

湿封闭体系综合效应成油论

何志高

(地质矿产部石油地质中心实验室)

本文提出的湿封闭体系综合效应成油论，主要强调饱和水的封闭的特定地质体系综合效应成油、微生物的直接成油及压力作用的重要性。微生物直接成油作用不是发生甲烷的生成阶段，而是在此阶段的后期，是一种特定的生物化学反应。这是区别于其它生物成油理论的一个标志。

本理论是在研究了原油、高压地层原油（包括油溶气）、沼气及其发酵溶液与发酵过程（包括某些发酵机理）、碳酸盐岩酸解气、油田气、近代与古代沉积物等多种资料，并进行人工沼气和生物作用模拟实验的基础上提出来的。

本石油成因理论将成油的过程分成二个阶段，即成油前期的准备阶段与成油阶段。本文主要从十个方面进行论述。

一、基本论据

1. 细粒碎屑沉积物中有机物质的重新分配

图1是仿生物作用、物理分异作用的模拟实验的素描图。图1表明了有机物质随同各种碎屑物沉积后，在有水存在的条件下，受生物作用以及物理分异作用，重新分配。轻的、颗粒小的有机碎屑在上部；最轻的、细分散状的及胶体状的有机物聚集于沉积物的表面（如箭头所指处。）。

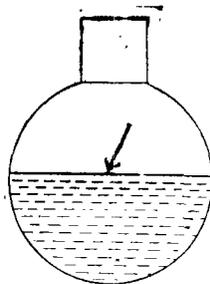


图1 有机物的重新分异作用的模拟实验

2. 准备阶段的生化反应无石油烃类生成

处于水介质条件下的细分散状的有机物质, 无疑进行着生物化学作用。这种作用已为许多研究资料表明。如S.C.Brassell等指出(1984), 尤其在水层和地表沉积中, 微生物的作用是主要的, 它们在甾族化合物的异构化、结构重排、芳构化方面起了重要作用。根据沼气的发酵研究, 可以看到, 在生物化学的初始阶段, 主要生成甲烷和脂肪酸, 无石油烃类生成。

表1是人工沼气、石油气甲烷碳同位素及气体组成资料对比。从表1可见, 随着发酵时间增长, $\delta^{13}\text{C}\%$ 值增大, 二氧化碳碳同位素的变化比甲烷的变化更为明显。发酵19天, 甲烷尚未变到石油类甲烷的碳同位素值范围。二氧化碳碳同位素值、 CO_2/CH_4 比值亦如此。发酵产气中亦未见到乙烷以上重烃的显著含量。因此, 可以认为, 在这个准备阶段, 没有石油烃类生成的成。

表1 沼气、天然气分析资料对比

发酵时间 (天)	CH_4 $\delta^{13}\text{C}\%$ (PDB)	CO_2 $\delta^{13}\text{C}\%$ (PDB)	$\frac{\text{CO}_2}{\text{CH}_4}$ (V/V)	$\frac{\text{C}_2^+}{\Sigma\text{HC}} \cdot 100$ (%)	CO_2 $\delta^{18}\text{O}\%$ (PDB)
2	-53.48	-13.47	0.56	<0.001	-4.88
5	-54.69	-10.45	0.70	<0.001	-4.85
7	-53.95	-8.51	0.87	<0.001	-4.79
9	-53.33	-7.85	1.14	<0.001	-4.63
13	-52.92	-7.50	1.19	<0.001	-4.69
15	-52.75	-8.20	1.22	<0.001	-4.88
17	-52.13	-8.12	1.17	<0.001	-4.39
19	-48.01	-6.77	0.93	<0.001	-4.51
江苏天然气	-30.50	-5.14	≈ 0.01 *	32*	-3.28

* 油溶气资料。

3. 石油烃类气起源于脂肪酸生物脱羧

脂肪酸系生物化学反应的必然产物之一, 不仅为很多研究者所定论, 而且沼气发酵液的分析早已予以肯定。在饱和水的封闭体系中, 从甲酸至丁酸(C_1-C_4)可以与水完全互溶, C_5-C_7 在水中有较大的溶解度。由于封闭体系中饱含水份, C_8-C_{10} 等酸类在水中的溶解量不可低估。这些脂肪酸在封闭体系中发展变化的地球化学前景可以有以下几种情况。

(1) 热分解的可能性小

根据脂肪酸的化学性质, 低级脂肪酸在常压下蒸馏不分解, 即在沸点温度时保持稳定。乙酸沸点 118°C , 丁酸 163°C , 由此可见, 在通常石油存在的温度下, 不会有脂肪酸的热分解、热脱羧作用发生。原油、油田水、古代深部岩石中均已检测出脂肪酸, 即是一种有力的佐证。

此外, 从大量的地球化学研究资料可见, 岩石中的脂肪酸的奇偶碳数化合物的分布与烃类化合物奇偶碳数分布, 随埋深增加其变化趋势不匹配。

假定岩石中的烃类主要是由脂肪酸热脱羧形成，那么，必定是烃类的奇碳优势随埋深增加而增大（或是偶碳优势降低）。事实上，在随深度增加的地质剖面，烃类是奇碳数降低或偶碳数增加（膏盐环境等特殊情况另论），并向奇偶比值（如CPI）接近于1的方向变化。因此，该假定与事实不符，不能成立。烃类不是脂肪酸热脱羧形成。

(2) 生物降解的可能性较少

沼气发酵中普遍存在着脂肪酸的生物降解（即大分子脂肪酸规则地降解为小分子脂肪酸）作用，而且人们期待增强这种降解作用，以达到增加甲烷产率的效益。

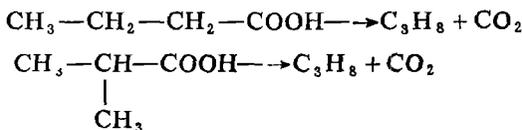
在有水的封闭体系中，虽然不能否定生物降解作用，但是，由于增加了氢气分压（氢气分压增加是必然的），降解反应的生成自由能变化值(ΔG)正值增大，降解作用难于进行（见图2）。并且，这种氢气效应随脂肪酸的碳数增加而增大。因此，可以认为，生物降解反应不是脂肪酸变化的主要反应形式。事实上，从石油富含重烃类的组成特点来看，也不能认为有此种显著的作用发生。

(3) 生物脱羧成烃

作者发现，沼气发酵液中的脂肪酸，按特定的异构体规则处理，脱羧形成的烃类的组成与石油气（选取能反映石油气原始组成特性的高压地层原油中油溶气态烃为代表）组成之间存在着高度的对应相关性。这种相关性主要表现在石油气与脂肪酸两者含量变化曲线的形态一致（图3）以及两组数据的很大的线性相关系数，其值为0.9935。

脂肪酸脱羧成烃的异构体规则，不仅在理论上可以做出解释，而且其本身对应相关性就是一种检验，其脱羧规则如下：

(1) 正丁酸（异丁酸）→ 丙烷



(2) 2-甲基丁酸（正戊酸）→ 正丁烷

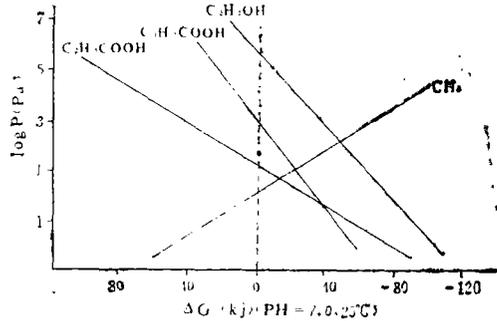


图2 氢分压 (P) 对乙醇、丙酸、丁酸的降解和形成甲烷的自由能变化 (ΔG) 影响 (浓度 10⁻³ mol)

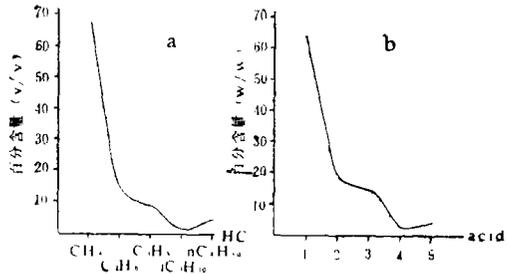
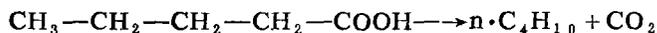
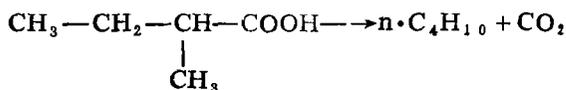


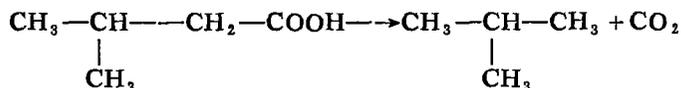
图3 油溶气与脂肪酸组成分布曲线

a为油溶气 b为脂肪酸

- b图中: 1. CH₃COOH 2. CH₃·CH₂·COOH
3. { iso-butyrlic acid
n-butyrlic acid 4. 1/2 iso-pentenoic acid
5. { n-pentenoic acid
1/2 iso-pentenoic acid



(3) 3-甲基丁酸 → 异丁烷



脂肪酸脱羧生成烃类的反应，以乙酸为例，反应的热力学性质可以作如表2的分析。

由表2可见，乙酸脱羧反应，在热力学标准状况下，是放热、熵增、自由能降低的反应。在含水的封闭体系中，温度与压力对上述各热力学状态函数的影响和修正值均较小，不可能导致反应倾向性的变化。

表 2 乙酸脱羧反应的热力学分析

参 数	CH ₃ -COOH(l) → CH ₄ (g) + CO ₂ (g)			参 数 变 化 值
	ΔHf°	-487.3	-74.9	
S°	159.9	186.3	213.8	ΔS = 240.1J/deg·mol
ΔGf°	-392.7	-50.87	-394.7	ΔG = -52.8kJ/mol

根据CRC热力学规则及有关的资料，求得的丙酸及其更高分子脂肪酸脱羧反应，其吉氏自由能变化值ΔG均约为-41kJ/mol（对整体反应来说是kJ/反应），它们均在生物生理变化能量级范围（32—50kJ/mol）。

4. 成岩阶段成烃

碳酸盐岩研究表明（参考文献4及何志高“碳酸盐岩找油的一个重要领域”1985），用酸分解碳酸盐矿物后所释放出来的烃类，是一种封闭的、被矿物裹夹的烃类，是在碳酸盐矿物结晶成岩过程中生成的原生烃类。这些烃类如表3表示，其组成、异构体比值以及碳同位素比值均系石油烃类。由此可见，形成石油气态烃类的时间相当于碳酸盐岩的固结成岩期。

表 3 碳酸盐岩酸解气与油田气对比

项 目 样 品 类	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	$\frac{n\text{C}_4\text{H}_{10}}{i\text{C}_4\text{H}_{10}}$	$\frac{C_2^+}{\Sigma HC} \times 100$
	δ ¹³ C‰ (PDB)	δ ¹³ C‰ (PDB)	δ ¹³ C‰ (PDB)	δ ¹³ C‰ (PDB)	(V/V)	(%)
酸解气(T岩心)	-53.05	-28.17	-26.57	-26.09	1.13*	22.1
酸解气(P岩心)	-34.66	-26.44	-24.35			
江苏油田气 Ed	-46.28	-32.80	-29.41	-28.75	2.8	32.2
江苏天然气 Ef	-37.93	-27.81	-26.22	-26.43	2.5	9.9

*. 24个样品平均值

5. 油、气同生于同一封闭体系

油（气）勘探与开发的事实表明，多数工业油藏，有油必有气，油与气共存。本文

所研究的苏北下第三系油田原油与油溶气具有同生的特点,油、气之间的关系极为密切,它们的生成条件一致,并且聚集、保存在一个储油构造之中。

这些结论是在系统地研究了苏北原油油源及高压地层原油与油溶气态烃的关系(何志高,苏北下第三系原油油源探讨,1981)之后得出的主要论据有:

(1)油溶气的组成变化与油层压力关系极大,而与油层温度、深度无直接的关系;

(2)原油产层深度(温度)与原油正烷烃色谱主峰碳数毫无关系,与 $<250^{\circ}\text{C}$ 轻馏分量亦无关,其深度与馏分量之间的线性相关系数为 -0.058 。此种情况与Yolande Califert(法1968)的模拟实验资料一致,即原油在高温、高压条件下(230°C 、 $300 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、72h),没有 C_1 — C_5 的低分子烃类产生;

(3)根据油溶气中二氧化碳、氮气的含量很低及其含量变化等特点和原油本身正构烷烃的分布特征,可以判断出所研究的原油未遭受生物降解和游离氧的氧化作用。

上述三种论据表明了溶解于原油中的气体的原生性。既然沸点、临界温度、临界压力均很低的原生的气体都能得以保存,并不扩散损失,那么,这个形成油气的体系必然具有封闭的性质。因此,石油生成必定需要一种封闭的体系。

6. 压力效应

从大量的石油地质现象以及高压地层原油性质与地面原油性质对比,可以看到压力在石油运移、聚集等方面的重要作用。

图4的样品是鄂尔多斯盆地南缘四郎庙构造钻井深约800m处取得的岩心(系硅质胶结物为主的粉砂岩,储油物性很差,有效孔隙率约10%,绝对渗透率 $<0.1 \text{ mD}$)。图4左,是新鲜岩心劈开面,裂隙中充填原油,裂隙周围无任何石油显示;图4右是散落在井场附近土壤中达数年之久的与新鲜岩心相似的岩心的劈开面,裂隙周围以及整个岩石孔隙中充填着石油。这些现象相当普遍。四郎庙构造三叠系砂岩,发育着垂直层理与平行层理的裂隙,裂隙中含油,宽度约数毫米不等。除此之外,碳酸盐岩亦具有类似现象。例如,鄂尔多斯盆地安定组泥灰岩、苏南奥陶系灰岩均能看到岩心放置一段时间后、石油向裂隙周围扩散的情况。

笔者认为,上述现象可以表明压力的作用导致了石油在岩心中分布状态的变化。当压力高时,分散的石油聚集为聚集状态的石油,活动于岩石的裂隙通道之中,并且由于石油分子间增强了的结合力,更强有力地结合在一起,因而很难向渗透率很低的裂隙围岩渗透;当压力降低以后,石油扩散渗透到了物性很差围岩。前者就是分散石油的聚集效应,后者就是聚集状态石油的分散。

图5是原油粘度与压力关系线。众所周知,粘度是分子间的内摩擦力指标,它的大小指示着分子间作用力的强弱。不难理解,随着压力增大,分子间距离缩短,其作用力增强,表征内摩擦力大小的粘度必然增高。对于富含非烃的原油来说,极性分子可产生的诱导偶极,导致分子间的作用力比高演化程度的原油更大。因此,压力尤其对初生态的分散的重油的聚集效应更大。

另一方面,压力增加,低分子烃类液化程度与数量都随之增加,这对石油的运移、

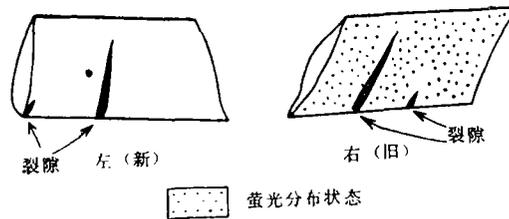


图4 裂隙中充填石油的粉砂岩上的压力效应

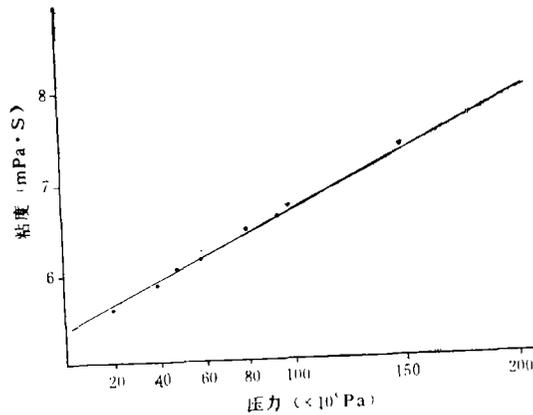


图5 压力—粘度变化关系图

实现大规模的石油聚集是极有益处的。

7. 热效应

随沉积埋深作用增强，温度增高，热效应从小到大。这种热效应，主要有三种形式：

(1) 热降解作用增加烃类数量的效应

很多事实早已表明，无论原油本身或者岩石抽提物，随深度增加，烃类增加。无疑，在封闭体系中，这种热降解作用是普遍存在的。

(2) 增压效应

由于温度增高，烃类汽化增加，气体膨胀，导致增大压力。

(3) 降低石油粘度的效应

随温度增高，石油粘度降低，无疑这种效应是很有利于石油运移的。

上述三种效应是显而易见的，勿须赘述。

8. 初生的、含水的封闭体系实例

通过对我国海洋一口井的现代沉积物（淤泥）覆盖下的第四纪粉砂岩的小间距取样的研究，业已发现，在淤泥底部的泥质粉砂岩是一个已有石油生成的初生的含水封闭体系，这种石油处于0—1m的范围内，如表4所示。

表4中资料表明，现代沉积物覆盖下的泥质粉砂岩，0—1m中抽取物，确系石油，随着粉砂岩往下部方向变化，石油类物质相应减少，这种变化可以看成是石油早期的向上运移的作用。由此可见，石油的生成时间是在成岩作用阶段；石油生成的场所，是含水的封闭体系。同时，还可看到石油早期的运移以及与石油生成紧密相连系的石油运移、聚集作用。

表4 封闭体系成油典型实例资料

样品位置 (m)	岩性	抽提物族组份				芳烃红外光谱 A810/A750
		饱和烃 (%)	芳烃 (%)	胶质 (%)	沥青质 (%)	
0—1	泥质粉砂岩	52.0	8.8	37.5	3.5	0.82
1—2	"	24.0	5.5	62.5	7.9	0.70
4—5	"	9.7	4.9	75.7	9.8	0.50

9. 油田实际

饱含水的封闭体系综合效应成油理论，可以阐述大量的石油地质问题。略举例如下：

(1) 很多“不成熟”原油以及找不到对应的“生油岩”的油田均可获得合理的解释。这是不言而喻的，因为，本理论认为，原油从生成后，随即就有运移、聚集，且这些石油是富含胶质与沥青质的，故而显示出“不成熟”性；本理论认为，石油不是从“生油岩”中生成后向储集岩中运移的。当然不会存在“富含有机质的致密的生油岩。”

(2) 据油田中的大量碎屑岩样品的地球化学分析，其结果具有这样的规律：凡是砂质或含砂质的泥岩，“生油指标”较高。我国泌阳油田的资料尤有说服力。这些规律的起因可以归纳为：砂质或含砂的沉积物，比泥质沉积物具有较大的孔隙度，因而，含水较多，微生物对沉积有机物质的改造作用，时间更长，改造的程度更深，生油作用更彻底，生油“指标”也就更高。

(3) 碳酸盐岩地区沉积相变带富含石油的规律¹⁾。碳酸盐岩地区介于碎屑与碳酸盐沉积之间的相变带，由于具有较高的孔隙度，因而，含水较多，同理，生成石油的作用更强烈。当然，这种体系必然富含石油。

总之，凡是干酪根热降解成油理论难于解释的问题，诸如，苏北油田的油源问题，冀中一些油田的石油储量等等问题都可以得到合理解释。

10. 油藏形成的伴生迹象

油藏形成时，它必定伴随着岩性、水及周围介质的特定的物理及化学变化。能正确解释这些变化是对油气成因理论的一种检验。

本文主要解释下列一些伴生迹象：

(1) 油田水含脂肪酸较高。根据研究，油田水中脂肪酸含量可高达2000ppm以上。按本成油理论，低分子烃类系水溶液中的脂肪酸，由微生物脱羧直接形成。因此，与石油伴生的油田水必然含有较高的脂肪酸。

1) 何志高，窄而厚的相变带沉积物富含石油，1985。

- (2) 原生封闭油田水呈碱性, $\text{pH} > 7$;
- (3) 地球化学勘探方法 ΔC 的 CO_2 的形成机理;
- (4) 石油储层次生孔隙的形成。

上述(2)、(3)、(4)三种伴生迹象,均可以用本理论的同一机理解释。因为,石油烃类是脂肪酸脱羧形成,即形成烃类的同时,形成二氧化碳。一分子烃类对应一分子的二氧化碳。所以,二氧化碳与石油关系极为密切,而且,二氧化碳的数量极为丰富。二氧化碳与围岩或胶结物中的碳酸盐矿物,在有水存在的条件下,发生反应。使得水呈碱性,并使储层中碳酸盐胶结物溶解,形成次生孔隙;形成的二氧化碳必定向上部或围岩扩散(或通过其水的作用进入上部的沉积物、地表土壤等),造成 ΔC 这种侵蚀性的二氧化碳与油藏的紧密相依的关系。

二、结 论

本理论对油气生成的时间、地点、方式以及条件作如下论述:

生油前期——准备阶段

有机物(包括陆源的与水生的)随同各类碎屑物沉积后,在未失去游离水前,受着生物化学作用和各种分异作用的影响,重新分配,最轻的细分散状的以及胶体状的有机物聚集在细粒沉积物(如泥质)的表面,并和上部继续沉积覆盖的粗碎屑(如砂粒)相混,从而处于含水的多孔介质之中。这种孔隙中的有机物质在继续进行微生物“发酵”作用的时候,沉积覆盖了另一个沉积旋回的细粒沉积物,此种沉积物作为盖层,从而形成一个隔氧的饱含水的封闭体系。

在此饱含水的封闭体系中,有机物质经微生物的长期的彻底改造,形成各种脂肪酸类、类石油胶质、类石油沥青质以及甲烷等。此阶段类似于人工沼气发酵。这个阶段无生油作用发生,仅是一种生油前期的准备阶段,亦可称为形成甲烷与脂肪酸阶段。

成油——聚集阶段

在饱含水的封闭体系中,继形成脂肪酸的生化反应之后,开始了脂肪酸的脱羧生物化学反应。这种反应形成各种气态烃类以及各种高分子烃类。这些烃类,加上胶质与沥青质,构成了早期生成的石油。这个阶段相当于碳酸盐岩的固结成岩期。

随着埋深作用增强及气态烃、可汽化的烃类等气体的生成,体系中的压力随之增大,温度增高。由于压力与温度的作用,分散的石油聚集成体积大小不等、含油级别不同的含油体。温度的另一种作用是类石油胶质及类石油沥青质降解形成一部分烃类、胶质与沥青质。这部分烃类与生物作用(即脂肪酸脱羧)形成的烃类构成了封闭体系中全部石油烃类之总和。

在高渗透性的饱含水的封闭体系中,所形成的气态烃(伴生气)、液态烃、胶质及沥青质,在压力的作用下,气态烃进一步液化,石油各组份分子间内聚力增强、相互溶解性增强、粘度降低、运移能力增强、分散状的石油聚集成一个整体,并受岩性等条件的影响,最终形成规模不等的油藏。

(收稿日期:1986年11月5日)

参 考 文 献

- [1] S.C.Brassell et al, 1984, Isomerisation, rearrangement and aromatisation of steroids in distinguishing early stages of diagenesis *org Geochem* vol, 6, p.11—23.
- [2] W.K.Seifert, Carboxylic Acids in petroleum and Sediments *Fortschritte chem org Naturst*, No.32.
- [3] M.J.Mcinerney et al, *Fuels From Biomass and Wastes*, p.277—293.
- [4] 何志高, 1981, 松辽及其他陆相盆地生油岩地球化学基本特征, 石油实验地质, 第3卷第3期.
- [5] Yoland Califert, Jean—Louis Qudin et Bernard van de weide *Evolution experimental d'huiles brutes et de fractions d'huiles brutes sous l'influence de la temperature de la pression et de mineraux*, *Advances in org Geochem*, 1968.
- [6] W.Duchscherer *Geochemical Methods of prospecting for hydrocarbons, oil and gas Journal*, Dec 1980.
- [7] 张朴瑚, 1984, 克拉玛依上二迭统粗碎屑储集体中自生沸石的析出与孔隙演化, 地质出版社.

A THEORY FOR PETROLEUM GENERATION UNDER INTEGRATED EFFECTS OF AQUEOUS CLOSE SYSTEM

He Zhigao

(Central Laboratory of Petroleum Geology,
Ministry of Geology and Mineral Resources)

Abstract

In this paper, it emphasizes the significance of petroleum generation under integrated effects of highly water saturated close geological system, oil is directly generated from bacterial action under geopressure. So that the author of the paper advances a "Theory for Petroleum Generation under Integrated Effects of Aqueous Close System". It is suggested that petroleum generation from bacterial action occurs at the late stage of methane generation. It is therefore a special biochemical reaction. This point is a distinctly different from other biological theories of petroleum generation.