

探求石油勘探地球化学新参数的尝试^①

J.W.史密斯 T.O.吉尔伯特

(澳大利亚CSIRO地球科学勘探部)

B.D.巴茨

(澳大利亚Macquarie大学化学系)

本文主要对澳大利亚高含量蜡和正烷烃的陆源原油的成因及生成潜量进行研究。研究中作者发现,采用目前已有的地球化学方法难以解释其成因及生成潜量。为此,作者通过水热解和氢化反应试验,提出把化学结构作为一种控制因素,以源岩中热稳定的长链和正烷基组份作为该原油的预测和评价标准。

引 言

除在莱克斯·恩特伦斯和巴罗岛等地所见,以微生物降解作用形成的原油外(Powell and McKirdy, 1976; Thomas, 1982),大部分澳大利亚陆源原油均高含蜡,并具有典型的正构烷烃特征。正构酸、正构酯、正构醇等等长链正烷烃及其母质,并不是在沉积物成熟过程生成的(大概除有微生物补给外),却能代表以陆生植物为主的原始有机物中保存下来的组份。据此可知,具有生成澳大利亚型含蜡原油潜量的未成熟源岩可能含有一定量的长链正烷基组份。反之,不管沉积层中其它预测参数看上去多么有远景,如果长链正烷基含量不足,也不会形成典型的澳大利亚含蜡原油。大多数原生澳大利亚型原油明显含有大量正构烷烃,然而,现在还没有标准地球化学试验或地球化学参数来评价不成熟源岩的勘探前景,以便直接确定正构烷烃的潜量,或利用澳大利亚型原油的这种关键特征。

虽然化学方法一般在石油勘探活动中不起主导作用,但遇到一些难题,如要预测可能发现的是气态还是液态烃,如果能采用严谨的化学研究方法来解释现行勘探参数,也许能减少上述难题,至少,能获得进一步的认识。

因此,本文的主要目标在于:

- (1) 引入并且说明指导石油预测的概念,即采用未成熟源岩中正构烷烃的潜量,而不是采用现在流行不大严谨的地球化学特征参数。
- (2) 重新评价和进一步发展适合测定未成熟源岩正构烷烃的简便实验手段。
- (3) 确定在未成熟沉积物中正烷基化合物的热稳定性及石油的成熟程度。
- (4) 研究吉普斯兰(Gippsland)盆地的几组样品,为讨论和评价提供更多的实验数据。

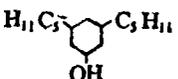
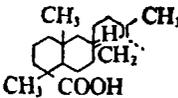
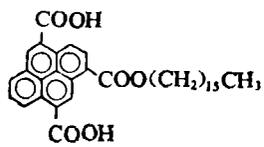
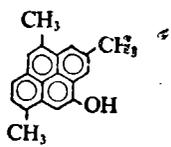
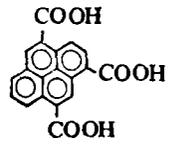
^①本文为孙肇才在澳大利亚向作者本人的特约稿。

现有手段的评价

1. 元素分析

源岩评价常用的一种方法,是根据元素分析(碳、氢、氧的含量),把源岩分为 I、II、III 型干酪根,有时还能分出 IV 型干酪根。实践证明,这种分类法能很好地说明煤的化学组份随成熟度增加而出现的变化,并且表明干酪根成熟演化途径和显微组份类型(Tissot和Welte, 1984)。但令人不安的是,根据源岩元素构成预测液态烃潜量所要求的量子跃迁很大,如果长链正烷烃在原油的生成中起关键作用,正如本文所探讨的,这种预测就难以进行。表1和图1的计算数据即说明了这一点,其中一系列化合物类

表1 典型化合物及其混合物中的长链正烷烃的理论潜量

化合物	结构式	分子式	H/C	O/C	长链正烷烃理论期望值(%)
A	<chem>CH3(CH2)14CH2OH</chem>	$C_{16}H_{34}O$	2.12	0.062	93
B	<chem>CH3(CH2)14COOH</chem>	$C_{16}H_{32}O_2$	2.00	0.125	83
C		$C_{16}H_{32}O$	2.00	0.062	0
D*		$C_{18}H_{28}O_2$	1.61	0.111	0
E		$C_{35}H_{42}O_6$	1.20	0.171	41
F		$C_{19}H_{16}O$	0.84	0.053	0
G		$C_{19}H_{10}O_6$	0.53	0.316	0
E/G**	-	$C_{34}H_{32}O_{12}$	0.96	0.222	25
B/G**	-	$C_{35}H_{42}O_8$	1.20	0.229	36
C/G**	-	$C_{35}H_{42}O_7$	1.20	0.200	0

• Welson等(1984)提出的褐煤树脂聚合物结构;
 • 按摩尔比例混合。

型中有的含有长链正烷基组份。这些化合物的选择仅仅根据碳质沉积物中的化合物的碳、氢、氧的含量，而不表示其碳、氢、氧的组构。这些化合物的H/C、O/C比基本相似，在某种程度上说甚至高于煤层中发现的化合物及干酪根的H/C、O/C比。这些数据旨在说明碳、氢、氧的含量，不可作为长链($\geq C_{14}$)正烷烃的可靠指标，因此也不能作为预测石油潜量的可靠指标。从表1可知二戊基环己醇(C)，虽元素组成极有希望，但不能形成长链正烷烃($\geq nC_{14}$)；而十六碳烯酸(B)和十六醇(A)的元素则组成相似，具有很好的正烷烃潜量。同样，酯、等分子量的三羧酸(G)、十六碳烯酸(B)以及与二戊基取代的十六醇(C)的混合物，虽然其H/C比值相似，但生成正烷烃的能力各不相同，而且与O/C比值无任何联系。由于沉积物中保存下来的有机质实际上是由不同复杂的混合物组成，而且它们的化学组份和类型变化范围很大，所以单凭上述简单模式中的化合物数据，从如此复杂的混合物中的元素成分预测正构烷烃的潜量，其困难是不言而喻的。

2. 岩石分析

主要着眼于勘探的干酪根分类方法的进一步研究表明，形成液态烃的主要煤岩组份的顺序为：壳质组、镜质组。这一变化趋势与其氢含量的下降势(Thomas, 1982)及相应的H/C和O/C原子比(图1)是一致的。这一判断大体属实，但似乎不适用于预测正烷烃的潜量。例如，就氢化作用而言，在澳大利亚镜质组及相近的惰质组中的正烷烃含量上未观察到有规律的差异性(Evans等人, 1984)。此外，Taylor和Liu(1984)用透射电子显微镜(TEM)展示了镜质组样品的非均匀性，而其中某些样品就含有丰富的细菌类酯类。虽然还未获得惰质组的相应数据，上述发现说明如壳质组和其它煤岩组份在确定液态烃潜量时会有重大意义的话，那么，是TEM观察的显微组份的详细成分，而不是以其粗略的煤岩组份分类。此外，这些发现能以TEM可辨认组份对Evans等人(1984)的研究成果提供解释。这样，对公认的镜质组预测性就发生疑问，因为在澳大利亚褐煤中，作为壳质体的主要组份的树脂体可能没有生成正烷烃的能力(Shanmugam, 1985; Rigby等人, 1987)，而孢子体中可提取的正烷烃含量比含有大量正烷烃的英国煤层中所含镜质体高2—3倍(Allan和Douglas, 1977)。这些资料进一步证实了这么一种观点，即根据煤岩组份的分布评价源岩潜量的方法需要更为严谨。

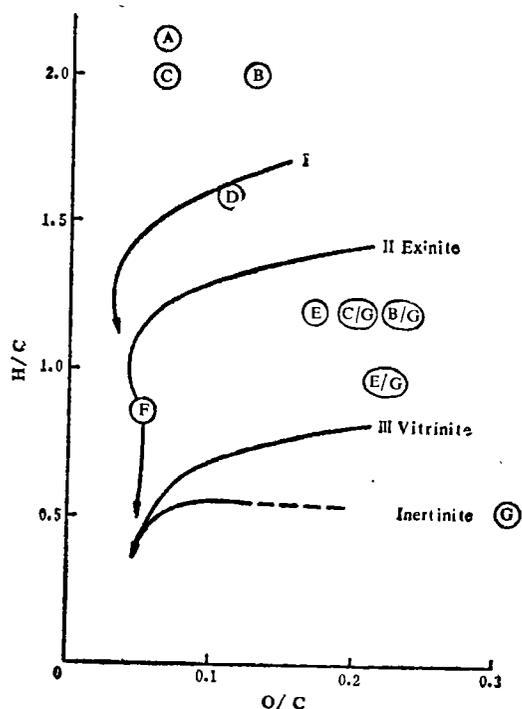


图1 表1的典型化合物基本组成与干酪根、煤岩组份演化途径的关系图
(据Thomas, 1982; Tissot and Welte, 1984)

这些发现能以TEM可辨认组份对Evans等人(1984)的研究成果提供解释。这样，对公认的镜质组预测性就发生疑问，因为在澳大利亚褐煤中，作为壳质体的主要组份的树脂体可能没有生成正烷烃的能力(Shanmugam, 1985; Rigby等人, 1987)，而孢子体中可提取的正烷烃含量比含有大量正烷烃的英国煤层中所含镜质体高2—3倍(Allan和Douglas, 1977)。这些资料进一步证实了这么一种观点，即根据煤岩组份的分布评价源岩潜量的方法需要更为严谨。

3. 热解

业已证实,热解/气相色谱法是源岩评价中最为有效的热解分析方法。如图2所示,热生成的正烯烃/正烷烃这对化合物的量,按藻质体、孢质体、镜质体的序列减少,该法可把煤岩组份理想地分成不同类型。然而,在解释这些数据时出现困难,因为目前主要通过标准聚合物共同热解解决定量问题,因此仍不能确定热解物中的正烯烃/正烷烃对的化学源。这些烯烃/烷烃对主要是含杂原子化合物的混合物热解的产物,同时它们生成时必然发生的碳/碳键断裂,这些过程又决定于正烷烃母质的化学性质以及由此产生的热稳定性还左右着生成过程的时间。所以,了解源岩中正烷基组份出现的化学形式,是弄清石油生成(在此,正烷烃)的关键(Rigby等人,1987; Smith等人,1987)。例如,图2热解图所见的对子是由热稳定正烷基芳烃类衍生的,它们对沉积物中液态烃中的贡献可忽略不计,因为分子的热破裂和正烷基组份的释放可能大大晚于“油窗”。

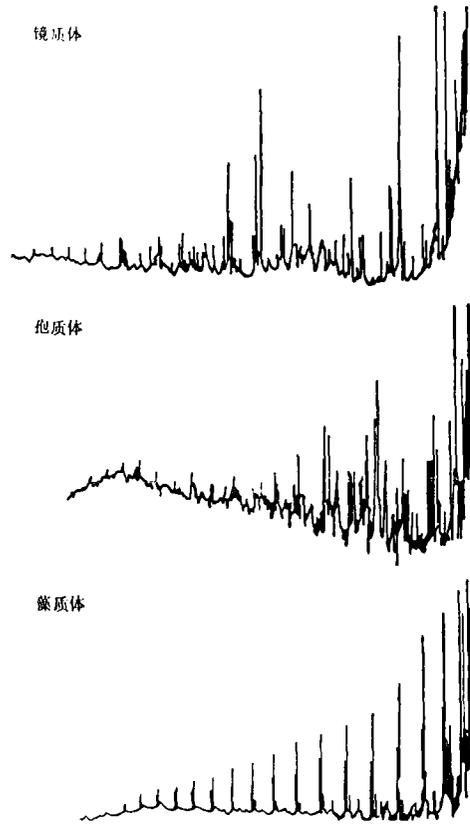


图2 煤中镜质体、孢质体和藻质体的热解色谱图 (据Larter and Douglas, 1980)

初步研究

在对Morwell 露天矿一系列褐煤煤岩类型进行初步研究中(Rigby等人,1987)至少观察到2种不同的正烷烃源,其加氢(Evans, 1984)和水热解(Brooks和Smith, 1969; Winters等人, 1983)的反应程度也不同。另外,用溶剂萃取、加氢及水热解得出的正烷烃、支链、环烷烃的绝对和相对量不能直接与其化学成分、岩石成分相对应,而且水热解产生的正烷烃量多于加氢反应和溶剂萃取的正烷烃量(图3)。

由此人们立刻产生疑问,水热解反应

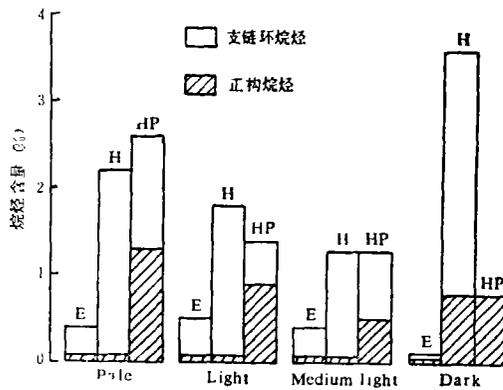


图3 莫韦尔褐煤以萃取(E)、加氢(H)和水热解(HP)反应所获的正烷烃、支链烷、环烃的产量图

释放的正烷烃明显多于加氢反应,那么其来源是什么?沉积物水热解是否能确切评价正烷烃潜量?

实 验

1. 选样

(1) 煤:根据已确定的煤岩类型的颜色和化学成分及岩性之间的对比关系,从岩芯LY1276(维多利亚洲Loy Yang地区)选出一组煤样,岩性类型分为灰白、浅、中浅、中黑及黑色,Chaffee等人(1981,1983)曾详细描述、研究了这批煤样。

(2) 典型化合物:选择这些化合物,是因为其类型能代表可能出现于不成熟沉积物的含长链正烷基的那些化合物,同时也是具有生成长链正烷烃能力的化合物。已鉴定的化合物包括正十六碳烯酸、正十八醇、正十六烷基正十六烷酸酯(鲸蜡)、二正十六基乙醚及二正十五基酮(棕榈酮)。同时还测出正构和支链十八烷基取代的苯和环戊烷。

2. 分析步骤

(1) 煤样:把煤样破碎为200 μm ,置入一预先抽洗过的索氏抽提器中,用重新蒸馏过的AR苯连续抽提48小时。在60 $^{\circ}\text{C}$ 时用一旋转蒸发器除去提取液中大部分苯,残余的溶液于室温下在一股干氮气中蒸发。把提取液填入一根30 \times 1cm的色谱柱,柱内先填充6cm的氧化铝,再填入12cm的二氧化硅。用戊烷洗脱提取液中的烷烃馏份。通过气相色谱,用一根SGE 50m \times 0.2mm IOSE-30WCOT石英毛细柱分析甲烷,柱温保持在10 $^{\circ}\text{C}$,2分钟后,以4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 程序升温至290 $^{\circ}\text{C}$,加入内标物,以进行定量分析。

做加氢实验时,使煤样在10%(w·w)铜铬铁催化剂中加热12个小时,温度控制在278 $^{\circ}\text{C}$,初始氢压为8.3MPa(Evans等人,1984),从生成物中回收烷烃。水热解分析采用Hesp和Rigby(1973)的方法。煤样(1—2g)在330 $^{\circ}\text{C}$ 下用2g水加热3天。

(2) 典型化合物:加氢反应、水热解分析、测定烷烃产率及分布情况时的条件大体与煤样分析相同,只是十八烷基苯水热解分析时反应温度升到350 $^{\circ}\text{C}$,以评价该化合物的热稳定性。含碳物质(煤或干酪根)已表明在促进这两种反应中起着关键作用,但却被不恰当地当作一种催化剂/氢的供给体(Brooks和Smith,1969;Evans等人,1984;Hoering,1984;Smith等人,1987)。因此,莫韦尔褐煤经称重,按不同比例(C 71.5%、H₂ 4.9%、N₂ 0.7%、S 0.7%、O₂ 23.4%)加到各反应物中,对由煤生成的生成物、产率的所有数据作了校正。

结 果

1. Lov Yang煤岩类型

表2是褐煤煤岩组份的化学和分析结果数据,及用溶剂萃取、加氢、水热解分析获得的正构、支链、环烷烃的产率。在所有分析实例中,溶剂萃取所获的烷烃产率明显低

于加氢反应和水热解分析。煤岩类型由暗到亮的过渡中，化学成分的细节变化及类脂质含量的明显增加并未引起烷烃产物的逐渐增加。

而灰白色煤岩型的结果属于例外。尽管根据煤岩分析几乎无法与浅色煤岩型分开，然而与其它煤岩型相比，其H/C原子比值要大得多，而且在所有实验条件下，其总烃、正烷烃的产率也高得多。元素成分不同于以前有关这类煤岩分析报道，但煤岩分析却极为相似(Chaffee等人,1983)。该样品被认为是不典型的。

图4是溶剂萃取、加氢及水热解分析产生的典型烷烃分布。灰白煤岩(表2)型经加氢和水热解分析所获的正烷烃产率非常相似，但在这些生成物中正烷烃分布差异则很明显。对这种差异的解释是氢化作用能把大量的偶碳原子数的正酸、正醇、正酯等直接转变成相应的正烷烃。而水热解反应能同时促进脱羧和氢化作用，生成的正烷烃有均匀分布的趋向。

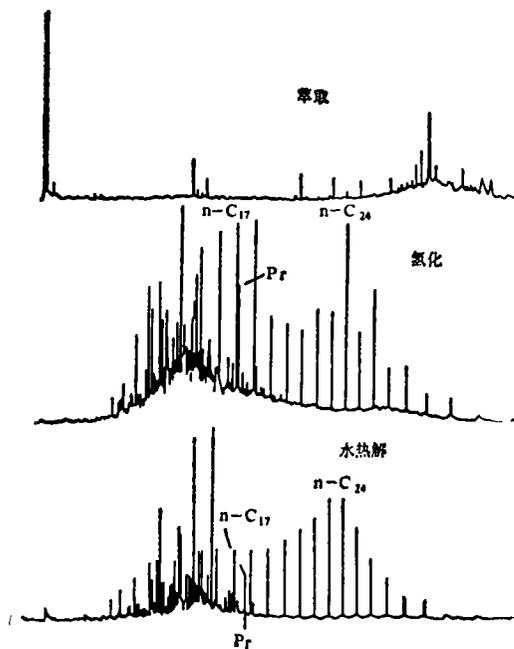


图4 Loy Yang煤岩类型萃取、加氢、水热解反应产物色谱图

表2 Loy Yang煤岩类型的元素组成、煤岩组份及烃类含量表

岩 性 描 述		灰白	浅*	中浅	中深	深	
化 学 分 析	H/C	1.07	0.85	0.83	0.80	0.78	
	O/C	0.25	0.25	n.d.	0.26	0.23	
组份分析(%)	腐殖组	84.8	85.9	96.2***	95.8***	97.4***	
	壳质组	12.2	13.1	3.4***	4.2***	1.8***	
	惰质组	3.0	1.0	0.4***	0.0***	0.8***	
烷 烃 烃 量 (%)	溶剂萃取	正烷烃	0.8	Tr	n.d.	n.d.	0.05
		总烷烃	1.8	0.2	n.d.	n.d.	0.02
	加氢反应	正烷烃	2.6	1.5	n.d.	n.d.	1.1
		总烷烃	9.5	3.6	n.d.	n.d.	1.2
	水热解反应	正烷烃	3.2	1.0	0.5	0.7	1.8
		总烷烃	11.8	1.5	0.8	0.9	2.6

*数据由Rigby等人(1986)提供

**据Chaffee等人(1983)

Tr.为Trace(痕量); n.d.为 not determined(未定)

2. 典型化合物

有关加氢反应和水热解作用过程中的反应以及重排机制在其它文章里给予准确、详细的描述(Smith等人, 1987)。在此表3也足以说明上述条件下发生氢化作用时, 所有的正酸、正醇、正酯、正酮、正醚定量地转化成其母体正烷烃。苯和环己烷的十八基衍生物, 不管正构还是支链的, 都未受影响。在330℃时的水热解反应结果就更复杂得多(表3), 不仅典型化合物烃类仍未受影响, 而且正羧酸和水热解过程中那些有可

表3 褐煤参与下典型化合物加氢、水热解反应转化为正烷烃

典型化合物	转化为正烷烃(%)			
	氢化	330℃时水热解		
		煤与典型化合物比率		
		10	30	75
正十八酸	100	13	32	55
正十八醇	100	52	90	100
鲸蜡	100	26	55	80
棕榈酮	100	70	75	n.d.
双正十六烷基乙醚	100	65	n.d.	n.d.
正十八烷基苯	0	0	0	0
十八烷基苯	0	0	0	0
正十八烷基环己烷	0	0	0	0
己烷	0	0	0	0

n.d.为 not determined(未定)。

能转化或部分转化为正羧酸的化合物, 如正酯类和二正酮类, 在定量转化为其母体正烷烃时显示出特殊的阻力, 即使在明显过量煤参与时也是如此。从表3可清楚地看出褐煤促进水热解反应的能力, 只是还未完全认识化学作用的精确程度。在更高温度下(350℃)进行3天的水热解反应, 加入莫韦尔褐煤的镜煤反射率从0.2%增加到1.3%, 仅有4%的正十八烷基苯裂解成 nC_{17} 和 nC_{18} 烷烃。水热解产物中出现甲苯证明正如键能所要求的, 主要碳/碳键断裂出现在芳环的 β 位置。

讨 论

实验中遇到的困难和下面应详细了解源岩组份含正烷基的化学模式, 均说明有远景源岩应具备相当的生成正烷烃潜量这一观点。为了揭示并解决这些问题, 特撰此文, 以期进一步认识石油成因的地球化学特征及其评价石油潜量的手段。

1. 实验方法评价

从表2、图3的条件看, 显然当褐煤进入反应时, 水热解产生的正烷烃产率有高于加氢反应的倾向, 但烷烃总的产率可能无此趋向。这种结果与表3的数据不符, 表3列出的所确定的典型化合物类型范围并不详尽, 但从中能看出加氢反应将所有列出的典型化合

物(除烷基芳烃和水合芳烃外),均转化成相应的正烷烃。同时表3还说明,在水热解反应条件下,相同的化合物则不完全转化为烷烃,尽管其中的反应物里也含有大量的褐煤,以期促进还原、脱羧反应。无论是加入的或是水热解过程产生的正酸对脱羧作用,或转化为母体烷烃的能力均表现了令人惊奇的阻力。这一特征具有现实意义,因为长期以来,正酸被看作是石油烃类的主要母质(Cooper和Bray,1963)。为此,尽管褐煤参与反应时水热解反应产生的正烷烃产率最大,并如Winfers等人(1983)所主张的,以其生成、释放的烷烃量和分布状况而言,有可能最理想地再现自然地质成熟条件,根据本文有关典型化合物的证据,这种观点及方法必然存在某些疑问。

控制加氧反应作为评价正烷烃潜量方法的价值同样也有商榷的余地。该方法用于褐煤时,有可能烷烃的生成和释放因煤的结构(物理性质)而受干扰,也许煤本身就含有抗氢化作用的正烷烃母质。经过广泛地对大量的化合物——包括正酸、正醇、正酯、正醚、正酮,特别是最后三种化合物的芳族衍生物、烷基化芳烃和水合芳烃的测定,都未能揭示化合物的这种化学特征(Smith等人,1987)。据此,生成的烃类逸出在物理性质上受阻这一现象,可能存在于自然地质环境中,现在人们倾向于以此解释煤的氢化反应的烷烃产率低于水热解反应的原因。

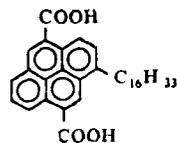
只有典型化合物既能定量地转化为相应的烷烃,并且用于源岩(褐煤)时也能得到较高的烷烃产率。这两种方法才能被完全接受,现在,人们正急切从实验上寻求改进的途径。

2. 正烷基化烃类的正烷烃潜量

从石油和正烷烃生成的角度,特别令人感兴趣的是正构、支链烷基取代苯和环己烷的热稳定性。要使实验室里所做的短时间的热应力实验与自然环境中经历漫长的地质时期的热应力之间相对应,往往存在问题。应付这种局面的有效方法是:改变易于水热解的煤的镜煤反射率(Brooks和Smith,1969;Lewan,1983),温度在330℃时加入的褐煤镜煤反射率从0.2%加到1.0%,350℃时终值增至1.3%。在这些极限水热解条件下,正十八烷基苯仅有4%的正烷基支链断裂。如果象人们所说“油窗”出现在镜煤反射率的0.6%—1.35%之间(Dow,1978)的话,那么在那种成熟阶段,煤中正烷基取代的芳烃结构似乎不能对液态正烷烃产物作出有意义的贡献。上述发现必然可推断出:随着成熟进程,正烷基芳烃可能只对轻馏份和湿气有贡献。此外,模拟表1所列的理论数据,似乎相同的脂E的正烷基衍生物虽然H/C和O/C原子比值较高(分别为1.31和0.118),但从其热稳定性看,生成长链正构烷烃的潜量不大(见结构图)。

3. Loy Yang煤岩类型

从表2的结果可知,褐煤的各类型的化学分析和煤岩分析之间对比之困难。淡灰和浅色煤岩型的H/C原子比不同,但煤岩分析无差异,浅和中浅煤岩型的H/C比较相似,然而煤岩成分不同。化学分析和煤岩分析之间缺乏明确的定义关系,清楚说明两者均不宜作为预测源岩远景的参数。再者,氢化或水热解反应之后所得的正烷烃和总烷烃产率不能令人



满意地与任何一种分析相对应。这种情况与前述Morwell煤岩型遇到的情况相同(图3)(Rigby等人, 1987)。

氢化和水热解分析手段用于确定总烃和正构烷烃潜量存在种种缺点, 由于它不能明确确定出化学和煤岩成分及利用这些方法获得的烷烃潜量之间的关系, 已接受的液态烃形成理论则显示其固有的弱点。本文不能解决上述所有困难, 但是如想获得更大的经济效益和科学价值, 显然需要投入相当多的思考及创新精神。

结 论

人们普遍认可的理论——明显有生油远景的沉积物产生油、气主要取决于沉积层的成熟程度。这一理论的发展, 必须把化学结构的作用作为一控制因素, 将源岩中热稳定的长链、正烷基组份作为石油预测之一的评判标准。

水热解和控制加氢分析能取得最大可提取烷烃产率, 但用于测定褐煤煤岩成分和典型化合物的长链正烷基含量时, 显示了种种不足, 同时水热解对正酸转化为正烷烃也有些困难。

上述方法的不足妨碍了某些数据的收集, 也影响证实“了解不成熟源岩的正构烷烃潜量是评价石油潜力的关键”这样一种观点。虽然如此, 但基于理论根据和实验证据, 特别是预测烷烃潜量的化学和煤岩分析方法之间缺乏一致性的事实, 目前已有的评价源岩远景的地球化学方法中, 无一能提供这种详细的资料。因而人们正在发展和完善水热解及控制氢化反应法, 以作为研究正烷烃指南。

在测试条件下, 褐煤的镜煤反射率增至1.3%时, 长链正构烷基化芳烃和水合芳烃的热稳定性特别说明这类化合物对液态烃生成贡献不大, 它可能主要是轻馏出物和湿气的母质。

致 谢

维多利亚州立电学学会为取得Loy Yang样品提供了方便, Nigel Russell为所研究的煤岩型做了选样和采集工作, 在此深表谢意。

作者还将感谢Glenda Mackay博士(维多利亚州立电学学会), Michelle Smyth和Elizabeth Banas所做煤岩分析; 感谢Nancy Ng(澳大利亚煤炭工业研究所)测定水热解物质的镜煤反射率。另外, Don Rigby对本文进行讨论以及他给予实验方面的建议使作者获益匪浅。

(张丹荣译 张文成校)

参 考 文 献

- [1] Allan, J. and Douglas, A. G., 1977, Variations in the content and distribution of n-alkanes in a series of carboniferous vitrinites and sporinites of bituminous rank. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41, 1223-30.
- [2] Brooks, J. D. and Smith J. W., 1969, The diagenesis of plant lipids during the formation of coal, petroleum and natural gas—II. Coalification and the formation of oil and gas in the Gippsland Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33, 1183-94.
- [3] Chaffee, A. L., Perry, G. J., Johns, R. B., and George, A. M., 1981, Carboxylic acids and coal structure. In: Gorbaty, M. L., & Ouchi, K. (Eds), *Coal Structure, Advances in Chemistry Series, No. 192*. American Chemical Society, 113-31.
- [4] Chaffee, A. L., Perry, G. J., and Johns, R. B., 1988, Pyrolysis—gas chromatography of Australian coals. I. Victorian brown coal lithotypes. *Fuel*, 62, 303-10.
- [5] Cooper, J. E., and Bray E. E., 1968, A postulated role of fatty acids in petroleum formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 27, 1113-27.
- [6] Dow, W. G., 1978, Petroleum source beds on continental slopes and rises. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 62, 1584-1606.
- [7] Evans, E. J., Batts, B. D., and Smith, J. W., 1984, Determination of the hydrocarbon prospectivity of sediments by hydrogenation. *Australian Petroleum Exploration Association Journal*, 24, 222-9.
- [8] Hesp, W., and Rigby, D., 1978, The geochemical alteration of hydrocarbons in the presence of water. *Erdöl und Kohle*, 26, 70-6.
- [9] Hoering, T. G., 1984, Thermal reactions of kerogen with added water, heavy water and pure organic substances. *Organic Geochemistry*, 5, 267-78.
- [10] Larter, S. R., and Douglas, A. G., 1980, A pyrolysis gas chromatographic method for kerogen typing. In: Douglas, A. G., & Maxwell, J. R. (Eds), *Advances in Organic Geochemistry 1979*. Pergamon, London, 579-83.
- [11] Lewan, M. D., 1983, Effects of thermal maturation of stable organic carbon isotopes as determined by hydrous pyrolysis of Woodford Shale. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 1471-9.
- [12] Powell, T.G., and Makindy, D.M., 1976, Geochemical characterisation of crude oils from Australia and Papua New Guinea. In: Leslie, R. B., Evans, H.J., & Knight, C. L. (Eds), *Economic Geology of Australia and Papua New Guinea*. 3. Petroleum. Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne, 18-29.
- [13] Rigby, D., Gilbert, T. D., Batts, B. D., and Smith, J. W., 1987, The generation and release of hydrocarbons from Victorian brown coal lithotypes. *Proceedings of the Second South-Eastern Australia Oil Exploration Symposium 1985*. Petroleum Exploration Society of Australia, Melbourne (in press).
- [14] Shanmugam, G., 1985, Significance of coniferous rain forests and related organic matter in generating commercial quantities of oil, Gippsland Basin, Australia. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 69, 1241-54.
- [15] Smith, J. W., Batts, B. D., and Gilbert, T. D., The hydrous pyrolysis of model compounds. Submitted to *Organic Geochemistry*.
- [16] Taylor, G. H., and Liu, S., 1984, Characteristics and properties of macerals. *Proceedings of Australian Coal Science Conference*. Gippsland Institute of Advanced Edu-

cation, 38—41.

- [17] Thomas, B. M., 1982, Land-plant source rocks for oil and their significance in Australian basins. Australian Petroleum Exploration Association Journal, 22, 164—78.
- [18] Tissot, B. P., and Welte, D. H., 1984, Petroleum formation and occurrence, 2nd. Ed. Springer-Verlag, Berlin.
- [19] Wilson, M. A., Collin, P. J., Vassallo, A. M., and Russel, N. J., 1984, The nature of olefins and carboxyl groups in an Australian brown coal resin. Organic Geochemistry, 7, 161—8.
- [20] Winters, J. C., Williams, J. A., and Lewan, M. D., 1983, A laboratory study of petroleum generation by hydrous pyrolysis. In: Bjørøy, M. J., et al. (Eds), Advances in Organic Geochemistry 1981. Wiley, 524, 33.

A QUEST FOR A NEW PARAMETER IN PETROLEUM EXPLORATION GEOCHEMISTRY

J.W. Smith and T.D. Gilbert

(CSIRO Division of Mineral Physics and Mineralogy,

PO Box 136, North Ryde NSW 2113)

B. D. Batts

(School of Chemistry, Macquarie University, North Ryde NSW 2113)

Abstract

Primary Australian terrestrially-derived crudes are characterised by high wax and n-alkane contents. These characteristics, as determined by hydrogenation and hydrous pyrolysis, appear to be unrelated to either the chemical or petrographic compositions of Victorian brown coal lithotypes. Furthermore, since relationships between chemical and petrographic composition are obscure, a re-examination of current concepts which relate these established source rock parameters to liquid hydrocarbon generating potentials is warranted.

The content of thermally stable, longer chain, n-alkyl components in source rocks is introduced as the critical factor in determining whether these rocks have the potential to generate typical Australian waxy crudes or hydrocarbon gases. Modifications to this general concept are required by the thermal stability of directly substituted longer chain n-alkyl aromatics and hydroaromatics. These appear to be sources of light hydrocarbons and gases, rather than oils.

Inherent weaknesses in the experimental techniques of hydrogenation and hydrous pyrolysis have hindered the collection of data, but the concept that n-alkane potential is a critical factor in determining the petroleum-generating potential of immature source rocks is being pursued using techniques modified for the determination of their total heteroatom-bonded n-alkyl contents.