

我国原油中异戊间二烯烷烃的分布 及其与地质环境的关系

梅博文 刘希江*

(地质部石油地质综合大队)

前言

无环异戊间二烯烷烃是由 C_6H_8 异戊间二烯单元构成的规则异构烷烃系列。从这个系列中已鉴定出 C_9-C_{26} 的同系物,广泛分布在古代沉积岩、原油和现代沉积物中。在漫长的地质时代里,它们基本上继承了原始生物分子的特征碳骨架,因而被认为是一种生物标记化合物——化学化石。

原油中异戊间二烯烷烃分布很广,但其含量与组成变化相当大。本多雷蒂斯等人^[1]首先从原油中分离鉴定了 $C_{14}-C_{21}$ 异戊间二烯烷烃,随后许多人对各种沉积岩、油页岩、煤和原油作了广泛的研究,分离鉴定了直到 C_{26} 的新同系物^[2]。七十年代以来,对异戊间二烯烷烃及其有关的醇和酸的立体化学作了深入研究,开展了模拟实验^[3-6]。同时,这类化合物的地质应用也在不断发展。韦尔特^[7]最早用异戊间二烯烷烃作为指纹进行了油源对比的尝试。鲍威尔等人^[7]探讨了澳大利亚原油中姥鲛烷与植烷的比值和地质环境的关系。韦尔特和瓦普尔斯^[8]研究了植烷优势与正烷烃偶碳优势的紧密相关性及其地球化学意义。利捷姆巴契^[9]进一步探讨了姥鲛烷、植烷的分布与沉积环境的密切关系。近来,蒂索和韦尔特^[8]对这类化学化石的形成机理和应用作了概括。拉希德^[10]研究了拉布拉多(Labrador)沉积岩中姥鲛烷与植烷比值的变化及其相关因素。

关于原油中异戊间二烯烷烃的分布特征及其与地质环境的关系,一直是引人关注的问题之一。国内不少同志也对此作了一些研究工作。如王有孝等^[11]和范善发等^[2]。本文用“全烃”色谱法研究了我国各主要盆地的97个原油样品,结合有关地质资料,试图对这个问题进行初浅的讨论。

分析方法

全部样品是在岛津 GC-5A 型程序升温气相色谱仪上分析的。样品经热熔均匀后直接注射进样。为了便于各种原油的对比,仪器分析条件完全相同,其中每个样品的进样量均为0.4微升。

* 参加本项工作的还有王海清、刘玉英、张林朗、张秀峰等同志。

1) D·H·韦尔特,1966,原油对比问题,有机地球化学译文集,63-77页,中国科学院贵阳地球化学研究所有机地球化学实验室。

2) 范善发、姜善春、徐芬芳,1979,原油类异戊二烯烷烃的分布特征和演化阶段。未刊稿。

“全烃”色谱分析条件如下：不锈钢色谱柱，内径3毫米，长5米。柱填料，3% OV-1/Gas-Chrom-P (70—80目)。N₂ (高氮)，40毫升/分；H₂，50毫升/分；空气，500毫升/分。柱温100—310°C，升温速率6°C/分；检测与气化280°C。灵敏度 $S \times 10^2$ ，衰减 $R \times 64$ 。纸速5毫米/分。

原油色谱图上正烷烃显示C₉—C₃₃全谱像，小于C₉的低碳烷烃分离不好。异戊间二烯烷烃通常分离出五个峰，参照文献中的保留位置定性，这五个峰分别是植烷(iC₂₀)、姥鲛烷(iC₁₉)、降姥鲛烷(iC₁₈)、异十六烷(iC₁₆)和法呢烷(iC₁₅)。

考虑到原油中正烷烃分布的全貌，我们从C₁₀算起，测量各峰的峰面积。按面积归一化法计算出各个正烷烃分子的重量百分比，再以全部正烷烃的总面积为参比(100%)，计算出五个异戊间二烯烷烃各自的相对浓度(%)。以这两项数据为基础，再计算出反映正构、异构、正构-异构内部组成关系的地球化学指标。

结果与讨论

从原油色谱图上可以同时得到正烷烃和异戊间二烯烷烃的分布及其相互关系的资料。我们分析的原油样品的异戊间二烯烷烃的特征参数和正烷烃的CPI值列于附表。表中CPI值是根据全烃色谱图的特点，参考布雷和伊万斯^[12]1961年的经典公式，从C₂₀—C₃₀范围内算得的。 $\Sigma iC_n\%$ 表示原油中五个异戊间二烯烷烃的总浓度。

本文主要讨论姥鲛烷、植烷比值(Pr/Ph，以下简称姥、植比)与地质环境的关系。

一 异戊间二烯烷烃的总浓度与姥鲛烷、植烷比值(Pr/Ph)的关系

附表说明，我国原油中异戊间二烯烷烃的总浓度变化很大。最高的如江汉老第三系原油，可达62.50%；最低的如塔里木新第三系原油，只在4%左右；各时代的大多数原油变化在5—15%范围内。在五个同系物中分布最广、浓度最高的还是姥鲛烷和植烷。但是，在不同盆地或同一盆地不同层位的原油中，姥、植比也变化甚大。最小的是柴达木盆地79井老第三系原油，比值0.22；最大的是塔里木盆地464井侏罗系轻质原油，比值4.96。

将各个原油的异戊间二烯烷烃的总浓度与姥、植比作图(图1)，可以看出它们之间的某种统计关系。总的趋势是姥、植比从0.2增加到0.8时，异戊间二烯烷烃的总浓度急剧地从62.5%降到10%左右；当比值从0.8增加到4.0时，总浓度平缓地降到5.2%，而后又略有上升。

根据姥、植比的变化和各个原油的地质产状，可以在图上粗略地划分出三个区，基

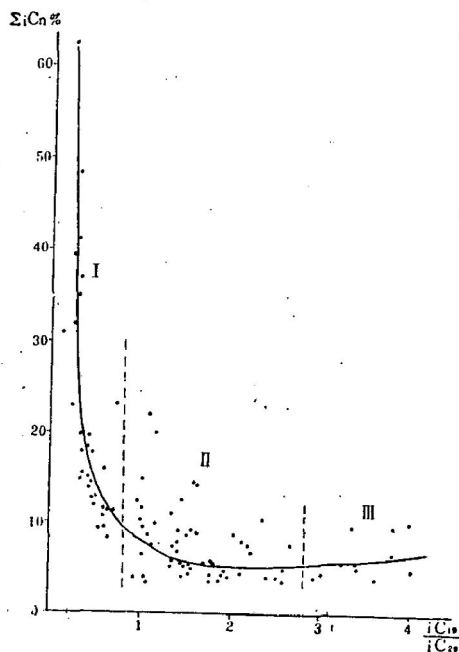


图1 原油中异戊间二烯烷烃的总浓度与姥鲛烷、植烷比值的关系

本上与三种不同产状类型的原油相对应, 它们的特点简列于表1。

表1 按姥鲛烷、植烷比值划分的原油类型

分区 与类型	Pr/Ph	总浓度范围 与平均值	样品数	代表性原油
I	0.20—0.80	$\frac{8.3-41.0}{20.77}$	29	江汉(E)、柴达木西部(N,E) 济阳(Es ¹ , Es ⁴) 任丘(Z,c) 泌阳(E)
II	0.80—2.80	$\frac{3.4-14.8}{7.51}$	50	大庆(K ₁)、济阳(Es ³)、陕甘宁(T _{3y})
III	2.80—4.0*	$\frac{3.8-10.0}{6.34}$	11	北部湾(E)、茂名(N)、民和(J)、冷湖(J,E)、 依奇克里克(J)

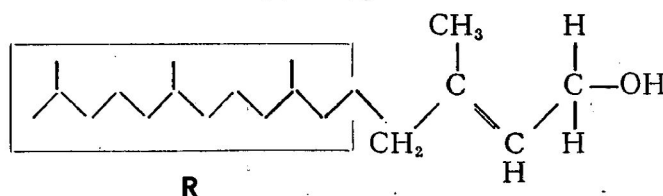
* 后来分析的97号样品未统计在内

图表说明, 我国多数原油的姥、植比为0.8—2.80, 尤其是在1.0—2.0之间, 异戊间二烯烷烃的总浓度平均为7.51%。姥、植比很小(<0.8)的原油较少, 比值很大(>2.80)的原油更少。

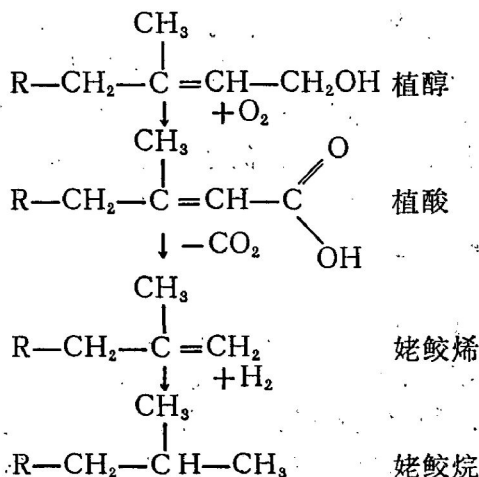
二 姥鲛烷、植烷比值与生油岩沉积环境的关系

有机地球化学研究成果表明, 叶绿素的植醇侧链是生物圈中无环异戊间二烯结构最丰富的源泉。在新鲜沉积物的早期成岩作用中, 由植醇生成姥鲛烷和植烷是一个复杂的生物化学过程, 它的转化方向取决于原始有机质局部沉积环境的氧化还原电位。韦尔特和瓦普尔斯^[8]认为, 植醇在成岩作用中有两条不同的转化路径: 在有氧的弱氧化-弱还原环境下, 经过氧化路径生成姥鲛烷(iC_{19}); 在缺氧的强还原环境下, 经过还原路径生成植烷(iC_{20})。这两条路径可分别示意如下:

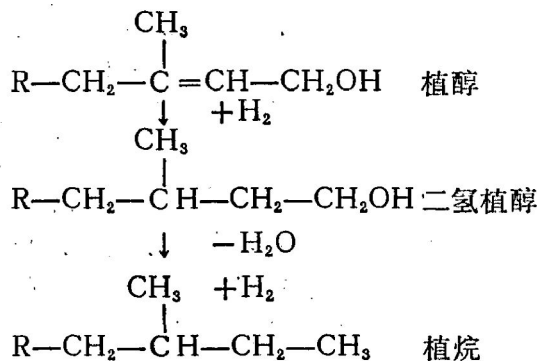
植 醇



弱氧化-弱还原环境下:



强还原环境下:



这种见解已得到一些模拟实验的支持。艾肯等人^[6]根据坦纳(Tanner)盆地沉积物的热变实验过程分离出的中间产物,提出在还原条件下植醇将通过二氢植醇和植烯向植烷转化。而菲尔普等人^[6]在氮气条件下,以不同时间加热一种兰绿藻(*Nostoc muscorum*)和一种光合作用菌(*Rhodopseudomonas spheroides*)的细胞,只得到植烷和五个同分异构的植烯,而没有植二烯、姥鲛烷和姥鲛烯。从而说明强还原环境是主要向植烷转化的先决条件,而氧化环境则是生成姥鲛烷的先决条件。

因此,似乎可以这样推论:由弱氧化-弱还原环境下沉积的生油岩衍生出的原油,姥鲛烷多于植烷,而具有姥鲛烷优势;由强还原环境下沉积的生油岩衍生出的原油,植烷多于姥鲛烷,而具有植烷优势;介于这两者之间的正常还原环境下沉积的生油岩衍生出的原油则具有“姥植均势”。

黄第藩等人^[13]的研究表明,我国中生代陆相石油产生于各种类型的富含有机质的湖相沉积中。湖泊环境与海相不同,受气候影响明显得多,水质多变。中生代古气候条件,在很大程度上决定着湖泊的沉积类型、演化形式和有机质堆积的性质,从而对陆相石油的生成产生了颇大的影响。

纵观原油全烃色谱资料,可以说,不同盆地原油的异戊间二烯烷烃的分布,特别是姥、植比的差别,从一个侧面反映了陆相湖盆中原始有机质沉积环境的多变性。

前面根据姥、植比将我国原油分成了三类,可以分别称其为植烷优势原油,姥植均势原油和姥鲛烷优势原油,它们似乎与我国三种不同类型的湖相沉积在成因上是对应的。这三类原油的正烷烃与异戊间二烯烷烃的分布分别举例如图2—Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ,其代表性气相色谱图见图3—Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ。当然,这里所谓的“姥植均势”原油,并非指姥鲛烷和植烷含量完全等同,而只是姥、植比多数在1.0—2.0,以与过小值和过大值相区别。

(一) 植烷优势原油 在我国并不少,主要见于江汉盆地老第三系,柴达木盆地新老第三系,渤海湾盆地济阳拗陷和饶阳拗陷的某些凹陷中的沙一段和沙四段,以及苏北盆地老第三系的个别层段。与这类原油有关的生油岩系在剖面上的特点是碳酸盐、膏盐地层发育,代表着半干旱气候下咸化湖泊的沉积环境。

图2—Ⅰ和3—Ⅰ表明,这类原油异戊间二烯烷烃的总浓度最高,植烷具有极大的优势,而且这种植烷优势与正烷烃不同程度的偶碳优势常常同时出现。典型的是柴达木盆地79井原油,Pr/Ph比值为0.22, CPI 值为0.78,偶碳优势很明显。据胜利油田报导,义和庄古潜山油田沙四段的原油姥、植比为0.44,偶碳优势也很明显。绝大多数植烷优势原油的 CPI 值小于1或趋近于1,显示弱的或微弱的偶碳优势。处在不同埋深的这类原油,其 CPI 值从小于1到逐渐趋近于1,也可能反映了它们的热成熟趋势。当然还有例外,原油的Pr/Ph比值在0.5左右,而正烷烃 CPI 值稍大于1.0,具有弱的奇碳优势。泌阳和任丘的某些原油就是如此。

一般说来,在咸化湖盆的条件下,气候越干燥,湖水越咸化,水中溶解氧就减少,喜氧微生物更难以生存,因此水体中容易造成强还原环境,使沉积有机质在盆地底部聚集起来。成岩作用早期阶段,叶绿素水解产生植醇,在缺氧少菌的还原环境下,植醇较少地被细菌氧化成 CO_2 和 H_2O ,较多地保存下来。特别是晚期膏盐沉积迅速固化形成盖

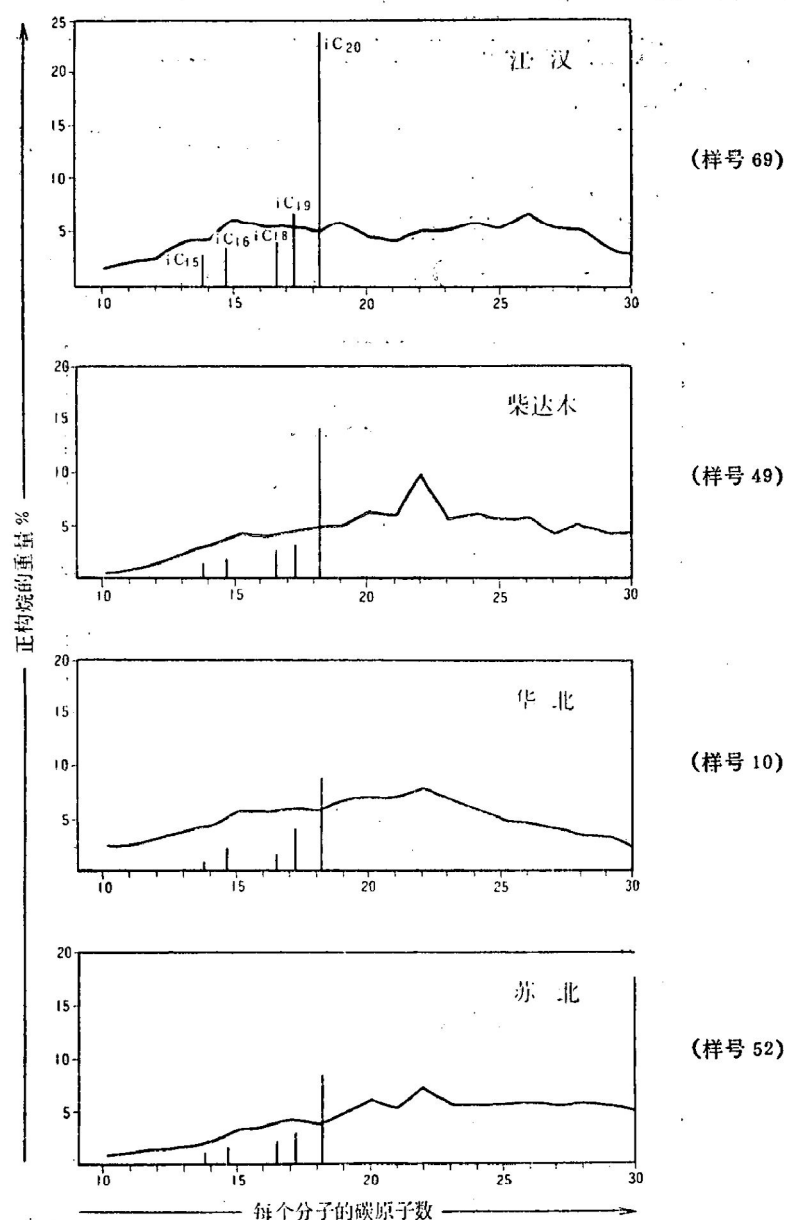


图2—I 植烷优势的原油

层,封闭了下面的富含有机质的碳酸盐-粘土沉积物,由于厌氧菌的参予,在成岩过程中植醇通过加氢还原,脱羟基向植烷转化,而形成了生油岩和原油中的植烷优势。与此同时,在以 CaCO_3 为介质的条件下,生物成因的蜡脂中的正构脂肪酸和醇也加氢还原,生成更多的偶数正烷烃,从而产生了正烷烃的偶碳优势($\text{CPI} < 1.0$)。所以,植烷优势和正烷烃偶碳优势的同时出现,标志着与碳酸盐、膏盐沉积互层的暗色泥质生油岩是在高盐度的强还原环境下沉积的^[8,14]。

除了碳酸盐岩-蒸发岩沉积的强还原环境之外,还有一种与碎屑沉积作用相伴的强还原环境。这种生油岩系的剖面特点是大套厚层暗色泥岩夹油页岩,没有膏盐,其Fe的

还原系数和二价硫含量指示还原-强还原相。由它衍生的原油具有植烷优势 (Pr/Ph 为 0.5) 和正烷烃弱的奇碳优势, CPI 值稍大于而趋近于 1.0。泌阳凹陷¹⁾ 和饶阳坳陷任丘一带原油就是这种原油的代表。

(二) 姥植均势原油 姥、植比多数在 1.0—2.0, 异戊间二烯烷烃的总浓度在不同原油中变化较大, 平均 7.51%。这类原油是我国产量最多、分布最广的主要类型, 代表性原油的生油岩系有松辽盆地的下白垩统、陕甘宁盆地的上三迭统和渤海湾盆地某些坳陷中的沙三段 (见图 2—II, 3—II)。它们在剖面上的特点是没有煤层, 不见膏盐, 只

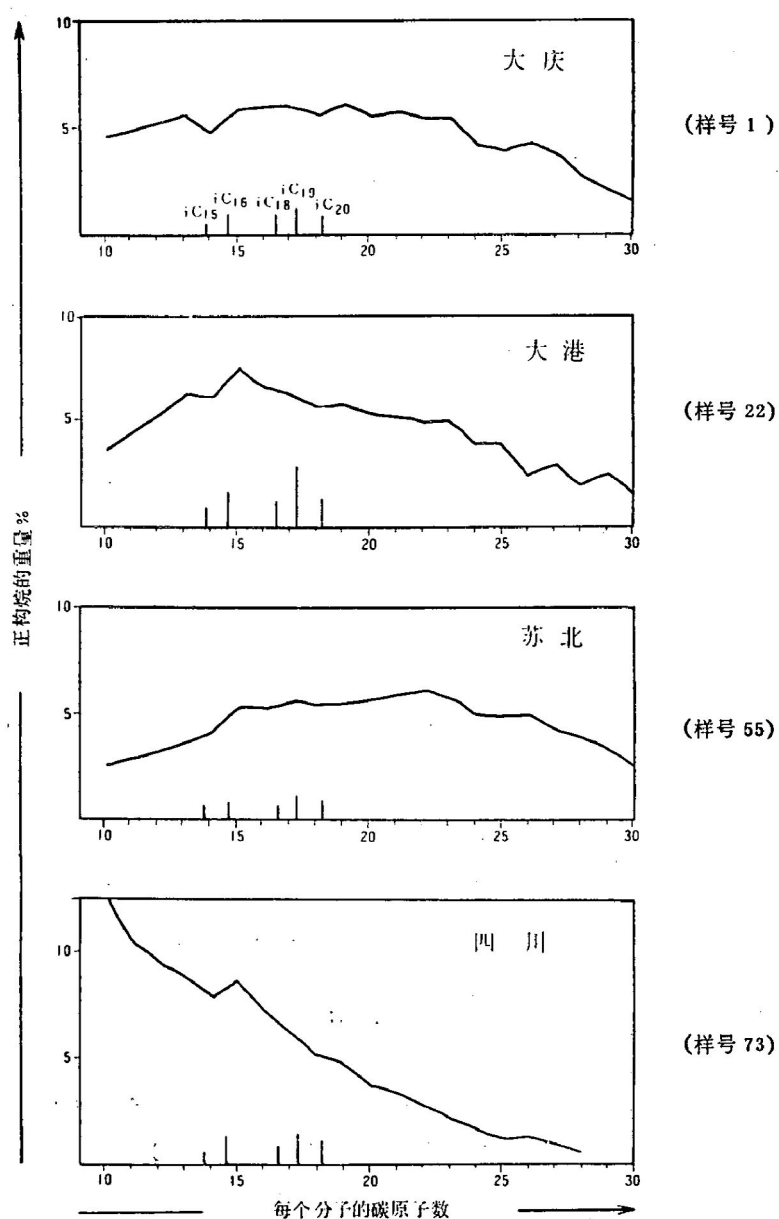


图 2—II 姥植均势的原油

1) 贾凤英, 1979, 泌阳凹陷油气生成的有机地球化学。未刊稿。

有大套富含有机质的灰黑色泥岩夹油页岩, 属于半潮湿气候下的淡水—微咸水深湖相沉积, 沉积环境为还原相。在这种正常还原环境下, 植醇在成岩作用中生成姥鲛烷和植烷的机会基本相等或前者稍多一些; 同时, 以粘土矿物为主要介质, 正构脂肪酸发生脱羧作用而主要生成奇数正烷烃。所以, 姥植均势原油中正烷烃一般具有奇碳优势($CPI > 1.0$)。当来源于同一生油层的原油由于热成熟作用 CPI 值趋近于1.0时, 姥、植比范围似乎变化不大, 明显的是异戊间二烯烷烃的总浓度降低了。

(三) 姥鲛烷优势原油 在分析中见得较少, 象鲍威尔和利捷姆巴契报导的姥、植比大于7.0的陆相原油还未遇到。塔里木盆地依奇克里克油田的侏罗系原油比值最高, 为4.96, 其次为陕甘宁盆地莺探一井二迭系原油, 比值4.63。川西北中坝构造个别井上

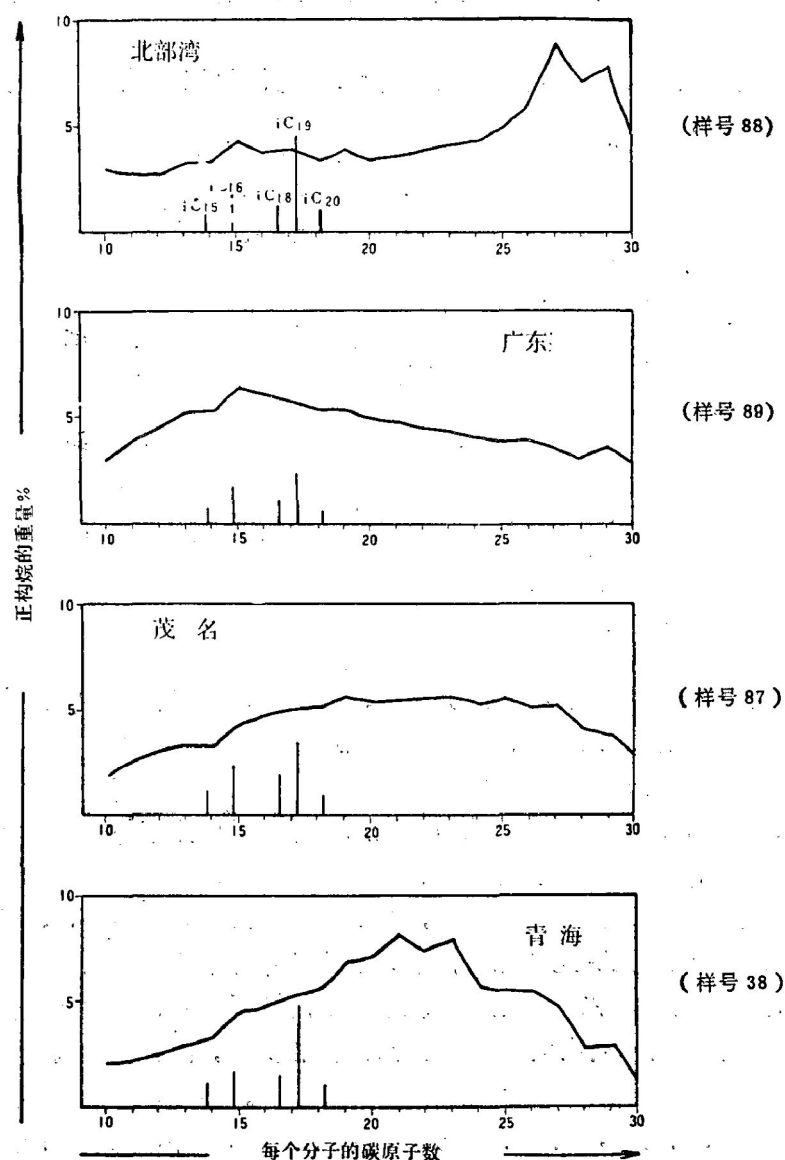


图2-1 姥鲛烷优势的原油

三迭统原油比值为4.0。其它典型代表还有茂名(N)、北部湾(E)、民和(J)和冷湖(J、E)等(见图2—Ⅲ, 3—Ⅲ)。这些原油的异戊间二烯烷烃的总浓度较低, 正烷烃具有弱的奇碳优势。它们的生油岩系属于潮湿气候下内陆淡水湖沼和近海沼泽相沉积, 剖面特点是灰黑色泥岩、油页岩、炭质页岩和煤层在纵向上交替, 横向上相变, 属于所谓煤系地层。

与蒸发岩地层的沉积环境绝然不同, 在湖沼相的淡水介质中, 水中溶解氧多、喜氧细菌繁茂, 大多数植醇被细菌氧化成 CO_2 和 H_2O , 只有少量的主要中间产物植酸保存在弱氧化—弱还原的沉积物中。一部份植酸在成岩过程中脱羧、加氢向姥鲛烷转化; 另一部分结合于干酪根中, 在成岩后期, 当干酪根进入热解阶段时, 就释放出以姥鲛烷为主的异戊间二烯烷烃。因而, 最终在这类生油岩及其衍生的原油中形成了姥鲛烷优势。

总之, 原油中姥、植比与生油岩沉积环境的关系可简要综合如下表:

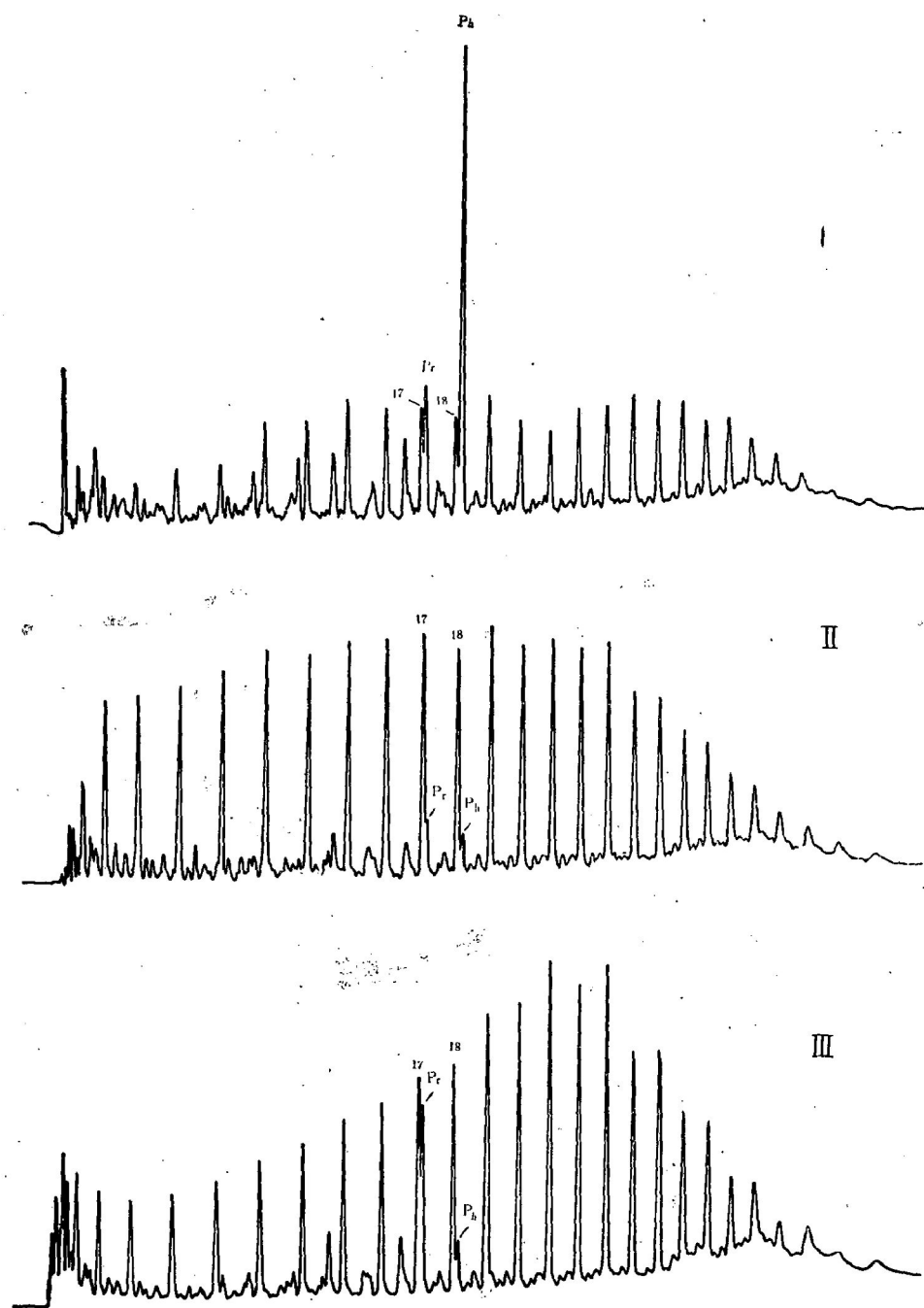
表2 陆相原油的 Pr/Ph 比值与生油岩沉积环境的关系

古气候	湖泊类型	生油岩系	原始有机质类型*	氧化还原环境	Pr/Ph	CPI	原油类型	层位
半干旱	咸水湖	石膏、岩盐、灰岩、泥灰岩与灰黑色泥岩互层	腐泥腐植型或腐植腐泥型	强还原	0.2-0.8 (<0.8)	≤ 1.0	植烷优势	E, N
半潮湿	淡水—微咸水深湖	大套富含有机质的灰黑色泥岩夹油页岩	腐泥型或腐植腐泥型	还原	0.8-2.8 (1.0-2.0)	≥ 1.0	姥植均势	T、J、K、E.
潮湿	淡水湖沼	煤层、炭质页岩、油页岩、黑色泥岩交替或相变	腐泥腐植型或腐植型	弱氧化—弱还原	2.8-4.0 (>3.0)	≥ 1.0	姥鲛烷优势	C—P、J、E、N.

* 据各盆地生油岩地球化学资料。

另外, 同一个湖盆内有不同的沉积相。由于其母质丰度、性质及水柱深浅、咸淡不同, 造成不同的氧化还原环境。在不同的地球化学相中沉积了不同类型的生油岩。由这些生油岩衍生而来的原油会有差别, 在异戊间二烯烷烃的分布上, 特别是姥、植比也会有所反映。因此, 细致地分析原油中异戊间二烯烷烃的分布与生油岩沉积环境的关系, 对成功地进行油源对比是会有好处的。

在柴达木盆地西北部的冷湖地区, 侏罗系和老第三系原油的姥、植比均为3.38, 其它参数也很相近, 证明是同源的。不具生油条件的老第三系红色储集层中的石油可能来自下伏侏罗系的弱氧化—弱还原环境下沉积的煤系地层。而盆地西南部, 老第三系和新第三系下部为干旱—半干旱气候下的咸水湖相沉积, 黑色泥岩、泥灰岩和膏盐互层, 生成了具有植烷优势和正烷烃偶碳优势的原油。因此, 同一个盆地的两个坳陷在不同的地质历史时期, 具有不同的沉积环境和生油条件, 生成了两类差别很大的原油。



I. 五七 广4-9 I. 大庆 葡206 II. 民和 民深5

图3 三类原油的代表性气相色谱图

三 影响原油中姥鲛烷、植烷比值的其它因素

除了前述的生油岩沉积环境之外，影响原油姥、植比的其它因素有原始有机质类型、热成熟程度和生物降解作用等。

为了比较和讨论，兹将几位作者的资料统计列于表3。

表3 不同地质环境下原油的姥、植烷比值 (Pr/Ph) 统计表

作者	生油岩沉积环境	Pr/Ph	原油样品数	
鲍威尔等 (1973)	海相	1.34	26	
	近海相	2.9-3.5	4	
	陆相	4.5-6.1	9	
利捷姆巴契 (1975)	开放水(海洋、淡水及微咸水)	1.54	5	
	中间带(河海、海岸、沼泽)	2.50	4	
	泥炭沼泽相	5.05	4	
本文 1980	海相	碳酸盐岩	1.45	6
		碎屑岩*	1.51	1
	陆相	咸水湖(强还原)	0.2-0.8 (<0.8)	29
		淡水-微咸水深湖(还原)	0.8-2.8 (1.0-2.0)	50
		淡水湖沼(弱氧化-弱还原)	2.8-4.0 (>3.0)	11

* 罗义春, 1979, 某凹陷原油及沉积岩的有机地球化学特征。未刊稿。

鲍威尔等人认为陆相原油的姥、植比要比海相原油高, 而陆相原油中成熟油的比值又比未成熟油高。拉希德研究了加拿大拉布拉多陆棚区第三系和白垩系沉积岩中姥、植比的变化, 也认为姥、植比通常随着陆源有机成分的增加和热成熟作用的加强而增大。

比较我国海相原油和陆相原油的气相色谱资料就可以看到情况是相当复杂的。海相碳酸盐岩 (O、T) 的六个原油样姥、植比平均 1.45, 海相碎屑岩 (N) 的一个原油样姥、植比为 1.51 (表 3)。这与多数深湖地层的原油姥、植比相近, 也可谓“姥植均势”原油。由于原油色谱图上高碳正烷烃 ($>C_{25}$) 所占比例的大小反映了生油有机质中陆生植物成分的多少, 从我国的海相原油到陆相煤系地层的原油, 姥、植比似乎也是随着陆生植物成分的增加而增大。

但是, 实际的矛盾现象很多。如前所述, 强还原环境沉积的蒸发岩-碳酸岩和某些暗色泥质岩可以生成植烷优势原油, 这些原油多数比较成熟。它们的生油岩中既有大量陆生植物化石, 又有许多水生生物化石, 原始有机质为腐泥-腐植型或腐植-腐泥型。我国最典型的南阳、泌阳高蜡原油, 含蜡可高达 40—50%, 正烷烃 CPI 值分别为 1.0 和 1.05, 而姥、植比分别为 1.02 和 0.55 (平均)。由典型的煤系地层生成的原油, 如陕甘宁盆地侏罗统延安组中段和四川盆地威远红卫二煤矿上三迭统须家河煤系中产出的原油, 都比较成熟, CPI 值分别为 1.00 和 0.98, 姥、植比也都不高, 分别为 1.12 和 1.16。因此, 并不完全是母岩中陆生植物成分多, 而且比较成熟, 由它们生成的原油姥、植比就一定高。

另外, 松辽盆地白垩统多数原油比较成熟, CPI 值 1.00—1.18, 姥、植比变化在 1.10—1.60 之间。这与我国西南地区海相原油的姥、植比 1.45 相近, 也与鲍威尔和利捷姆巴契报导的世界各地各时代海相原油的姥、植比平均值 1.34 和 1.54 相近 (表 3)。从沉积环境的观点来看, 这种比值范围的近似性可能反映了原始有机质沉积时氧

化还原环境的一致性。半潮湿气候下的大型淡水—微咸水深湖相环境,与宽阔的半深海—深海的开放水环境相比,尽管其生物组合、有机质来源和类型有所不同,但是同样的或相似的还原环境,使得从海生浮游植物、湖生浮游植物和陆源植物碎屑中的叶绿素衍生而来的植醇经历了类似的成岩作用,从而造成了这两类原油中相近的姥、植比。

在分析了这些又一致又矛盾的资料之后,我们倾向地认为,原始有机质类型可能是影响原油中姥、植比的一个因素,但不是主要因素。

我国许多盆地有机质热演化的研究结果说明, Pr/nC_{17} 、 Ph/nC_{18} 两个比值是埋深和演化的函数:即随着埋藏加深,深成作用(Catagenesis)加强,生油岩中干酪根热降解产生越来越多的低碳正、异构烷(包括 nC_{17} , nC_{18}),稀释了异戊间二烯烷烃的浓度,使得两个比值有规律地降低。因此,生油岩和原油中 Pr/nC_{17} 、 Ph/nC_{18} 比值并不能指示原始有机质的沉积环境。

但是,热演化过程中生油岩及其衍生的原油的 Pr/Ph 比值有没有变化,有多大变化呢?我们没作系统的工作。鲍威尔和拉希德肯定了 Pr/Ph 比值随成熟度升高而增大的趋势。我国一些重要的深湖相生油岩系,如松辽青二、三段(K_{1q}),东营和冀中北部的沙三段(Es^3),都有 Pr/Ph 比值随埋深和成熟度增大的趋势^{1)、2)},其变化范围还比较大,分别为 0.78—1.74, 0.74—1.50, 0.5—2.2。汪本善等人^[16]的模拟实验也证实了这种趋势。但是,值得注意的是,最成熟的深湖相生油岩及其衍生的原油 Pr/Ph 比值最大也没有超过 2.8。

盐湖盆地的膏盐地层则是另一种情况³⁾。如江汉盆地潜江组(Eq),从潜一段到潜四段,埋深 1200—3200 米,生油岩的 Pr/Ph 比值从 0.13 增加到 0.24,而对应的油砂, Pr/Ph 比值从 0.05 到 0.18⁴⁾,变化范围很小。在这种强还原环境下沉积的生油岩中,无论是成岩早期生成的游离分子,还是成岩后期由于干酪根热降解产生的释放分子,植烷比姥烷总是占有绝对的优势。虽然随着埋藏加深,成熟度增加,姥、植比逐渐有所增大,然而全盆地中潜江组的成熟母岩及其生成的原油,其最大 Pr/Ph 比值也未见超过 0.8 的。

由于绝大多数原油生于成熟主带,在同一凹陷中要见到来源于同一生油层而又处于不同成熟阶段的未熟油、成熟油和过熟油是有困难的。我们见到的多数是成熟油和较成熟油,其姥、植比与热演化的关系似乎没有生油岩那样明显。以下两个例子也许能反映一点问题。川北石龙场大安寨组(J_{1d})轻质原油比川中大安寨组褐色原油成熟得多,其 Pr/Ph 比值分别为 1.96 和 1.86。板桥凹陷的油气来自沙三段,八个油层组中原油和凝析油的 Pr/Ph 比值分别为 2.5 和 2.8⁵⁾。这表明,来源于同一母岩的原油,其姥、植比较相近。虽然随着原油热演化程度的升高,姥、植比略有增大,但是它的最大值也没有超出由这套生油岩的沉积环境所决定的姥、植比范围的上限。

1) 程克明、张贻蓉, 1979, 中国中、新生代陆相沉积盆地中有机质的热演化特征。未刊稿。

2) 王雪平、梁狄刚, 1979, 冀中拗陷油源的初步分析。未刊稿。

3) 江继纲, 1979, 江汉盐湖断陷盆地潜江组油气生成的初步探讨。未刊稿。

4) 在族组成分分析时,由于实验温度较高,饱和烃馏分中低碳烷烃损失多,姥烷也比植烷损失较多,故 Pr/Ph 比值系统偏低。

5) 梁复华、刘天忠、曹延, 1979, 黄骅拗陷中区生油岩特征及油源对比。未刊稿。

总之,生油岩和原油的姥、植比随埋深和热演化的增加而有不同程度的增大,其最大值通常是在由原始有机质的沉积环境所决定的姥、植比范围以内。

此外,各种构造变动有时破坏了油藏的保存条件,使得油藏变成风化壳中开放或半开放系统,天水沿着各种通道与油田水交换,导致油田水不同程度的淡化,从而使原油遭受次生氧化,其中包括扩散作用,无机氧化作用,水洗作用及其相伴的生物氧化作用——细菌降解。特别是细菌降解作用,对原油的物理性质和化学组成产生深刻的影响^[16]。在我们以前的工作中¹⁾,也讨论过重质油形成的地球化学过程。随着生物降解逐渐加深,原油中的直链烷烃、支链烷烃和环烷烃依次遭到侵蚀。在轻降解阶段,正烷烃首先大量消耗,异戊间二烯烷烃相对富集;到重降解阶段,正烷烃消失已尽,只剩下异戊间二烯烷烃,特别是其中丰度最大姥烷和植烷;到了全降解阶段,异戊间二烯烷烃也完全消失了。

在应用原油色谱资料进行油源对比时,要注意鉴别这种情况,以便正确地使用正烷烃和异戊间二烯烷烃所提供的地球化学参数。

结 语

我国原油中异戊间二烯烷烃的总浓度和姥、植比(Pr/Ph)的显著差别,可能反映了陆相湖盆生油岩沉积环境的多变性。按照姥、植比,可将原油分成三种类型:植烷优势型(0.20—0.80)、姥植均势型(0.80—2.80)和姥烷优势型(2.80—4.0)。它们的生油母岩分别是在强还原、还原、弱氧化—弱还原的三类环境中沉积的。正因为姥、植比主要是由沉积环境决定的,因而可以作为油源对比的良好指标。

原始有机质中陆源植物成分的增加和生油岩成熟度的升高,都可以导致生油岩和原油中姥、植比不同程度的增大。但是,这两个因素引起的比值变化不太大,仍然在由该类生油岩沉积环境所决定的基本值范围以内。

在原油遭受次生氧化的条件下,细菌降解作用会严重地改变异戊间二烯烷烃的原生分布。

几年来,一些油田和普查大队向我们提供了样品和资料;工作中得到了江圣邦、袁捷、刘厚仁和林宗满等同志的热情帮助;中国科学院地球化学研究所付家谟付教授和范善发同志审阅了原稿,在此一并致谢。

(收稿日期 1980年1月19日)

1) 梅博文、杨绍周、刘希江, 1979, 我国某些重质原油的地球化学特征。未刊稿。

附表 原油中异戊间二烯烷烃的分布与正烷烃 CPI 值

样 号	盆 地 或 地 区	层 位	指 标 或 参 数					注
			$\Sigma iC_n\%$	$\frac{iC_{19}}{nC_{17}}$	$\frac{iC_{20}}{nC_{18}}$	$\frac{iC_{19}}{iC_{20}}$	CPI	
1	松辽	葡萄花组(k_1)	4.50	0.22	0.15	1.53	1.06	
2		黑帝庙组(k_1)	5.50	0.21	0.15	1.54	1.09	
3		扶余油层(k_1)	5.37	0.29	0.22	1.33	1.15	
4		杨大成子组(k_1)	4.15	0.29	0.20	1.45	1.08	
5		萨二(k_1)	5.00	0.23	0.15	1.56	0.98	
6		泉三(k_1)	5.53	0.24	0.15	1.67	1.10	
7		泉四(k_1)	5.38	0.26	0.19	1.47	1.08	
8	渤海湾	Es ³	22.02	1.15	1.19	1.08	1.14	
9		Ed	11.60	0.53	0.90	0.63	0.99	
10		Z2w	17.77	0.63	1.54	0.45	0.94	
11		Es ³	11.26	0.72	0.61	1.34	1.11	
12		Es ⁴	9.13	0.45	0.34	1.63	1.06	
13		e ₁ f	7.87	0.43	0.18	2.64	1.05	
14		e ₁ m	13.17	0.37	0.15	2.80	1.02	
15		O	8.95	0.54	0.28	2.08	1.04	
16		Z2w	30.97	1.10	4.51	0.26	1.00	
17		e ₁ f	14.92	0.72	1.71	0.48	1.05	
18		Ng	37.02	1.28	4.49	0.31	1.04	
19		Es ³	3.76	0.39	0.30	3.57	—	凝析油
20		Es ¹	5.93	0.37	0.28	1.35	1.08	
21		Es ¹	8.07	0.43	0.23	2.11	1.06	
22		滨I(Es ¹)	7.66	0.44	0.23	2.17	1.15	
23		Es ³	7.60	0.40	0.39	1.11	1.09	
24		Es ¹	9.40	0.51	0.35	0.55	1.11	
25		O	5.89	0.34	0.21	1.78	1.06	
26	陕甘宁	盒6层(P ₂)	6.69	0.32	0.09	3.77	1.00	褐色原油
27		P ₁₋₂ sh	4.49	0.50	0.29	3.00	—	轻质油
28		P ₁₋₂ sh	4.03	0.45	0.33	2.50	—	凝析油
29		延10(J ₁)	9.48	0.43	0.45	1.03	1.09	
30		延10(J ₁)	10.37	0.45	0.48	1.00	1.14	
31		延10(J ₁)	8.88	0.40	0.38	1.08	1.07	
32		长9(T ₃ y)	6.93	0.32	0.24	1.41	0.99	
33		长10(T ₃ y)		无正、异构烷显示				全降解油
34		P ₁ sh	15.82	0.49	0.24	2.49	1.01	轻组分已挥发
35		M ₁ 、M ₂ (N)	14.82	0.51	0.56	1.02	1.16	
36	玉门	L(N ₁)	11.62	0.51	0.54	1.02	1.10	
37	青海	J	5.75	0.33	0.10	3.20	1.19	
38		J	10.00	0.85	0.20	3.96	1.17	
39		J	4.18	0.25	0.09	2.91	1.12	
40	柴达木	J ₃	5.21	0.33	0.10	3.38	1.08	

• $\Sigma iC_n\%$: 已分离出的异戊间二烯烷烃的总浓度; iC_{19}/nC_{17} : 姥鲛烷/正十七烷;

Ci_{20}/nC_{18} : 植烷/正十八烷, iC_{19}/iC_{20} : 姥鲛烷/植烷(Pr/Ph); CPI: 正烷烃的碳优势指数,

续表 2

样 号	盆 地 或 地 区	层 位	指 标 或 参 数					注
			$\Sigma iC_n\%$	$\frac{iC_{19}}{nC_{17}}$	$\frac{iC_{20}}{nC_{18}}$	$\frac{iC_{19}}{iC_{20}}$	CPI	
41		E ₃	5.90	0.29	0.09	3.38	1.11	
42		N ₁	19.54	0.60	1.45	0.41	0.96	
43		E ₃	11.96	0.41	0.85	0.50	1.00	
44		E ₃	12.68	0.42	0.89	0.48	0.93	
45		N ₂	15.95	0.53	0.93	0.59	0.99	
46		E ₃	13.98	0.51	1.20	0.43	0.99	
47		N ₁	18.35	0.58	1.36	0.41	0.93	
48		E ₃	17.80	0.55	1.60	0.34	0.90	
49		E	22.99	0.71	2.81	0.22	0.78	
50	克拉玛依	P	33.39	1.17	1.63	0.87	1.12	轻降解油
51		T		正、异构 烷 都 很 少				重降解油
52	苏北	Ef ¹	15.54	0.71	2.10	0.36	0.93	
53		Es ²	12.53	0.34	0.36	0.97	1.02	
54		Es ¹	4.04	0.20	0.23	0.92	1.02	
55		Ed ¹	3.53	0.18	0.18	1.06	1.00	
56		Ef ³	11.76	0.43	0.78	0.60	0.97	
57		Ef ²	8.47	0.39	0.65	0.64	0.94	
58		—	9.47	0.43	0.76	0.60	0.69	
59		—	4.12	0.21	0.21	1.04	1.03	
60		Ef ¹	14.50	0.66	1.53	0.45	1.01	
61	南阳	核二(E)	6.55	0.45	0.44	1.02	1.00	
62		核二(E)	10.74	0.39	0.82	0.59	1.04	
63		核三(E)	12.98	0.67	1.52	0.50	1.07	
64	江汉	潜一(Eq)	正 烷 烃 基 本 消 失, 只 有 植 烷					重降解油(?)
65		潜三(Eq)	39.65	1.02	4.30	0.25	0.86	
66		潜四(Eq)	35.13	1.10	4.09	0.30	0.91	
67		新 1 (Ex)	23.27	0.98	1.36	0.72	0.97	
68		上层系(E)	62.50	1.86	8.21	0.23	0.87	
69		潜三(Eq)	41.13	1.17	4.79	0.28	0.90	
70	四川	T ₂ l	8.89	0.37	0.33	1.51	1.10	橙黄色
71		T ₁ J	9.31	0.34	0.28	1.57	1.03	无色油
72		T ₁ J	9.23	0.36	0.31	1.42	0.98	无色油
73		大安寨组(J ₁)	4.78	0.23	0.14	1.92	1.04	无色油
74		大安寨组(J ₁)	4.14	0.18	0.11	1.96	1.05	淡黄油
75		凉高山组(J ₁)	4.20	0.23	0.11	2.40	1.09	褐色油
76		T ₂ l	7.50	0.26	0.25	1.36	1.04	
77		T ₂ i	7.91	0.25	0.43	1.41	1.05	
78		T ₃ x	4.83	0.31	0.08	4.00	1.08	
79		T ₃ x	11.63	0.38	0.14	2.85	1.06	
80		大安寨组(J ₁)	3.64	0.18	0.11	1.86	1.06	
81		凉A、B(J ₁)	4.56	0.24	0.12	2.10	1.13	
82		T ₃ x	20.01	0.89	0.86	1.16	0.98	

续表 3

样 号	盆 地 或 地 区	层 位	指 标 或 参 数					注
			$\Sigma iC_n \%$	$\frac{iC_{19}}{nC_{17}}$	$\frac{iC_{20}}{nC_{18}}$	$\frac{iC_{19}}{nC_{20}}$	CPI	
83		O ₁	12.73	0.46	0.39	1.45	0.98	
84	贵 州	E	10.58	0.85	0.33	2.34	1.22	
85	广 西	E	正、异构烷烃全消失					全降解油
86		E	11.31	0.46	0.72	0.67	0.98	
87	广 东	N	9.77	0.68	0.21	3.37	1.07	
88		E	9.57	1.19	0.35	3.79	1.17	
89		E	5.90	0.38	0.12	3.41	1.05	
90		E	6.83	0.40	0.20	2.20	1.03	
91	塔里木	N	4.20	0.15	0.10	1.77	1.07	
92		N	3.48	0.15	0.10	1.78	1.09	
93		N	4.27	0.15	0.10	1.89	1.10	
94	•	N	41.85	1.01	1.03	1.45	—	轻降解油
95	•	N ₁	43.60	2.78	2.55	1.12	—	轻降解油
96	•	N	9.77	0.36	0.16	2.70	—	
97		J ₂		0.38	0.08	4.96	1.09	

* 为饱和烃色谱资料。

参 考 文 献

- [1] Bendoraitis, J. G., Hepner, L. S., 1962, Isoprenoid hydrocarbons in petroleum, Anal. Chem. 34, 49.
- [2] Han, J., Calvin, M., 1969, Occurrence of C₂₂-C₂₅ isoprenoids in Bell Creek crude oil, Geochim. Cosmochim. Acta 33, 733-742.
- [3] Maxwell, J. R., Cox, R. E., Ackman, R. G. and Hooper, S. N., 1971, The diagenesis and-maturation of phytol. The stereochemistry of 2, 6, 10, 14-tetramethyl pentadecane from an ancient sediment, In: Adv. in Org. Geochem., P.277, Pergamon Press.
- [4] Щляхов, А. Ф., 1977, Стереохимия изопреноидных алканов и возможные пути их образования в осадочных породах. Геохимия, No. 9, Сmp.1418-1423.
- [5] Ikan, R., Baedeker, M. J., and Kaplan, J. R., 1975, Thermal alteration experiments on organic matter in recent marine sediments—II. Isoprenoids, Geochim. Cosmochim. Acta, 39, 187-194.
- [6] Philp, R. P., Brown, S., and Calvin, M., 1978, Isoprenoid hydrocarbons produced by thermal alteration of Nostoc muscorum and Rhodospseudomonas spheroides, Geochim. Cosmochim. Acta, 42, 63-68.
- [7] Powell, T. G., Mckirdy, D. M., 1973, Relationship between ratio of pristane to phytane. crude oil composition and geological enviroment in Australia. Nature Physical Science, Vol.243, No.124, P.37-39.
- [8] Tissot, B. T., Welte, D. H., 1978, Petroleum formation and occurrence, Springer-Verlag Berlin · Heidelberg · New York.

- [9] Lijmbach, G. W. M., 1975, On the origin of petroleum. Proceeding of the Ninth World Petroleum Congress, Special paper 1.
- [10] Rashid, M. A., 1979, Pristane-Phytane Ratios in relation to source and diagenesis of ancient sediments from the Labrador Shelf. Chem. Geol., 25, 109-122
- [11] 王有孝、程学惠等, 1979, 原油的气相色谱分析及其地质应用。地球化学, 第4期。
- [12] Bray, E. E., Evans, E. D., 1961, Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. Geochim. Cosmochim. Acta, 22, 2-15
- [13] 黄第藩、王捷等, 1980, 中国中、新生代陆相沉积盆地中油气的生成。石油学报, 第1卷, 第1期。
- [14] H. 小登比基, 1978, C₂₀—C₃₀ 正烷烃的偶数碳优势在生态和环境方面可能具有的意义。地质地球化学, 第2期。
- [15] 汪本善、刘德汉等, 1980, 渤海湾盆地黄骅坳陷石油演化特征及人工模拟研究。石油学报, 第1卷, 第1期。
- [16] Milner, C. W. D., Rogers, M. A., Evans, C. R., 1977, Petroleum transformations in reservoirs. J. Geochemical Exploration, Vol. 7, No. 2

THE DISTRIBUTION OF ISOPRENOID ALKANES IN CHINA'S CRUDE OIL AND ITS RELATION WITH THE GEOLOGIC ENVIRONMENT

Mei Bowen Liu Xijiang

(Comprehensive Brigade of Petroleum Geology, Ministry of Geology)

Abstract

This paper is concerned with a study of about 100 crude oil samples from various major basins in China, which was made through "the whole hydrocarbon chromatography". In combination with the occurrence of crude oil, the distribution of isoprenoid alkanes and its relation with the geologic environment are discussed here.

The authors consider that the conspicuous difference in total concentration of isoprenoids and pristane-phytane ratios (Pr/Ph) in crude oil may indicate the variability of the continental lake-basin depositional environments of source rocks. According to the range of the Pr/Ph ratios, the crude oil can be statistically classified into the following three types: phytane-predominant type (0.20—0.80), pristane-phytane balanced type (0.8—2.80) and pristane-predominant type (2.80—4.00). The source rocks of these three types of oil were deposited under strong reduction, reduction and weak oxidation-reduction environments, respectively. Being mainly dependant on the depositional environments of source rocks, the pristane-phytane ratio can serve as good indicator for oil-to-oil and oil-to-source rock correlation.

The increase in terrestrial phyto-constituents of primary organic matter and the rise in maturity of source rocks may lead to an increase in Pr/Ph ratios for source rocks and crude oils in various degrees. It seems, however, that the influence of these two factors is too small to change thoroughly the pristane-phytane ratios determined by related depositional environments of source rocks. Nevertheless, in the case that the crude oil was subjected to secondary oxidation, the bacterial degradation would lead to considerable changes in the primary distribution of the isoprenoid alkanes.

中美合作研究长江口现代海洋沉积

根据我国国家海洋局与美国国家海洋大气局于1979年5月签订的海洋和渔业科学技术合作议定书,中美双方于今年开始,合作进行为期三年的长江口海洋沉积作用过程的调查研究。今年六月,中方派出八十位、美方派出二十三位海洋科学研究人员,分乘美国的《海洋学家号》和我国的《向阳红09号》、《曙光06号》、《奋斗号》四艘海洋调查船,在长江口外的东海海域进行了第一航次的调查。

长江是世界第三大河,年迳流量 9250 亿立方米,年泄沙量 4.8 亿吨。由于长江的输出物质十分丰富,影响范围也很广,因而在世界各大河口中具有典型意义。长江口外的东海大陆架,宽达600公里,是世界上最宽阔的陆架之一。这里的沉积岩层最厚达 10000 米,具有优越的生油和储油条件。因此,研究长江口的现代海洋沉积作用过程,对于了解古代的海洋沉积规律,指导沉积岩的岩相分析,具有重要的学术价值和实际意义。

这次中美科学家的联合调查,采取了一些新的方法。例如,一是采用了先进的箱式取样器和卡斯顿取样管,能将海底物质保持原状地取上来,为动态地进行观察、分析、研究,了解海洋沉积的动力作用过程,创造了有利条件。二是进行了地质、生物、物理、化学的综合性研究,了解它们之间的相互关系及其在沉积作用过程中的活动规律。并采用了X光照相、间隙水微量元素分析等新技术。

通过这次调查,对于长江入海泥沙的扩散范围、沉积速率和长江淡水舌在六月份的时间、空间变化等方面,取得了大量可贵的资料,有了新的认识。根据对这些资料的初步分析,长江入海泥沙的扩散范围,主要在东经 $123^{\circ}30'$ 以西,形成一个高沉积速率地区。但在不同的季节,扩散、影响的范围不一样。夏季,由于受黑潮分支影响,一部分向东北方向移动,但数量有限;一部分向苏北沿海方向运行;还有一部分从长江的南支倒灌进入北支。冬季,在江浙沿岸流影响下,长江泥沙可以向南运行到台湾海峡北部。为什么长江输出物主要沉积在河口沿岸地区呢?据初步分析,可能有下列原因:

1. 长江迳流到河口区,动力不断减弱,并受到潮流的作用,形成迳流同潮流的相互顶托; 2. 长江口落潮同涨潮的方向不一致,也容易造成泥沙沉积; 3. 咸、淡水交汇,产生物理化学作用,增快了泥沙的凝聚。调查发现,长江淡水舌的方向,同泥沙等悬浮物移动的方向并不完全一致。长江淡水舌在夏季由于受黑潮分支影响,扭曲地伸向东北,而悬浮物质只有少量向东北运行。总之由于受到东海环流等因素的影响,悬浮物质的迁移,呈现复杂的状况。

这次调查,对底栖生物与沉积作用的关系,底栖生物的生活方式与沉积物区域特点的关系,也进行了大量的分析、研究。由于采用了X光照相技术,可以直接观察生物活动对环境的影响。观察发现,底栖生物的摄食与排泄,实际上起了对沉积物的搬运作用,使细粒被带到上面,形成粗细不一的层纹。并在沉积层中形成潜穴和砂斑等,从而解释了一些过去单靠地质方法无法解释的沉积现象。这次调查还了解到,在高沉积速率地区、泥沙交叉地区等不同的沉积环境,有不同的底栖生物,从而为掌握生物与沉积关系的规律,提供了有益的资料。

第一航次的调查结束后,中美科学家已返回各自的实验室,开始对资料和分析、研究工作。双方商定,在今年底或明年初,将就调查的结果,举行一次学术讨论会。明年再进行第二航次的调查。在此基础上,预定于1982年召开一次国际性学术交流会,并准备邀请各国著名的海洋学家参加。

(姚诗煌)