

正烷烃的偶碳优势特征

盛国英 范善发 刘德汉 栗能先 周鸿名

(中国科学院贵阳地球化学研究所)

岩石和原油中正烷烃的分布已成为广泛应用的有机地化指标,正烷烃的重量分布曲线形状、碳数分布范围、最大值碳数以及 OEP 值(或 CPI 值),已有效地应用于石油勘探中,成为划分原始成油母质类型、成熟度、运移以及原油对比、油源对比的实用参数。

关于正烷烃中的偶碳优势分布的样品,国内外已陆续发现,不论在生物体中、现代沉积物和古代沉积物中,还是原油中均已找到了这种特征^[1-6]。

值得注意的是,沉积岩与原油中的偶碳优势分布大多产自高盐度、强还原环境中。对于它们的成因解释主要有:①微生物成因说。高盐度环境中的一些微生物活性所致。如 H.登比基^[6]等人发现的圣路易斯灰岩中富含海洋有机质样品的正烷烃偶碳优势与沙克湾的藻席相似,从而推断由于微生物与蓝绿藻(*Nostoc muscorum*)的残体共生,微耗了蓝绿藻体中 nC_{17} 的优势,并产生了 nC_{24} — nC_{32} 范围内的偶碳优势。②生物消蜡醇还原说。这是与偶碳优势脂肪酸脱羧说相对应的加氢还原说,尤其在以高等植物为主的原始母质中。基于结构上与正烷烃最相似的天然偶碳优势的脂肪酸、醇和植物蜡的水解还原说。这种成因解释已为早期和近期的模拟实验所证实。如石渡良志等(Ishiwa-tari et al, 1976)进行了年轻海洋沉积物(加利福尼亚坦纳盆地)的干酪根热转变试验,值得引起注意的是低温阶段生成的正烷烃 CPI 值为 0.5,随着温度的增加, CPI 值增加到 0.82^[7]。

迄今,我国已有许多地区发现了具偶碳优势的沉积岩与原油。作者在研究济阳坳陷第三系原油对比的过程中,采集了该地区高偶碳优势的生油岩、储油岩和原油样品,进而研究了样品产出的环境、有机质的类型,并探讨了可能的地球化学特征。

实 验 条 件

十个样品采自沾化凹陷第三系沙河街组(表1)。

岩样先用蒸馏水、苯和甲醇混合液(1:1)浸洗,除去表面杂质,破碎过80目筛孔,苯和甲醇混合液(4:1)索氏抽提(原油样流程与抽提物相同),然后脱硫,硅胶-氧化铝柱层析,依次用石油醚(30—60°C)、苯、乙醇冲洗,将含有饱和烃的石油醚冲洗液进行尿素络合,用乙醚萃取正烷烃。

气相色谱分析条件:GC-1B型气相色谱仪,氢火焰离子化鉴定器,柱长3.15米,内径3毫米的不锈钢柱。固定相:5%Grasso SE₃₀。担体:6201(40—60目)。程序升温速率7.5°C/分,始温100°C,终温300°C。采用标准样保留时间法以及内注射法(内标

表1 样品的正烷烃分布

样品名称	层位	岩性	深度(米)	正烷烃分布				
				最大值碳数	优势区间	OEP值	EOP值*	$\Sigma C_{20}^- / \Sigma C_{20}^+$
罗3-3	下第三系沙河街组	泥岩	2868	C_{18}	$C_{22}-C_{24}$	0.51	2.10	0.20
罗3-1	"	油斑灰岩	2934.25	C_{21}	$C_{21}-C_{23}$	1.70		
罗14-4	"	灰黑色页岩	2978.1	C_{18}		1.26		0.80
罗14-3	"	泥岩	3022	C_{18}	$C_{18}-C_{24}$	0.51	2.0	0.16
罗14-2	"	油斑灰岩	3024.1	$C_{20} > C_{28}$	$C_{20}-C_{22}$	0.47	2.50	0.50
罗14-1	"	含油砂岩	3026.3	$C_{22} > C_{28}$	$C_{24}-C_{22}$	0.57	2.12	0.51
义64	"	原油	3140.4—3196.6	$C_{18} > C_{28}$	$C_{20}-C_{24}$	0.83	1.20	0.37
星37-3	"	泥岩	1845.65—1853	$C_{22} > C_{27}$	$C_{22}-C_{20}$	2.72		0.34
星37-1	"	泥岩	1860.43—1861.25	$C_{22} > C_{25}$	$C_{22}-C_{22}$	2.24		0.52
义32-3	"	油页岩	2899.2	C_{22}		1.10		0.33

$$* \text{EOP值(偶奇优势)} = \left[\frac{C_{i+1} + 6C_{i+3} + C_{i+5}}{4C_{i+2} + 4C_{i+4}} \right] (-1)^{i+1}$$

nC_{17})确定图谱正烷烃的碳数位置。红外光谱条件:WFD-J₂型红外光谱仪,采用NaCl晶片涂片法。

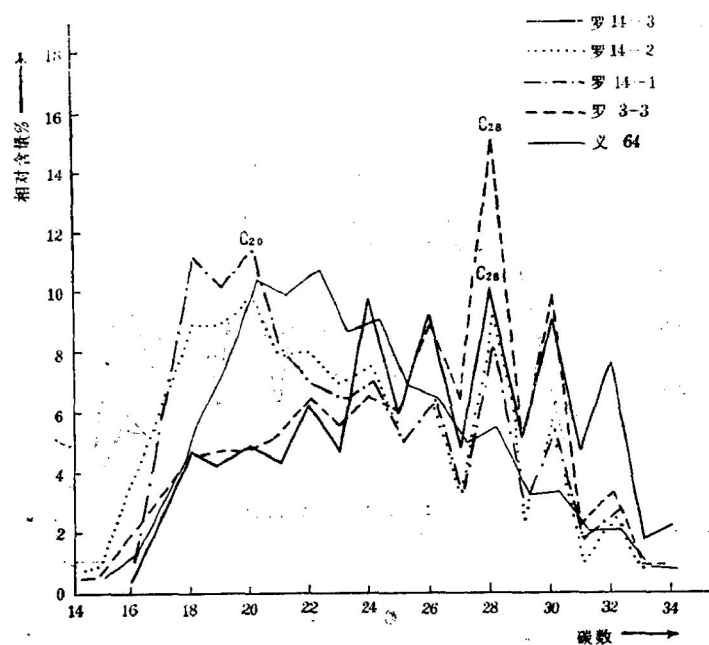
结果和讨论

— 可能的原始母质及演化途径

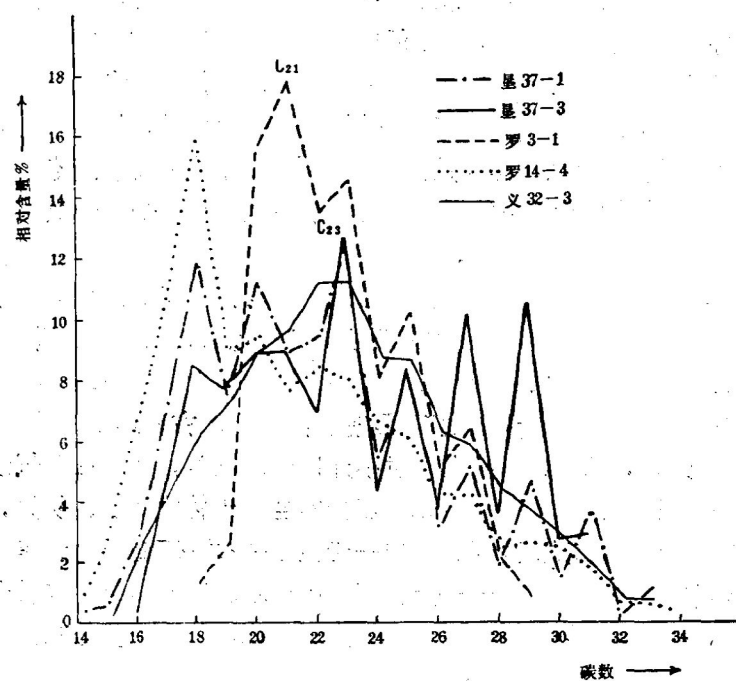
样品的正烷烃相对重量百分分布曲线表明,岩样罗3-3、罗14-3、罗14-2和罗14-1在 $nC_{12}-nC_{24}$ 范围内均有明显的偶碳优势分布(图1-a),并在 C_{20} 前、后出现两组偶碳优势峰,高碳数组最大值在 C_{28} 处, $\Sigma C_{20}^- / \Sigma C_{20}^+$ 分别为0.2、0.16、0.50和0.51, OEP值分别为0.51、0.51、0.47和0.57,出现强烈的锯齿状偶碳优势分布。原油义64在 $nC_{12}-nC_{24}$ 范围内亦呈明显的偶碳优势分布,次主峰也在 C_{18} 处, $\Sigma C_{20}^- / \Sigma C_{20}^+$ 为0.37, OEP值为0.83, (EOP值为1.20)。上述所有样品的正烷烃偶碳优势明显分布在 C_{22} 、 C_{24} 、 C_{26} 、 C_{28} 、 C_{30} 和 C_{32} 处,尤其以 C_{26} 、 C_{28} 和 C_{30} 为最高。低碳数偶碳优势最大值大多在 C_{18} 和 C_{20} 处。上述样品的曲线分布形状以及高碳数正烷烃占主要优势的情况,对照“各种类型有机质所提供的原油中烃类图”^[8],不难鉴别,这些样品的正烷烃分布主要是由高等植物蜡型的原始成油母质生成的。并在下述三方面找到了证据。

1. 偶碳优势与奇碳优势:样品产出地区广泛分布着许多具陆源植物成因特征的正烷烃高奇碳优势分布的生油岩样品(图1-b),如星37-1,星37-3,这些样品的碳数分布范围在 $C_{14}-C_{32}$,并在 $C_{23}-C_{29}$ 范围内具有明显的锯齿状奇碳优势,碳数分布最丰富的部分在 C_{25} 、 C_{26} 、 C_{27} 、 C_{28} 、 C_{31} 处, $\Sigma C_{20}^- / \Sigma C_{20}^+$ 比值为0.52、0.34。值得注意的是,该地区

1) C_{20} 只包括在 ΣC_{20} 前项内



a



b

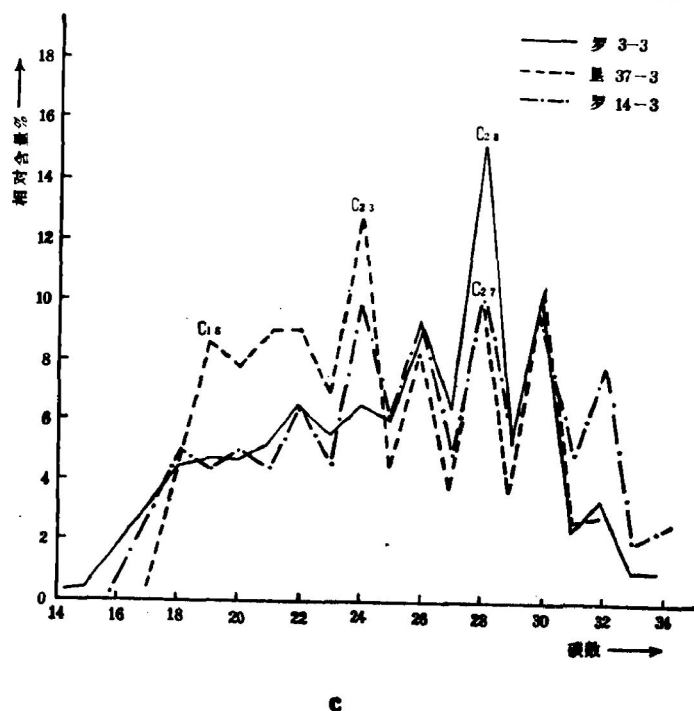


图1 样品的正烷烃重量百分数

(a) 偶碳优势样品, (b) 奇碳优势样品, (c) 偶碳优势样品与奇碳优势样品的对比

偶碳优势分布的样品与奇碳优势分布的样品具有相似的重量分布曲线形状(图1-c)。由图可以看出,两种类型的曲线同属于低成熟度的正烷烃分布。其中大多数还保留着陆相与海相原始母质的正烷烃特征(即两者除都在高碳部份具锯齿状分布外,且较富含 C_{18} 和 C_{20})。有趣的是两类曲线在高碳部份偶奇相当重量重叠,偶碳峰 C_{28} 相应于奇碳峰 C_{27} 。作者认为,两者正烷烃在低碳数偶碳优势处的吻合与高碳数部份的奇偶相当重量重叠的现象并非是偶然的巧合。可能说明它们的原始成油母质是同一类型的,即主要是属于富含蜡质的陆源高等植物成因的。

2. 特定的地质环境: 偶碳优势样品的产层是沾化凹陷罗家地区的下第三系沙四段,沉积相为近海咸化泻湖相。生物化石中见有有孔虫,以粟米虫科(Miliolidae)为主。一般认为粟米虫科是正常海或与海有密切关系的泻湖环境中的有孔虫。腹足类中只有广盐性的水螺(*Hydrobia*)大量发育,且有变异现象。古地形表明,该地区四周环山,仅在南边有一小开口,海水由南往北经过小开口进入湖盆,其后由于气候炎热,湖水蒸发量大于补给量,逐渐咸化,以致造成了石膏等盐类矿物的沉积。例如,罗₁₄₋₃灰色泥岩上覆灰岩和0.5米厚的石膏盖层,形成一套泥岩-灰岩-石膏层生、储、盖组合。且发现有较多标志高盐度的自生矿物——天青石、胶磷石、石膏,碳酸盐与粘土共生。由此可见,样品产出的这种高盐度、强还原环境是产生正烷烃偶碳优势分布的特定环境,也就是文献报道的高盐度、蒸发岩的环境⁽¹⁾。

3. 有机质的类型: 岩样薄片镜下鉴定表明,罗₁₄₋₃的有机质主要有两种类型,一种为浅黄色—褐色浸染状无定型腐泥型基质,与粘土矿物共生;另一种主要是黄褐色—棕褐色团块状云雾状腐植型基质,它们常与薄层状泥晶碳酸盐互层。一般腐植型基质多于

腐泥型基质,且多数为黄褐色棕黄色,凝胶化物质很少,见有丝炭化物质,还原程度较高。该地区的奇碳优势岩样呈 37-3 镜下鉴定亦表明有两种有机质,一种呈分散状和层纹状的凝胶化腐植型基质细条纹;另一种为层状,厚度达0.05毫米左右的腐植腐泥型基质。根据傅家谟、史继扬^[9]提出的有机质类型划分,该地区不论是偶碳优势样品还是奇碳优势样品,它们的有机质类型都是一致的,即应属于腐植-腐泥型有机质。

图2列出的是一些样品的芳烃红外光谱,由图表明,不论偶碳优势样品还是奇碳优势样品,它们的芳烃红外光谱曲线类型类似,只是演化程度稍有差异而已。

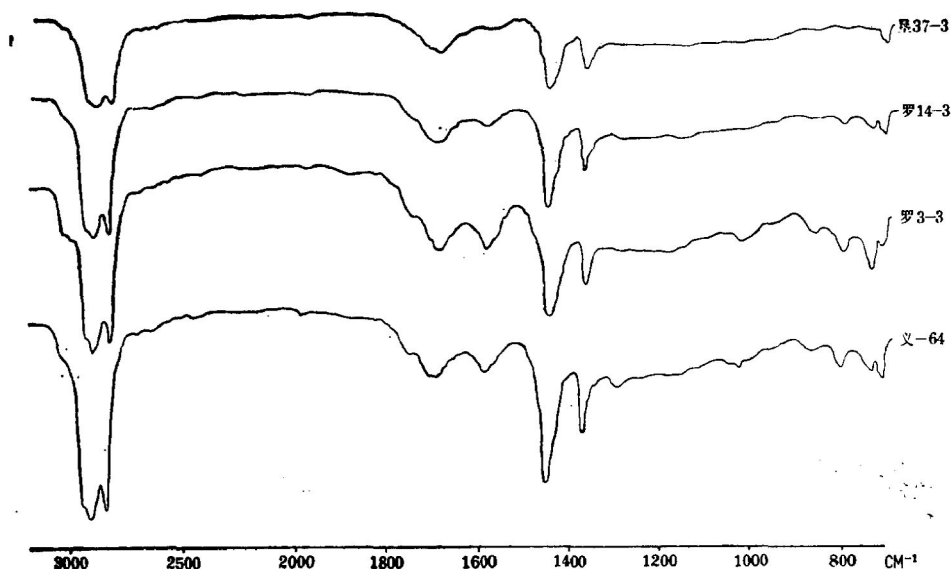


图2 样品的芳烃红外光谱*

作者认为,该地区的沉积岩和原油中正烷烃的高偶碳优势可能主要属于含蜡物质中的醇、酸、酯类的还原作用而形成的。一些高等植物富含蜡质,这些蜡质大多含有较高的酯类、醇类和酸类。一些天然蜡质的可挥发组份很可能是正烷烃的前身物。如巴西棕榈蜡中 C_{30} 、 C_{32} 和 C_{34} 醇, C_{20} - C_{30} 范围内偶碳数脂肪酸优势,最大浓度在 C_{24} 、 C_{26} 和 C_{28} 。甘蔗蜡中 C_{28} 酸和 C_{28} 醇占强优势(图3)。

样品中高分子量的偶碳优势正烷烃也属于上述范围。关于在高盐度、强还原条件下,富含蜡质的高等植物中蜡、醇还原成偶碳优势正烷烃的机理,目前尚无充分证据阐明。但可以认为,在高盐度强还原条件下生活的某些喜盐微生物可能把植物的蜡醇还原成偶碳优势的正烷烃。而环境中碳酸盐和粘土矿物共生条件也可能是促使有机物还原的催化剂或催化剂的载体。至于奇碳优势样品和偶碳优势样品共有的 $n\text{C}_{18}$ 和 $n\text{C}_{20}$ 优势很可能正好反映了海相原始母质中某些微生物所特有的偶碳正烷烃优势,这些分子量较低的正烷烃在未成熟阶段和成熟阶段早期是较稳定的组份。由此推测本地区高偶碳优势和高奇碳优势分布的化学演化途径可能为:

* 测定者:刘高魁、彭文世。

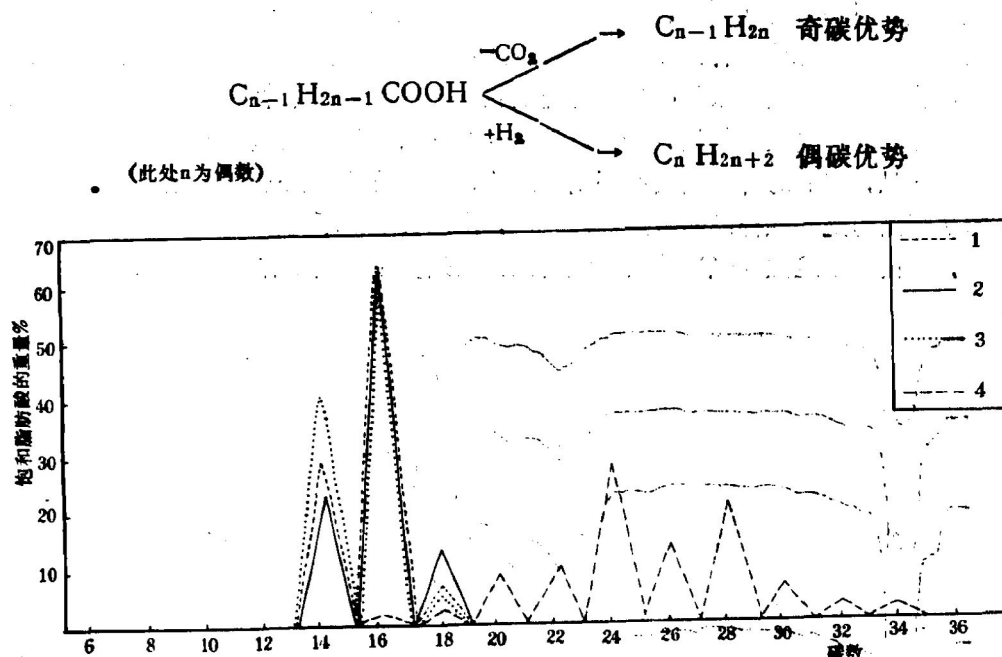


图3 一些生物体中的脂肪酸分布

海洋浮游植物 1 硅藻, *Nitzschi closterium* 2 绿藻, 混合种
 海洋浮游动物 3 桡脚类, *Calanus finmarchicus*
 陆生植物 4 巴西棕榈蜡, *Copernicia cerifera*
 (据G.T. 菲利普^[10])

二 有机质演化过程的某些特点

正烷烃高偶碳优势与高奇碳优势在同一地区的存在表明, 相同类型的原始母质由于埋藏的地质环境不同, 有机质向原油的转化方式表现在正烷烃分布方面有两种演化方式: 由低成熟的高奇碳优势到成熟的奇偶相当; 由高偶碳优势到偶奇相当。也就是说正烷烃偶碳优势的演化过程也与奇碳优势一样, EOP值与OEP值可相对应, 即随着变质程度的增加EOP值亦从大于1变化到接近于1, 由此, 可以推断正烷烃偶碳优势分布也是一个有机地化指标, 它亦应具有与奇偶优势分布一样的特征, 可在判别有机质的变质程度、原油的运移方向、原油对比以及油源对比等方面, 作为有机地化的对比参数。

由表1看出, 正烷烃偶碳优势的样品大多数都保留着陆源母质和海相母质的混合型特征分布。尽管这些样品已经埋藏很深, 经历的地质作用时间较长, 如罗₁₄₋₃、罗₃₋₃埋藏深度达3000米, 而它们的正烷烃分布仍属低成熟类型(EOP值为2.0、2.10)。在沾化凹陷中, 这样的埋藏深度一般应达到生油成熟阶段。与奇碳优势的样品相比, 它的成熟度仅相当于埋藏深度近2000米的星₃₇₋₃和星₃₇₋₁, 而埋藏深度为2900米的义₃₂₋₃已属于成熟的生油岩。另一方面, 偶碳优势样品的姥鲨烷/植烷比值较低(小于1), 芳烃和沥青质的含量较高, 也是有机质成熟度低的见证。因此, 偶碳优势产出的特定地质环境, 高盐度、强还原条件有利于有机质的保存, 相应地要比其他地质环境中的有机质演

化速率要慢些, 或者说演化所需的温度和深度要大些。

具正烷烃高分子量偶碳优势分布的样品往往主要来源于陆源母质, 这与我国老第三系、部份为白垩系和侏罗系中产出的许多偶碳优势沉积岩和原油是一致的。

综上所述, 作者认为正烷烃的偶碳优势分布只是有机质所经历的地质环境的综合反映, 是有机质向原油转化的另一途径。因此它应具有和正烷烃奇碳优势分布的类似特征。在判别生油潜力, 进行生油量计算时, 可以与计算奇碳优势时对应的公式(见表1注), 计算出EOP值, 也可近似地应用CPI值或OEP值的倒数值。

三 地球化学意义

1. 渤海湾盆地济阳坳陷第三系沙河街组是一个丰富的生油岩系, 不但有许多正烷烃的偶碳优势分布的沉积岩与原油, 且有分布更为广泛的具有正烷烃高奇碳优势分布的生油岩。沉积岩和原油中 C_{22} - C_{34} 范围内正烷烃偶碳优势的出现, 更直接地证明了陆源高等植物为主的腐植-腐泥型干酪根生油。这对于我国广泛分布的陆源原始母质为主的生油岩具有普遍意义, 为进一步研究石油演化和成因提供了参数。

2. 正烷烃偶碳优势的生油岩、储集层以及原油的成套发现, 扩大了OEP值的生油下限, 即使OEP值低到0.5, 仍然可能是良好的生油岩, 为我国一些老第三纪、白垩纪和侏罗纪中分布的高盐度泻湖相盆地的生油评价提供了新途径。

3. 正烷烃的偶碳优势可以作为原油对比的指纹。我国已有许多具偶碳优势分布的生油岩与原油, 有的还是高产原油。由于它所特具的偶碳数正烷烃特征, 正好是原油对比和运移的天然示踪指纹。胜利油田勘探开发规划研究院¹⁾通过两个地区具有偶碳优势的原油正烷烃资料对比, 确定了两个地区的原油来自同一生油岩。他们按照正烷烃偶碳优势分布的特征判明了石炭系和二叠系古潜山油藏的原油来自老第三系生油岩。

应指出, 以上论点还是初步的, 今后应选择适当典型地区, 配合其它有机地球化学指标进行系统研究, 如样品中脂肪酸及岩卅啉的分布, 萜烷、甾烷类的演化等。还应由陆源高等植物型生油母岩出发, 进行不同地质埋藏条件的模拟试验, 在实践中进一步检验与完善以上论点。

(收稿日期 1980年6月23日)

参 考 文 献

- [1] Tissot, B.P. and Welte, D.H., 1978, Petroleum formation and occurrence. A new approach to oil and gas exploration. Springer-Verlag, Berlin.
- [2] Albaiges, J. and Torrado, J. M., 1974, Significance of the even-carbon n-paraffin preference of a Spanish crude oil. Nature, vol.250. P.567-568.
- [3] Brunnock, T. V., 1968, Distribution of normal paraffins in Libyan and Nigerian crude oils. Nature, 212. 385-387.
- [4] Parker, P.L., 1967, Fatty acids in eleven species of blue-green algae. Geochemical significance. Science, 155. 707-708.

1) 胜利油田勘探开发规划研究院, 1975, 胜利油田勘探开发研究报告集, 第二分册, 59-89页。

- [5] Clark, R. C. and Vlumer, M., 1967, Distribution of n-paraffins in marine organisms and sediment. *Limnology and Oceanography*, 12, 79—87.
- [6] Dembicki, H.Jr., Meinschein, W.G. and Hattin, D.E., 1976, Possible ecological and environmental significance of the predominance of even-carbon C_{20} — C_{30} n-alkanes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 203—208.
- [7] Ishiwatari, R., Ishiwatari, M., Rohyback, B. G. and Kaplan, I. R., 1977, Thermal alteration experiments on organic matter from recent marine sediments in relation to petroleum genesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 815—828.
- [8] Ligembach, G.W.M., 1975, On the origin of petroleum. *Proceeding of the ninth world petroleum congress*. PP. 1—10.
- [9] 傅家谟、史继扬, 1975, 石油演化理论与实践(I), 地球化学, 第二期.
- [10] Philipp, G. T., 1974, The influence of marine and terrestrial source material on the composition of petroleum. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, 947—966.

CHARACTERISTICS OF THE N-ALKANES WITH EVEN-ODD PREDOMINANCE

Sheng Guoying Fan Shanfa Liu Dehan

Su Nengxian Zhou Hongming

(Guiyang Institute of Geochemistry, Academia Sinica)

Abstract

The even-odd predominance shown in n-alkanes has been recognized in Tertiary source rocks and crude oils in North China. The characteristics of the distribution of the n-alkanes with such predominance are that the range of even-odd predominance is between $n-C_{22}$ and $n-C_{34}$, in which the most abundant constituents are the alkanes $n-C_{26}$, $n-C_{28}$ and $n-C_{30}$, with the maximum value at $n-C_{28}$ (the OEP value is 0.48—0.51).

It is worthy to be noted that the curve of the n-alkanes with even-odd predominance of some samples is quite coincident to that with odd-even predominance of other samples in this region and that the even-odd peak C_{28} coincides well with the odd-even peak C_{27} . This indicates that both of them belong to low-maturity organic matter.

Microscopic examinations of thin sections and infrared spectra of aromatic hydrocarbons also demonstrate that both the n-alkanes with even-odd and odd-even predominance belong to the same organic matter, i.e. they both originate from terrigenous organic matter of lipid-rich higher plant type.

Samples with even-odd predominance occur in a geological environment where evaporates, gypsum and carbonate rocks are associated.

Like odd-even predominance, the even-odd predominance can also serve as a geochemical indicator in studying the origin, migration and maturation of petroleum as well as for oil-to-oil and oil-to-source rock correlation. The maturation of the organic matter with even-odd predominance may probably proceed somewhat more slowly than that with odd-even predominance.

全国首届碳酸盐岩学术会议召开

全国首届碳酸盐岩学术会议于1980年10月23日至28日在陕西咸阳召开。参加会议的有中国科学院、高等院校、地质部、石油部、煤炭部、冶金部、建材部、二机部等各条战线的148名科技人员。会议共收到学术论文近百篇,其中在大会宣读11篇。会议共分四个组进行学术交流,即与石油有关的岩相古地理组、与其它矿种有关的岩相古地理组、碳酸盐岩石学组和碳酸盐岩固体矿产组。上述论文涉及到多方面的内容,反映了建国以来、特别是近几年来碳酸盐岩研究的基本动向和主要成果。其中,既有碳酸盐岩相古地理及矿物岩石学方面的基础理论和研究方法,又有应用这些理论和方法解决我国石油天然气和固体矿产赋存规律的学术见解。与会同行认为:这次会议是成功的,它标志着我国碳酸盐岩研究工作已进入了蓬勃发展的新阶段。作为沉积学重要分支的碳酸盐岩石学在我国已得到了广泛的发展和应用。其主要成果可概括为以下诸方面:

1. 岩类学方面,碳酸盐岩类的研究已从描述岩石的阶段发展到成因研究阶段,碳酸盐岩的成因分类正在各科研、生产部门逐步应用和推广,并渐趋于一致和完善。岩石分类命名术语也渐趋统一。

2. 碳酸盐岩形成机理的研究,如对沉积作用及成岩后生作用的研究,包括对沉积条件、胶结作用、转化作用、压实作用、压溶作用、溶蚀作用、交代作用(如白云岩化)等问题的研究,都正在深入开展,并着手利用这些理论解决生产实践中的问题,如油气储集空间、古岩溶等问题,都取得了良好的成果。根据找油找气的需要,还对藻类碳酸盐岩的形成机理、形成环境作出了新的探索。碳酸盐化石碎片岩石学的研究已逐步开展并受到了重视,不少单位积累了相当丰富的资料。

3. 沉积岩相和古地理的研究有了显著的进步。这主要表现在:重视沉积相标志的研究,对各类指相标志的成因及其环境意义进行了广泛深入的探讨。宏观与微观相结合,多种因素综合考虑来进行标志的研究,已取得了一定的进展。对相标志的准确鉴别,已为正确划相和再造古地理创造了有利条件;对沉积模式的研究也有了新的进展。近几年来,在引进国外沉积模式的同时,还通过大量实践,提出了不少独具特点的模式,从而为发展沉积学理论提供了新的依据;对海域性质、沉积相带划分、潮坪沉积特点、古构造对沉积相的控制等问题,也有了新的认识。对深水碳酸盐沉积,也引起了注意。

4. 现代碳酸盐沉积的研究正逐步开展,对现代潮汐沉积、生物礁、海滩岩等课题进行了初步的探索。将今论古的现实主义原则正在被重视,并与历史比较的方法逐渐结合起来。

5. 积极开展对碳酸盐岩中固体矿产的研究:关于碳酸盐岩的新分类、新理论、新研究方法以及岩相古地理研究的新成果已逐步运用于固体矿产的调查勘探。运用沉积相方法研究铁、锰、铝、磷、铅、锌、汞、镉以及膏盐等矿床的成矿规律,已取得一定成果。

在充分肯定上述成果的同时,与会者也指出了一些问题并提出了改进意见。例如对碳酸盐岩基础理论的研究仍然是薄弱环节,需要进一步增强;碳酸盐岩类学和化石碎片岩石学等方法需要进一步发展和推广;全国各地区各部门在运用新方法、新技术方面仍然不够平衡,与国际先进水平相比还有不同程度的差距,需要学习和实践迎头赶上;对现代碳酸盐沉积的研究,还需要加强。

此次会议是由中国地质学会、中国矿物岩石地球化学学会和中国石油学会联合召开的。会议期间曾参观了陕西富平和泾阳的奥陶系剖面。

(曾学思)