 "CMNLR 2"。

3.4、沥青形成的实验

(1) 使用的样品

样品是将市场上卖的海藻(海带)粉碎, 用苯—乙醇混合液(7:3)予先除去可抽提的

成分, 以及从秋田县男鹿半岛的女川层泥岩中用氢氟酸和盐酸处理后单独分离得到的干酪根。但是在后者的干酪根中黄铁矿没有除尽。这些样品的元素分析值列于表1中, 海藻与所谓

表1 样品的元素组成

	C(重量%)	H(重量%)	O*(重量%)	H/C	O/C
海带 I	44.10	6.02	50.12	1.64	0.85
海带 II	42.43	6.04	51.53	1.70	0.91
女川层泥岩的干酪根	62.13	6.02	••	1.16	••

*O = 100 - (C + H)

**未测定, 由于实含黄铁矿灰份

的干酪根相比, 其特征是H、O所占的比例高。对女川层泥岩中的干酪根来说, 没有测得氧的数量, 虽说不能正确评价, 但可以认为大致相当于Forsman和Hunt(1958)所指的“中间型”, 或Tissot等所指的“良质生油岩”。

(2) 实验方法

在内径8mm, 长110mm一端封闭的玻璃管中放入0.5—1g样品, 用扩散泵将氮气置换掉玻璃管中的空气以后封口。把封入样品的玻璃管予热到150℃左右后, 把它插入所设定的200℃以上的温度(例如240°, 260°, 280℃)的电炉炉心中, 在所定的温度下加热数分钟, 并保持±2℃的精度。把这些玻璃管在所定的时间内(例如30分, 1小时, 2小时……10小时……)加热后从炉心取出。用液氮使管子冷却, 并使管内气压下降到1气压以下, 切断玻璃管。在干燥器中退到室温, 使所产生气体逸失, 从它的重量变化中求出气体生成物的重量。然后, 在约70℃条件下干燥、恒重, 测定蒸发逸散的部分, 再求出液体生成物的重量。新生成的沥青进行超声波抽提, 称量, 求出其重量。

样品的C、H分析是用大泽科学公司制的炭氢分析仪CK—M5进行的。

3.5、实验结果

(1) 海藻的等温热解

表2 按海带热解实验数据代入方程式(10)而求得的沥青生成过程的动力参数

化学键类型和它的活化能		海带 I		海带 II	
i	E _{1i} (千卡/克分子)	C _{KO_i} (重量%)	A _{1i} (秒 ⁻¹)	C _{KO_i} (重量%)	A _{1i} (秒 ⁻¹)
1	10	13.6	3.7 × 10 ⁰	10.8	2.1 × 10 ⁰
2	20	23.4	1.4 × 10 ³	18.9	2.3 × 10 ³
3	30	8.4	1.2 × 10 ⁶	3.7	1.2 × 10 ⁶
4	40	7.1	1.0 × 10 ⁹	3.1	1.0 × 10 ⁹

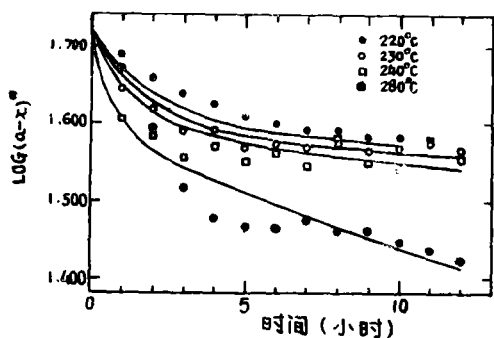


图3 热解海带I在沥专生成过程中 $\log(a-x)$ 和时间的关系。实线是标绘的最小二乘解 (多元相关系数 = 0.957)。

$$*a = \sum C_{K_{O_i}}, X = C_B$$

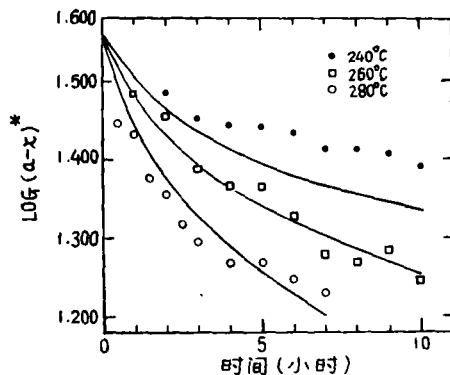


图4 热解海带II在沥专生成过程中 $\log(a-x)$ 和时间的关系。实线是标绘的最小二乘解 (多元相关系数 = 0.945)。

$$*a = \sum C_{K_{O_i}}, X = C_B$$

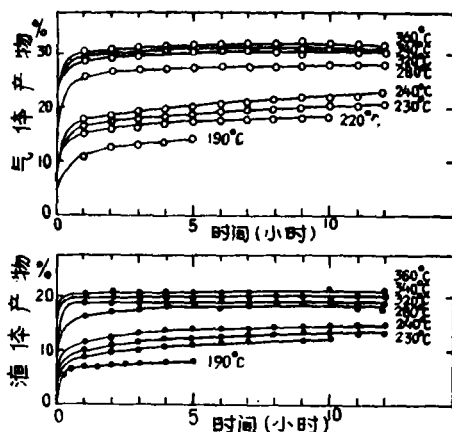


图5 热解海带I生成的液态和气态产物的过程

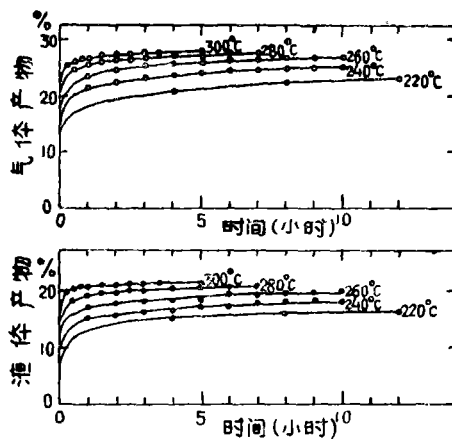


图6 热解海带II生成的液态和气态产物的过程

表2, 图3、4、5、6中表示海藻I、II的等温热解。在加热温度(T)和加热时间(t)下所得的一系列沥专观测值, 按照前述3.3中所示的方法进行回归分析而求出参数 $C_{K_{O_i}}$, A_{1_i} , 这些数值列于表2中。图3、4是把生成的沥专重量变化按照一次反应绘图, 图的纵轴是从具有形成沥专势能的原干酪根的数量 ($a = \sum C_{K_{O_i}}$) 中减去经t时间后分解产生的沥专量所得出的值的对数。图中的实线是用所求得的参数 $C_{K_{O_i}}$, A_{1_i} 描出的回归曲线。假使沥专生成反应是一次反应, 则一次反应数据的标绘应成为直线。因而, 就可知道这个反应不是单纯的一次反应。在把这个反应系列看作是由 $E = 10 \sim 40$ 千卡/克分子的4个值所代表的一次反应的复合系列的场合下, 参与各活化能级反应的干酪根的数量比例用表2的 $C_{K_{O_i}}$ 来表示。海藻

I、II 都是在相当于 $E = 20$ 千卡/克分子时 $C_{K_{O_i}}$ 最大, 此外, 依 $E = 10、30、40$ 千卡/克分子的顺序 $C_{K_{O_i}}$ 变小。还有, 海藻 I 与海藻 II 相比, 相对地来说, 具有更高的生成沥青的势能。一方面, 如表 1 所见的那样, 单纯就元素分析值 (C、H) 来说, 这些样品之间几乎没有有什么差异。这一事实或许意味着, 对于成熟度较低的干酪根来说, 仅仅按照以往的办法 (Forsman 和 Hunt: 1958, McIver: 1967, Tissot 等: 1974), 根据干酪根元素组成比 (H/C、O/C) 来静止地评价它的形成石油势能的大小是危险的。把实验值和由 (10) 式而产生的回归曲线进行比较时, 就可以知道, 图 4 中在 240°C 和 280°C 温度下所得的实验值的标绘对回归曲线来说呈现相互反方向的偏移。我们认为这一事实暗示着, 对 $C_{K_{O_i}}$ 的分解温度的依赖性, 或者意味着, E_{1_i} 的给定值不能很好代表实际的反应。

图 5, 6 中画出了海藻 I, II 的等温热解而产生的气体成分和液体成分的重量变化。虽然没有分析它们的成分组成, 象石渡 (1976) 在有关近代沉积物中干酪根热解实验中所指出的那样, 可以认为大部分是 CO_2 和 H_2O 。这些无机生成物的生成势能, 根据图 5 和图 6 的比较, 就可以明瞭, 与沥青的情况相反, 以海藻 II 为高。

(2) 女川层泥岩的干酪根等温热解实验

把干酪根作为样品的等温热解的结果与前面相同, 列于表 3, 图 7、8、9、中。其中,

表 3 按男鹿半岛女川层泥岩干酪根热解实验数据代入方程式 (10) 而求得的沥青生成过程的动力参数, 以及按 Hubbard 和 Robinson (1950) 修正的数据代入方程式 (11) 而求得在 26.7g.p.t. 科罗拉多油页岩中干酪根热解的动力参数

表 3

化学键类型和 它的活化能		女川层的干酪根				科罗拉多油页岩	
		1克		0.7克			
i	E_{1_i} (千卡/克分子)	$C_{K_{O_i}}$ (重量%)	A_{1_i} (秒 ⁻¹)	$C_{K_{O_i}}$ (重量%)	A_{1_i} (秒 ⁻¹)	$C_{K_{O_i}}$ (重量%)	A_{1_i} (秒 ⁻¹)
1	10	1.9	6.3×10^0	2.1	6.0×10^0	6.0	0.7×10^0
2	20	0.0	1.9×10^3	1.1	1.9×10^3	7.1	0.7×10^3
3	30	6.0	9.4×10^6	3.9	6.4×10^6	19.0	4.6×10^6
4	40	5.2	8.3×10^9	2.3	5.5×10^9	68.1	4.4×10^9

图 7 是用 1 克样品时新生成的沥青重量的一次反应的标绘, 图 8 是用 0.7 克样品时的标绘。虽然用一样大小的玻功管, 可是由于封入样品的重量差别, 在分解生成物的生成方式上可看到某些的不同, 所以要分别对待。即用样品 1 克的场合与用样品 0.7 克场合相比, 从整体来说, 沥青和液体生成物的生成率少许高一些, 而气体生成物的生成率较低。沥青的观测值特别是 0.7 克时的误差大, 它的一次反应标绘与其说是直线, 毋宁说是曲线。但是, 如果与上述的海藻的一次反应标绘相比, 则似乎更接近直线。可以认为, 大概是这种干酪根在自然界已经历了某种程度的热分解, 其中易分解的低能级键系的大部分业已在形成沥青的过程中消耗掉了, 并且形成了更稳定的复合化合物, 向更高能量级的方向偏移。

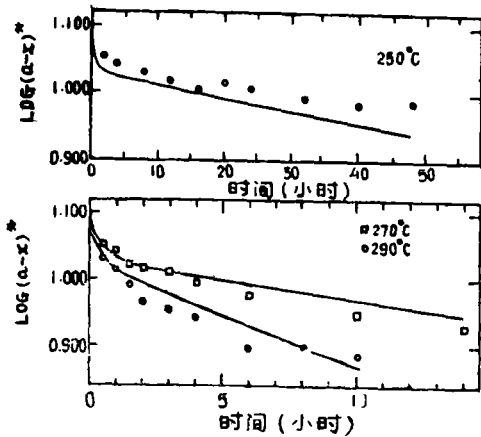


图7 从秋田县男鹿半岛的女川层泥岩中分离出来的干酪根(1克),通过热解,在沥青的生成过程中Log(a-x)和时间的关系。实线是标绘的最小二乘解(多元相关系数=0.950)。* $a = \sum C_{k \cdot i}$, $X = C_B$

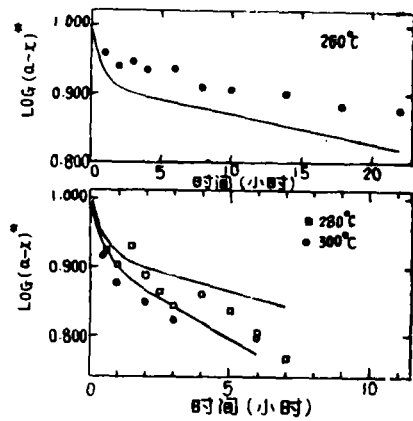


图8 从秋田县男鹿半岛的女川层泥岩中分离出来的干酪根(0.7克),通过热解,在沥青的生成过程中Log(a-x)和时间的关系。实线是标绘的最小二乘解(多元相关系数=0.858)。* $a = \sum C_{k \cdot i}$, $X = C_B$

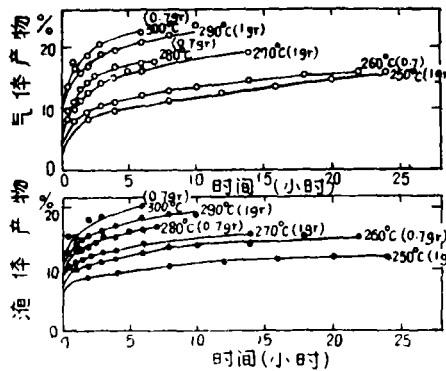


图9 从秋田县男鹿半岛的女川层泥岩中分离出来的干酪根(包括灰份)通过热解生成的液态和气态产物的过程

如果看一下表3中的女川层的干酪根,其 $C_{k \cdot i}$ 的频率分布和它的模型没有多大差别,但是与1克的场合比较,0.7克方面的高能量级的 $C_{k \cdot i}$ 值稍许小一些。顺便说一下,由于封入样品的重量差别而产生差异的主要原因可以认为是在于伴随着分解过程而产生的水蒸气压的主,影响和有机气体发生二次反应影响。尽管前人把支配有机物分解过程的原因归结为以温度为而否定压力的作用,并且有了实验报告(Hawley: 1929, 1930, Uwatoko: 1932, McNab: 1952),但是,另一方面,也有这样的实验报告(Louis和Tossit: 1967),谈到施加在干酪根之上的各种气体和液体的压力差对分解生成物的组成有影响。作者在这次实验中,加热时给予样品的压力是按照样品的分解程度而变化的。假定把液体生成物全当作是 H_2O ,而气体生成物全当作是 CO_2 时,在开始加热五小时以后大体能成为像表4所列的值。

表4 从男鹿半岛女川层泥岩分离出来的干酪根热解5小时后在反应容器内的压力。这些数值是在假定所有的液态和气态产物均相应地为H₂O和CO₂的条件下计标得到的

表4

温 度 (°C)	压 力 (大 气 压)	
	0.7 克	1 克
300	112	—
290	—	144
280	86	—
270	—	108
260	64	—
250	—	76

和海藻的情况相同，干酪根在分解温度的高低两端的实验值的标绘相对于回归曲线来说，呈现出互相相反方向偏离的事实，这暗示着与(1)相同。

关于气体成分和液体成分，如图9中所见的那样，与先述的海藻情况相比，生成曲线的升高比较缓慢，始终表示有增加的趋势。这点可以认为，所用的干酪根是由比较多样的起源物质组成的，而且形成较为热稳定的复合化合物。另外，特别关于气体生成物，从它的臭气来推断，可能由于干酪根中未完全除去的硫化物的分解作用所产生的硫化氢不断发生所致，这点在Espitalie等(1973)的报告中已有推断。关于气体、液体两种成分，在样品为0.7克和1克的情况下，生成的比例稍为存在差异。0.7克时相对地液体成分多，气体成分少。

3.6、科罗拉多油页岩中干酪根的热解

Hubbard和Robinson(1950)认真地进行了科罗拉多油页岩的等温热解，并发表了详细的数据。他们的实验方法是把N₂作为载气流通过程(flow Process)，而与作者采用的分批过程(batch Process)不同。作者用3.2节的反应模式和他们的实验数据标了标。但是，使用的数据是有关作为残渣而残渣下来的干酪根(含有无效的干酪根)的重量百分比，只有直到残渣开始显著增长之前的数据。所以，使用的重回归模式是基于(b)式、(1)式而把k_i代入的下列式子：

$$C_K = \sum_i C_{Koi} \exp\left(-tA_{ii} e^{-(E_{ii}/RT)}\right) \quad (11)$$

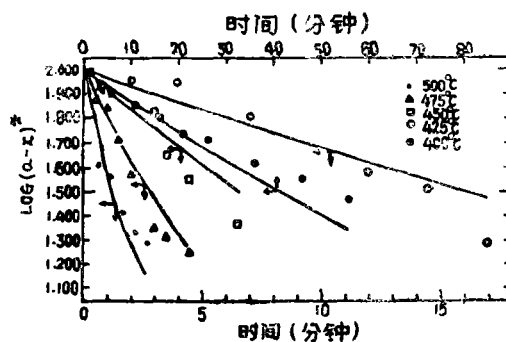


图10 科罗拉多油页岩中干酪根26.7g.p.t.等温热解中Log(a-x)和时间的关系。一次反应的标绘是根据Hubbard和Robinson(1950)的多正的数据。实线是标绘的最小二乘解(多元相关系数=0.983)

$$*a = \sum_i C_{Koi}, \quad X = C_B$$

还有标在图10上的测定值 (C_k) 是对原始数据修正了的数值, 也用来进行计算。关于 Hubbard 等进行的实验, 样品是将油页岩碎成粉末, 作了苯抽提后, 加以 10000 磅/吋² (约 700 kg/cm²) 的压力, 整形成直径 1 cm, 长 6 cm 的圆柱状圆片。这样的样品要达到所定的 400℃ 以上的温度, 不可避免地会推迟一定的时间, 因为样品在插入 3—5 分钟之后, 分解才开始变得显著。所以把各测定值的时间对应于温度, 作了适当的修正。按照 Hubbard 等的论述, 已对 H₂O 做了校正, 但关于 CO₂ 等其他的气体成分就不清楚了。考虑到以上的几点, 把求得的干酪根热解动力学参数列于表 3 中。Hill 和 Dougan (1976) 用相同的数据, 把这干酪根分解反应看作是简单的一次反应, 把活化能量作为 40.0 千卡/克分子进行过计算, 与表 3 的结果进行比较是很有益的。

关于干酪根的热解反应, 如同前面谈及的关于海藻和女川层泥岩干酪根的沥青形成反应那样, 在分解温度的高低两端实验值的描绘, 相对于回归曲线来说, 有相互反方向的偏离 (图 10), 可是, 在最高温度 500℃ 的场合下, 谈不上这种偏离, 可以认为 E_{1i} , C_{k0i} 等发生了变化, 或者由于一旦生成的沥青发生了重缩合化而再次参与干酪根中去所致。

4. 结 束 语

为了从反应热力学方面进行生油岩的产油势能的评价, 若把成油反应过程理解为动力学过程, 那么就必须要用动力学指标来表达。作者在本文中, 描绘了成油过程初期反应的沥青生成模式, 进行了海藻和女川层泥岩干酪根的热解实验。其结果概略如下:

- 1) 在干酪根分解过程中有参与干酪根生成的物质和不参与干酪根生成的物质。
- 2) 沥青的生成过程不是简单的一次反应, 而更近似于数个平行而独立的一次反应的组合。
- 3) 干酪根的热解反应和 (或) 沥青生成反应的特性可用具有几个能量级的键系的干酪根的频率分布来很好地表达。
- 4) 近代海藻的构成单元与第三纪泥岩的干酪根的构成单元相比, 键系能量级更低的物质所占的比例更大些。
- 5) 干酪根的频率分布 (在 3 节中已有叙述) 随着干酪根动力学的成熟过程向高能级方向移动。

本文中心内容是叙述了在实验室中生成沥青的动力学。为了正确理解成油机理, 不能忽视在天然条件下的中间生成物的研究。可是要对实际野外所得的资料进行动态解释时却受样品的限制, 并由于野外地质体的不均一性, 就谈不上完善的了。为了弥补这样的缺点, 我们认为对母岩以及母质体系作加热实验可以得到有益的资料。今后要结合作为本文研究目标的生油岩的反应热力学的产油势能评价方法, 进一步改善沥青生成模式和实验方法, 探讨沥青的组成。

卢书铎译自日本《石油技术协会志》1977年42卷3期, 张义纲校