

文章编号: 1001-6112(2000)04-0297-05

# 大民屯凹陷烃源岩中高分子量烃的 形成与分布特征

黄海平

(中国地质大学 能源地质系, 北京 100083)

**摘要:** 大民屯凹陷原油以高含蜡著称, 对沙河街组低成熟烃源岩抽提物的高温气相色谱分析揭示了高分子量化合物的组成与分布特征。研究表明有机质的原始组成和沉积环境是形成高分子量烃类的主要控制因素。有机质含量较高的烃源岩( $TOC > 3.0\%$ )显微组成中类脂组的含量较高, 岩石抽提物不仅总量较高, 而且含蜡量较高, 但在蜡的组成上以中分子量的显晶蜡为主, 形成于弱还原环境。有机质含量较低的烃源岩( $TOC < 2.0\%$ )显微组成中镜质组的含量较高, 岩石抽提物含量及含蜡量均较低, 但在蜡的组成上高分子量的微晶蜡相对富集, 形成于弱氧化环境。除正构烷烃外, 岩石抽提物中还检出了含量较高的异构烷烃。

**关键词:** 高分子量烃; 高温气相色谱; 显微组成; 沉积环境

**中图分类号:** TE122.1

**文献标识码:** A

对高分子量烃尤其是蜡的研究已有 30 多年历史, Hedberg<sup>[1]</sup>把来源于陆相有机质,  $C_{22}$ 石蜡烃含量在 5% 以上的原油定义为高蜡油, 他认为高蜡油主要形成于非海相地层, 具较低的含硫量; Tissot 和 Welte<sup>[2]</sup>进一步总结了高蜡油形成的地质背景; Tegelaar<sup>[3]</sup>的模拟实验证实陆源高等植物是高蜡油的主要母源。然而, 限于分析手段, 前人的研究主要围绕原油的总体组成和物理性质而展开, 未能对高分子量烃的组成与分布进行剖析, 随着高温气相色谱、场解吸质谱和场电离质谱的相继问世, 使对原油中高分子量烃的研究成为可能, 目前从原油中揭示的碳数分布范围已从  $C_{40}$  升至  $C_{120}$ , 其对应分子量从 400 提高到 2 500, 并且证实蜡不仅可形成于陆相环境, 海相环境同样能形成蜡, 高蜡油并非由单纯的长链正构烷烃组成, 异构烷烃或环烷烃也是蜡中高分子量烃的重要组成部分<sup>[4~8]</sup>。

对于岩石中高分子量烃的组成与分布较少有文献报导, 一方面是限于分析手段, 常规气相色谱和色谱-质谱分析只能获得  $C_{40}$  以下化合物的组成信息; 另一方面是因为这些高分子量烃类存在强烈的物理吸附作用, 在常规溶剂中的溶解度较低, 导致高分子量烃类难以富集。本文从以富含高蜡油著称的

大民屯凹陷挑选两种代表性源岩样品进行对比分析, 以揭示源岩中高分子量烃的组成、分布及其控制因素, 从而为阐明高蜡油的形成机理提供科学依据。

## 1 样品与实验

所分析源岩均为岩心样品, 有机质显微组成采用全岩光片在反射偏光并辅之以反射荧光的方法进行鉴定, 有效点数不低于 600 点, 该项分析由中国地质大学伍大茂教授协助完成。岩石抽提在 Soxlet 抽提器中用二氯甲烷抽提 48h, 经组分分离后对饱和烃进行常规气相色谱和色谱-质谱分析, 并由此获取有关生物标志物的信息, 该项分析在英国 Aberdeen 大学完成。

岩石抽提物中高分子量烃类的分析在英国 New castle 大学完成, 首先是分离岩石抽提物中的蜡, 分析流程与 Thanh 等<sup>[8]</sup>的描述相似, 在岩石抽提物中加入 10ml 左右的对二甲苯加热至  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上, 待蜡全部溶解后倒入氧化铝使其吸附在氧化铝表面, 对氧化铝粉末用对二甲苯在 Soxtherm 抽提器中抽提 4h, 温度为  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 抽提物浓缩后用丙酮在  $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$  沉淀 24h, 经高速离心分离出的沉淀物即为

收稿日期: 2000-02-14.

基金项目: 国土资源部青年地质学家基金资助项目(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.

蜡。实验表明这一流程能把蜡和沥青质完全分开, 沥青质仍然吸附在氧化铝上。用己烷在 $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下对蜡再次沉淀, 可把蜡分成显晶蜡(macrocrystalline wax)和微晶蜡(microcrystalline wax)两部分, 前者溶解在己烷中, 其组成以 $\text{C}_{40}$ 以下的中分子量烃为主, 后者为沉淀物, 其碳数主要在 $\text{C}_{40}$ 以上。

对分离出的蜡进行了高温气相色谱分析, 气相色谱仪型号为 JAW Scientific DB-5HT, 毛细柱内壁厚 $0.1\mu\text{m}$ , 长 $30\text{m}$ , 内径 $0.25\text{mm}$ , 采用 on-column 方式注射, 样品注射前溶解在热对二甲苯中。气相色谱的升温程序为:  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温 $2\text{min}$ , 以后按 $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 $390\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 再恒温 $35\text{min}$ , 整个流程约 $120\text{min}$ 。

样品取自渤海湾盆地大民屯凹陷, 该凹陷有两套主要烃源岩, 分别为沙四段和沙三段, 沙四段厚 $600\sim 700\text{m}$ , 主要由砂岩、棕灰色泥岩夹油页岩组成, 沙三段厚度变化较大, 中下部为砂泥岩间互, 具有良好的成烃潜力, 向上变粗过渡到砂和粉砂岩为主, 是区内良好的储集层。沙四段在凹陷北部相对发育, 而沙三段主要分布在凹陷南部。凹陷内高蜡油的分布广泛而正常原油主要分布在凹陷南部地区, 因此前人认为沙四段是高蜡油的母岩, 沙三段为正常油的母岩<sup>[9~12]</sup>。本次研究从沙三段和沙四段中各挑选出两块样品, 主要考虑有机质的组成、含量及其沉积环境, 一块样品有机质含量高, 其显微组成以低等水生生物和藻类为主, 另一块样品的有机质含量低, 且类型差, 其陆源高等植物的贡献较突出, 通过对比两类样品中高分子量烃类的分布和组成, 以探讨高蜡油的可能先体和形成途径。

## 2 结果与讨论

### 2.1 有机显微组成及抽提物含量

源岩的有机岩石学鉴定能为原油中高分子量烃类的形成提供直接证据, 本文将显微组成分成 4 组:

类脂组(包括藻类体和无定形基质体)、壳质组(包括孢子体、角质体、树脂体、木栓质体)、镜质组和惰质组, 后两者主要来源于高等植物的结构组织, 壳质组主要来源于植物孢子、角质、树脂和木栓质, 把类脂组与壳质组分主要是考虑到它们对烃类形成的重要意义, 这一点不同于传统的煤岩学分类。

所分析样品的显微组成有较大的变化, 主要反映在镜质组含量上, 高丰度源岩中镜质组的含量在 $40\%$ 以下, 类脂组的含量较高, 而低丰度源岩中镜质组的含量在 $50\%$ 以上, 类脂组的含量较低。壳质组的含量在 4 块样品中没有表现出明显的规律性, 安 62 样品具最高的壳质组含量和最低的类型脂组含量, 所有样品的惰质组含量都在 $10\%$ 以下(表 1)。

可抽提有机质的含量也是衡量源岩有机质丰度及产烃能力的重要指标, 从初步定量分析结果来看, 高丰度源岩的抽提物含量明显高于低丰度源岩, 安 17 和安 109 样品的可抽提物含量高达 $0.5\%$ , 而安 62 和沈 154 的可抽提物在 $0.2\%$ 以下。尽管对抽提物中分离出的蜡未能进行精确定量, 从初步定量分析结果来看, 抽提物中分离出的蜡含量与抽提量正相关, 抽提物含量高, 其含蜡量也较高。这表明不同类型有机质不仅具明显不同的显微组成, 而且其产烃能力也明显不同, 这种差异受原始有机质的构成和沉积环境所控制, 反过来又导致其形成高分子量烃类的能力不同。高丰度源岩抽提物中的较高的含蜡量表明低等水生生物、甚至某些藻类可能是原油中蜡的主要来源。

### 2.2 岩石抽提物中高分子量烃的组成与分布

由于色谱毛细柱性能的影响, 本次高温气相色谱分析所揭示的最高碳数在 $\text{C}_{65}$ 左右。从所获得的谱图来看, 两种不同性质源岩抽提物中高分子量烃的组成和分布明显不同, 高丰度源岩抽提物的碳数分布范围较窄, 且 $\text{C}_{40}$ 以下烃(显晶蜡)占绝对优势, 主峰碳在 $\text{C}_{29}$ 附近,  $\text{C}_{40}$ 以上烃(微晶蜡)的含量较低, 正构烷烃在 $\text{C}_{25}\sim \text{C}_{35}$ 范围内的奇偶优势非常明显,

表 1 样品可抽提有机质含量及其显微组成

Table 1 Extracyable organic matter from source rocks and their maceral compositions

井号	层位	深度/m	有机碳/%	可抽提物/%	含蜡量/%	类脂组/%	壳质组/%	镜质组/%	惰质组/%
安 109	$\text{E}_s^3$	2 183	8.66	0.477	27.6	43	16.4	38.2	2.4
安 17	$\text{E}_s^4$	2 472	11.28	0.543	25.7	65.7	17.3	15.6	1.4
安 62	$\text{E}_s^4$	2 212.5	1.6	0.173	17.4	7	31.7	52.2	9.1
沈 154	$\text{E}_s^3$	3 103.2	1.67	0.108	16.3	22.9	11.6	58.2	7.3

随着碳数的增加, 奇偶优势逐渐减弱(图 1a, b)。低丰度源岩总体上反映出微晶蜡相对富集的特征, 尽管高温气相色谱图上显晶蜡仍占优势, 主峰碳在 C<sub>29</sub>, 但碳数分布范围较宽, 在分子量范围(C<sub>40</sub>–C<sub>65</sub>)有一组次要峰出现, 呈前倾双峰态分布, 沈 154 在 C<sub>55</sub>有一微弱的次主峰(图 1c), 安 62 的次主峰为 C<sub>47</sub>(图 1d), 正构烷烃的碳数优势分布特征与高丰度源岩相似, 奇偶优势随着碳数的增加而逐渐减弱。

传统地球化学观点认为蜡由长链正构烷烃组成<sup>[1~2]</sup>, 岩石抽提物的高温气相色谱分析显示异构烷或环烷烃也是高分子量烃的重要组成部分, 尽管对这些异构烃的分子结构尚难作出鉴定, 但原油中高分子量异构烃的分布已用于区分原油的沉积环境和水体盐度<sup>[6, 8]</sup>。

岩石抽提物中的高分子量异构烃尚未见文献报导, 所分析的 4 块样品中 C<sub>40</sub>以上正构烷烃之后均有一个完整非正构烷烃系列出现(图 2), 根据保留指数与文献资料对比, 初步确定这一系列为异构或单

环烷烃, 比其前相邻正构烷烃多一个碳数, 这些异构或单环烷烃具明显的偶奇优势分布。因大民屯凹陷原油色谱图高分子量异构烷光滑分布, 不具碳优势分布特征(图谱未附), 而且古生物资料也证实研究区在沙四、沙三时期以淡水沉积为主<sup>[10, 12]</sup>, 因此岩石抽提物中异构烷烃或单环烷烃的偶奇优势可能与较低的成熟度有关。

非正构烷烃与相邻正构烷的相对丰度可能受热演化程度的控制, 未成熟的安 109 样品异构或单环烷烃在 C<sub>55</sub>以后强度超过邻近的正构烷烃(图 2a), 其他样品的正构烷烃略高于其后的异构或单环烷烃。在另一个未成熟的安 62 样品中异构或单环烷烃偶奇优势并不很突出, 但有一新的化合物系列出现(图 2d), 其出峰在两个正构烷烃中间略偏后, 这一系列在 C<sub>40</sub>–C<sub>53</sub>范围内低于相邻的正构烷烃, 但在 C<sub>55</sub>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。未成

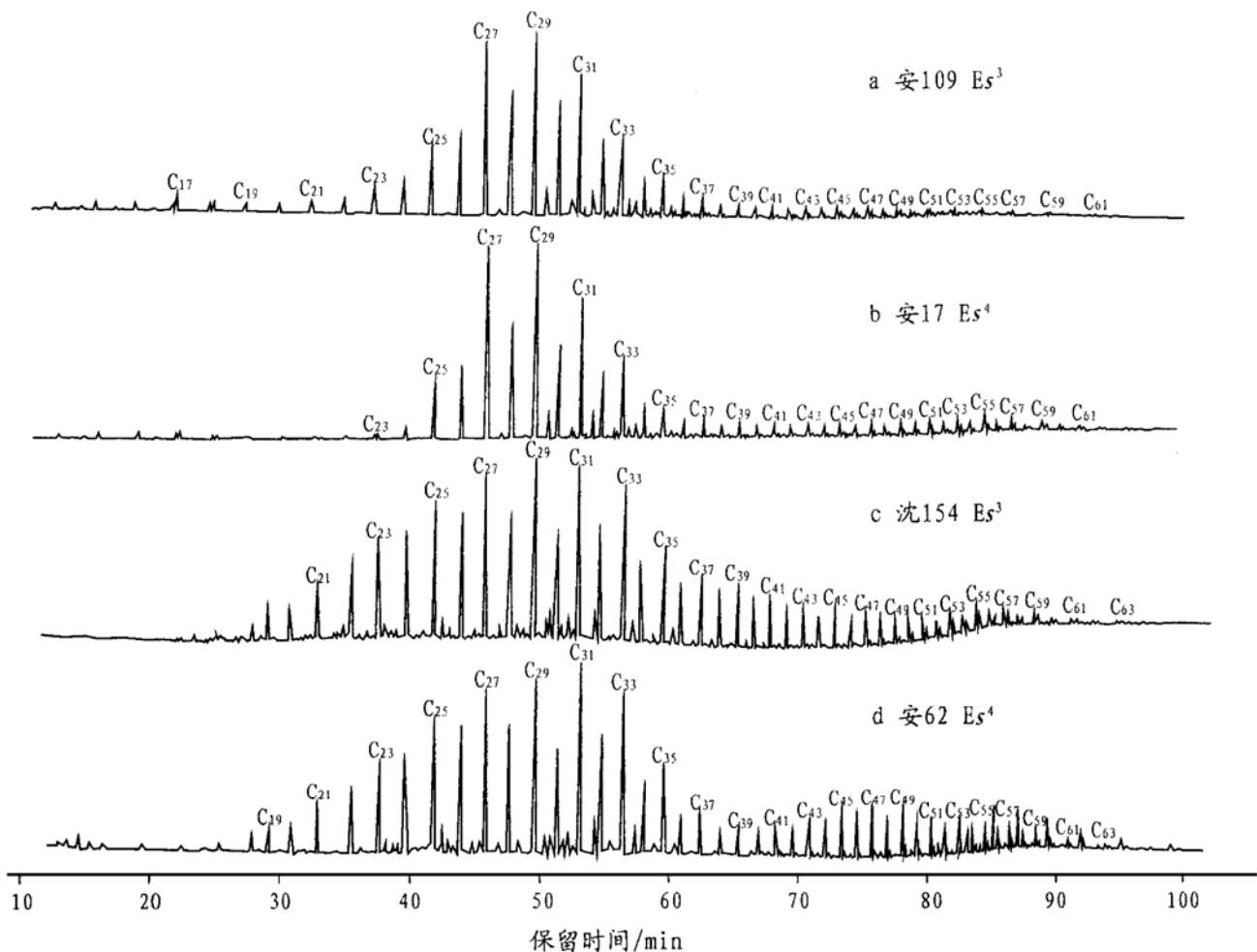


图 1 岩石抽提物分离出的蜡的高温气相色谱图

Fig. 1 High temperature gas chromatogram of waxes from rock extracts

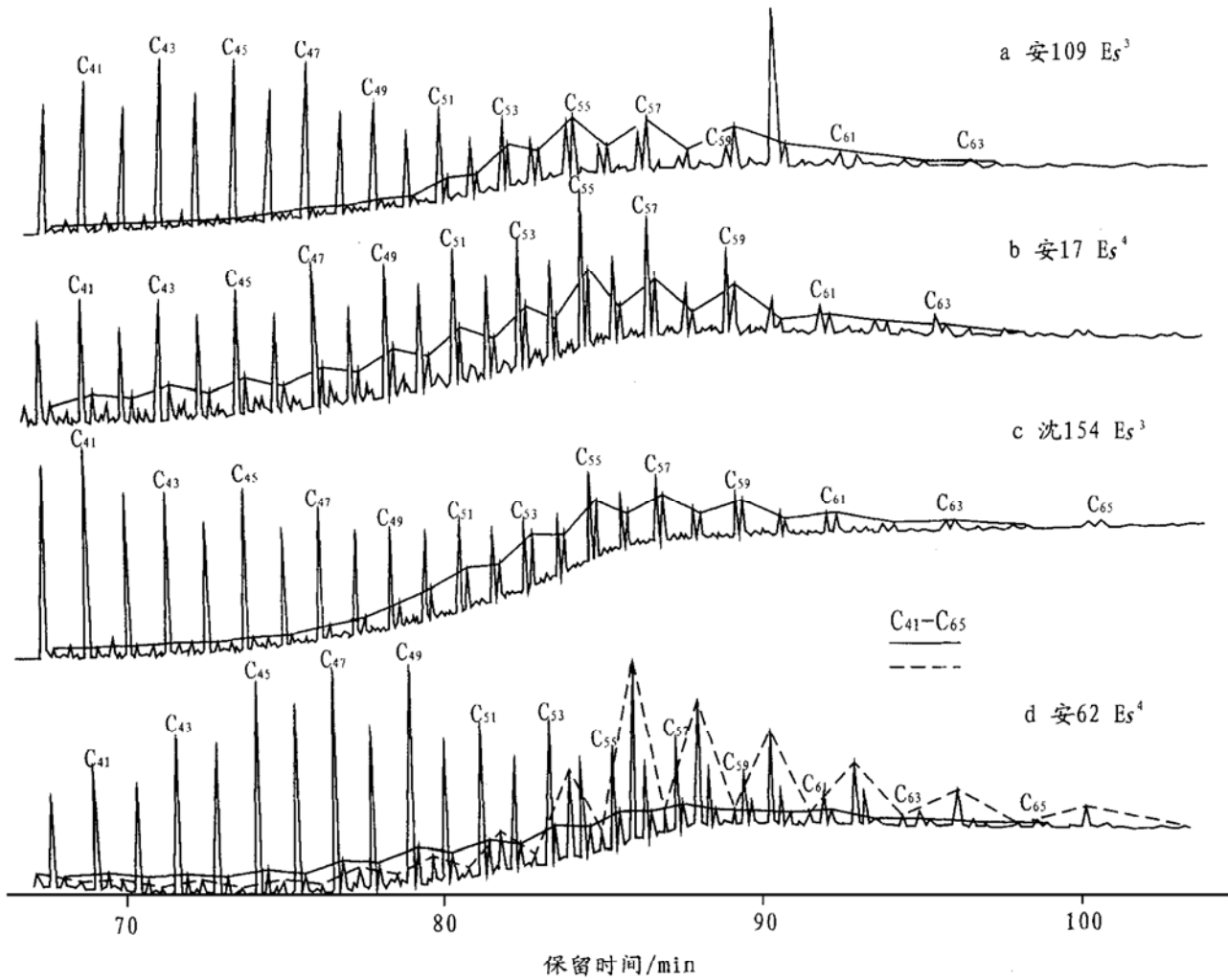


图 2 岩石抽提物中高分子量烃类的组成与分布特征

Fig. 2 Composition and distribution of high molecular weight hydrocarbons from rock extracts

熟源岩中高丰度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,它们的含量逐渐降低直至消失。

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。

### 2.3 沉积环境

生物标志物中的姥植比是最经典的沉积环境参数,尽管用姥植比划分沉积环境的界线尚有争议<sup>[13]</sup>,一般认为姥植比在 4.0 以上指示一种氧化的沉积环境,姥植比小于 0.5 为强还原环境<sup>[14,15]</sup>。研究区样品分析结果(表 2)表明低丰度源岩的姥植比大于 5.0,这一特征反映出低丰度源岩形成于弱氧化沉积环境,如泥沼或三角洲相;高丰度源岩的姥植比在 1.0~ 2.0 之间,它反映一种弱还原环境,可能出现在半深湖相。

$C_{29}\alpha\beta$  藿烷与  $C_{30}\alpha\beta$  藿烷的比值也可用来指示沉积环境,一般认为由近岸沼泽到深湖相沉积该比值从 > 1.0 降至 0.5 左右<sup>[16]</sup>,研究区样品的比值为 0.64~ 1.34,并且低丰度源岩中的比值高于高丰度源岩,这一特征进一步表明低丰度源岩的沉积环境与湖沼相有点类似或靠近陆源有机质的输入区,而高丰度源岩的沉积水体相对较深。

二苯并噻吩与菲的比值是由 Hughes 等<sup>[17]</sup>提出的一个新的沉积环境指标,该指标能有效地判别水体盐度,海相碳酸盐区的这一比值大多在 1.0 以上,淡水沉积的这一比值大多在 1.0 以下。所研究样品中(表 2)二苯并噻吩与菲的比值没有显示与有机质丰度的对应关系,而与样品层位的相关性较好,沙三段二块样品的比值小于 0.5,反映典型淡水沉积特征,沙四段二块样品的比值分别为 0.83 和 0.90,显示微咸水特征,这表明沙河街组沉积时总体上处于一种淡水湖相,但沙四时期水体盐度略高于沙三时

表2 岩石抽提物的生物标志物组成

Table 2 Biomarker compositions of source rock extracts

井号	Pr/C <sub>17</sub>	Ph/C <sub>18</sub>	Pr/Ph <sup>a</sup>	Ts/Tm <sup>b</sup>	C <sub>29</sub> H/C <sub>30</sub> H <sup>c</sup>	22S/22(S+R) <sup>d</sup>	倍半萜/三萜, % <sup>e</sup>	萜/甾 <sup>f</sup>	20S/(20(S+R)) <sup>g</sup>	DBT/P <sup>h</sup>
安109	2.29	1.14	2.24	0.60	0.64	0.46	0.39	6.55	0.14	0.40
安17	1.19	0.68	2.34	0.37	0.60	0.43	1.77	7.87	0.19	0.83
安62	1.07	0.24	5.23	0.16	0.86	0.51	3.42	8.89	0.24	0.90
沈154	2.55	0.32	6.84	0.22	1.34	0.54	7.18	14.79	0.38	0.32

a. 姥鲛烷/植烷; b. 18 $\alpha$ (H)-22,29,30-三降藿烷/17 $\alpha$ (H)-22,29,30-三降藿烷; c. 17 $\alpha$ 21 $\beta$ C<sub>29</sub>藿烷/17 $\alpha$ 21 $\beta$ C<sub>30</sub>藿烷; d. C<sub>31</sub>升藿烷; e. 总倍半萜/总五环三萜; f. 总五环三萜/总甾烷; g. C<sub>29</sub>规则甾烷; h. 二苯并噻吩/菲

期。

### 3 结论

高温气相色谱有效地揭示了大民屯凹陷源岩中高分子量烃类的组成与分布, 有机地球化学与有机岩石学分析结果表明不同沉积环境中的源岩不仅有有机质的显微组成不同, 而且其形成高分子量烃的能力也不同, 有机质丰度高的源岩富含类脂组, 其形成蜡的总量也多, 而有机质丰度较低的源岩则富含镜质组, 其形成蜡的总量较少。高温气相色谱分析结果表明高丰度源岩形成蜡以中低分子量的显晶蜡为主, 而低丰度源岩形成的蜡则相对富集高分子量的微晶蜡。

蜡并非单纯由高分子量正构烷烃所组成, 在原油和生油岩中均有一个完整的异构或环烷烃系列分布, 该系列紧随正构烷烃出峰, 在分子量范围可成为图谱上的主要组成, 强烈的偶奇优势可能与热演化程度较低有关, 个别源岩中有一新的异构烃出现, 推测该系列为二环烷烃或烯烃, 其地球化学意义有待进一步探讨。

饱和烃和芳烃生物标记物参数显示有机质丰度较低的源岩形成于相对氧化的环境中, 此处陆源植物是有机质构成的主体, 而高丰度源岩形成于弱还原环境, 有机质来源由陆源植物与低等水生生物共同构成, 沉积环境与有机质组成是控制原油含蜡量变化的关键因素。

致谢: 感谢 Aberdeen 大学 M. Pearson 博士, Newcastle 大学 S. Larter, A. Aplin 教授, G. Love 博士在样品分析和资料处理方面给予的帮助和支持。感谢中国地质大学伍大茂教授在有机岩石学方面的帮助, 辽河石油勘探局陈义贤总地质师, 朴明植、李金有、张亚丽高级工程师在基础地质与样品选取上

给予的支持。

### 参考文献:

- [1] Hedberg H D. Significance of high wax oils with respect to genesis of petroleum[J]. Am Assoc Petrol Geol 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, Mattheizing R M, Jansen J B H, Horsfield B, de Leeuw J W. Possible origin of n-alkanes in high wax crude oils [J]. Nature, 1989, 342: 529-531.
- [4] Del Rio J C, Philp R P. Nature and geochemistry of high weight hydrocarbons (above C<sub>40</sub>) in oils and solid bitumens [J]. Org Geochem, 1992, 18(4): 541-553.
- [5] Del Rio J C, Philp R P. Field ionization mass spectrometric study of high molecular weight hydrocarbons in a crude oil and a solid bitumen [J]. Org. Geochem., 1999, 30: 279-286.
- [6] Carlson R M K, Teerman S C, Moldowan J M, Jacobson S R, Chan E I, Dorrough K S, Seetoo W C, Mertani B. High temperature gas chromatography of high wax oils [A]. Indonesian Petroleum Association, 22<sup>nd</sup> Annual Convention Proceedings [C]. Jakarta, Indonesian, 1993. 483-507.
- [7] Musser B, Kilpatrick P K. Molecular characterization of wax isolated from a variety of crude oils [J]. Energy & Fuels, 1998, 12: 715-725.
- [8] Thanh N X, Hsieh M, Philp R P. Waxes and asphaltenes in crude oils [J]. Org Geochem, 1999, 30: 119-132.
- [9] 郑容植, 王桂珍. 大民屯凹陷高凝油低凝油特征及其分布规律 [J]. 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] Tong X, Huang Z. Buried hill discoveries of the Damintun Depression in North China [J]. Am Assoc Petrol Geol Bull, 1991, 75: 780-794.
- [12] Huang Y, Geng A, Fu J, Sheng G, Zhao B, Cheng Y, Li M. The investigation of characteristics of biomarker assemblages and their precursors in Damintun ultra-high wax oils and related source rocks [J]. Org Geochem, 1992, 19: 29-39.

**Key words:** foreland basin; flexure simulation; sedimentation distribution; tectonic subsiding curve; sedimentation structure

(上接第 301 页)

- [13] Didyk B M, Simoneit B R T, Brassel S C, Eglinton G. Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation[J]. *Nature*, 1978, 272: 216– 222.
- [14] Mello M R, Maxwell J R. Organic geochemical and biological marker characterization of source rocks and oils from lacustrine environments in the Brazilian Continental Margin[A]. Katz B J Lacustrine Basin Exploration[C]. AAPG Memoir 50. 1990. 77 – 97.
- [15] Philp P R. Geochemical characteristics of oils derived predominantly from terrigenous source materials[A]. Scott A C, Fleet A J. Coal and coal-bearing strata as oil-prone source rocks? [C]. Geological Society Special Publication, London, 1990. 71– 91.
- [16] Fu J, Sheng G. Biological marker composition of typical source rocks and related crude oils of terrestrial origin in the People's Republic of China: a review[J]. *Appl Geochem*, 1989, 4: 13– 22.
- [17] Hughes W B, Holba A G, Dzou L I P. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59: 3581– 3598.

## ORGANIC GEOCHEMICAL INVESTIGATION OF PETROLEUM SOURCE ROCKS IN THE DAMINTUN DEPRESSION, EAST CHINA

HUANG Har ping

mation of HMWHCs. The main maceral components in organic-rich samples ( $TOC > 3.0\%$ ) are liptinite and exinite, deposited in relatively reduced environment. They contain high amount of waxes but dominated by macrocrystalline ones (centred at  $C_{29}$ ). Those organic-lean samples ( $TOC < 2.0\%$ ) are dominated by vitrinite, deposited in a slightly oxidized environment. They contain lower amount of waxes but relatively rich in microcrystalline components. Besides normal alkanes, high amounts of branched/cyclic hydrocarbons have been detected in the region above  $C_{50}$ .

**Key words:** high molecular weight hydrocarbons; high temperature gas chromatography; maceral composition; depositional environment