地 质 学 报
1986 年 ACTA GEOLOGICA SINICA 第 4 期

论石油烃类气体成因

何 志 高
（地质矿产部石油地质中心实验室）

本文对中国苏北油田的高压地层原油中油溶气态烃类的组成因素进行了分析。对沼气发酵液中低分子挥发性脂肪酸脱羧所形成的烃类气体组成作了对比；对某些反应式进行了热力学计算，对甲烷和二氧化碳的碳同位素组成进行了分析对比。最后提出石油烃类气体不是热解或干酪根热降解形成。而是生物脱羧反应形成。这种生物反应，不是目前人们所进行的人工发酵沼气的生物化学反应，而是在沼气发酵以后所进行的生物化学反应。

一、前 言

与液态石油共存的气态烃类的成因，和石油成因一样，亦是长期以来争论的复杂问题。近廿年来，在研究石油正构烷烃系列化合物成因时，研究了近代和古代沉积物中的脂肪酸，并做了大量模拟实验，得出了石油正构烷烃可能形成于正构脂肪酸脱羧反应的推论。在这些工作中，主要是研究较高分子（C_9—C_{34}）的脂肪酸，迄今很少涉及低分子挥发性脂肪酸及其低分子气态烃类[1]。

本文报道沼气发酵液中的脂肪酸与高压地层原油中油溶气态烃类在组成上高度的相关性，提出石油类天然气成因的证据。并明确地指出，石油天然气(包括甲烷至丁烷气)是低分子挥发性脂肪酸脱羧而成，而非目前流行的石油成因理论，即由生油岩中的高分子的干酪根热降解形成。毫无疑问，这些资料对于石油成因的研究以及各种类型天然气成因的研究均有裨益。

二、石油类气体与发酵液脂肪酸组成

人工沼气发酵液中挥发性脂肪酸，若按本文提出的异构体规则处理，则脱羧形成的烃类的组成与高压地层原油油溶气的组成之间，存在着高度的线性相关性。这是一种新的发现。

1. 高压地层原油油溶气及其组成的变化

在地质体中，通常，与石油有关的烃类气体的组成复杂多变，尤其受到多种来源的干扰和赋存状态的影响。然而，溶解在原油中的气体，是与原油本身在成因上关系最为密切的石油烃类气体。从高压地层原油取样器脱附出来的气体，在消除了压力因素、油藏保存

本文 1985 年 5 月收到，1986 年 3 月改回，胡亚昌编辑。

表1 高压地层原油油溶气态烃综合资料*

Table 1 Summary of the Data of Oil-Soluble Gaseous Hydrocarbons in High-Pressure In-Place Oil

井号	井深 (m)	地层	地层压力 1×10⁵Pa	油层温度 ℃	饱和压力 10⁵Pa	地下原油比重	地面原油比重 D_4^{20}	气体组成 (V/V)								
								C_1	C_2	C_3	iC_4	nC_4	iC_5	nC_5	N_2	CO_2
20	1910	Es	193.1	68	21.2	0.7972	0.8405	41.1	15.2	20.2	3.6	10.0	2.7	2.8	4.0	0.5
12	1926	Es	197.4	70	22.4	0.7998	0.8395	45.4	16.1	20.9	3.9	8.9	2.0	1.7	0.8	0.4
21	1932	Es	189.2	69	16.5	0.8041	0.8435	40.6	18.0	23.6	3.8	9.7	1.7	1.5	0.1	0.7
36	1953	Es	195.3	68	16.4	0.8008	0.8404	43.1	16.8	21.4	3.4	8.7	1.5	1.5	3.3	0.3
49	1956	Es	189.7	70	18.0	0.7943	0.8409	42.9	16.4	20.9	3.9	9.2	2.0	2.3	2.4	0.1
16	1962	Es	190.5	68	16.7	0.7990	0.8413	76.6	6.1	7.9	0.6	3.7	0.8	0.9	3.2	0.2
20	1988	Es	186.8	73	31.3	0.7785	0.8430	42.4	16.4	18.5	3.3	9.7	2.2	3.4	1.7	0.5
26	2174	Ed	221.3	71	63.8	0.7723	0.8336	63.6	11.7	11.8	8.2		4.3		0.01	0.4
6	2197	Ed	212.1	76	60	0.7623	0.8349	57.6	13.2	14.1	2.3	7.2	2.2	2.9	0.3	0.3
20	2221	Ed	216.4	72	65.5	0.7687	0.8332	65.1	7.8	11.4	2.1	6.4	1.9	2.7	1.7	0.8
35	2299	Ed	230.7	83	63.5	0.7502	0.8329	51.1	15.7	15.4	2.6	7.0	1.8	6.1	0.7	0.3
19	2307	Ed	215.3	78		0.7543	0.8335	60.4	12.9	12.7	1.7	6.6	1.7	2.4	1.2	0.4
48	2871	Ed	276.8	84	90.8	0.7396	0.8264	69.2	13.0	9.4	1.2	4.2	1.4	0.6		
S-80	3061	Ed	344	00	160.4	0.6870	0.8147	66.9	14.2	9.3	1.3	4.4	1.1	2.0	0.2	0.7

* 样品由江苏石油勘探开发研究所分析

条件优劣以及可能的生物降解等因素后，是最有代表性的石油烃类气体。根据研究，我国苏北油田原油属下第三系原油，演化程度不深，原油组成、性质及地球化学特征比较清楚，决定油溶气组成的因素已经基本掌握。因此，苏北油田及其原油是很合适的研究对象。

表 1 是从苏北油田近 40 口井的高压地层原油油溶气的分析资料中，选取的分析项目较全的部分油井。表所列样品和项目，具有良好的系统性。

从表 1 可见：随着油层深度增加，地层压力、油层温度、饱和压力、地下原油与地面原油比重等发生明显的规律性变化；更值得注意的是，随着深度的增加，气体中乙烷含量较丙烷含量愈来愈高。在 2174 m 以上各油井原油，$C_2 < C_3$；在 2307m 以下则 $C_2 > C_3$，且 C_2/C_3 值愈来愈大。

表 2　CH-22 地层原油分级采样分析

Table 2　Analytic Data of In-Place Oil Sampled from Well-Ch-22 with Step-Down Pressures

压　力	气　体　组　成　(V/V)								
1×10^5 Pa	C_1	C_2	C_3	iC_4	nC_4	iC_5	nC_5	CO_2	N_2
120.8	78.7	9.5	5.0	0.5	1.3	0.2	0.4	1.0	3.3
100	78.2	10.1	5.2	0.6	1.5	0.3	0.4	1.0	2.7
76.7	75.7	12.0	6.3	0.6	1.9	0.4	0.5	0.9	1.7
52.0	71.7	14.1	7.9	0.8	2.1	0.4	0.6	0.9	1.2
36.8	64.4	18.0	10.6	1.0	3.0	0.5	0.7	1.0	0.4
24.0	52.6	22.4	15.3	1.5	4.7	0.8	1.2	1.0	—
14.0	36.7	26.4	22.6	2.5	6.6	1.3	1.8	1.0	—
7.2	2.3	17.0	38.0	7.1	21.0	4.9	6.4	0.7	—

表 2 是 CH-22 井同一个高压地层原油样品，分阶段减压、多次分泌，从原油中释放出来的气体的组成。由表 2 数值可见，油溶气组成的变化与压力因素关系极大。当压力为 14×10^5Pa 时，$C_1 > C_2 > C_3$；当压力为 7.2×10^5Pa 时，$C_1 < C_2 < C_3$。这个资料同表 1 是完全一致的。

表 3 是苏北原油产层深度及其有关性质、组成变化方面的对比资料。由表 3 可见，原油产层深度与原油正构烷烃色谱分析主峰碳数毫无关系；深度与轻烃（<250℃ 馏分）含量亦无关系，它们之间的相关系数为 − 0.058。这种呈现负值的相关系数表明，原油并未因深度增加、相应温度增高而热解成低分子烃类。这种结果与 Yolande Califert[2] 的原油模拟实验资料一致：原油在高温、高压（230℃、 300×10^5Pa 72 小时）条件下，没有低分子气态烃类产生。因此，表 1 中原油随深度增加，油溶气中甲烷相对含量增高，不是原油演化程度加深所致，而是由于压力比较高，甲烷在油相中的溶解量较多，或者说是甲烷扩散到非油相的储集空间较少。其实，表 1 中的 Es 与 Ed 的分界线上下两套油层（实际上为两套地层的原油）温度只有很小的差别，而甲烷含量则出现了很大的差异，就可以说明，油溶气中甲烷的量不是油层温度所决定的。

2. 石油烃类气体的代表样品

在上述资料的基础上，根据已述挑选代表性样品的原则，选取了 S-80 井的地层原油

表 3 原油产层深度与其性质、组成变化

Table 3 Depths of the Oil-Producing Horizons and Properties and Composition of the Crude Oil

井 深 (m)	色谱主峰	$\frac{C_{28+29}}{C_{21+22}}$	轻烃 (%)	饱和烃 (%)	芳烃 (%)	胶质 (%)	沥青质 (%)
1338	C_{22}	0.59	10.7	62.3	12.4	13.5	1.1
1390	C_{22}	0.48	18.7	61.4	8.1	9.0	2.8
1500	C_{17}	0.80	28.5	37.2	10.7	21.9	1.7
1816	C_{22}	0.66	8.2	70.4	10.4	9.8	1.2
1819	C_{17}	0.68	34.3	46.9	8.5	7.0	3.5
2005	C_{17}	0.46	21.2	46.0	11.7	15.2	5.8
2036	C_{22}	0.38	10.7	63.4	6.9	17.8	1.3
2064	C_{22}	0.43	13.5	65.5	8.0	8.4	4.7
2254	C_{22}	0.47	11.4	72.0	9.2	6.4	1.0
2308	C_{22}	0.59	35.9	50.5	7.6	4.8	1.3
2432	C_{23}	0.72	12.2	67.8	7.3	4.7	5.7
2481	C_{23}	0.69	20.1	55.7	8.9	11.2	4.0
2705	C_{15}	0.44	15.8	69.9	6.5	5.3	1.9
2859	C_{22}	0.63	19.5	64.6	6.6	6.0	3.3
3047	C_{22}	0.35	16.6	67.4	4.7	10.5	0.8
3062	C_{22}	0.68	16.9	62.8	8.1	8.8	3.5
3102	C_{22}	0.76					
相关系数		0.319	−0.058	0.349	−0.681	−0.396	0.128

油溶气作为石油烃类气体的代表，其组成列于表 1。该样品井深最大，地层压力最高，$C_2 > C_3$，氮含量很低，仅 0.2%，二氧化碳含量亦不高，低于 1%。可以认为，这种气体无空气的混入，未遭受次生氧化作用与微生物作用；该样品甲烷含量较高，但不是原油热降解所致；其地下原油比重很低，主要是饱和压力高、溶解气量大，从而也就说明该样品具有最大程度地保存着原油气体原始组成的特点。因此，该原油中的溶解气是最具有代表性的石油烃类气。其组成，由于消除了种种干扰与后生变化的影响，无疑是最接近原始生成状态、最具备原始特征的。

3. 沼气发酵液中脂肪酸的组成

人工沼气发酵液中脂肪酸的组成因发酵物料与发酵条件而异．为了能同所研究的苏北原油对比，取畜粪作为原料的沼气发酵液，其组成如表 4 所示。

4. 相关性

经过对脂肪酸脱羧形成烃类的异构体规则的研究，发现按“异构体规则”处理的脂肪酸与油溶气态烃之间存在着密切的相关性。这种相关性主要表现在两者含量变化曲线的形态一致，以及两组数据很大的线性相关系数。

（1）异构体规则

表 4　沼气发酵液中脂肪酸的组成*（W/W）

Table 4　Composition of Fatty Acids in the Fermentation Liquor for Methene Generation

脂肪酸名称	乙酸	丙酸	异丁酸	正丁酸	异戊酸	正戊酸	丁酸总量	1/2 异戊 + 正戊酸
含量%	63.6	18	4.2	9.8	2.8	1.4	14	2.8

* 根据 D. L. Klass 资料整理

根据 Марковников 理论及一般原理，脂肪酸脱羧形成烃类存在着特定的规则。这些规则的含义是：正丁酸与异丁酸结构虽然不同，但脱羧以后，都生成同样的一种烃类，丙烷；戊酸具有三种异构体，2-甲基丁酸与正戊酸脱羧后，均生成正丁烷，3-甲基丁酸脱羧后形成异丁烷。这种脱羧模式，不仅在理论上可以做出解释，而且在实际上具有这种关系的定量实例可资对比，即可表示为：

a．正丁酸＋异丁酸＝丙烷：

$$CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH \longrightarrow C_3H_8 + CO_2$$

$$\underset{CH_3}{CH_3\cdot CH\cdot COOH} \longrightarrow C_3H_8 + CO_2$$

b．2-甲基丁酸（1/2 异戊酸）＋正戊酸＝正丁烷：

$$\underset{CH}{CH_3\cdot CH_2\cdot CH\cdot COOH} \longrightarrow nC_4H_{10} + CO_2$$

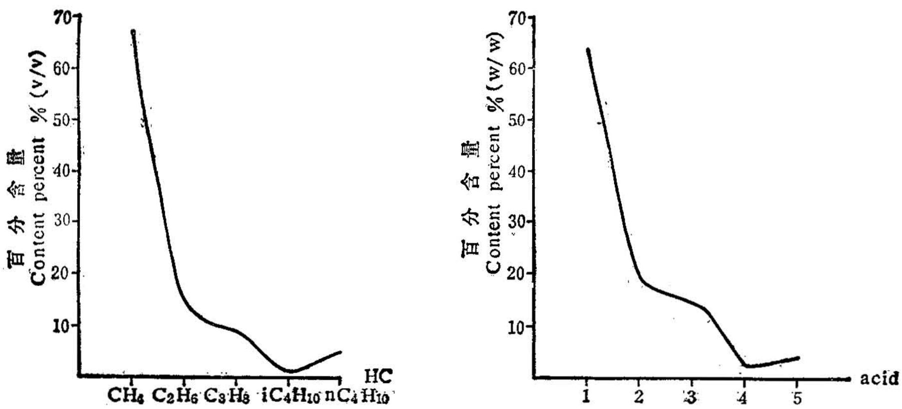

图 1　（左）油溶气态烃组成分布线　（右）脂肪酸组成分布线

Fig. 1　Left: Distribution of composition of oil-soluble gaseous hydrocarbons. Right: Distribution of composition of fatty acids in the fermentation liquor.

1. $CH_3\cdot COOH$　2. $CH_3\cdot CH_2\cdot COOH$　3. {iso-butyric acid, n-butyric acid}

4. 1/2 iso-pentenoic acid　5. {n-pentenoic acid, 1/2 iso-pentenoic acid}

C · 3-甲基丁酸（1/2 异戊酸）＝异丁烷：

$$\underset{\textstyle CH_3}{CH_3\cdot \dot{C}H\cdot CH_2\cdot COOH} \longrightarrow \underset{\textstyle CH_3}{CH_3\cdot \dot{C}H\cdot CH_3} + CO_2$$

（2）极相似的组成变化曲线

按上述规则，脂肪酸脱羧形成对应的烃类，并将这些酸类归一化，求得各单个酸类的百分含量，与表 1 中 S-80 油溶气态烃的单个烃类的百分含量分别作图，发现它们两者的分布曲线极为相似。如图 1 所示：左图为油溶气态烃组成分布线，右图为脂肪酸组成分布线。

（3）高的相关系数值

用数理统计方法处理，表 1 中的 S-80 油溶气态烃百分组成（体积比），与表 4 中的脂肪酸按脱羧规则处理的脂肪酸百分组成（重量比）两组数据，其线性相关系数值很高，为 0.9935。由此可见，这两组数据之间的关系密切，两种过程间的相似程度很高。

三、讨 论

1. 脂肪酸脱羧反应的热力学分析

乙酸脱羧形成甲烷，反应的热力学性质可以作如下分析：

$$CH_3\cdot COOH(l) \longrightarrow CH_4(g) + CO_2(g)$$

$\Delta H_f^{\ominus}$:	$-487.0(-116.4)$	$-74.8(-17.89)$	$-393.5(-94.05)$
S^0:	$159.8(38.2)$	$186.2(44.5)$	$213.6(51.06)$
ΔG_f^0:	$-392.5(-93.8)$	$-50.8(-12.14)$	$-394.4(-94.26)$

根据计算，此式的 ΔH 值为 $-18.66kJ\cdot mol^{-1}$（$-4.461kcal\cdot mol^{-1}$），ΔS 值为 240.0 $J\cdot deg^{-1}\cdot mol^{-1}$（或 $57.36Cal\cdot deg^{-1}\cdot mol^{-1}$），$\Delta G$ 值为 $-52.7kJ\cdot mol^{-1}$（或 -12.6 $kcal\cdot mol^{-1}$）。由此可见，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。

根据 CRC 规则，求得的丙酸及其更高分子挥发性脂肪酸脱羧反应，其自由能变化值 $\Delta G^{\ominus}$ 约 $-41.84kJ\cdot mol^{-1}$，均在生物生理变化能量级（$33.5—50.2kJ\cdot mol^{-1}$）范围[3]。

2. 脂肪酸及脱羧反应的地球化学分析

脂肪酸广泛分布在原油及古代、近代沉积物中，这是众所周知的。而且，大家都熟悉脂肪酸的偶碳优势的事实。

K. A. Kvenvolden 等研究指出[4,5]：古代沉积岩中正脂肪酸偶碳数优势小于近代沉积物；石油正构烷烃来自正脂肪酸脱羧作用，由于脱羧而形成比脂肪酸少一个碳数的正烷烃。这就是说，近代沉积物中偶碳数脂肪酸的强优势，到了成岩以后的生油岩，脂肪酸脱羧形成，比该酸少一个碳的正烷烃，从而出现了脂肪酸偶碳优势的降低。按此推理，正烷烃奇碳优势应该增强。

作者认为，在脂肪酸的偶、奇优势变化与正烷烃奇、偶优势变化中，显然存在一个与事实不符的矛盾：正烷烃奇数碳优势在岩石中不是如上所述的增强，而是降低；若认为古代岩石中，正烷烃奇数碳优势降低或偶数碳优势得到增加，那么，岩石中的脂肪酸的偶碳数

优势，不仅不会降低，反而会由于奇碳的减少，而比近代沉积物具有更高的偶/奇值(或称酸分布比值)，即偶/奇项中，分母减小了，其比值当然增大。这显然是与事实不符的。

大量的地球化学研究资料表明，随岩石的埋深作用的增强，正烷烃奇数碳优势与脂肪酸偶碳数优势均在降低。因此，岩石中石油正烷烃的形成，绝不是比正烷烃高一个碳数的正脂肪酸脱羧——热降解而形成。也就是说，本文前已论述的异构体规则，在岩石中不存在，脂肪酸的那种脱羧过程及其定量关系不存在。

从理论上来看，地温的作用，导致脂肪酸的脱羧不会形成奇偶碳数的明显分异。从实际资料来看，脂肪酸不论奇偶碳数，在相当深的钻井中均存在，氨基酸亦是如此，它们都是相当稳定的化合物。而且，古代岩石中存在着诸如碳酸盐岩、膏盐等沉积岩的正烷烃偶碳优势。更值得注意的是同一样品，在不同碳数区间存在不同的碳数优势。这是热解理论难于解释的矛盾与现象。

作者认为：形成气态烃的脂肪是低分子脂肪酸，它们在水中具有很大的溶解度；固态沉积物(有机物与无机物)对这类水溶性的脂肪酸的吸附是比较小的。事实上，人工沼气发酵液与发酵原料能充分接触，原料对脂肪的吸附已经饱和。因此，形成大量的石油烃类气体的脂肪酸的脱羧反应，只能是在水体中进行。根据上述热力学分析以及生物作用的特点，脱羧反应很可能是由生物完成的。

表 5 是人工沼气发酵装置——并联反应器不同部位(上、中、下)、不同时间戊酸异构体的含量变化。由表 5 资料可见，从 mg/l 的数值与比值来看，随发酵时间增加，脂肪酸异构体增多，正构体减少，正戊酸/异戊酸减小。如同均以中部为例，比值由 2 小时的 2.44 降低到 7 小时的 2.00，再降低到 15 小时的 1.20；其 (正戊酸＋1/2 异戊酸)/1/2 异戊酸值亦如此。从这种比值的变化来看，要达到脱羧形成的气体，其正丁烷/异丁烷值约1.5 左右，沼气发酵时间需要大于 15 小时，这个阶段形成的脂肪酸，其组成方有可能具备形成石油烃类气体的特征。因此，从这个实验资料可见，脂肪酸脱羧形成石油类天然气的阶段是比人工沼气发酵更晚的阶段。

表 6 是人工沼气甲烷碳、二氧化碳的碳、氧稳定同位素与发酵时间关系对比。从表 6

表 5　沼气发酵液中戊酸组成变化与发酵时间、发酵部位关系(单位：mg/l)

Table 5　Changes of the Composition of Pentanoic Acids in the Fermentation Liquor for Methene Generation and Their Relations to the Fermentation Time and Portion (unit: mg/l)

名称	正戊酸 (mg/l)			异戊酸 (mg/l)			正戊酸/异戊酸			正戊酸＋1/2 异戊酸 / 1/2 异戊酸		
部位 / 时间(小时)	下	中	上	下	中	上	下	中	上	下	中	上
2	157	110	133	49	45.1	55	3.2	2.4	2.4	7.4	4.8	5.8
7	99.3	94.1	123	41	47	43.3	2.4	2.0	2.8	5.8	5.0	6.7
15	40.2	54.2	61	50	45	—	0.8	1.2		2.6	3.4	

发酵条件：反应温度 36—39℃，反应器，$\phi = 6.2cm$。

试验：中国科学院成都分院。

表 6 沼气、天然气同位素资料对比

Table 6 Comparison between the Isotope Data of Methene Gas and Natural Gas

发酵时间 (天)	CH_4 $\delta^{13}C$‰ (PDB)	CO_2 $\delta^{13}C$‰ (PDB)	CO_2 $\delta^{18}O$‰ (PDB)	$\frac{CO_2}{CH_4}$ (V/V)	C_2^+% (V/V)
2	−53.48	−13.47	−4.88	0.56	<0.001
5	−54.69	−10.45	−4.85	0.70	<0.001
7	−53.95	−8.51	−4.79	0.87	<0.001
9	−53.33	−7.85	−4.63	1.14	<0.001
13	−52.93	−7.50	−4.69	1.19	<0.001
15	−52.75	−8.20	−4.88	1.22	<0.001
17	−52.13	−8.12	−4.89	1.17	<0.001
19	−48.01	−6.77	−4.51	0.93	<0.001
江苏天然气	−30.5	−5.14			·

可见，发酵时间 19 天以后，还未见到乙烷等重的气态烃；碳的同位素亦未变到石油类气体的同位素值的范围。因此，石油气的形成，不是人工沼气型的生物化学反应，而是在这个阶段结束后的另一种特定类型的生物化学反应。

四、结 论

地质体中石油烃类气体组成复杂多变，主要是影响因素很多。在消除了压力因素影响以及生物降解等影响因素之后，高压地层原油中，油溶气态烃是真正反映石油类气体原始成分的烃类气体。这种气体的组成，与沼气发酵液中挥发性脂肪酸按一定规则处理的组成之间，有着很强的相关性。其线性相关系数为 0.9935，两者含量变化曲线十分相似。脂肪酸脱羧形成烃类的“异构体规则”这个理论来自于实践，受到实践的检验。

根据脂肪酸由现代沉积物至古代岩石的偶碳优势变小，以及正烷烃奇碳优势变小的地球化学事实，认为，从现代沉积物至生油岩的变化中，不存在本文所提出的脂肪酸脱羧反应的“异构体规则”，即不存在着偶碳数脂肪酸脱羧生成少一个碳的奇碳数正烷烃的反应过程。因为，按“异构体规则”，脂肪酸偶碳数优势减少，必定是奇碳数正烷烃增加。事实是：偶碳数脂肪酸减少，奇碳数正烷烃亦减少。（当然，这里不指，如膏盐沉积等特殊情况）。因此，在这种前提条件下，按“异构体规则”脱羧生成烃类的反应不可能是热分解脱羧反应。

低分子脂肪酸，由于在水中的溶解度较大、沉积物对它们的吸附相当小，其脱羧反应必定主要是在水介质条件下进行。

热力学分析表明，脱羧反应的自由能变化值 $\Delta G^{\ominus}$ 为 41.87—50.2kJ · mol^{-1}，介于生物生理变化能量级的范围。

因此，形成石油烃类气体的脱羧反应应该是生物反应。然而，这种生物反应，不是目前人们所进行的人工发酵沼气的生物化学反应。根据沼气发酵液中，脂肪酸异构体的变化趋势、沼气中甲烷碳同位素变化趋势，以及沼气中乙烷以上重烃含量的特征，可以判断，

形成石油烃类气体的生物化学反应，是在沼气发酵以后所进行的特殊的生物化学反应阶段完成的。

参　考　文　献

[1] Seifert, W. K., 1974, Carboxylic Acid in Petroleum and Sediments. Fortschritted. Chem. org. Naturst. 32, pp. 2—3. pp. 38—39.

[2] Yolande Califert, 1968, Evolution experimentale d'huiles brutes et de fractions d'huiles brutes sous l'influence de la temperature de la pression et de minéraux. Advances in org. Geochem.

[3] Bryant, M. P., 1979,微生物生产甲烷——理论方面的问题，沼气，1980，第四集，科学技术出版社重庆分社。pp. 30—36.

[4] Kvenvolden, K. A., 1969, Geochemical Exploration, "United States. Patents". 3, 480, 396, 11.

[5] Kvenvolden, K. A., 1965, Eridence for transformation of normal fatty acid in sediments. Advance in organic geochemistry. 1966 ed.

ON THE ORIGIN OF HYDROCARBON GASES

He Zhigao

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

Abstract

The compositional variation of oil-soluble gaseous hydrocarbons in high-pressure in-place oil from more than 40 oil wells in the Northern Jiangsu oil field, China, was studied. Samples in which the effects of the factors of pressure and biodegradation had been got rid of were chosen as the representatives that could really reflect the original composition of hydrocarbon gases. Such samples were compared compositionally with their corresponding hydrocarbons formed by decarboxylation of volatile low molecular fatty acids. Thus highly correlative regularities were found to exist between them. The numerical values of both are graphically expressed. The two curves on the diagram are very similar. These two sets of values have a simple correlation coefficient of 0.9935, which presents their genetic relation.

Based on the study of the formation of gaseous hydrocarbons from decarboxylation of volatile fatty acids, the following regularities of the isomers are revealed:

(1) n-butyric acid + isobutyric acid = propane;

(2) 1/2 isopentanoic acid (2-methyl-butyric acid) + n-pentanoic acid = n-butane;

(3) 1/2 isopentanoic acid (3-methyl-butyric acid) = isobutane.

The thermodynamics of decarboxylation was analysed and the enthalpy change ΔH, entropy change Δs and Gibbs free energy change ΔG in the following reaction were calculated:

$$CH_3COOH(1) \longrightarrow CH_4(g) + CO_2(g).$$

Thus the author considers that the reaction for the formation of hydrocarbons due to the decarboxylation of fatty acids is an exothermic one with increased entropy and decreased free energy as well as a spontaneous one. According to the CRC rule, the resultant Gibbs free energy change ΔG is approximately -41.84 KJ/mol, which is well within the range of the energy levels of biophysiological changes.

According to the changes in odd-carbon preference in n-alkanes of petroleum and sediments and the anaalysis of fatty acids and amino acids, it is considered that hydrocarbon gases do not originate from pyrolysis or thermal degradation but from decarboxylation of organisms. But this biological reaction is not ordinary biochemical reaction in the artificial fermentation for generating methene gas. On the basis of the change tendency of the fatty acid content in the fermentation liquor for methene generation and the change tendency of the carbon isotopes in methane and carbon dioxide in the methane gas, it can be judged that the biochemical reaction for forming hydrocarbon gases is a special biological one occurring after the fermentation.