

文章编号: 1001-6112(2000)03-0280-05

用高温气相色谱分析原油和 岩石抽提物中的高分子量烃类

黄海平

(中国地质大学 能源地质系, 北京 100083)

摘要: 对大民屯凹陷高蜡原油和不同性质源岩抽提物的高温气相色谱分析获取了高分子量烃类的组成及分布信息, 在 C_{40} 以上分布范围内除高分子量正构烷烃外还可观察到完整的异构或环烷烃系列, 其丰度与分布特点受源岩热演化程度的控制, 这些高分子量烃类的检出为解释高蜡油的成因提供了直接证据。

关键词: 高温气相色谱; 高分子量烃; 源岩抽提物

中图分类号: TE135

文献标识码: A

蜡是原油中主要的高分子量化合物之一, Hedberg 把原油中 C_{22}^+ 脂肪烃含量在 5% 以上的原油定义为高蜡油, 并认为高蜡油主要来源于陆源有机质^[1]; Tissot 和 Welte 进一步总结了高蜡油形成的地质背景^[2]; Tegelaar 的模拟实验证实陆源高等植物是高蜡油的主要母源^[3]。由于缺乏合适的分析手段, 以往的研究主要从地质角度和原油物性对高分子量烃的组成加以推测, 高温气相色谱的问世使地球化学工作者从分子水平上认识原油中高分子量烃的组成成为可能。原油和地蜡中揭示的碳数分布范围已从常规气相色谱的 C_{40} 扩展到 C_{120} , 并且在高碳数范围内观察到了异构烷烃的存在, 这些异构烷烃的分布特征具明显的环境意义^[4~7]。对源岩抽提物中高分子量烃类的分析报导甚少, 主要是因为这些化合物的物理吸附性强, 在普通溶剂中的溶解度低^[8]。

1 样品与实验

本文在对大民屯凹陷大量源岩分析的基础上, 选取两种有机组成不同的源岩及高蜡原油进行对比

分析(表 1), 以揭示源岩抽提物和原油中高分子量烃组成和分布特点。原油和岩心样品取自渤海湾盆地大民屯凹陷, 岩心粉碎后在 Soxlet 抽提器中用二氯甲烷抽提 48h 获取岩石抽提物。原油中高分子量烃的分离流程如下: 取 1g 原油加 10ml 对二甲苯溶液中加热至 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上, 待蜡晶体完全溶解后, 把热溶液倒入活化过的氧化铝中, 使原油全部吸附在氧化铝表面, 然后把氧化铝粉末放在 Soxtherm 抽提器中用对二甲苯抽提 4h, 温度为 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, 抽提后胶质和沥青质吸附在氧化铝上, 蜡在溶液中。溶液浓缩后加入 100ml 丙酮, 在 $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$ 沉淀 24h, 经高速离心获得的沉淀物即为蜡, 溶液部分为低分子量烃。用 100ml 己烷在 $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下对蜡再沉淀 24h, 可把蜡分成显晶蜡 (macrocrystalline wax) 和微晶蜡 (microcrystalline wax) 两部分, 前者出现在溶液中, 其碳数主要在 C_{40} 以下, 后者为沉淀物, 其碳数主要在 C_{40} 以上。岩石抽提物与原油的分离流程相同, 因其量较小, 溶剂和氧化铝的用量适当减少。

对分离出的蜡和微晶蜡进行高温气相色谱分析, 气相色谱仪型号为 JAW Scientific DB-5HT, 毛细柱内壁厚 $0.1\text{ }\mu\text{m}$, 长 30m, 内径 0.25 mm , 采用

收稿日期: 2000-02-14.

基金项目: 国土资源部青年地质学家基金项目(9602).

作者简介: 黄海平(1962-), 男(汉族), 江苏无锡人, 副教授, 主要从事油气地球化学和油藏地球化学的教学与研究.

表1 样品描述及源岩有机质组成

Table 1 Description of samples and organic composition of source rocks

井号	层位	深度 /m	样品性质	有机碳 /%	可抽提物 /%	含蜡量 /%	类脂组 /%	壳质组 /%	镜质组 /%	惰质组 /%
安109	Es ³	2 183	油页岩	8.66	0.477	27.6	43	16.4	38.2	2.4
安17	Es ⁴	2 472	油页岩	11.28	0.543	25.7	65.7	17.3	15.6	1.4
安62	Es ⁴	2 212.5	灰色泥岩	1.6	0.173	17.4	7	31.7	52.2	9.1
沈154	Es ³	3 103.2	灰色泥岩	1.67	0.108	16.3	22.9	11.6	58.2	7.3
安12	Es ³	1 660~ 1 773.6	高蜡油			46.4				
沈119	Es ³	2 884.2~ 2 886.4	高蜡油			56.8				

2 结果与讨论

2.1 原油和岩石抽提物中蜡的组成和分布特征

原油和岩石抽提物中蜡的高温气相色谱近似于正态分布,主峰碳在 C₂₉附近, C₂₁以前的正构烷烃主要残留在溶液中, C₄₀以后正构烷烃的含量普遍较低,不同样品烃类有不同的分布特征。低等水生生物来源的高丰度源岩抽提物 C₄₀以下烃(显晶蜡)占绝对优势,相对强度较高的正构烷烃碳数分布范围较窄, C₄₀以上烃(微晶蜡)的含量较低,正构烷烃在 C₂₅— C₃₅范围内的奇偶优势非常明显,随着碳数的增加,奇偶优势逐渐减弱(图 1a)。高等植物来源的低丰度源岩高温气相色谱图上显晶蜡仍占优势,但相对强度较高的正构烷烃碳数分布范围较宽, C₄₀以上烃(微晶蜡)相对富集,在分子量范围(C₄₀— C₆₅)有一组次要峰出现,呈前倾双峰态分布,安 62 的次主峰为 C₄₇(图 1b),沈 154 在 C₅₅有一微弱的次主峰,正构烷烃的奇偶优势随碳数的增加而逐渐减弱。原油高温气相色谱图上正构烷烃光滑分布,没有明显的奇偶优势,相对强度较高的正构烷烃碳数集中在 C₃₀— C₃₅范围分布,这可能是原油中蜡的主

烃为主,正构烷烃没有明显的奇偶优势,安 12 在中低分子量范围有一组微弱峰,主峰碳为 C₄₇(图 2b),沈 119 以 C₄₀以上微晶蜡为主,主峰出现为 C₅₅(图 2c)。

2.3 异构烷烃是高分子量化合物的重要组成部分

传统观点认为蜡由长链正构烷烃组成^[1,2], Musser 和 Kilpatrick^[6]通过对不同原油中分离出的蜡进行元素分析,从 H/C 原子比推测蜡中有支链、环烷或不饱和烃存在,高温气相色谱能直接揭示异构烷烃的分布特征。文献报导的异构烷烃皆为原油或地蜡的分析结果,这些异构烷烃的相对分布与原油的形成环境有关,海相原油中高分子量异构烷具奇偶优势,淡水湖相为微弱的偶奇优势,超盐环境中的蒸发海相或蒸发湖相具强烈的偶奇优势^[7,8]。

大民屯凹陷原油中高分子量异构烷光滑分布,没有明显的碳分布优势(图 2b, c),与前人的淡水湖相一致,地层及古生物证据也同样表明这一点^[9~11]。源岩抽提物中高分子量异构烷烃的组成和分布尚未见报导,大民屯凹陷 4 个不同性质的样品均检测到了高含量的异构烷烃。根据保留时间及文献资料^[4,7]对比可初步判定紧随正构烃出峰的一

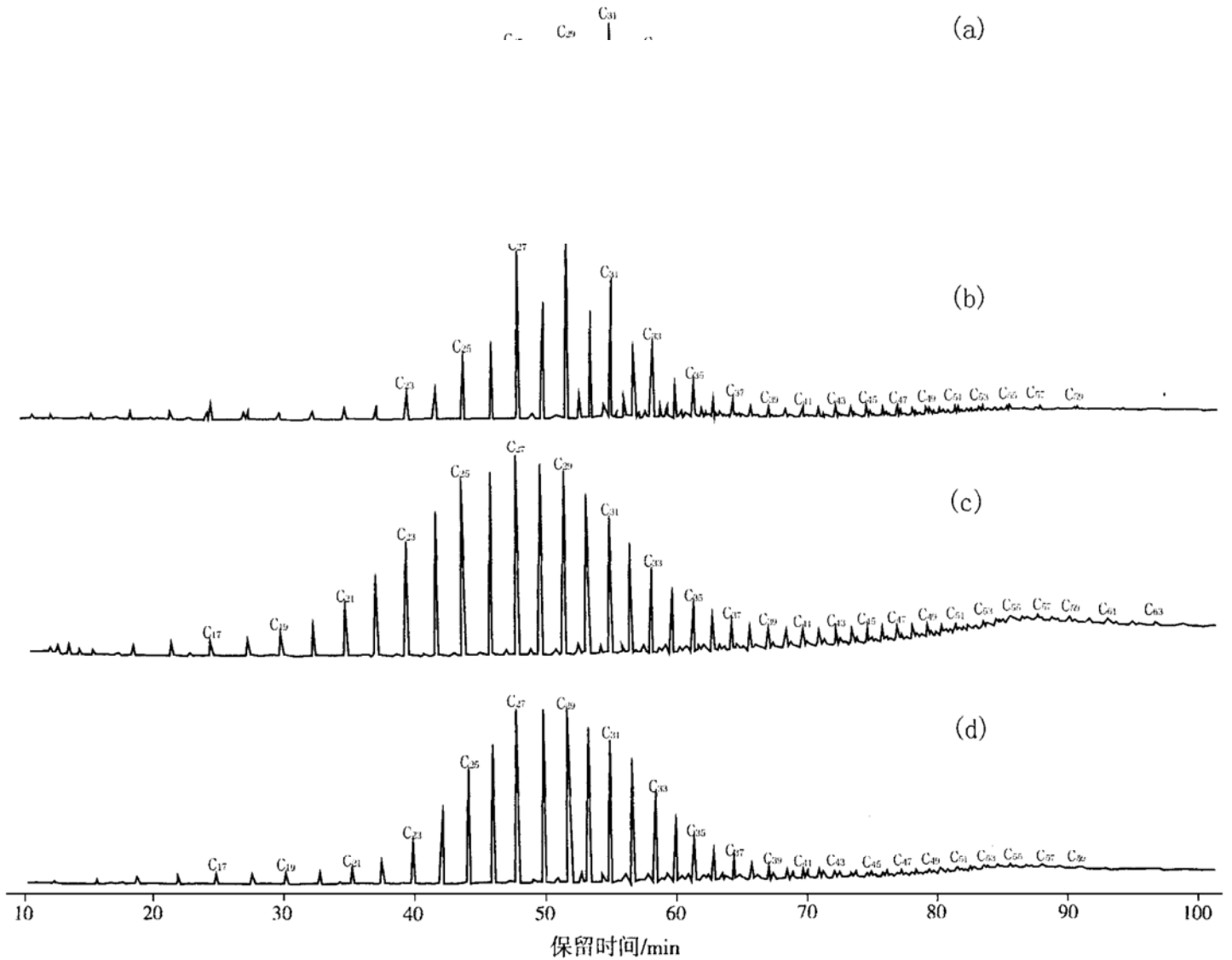


图 1 原油和岩石抽提物中分离出的蜡的高温气相色谱图

a. 安 62 源岩(E_s^4); b. 安 17 源岩(E_s^4); c. 安 12 高蜡油(E_s^3); d. 沈 119 高蜡油(E_s^3)

Fig. 1 High temperature gas chromatograms of wax from crude oils and extracts of rocks

的成熟度有关。

成熟度较低原油(安 12)和未成熟源岩(安 109)高分子量异构烷或单环烷烃的强度可超过邻近的正构烷烃,在未成熟的安 62 样品中异构或单环烷烃系列的强度不是很大,但有一新的化合物系列出现(图 1a),其出峰在两个正构烷烃中间略偏后,这一系列在 $C_{40}-C_{53}$ 范围内低于相邻的正构烷烃,但在 C_{55} 以后强度大大超过邻近的正构烷烃,成为色谱图上的主要化合物。由于缺乏文献资料对比,推测这一系列为二环烷烃或烯烃,比其后的正构烷烃多一个碳数,其碳数分布具强烈的奇偶优势。低成熟原油和未成熟源岩中高含量的非正构烷烃表明它们的热稳定性较差,随着演化程度的增高,它们的强度逐渐减弱直至消失。

目前对非正构烷烃系列的性质和地球化学意义尚不清楚,但岩石抽提物中高含量的高分子量异构烷烃、环烷烃或烯烃的存在表明这些化合物对高蜡油的形成具有重要意义。

2.4 有机质显微组成与蜡的形成

通常认为原油中的蜡主要来源于陆源高等植物中的角质层,因此陆源有机质比低等水生生物更富集蜡^[1-3]。实际分析结果与传统观点并不一致(表 1),来源于陆源高等植物的低丰度源岩不仅可抽提有机质的含量较低,而且有机质中蜡含量明显低于来源于低等水生生物及湖相藻类的高丰度源岩,这表明高等植物并不是原油中蜡的主要贡献者。以 iv 型干酪根为主的泌阳凹陷高蜡油的形成同样表明了这一点^[12]。尽管低等水生生物及藻类中蜡的先体

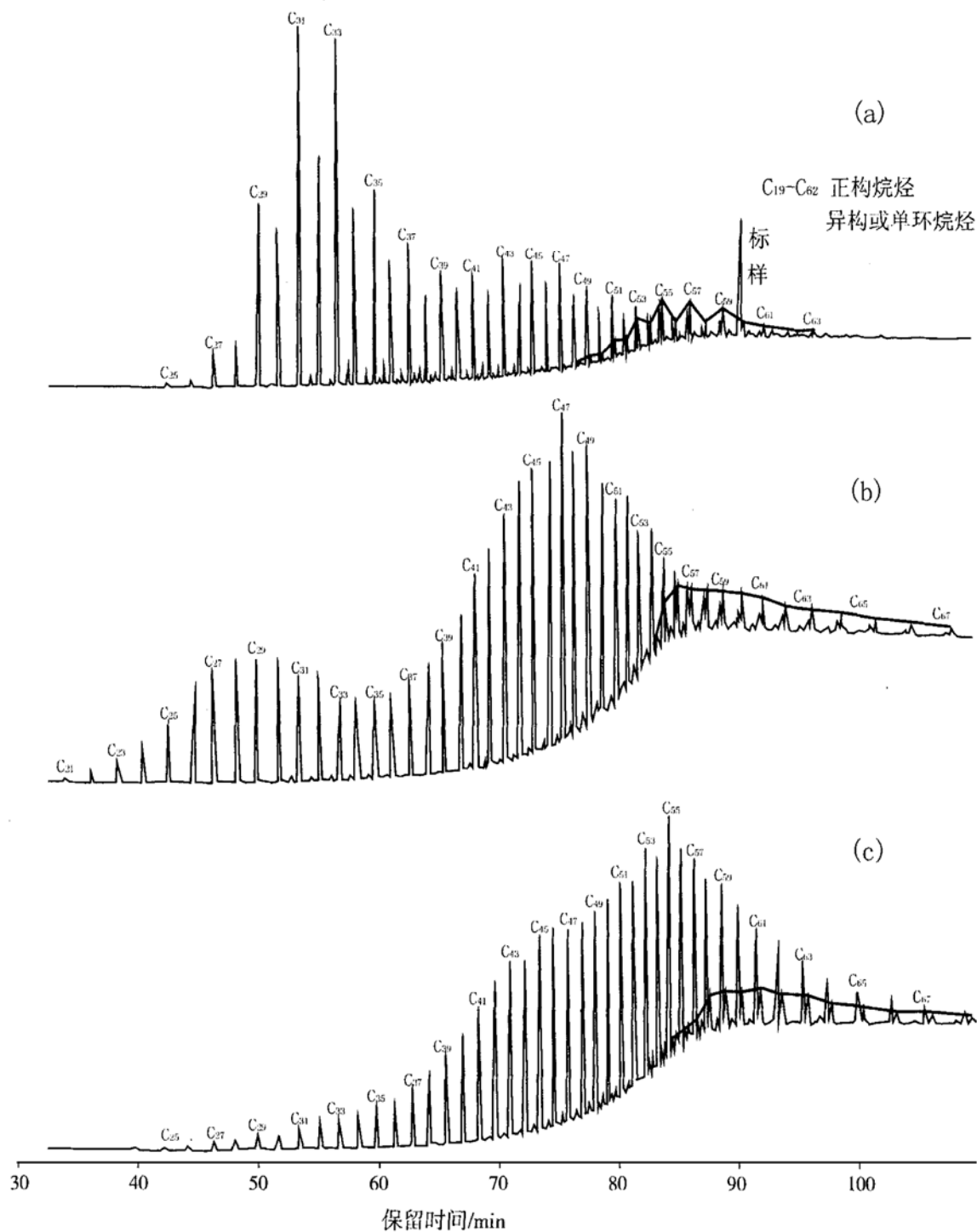


图 2 原油和岩石抽提物中微晶蜡的高温气相色谱图

1. 安 109 源岩(E_s^3); 2. 安 12 高蜡油(E_s^3); 3. 沈 119 高蜡油(E_s^3)

Fig. 2 High temperature gas chromatograms of microcrystalline wax from crude oils and extracts of source rocks

及形成途径仍需进一步探讨, 认为高蜡油来源于高等植物的传统观点需要更新。

蜡和微晶蜡的高温气相色谱分析表明不同环境形成有机质中蜡的组成和分布明显不同, 低等水生生物及藻类产生的蜡以中等分子量的显晶蜡为主, 而陆源植物来源的有机质产生的蜡相对富集高分子量的微晶蜡, 这就解释了原油中蜡的含量和组成复

杂多变的原因。

3 主要认识

综上所述, 高分子量烃类的形成是一个非常复杂的地质-地球化学过程, 其他形成途径及运聚特征尚需作深入的研究。对高蜡原油和岩石抽提物中高

分子量烃类的组成和分布特征的剖析可以说明几个问题: 第一, 高蜡油并非主要来自高等植物, 低等水生生物和湖相藻类对蜡的贡献可能比高等植物更重要; 第二, 低等水生生物形成的蜡以中低分子量的显晶蜡为主, 而陆源植物来源的蜡相对富集高分子量的微晶蜡; 第三, 蜡并非单纯由高分子量正构烷烃组成, 异构烷烃、环烷烃甚至烯烃也是蜡的重要组成部分, 源岩中非正构烷烃的偶奇或奇偶优势与较低的热演化程度有关。

致谢: 感谢国家教育基金委资助作者在英国进修一年, 感谢 Newcastle 大学, S. Larter 教授, G. Love 博士给予的支持和帮助。

参考文献:

- [1] Hedberg H D. Significance of high wax oils with respect to genesis of petroleum [J]. AAPG Bull, 1968, 52: 736– 750.
- [2] Tissot B P, Welte D H. Petroleum formation and occurrence [M]. 2nd Ed. Springer-Verlag, 1984.
- [3] Tegelaar E W, Matthezing R M, Jansen J B H, et al. Possible origin of n-alkanes in high wax crude oils [J]. Nature, 1989, 342: 529– 531.
- [4] Thanh N X, Hsieh M, Philp R P. Waxes and asphaltenes in crude oils [J]. Org Geochem, 1999, 30: 199– 132.
- [5] Del Rio J C, Philp R P. Nature and geochemistry of high weight hydrocarbons (above C₄₀) in oils and solid bitumens [J]. Org Geochem, 1992, 18(4): 541– 553.
- [6] Musser B, Kilpatrick P K. Molecular characterization of wax isolated from a variety of crude oils [J]. Energy & Fuels, 1998, 12: 715– 725.
- [7] Carlson R M K, Teerman S C, Moldowan J M, et al. High temperature gas chromatography of high wax oils [A]. Indonesian Petroleum Association. 22nd Annual Convention Proceedings [C]. Jakarta, Indonesian, 1993, 483– 507.
- [8] Mueller E, Philp R P. Extraction of high molecular weight hydrocarbons from source rocks: an example from the Green River Formation, Uinta Basin, Utah [J]. Org Geochem, 1998, 28: 625– 631.
- [9] 郑容植, 王桂珍. 大民屯凹陷高凝油低凝油特征及其他分布规律. 石油实验地质, 1988, 10(3): 256– 267.
- [10] 葛泰生, 陈义贤. 中国石油地质志, 卷三, 辽河油田[M]. 北京: 石油工业出版社, 1993.
- [11] Huang Y, Geng A, Fu J, et al. The investigation of characteristics of biomarker assemblages and their precursors in Damintun ultrahigh wax oils and related source rocks [J]. Org Geochem, 1992, 19: 29– 39.
- [12] Wang F, He P, Hao S. Origin of Chinese lacustrine high wax oils and organic petrology of its source rocks [J]. AAPG Bull, 1997, 81(9): 1567.

HIGH TEMPERATURE GAS CHROMATOGRAM OF HIGH MOLECULAR WEIGHT HYDROCARBONS FROM CRUDE OIL AND ROCK EXTRACTS

HUANG Hairping

(Dept. of Energy Resource Geology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: By using high temperature GC analysis of high wax oil and rock extracts in Damintun Depression, the distribution and composition of high molecular weight hydrocarbons (HMWH_s) were determined. Except for high molecular weight n-alkane, complete isoparaffin or cycloparaffinic hydrocarbons were observed in hydrocarbon of C₄₀ above. Their abundance and distribution are controlled by thermal evolution of source rocks. It proved direct evidence of origin of high wax oil as a result of detection of HMWH_s.

Key words: high temperature gas chromatography; high molecular weight hydrocarbon; extracts of source rocks