

特高蜡原油及其生油岩中可溶有机质的地球化学特征和成因分析

李晋超 黄第藩 张大江

(石油工业部石油勘探开发科学研究院)

我国原油主要产自中、新生代陆相地层,除高成熟原油和生物降解原油外,几乎都以“高蜡低硫”为特征(含蜡量一般大于15%,南阳凹陷和大民屯凹陷部分油田可达50%左右),因而显著不同于典型海相原油(含蜡量一般小于3%)。Hedberg(1968)^[1], Tissot 和 Welte (1978)^[2], Corbett (1955)^[3], Thomas (1982)^[4], Abelson(1963)^[5] 以及 Lijmbach (1975)^[6] 等人曾从不同角度对高蜡原油进行过研究,认为高蜡原油的生成与非正常海相条件下陆源母质的聚集有关。但是,对高蜡原油及其生油岩的地球化学特征,迄今还没有人系统地进行过研究,特别是高蜡原油生油岩的熟化机制,还基本上没有进行过研究。

含蜡量高于8%的原油即可称为高蜡原油,而含蜡量高于30%的原油可称为特高蜡原油。高蜡低硫是陆相原油的重要特征之一,研究和阐明高蜡原油的成因,对完善陆相生油理论有重要意义。本文试图以南阳凹陷和大民屯凹陷为重点,通过对原油、生油岩可溶有机质和干酪根热解产物的研究,探讨特高蜡原油的成因。

一、特高蜡原油的基本性质

南阳和大民屯的特高蜡原油为石蜡基石油,比重中等(0.84—0.87),总的特点是(表1):烷烃、蜡、胶质、渣油馏分和镍的含量高,芳烃、轻质油馏分、硫、沥青质和钒的含量低,明显不同于典型的海相原油。

1. 南阳凹陷的原油

南阳凹陷面积3600平方公里,有魏岗、东庄和张店等油田。原油含蜡量变化在22%至58%之间。大于480℃的渣油占原油的50%以上,其中地蜡(C₃₇—C₄₅)含量很高,滴点80℃的地蜡占11—17%,平均占15%,88.5℃的高滴点地蜡占8.9%。该区的主要含油层系为渐新统核桃园组第二段和第三段,油层埋深1200—2700米。在纵向上,上部油层(<1800米)的含蜡量高于下部,所以总的来看,核二段油层的含蜡量高于核三段(分别为30—58%和22—48%)。该区原油210—360℃馏分中,饱和烃占83%,芳烃占10%,饱/芳值为8.0。

2. 大民屯凹陷的原油

大民屯凹陷位于辽河拗陷东北部,面积800平方公里,目前的出油井主要分布在腰岗

子-前当铺、静安堡以及法哈牛三个构造带上,油层一般埋深1700—2600米,层位为渐新统沙河街组第三段。原油含蜡量一般为10—30%,变化范围是8—53%。含蜡量

表1 我国陆相高蜡油性质

盆地 (凹陷)	油田	产层	比重 (d ₄ ²⁰)	凝点 (°C)	含蜡量 (%)	含硫量 (%)	含钒量 (ppm)	含镍量 (ppm)	直馏馏分 (%)			胶质 (%)	沥青质 (%)
									-220°C (汽、煤油)	200—500°C (柴、润油)	>500°C (渣油)		
松辽	大庆	K	0.846— 0.867	25	21.3— 28.6	0.10— 0.15	0.02	2.1— 3.8	13.0	42.9	44.1	18.0	0.12
黄骅	大港	E	0.8717— 0.8896	20—26	14.1— 19.5	0.12	<1	9.0	12.9	56.1	31.0	10.1	1.9
济阳	胜坨	E	0.9005— 0.9096	23—28	14.6— 20.6	0.85	1.0— 3.1	22—34	9.0	42.0	49.0	26.3	4.7
冀中	任丘	Zn*	0.8837	36	22.8	0.36	0.73	15.0	6.6	54.3	39.1	23.2	2.5
江汉	王场	E	0.8553— 0.8665	26.5— 31.0	14.2	1.83	0.4	12.0	14.5	39.0	46.5	22.0	1.11
陕甘宁	马岭	T ₃	0.8359	17	15.2	0.10					22.0	10.0	3.5
		J ₁₊₂ *	0.839— 0.841	16—25	11—23	0.10	<0.1	1.3	20.2	57.9	21.9	27.2	0
酒泉	玉门	N ₁ k ₁	0.8562— 0.8654	14—20	16.1	0.15	<0.02	18.8	17.6	49.2	33.2	13.0	1.4
柴达木	冷湖	J ₂ ,E	0.8160	-2— -6	18	0.05			49	(至380°C) 35.6	(>380°C) 15.4	5.0	0
	跃进	E	0.8300	34	21—22	0.23— 0.27			14	57	29	7.3	—
准噶尔	克拉玛依	J—P	0.8438— 0.8582	8.0— 15.8	6.4— 8.5	0.04			20.5	52.7	26.8	10.2	0.5
		J—T**	0.8770	-47— -54	1.5	0.12	0.4	11.9	16.4	45.6	38.0	13.0	0.5
辽河西部	兴隆台	E	0.8358	32—36	18.7	0.07	0.46	25.1	22.6	52.4	25	9.2	0.14
大民屯	腰岗子	Es ₃ 上	0.8445	21—25	8—11	0.1							
		Es ₃ 下	0.8416— 0.8567	32—45	21—34	0.06	0.2	0.1	21.2	55.6	24.2	8.9	0.23
泌阳	双河	E ₃	0.8672	41	30.5	0.175	0.6	2.9	9.6	53.1	37.3	14.5	
南阳	魏岗	E ₃	0.8700	44	38	0.272	0.3	6.4	7.0	(至480°C) 42.8	(>480°C) 50.2	12	
	张店	E ₃	0.8500	50	49	0.11	0.71		7.6	38.6	53.2	6	3

*非油源岩层

**生物降解油

北高南低,西高东低;纵向上是下高上低。据沈1井原油的蜡分析(石油化工科学研究院,1971),滴点67°C的蜡含量占53.5%,85°C的高滴点地蜡收率仍达10%。在210—360°C馏分中,饱和烃占76%±,芳烃占14.5%±,饱/芳比值约为5.2。

3. 原油中的(石)蜡组成

作为石油产品的石蜡,是板状伟晶蜡和针状微晶蜡,属直链烷烃。它的性质稳定,不溶于水,而易溶于汽油和苯等有机溶剂。尽管在商品石蜡中常含有少量的异构烷烃和

环烷烃，但其基本组成是高碳数的正烷烃（含量在90%以上）。据 Tissot 资料^[2]，高蜡油大多出现在饱和烃含量40%（高于210°C馏分）的原油中。我国原油的饱和烃一般为50—70%，因而原油都高含蜡。由于石蜡的碳数和沸点较高，所以石蜡基本上都含在原油的350—500°C的润滑油（又称裂化原料油或蜡油）馏分中，而在轻质油中一般不足1%。图1是我国南阳和大庆两种原油的石蜡碳数分布及其沸点蒸馏曲线，可以看出，石蜡的碳数范围在C₂₁至C₃₆之间，且以C₂₃至C₃₂为主，主峰碳为C₂₇，其含量占15—20%。

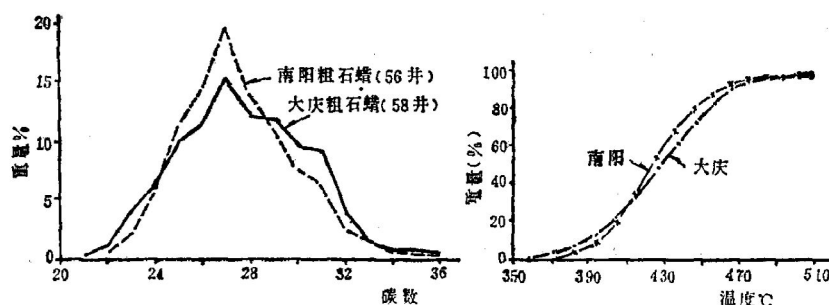


图1 南阳和大庆原油石蜡中正烷烃的碳数分布及其沸点蒸馏曲线
(据牛秋蓉1983年资料编制)

特高蜡原油是一种石蜡基石油，富含直链烃类。这说明它是一种起源于湖生和陆生混合有机质的石油，成油母质中易于转变为石蜡烃的陆源高等植物类脂物，特别是角质（植物蜡），占有相当大的比率。

二、特高蜡原油生油岩可溶有机质的主要特征

南阳和大民屯下第三系的有机质丰度较高：有机碳含量为1—3%；氯仿抽提物含量平均为0.17%；总烃含量，南阳样品为1100—1200ppm，辽河西部凹陷为715ppm，大民屯凹陷的未成熟样品也有216ppm。由此可见，南阳下第三系核桃园组第二、三段及辽河沙河街组第三段，是好的或较好的生油岩。

1. 氯仿沥青族组成

表2列出了研究区内不同成熟度生油岩的沥青族组成。未成熟的南阳样品具有高饱

表2 南阳和辽河等盆地岩石氯仿沥青的族组成

盆地	地	成熟度	族组成 (%)			饱/芳
			饱和烃	芳烃	非烃+沥青质	
南	阳	未成熟	约30	15—20	50	<2.0
		成熟	>50	14—17	33	3.2
辽河	西部	未成熟	<20	约11	>70	约1.5
		成熟	30—40	16—21	40—50	约2.0
	大民屯	未成熟	约20	24.5	55	0.84
		低阶煤	<11	7—19	70—90	0.3—0.6

和烃(30%)、低非烃沥青质(50%)和高饱/芳比值(约为2)的特点,低阶煤则具有低饱和烃(<11%)、高非烃(77%)和低饱/芳比值(仅为0.3—0.6)的特点。辽河西部凹陷样品虽然和大民屯凹陷样品的饱和烃含量相接近,但芳烃、非烃和沥青质以及饱/芳比值仍有较大区别;大民屯样品接近于煤样,而辽河西部凹陷样品却介于南阳和大民屯之间。

成熟生油岩的氯仿沥青,南阳样品仍呈现高饱和烃(>50%)、低芳烃(14—17%)、低非烃和沥青质,以及高饱/芳比(达3.2)的特点。而成熟度和南阳样品大致相当的辽河西部样品,其饱和烃不足40%,非烃和沥青质仍占40—50%,饱/芳比值为2.0。

上述资料表明它们在生源构成上是有差异的。根据显微镜、扫描电镜及干酪根元素分析等资料可知,未成熟生油岩有机质类型:南阳为I型,富含藻类和孢粉、菌孢等;辽河西部为II型;大民屯为III₁型,虽然其中有一定数量的水生藻类和孢粉,但惰质体组成较高^[7]。

图2说明不同类型母质的氯仿沥青的演化。对腐殖型(III型)有机质来说,主要表

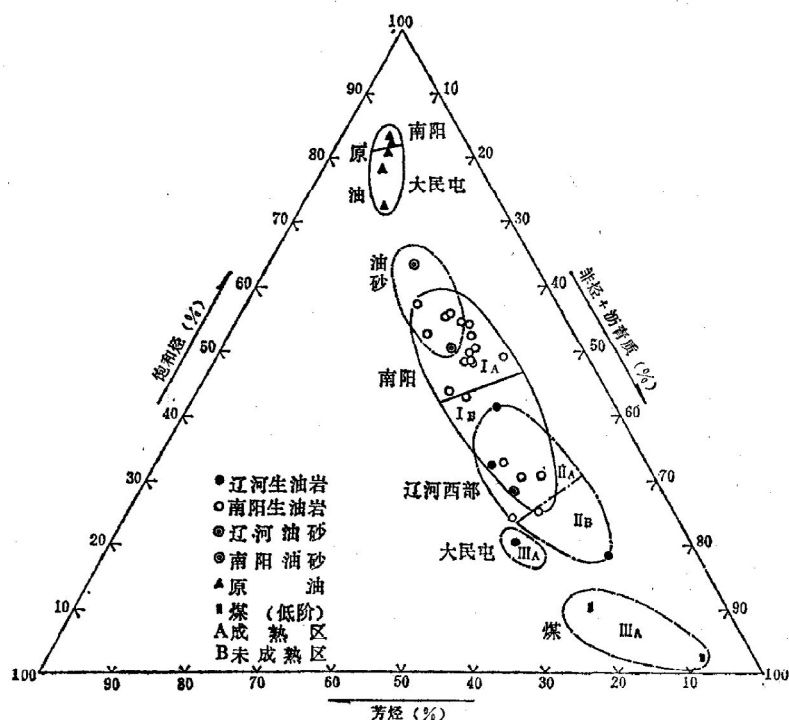


图2 岩石氯仿沥青的族组成三角图

现为非烃和沥青质减少,饱和烃和芳烃则大致保持着等比例增加;对混合型(II型)有机质来说,在非烃和沥青质减少的同时,饱和烃较腐殖型有较多的增长;对腐泥型(I型)有机质来说,则主要表现为饱和烃增加,而芳烃却几乎保持不变。由此可见,原油中饱和烃的含量之所以高,是由于酪根富含链状类脂化合物所决定的。

2. 饱和烃的构成和分布

图3是几个有代表性的岩石抽提物样品的饱和烃色谱图。南阳和辽河地区生油岩的饱和烃一般为C₁₄—C₃₆,具双峰群现象,前峰群较弱,主峰为C₁₇,后峰群显著,主峰

为 C_{27} 或 C_{29} ，奇偶优势明显。图中以半圆面积表示饱和烃在构成上的差别。可以看出，就未成熟样品而言，辽河西部表现为低正构烷烃和高环烷烃（如辽 2 号）；大民屯（辽 5 号）和南阳（南 3 号）表现为高正构烷烃和低环烷烃。这意味着辽河西部样品的成油母质富含水生生物类脂物，而南阳则含有较多的陆生高等植物类脂物。

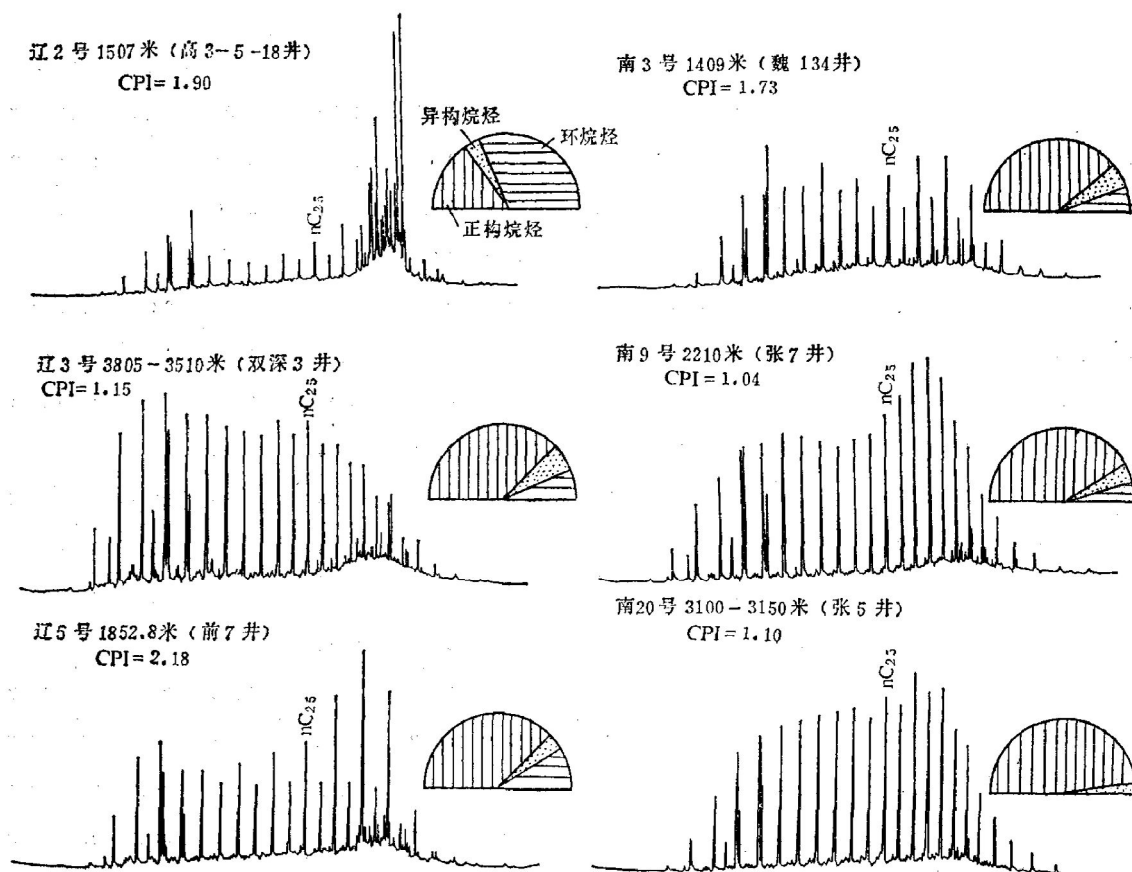


图 3 南阳和辽河岩石抽提物的饱和烃色谱图

在成熟的样品中，饱和烃构成的变化相当引人注目。随着成熟度增高，饱和烃显著增加，其中环烷烃逐渐减少，直至难于检测。在成熟度相近的情况下（如图 3 中辽 3 号和南 9 号），南阳样品反映出高碳数峰群的优势。就正构烷烃 $\Sigma C_{21}^- / \Sigma C_{22}^+$ 而言，辽河西部为 0.95，南阳为 0.5。图 3 右列三张图谱表明，随着成熟度的增加（由上图到下图），正构烷烃由 77% 上升至 93.6%， $\Sigma C_{21}^- / \Sigma C_{22}^+$ 比值却由 0.57 下降到 0.46，这说明南阳凹陷烃类生成过程中，母质中某种高碳数类脂化合物（如植物蜡）裂解成烃有着不可忽视的作用。表 3 列出了南阳原油样品及其生油岩的饱和烃组成，它们的相似性说明特高蜡原油中的蜡与其母质中富含的植物蜡有关。

饱和烃中异戊间二烯烷烃占 10—20%，经成岩作用后下降到 4—10%。未成熟岩石中，辽河西部具植烷优势， Pr/Ph 为 0.1—0.6；南阳大致保持了姥植均势，多数样品的 Pr/Ph 为 0.8—0.9，而大民屯凹陷却有显著的姥烷优势， Pr/Ph 接近于 2。这除了反映母源组成有差别外，还表明它们的沉积环境有差异^[4,8]。看来，辽河西部沙三段沉积

时水体较深,还原性较强;大民屯为弱氧化环境;南阳核二、三段则属弱还原条件下的产物。后两者的环境有利于细菌改造有机质的活动,故高碳数类脂母质得到富集,为特高蜡油的生成奠定了物质基础。

表3 南阳原油及饱和烃的色谱参数

样号	井号	井段 (米)	层位	CPI	主峰碳	$\frac{\Sigma C_{21}-\Sigma C_{22}+}{\Sigma C_{22}+}$	组成(%)			Pr/nC_{17}	Ph/nC_{19}	Pr/Ph	异烷烃组成(%)		
							正构	异构	环烷				iC_{15-18}	Pr	Ph
南1	魏134	1351.5	Eh ₂	1.67	C ₂₇	0.785	76.6	13.6	9.8	0.97	1.09	0.95	15.6	41.1	43.3
南3	魏134	1409.5		1.73	C ₂₇	0.572	77.3	11.4	11.3	0.64	1.59	0.41	10.0	26.2	63.8
南6	魏156	1532.0		1.13	C ₂₇	0.316	84.0	5.6	10.4	0.47	1.17	0.40	17.6	23.5	58.9
南5	魏156	1622.2		1.62	C ₂₇	0.762	60.5	18.9	20.6	2.49	1.45	1.97	16.4	55.5	28.1
南7	张7	2129.4	Eh ₃	1.18	C ₂₇	0.416	87.8	5.8	6.4	0.75	0.43	1.59	22.4	47.7	29.9
南9	张7	2210.0		1.04	C ₂₇	0.508	81.5	8.0	9.7	1.03	0.63	1.58	23.1	47.0	29.9
南11	张7	2300.0		1.05	C ₂₇	0.542	92.5	2.9	4.6	0.17	0.20	0.88	33.9	31.0	35.1
南12	张5	2300—2400		1.08	C ₂₇	0.422	91.1	3.7	5.2	0.41	0.34	0.98	21.9	38.6	39.5
南13	张5	2400—2500		1.06	C ₂₇	0.428	96.2	3.8	0.0	0.34	0.35	0.86	22.8	35.7	41.5
南15	张5	2600—2700		1.06	C ₂₇	0.518	95.4	4.6	0.0	0.32	0.35	0.82	26.6	33.1	40.3
南16	张5	2700—2800		1.05	C ₂₇	0.550	93.9	6.1	0.0	0.45	0.44	0.95	24.7	26.7	38.6
南17	张5	2800—2900		1.08	C ₂₇	0.472	94.8	5.2	0.0	0.46	0.47	0.83	19.0	36.7	44.3
南18	张5	2900—3000		1.06	C ₂₇	0.431	95.6	4.4	0.0	0.40	0.40	0.82	20.5	35.7	43.8
南20	张5	3100—3150		1.10	C ₂₇	0.464	93.6	6.4	0.0	0.49	0.62	0.71	18.3	34.0	47.7
油9	魏105	1337.6— 1395.0	Eh ₂	1.04	C ₂₇	0.670	93.9	6.1	0.0	0.39	0.85	1.12	39.8	31.8	28.4
油11	魏108	1436.8— 1447.0		1.06	C ₂₇	0.723	94.0	6.0	0.0	0.35	0.80	1.18	46.1	29.1	24.8
油12	红7	2572.0— 2580.0	Eh ₃	1.03	C ₂₇	0.790	94.1	5.9	0.0	0.32	0.26	1.23	49.7	27.7	22.6

3. 红外光谱特征

高蜡原油的红外光谱图上,与脂族基团有关的吸收峰非常显著,与芳核和含氧基团有关的吸收峰相对较弱。表4所列各种与烷基吸收峰有关的相对吸收强度,与含蜡量有良好的相关关系。特别值得指出的是,含蜡量高于20—30%的原油,在红外光谱图的 730cm^{-1} 位置上出现明显的吸收峰,这可能是高蜡原油的红外光谱标志。这是由于一般长链 $[(\text{CH}_2)_n, n \geq 4]$ 的 CH_2 面内摇摆频率稳定在 720cm^{-1} 波数上,但固态烃(蜡)由于晶型不同, CH_2 面内摇摆频率将分裂为 720cm^{-1} 和 730cm^{-1} 的结果^[5]。因此可进一步认为,原油含蜡量特高,是由高滴点(针状)蜡的掺入引起的。

图4是生油岩氯仿沥青的红外光谱三角图,表明南阳生油岩沥青中富含脂族基团,而辽河样品相对富含含氧基团。此外,南阳样品中的亚甲基长链丰度也明显地高于辽河和煤样,如 $720\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 比值,南阳为1—2,辽河西部为0.5—0.7,而煤样小于0.3。这些特点表明南阳凹陷生成沥青的原始母质中更富含类脂化合物,其中包括高碳数的链状化合物(植物蜡)。

表 4 南阳和大民屯原油的红外光谱数据

凹陷	样 号	井 号	井 深 (米)	层 位	含蜡量 (%)	1710	1460	1380	730	720	720	880	相对吸收强度 (%)		
						1600	1600	1600	1600	1600	730	750	1460	1600	1710
大民屯	油 1	法 1	2162.0—2229.5	沙三上	12.3	0.215	12.3	5.77	—	2.67	—	0.611	91.0	7.4	1.6
	油 2	沈 67	1763.6—1867.3	沙三上	—	0.195	12.2	5.27	—	2.46	—	0.862	91.0	7.5	1.5
	油 3	沈 77	1581.2—1765.0	沙三上	—	0.253	8.7	3.96	—	1.75	—	0.931	87.4	10.1	2.5
	油 4	沈 24	2169.0—2539.4	沙三上	16.0	0.199	8.8	3.66	—	2.17	—	0.781	88.0	10.0	2.0
	油 5	前 8	1828.2—1880.8	沙三下	29.8	0.342	12.0	4.34	—	2.82	—	0.797	89.9	7.5	2.6
	油 6	沈 95	1948.6—1970.6	沙三上	52.0	0.248	21.1	6.03	5.59	7.94	1.42	0.525	94.4	4.5	1.1
	油 7	岗 12	1883.4—1982.0	沙三下	20.6	0.220	13.8	5.15	2.38	3.35	1.42	0.536	91.9	6.6	1.5
南 阳	油 8	魏 45	1316.0—1646.0	核二	—	0.239	17.0	5.51	—	5.18	—	0.392	93.2	5.5	1.3
	油 9	魏 105	1337.6—1395.0	核二	42.3	0.264	18.6	5.69	4.32	5.89	1.36	0.474	93.6	5.1	1.3
	油 10	魏 116	1449.0—1534.0	核二	—	0.240	16.2	5.28	—	5.83	—	0.393	92.9	5.7	1.4
	油 11	魏 108	1436.8—1447.0	核二	43.5	0.072	19.2	5.84	4.12	5.84	1.41	0.391	94.8	4.9	0.3
	油 12	红 7	2572.0—2580.0	核三	34.2	0.109	16.6	5.90	3.44	4.97	1.44	0.582	93.8	5.6	0.6

沈95井原油为罐底残油

图 4 中的箭头表示随成熟度增高的有机质演化方向。生油岩经油砂至原油，主要沿着代表烷基链丰度的 1460cm^{-1} 方向增加， $1460\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 由 5 增至 10，同时大量脱除各种含氧官能团，芳烃只至原油阶段才略有降低；而成煤过程中， $1460\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 却由 1.8 下降至 1.3。看来，这种演化方向的差别，主要与原始母质不同有关。

岩石抽提物的芳烃红外光谱，在未成熟的生油岩中，反映与芳烃有关的“H”谱区吸收峰

强度关系为 $750 < 810 > 880\text{cm}^{-1}$ ；成熟生油岩则表现为 $750 > 810 > 880\text{cm}^{-1}$ 。从芳核上的连续氢原子的分布来看，南阳样品较富氢，表现在 $810\text{cm}^{-1}/750\text{cm}^{-1}$ 和 $(810 + 880)\text{cm}^{-1}/750\text{cm}^{-1}$ 的比值分别为 1.2 和 1.8，辽河样品为 1.5 和 2.3。反映烷基链丰度的 $720\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ ，南阳一般大于 1，辽河则小于 1，也表明南阳样品更具脂族性质。此外，还应指出，南阳的脱氧比值 ($1710\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$) 经熟化作用后变化不大，大致由 1 下降至 0.75，这和典型腐殖型有机质的演化有明显区别^[10]。联系到这些样品在热解分析中氧指数随埋深反而增加的现象，我们认为这也许是有机质进入沉积物之前，经受过某种营力（如细菌活动）的强烈改造，使有机质变成更稳定的类脂组成的结果。

总之，红外光谱资料表明，高蜡油生油岩沥青中含氧化合物低而富含脂族基团，与

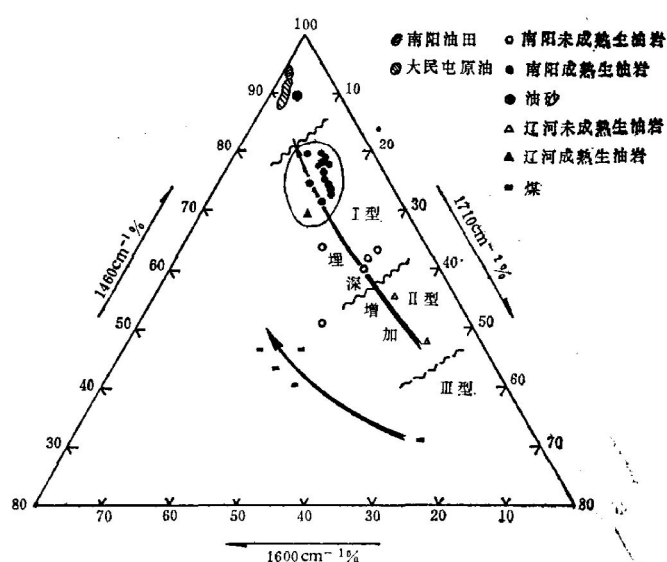


图 4 岩石模拟沥青的红外光谱三角图

原油红外光谱相似；长链烷基（特别在南阳的岩石中）甚为丰富，也与原油相一致。可见生源物质中富含类脂化合物。

三、干酪根热解气相色谱特征

将干酪根加热至生油温度，研究其产物组成，不仅可以了解原始干酪根的类型、性质^[11]，而且通过热解产物与岩石抽提物及原油的对比，有助于揭示它们之间的成因联系。

1. 不同类型干酪根的热解色谱

除甾、萜烷外，我们已对于干酪根热解色谱图鉴定出近百种化合物^[12]，它们主要是正构烷烃、正构烯烃、异构烷烃、异构烯烃、烷基苯和烷基萘这6个系列的化合物。谱图中正构烷烃和正构烯烃呈对峰出现，其分布一般从C₆至C₃₀，其它4个系列化合物则分布于C₂₀以前。干酪根热解色谱图表明，腐泥型干酪根的热解产物中主要为正构烷、烯烃，烷基芳烃丰度较低，而Ⅲ型干酪根与此相反，烷基芳烃相当显著，正构烷、烯烃较低。

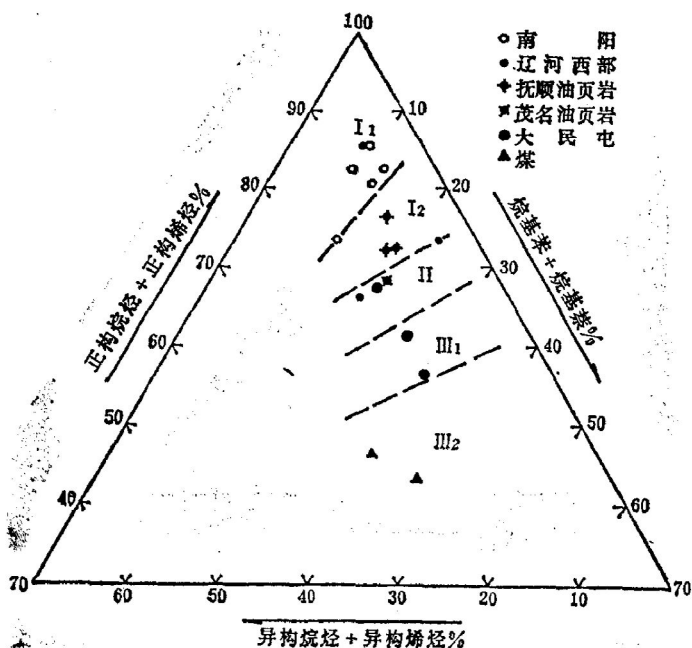


图5 干酪根热解产物组成三角图

有机质类型参数。

此外，某些样品中的姥鲛烯—1和姥鲛烯—2相当引人注目。煤样中因富含姥鲛烯而使异构烯烃含量突出（表5），但泥质岩中姥鲛烯较少。这似乎说明成煤环境利于姥鲛烯的生成。虽然样品原来的成熟度对热解产物组成会有一定影响，但至少在我们的研究中，这种影响还不足以掩盖这些类型参数的差别。

2. 成熟过程中干酪根热解产物的变化

干酪根的成熟作用对于干酪根热解产物组成的影响，主要反映在同一系列化合物的组成分布上，或图谱上某两个彼此相邻的不同化合物的比值上。这说明同一系列化合物的

为了表征不同类型干酪根的热解色谱特征，我们编制了图5。由该图的上方至下方，依次分布着南阳、茂名和抚顺（油页岩）、辽河西部、大民屯和煤样干酪根，说明南阳干酪根确实富含类脂化合物，大民屯样品却含有较多的陆源植物碎屑，这和前述岩石可溶有机质性质一致。从表5可以看出，南阳高蜡油生油岩的热解产物以正构烃类占优势，而煤型干酪根产物中烷基芳烃较高。（正+异）构烷烃/烷基（苯+萘）也互不相同，这一比值可以作为一个相当有效的

表5 不同类型干酪根热解产物的相对组成(%)

干酪根 类型	正构烷烃	正构烯烃	异构烷烃	异构烯烃	烷基苯	烷基萘	(正+异)烷 烷基(苯+萘)	代表性样品
I ₁	48.8—59.0	21.6—37.0	2.9—5.5	2.6—5.0	6.8—10.9	0.6—1.3	4.90	南阳核二段
	80.7—85.8(83.4)		5.5—9.6(7.1)		7.9—12.0(9.5)			
I ₂	46.9—53.8	19.8—26.6	4.1—5.9	4.5—9.3	8.5—16.5	1.4—2.6	3.37	抚顺油页岩
	72.3—76.3(73.6)		9.2—15.3(9.6)		11.2—18.4(16.8)			
I	42.5—47.0	19.0—24.9	6.3—8.3	6.1—7.8	15.2—17.4	1.9—2.1	2.28	茂名油页岩 和辽河西部 沙三段
	66.8—68.2(67.4)		12.4—16.1(14.2)		17.1—19.5(18.4)			
II ₁	37.7—38.7	19.0—22.9	7.7—8.1	5.6—5.9	21.8—26.7	2.5—3.3	1.72	大民屯沙 三段
	56.8—61.5(59.2)		13.5—14.1(13.8)		25.0—29.0(27.1)			
II ₂	31.2	12.3—15.0	8.3	13.6—16.7	26.3—28.5	2.5—6.1	1.23	抚顺和茂名 的低阶煤
	43.5—46.2(44.9)		21.8—25.0(23.4)		28.9—34.7(31.7)			

括号内数字为平均值。干酪根类型划分见黄第藩和李晋超, 1982, 地球化学, 第1期。

热力学平衡作用仍可反映在模拟的成熟作用中。与自然成熟作用相比较, 由于热力学的平衡作用远不如自然演化过程中那样充分, 就使得某些常用于研究岩石有机质成熟度的有效指标(如CPI值等), 在热解色谱中显得并不重要, 甚至失去了原有的地球化学意义。

表6列举了南阳和辽河西部不同成熟度的代表性样品干酪根热解资料(大民屯成熟样品, 未列入)。该表说明, 随成熟度增高, 正构烷、烯烃和异构烷烃系列化合物均移向低碳数部分, 主峰碳位置降低, 轻烃/重烃比值增加, 异构烯烃逐渐减少, 其中姥鲛烯可至消失, 使与异构烯烃有关的比值上升。芳烃的长烷基侧链也裂解为短烷基侧链。但在成熟度大致相同时, 却又因母质类型不同而有所不同, 如南阳样品的 nC_{10-18}/nC_{19+} 比值明显低于辽河样品; 异构烃类相对较少; 芳烃的长烷基侧链相对较富。这些都表明南阳生油岩在成烃过程中, 高碳数类脂化合物有着更大的贡献。

3. 岩石抽提物、干酪根热解产物及原油的正构烷烃分布的比较

由图6可见, 岩石抽提物、干酪根热解产物和原油的正构烷烃分布极为近似。南3

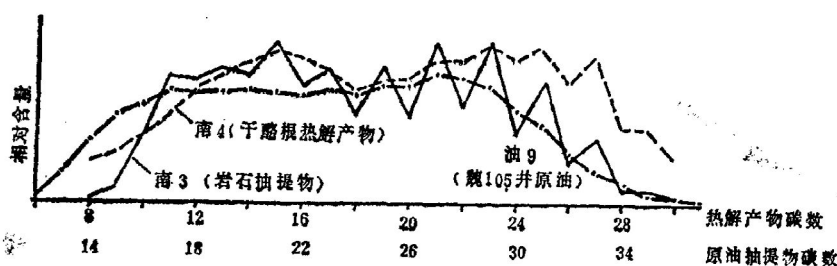


图6 岩石抽提物、干酪根热解产物和原油的正烷烃

号为未成熟岩样抽提物, 主峰碳为 C_{27} , 轻烃/重烃比值只有0.57, 奇碳数优势显著, CPI为1.73。南4号样品较南3号深170米, 仍未成熟, 但其干酪根热解产物的正构烷

表6 干酪根热解色谱的成熟度参数比较表

样号	辽2	辽3	辽4	南4	南7	南20
井号	高3—5—13	双深3	双深3	魏156	张7	张5
井深(米)	1507.0	3508—3510	4174.0	1578	2129.4	3100—3150
层位	Es ₃	Es ₃	Es ₃	Ek ₂	Ek ₂	Ek ₃
正构烷烃	末端碳数	C ₃₀	C ₂₇	C ₃₀	C ₃₀	C ₃₀
	主峰碳	C ₁₅	C ₁₁ , C ₁₇	C ₂₃	C ₁₅	C ₁₁
	CPI	1.09	1.08	1.19	1.05	1.10
	$\frac{C_{10-18}}{\sum C_{19+}}$	1.41	2.03	7.64	1.36	2.18
正构烯烃	末端碳数	C ₂₇	C ₃₀	C ₂₆	C ₂₇	C ₃₀
	主峰碳	C ₁₅	C ₁₁ , C ₁₈	C ₁₅	C ₁₅	C ₉
	$\frac{nC_{17+18}}{Pr^-}$	0.74	6.67	0.25	3.23	4.17
	$\frac{nC_{17+18}}{\sum iC}$	2.60	6.01	6.49	5.95	6.39
	$\frac{iC_9 + iC_{14}}{\sum Pr^-}$	0.46	1.14	0.43	2.19	2.64
	正烷异烯	2.52	11.95	30.32	5.44	8.94
	短碳链* 长碳链	2.74	3.59	9.49	1.72	4.59
	中碳链** 长碳链	0.75	0.97	2.59	0.51	1.17
	(p+m)二甲苯 正辛烯	3.76	0.62	0.86	2.59	1.29
	成熟度	未熟	成熟	高熟	未熟	成熟

*烷基苯侧链碳数1—3/烷基苯侧链碳数大于3

**烷基苯侧链碳数为3/烷基苯侧链碳数大于3

烃分布, 却与油9号原油几乎完全一致(见表7)。这一重要事实, 充分说明南阳凹陷油9号这种高蜡石油来源于类似南3、南4号这种生油岩, 即来源于富含陆源类脂物的有机母质, 并且证明了用干酪根热解来模拟自然成熟作用是有效的和可靠的。

表7下部两栏数据是已成熟岩石抽提物与同一岩石干酪根热解产物的正烷烃的对比, 表示像南20号样品这种成熟状态的有机质, 如果成熟度进一步增加而可能出现的正烷烃分布。其结果是正烷烃/异烷烃虽有微弱增加, 但和原油(表7油9号)相比, 它们似乎已达到了基本稳定的状态。正构烷烃突出的变化, 只在于轻烃/重烃比值已增加到2.18, 比原来增加了3.7倍。这种现象恰好与南阳凹陷原油埋深增加含蜡量降低相一致。这就从成熟度方面, 说明了特高蜡原油与中低成熟度有关的原因。

表7 岩石抽提物、干酪根热解产物和原油正构烷烃分布的主要参数

样 品	井 深	CPI	主峰碳	轻烃/重烃	nC ₁₇ /Pr	nC ₁₈ /Ph	Pr/Ph	正烷烃 异烷烃
南3(岩)	1409.5	1.73	C ₂₇	0.57	1.56	0.63	0.41	6.8
南4(干)	1578.0	1.19	C ₂₃	0.73	2.50	3.33	1.31	12.0
油9(油)	1337.6— 1395.0	1.04	C ₂₇	0.67	2.56	2.86	1.12	15.3
南20(岩)	3100—3150	1.10	C ₂₇	0.46	2.50	2.50	0.82	14.8
南20(干)	3100—3150	1.08	C ₁₁	2.18	16.67	10.0	0.93	15.6

四、特高蜡原油的成因

总结以上的讨论，对特高蜡原油的成因可提出几点明确的认识：

1. 特高蜡原油是一种石蜡基石油，它比一般陆相含蜡油有着更丰富的高滴点地蜡，说明陆源生物蜡对成油有重要贡献。

2. 特高蜡油生油岩的抽提物富含脂族烃，表明生油岩原始干酪根富含链状类脂化合物。在生油阶段，正烷烃高碳数部分(>C₂₂)始终占据优势，也说明这种生油岩中烃类的生成与植物蜡有着密切关系。

3. 特高蜡原油确实来源于富含陆源植物类脂物的生油岩，而且这种原油主要生成于成熟门限深度附近。

由此可见，特高蜡原油生成的根本原因是其生油母质中富含陆源生物蜡。生物蜡是高级脂肪酸和高级一元醇生成的酯，多产于陆生生物特别是植物的壳层组织中，形成果实、茎、叶的角质层，以防止体内水份的过分蒸发。它本身是一种很稳定的物质，能经受沉积初期的细菌改造，并在沉积物中得到相对富集和保存。在以后的成岩作用中，随着干酪根的热演化程度加深，即以石蜡烃的形式降解出来成为原油中的石蜡成分。Lijmbach (1975) 曾把巴西棕榈蜡(C₂₅H₅₁COOC₃₀H₆₁)在300°C分别加热64小时和168小时，产生的正烷烃几乎都在C₂₅—C₃₃范围内^[6]，也证实生物蜡可以作为高碳数正烷烃主要来源之一。对一般的生物类脂物成烃的机理，笔者曾作过专门讨论^[12]，在此不赘。

在我国众多的陆相含油气盆地中，为什么特高蜡原油仅出现在为数不多的几个盆地中呢？这和它们自身的地质地球化学条件有着密切关系。我们认为如下三个条件是不可忽视的：

1. 目前我国已知的含特高蜡原油的凹陷，除南阳凹陷及与之毗邻的泌阳凹陷外，还有大民屯凹陷，它们在第三纪都具有山间小型断陷湖泊的特点，稳定湖水面积只有几百平方公里，易于接受较多的陆源有机物是不言而喻的。

2. 渐新统生油岩沉积期的古植被以针叶林为主，这在它们的生物标记烃中富含与松香酸及其衍生物有关的三环二萜类得到证实，而且在干酪根镜检中曾见到大量松粉，我们曾据此认为南阳古湖是个高山湖泊（见另文报道）。这种古植被条件为生油母质提

供了蜡质来源。

3. 大民屯特高蜡原油的分布远不如南阳盆地那样普遍, 这可能与生油岩沉积时的古水介质条件有关。现已查明南阳东南的桐柏盆地在相同层位上有天然碱沉积, 与南阳毗邻的泌阳凹陷也存在天然碱。天然碱淀积要求较低的水温条件, 而在纬度较低的南阳盆地出现, 有助于说明它们的高山湖泊背景。此外, 这种水介质条件对脂肪酸及类脂物的富集是有利的, 因为它不易于形成脂肪酸钙沉淀, 而是以脂肪酸钠的形式分散在岩石中, 从而为特高蜡石油生成提供了物质基础。

总之, 特高蜡油的生成与母质来源有关, 陆源植物特别是角质、孢粉的蜡酯是特高蜡油生成的基础。而针叶林植被发育区内的小型盆地, 特别是偏碱性的湖泊, 则有利于积聚陆源类脂物。

本文有关试样承蒙王荣、谢虹、杨桂兰、王有孝、唐琳仙、葛修丽等协助分析, 特致谢忱。

(收稿日期 1984年5月18日)

参 考 文 献

- [1] Hedberg, H. D., 1968, Significance of high-wax oils with respect to genesis of petroleum. AAPG Bull., Vol. 52, No. 5, P. 736—750.
- [2] Tissot, B. P. and Welte, D. H., 1978, Petroleum Formation and Occurrence. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York.
- [3] Corbett, C. S., 1955, In situ origin of McMurray oil of northeastern Alberta and its relevance to general problem of origin of oil. AAPG Bull., Vol. 39, No. 8, P. 1601—1649.
- [4] Thomas, B. M., 1982, Land plant source rocks for oil and their significance in Australian basins. APEA Journal, Vol. 22, Part 1, P. 164—178.
- [5] Alelson, P. H., 1963, Organic geochemistry and the formation of petroleum. 8th World Petr. Congr. Sec. 1, P. 379—407.
- [6] Lijmbach, G. W. M., 1975, On the origin of petroleum. Proceeding of the 9th World Petr. Congr. S. P. 1.
- [7] 黄第藩、李晋超、张大江, 1984, 干酪根的类型及其分类参数的有效性、局限性和相关性。沉积学报, 第2卷, 第3期。
- [8] 石油勘探开发科学研究院地质研究所主编, 1982, 中国陆相油气生成。石油工业出版社。
- [9] 王宗明等, 1982, 实用光谱学。石油工业出版社。
- [10] 黄第藩, 李晋超等, 1981, 柴达木盆地第四系至上新统可溶有机质的演化特征。石油学报增刊。
- [11] Van de Meet, D. et al., 1980, Pyrolysis-high resolution gas chromatography and pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry of kerogens and kerogen precursors. Geochim. Cosmochim. Acta Vol. 44, P. 999—1013.
- [12] 黄第藩, 李晋超等, 1984, 陆相有机质的演化和成烃机理。石油工业出版社。

ON THE GEOCHEMISTRY AND ORIGIN OF SUPERHIGH-WAX CRUDE OIL AND SOLUBLE ORGANIC MATTERS IN SOURCE ROCK

Li Jinchao Huang Difan Zhang Dajiang

(Scientific Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Beijing)

Abstract

Geochemistry of superhigh-wax crude oils and soluble organic matters in source rocks of Nanyang and Damintun downwarps are studied. The content of wax and saturated hydrocarbon in oil is about 50%, 80% respectively. From this, we could see that terrestrial lipid has a great contribution to the wax-bearing petroleum, and the origin of the later might be related to the parent matters rich in phyto-wax. The similarity in distribution of normal alkanes from pyrolytic kerogen, from extraction of source rocks as well as from crude oil has proved that the superhigh-wax crude oil of Nanyang depression are resulted from the sapropelic source rocks near the threshold depth of mature stage.

Both Nanyang and Damintun downwarps were fault-confined lakes in Tertiary developed nearby with coniferous trees. This kind of forest had certainly contributed a great deal of materials rich in phytogenic-wax which give rise to the foundation for formation of superhigh-wax crude oil in these basins. The meta-alkaline hydrological environment was favourable to the accumulation of terrestrial lipid and phytogenic-wax in such a downwarp like Nanyang.

全国天然气（包括煤成气）资源评价座谈会在成都召开

由中国石油学会石油地质委员会和四川省石油学会联合组织的全国天然气(包括煤成气)资源评价座谈会于1984年11月14日至19日在成都召开。这是继1981年在扬州召开的全国煤成气学术讨论会之后，专门讨论我国天然气问题的又一次较大型学术会议。在会上宣读的五十多篇论文，大体上反映了我国天然气研究工作和勘探技术的现有水平。这些论文主要讨论了我国天然气的成因和地球化学特征，我国天然气藏的类型和分布规律，我国潜在的含气地区及其远景储量。一部分论文还讨论了天然气的运移规律和聚集保存条件、干酪根自然演化过程的数学模拟、低阶煤热解生气实验、天然气藏的勘探方法等问题。

我国可燃天然气的年产量目前已达120亿立方米左右。煤成气探明储量在气层气总探明储量中所占的比率，已上升到15%左右。除可燃天然气外，在广东、东北、江苏等地还找到了一些二氧化碳气藏。与会代表普遍认为，我国天然气资源相当丰富，勘探远景良好。今后应积极开展有关天然气的科学研究(特别是运移规律、储集条件、保存条件、资源量预测方法等方面的研究)，及时总结勘探开发经验，以便开创我国天然气勘探开发工作的新局面。

(杨文宽)