

# 松辽盆地烃源岩中高分子量( $C_{40}^+$ )烷烃系列组成及分布特征

冯子辉\* 方伟 张居和 李振广 黄春艳 王雪 赵秦岭 霍秋立

(大庆油田有限责任公司勘探开发研究院, 大庆 163712)

**摘要** 利用高温气相色谱(HTGC)、高温气相色谱-质谱(HTGC-MS)技术, 结合气相色谱-同位素质谱(GC-IRMS)和有机岩石学分析, 对松辽盆地烃源岩的氯仿抽提物及原油中烷烃, 尤其是高分子量( $C_{40}^+$ )烷烃组成及分布特征进行了研究. 结果表明, 嫩江组烃源岩氯仿抽提物正烷烃分布在  $nC_{14}\sim nC_{63}$  之间, 低分子量( $C_{21}^-$ )、中分子量( $C_{21-40}$ )正烷烃以双峰群分布为主, 且在  $nC_{30}\sim nC_{37}$  之间有高丰度的  $C_{29}\sim C_{35}$  藿烷系列化合物; 高分子量烷烃化合物以  $nC_{45}\sim nC_{47}$  为中心呈小峰群突起, 并有丰富的异构烷烃、烷基环己烷和烷基环戊烷系列化合物; 单体烃( $nC_{22}\sim nC_{44}$ )碳同位素相对偏重, 源岩中的有机质显微组分类型丰富. 显示嫩江组烃源岩生源输入具有多样性, 低等水生植物、蓝细菌以及陆生高等植物都是可能的生油母质. 青山口组烃源岩氯仿抽提物烷烃组分主要由正烷烃构成, 最高碳数可达  $nC_{61}$ , 正烷烃分布以单峰型为主, 中、高分子量化合物呈连续递减趋势;  $C_{29}\sim C_{35}$  藿烷系列化合物以及高分子量异构烷烃、烷基环己烷和烷基环戊烷系列化合物丰度相对较低; 单体烃( $nC_{22}\sim nC_{44}$ )碳同位素相对偏轻, 烃源岩有机质显微组分以腐泥组为主. 反映青山口组烃源岩生源输入单一, 藻类体可能是主要的生油母质. 烃源岩中  $C_{40}^+$  相对含量及分布在低熟-成熟阶段变化不大, 进入高成熟阶段  $C_{40}^+$  相对含量减少、正烷烃奇偶优势降低. 原油中  $C_{40}^+$  相对含量主要与源岩性质有关, 并对原油黏度有显著影响.

**关键词** 松辽盆地 烃源岩 高温气相色谱 高温气相色谱-质谱 高分子量烷烃 气相色谱-同位素质谱

采用高温气相色谱(HTGC)分析技术, 在世界许多地区的原油和烃源岩中都检测出了高分子量( $C_{40}^+$ )烷烃化合物<sup>[1-16]</sup>. 这些高分子量烷烃碳数分布与传统意义上的高分子量烷烃化合物( $C_{22}\sim C_{35}$ )不同<sup>[17]</sup>, 因此在研究原油的蜡质沉淀机理<sup>[2,11,13]</sup>、追溯原油的来源<sup>[4,6,10,16]</sup>、预测烃源岩沉积环境、有机质生源<sup>[5,7,12,15]</sup>、分析生物降解原油的特征<sup>[3,6,14]</sup>等方面都具有重要的意义. 应该指出的是, 目前应用高温气相色谱技术分

析原油或烃源岩抽提物时, 大多需要对样品进行预浓缩前处理, 以获得高分子量蜡质组分(以 $C_{40}^+$ 组分为主, 相当于微晶蜡)或中、低分子量蜡质组分(以 $C_{40}^-$ 组分为主, 相当于显晶蜡)<sup>[7]</sup>. 显然, 通过微晶蜡或显晶蜡组分研究原油或抽提物的烷烃组成分布, 要么缺乏可对比的低、中分子量( $C_{40}$ )烷烃信息, 要么缺乏可对比的高分子量( $C_{40}^+$ )烷烃信息. 而直接对烃源岩氯仿抽提物进行检测, 研究高分子量( $C_{40}^+$ )烷烃系列

化合物组成特征尚未见文献报道。

本文以松辽盆地为例, 对烃源岩氯仿抽提物和原油中烷烃化合物(尤其是 C<sub>40</sub><sup>+</sup> 组分)的组成与分布进行了针对性研究, 主要的创新性有两点: 一是在实验样品上, 未对烃源岩氯仿抽提物和原油样品进行前处理, 直接开展了高温气相色谱分析, 研究低、中、高分子量烷烃的宏观分布; 二是在分析技术上, 对抽提物开展了高温气相色谱-质谱分析, 探讨了高分子量(C<sub>40</sub><sup>+</sup>)正烷烃、异构烷烃和环烷烃系列化合物的组成及分布特征。研究的主要目的是追溯烃源岩中烷烃化合物的生物来源, 分析高分子量烷烃化合物随成熟过程的演化特征。

### 1 地质背景

松辽盆地位于中国东北部, 面积约 260000 km<sup>2</sup>, 沉积层以白垩系陆相沉积为主, 沉积岩总厚度超过 10000 m, 是目前世界上已发现的最大的陆相含油气盆地。上白垩统沉积期间, 盆地以大型坳陷湖盆沉积为特征, 同时伴随盆地基底发生的几次周期振荡, 为油气成藏创造了有利的生、储、盖条件<sup>[18,19]</sup>。上白垩统自下而上包括青山口组、姚家组、嫩江组、四方台

组和明水组(图 1), 伴随湖平面发生的两次大的扩张和收缩过程, 形成了青一段、青二、三段、嫩一段和嫩二段 4 套烃源岩, 其中以青一段和嫩一段烃源岩有机质丰度最高、类型最好, 为盆地 6 个油层提供了重要的油源基础。

根据高瑞祺等<sup>[20]</sup>研究表明, 青一段沉积时期(相当于Cenomanian期), 湖平面发生第一次大规模扩张, 具有泻湖型湖泊沉积特征, 岩性为黑色泥岩、页岩夹油页岩和泥灰岩条带。岩石中介形类、叶肢介、甲藻、绿藻、蓝藻等化石丰富, 其中孢粉化石组合指示, 沉积古气候具有温凉、潮湿的特点, 湖泊低等水生生物繁盛。

这个时期伴随全球海平面的上升, 松辽湖盆受到海侵的影响, 岩石中发育了大量的形成于微咸水-半咸水环境的沟鞭藻组合, 典型的化石分子有繁棒藻 *Cleistosphaeridium*、多刺甲藻 *Sentusidinium* 等。嫩一、二段沉积时期(相当于Campanian期), 湖平面发生第二次大规模扩张, 湖相沉积范围超出现今盆地边界, 具有开阔型湖泊沉积特征, 岩性主要为灰黑色泥岩、页岩夹油页岩和薄层泥质粉砂岩。岩石中介形类、双壳类、甲藻类等化石丰富, 孢粉化石组合指示沉积古气候具有温暖、潮湿的特征, 陆地高等植物(包

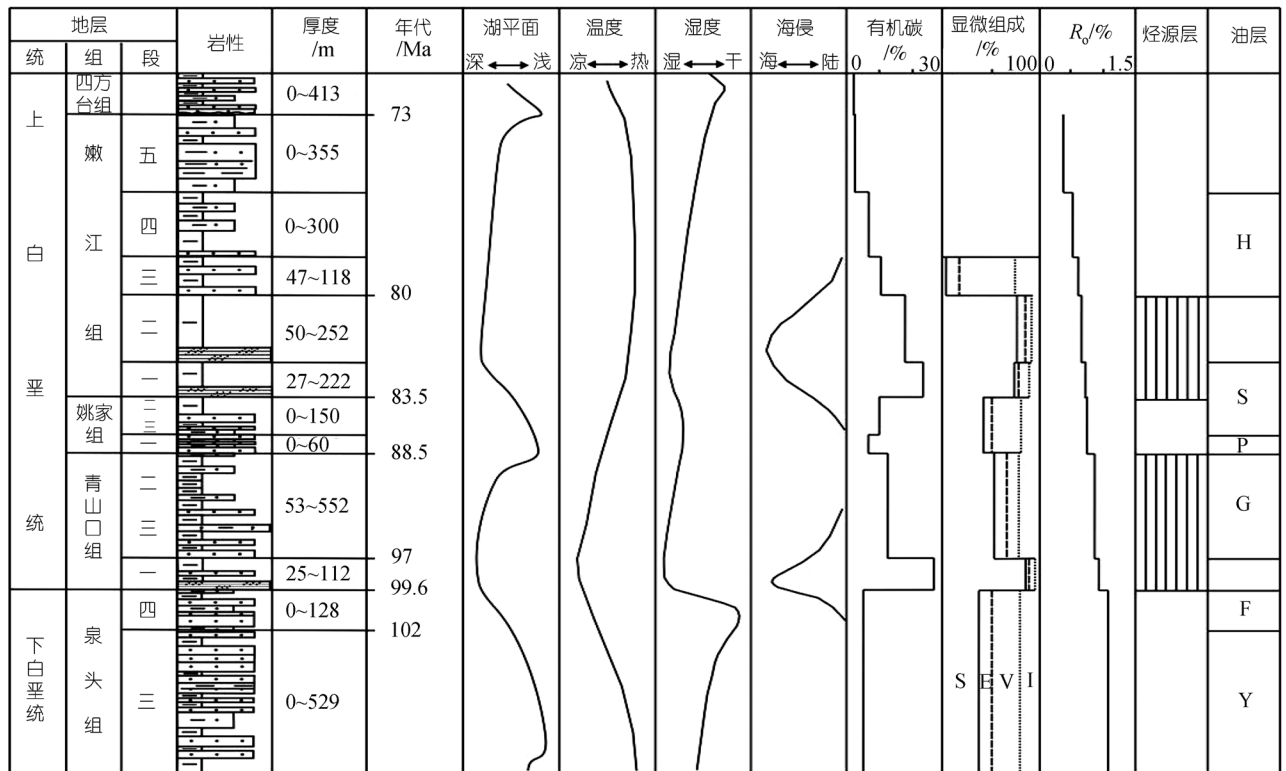


图 1 松辽盆地上白垩统地层综合柱状图  
显微组成: S 为腐液组, E 为壳质组, V 为镜质组, I 为惰质组

括热带雨林植物)和湖泊低等水生植物繁盛。这个时期伴随海水的侵入,岩石中也发育了大量的形成于微咸水-半咸水环境的沟鞭藻组合,随海水带入的典型化石分子有阿普第藻 *Apteodinium*、杯球藻 *Batiacasphaera* 等。沉积物中丰富的生物来源为烃源岩形成创造了优越条件。有机地球化学和有机岩石学分析表明,青山口组和嫩江组烃源岩有机质丰度高,母质类型以 I 和 II 型为主,具有良好的生油潜力。其中有机质显微组分组成中腐泥组含量高(一般 >50%),是主要的生油物质。

松辽盆地烃源岩中腐泥组的来源最早被认为是湖相浮游植物和陆源有机质经过细菌降解后形成的高氢低氧类脂物迭合的结果 [21]。但多年来,盆地中陆相烃源岩与陆源有机质的关系;不同烃源层腐泥型有机母质主要来源于陆源植物的微生物降解还是湖相藻类;源岩生油母质构成与盆地沉积环境演化(包括海侵事

件)的关系等一直是地质家和地球化学家关注的焦点。因此,利用烃源岩氯仿抽提物中烷烃化合物,尤其是高分子量烷烃组成及分布特征,追溯烃源岩中有机母质的组成和来源具有重要的理论和实践意义。

## 2 样品与实验条件

### 2.1 样品选取

本次研究在松辽盆地 10 口探井中选取 15 块烃源岩样品,样品层位包括青一段( $K_2qn_1$ )、青二、三段( $K_2qn_{2+3}$ )、嫩一段( $K_2n_1$ )和嫩二段( $K_2n_2$ ),岩性主要为黑色或灰黑色泥岩,样品的常规有机地球化学分析及有机显微组分分析数据见表 1。此外,为了进一步观察烃源岩的烷烃化合物组成对相邻油层中原油组分以及原油物性的影响,在 6 个油层中选取 12 块原油样品进行了对比研究。原油样品的族组成和物性参数见表 2。

表 1 烃源岩样品的一般地球化学和有机岩石学参数表

井号	井深/m	层位	岩性描述	TOC /%	沥青 “A” /%	H/C 原子比	S1 /mg·g <sup>-1</sup>	S2 /mg·g <sup>-1</sup>	T <sub>max</sub> /°C	R <sub>o</sub> /%	有机质显微组分/%			
											腐泥组	壳质组	镜质组	惰质组
英 15	1603.0	K <sub>2</sub> n <sub>2</sub>	黑色泥岩	1.43	0.37	1.21	0.26	3.16	437	0.48	89.7	3.7	5.3	1.3
英 38	1171.6	K <sub>2</sub> n <sub>1</sub>	灰色泥岩	2.46	0.50	1.24	2.17	17.73	420	0.46	71.6	13.0	9.7	5.7
大 419	1332.0~1350.0	K <sub>2</sub> n <sub>1</sub>	灰黑色泥岩	2.10	0.66	0.77	0.74	12.43	437	-	77.0	2.7	6.7	13.6
大 420	1491.0~1506.0	K <sub>2</sub> n <sub>1</sub>	灰黑色泥岩	5.15	0.79	1.46	1.54	32.95	445	-	75.3	1.3	0	23.3
古 12	1701.0~1707.0	K <sub>2</sub> n <sub>1</sub>	黑色泥岩	5.24	1.04	1.43	2.43	31.82	445	0.9	87.7	5.7	2.7	4.0
英 15	1700.0~1707.0	K <sub>2</sub> n <sub>1</sub>	黑色泥岩	1.33	0.45	1.09	0.62	6.33	441	1.05	89.3	7.3	2.2	1.3
古 11	1885.0~1939.0	K <sub>2</sub> n <sub>1</sub>	黑色泥岩	5.93	1.20	1.43	2.01	27.62	448	0.65	77.7	1.7	6.7	14.0
英 30	2152.0~2172.0	K <sub>2</sub> qn <sub>2+3</sub>	黑色泥岩	1.95	0.90	0.87	1.53	7.5	446	0.73	74.7	1.3	13.0	10.3
英 31	2221.7	K <sub>2</sub> qn <sub>2+3</sub>	灰黑色泥岩	1.15	0.20	0.76	1.41	3.38	445	1.09	84.7	3.7	10.0	6.7
古 11	2148.0~2308.0	K <sub>2</sub> qn <sub>2+3</sub>	黑色泥岩	1.14	0.30	0.85	0.68	3.02	456	-	87.7	0	9.0	3.3
英 36	2119.0	K <sub>2</sub> qn <sub>2+3</sub>	黑灰色泥岩	1.56	0.57	0.93	2.78	5.49	438		72.3	7.3	15.3	5.0
英 38	2351.2	K <sub>2</sub> qn <sub>1</sub>	黑色泥岩	1.87	0.48	0.63	1.9	4.47	440		94.7	1.3	1.7	2.3
英 15	2229.0	K <sub>2</sub> qn <sub>1</sub>	黑色泥岩	3.01	1.15	0.72	3.32	9.9	441	1.26	87.7	0	5.3	7.0
英 461	2165.0~2226.0	K <sub>2</sub> qn <sub>1</sub>	黑色泥岩	2.64	0.96	0.82	2.18	8.88	451	1.27	96.7	1.0	1.7	1.0
古 12	2446.0~2458.0	K <sub>2</sub> qn <sub>1</sub>	黑色泥岩	1.98	0.39	0.63	0.9	2.58	450	1.44	93.7	0	4.6	1.7

表 2 原油样品的一般地球化学和物性参数表

井号	井深/m	油层	密度 /g·cm <sup>-3</sup>	黏度 /MPa·s <sup>-1</sup>	含蜡量/%	凝固点/°C	饱和烃/%	芳烃/%	非烃/%	沥青质/%
古 10	1488.2~1489.8	H	0.8442	21.6	25.7	37	55.0	23.6	20.3	1.2
古 30	1244.0~1246.6	H	0.8637	33.9	23.4	37	70.6	14.4	13.4	1.6
金 2	1771.0~1805.2	S	0.8598	41.7	25.1	37	67.8	17.9	11.3	3.1
金 24	1804.4~1836.4	S	0.8987	68.5	27.9	35	64.3	17.3	16.6	1.7
金 2	1902.4~1905.4	P	0.8392	11.3	28.2	31	73.3	15	7.8	4.0
金 22	1904.8~1916.0	P	0.8535	17.7	25.8	37	69.1	18.4	9.9	2.5
古 301	1906.0~2090.0	G	0.8560	20.6	26.8	38	72.8	14.6	8.6	3.9
古 931	2202.4~2160.8	G	0.8581	18.4	23.8	32	77.9	10.4	4.3	7.3
古 921	2191.4~2207.4	F	0.8523	14.3	22.5	33	73.7	17.0	8.6	0.6
古 203	2324.0~2248.0	F	0.8659	48.9	20.8	35	70.0	20.5	9.4	0
州 251	1848.4~1853.6	Y	0.8606	20.5	23.2	31	67.5	10.3	14.5	7.7
树 141	2233.0~2312.4	Y	0.8701	55.6	25.4	36	67.9	21.7	9.0	1.4

## 2.2 岩石氯仿抽提物的制备

烃源岩粉碎至粒径在 0.18 mm 以下, 称取 100 g 放入滤纸袋内在索氏抽提器上进行抽提, 使用氯仿作溶剂, 抽提温度 75~82℃, 抽提时间 60 h, 抽提溶液用铜片脱硫后, 在低于 40℃ 的条件下浓缩, 得到抽提物样品。

## 2.3 高温气相色谱分析

氯仿抽提物和原油样品用对二甲苯稀释后进行高温气相色谱分析。实验仪器为带有化学工作站的 HP6890 Plus 气相色谱仪, 配有离子火焰检测器(FID)和高温毛细管色谱柱(SGE 25 m×0.32 mm×0.1 μm)。采用脉冲式无分流进样, 汽化室温度 390℃, 毛细管柱箱程序升温: 初温 100℃, 恒温 1 min, 以 10℃/min 升温速率到 400℃, 恒温到组分全部流出。载气为高纯氦气, 柱流量为 1 mL/min; 燃气为氢气, 流量为 45 mL/min; 助燃气为空气, 流量为 450 mL/min; 检测器(FID)温度 420℃, 检测器补充气体为高纯氦气。色谱分析采用  $nC_{22}$  和  $nC_{54}$  作内标。

## 2.4 高温气相色谱-质谱分析

高温气相色谱-质谱分析是在 HP6890 色谱-5973 MSD 质谱仪上进行。色谱柱为 BPX-5 型(30 m×0.32 mm×0.25 μm), 柱箱最高温度可达 365℃; 进样器温度为 360℃, 传输界面温度为 320℃; 柱温以 4℃/min 速率从 100℃ 升至 355℃, 恒温 70.25 min。质谱条件为: 电子轰击离子源(70 eV)。需要说明的是样品在进样口高温(360℃)汽化后, 进入传输界面尽管温度(320℃)有所降低, 但由于传输界面与高真空状态的质谱系统相连, 有利于化合物汽化, 因此传输界面温度降低对 HMWHC 分析产生影响不大。

## 3 实验结果

### 3.1 烃源岩抽提物烃类化合物的组成分布

烃源岩氯仿抽提物高温气相色谱图及标样标定的结果显示(图 2, 3), 抽提物饱和烃主要由正构烷烃组成, 有少量的异构烷烃等非正构烷烃化合物。正烷烃和异构烷烃分布明显与源岩层有关。

嫩江组二段抽提物中正烷烃分布在  $nC_{11}$ ~ $nC_{62}$  之间,  $nC_{14}$ ~ $nC_{40}$  正烷烃为其主体组成部分。正烷烃分布总体呈单峰型, 主峰碳为  $nC_{23}$ , 其中在  $nC_{30}$ ~ $nC_{37}$  之

间有较高丰度的  $C_{29}$ ~ $C_{35}$  藿烷系列生物标记化合物;  $nC_{40}^+$  以后正烷烃以  $nC_{43}$ ~ $nC_{47}$  为主峰碳呈一小的峰群隆起, 并伴有相对丰度接近正烷烃峰高的异构烷烃。正烷烃的分布特征显示有机母质具有混合型输入的特点。

嫩江组一段抽提物除英 15 井一个样品中饱和烃分布与嫩二段相似外, 其他样品中饱和烃组成主体部分亦在  $nC_{14}$ ~ $C_{40}$  之间, 但正烷烃呈双峰分布, 主峰碳分别为  $nC_{17}/nC_{19}$  和  $nC_{25}/nC_{29}$ , 在  $nC_{30}$ ~ $C_{37}$  之间也有较高丰度的  $C_{29}$ ~ $C_{35}$  藿烷系列生物标记化合物;  $nC_{40}^+$  以后正烷烃的分布也呈独立的小峰群隆起, 主峰为  $nC_{45}$  或  $nC_{47}$ , 并含有相对丰富的异构烷烃。  $nC_{14}$ ~ $nC_{40}$  之间正烷烃的分布与上部嫩二段的差异表明烃源岩沉积环境或有机质来源和组成在时空上发生了变化。以  $nC_{17}/nC_{19}$  为主峰主要反映了低等水生生物有机母质的来源特征, 而  $nC_{25}$  和  $nC_{29}$  为主峰碳则反映了陆源高等植物有机质的输入。此外, 以独立峰群存在的高分子量烷烃也可能指示不同生源有机质输入的特点。

青山口组一段和二、三段烃源岩氯仿抽提物高温色谱图显示(图 3), 抽提物正烷烃碳数范围在  $nC_{11}$ ~ $nC_{62}$  之间, 主要由中、低碳数正烷烃组成。正烷烃以宽缓的单峰态分布为主(仅个别样品呈不明显的双峰态分布, 如英 36 井青二、三段烃源岩), 主峰碳在  $nC_{15}$ ~ $nC_{21}$  之间; 高碳数正烷烃( $nC_{40}^+$ )的分布与嫩江组不同, 不构成独立峰群突起, 而是与低、中碳数部分相连呈连续递减降低的尾巴状。正烷烃的这种分布可能反映了烃源岩有机母质主要是湖相藻类的输入特点, 并受到一定程度微生物改造<sup>[22]</sup>。

### 3.2 高碳数长链烷烃化合物的组成与分布

高温色谱-质谱分析技术可以对高温气相色谱分析中见到的高分子量化合物( $C_{40}^+$ )进行了定性研究。以英 15 井为例, 鉴定的高分子量烷烃( $C_{40}^+$ )主要由以下 4 个系列化合物组成:

(i) 高碳数长链正烷烃系列化合物(图 4(a))。质谱特征具有典型的  $m/z85$  离子峰。这类化合物在高温气相色谱图上结合标样标定即可明确辨认, 检测的最高碳数为  $nC_{63}$ 。

(ii) 异构烷烃系列化合物(图 5)。这类化合物特征离子峰有  $m/z57$ ,  $m/z71$  和  $m/z85$ ; 从  $nC_{40}$  开始, 异构

烷烃出峰顺序紧邻在正烷烃之后, 碳原子数与前面的正烷烃相同, 因此主要是甲基支链烷烃化合物. 英 15 井样品中这个系列化合物的碳数分布范围是

$iC_{41} \sim iC_{56}$ , 分布形态呈单峰形, 主峰碳为  $iC_{45}$ . 这与 Hsieh 等 [4] 在原油中检测出的高碳数甲基支链烷烃化合物分布相类似.

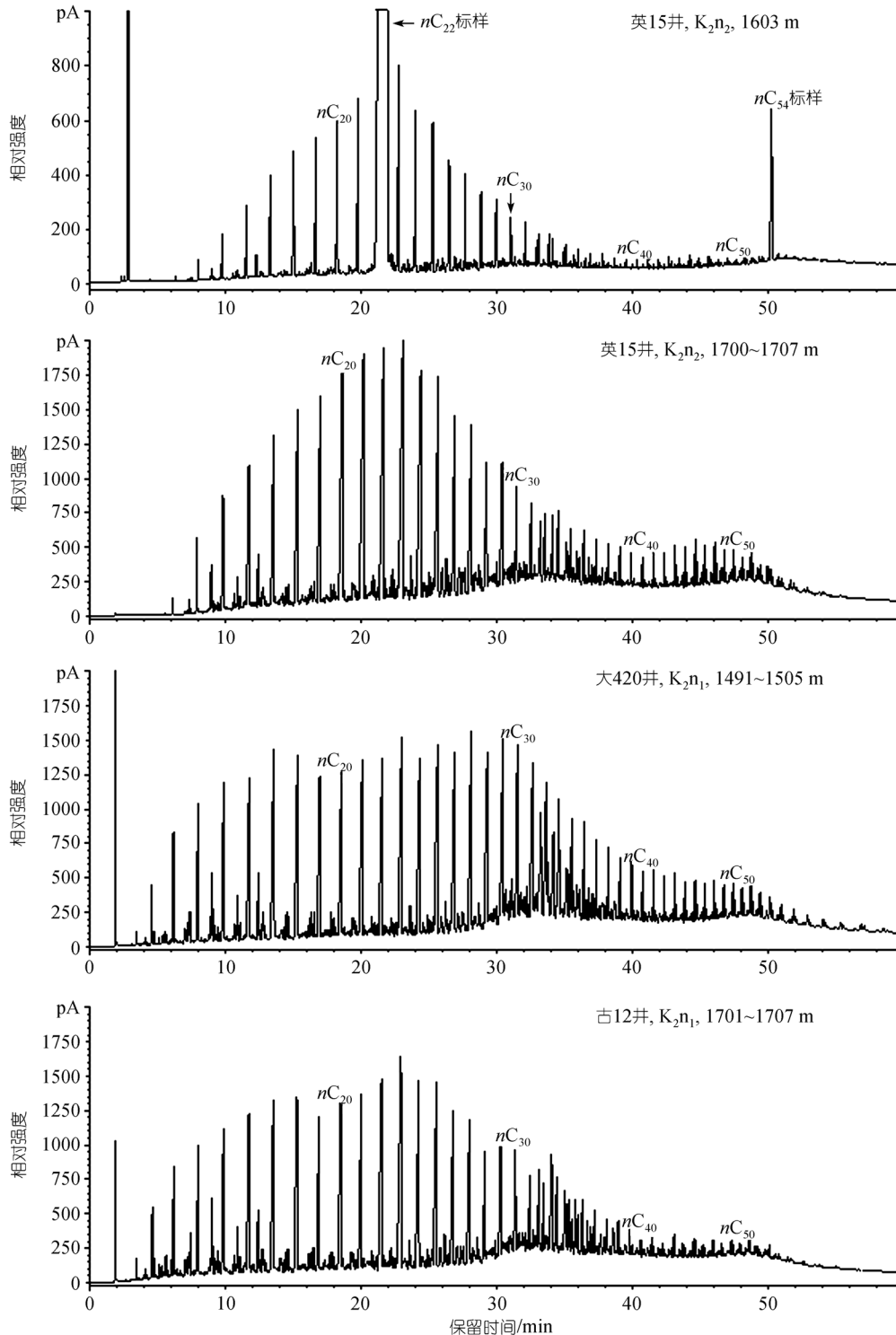


图 2 嫩江组烃源岩氯仿抽提物高温气相色谱图

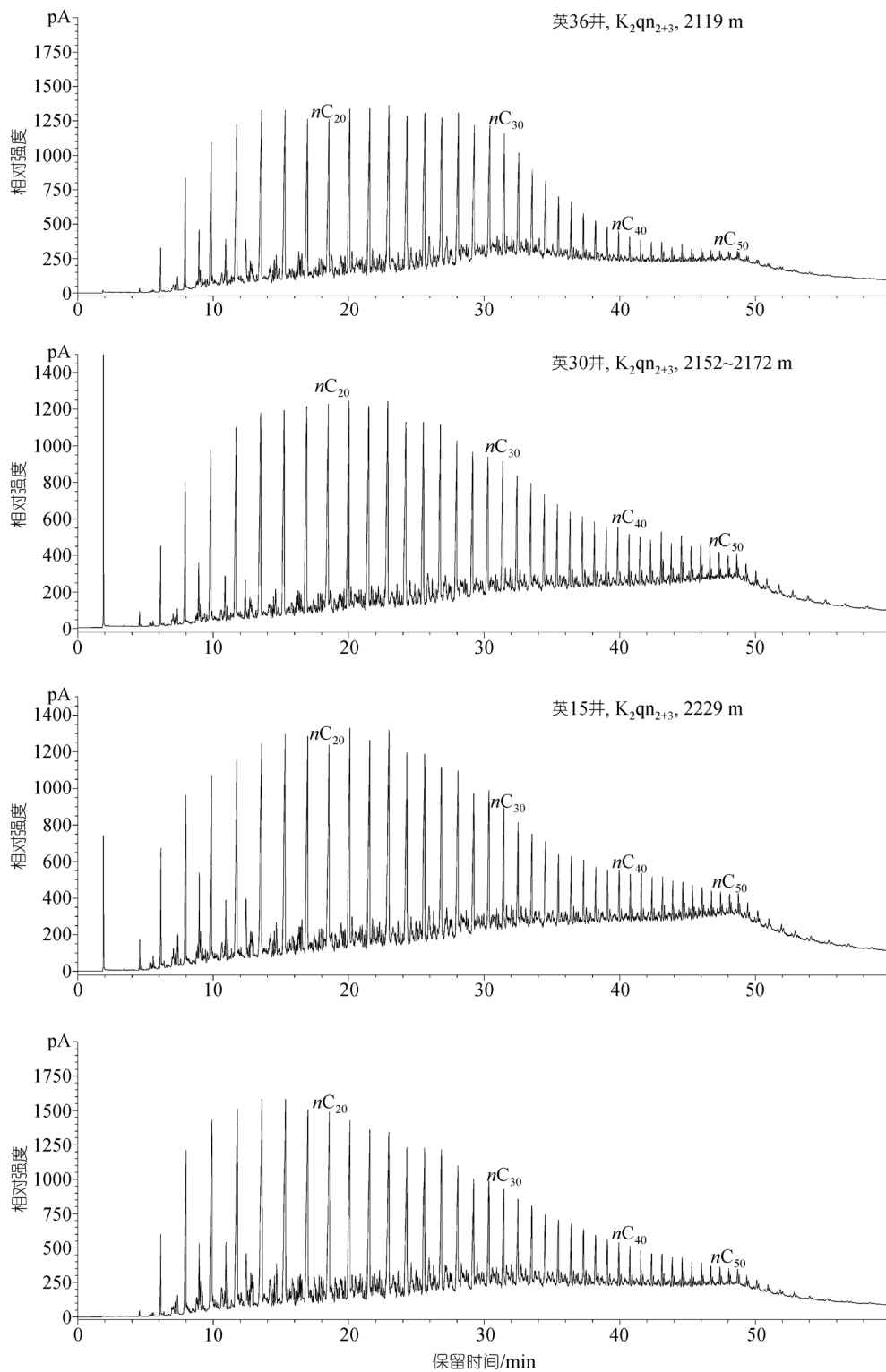


图 3 青山口组烃源岩氯仿抽提物高温气相色谱图

(iii) 烷基环己烷系列化合物(图 6(b)). 这类化合物特征离子为  $m/z$ 82. 在质量色谱图上, 烷基环己烷

化合物的出峰顺序相对靠后, 碳原子数比前面的正烷烃低一个碳数. 在英 15 井样品中这个系列化合物

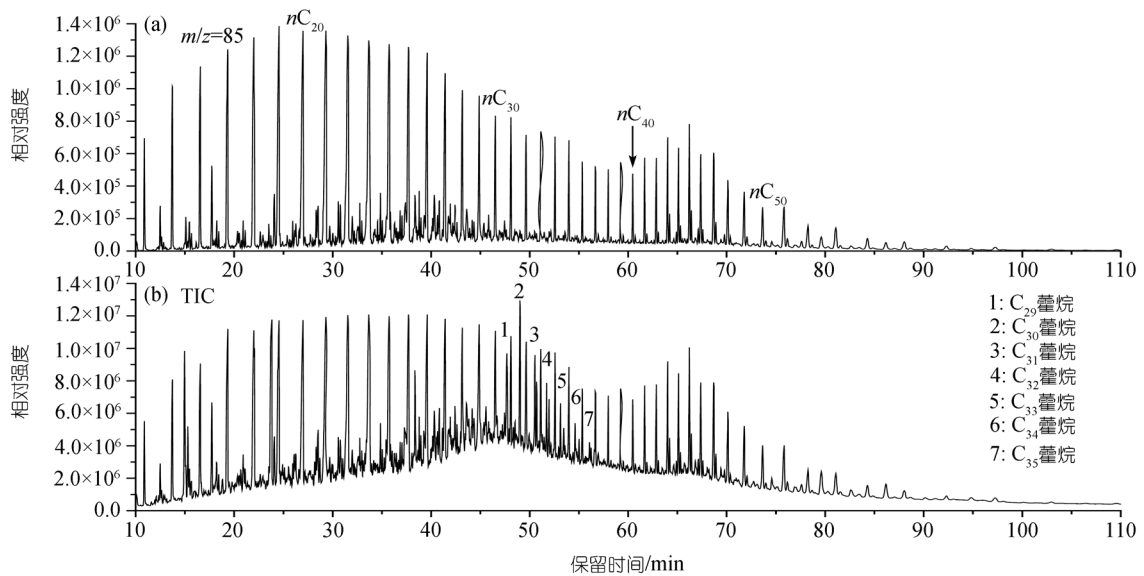


图 4 松辽盆地烃源岩抽提物正烷烃质量色谱图及总离子流图

的碳数分布范围是  $C_{39}\sim C_{54}$ ，分布形态呈单峰形，主峰碳为  $C_{41}$ 。

(iv) 烷基环戊烷系列化合物(图 6(c))。这类化合物特征离子有  $m/z=68$ ， $m/z=82$ 。在质量色谱图上，烷基环戊烷化合物的出峰顺序介于异构烷烃和烷基环己烷之间，碳原子数比前面的正烷烃低一个碳数。在英 15 井样品中这个系列化合物的碳数分布范围是  $C_{39}\sim C_{54}$ ，分布形态呈单峰形，与烷基环己烷系列化合物相近，但主峰碳为  $C_{51}$ 。

需要说明的是，在高温色谱-质谱总离子流图上(图 4(b))上述 4 类化合物均呈系列分布且有重叠或共溢出现象。例如  $C_{25}$  烷基环己烷与  $nC_{26}$  正烷烃共溢出，至  $C_{28}$  烷基环己烷与  $nC_{29}$  正烷烃分开； $C_{28}$  烷基环戊烷与  $nC_{29}$  正烷烃共溢出，至  $C_{32}$  烷基环戊烷与  $nC_{33}$  正烷烃分开。因此在  $nC_{33}$  和  $nC_{39}$  之间，正烷烃之后紧随烷基环戊烷和烷基环己烷，这与 Hsieh 等 [4] 的鉴定结果一致。异构烷烃  $iC_{38}$  基本与烷基环戊烷  $C_{37}$  共溢出，至异构烷烃  $iC_{41}$  基本与烷基环戊烷  $C_{39}$  分开。因此，在高温气相色谱中，除正烷烃外，上述 3 个非正烷烃系列化合物同时出现且能够分辨的位置是在  $nC_{41}$  之后。

### 3.3 抽提物中的生物标志化合物和单体烃碳同位素分布

采用常规气相色谱(高温色谱没有分辨出 Pr 和 Ph 化合物)和色谱-质谱分析技术，对烃源岩氯仿抽提物的生物标志化合物分布进行了研究(表 3)。从 Pr/Ph 和

$\gamma$ -蜡烷/ $C_{30}$  藿烷的分布看，嫩江组烃源岩 2 个参数变化范围大，分别为 0.31~1.27 和 0.09~0.36；青山口组烃源岩两个参数变化范围小，前者范围值 0.20~1.53，一般在 1.2 左右，后者范围值 0.19~0.35。由于 Pr/Ph 和  $\gamma$ -蜡烷/ $C_{30}$  藿烷分别表征源岩沉积时的氧化还原环境和盐度环境 [23]，反映嫩江组沉积环境变化大，青山口组变化小。

从  $\Sigma C_{27}$  甾烷/ $\Sigma C_{29}$  甾烷比值看，嫩江组烃源岩范围值 0.48~1.03，一般在 1.0 以下；青山口组烃源岩范围值 0.80~1.27，一般接近或大于 1.0，反映青山口组生源中藻类的贡献大于嫩江组。有趣的是从  $\Sigma C_{30}$ -甲基甾烷/ $\Sigma C_{29}$  甾烷比值看，嫩江组烃源岩高，范围值 0.30~1.51，青山口组低，范围值 0.24~0.72，由于 4-甲基甾烷与甲藻类具有明显的成因联系 [24]，反映嫩江组中沟鞭藻对生源的贡献大，青山口组除甲藻类外，可能还有绿藻、蓝藻等的贡献。

从一些特定的生物标志化合物分布看，嫩江组和青山口组烃源岩一般均分布有  $\beta$ -胡萝卜素和  $C_{30}$  甲基甾烷，反映这两套烃源岩均沉积于强还原环境 [23] 并有海水侵入的特征 [24]。但由于这两类化合物热稳定性差，因此在成熟和高成熟青山口组烃源岩中含量较低。此外，从成熟度参数看，重排甾烷相对含量随成熟度增加有增大的趋势，如嫩江组烃源岩  $\Sigma C_{27}$  重排甾烷/ $\Sigma C_{27}$  甾烷范围值 0.03~0.51；青山口组烃源岩范围值 0.09~0.66。  $C_{29}$  甾烷  $20S/(20S+20R)$  和  $C_{31}$  藿

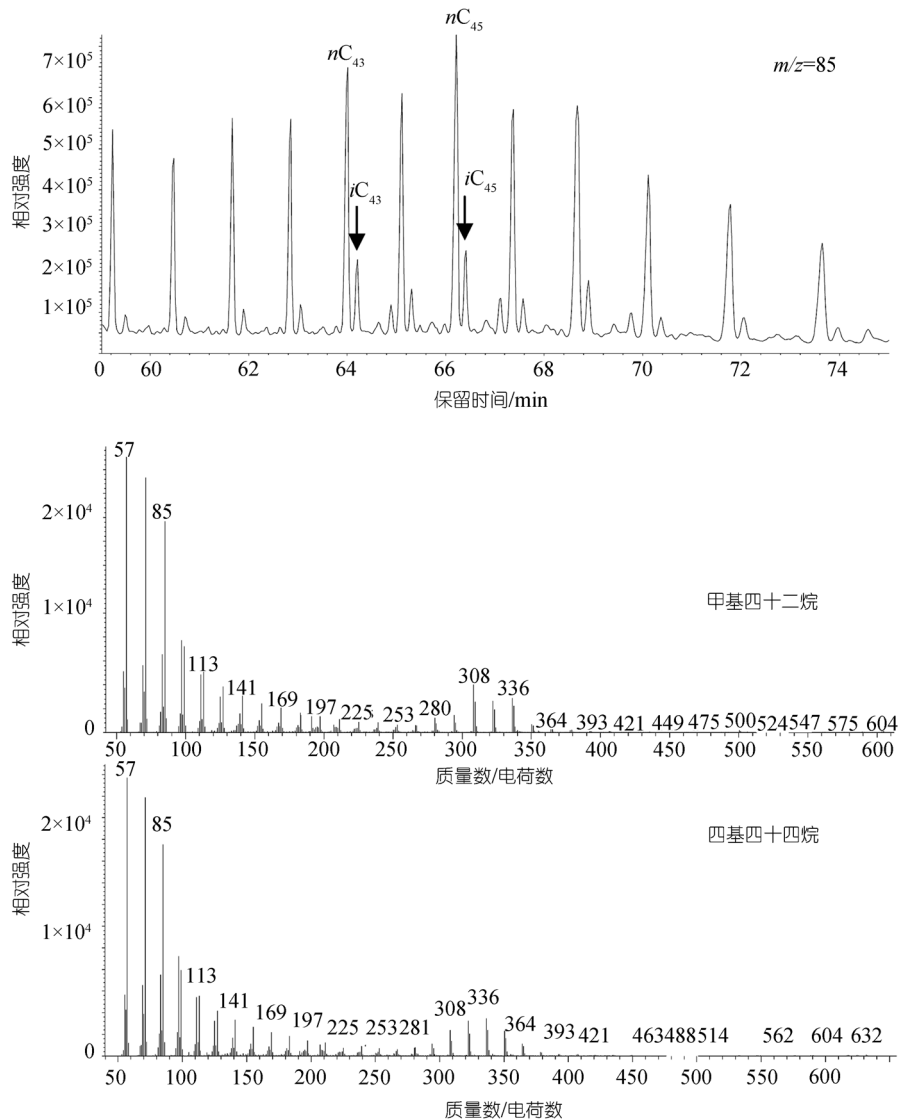


图 5 松辽盆地烃源岩抽提物高碳数甲基烷烃质量色谱和质谱图

烷 22S/(22S+22R)参数较早达到异构化终点, 随成熟度增加变化不大。

采用气相色谱-同位素质谱(GC-IRMS)分析技术, 对氯仿抽提物正烷烃化合物碳同位素进行了分析(图 7)。嫩江组烃源岩中等分子量( $nC_{22} \sim nC_{40}$ )正烷烃碳同位素组成总体上在 $-28.9\text{‰} \sim -32.9\text{‰}$ 之间, 除古 12 井样品外, 大多数样品正烷烃碳同位素组成集中在 $-29.0\text{‰} \sim -32.0\text{‰}$ 之间; 青山口组烃源岩中等分子量( $nC_{22} \sim nC_{40}$ )正烷烃碳同位素组成总体在 $-29.4\text{‰} \sim -33.2\text{‰}$ 之间, 除英 31 井和英 15 井样品外, 大多数样品正烷烃碳同位素组成集中在 $-30.0\text{‰} \sim -33.0\text{‰}$ 之间。嫩江组与青山口组中等分子量正烷烃碳同位素相比, 前者在整体

上偏重约 1‰左右。高分子量( $nC_{40}^+$ )正烷烃碳同位素组成也具有类似的偏重特征, 表现在嫩江组烃源岩  $nC_{40}^+$  正烷烃碳同位素组成总体上在 $-30.4\text{‰} \sim -32.3\text{‰}$ 之间, 一般在 $-30.0\text{‰} \sim -31.0\text{‰}$ 之间; 青山口组烃源岩  $nC_{40}^+$  正烷烃碳同位素组成在 $-29.7\text{‰} \sim -32.7\text{‰}$ 之间, 一般分布在 $-30.0\text{‰} \sim -32.0\text{‰}$ 之间。正烷烃碳同位素分布上的差异可能反映了物源输入的不同, 由于陆源高等植物生源的有机质碳同位素重于湖相低等水生生物中的有机质 [25,26], 推测嫩江组沉积时陆源有机质的输入相对丰富。另外, 无论是嫩江组还是青山口组, 高碳数与中碳数正烷烃碳同位素值组成基本一致, 表明它们的有机母质具有同源性。



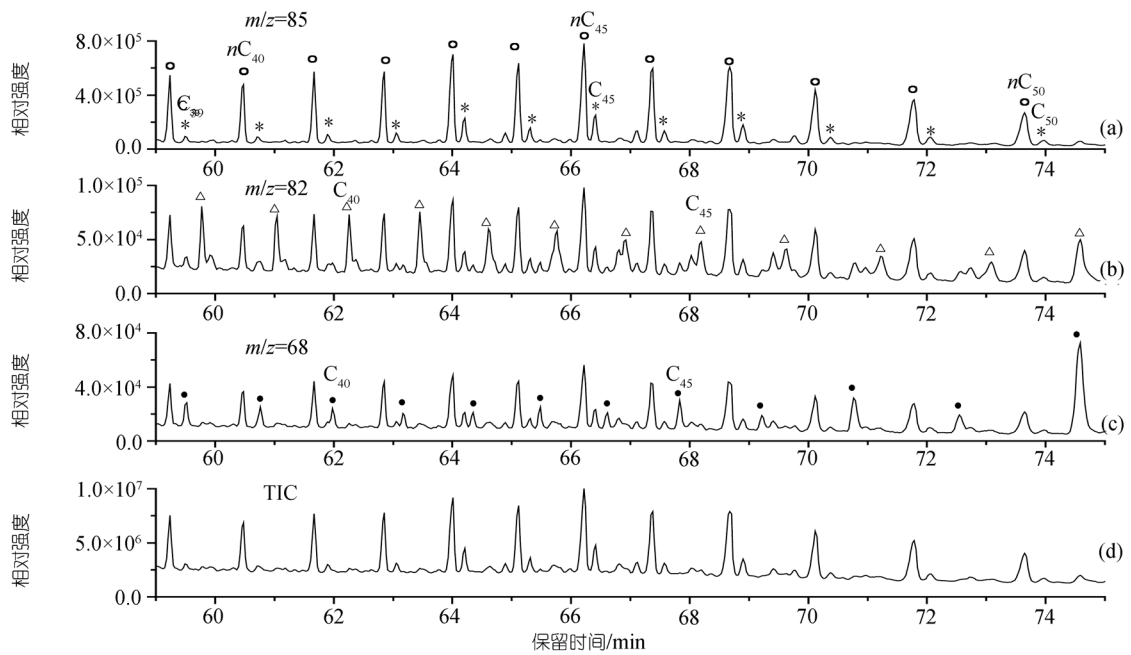


图 6 松辽盆地烃源岩抽提物高碳数异构烷烃系列化合物质量色谱图

表 3 烃源岩氯仿抽提物中的生物标志化合物参数表

井号	井深/m	层位	Pr/Ph	I <sup>a)</sup>	II <sup>b)</sup>	III <sup>c)</sup>	IV <sup>d)</sup>	V <sup>e)</sup>	VI <sup>f)</sup>	VII <sup>g)</sup>	VIII <sup>h)</sup>
英 38	1171.6	K <sub>2</sub> n <sub>1</sub>	0.31	0.14	0.96	0.75	+ <sup>i)</sup>	微量	0.28	0.53	0.59
大 419	1332.0~1350.0	K <sub>2</sub> n <sub>1</sub>	0.70	0.36	0.48	0.33	+	+	0.03	0.28	0.53
大 420	1491.0~1506.0	K <sub>2</sub> n <sub>1</sub>	1.11	0.09	0.93	1.51	+	+	0.05	0.41	0.77
古 12	1701.0~1707.0	K <sub>2</sub> n <sub>1</sub>	0.83	0.23	0.66	0.81	+	+	0.06	0.47	0.58
英 15	1700.0~1707.0	K <sub>2</sub> n <sub>1</sub>	0.86	0.23	0.97	0.30	微量	+	0.16	0.34	0.57
古 11	1885.0~1939.0	K <sub>2</sub> n <sub>1</sub>	1.27	0.10	1.03	0.71	+	微量	0.51	0.45	0.59
英 36	2119.0	K <sub>2</sub> qn <sub>2+3</sub>	0.20	0.35	0.80	0.61	微量	微量	0.47	0.48	0.53
古 11	2148.0~2308.0	K <sub>2</sub> qn <sub>2+3</sub>	1.53	0.24	1.05	0.24	微量	+	0.09	0.46	0.52
英 461	2165.0~2226.0	K <sub>2</sub> qn <sub>1</sub>	1.28	0.32	0.99	0.72	微量	微量	0.52	0.55	0.50
英 15	2229.0	K <sub>2</sub> qn <sub>1</sub>	1.19	0.21	1.27	0.25	微量	微量	0.66	0.56	0.59
古 12	2446.0~2458.0	K <sub>2</sub> qn <sub>1</sub>	1.20	0.19	0.83	0.46	微量	+	0.15	0.58	0.60

a)  $\gamma$ -蜡烷/C<sub>30</sub> 藿烷; b)  $\Sigma$ C<sub>27</sub> 甾烷/ $\Sigma$ C<sub>29</sub> 甾烷; c)  $\Sigma$ C<sub>30</sub>4-甲基甾烷/ $\Sigma$ C<sub>29</sub> 甾烷; d)  $\beta$ -胡萝卜烷; e) C<sub>30</sub> 海藻甾烷; f)  $\Sigma$ C<sub>27</sub> 重排甾烷/ $\Sigma$ C<sub>27</sub> 甾烷; g) C<sub>29</sub> 甾烷 20S/(20S+20R); h) C<sub>31</sub> 藿烷 22S/(22S+22R); i) 表示相对丰富

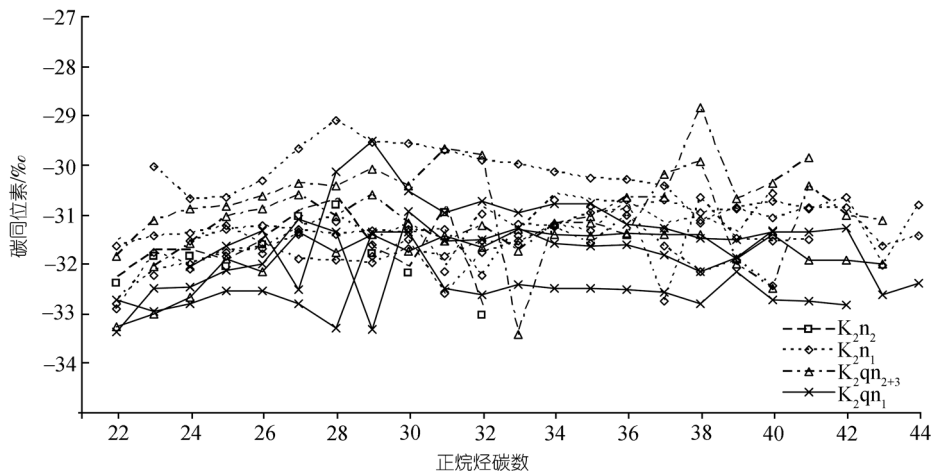


图 7 烃源岩氯仿抽提物正烷烃碳同位素分布图

## 4 结果讨论

### 4.1 高分子量烷烃系列化合物分布与有机质来源的关系

高分子量烷烃的来源最早被认为主要是陆源植物有机质成因的 [27,28,29], 但近年来的研究发现, 藻类、低等水生生物都可以产生大量高碳数蜡质烷烃 [7,30,31]。松辽盆地烃源岩有机质类型主要是 I, II 类, 其有机母质既有湖生的低等浮游植物, 如蓝藻、绿藻、裸藻、甲藻, 又有陆生的高等植物 [18], 因此高碳数蜡质成因可能是多样的。但抽提物烃类组成和分布上的差异表明嫩江组和青山口组烃源岩有机母质来源和类型有显著的不同。

嫩江组氯仿抽提物烷烃组成与分布表现出 3 个明显特征。一是高分子量烷烃含有大量非正构烷烃, 包括甲基烷烃、长链烷基环戊烷和烷基环己烷系列化合物。Hsieh 等 [4] 的研究表明, 来自于海相沉积的原油, 甲基长链烷烃、烷基环己烷丰度相对偏高, 因此推测嫩江组烃源岩沉积时可能受海侵的影响相对较大, 具有海相环境特征的某些藻类如阿普第藻 *Apteodinium* 等加入到沉积物中构成了有机母质。二是嫩江组烃源岩含有丰富的  $C_{29}$ ~ $C_{35}$  藿烷生物标记物。藿烷系列化合物多被认为来源于低等水生原核生物 [32], Peters 等 [33] 研究认为, 藿烷类化合物与蓝细菌 (cyanobacteria)、甲烷营养菌 (methanotrophic bacteria) 等有关, 在湖相沉积、尤其是水体分层的湖相沉积中藿烷类非常丰富, 原因可能是甲烷营养菌对有机质的大量贡献。从嫩江组沉积物中富含藿烷类推断, 嫩江组沉积时水体深、面积大, 同时由于海水的侵入导致水体营养物增加、水体盐度分层, 在生物形成高生成能力的同时也在高密度水体中产生大量甲烷营养菌, 为藿烷的大量形成准备了物质基础。三是嫩江组氯仿抽提物烃类组成中低碳数正烷烃具有双峰分布, 其以  $C_{27}$ ~ $C_{29}$  为主峰的后峰群是典型的陆源有机质来源特征, 结合高分子量正烷烃独立成峰群分布的现象推测, 陆源高等植物对源岩的生源构成也有贡献。综合分析表明, 嫩江组烃源岩生物来源具有多样性, 原因可能与沉积时的古地理、古气候有关, 如温暖潮湿的古气候既有利于湖泊周围陆生植物生长又有利于水生生物繁盛 (特别是藻类)。有机岩石学分析结果 (表 1), 嫩江组一段腐泥组、壳质组、镜质组、惰质

组的平均含量分别为 79.8%, 5.3%, 4.6%, 10.3%; 嫩江组二段对应显微组分含量分别为 89.7%, 3.7%, 5.3%, 1.3%, 进一步证实水生生物和陆生植物对油气生成的双重贡献。

青山口组氯仿抽提物烷烃组成和分布也有 3 个显著特点。(1) 正烷烃分布基本呈单峰形, 主峰碳一般位于  $nC_{15}$ ~与  $nC_{21}$  之间, 在主峰碳之后正烷烃丰度连续降低至高分子量烷烃。高分子量烷烃不构成独立峰群, 而是以连续降低的尾状形式与低碳数正烷烃成一体分布, 表征烃源岩生源输入相对单一的特点;(2) 高碳数异构烷烃以及烷基环戊烷、烷基环己烷系列化合物丰度非常低, 反映青山口组沉积时虽然经历过海侵, 但规模没有嫩江组沉积时期大;(3) 青山口组烃源岩中  $C_{29}$ ~ $C_{35}$  藿烷系列化合物丰度显著降低, 反映蓝细菌、甲烷营养菌等原核生物对生源的贡献比例相对降低。结合烃源岩  $C_{27}$  甾烷/ $C_{29}$  甾烷比值高、正烷烃单体烃碳同位素轻的特征表明, 青山口组有机质来源以藻类为主。原因可能是源岩沉积时期古气候温凉潮湿, 湖泊周边陆生植物生长受到限制, 导致输入到湖泊中的陆源有机质数量减少的结果。有机岩石学分析结果 (表 1), 青山口组一段腐泥组、壳质组、镜质组、惰质组的平均含量分别为 93.2%, 0.6%, 3.3%, 4.5%, 生源构成虽然仍有陆源植物的贡献, 但与嫩江组烃源岩相比明显降低。

嫩江组和青山口组烃源岩有机母质来源分析表明: 高等植物是高分子量蜡质组分 ( $C_{40}^+$ ) 的重要来源, 嫩江组烃源岩反映有高等植物输入的贡献。但是并非所有的高分子量蜡质组分都与高等植物输入有关, 青山口组烃源岩则代表了藻类成因的特征。从高碳数化合物的相对数量看 (表 4), 嫩江组和青山口组烃源岩中高分子量蜡质组分数量基本相当, 或后者略高于前者, 反映藻类成因的蜡质相对数量不低于高等植物。

### 4.2 高分子量烷烃系列化合物分布与成熟度的关系

烃源岩抽提物烷烃化合物的分布表明 (表 4), 高分子化合物的分布受成熟度的影响相对较小。首先从低碳数  $C_{21}^-$ 、中碳数  $C_{21-40}$  和高碳数  $C_{40}^+$  化合物的相对含量看, 未成熟和低成熟的嫩江组烃源岩  $C_{40}^+$  的相对含量 8.84%~12.31%, 成熟和高成熟的青山口组烃源岩  $C_{40}^+$  的相对含量 5.48%~15.65%, 随成熟度增加高

表 4 松辽盆地烃源岩抽提物和原油高分子化合物参数表

序号	井号	井深/m	层位/ 油层	CPI <sub>24-34</sub>	OEP	$\frac{nC_{21}^-}{nC_{21}^+}$	Lmw/ Mmw <sup>a)</sup>	$\bar{C}_{21}$ /%	C <sub>21-40</sub> /%	$\bar{C}_{40}$ /%	Mmw/ Hmw <sup>b)</sup>	$iC_{45}/nC_{45}$	CPI <sub>40-48</sub> <sup>c)</sup>	CPI <sub>40-48</sub> <sup>d)</sup>
1	英 15	1603.0	K <sub>2n2</sub>	1.16	1.13	0.25	1.41	15.56	74.24	10.20	24.62	0.73	1.33	1.90
2	英 38	1171.6	K <sub>2n1</sub>	1.06	1.07	0.23	0.59	16.28	74.88	8.84	13.63	0.31	1.14	1.19
3	大 419	1332.0~1350.0	K <sub>2n1</sub>	1.11	1.10	0.21	0.60	14.29	73.87	11.84	23.65	1.18	1.24	1.98
4	大 420	1491.0~1506.0	K <sub>2n1</sub>	1.15	1.14	0.27	0.67	20.40	68.48	11.12	9.82	0.32	1.16	1.14
5	古 12	1701.0~1707.0	K <sub>2n1</sub>	1.12	1.10	0.40	1.04	23.78	67.11	9.11	33.79	1.07	1.08	1.91
6	英 15	1700.0~1707.0	K <sub>2n1</sub>	1.14	1.12	0.26	1.38	17.37	70.97	11.66	15.83	0.38	1.30	1.59
7	古 11	1885.0~1939.0	K <sub>2n1</sub>	1.09	1.09	0.33	1.04	23.78	64.36	12.31	10.16	0.55	1.23	1.64
8	英 36	2119.0	K <sub>2q2+3</sub>	1.07	1.10	0.39	1.09	22.94	71.58	5.48	28.28	0.50	1.32	1.29
9	古 11	2148.0~2308.0	K <sub>2q2+3</sub>	1.04	0.97	0.44	1.35	27.29	62.37	10.34	12.88	0.52	1.06	1.26
10	英 30	2152.0~2172.0	K <sub>2q2+3</sub>	1.05	1.07	0.36	1.29	23.33	64.92	11.75	10.32	0.35	1.18	1.14
11	英 31	2221.7	K <sub>2q2+3</sub>	1.06	0.99	0.44	1.51	18.44	67.65	13.91	29.14	1.38	1.26	1.29
12	英 461	2165.0~2226.0	K <sub>2q1</sub>	1.11	1.06	0.50	1.51	28.25	59.84	11.91	28.09	0.43	0.97	1.01
13	英 15	2229.0	K <sub>2q1</sub>	1.10	1.13	0.41	1.29	23.87	60.47	15.65	13.06	0.41	1.01	1.10
14	英 38	2351.1	K <sub>2q1</sub>	1.05	1.05	0.55	1.58	27.85	63.30	8.85	14.91	0.49	1.08	1.10
15	古 12	2446.0~2458.0	K <sub>2q1</sub>	1.08	1.08	0.60	1.64	34.44	54.92	10.63	11.55	0.38	1.05	0.88
16	古 10	1488.2~1489.8	H	1.12	1.18	0.75	1.56	44.42	51.05	4.53	14.56	0.39	1.25	1.30
17	古 30	1244.0~1246.6	H	1.08	1.11	0.55	1.47	33.40	59.95	6.65	18.97	0.70	1.27	1.71
18	金 2	1771.0~1805.2	S	1.08	1.11	0.37	0.86	24.22	67.71	8.07	13.48	0.69	1.19	1.84
19	金 24	1804.4~1836.4	S	1.14	1.14	0.38	1.39	23.21	65.05	11.74	13.64	0.88	1.24	2.11
20	金 2	1902.4~1905.4	P	1.11	1.12	0.71	1.36	41.00	53.47	5.53	15.67	0.63	1.21	1.38
21	金 22	1904.8~1916.0	P	1.09	1.12	0.70	1.49	40.25	53.80	5.95	13.30	0.51	1.16	1.43
22	古 301	1906.0~2090.0	G	1.08	1.12	0.56	1.20	36.57	55.75	7.68	9.63	0.37	1.14	1.35
23	古 931	2202.4~2160.8	G	1.09	1.11	0.71	1.45	40.81	52.65	6.54	10.76	0.43	1.16	1.34
24	古 203	2324.0~2248.0	F	1.18	1.17	0.68	1.91	36.58	54.90	8.52	23.24	0.71	1.12	1.14
25	古 921	2191.4~2207.4	F	1.19	1.17	0.53	1.46	38.82	57.11	4.07	12.07	0.53	1.17	1.57
26	州 251	1848.4~1853.6	Y	1.18	1.16	0.50	1.29	31.48	61.82	6.70	13.08	0.66	1.17	1.41
27	树 141	2233.0~2312.4	Y	1.14	1.13	0.61	1.47	35.08	56.69	8.23	16.31	0.54	1.16	1.26

a) =  $(nC_{21}+nC_{22})/(nC_{28}+nC_{29})$ ; b) =  $(nC_{23}+nC_{24}+nC_{25}+nC_{26}+nC_{27})/(nC_{45}+nC_{46}+nC_{47}+nC_{48}+nC_{49})$ ; c) =  $0.5(nC_{41}+nC_{43}+nC_{45}+nC_{47})/[1/(nC_{40} + nC_{42}+nC_{44}+nC_{46})+1/(nC_{42}+nC_{44}+nC_{46}+nC_{48})]$ ; d) =  $0.5(iC_{41}+iC_{43}+iC_{45}+iC_{47})/[1/(iC_{40}+iC_{42}+iC_{44}+iC_{46})+1/(iC_{42}+iC_{44}+iC_{46}+iC_{48})]$ . 表中序号 1~15 为烃源岩抽提物, 16~27 号为原油样品

碳数化合物含量未出现规律性变化. 与之相对应, 低、中碳数化合物相对含量发生明显变化, 表现为前者的相对数量逐渐增加, 后者逐渐降低. 如嫩江组烃源岩  $C_{21-40}$  相对含量为 64.36%~74.88%, 青山口组烃源岩  $C_{21-40}$  相对含量 54.92%~71.58%, 且在同一烃源岩层中  $C_{21-40}$  相对含量也有随成熟度增加而减少的趋势. 其次, 从中、高分子量化合物丰度的比值看, 嫩江组烃源岩 Mmw/Hmw 为 9.82~33.79, 青山口组成熟烃源岩 Mmw/Hmw 为 10.32~29.14, 青山口组高成熟烃源岩 Mmw/Hmw 为 11.55~14.91, 高分子量化合物丰度明显减少仅出现在高成熟阶段. 而低、中分子量化合物丰度比值随成熟度增加呈现明显增大趋势, 如嫩江组烃源岩 Lmw/Mmw 为 0.59~1.41, 青山口组烃源岩 Lmw/Mmw 为 1.09~1.64. 此外, 从不同系列高分子量烷烃化合物的相对丰度看, 嫩江组烃源岩  $iC_{45}/nC_{45}$  比值范围为 0.31~1.18; 青山口组成熟烃源

岩  $iC_{45}/nC_{45}$  比值范围为 0.35~1.38, 高成熟烃源岩  $iC_{45}/nC_{45}$  比值范围为 0.38~0.49, 异构烷烃相对丰度随成熟度增加而显著减少也主要出现在高成熟阶段. 上述特征显示, 从低成熟到成熟演化过程中, 烃源岩有机质组分主要从中分子量向低分子量化合物转变, 而高分子量烷烃化合物由于分子量大、热稳定性强, 相对丰度受成熟度影响小, 其明显变化主要出现在高成熟阶段, 因此高分子量烷烃组成与分布对于追索烃源岩(尤其是低成熟至成熟阶段的烃源岩)中有机母质来源、进行油源对比可能有重要价值.

松辽盆地烃源岩中高碳数正烷烃奇偶优势 CPI<sub>40-48</sub> 随成熟度增加总体呈现减少的趋势(表 4). 嫩江组低熟和成熟烃源岩 CPI<sub>40-48</sub> 范围值 1.08~1.33, 青山口组成熟源岩 CPI<sub>40-48</sub> 范围值 1.06~1.32, 青山口组高成熟源岩 CPI<sub>40-48</sub> 范围值 0.97~1.08, 反映奇偶优势随成熟度增加而减少, 与 Killops 等 [12] 对新西兰

煤样的研究认识相同. 此外, 高碳数异构烷烃奇偶优势也有类似的变化趋势(表 4), 处于低成熟和成熟阶段的嫩江组烃源岩, 异构烷烃  $CPI_{40-48}^a$  范围值 1.14~1.98, 一般大于 1.5; 青山口组成熟烃源岩  $CPI_{40-48}^a$  范围值在 1.14~1.29 之间, 一般大于 1.2; 高成熟阶段  $CPI_{40-48}^a$  范围值在 0.88~1.10 之间. 需要强调的是, 高分子量烷烃化合物的奇偶优势分布不同于中等碳数烷烃的  $CPI_{24-34}$ (表 4), 即使进入成熟阶段,  $CPI_{40-48}^a$  或  $CPI_{40-48}^b$  值仍大于 1.2, 反映高分子化合物的热演化速度相对较慢, 因此高分子量烷烃化合物的分布对于研究成熟至高成熟阶段烃源岩中有机质的演化特征可能有特殊的意义.

### 4.3 原油中高分子量烷烃分布及对原油物理性质的影响

松辽盆地 6 个油层原油烷烃组成与分布表明(表 4), 高分子量烷烃分布主要受源岩的影响, 其次与运移作用有关. 这些原油样品在低、中碳数烷烃奇偶优势分布上虽然没有明显的差别, 如  $CPI_{24-34}$  和 OEP 值一般在 1.15 左右, 但原油低、中和高碳数化合物分布, 尤其是高分子量烷烃组成分布大体上可以把原油划分为 2 个族群. 第一个族群的原油包括 H 和 S 层原油, 主要特征是中分子量化合物丰度高,  $C_{21-40}$  相对含量为 51.05%~67.71%, 一般大于 59%;  $iC_{45}/nC_{45}$  比值高, 范围值 0.39~0.88, 一般大于 0.69; 正烷烃  $CPI_{40-48}$  高, 范围值 1.19~1.27; 异构烷烃  $CPI_{40-48}^a$  高, 范围值 1.30~2.11, 代表原油的成熟度低, 与原油主要来自于油层下伏嫩一段烃源岩的结论相吻合 [19]. 从 S 油层到 H 油层, 原油的  $nC_{21}^-/nC_{21}^+$ , Lmw/Mmw 比值、 $C_{21}^-$  相对含量和 Mmw/Hmw 比值均有增大的趋势,  $C_{41}^+$  相对含量有减少的趋势, 反映原油从 S 油层运移到 H 油层的结果. 第二个族群的原油包括 P、G、F 和 Y 层原油, 与第一个族群的原油相对应, 主要特点是  $C_{21-40}$  相对含量低, 范围值 52.65%~61.82%, 一般小于 57%;  $iC_{45}/nC_{45}$  比值低, 范围值 0.37~0.71, 一般小于 0.66; 正烷烃  $CPI_{40-48}$  低, 范围值 1.12~1.21, 一般小于 1.17; 异构烷烃  $CPI_{40-48}^a$  低, 范围值 1.14~1.57, 一般小于 1.43, 代表原油的成熟度高, 与原油主要来源于 4 个油层中部的青一段烃源岩的结论相吻合 [19]. 原油从青一段烃源岩向上进入 G 和 P 油层、向下进入 F 和 Y 油层, 对族群内原油的性质也有一定影响. 如从 G 油层到 P 油层,  $C_{41}^+$

相对含量减少; Mmw/Hmw 比值增大, 反应原油运移的结果. 原油族群划分结果表明, 高分子量烷烃组成与分布为深入研究原油特征开辟了新途径.

高分子量烷烃分布对原油的族组成和物理性质有显著影响(见表 2), 具体表现在 3 个方面(表 4). 一是高分子量烷烃的奇偶优势影响原油的饱和烃含量. 如 H 和 S 油层原油高分子量烷烃  $CPI_{40-48}$  值和  $CPI_{40-48}^a$  值高, 反映原油的成熟度低, 对应的原油饱和烃含量低, 范围值 55%~70%; 二是中分子量( $C_{21-40}$ )、高分子量( $C_{40}^+$ )烷烃相对含量影响原油的含蜡量和凝固点. 如 S 油层原油  $C_{21-40}$  和  $C_{40}^+$  相对含量高, 对应的原油含蜡量高、凝固点高, 范围值分别为 25%~28%, 35~37 °C. 需要说明的是各油层原油的  $C_{40}^+$  相对含量尽管差别明显, 但含蜡量和凝固点却差别不大, 推测  $C_{21-40}$  可能是原油含蜡量、凝固点的主控因素. 三是原油高分子量烷烃  $C_{40}^+$  相对含量影响原油的密度、尤其是黏度. 以金 2 井、金 24 井、古 203 井和树 141 井为例, 原油  $C_{40}^+$  相对含量普遍大于 8.0%, 对应原油密度均在 0.859 g/cm<sup>3</sup> 以上, 原油黏度均大于 40 mPa·s<sup>-1</sup>, 最高达 68.5 mPa·s<sup>-1</sup>, 其他原油  $C_{40}^+$  相对含量在 7.68% 以下, 原油密度一般小于 0.859 g/cm<sup>3</sup>, 原油黏度均小于 34 mPa·s<sup>-1</sup>, 最低达 11.3 mPa·s<sup>-1</sup>. 原油高分子量烷烃相对含量显著影响原油黏度, 可能与这类化合物易于结晶或沉淀的性质有关 [21].

## 5 结论

(1) 嫩江组烃源岩抽提物烷烃化合物主要由呈双峰态分布的低、中碳数正烷烃组成, 高碳数正烷烃以  $nC_{45}$ ~ $C_{47}$  为中心呈独立峰群存在, 并含有丰富的高碳数非正构烷烃系列化合物, 包括甲基异构烷烃系列、烷基环戊烷系列和烷基环己烷系列化合物, 以及  $C_{29}$ ~ $C_{35}$  藿烷系列生物标记化合物. 有机质显微组成类型多样.

(2) 青山口泥岩抽提物烃类组成以呈单峰态分布的低、中碳数正烷烃为主, 高碳数正烷烃与低、中碳数正烷烃呈连续递减分布, 高碳数非正构烷烃和藿烷系列生物标记物含量相对降低. 抽提物  $C_{27}$  甾烷/ $C_{29}$  甾烷比值高, 单体烃碳同位素轻.

(3) 低熟-成熟阶段, 高分子量烷烃化合物的相对含量和分布受成熟度的影响较小, 高成熟阶段高分子量烷烃的相对含量降低, 正烷烃和异构烷烃的

奇偶优势逐渐消失, 因此这种变化可以作为烃源岩进入高成熟的标志。

(4) 松辽盆地上白垩统青山口组和嫩江组烃源岩在烷烃组成分布、以及碳同位素组成上的显著不同, 主要反映两组烃源岩的沉积环境、古气候等方面存在差异。嫩江组烃源岩沉积时气候相对温暖湿润, 有机母质有陆生和水生有机质的双重贡献; 而青山口组烃源岩沉积时气候温凉潮湿, 以藻类有机质输入为主。

(5) 原油的  $C_{40}^+$  相对含量主要与源岩性质有关, 并对原油的物性有显著影响。高分子量烷烃组成与分布为深入研究原油特征提供了新途径。

**致谢** 长江大学王培荣教授指导了高分子量烷烃质谱鉴定工作。文章初稿完成后, 中国科学院广州地球化学研究所宋之光教授、石油大学(北京)王飞宇教授、中国地质大学(北京)侯杰杰教授提出了宝贵的修改意见, 在此一并致谢。

### 参 考 文 献

- Mueller E, Philp R P. Extraction of high molecular weight hydrocarbons from source rocks: an example from the Green River Formation, Uinta Basin, Utah. *Org Geochem*, 1998, 28(9-10): 625—631[DOI]
- Nguyen X T, Hsieh M, Philp R P. Waxes and asphaltenes in crude oils. *Org Geochem*, 1999, 30(2-3): 119—132[DOI]
- Heath D J, Lewis C A, Rowland S J. The use of high temperature gas chromatography to study the biodegradation of high molecular weight hydrocarbons. *Org Geochem*, 1997, 26(11-12): 769—785[DOI]
- Hsieh M, Philp R P, Del Rio J C. Characterization of high molecular weight biomarkers in crude oils. *Org Geochem*, 2000, 31(12): 1581—1588[DOI]
- Hsieh M, Philp R P. Ubiquitous occurrence of high molecular weight hydrocarbons in crude oils. *Org Geochem*, 2001, 32(8): 955—966[DOI]
- 王铁冠, 朱丹, 张枝焕, 等. 千米桥地区第三系严重生物降解石油的高分子量( $>C_{35}$ )正烷烃. *科学通报*, 2002, 47(14): 1103—1107
- 黄海平, 郑亚斌, 张占文, 等. 低等水生生物: 高蜡油形成的重要来源. *科学通报*, 2003, 48(10): 1092—1098
- Zhao H, Huang G H, Zhu C S, et al. The quantitation and origin of  $C_{40+}$  n-alkanes in crude oils and source rocks. *Org Geochem*, 2003, 34(7): 1037—1046
- Tuo J C, Philp R P. Occurrence and distribution of high molecular weight hydrocarbons in selected non-marine source rocks from the Liaohu, Qaidam and Tarim Basins, China. *Org Geochem*, 2003, 34: 1543—1558[DOI]
- 张枝焕, 黄志龙, 张振英, 等. 吐哈盆地西部地区高蜡凝析油和轻质油的地球化学特征及成因分析. *地质学报*, 2004, 78(4): 51—59
- Carlson R M K, Teerman S C, Moldowan J M, et al. High temperature gas chromatography of high-wax oils. In: *Proceedings of the Indonesian Petroleum Association, 29th Annual Convention*. 1993, 483—504
- Killops S D, Carlson R M K, Peters K E. High-temperature GC evidence for the early formation of  $C_{40+}$  n-alkanes in coals. *Org Geochem*, 2000, 31(6): 589—597[DOI]
- Boukadi A, Philp R P, Thanh N X. Characterization of paraffinic deposits in crude oil storage tanks using high temperature gas chromatography. *App Geochem*, 2005, 20(10): 1974—1983[DOI]
- Zhou C H, Li X Y, Jiang S X. Distribution and properties of high molecular weight hydrocarbons in crude oils and oil reservoir of Shengli oil field, China. *J Petrol Sci Eng*, 2005, 48(3-4): 227—240[DOI]
- Del Rio J C, Philp R P. Oligomerization of fatty acids as a possible source for high molecular weight hydrocarbons and sulphur-containing compounds in sediments. *Org Geochem*, 1992, 18(6): 869—880[DOI]
- Del Rio J C, Philp R P, Allen J. Nature and geochemistry of high molecular weight hydrocarbons (above  $C_{40}$ ) in oils and solid bitumens. *Org Geochem*, 1992, 18(4): 541—553[DOI]
- Hunt J H. *Petroleum Geochemistry and Geology*. 2nd ed. New York: WH Freeman and company, 1996. 72—78
- Yang W L. Daqing oil field, People's Republic of China; a giant field with of nomarine origin. *AAPG Bull*, 1985, 69(7): 1101—1111
- 高瑞祺, 蔡希源. 松辽盆地油气田形成条件与分布规律. 北京: 石油工业出版社, 1997. 104—181
- 高瑞祺, 张莹, 崔同翠. 松辽盆地白垩纪石油地层. 北京: 石油工业出版社, 1994. 263—267
- 杨万里, 高瑞祺, 郭庆福, 等. 松辽盆地陆相油气生成运移和聚集. 哈尔滨: 黑龙江科学技术出版社, 1985. 71—73
- Volkman J K, Holdsworth D G, Neill G P, et al. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *Sci Total Environ*, 1992, 112(2-3): 203—219[DOI]
- Peter K E, Walters C C, Moldowan J M. *The Biomarker guide, volume 2, Biomarkers and isotopes in petroleum exploration and earth history*. Cambridge: Cambridge University Press, 2005. 521—576
- 侯杰杰, 王铁冠. 陆相湖盆沉积物和原油中的甲藻甾烷. *科学通报*, 1995, 40(4): 333—335
- 张林晔, 王铁冠, 黄第藩, 等. 某些现代生物中正烷烃碳同位素研究. *科学通报*, 1998, 43(22): 2441—2444
- Wilhelms A, Larter S R, Hall K. A comparative study of the stable carbon isotopic composition of crude oil alkanes and associated crude oil asphaltene pyrolysate alkanes. *Org Geochem*, 1994, 21(5-6): 751—759[DOI]
- Hedberg H D. Significance of high-wax oils with respect to genesis of petroleum. *AAPG Bull*, 1968, 52(5): 736—750
- Tissot B P, Welte D H. *Petroleum Formation and Occurrence*. New York: Springer-verlag, 1984. 61—87
- Tegelaar E W, Matthezing R M, Jansen J B H, et al. Possible origin of n-alkanes in high-wax crude oils. *Nature*, 1989, 342(6249): 529—531[DOI]
- Wang F, He P, Hao S. Origin of Chinese lacustrine high-wax oils and organic petrology of its source rocks. *AAPG Bull*, 1997, 81(9): 1567
- 王飞宇, 郝石生, 何萍, 等. 泌阳凹陷湖相藻类体中藻质素作为高蜡油母质. *科学通报*, 1997, 42(11): 1193—1197.
- Ouirissin G, Rohmer M, Poralla K. Prokaryotic hopanoids and other polyterpenoid sterol surrogates. *Ann Rev Microbiol*, 1987, 41: 301—333
- Peters K E, Walters C C, Moldowan J M. *The Biomarker guide, volume 1, Biomarkers and isotopes in the environment and human history*. Cambridge: Cambridge University Press, 2005. 58—59