

生物降解作用对原油稀土元素的响应——以渤海湾盆地渤中坳陷庙西凹陷为例

孙鹏,杨海风,王飞龙,汤国民,王广源,唐友军

引用本文:

孙鹏,杨海风,王飞龙,汤国民,王广源,唐友军. 生物降解作用对原油稀土元素的响应——以渤海湾盆地渤中坳陷庙西凹陷为 例[J]. 沉积学报, 2024, 42(3): 912-927.

SUN Peng, YANG HaiFeng, WANG FeiLong, et al. Response of Rare Earth Elements in Crude Oil to Biodegradation: A case from the Miaoxi Sag, Bohai Bay Basin[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2024, 42(3): 912-927.

相似文章推荐(请使用火狐或IE浏览器查看文章)

Similar articles recommended (Please use Firefox or IE to view the article)

二连盆地宝勒根陶海凹陷烃源岩生物标志化合物特征与油源对比

Biomarker Characteristics of Source Rocks and Oil Source Correlation in Baolegentaohai Sag, Erlian Basin 沉积学报. 2020, 38(2): 451–462 https://doi.org/10.14027/j.issn.1000–0550.2019.034

柴达木盆地东坪地区一类新的原油及其地球化学特征

A New Kind of Crude Oils and the Geochemical Characteristics in the Dongping Area, Qaidam Basin 沉积学报. 2018, 36(4): 829–841 https://doi.org/10.14027/j.issn.1000–0550.2018.074

水驱对原油饱和烃馏分影响的分子地球化学表征

Geochemical Characterization of Alteration of Saturate Fractions by Water Flooding 沉积学报. 2018, 36(1): 206-214 https://doi.org/10.3969/j.issn.1000-0550.2018.022

庙西凹陷严重生物降解原油序列中三环萜烷的异常分布成因初探

Abnormal Distributions of Tricyclic Terpanes and Its Genesis in Severely Biodegraded Oils from the Miaoxi Depression, Bohai Bay Basin 沉积学报. 2017, 35(1): 193-202 https://doi.org/10.14027/j.cnki.cjxb.2017.01.019

查干凹陷下白垩统稠油地球化学特征及成因分析

Geochemistry and Origin of Heavy Oil in Lower Cretaceous of Chagan Depression 沉积学报. 2015, 33(6): 1265–1274 https://doi.org/10.14027/j.cnki.cjxb.2015.06.019

文章编号:1000-0550(2024)03-0912-16

DOI: 10.14027/j.issn.1000-0550.2024.061

生物降解作用对原油稀土元素的响应

——以渤海湾盆地渤中坳陷庙西凹陷为例

孙鹏1.2,杨海风3,王飞龙3,汤国民3,王广源3,唐友军2.4

1.长江大学石油工程学院,武汉 430100

2.油气资源与勘探技术教育部重点实验室(长江大学),武汉 430100

3.中海石油(中国)有限公司天津分公司,天津 300459

4.长江大学资源与环境学院,武汉 430100

摘 要【目的】原油中的稀土元素(Rare Earth Element, REE)被广泛地应用于油一油(源)对比和沉积环境重建的工作,然而生物降解作用对原油 REE浓度和分配模式仍不明确。因此,迫切需要进一步明确 REE在油气成藏过程中的地球化学行为,探讨 REE所蕴含的地球化学意义。【方法】选取渤海湾盆地渤中坳陷庙西凹陷地区成熟度类似、受运移作用影响小,仅在生物降解程度上有差异性的原油,采用 GC-MS和ICP-MS对该地区14个原油样品,进行了分子标志物和无机元素的测试。【结果】通过正构烷烃完整性及25-降藿烷含量对原油生物降解程度进行了判识,发现研究区原油样品从PM0~PM7(PM 指数代表生物降解等级)均有分布,具有较好的生物降解梯度。在高硫油中检测到高含量伽马蜡烷和高C₃₅升藿烷,认为其主要来自还原性更强、盐度更高的沙四段烃源岩的贡献;低硫油表现为低伽马蜡烷、低C₃₅升藿烷、高C₂₇重排甾烷、高四甲基甾烷的特征,推测主要来自沙三段烃源岩的贡献。原油的ΣREE浓度、La₄/Yb₄与C₃₅升花烷、高C₂₇重排甾烷、高四甲基甾烷的特征,推测主要来自沙三段烃源岩的贡献;低硫油表现为低伽马蜡烷、低C₃₅升藿烷、高C₂₇重排甾烷、高四甲基甾烷的特征,推测主要来自沙三段烃源岩的贡献。原油的ΣREE浓度、La₄/Yb₄与C₃₅升C₃₄H、Ts/(Ts+Tm)、ββ/(ββ+αα)-C₃₉RS不具备明显的相关性,表明成熟度对其影响有限。随着生物降解程度增加,ΣLREE/ΣHREE和La₄/Yb₅先降低后增加,在轻微生物降解阶段(PM<4),ΣLREE/ΣHREE和La₄/Yb₄表现为增加的趋势。Sm/Nd、δEu和Pr/P*随生物降解程度的增加呈现为降低的趋势,δCe表现为微弱增加的趋势。【结论】对比发现陆相成因原油普遍比海相成因原油的 REE浓度高,可以利用 REE浓度和分布模式区分海相和陆相成因原油。母质沉积环境及成熟度对原油的 REE浓度与配分模式影响 有限,生物降解作用对 REE浓度与配分模式具有较大影响。原油中的 REE浓度随生物降解释度增加不断升高,REE模式和La₄/Yb₄、δEu和δCe等指标也随生物降解程度的增加而发生规律性变化。REE浓度能够作为标志物应用于轻微到极端程度和各种类型含油气系统的生物降解程度评价。

关键词 稀土元素;原油;生物降解;生物标志物

第一作者简介 孙鹏,男,1991年出生,博士,讲师,油气地球化学研究,E-mail: P_Sun@yangtzeu.edu.cn

通信作者 唐友军,男,教授,非常规油气和常规油气地质综合评价、无机一有机地球化学结合与古环境、古气候重建研究,

E-mail: tyj@yangtzeu.edu.cn

中图分类号 P618.13 文献标志码 A

0 引言

稀土元素(Rare Earth Element, REE)是指从La 到Lu的镧系元素(原子序数57~71)。这类元素拥有 相似的化学行为,记录着沉积物形成过程中的各种 物理、化学和环境变化等信息^[1-2]。因此,REE已经成 为古老和现代沉积物的物质来源追踪和环境重建的 重要工具^[3-4]。REE也是原油或沥青中无机元素的重 要组成部分,其在含油气系统方面的应用一直被广 泛关注,目前研究主要集中在油一油(源)对比和沉 积环境重建方面^[4-14]。REE中的Dy浓度可以区分不 同来源的固体沥青^[5];Nd同位素(¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd)和Sm/Nd 具有油源对比的潜力^[6];REE浓度和模式可以区分 Kansas和Oklahoma油田不同地区原油的来源和成 因^[7-9]。固体沥青中也富含REE,固体沥青REE可以 作为复杂含油气系统中油一油(源)对比的补充方

收稿日期:2023-08-24;修回日期:2024-04-22;录用日期:2024-05-20;网络出版日期:2024-05-20

基金项目:国家自然科学基金项目(42202163);中国博士后基金项目(2022M710488)[Foundation: National Natural Science Foundatin of China, No. 42202163; China Postdoctoral Science Foundatin Project, No. 2022M710488]

法^[11-14]。Jiao et al.^[10]通过对比塔里木盆地海相端元原 油和塔中地区奥陶系原油中的REE组成,判识了塔 中地区的奥陶系原油为混合来源;Chen et al.^[15]结合 分子标志物、微量元素和REE数据,报道了四川盆地 安岳气田寒武系储层沥青的烃源岩沉积于还原环 境。Niu et al.^[16]利用原油中的微量元素和REE区分 了渤海湾盆地东营凹陷不同来源的原油。

干酪根有机质中含有一定量的REE^[5-6],其生成 的油气可继承有机质及其沉积成岩环境中特有的 REE 配分模式^[7-9],原油中初始的REE 主要来自烃源 岩中的有机质,因此原油中初始的REE浓度和配分 模式主要受控于有机质类型或烃源岩沉积环境。然 而,原油在运移、聚集过程中还可能受到热蚀变和生 物降解等次生改造,这些烃—水—岩体系的改变可 能影响原油中REE浓度和配分模式[10,13]。塔里木盆 地TD2井严重热蚀变的原油具有异常高的REE浓 度^[10],准噶尔盆地独山子地区油苗中相对较高的REE 浓度可能是生物降解作用所导致[13]。以上报道仅对 该现象进行了阐述,然而生物降解作用等油气藏次 生改造过程对 REE 浓度和配分模式的影响尚未系统 研究。因此,迫切需要进一步了解REE 在油气成藏 过程中的地球化学行为。渤海湾盆地渤中坳陷庙西 凹陷具有较大的油气资源潜力,该地区相继发现了渤 中36、蓬莱31等大中型油田四。该区复杂的断裂疏 导体系导致原油普遍经历了生物降解作用,且生物降 解程度具有一定的差异[18-19],这一含油气系统为研究 生物降解作用对REE的响应提供了良好实例。本文 以庙西凹陷14个原油为例,对原油样品中的生物标 志物、无机元素进行了测试,利用传统的生物标志物 明确了原油样品的生物降解程度和成因差异,结合前 人报道的数据,系统分析了成因差异、成熟度和生物 降解作用对REE浓度和配分模式的影响。研究结果 进一步明确了原油中REE的配分模式和影响因素, 为更好的应用REE解决油气成藏问题提供了依据。

1 地质背景

庙西凹陷位于渤海湾盆地的东部海域地区,隶 属于渤中坳陷(图1a)。该凹陷是在元古界一中生界 基底之上发育的NNE走向的新生代盆缘凹陷,其东 部紧邻胶辽隆起,西北部为渤南低凸起,西部及南部 与黄河口东洼、莱州湾东北洼相通,北部为庙西南凸 起¹¹⁷(图1b)。 该凹陷主要发育古近系和新近系两套地层。其中,古近纪为裂陷演化阶段,发育扇三角洲一辫状河 三角洲砂砾岩和湖相泥岩,自下而上为孔店组(Ek)、 沙河街组(Es)和东营组(Ed)^[18-19]。新近纪为坳陷演 化阶段,发育河流相和浅水三角洲沉积,自下而上分 为馆陶组(Ng)和明化镇组(Nm)(图1c)。沙河街组 的湖相沉积地层是渤海湾盆地的重要生烃层系,可 分为Es⁴、Es³、Es²和Es¹。其中,Es⁴和Es³的暗色泥岩为 研究区的主力生烃层系^[20-22](图1c)。

庙西凹陷是 Es⁴、Es³优质烃源岩的叠合发育区, 相继发现了渤中36、蓬莱31等大中型油田,具有较 大的油气资源潜力^[17]。目前已发现高硫油、低硫油两 种类型的原油,前人研究表明高硫油主要来自沙四 段烃源岩贡献,低硫油来自沙三段烃源岩贡献^[17-22]。 研究表明高丰度油藏均与优质烃源岩相伴而生^[18],具 有近源成藏的特征^[20],蓬莱25区和垦利6-4区原油类 型主要受烃源岩控制,而蓬莱31区和渤中36区原油 类型及分布受断裂和烃源岩共同控制^[19]。

2 样品及实验

2.1 样品信息

本次研究从渤海湾盆地渤中坳陷庙西凹陷采集 了14个原油样品,样品基本信息如表1所示。这些 原油样品来自8口不同生产井或同一生产井的不同 产层深度,采样井分布位置如图1b所示。这些样品 的含硫量具有明显的差异,分为低硫油和高含硫两 类。其中,低硫油含硫量小于0.52%,高硫油含硫量 大于1.00%。

2.2 分子标志化合物及无机元素实验方法

采用常规硅胶柱层析法将原油中的饱和烃分离 出来,然后采用气相色谱一质谱(Gas Chronmatography-Mass Spectrometry,GC-MS)进行分析。将正己 烷加入原油样品中,溶解沉淀并将沥青质过滤出来; 将溶液部分转移至填充氧化铝和硅胶的层析柱中,然 后依次加入正己烷、正己烷/二氯甲烷混合物(体积比 1:2)和二氯甲烷/甲醇混合物(体积比93:7)来分离饱 和烃、芳香烃和非烃。使用安捷伦 6890A GC-5975I MS来鉴定饱和烃组分,GC 配有 HP-5 MS柱(60 m× 0.25 mm×0.25 μ m)。GC温度设定为50 °C,持续1 min, 然后以3 °C/min的速度升至250 °C,以20 °C/min的速 度升至310 °C,并保持10 min。GC-MS检测出来的饱 和烃类化合物的分布如图2和图3所示。由该类化合



(a)渤海湾盆地示意图;(b)研究区位置图;(c)地层柱状图

Fig.1 Sketch map of study area and sampled wells

(a) location of Bohai Bay Basin; (b) location of study area; (c) stratigraphic column

表1 研究区原油的基本信息及分子标志化合物参数表

Table 1 Basic information and organic molecular parameters of the crude oil in the study area

样品编号	井号	深度/m	层位	密度/(g/cm ³)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	PM	硫含量
A-1	А	1 119~1 207	N_1	0.990	0.30	0.69	0.13	0.65	0.22	0.49	35.73	27.77	36.50	0.45	0.44	0.59	6	
A-2	А	1 267~1 317	N_1	0.980	0.31	0.76	0.11	0.69	0.17	0.38	34.75	26.00	39.25	0.42	0.39	0.28	6	
A-3	А	1 449~1 472	N_1	0.980	0.27	0.79	0.11	0.75	0.17	0.42	35.56	25.70	38.74	0.40	0.38	0.26	6	
B-1	В	1 284	N_1g	0.944	0.20	0.79	0.09	0.59	0.15	0.57	32.28	23.86	43.86	0.37	0.32	0.05	~3.5	
В-2	В	1 417~1 441	N_1g	0.930	0.25	0.82	0.13	0.69	0.21	0.58	35.00	26.88	38.12	0.35	0.29	0.02	~3.5	低硫油
C-1	С	1 040	N_1g	1.010	0.26	0.54	0.36	0.54	0.19	0.46	30.65	27.69	41.66	0.51	0.42	4.26	7	
G-1	G	2 561~2 565	Es	0.890	0.25	0.86	0.05	0.66	0.22	0.48	36.56	23.15	40.29	0.35	0.30	0	1	
G-2	G	2 585~2 603	Es	0.890	0.24	0.84	0.06	0.73	0.20	0.46	34.45	26.29	39.25	0.36	0.32	0	1	
H-1	Н	2 153~2 181	$\mathbf{E}d$	0.880	0.37	0.90	0.08	0.67	0.27	0.36	37.58	21.14	41.29	0.40	0.32	0	1	
D-1	D	1 297~1 322	N_1m	0.994	0.27	0.93	0.23	1.11	0.10	0.29	30.74	25.96	43.29	0.42	0.38	0.16	5	
D-2	D	1 552~1 570	N_1g	0.951	0.31	1.02	0.21	1.00	0.15	0.30	33.83	23.99	42.18	0.41	0.35	0	2	
E-1	Е	1 507~1 530	N_1g	0.950	0.36	0.96	0.13	0.82	0.18	0.35	33.60	25.33	41.07	0.49	0.37	0	3	高硫油
E-2	Е	1 241~1 259	N_1m	0.990	0.40	0.94	0.12	0.87	0.18	0.24	33.53	23.78	42.69	0.55	0.40	0.14	5	
F-1	F	2 132	$\mathbf{E}d$	0.927	0.28	0.99	0.23	0.98	0.09	0.36	29.39	24.51	46.10	0.47	0.39	0	0	

注:1=C₁₉/C₂₃TT;2=C₂₄TeT/C₂₆TT;3=C/C₃₀H;4=C₃₅/C₃₄H;5=C₂₇Ds/C₂₇RS;6=C₃₆/C₂₉RS;7=C₂₇RS(%);8=C₂₈RS(%);9=C₂₉RS(%);10=Ts/(Ts+Tm);11=ββ/(ββ+αα)-C₂₉RS;12=C₂₉NH/C₃₀H.TT:三环萜烷;Tet.四环萜烷;H. 藿烷;C. 伽马蜡烷;PS. 孕甾烷;DS. 升孕甾烷;RS. 规则甾烷;NH.25-降藿烷;PM. 生物降解程度;低硫油:硫含量低于0.52%;高硫油:硫含量高于1.00%。



(a)F-1,PM0; (b)G-1,PM1; (c)D-1,PM2; (d)E-1,PM3; (e)D-1,PM5; (f)A-3,PM6; (g)C-1,PM7; (h)B-2,PM3.5; n. 正构烷烃; H. 藿烷; NH. 25-降藿烷
 Fig.2 Mass m/z 85 and m/z 177 chromatograms for Miaoxi Sag crude oil
 (a) F-1,PM0; (b) G-1,PM3; (c) D-1,PM3; (e) D-1,PM5; (f) A-3, PM6; (g) C-1, PM7; (h) B-2, PM3.5; n. n-alkanes; H. hopane; NH. 25-norhopane

物所计算的一些重要地球化学参数列于表1。

无机元素的测定,需要用酸消解法对原油样品 进行预处理。具体操作如下:将25 mg的原油样品放 入可密封的聚四氟乙烯杯中,依次加入HNO₃、HF和 HCl,放入烘箱预热4h,温度为150℃;然后再加入 HNO₃和HF溶解样品,在180℃的烘燥箱中加 热48h;冷却后,向溶液中加入HClO₄,HNO₃,放置烘 箱中150℃保持12h。最后,用超纯水对剩下的溶 液进行稀释,转移至50 mL的容量瓶中,用电感 耦合等离子体质谱(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry,ICP-MS)测定原油中的稀土元素,并采 用Rh作为内标来定量元素的浓度。每5个样品进行 重复样检测,确保误差值小于1%。原油样品中检测 到的REE的浓度列于表2。

2.3 聚类分析

层次聚类分析(Hierarchical Cluster Analysis, HCA)利用 IBM SPSS Statistics (22.0版本)来完成。 选定的参数通过标准差方式标准化。操作时采用系 统聚类形式,不指定方案范围,组间连接和Euclidean 距离的聚类方法。

3 结果与讨论

3.1 原油生物降解程度判识

前人在原油生物降解程度的评价方面做了大量

的探索^[23-27]。目前 PM 评价标准被采用最多,根据不 同类别化合物抗生物降解能力差异将生物降解等级 分为级别 PMO~PM10。对庙西凹陷的原油样品来说, 其生物降解等级分别为 PM0、PM1、PM2、PM3、PM5、 PM6和 PM7(表1)。

(1)6个原油样品正构烷烃没有被完全消耗,饱 和烃TIC基线平稳,而且未检测到严重生物降解的标 志物25-降藿烷(图2a~d),指示其PM<4^[23-27]。其中, 样品F-1正构烷烃最为完整,低碳数的正构烷烃也没 有被消耗(图2a),PM=0;样品H-1、G-1和G-2仅低碳 数正构烷烃的缺失(图2b),PM=1;样品D-2正构烷烃 大量损耗,生物降解抗性更高的类异戊二烯也发生 了轻微损耗(图2c),PM=2;样品E-1正构烷烃严重损 耗,类异戊二烯大量损耗(图2d),PM=3。

(2)6个原油样品正构烷烃已经被完全消耗,饱 和烃TIC出现了明显的"UCM"鼓包,而且在原油中可 以检测到大量的25降藿烷(图 2e~g),指示其PM> 4^[23-27]。其中,样品E-2和D-1的25降藿烷丰度远低于 藿烷(图 2e),C₂₉NH/C₃₀H值仅为0.14和0.16(表1), PM=5;样品A-3、A-2和A-1的25-降藿烷含量大量增 加,藿烷含量大量降低(图 2f),C₂₉NH/C₃₀H值分别为 0.26、0.28和0.59,PM=6;样品C-1的25-降藿烷类极为 丰富,藿烷几乎被完全消耗(图 2g),规则甾烷也发生 了明显损耗(图 3d),C₂₉NH/C₃₀H值高达4.26,PM=7。







showing the distribution of terpanes $(m/z \ 191)$ and steranes $(m/z \ 217)$

(a) D-2, high-sulfur, PM2; (b) D-1, high-sulfur, PM5; (c) A-3, low-sulfur, PM6; (d) C-1, low-sulfur, PM7; TT. tricyclic terpane; TeT. tetracyclic terpane; Ts. 18α(H)-trisnorneohopane; Tm. 17α(H)-trisnorhopane; H. hopane; G. gammacerane; NH. 25-norhopane; PS. diginane; DS. diasterane; RS. regular sterane

(3)样品 B-1和 B-2既含有完整系列的正构烷 烃,还检测到25-降藿烷(图2h),指示其为轻微和严 重生物降解油的混合物^[23]。依据 PM 等级和密度关 系推测其降解等级为~PM3.5(图3d)。

值得注意的是,高硫油和低硫油样品的PM等级 均和密度呈现出较好的线性关系(*R*²>0.9,图4),表明 利用PM标准划定的生物降解程度是可靠的。

3.2 原油来源与成因对比

成因对比可以了解储层中的原油是否具有同源 性。统计学中的HCA方法能够综合多项参数特征, 识别并剔除干扰数据,已经广泛地应用于原油的成 因对比^[16,23]。

考虑到研究区烃源岩发育条件和原油成藏过程 较为复杂^[21-22],首先利用HCA方法对原油样品进行多 参数成因对比。选用的10个对比参数包括C₁₉/C₂₃三 环萜烷、C₂₆/C₂₅三环萜烷、C₂₇重排甾烷/C₂₇规则甾烷、 C₂₄四环萜烷/C₂₆三环萜烷、伽马蜡烷/C₃₀藿烷、C₃₅/C₃₄ 升 藿烷、C₂₇规则甾烷(%)、C₂₈规则甾烷(%)、C₂₉ 规则甾烷(%)、C₃₀/C₂₉甾烷。其中,C₁₉/C₂₃三环萜烷、 C₂₆TT/C₂₅TT和C₂₇重排甾烷/C₂₇规则甾烷主要反映烃 源岩沉积环境^[23,28],C₂₄四环萜烷/C₂₆三环萜烷、伽马蜡 烷/C₃₀藿烷和C₃₅/C₃₄升藿烷指示烃源岩沉积时水体盐 度和还原程度^[29],C₂₇规则甾烷(%)、C₂₈规则甾烷(%)、 C₂₉规则甾烷(%)和C₃₀/C₂₉甾烷记录了母质输入^[30],这 些参数都是渤海湾盆地油源研究中常用的分子指 标^[16,27]。HCA分析显示,除样品C-1外,其他样品依照 低硫和高硫分别聚为两类(图5a)。庙西凹陷的高硫 油和低硫油分别具有成因联系,但两者之间存在成

表2 庙西凹陷原油稀土元素的浓度及比值

Table 2 Rare earth element (REE) concentrations ($\mu g/g$) and REE ratios in Miaoxi Sag crude oil

sample ID	A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	C-1	G-1	G-2	H-1	D-1	D-2	E-1	E-2	F-1
La	1.671 8	1.661 5	2.329 1	0.182 5	0.009 4	4.579 8	0.020 3	0.008 5	0.006 7	0.835 6	0.007 7	0.010 9	0.501 5	0.007 3
Се	3.117 3	3.287 8	4.784 0	0.358 2	0.023 4	8.824 4	0.036 5	0.022 1	0.012 8	1.748 9	0.014 1	0.020 9	1.059 6	0.019 4
Pr	0.381 1	0.412 2	0.575 6	0.046 7	0.004 0	1.110 5	0.006 5	0.003 4	0.003 8	0.228 0	0.003 7	0.004 3	0.133 3	0.001 9
Nd	1.656 9	1.863 6	2.530 0	0.226 4	0.013 2	5.094 8	0.016 1	0.008 1	0.008 1	1.132 7	0.007 8	0.011 6	0.634 0	0.006 8
Sm	0.403 0	0.537 4	0.693 6	0.066 6	0.004 1	1.384 2	0.005 9	0.004 1	0.002 6	0.340 4	0.002 8	0.003 5	0.173 7	0.001 7
Eu	0.130 0	0.156 6	0.177 9	0.025 6	0.002 1	0.451 0	0.008 0	0.001 8	0.002 0	0.107 8	0.002 6	0.002 8	0.051 8	0.000 4
Gd	0.454 3	0.773 3	0.909 7	0.119 5	0.006 1	1.856 4	0.005 1	0.002 2	0.002 8	0.538 6	0.003 0	0.004 3	0.262 8	0.001 2
Tb	0.066 3	0.118 8	0.135 6	0.020 1	0.001 7	0.270 2	0.002 5	0.001 3	0.002 3	0.084 0	0.002 6	0.002 7	0.040 2	0.000 2
Dy	0.429 8	0.859 2	0.918 2	0.136 6	0.006 8	1.667 9	0.004 8	0.001 2	0.002 3	0.586 9	0.003 5	0.004 3	0.246 8	0.001 6
Но	0.080 7	0.179 7	0.175 2	0.032 0	0.002 6	0.338 5	0.003 2	0.001 7	0.002 2	0.120 6	0.002 6	0.003 0	0.051 1	0.000 2
Er	0.217 1	0.515 0	0.455 3	0.085 7	0.006 6	0.867 8	0.005 7	0.001 8	0.002 1	0.310 2	0.002 6	0.004 6	0.119 7	0.001 1
Tm	0.025 0	0.060 3	0.048 7	0.012 4	0.001 8	0.091 4	0.002 3	0.001 3	0.002 2	0.036 0	0.002 0	0.002 8	0.014 4	0.000 2
Yb	0.147 3	0.349 9	0.274 5	0.063 1	0.004 4	0.520 3	0.003 1	0.001 9	0.002 8	0.199 2	0.002 7	0.004 0	0.071 8	0.000 7
Lu	0.020 4	0.052 3	0.036 9	0.009 4	0.001 5	0.069 7	0.002 7	0.001 7	0.002 4	0.028 3	0.002 3	0.003 4	0.012 5	0.000 1
ΣREE	8.800 8	10.827 7	14.044 4	1.384 7	0.087 6	27.126 9	0.122 6	0.061 0	0.055 2	6.297 3	0.059 9	0.083 3	3.373 2	0.042 9
ΣLREE	7.360 1	7.919 1	11.090 1	0.905 9	0.056 2	21.444 7	0.093 3	0.048 0	0.036 0	4.393 4	0.038 6	0.054 2	2.553 9	0.037 5
ΣHREE	1.440 8	2.908 6	2.954 2	0.478 8	0.031 4	5.682 2	0.029 4	0.013 0	0.019 2	1.903 8	0.021 3	0.029 1	0.819 4	0.005 3
V/Ni	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.05	0.03	0.03	0.03	0.10	0.06	0.06	0.08	0.11
ΣLREE/ΣHREE	5.11	2.72	3.75	1.89	1.79	3.77	3.17	3.70	1.87	2.31	1.81	1.86	3.12	7.03
Sm/Nd	0.24	0.29	0.27	0.29	0.31	0.27	0.36	0.50	0.32	0.30	0.36	0.30	0.27	0.25
δΕυ	1.43	1.14	1.05	1.35	1.98	1.32	6.90	2.86	3.43	1.19	4.21	3.42	1.14	1.44
δCe	0.90	0.92	0.95	0.90	0.88	0.90	0.73	0.95	0.58	0.92	0.61	0.70	0.95	1.22
\Pr/\Pr^*	0.98	0.97	0.97	0.95	1.33	0.96	1.57	1.48	2.17	0.93	2.03	1.62	0.94	0.95
δTb	0.91	0.88	0.90	0.95	1.56	0.93	3.02	4.89	5.48	0.90	4.78	3.82	0.95	1.04
$\delta \mathrm{Ho}$	0.97	1.00	1.00	1.09	1.41	1.04	2.24	4.44	3.69	1.04	3.15	2.48	1.09	0.63
δTm	0.98	0.99	0.96	1.18	2.38	0.95	3.80	4.74	6.40	1.01	5.26	4.54	1.09	1.41
$\mathrm{La}_{N}/\mathrm{Yb}_{N}$	0.84	0.35	0.63	0.21	0.16	0.65	0.48	0.33	0.18	0.31	0.21	0.20	0.52	0.76
La_N/Sm_N	0.60	0.45	0.49	0.40	0.33	0.48	0.50	0.30	0.37	0.36	0.40	0.45	0.42	0.61
$\mathrm{Gd}_{\rm N}\!/\mathrm{Yb}_{\rm N}$	1.87	1.34	2.01	1.15	0.83	2.16	0.99	0.68	0.62	1.64	0.67	0.65	2.21	1.02
La_N/Nd_N	0.90	0.79	0.82	0.72	0.63	0.80	1.12	0.94	0.74	0.65	0.88	0.84	0.70	0.94
$\mathrm{Dy}_{\mathrm{N}}/\mathrm{Sm}_{\mathrm{N}}$	1.26	1.90	1.57	2.43	1.96	1.43	0.98	0.34	1.06	2.04	1.51	1.46	1.69	1.10
$\mathrm{Dy}_{N}/\mathrm{Yb}_{N}$	1.76	1.48	2.02	1.31	0.93	1.93	0.94	0.36	0.51	1.78	0.78	0.65	2.07	1.36
Dy_N/Er_N	1.21	1.02	1.23	0.97	0.62	1.17	0.52	0.40	0.67	1.15	0.83	0.57	1.26	0.89
Eu _N /Lu _N	2.54	1.19	1.92	1.08	0.57	2.57	1.19	0.42	0.33	1.51	0.44	0.33	1.65	1.28

注: ΣREE=稀土元素总浓度; ΣLREE=La+Ce+Pr+Nd+Sm+Eu; ΣHREE=Gd+Tb+Dy+Ho+Er+Tm+Yb+Lu; La_N=(La)样品/(La)PAAS; δEu=Eu_N/(Sm_N×Gd_N)×0.5; δCe=Ce_N/(La_N×Pr_N)×0.5; Pr/Pr^{*}=2Pr_N/(Ce_N+Nd_N); δTb=Tb_N/(Gd_N×Dy_N)×0.5; δHo=Ho_N/(Dy_N×Er_N)×0.5; δTm=Tm_N/(Er_N×Yb_N)×0.5; N 为后太古代平均澳大利亚页岩(Post Archean Australian Shale, PAAS)归一化比值。



相比于低硫油,高硫油具有高丰度的C₂₄四环萜 烷、伽马蜡烷和C₃₅升藿烷(图3),C₂₄四环萜烷/C₂₆三 环萜烷、伽马蜡烷/C₃₀藿烷和C₃₅/C₃₄升藿烷值也较高 (图5b,c)。已有研究表明,渤海湾盆地沙四段烃源 岩在还原性和盐度较强的沉积环境下形成,以高丰 度的C₂₄四环萜烷、伽马蜡烷和C₃₅升藿烷为特征^[2930], 与发现的高硫油具有相似的特征,所以高硫油来自 沙四段烃源岩的贡献,低硫油来自沙三段烃源岩的 贡献。因此,高硫油相比于低硫油而言,其烃源岩应 形成于还原性更强、盐度更高的水体环境,这一认识 和前人的研究结果一致^[2930]。

3.3 沉积环境及成熟度对稀土元素分布的影响

ΣREE浓度和La_N/Yb_N比值常被用来表征 REE的 模式^[1,32]。Gao et al.¹¹³收集了世界各地不同类型原油 和有机提取物的 REE 数据,利用 ΣREE 浓度和 La_N/Yb_N比值的交会图展示了不同成因原油的分布特 征(图6)。此次在其基础上添加了渤海湾盆地东营 凹陷的陆相原油、准噶尔盆地的陆相原油,和塔里木 盆地的海相原油的样品。如图6所示,原油的 La_N/Yb_N普遍大于0.1,和泥页岩中干酪根(或有机组分) 的 REE模式一致¹³¹。而煤的抽提物中La_N/Yb_N<0.1,显 示出和其他有机质来源不一致的分布特征¹³²。此外, 陆相成因油的 ΣREE 浓度普遍大于海相油的 ΣREE 浓度。这表明La_N/Yb_N和 ΣREE 浓度可以用来区分不 同成因的原油。庙西凹陷原油样品的 La_N/Yb_N>0.1, ΣREE 浓度>0.06 µg/g,和典型的陆相成因油特征— 致(图6)。

前文已述,本次研究的庙西凹陷原油样品在水体氧化程度上具有明显的不同,高硫油来自还原性 更强的咸水环境烃源岩,而低硫油来自沙三段氧化、 淡水环境的烃源岩,然而高硫油和低硫油的La_N/Yb_N 和ΣREE浓度在图6中并没有显示出差异。但还原 性强的咸水环境中,C₃₃-C₃₅藿烷系列含量逐渐增高, 因此C₃₅H/C₃₄H参数可以表征水体的氧化程度和盐 度。显然,庙西凹陷和东营凹陷原油的ΣREE浓度、 La_N/Yb_N与C₃₅H/C₄₄H同样不具备明显的相关性(图





图 6 Σ REE 浓度和 La_x/Yb_x比值的交会图(据文献[13]修改) Fig.6 Σ REE concentration vs. La_x/Yb_x (modified from reference [13])

7a,b)。基于以上两方面的证据,认为水体氧化程度和盐度的变化对REE浓度和模式的影响有限。

原油的成熟度可以通过生物标志化合物参数进行表征,由于庙西凹陷原油普遍经历了生物降解,因此在选择成熟度参数时需选取抗生物降解能力强的参数进行表征。Ts、Tm及C₂₉甾烷抗生物降解能力强,是生物降解原油中表征成熟度的可靠参数。庙西凹陷和东营凹陷原油,以及二连盆地原油的 Σ REE浓度和La_x/Yb_x和成熟度参数Ts/(Ts+Tm)、ββ/(ββ+ αα)-C₂₉RS不具备相关性(图7c~f),表明成熟度对REE浓度和模式的影响也比较有限。

3.4 生物降解作用对原油中稀土元素的影响

庙西凹陷原油中检测到从La到Lu的14个REE 元素,其总浓度(ΣREE)为0.06~27.13 μg/g(表2)。 轻稀土元素(LREE)和重稀土元素(HREE)的浓度分 别为0.04~21.44 μg/g和0.01~5.68 μg/g,以LREE占主 导(图8a)。REE分布曲线显示不同样品中的元素浓 度存在显著差异(图8b)。PAAS标准化后的REE模 式呈现略向右上倾斜的趋势(图 8c),指示 HREE 相对更富集。

大部分原油样品的ΣREE浓度和饱和烃含量呈 负相关关系,和非烃含量呈正相关,但与芳香烃和沥 青质含量没有表现出相关性(图9)。一般认为REE 主要赋存在非烃和沥青质组分中,并且随饱和烃、芳 烃馏分的降低而增加。样品B-1可能是混合作用造 成的偏离。考虑到族组分还受母质来源的影响,高 硫油的伽马蜡烷/C₃₀藿烷和C₃₅/C₃₄升藿烷范围又较 宽,部分高硫油在图9中的偏离可能是沉积环境的影 响所致。

REE浓度的HCA分析也是油一油(源)对比常用的手段。庙西凹陷原油样品REE的HCA分析结果表明,原油样品可以分为A和B两个大类,有趣的是高硫油和低硫油没有分别聚集在一起,HCA结果和原油的生物降解程度呈现为良好的耦合关系(图10)。A1类原油的PM等级为0~5,C₂₉NH/C₃₀H为0~0.14;A2类原油的PM等级为5~6,C₂₉NH/C₃₀H为



0.16~0.59; B 类原油的 PM 等级为7, C₂₉NH/C₃₀H 为 4.26。这表明原油中的 REE 浓度和生物降解程度有 密切的联系,可用于不同生物降解程度原油的区分。 在轻微生物降解阶段(PM<4)原油中稀土元素的变 化并不明显,当发生严重一强烈生物降解时(PM> 4), ΣREE、ΣLREE、ΣHREE 和单个 REE 的浓度均随 PM 等级的增大而显著增加(图11)。由此可见,严重 一强烈生物降解作用使得庙西凹陷原油中的 REE 浓 度不断富集,这是因为随着生物降解程度的增加,原 油中的烃类成分被消耗,非烃及沥青质变得相对富 集,导致稀土元素浓度增加。

920

庙西凹陷高硫油和低硫油PAAS规范化后的REE 模式没有显示出明显不同(图8),指示其成因差异对 原油样品的REE配分模式的影响有限。庙西凹陷高 硫油和低硫油的这些参数也没有表现出不同(表2)。 前人还引入ΣLREE/ΣHREE、Sm/Nd、La_N/Yb_N、δEu、 δCe和Pr/Pr*等表征REE分布模式的参数来进行沉积 环境重建和油一油(源)对比^[6,13,34]。然而,随生物降解 程度增强,PAAS规范化后的REE分布曲线变得更为 平滑(图6c),指示不同的REE元素在生物降解过程 中增加程度存在差异。例如Gd和Dy的增加程度就 明显高于Eu和Tb,这一点由稀土元素指标随生物降 解程度增加所发生的规律性变化所证实。随生物降 解程度增加, **SLREE**/SHREE和La_s/Yb_s表现出先降 低后增加的趋势。在轻微生物降解阶段(PM<4), ΣLREE/ΣHREE和La_x/Yb_x显著下降,在严重一强烈 生物降解阶段(PM>4)时,ΣLREE/ΣHREE和La_N/Yb_N 表现为增加的趋势。Sm/Nd、δEu和Pr/Pr*随生物降解 程度的增加均呈现为降低的趋势,δCe表现为微弱增 加的趋势(图 12)。需要注意的是, δEu 和 Pr/Pr^{*}随生 物降解程度的增加而明显减小,具备作为生物降解 程度评价指标的潜力。模仿La_x/Yb_x构建的Gd_y/Yb_x、 Dy_v/Er_v和Eu_v/Lu_v几个新参数也和PM等级显示良好 的相关性(图12)。这种现象可能与生物降解对储层 中油一水一岩相互作用的影响有关。在原油运移聚 集过程中,会发生复杂的油一水一岩相互作用[35]。石 油中的稀土元素除了来源于烃源岩外,还可能来源 于地层水和储集岩。生物降解过程会产生一种酸性



物质,从而影响原油与储层矿物的相互作用。原油 的酸性随着生物降解程度的增加而增强^[36]。大量研 究表明,生物降解过程中形成的有机酸会极大地影 响陆相油的总酸值的结果^[37],例如苏丹 Muglad 和 Melut 盆地以及中国渤海湾盆地的陆相油的总酸值 随着生物降解水平的增加而增加,特别是当PM>4 时^[38]。因此,这些有机酸可能与烃源岩热演化过程中 释放的有机酸相似,能够溶解储集层矿物,析出稀土 元素,导致原油中稀土元素的差异富集。另一方面, 生物降解过程中产生的有机酸盐也可以为稀土元素 提供大量载体。综上,生物降解作用可以使 REE 中 的各个元素浓度均有所增加,但不同元素浓度的增 加程度存在差异。

3.5 稀土元素的地质意义及应用

研究表明原油中的稀土元素主要来自烃源岩中 的有机质,而沉积环境和成熟度对稀土元素的影响 有限。原油在运聚的过程中,次生改造作用会导致 稀土元素发生改变,而生物降解作用是油气藏中最 为普遍的一种次生改造作用。生物降解作用不仅出 现在浅层油气藏中^[27](比如渤海湾盆地歧口凹陷新近 系油气藏),还出现在一些深层油气藏中^[39](比如塔里 木盆地塔北隆起的奥陶系油气藏)。在生物降解的 过程中,微生物会氧化破坏原油中烃类,使原油的品 质发生改变,进而影响勘探和开采策略的选择^[32]。因 此,生物降解作用长期以来都是油气藏研究的重要 内容之一。

原油中的有机分子标志物一直是生物降解作用



(b) histogram of PM scale; (c) histogram of C₂₉NH/C₃₀H



的主要依据^[23,26],这对于低降解程度的原油评估也非 常有效。然而,高程度的生物降解会严重破坏或甚 至完全消耗掉分子标志物,利用这些方法准确评价 生物降解程度时会存在一些困难。如艾伯塔 Peace River地区的油砂绝大部分降解等级均可定为PM5, 但其黏度却呈数量级的差别^[40]。

本研究结果显示,REE浓度随生物降解程度的 增加而显著增大,在高降解原油中更丰富,这和常规 的分子标志物正好相反。原油中REE的初始浓度较 低,而且受烃源岩沉积环境或成熟度的影响有限,因 而轻微程度生物降解作用造成的REE浓度增加就能 够掩盖掉初始来源造成的样品间浓度差异,表现为 高REE浓度的特征。也就是说,轻微到极端各个程 度的生物降解作用都能够在REE浓度上有所体现。 此外,REE浓度随生物降解增强显著增加的情况普 遍存在,这一现象也出现在其他类型的含油气系统 中。如图13所示,准噶尔盆地车排子凸起陆相火山 岩油气藏和塔里木盆地塔北隆起海相碳酸盐岩油气 藏中原油的密度越大,ΣREE浓度越高。考虑到生 物降解作用是这些油气藏原油密度增加的主要原 因^[41],陆相火山岩和海相碳酸盐岩含油气系统中的 原油ΣREE浓度也随生物降解作用增强而增加。这 些原油的ΣREE浓度越高,饱和烃TIC的"UCM"越明 显,m/z 177检测到的25-降藿烷越丰富的事实更加 证实了这一点(图13a2,b2)。此外,Akinlua *et al.*^[42] 在 Niger Delta 的含油气系统中也观察到了这一 现象。

综上,原油中REE浓度能够作为生物降解作用 指标,而且适用于轻微降解到极端的各个阶段和各 种含油气系统的生物降解程度评价。



(a)准格尔盆地车排子凸起原油;(b)塔里木盆地塔北隆起原油

Fig.13 Relationship between ΣREE concentration and extent of crude oil biodegradation (a) crude oil of Chepaizi uplift in Junggar Basin; (b) crude oil of Tabei uplift in Tarim Basin

4 结论

(1) 庙西南洼陷的原油正构烷烃、类异戊二烯、 藿烷和甾烷遭受了不同程度的损耗,指示其遭受了 从无到强烈程度的生物降解作用,对应的生物降解 等级为 PM0~PM7。利用母源和沉积环境相关的 10 项分子参数进行的层次聚类分析结果显示,低硫油 和高硫油具有不同的来源,高硫油来自沙四段烃源 岩的贡献,低硫油来自沙三段烃源岩贡献。

(2) REE 主要赋存于原油中的非烃和沥青质组分,其浓度和配分模式可以用来区分海相和陆相成因油,陆相油比海相油的 REE 浓度高。烃源岩的沉积环境和原油成熟度的变化对 REE 浓度和配分模式的影响有限。

(3) 生物降解作用会导致原油中 REE 发生改 变,随生物降解作用增强,REE 浓度不断增加。由于 不同元素的增加程度不同,REE 模式和一些地球化 学指标,比如 La_x/Yb_x、δEu 和δCe,也随生物降解程度 的增加而变化。总之,REE 可以作为标志物应用于 轻微到极端各个阶段,各种类型含油气系统的生物 降解程度评价。

参考文献(References)

- Henderson P. Rare earth element geochemistry[M]. Amsterdam: Elsevier, 1984: 347-378.
- [2] Murray R W, Buchholtz ten Brink M R, Jones D L, et al. Rare earth elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale[J]. Geology, 1990, 18(3): 268-271.
- [3] 陈宇轩,刘建波. 微生物岩稀土元素恢复古海洋环境的研究综述[J]. 古生物学报,2020,59(4):499-511. [Chen Yuxuan, Liu Jianbo. Review on the research of rare earth elements in microbialites[J]. Acta Palaeontologica Sinica, 2020, 59(4): 499-511.]
- [4] 曹剑,吴明,王绪龙,等.油源对比微量元素地球化学研究进展
 [J].地球科学进展,2012,27(9):925-936. [Cao Jian, Wu Ming, Wang Xulong, et al. Advances in research of using trace elements of crude oil in oil-source correlation[J]. Advances in Earth Science, 2012, 27(9): 925-936.]
- [5] Parnell J. Metal enrichments in solid bitumens: A review[J]. Mineralium Deposita, 1988, 23(3): 191-199.
- [6] Manning L K, Frost C D, Branthaver J F. A neodymium isotopic study of crude oils and source rocks: Potential applications for petroleum exploration[J]. Chemical Geology, 1991, 91(2): 125-138.
- [7] Ramirez-Caro D. Rare earth elements (REE) as geochemical clues to reconstruct hydrocarbon generation history[D]. Manhattan: Kansas State University, 2013: 1-77.
- [8] Mcintire M C. Rare earth elements (REE) in crude oil in the

Lansing-Kansas city formations in central Kansas: Potential indications about their sources, locally derived or long-distance derived[D]. Manhattan: Kansas State University, 2014: 1-55.

- [9] Kwasny B. An investigation of the crude oil in the Spivey-Grabs field of south-central Kansas: An insight into oil type and origin
 [D]. Manhattan: Kansas State University, 2015: 1-75.
- [10] Jiao W W, Yang H J, Zhao Y, et al. Application of trace elements in the study of oil-source correlation and hydrocarbon migration in the Tarim Basin, China[J]. Energy Exploration & Exploitation, 2010, 28(6): 451-466.
- [11] Akinlua A, Torto N, Ajayi T R. Determination of rare earth elements in Niger Delta crude oils by inductively coupled plasmamass spectrometry[J]. Fuel, 2008, 87(8/9): 1469-1477.
- Shi C H, Cao J, Bao J P, et al. Source characterization of highly mature pyrobitumens using trace and rare earth element geo-chemistry: Sinian-Paleozoic paleo-oil reservoirs in South China
 [J]. Organic Geochemistry, 2015, 83-84: 77-93.
- [13] Gao P, Liu G D, Jia C Z, et al. Evaluating rare earth elements as a proxy for oil-source correlation. A case study from Aer Sag, Erlian Basin, northern China[J]. Organic Geochemistry, 2015, 87: 35-54.
- [14] Gao P, Liu G D, Wang Z C, et al. Rare earth elements (REEs) geochemistry of Sinian–Cambrian reservoir solid bitumens in Sichuan Basin, SW China: Potential application to petroleum exploration[J]. Geological Journal, 2017, 52(2): 298-316.
- [15] Chen Z H, Simoneit B R T, Wang T G, et al. Molecular markers, carbon isotopes, and rare earth elements of highly mature reservoir pyrobitumens from Sichuan Basin, southwestern China: Implications for Precambrian–Lower Cambrian petroleum systems [J]. Precambrian Research, 2018, 317: 33-56.
- [16] Niu Z C, Meng W, Wang Y S, et al. Characteristics of trace elements in crude oil in the east section of the south slope of Dongying Sag and their application in crude oil classification[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2022, 209: 109833.
- [17] 赵野,杨海风,黄振,等.渤海海域庙西南洼陷走滑构造特征 及其对油气成藏的控制作用[J].油气地质与采收率,2020,27 (4):35-44. [Zhao Ye, Yang Haifeng, Huang Zhen, et al. Strikeslip structural characteristics and its controlling effect on hydrocarbon accumulation in Miaoxinan Sag, Bohai Sea[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2020, 27(4): 35-44.]
- [18] 薛永安,王飞龙,汤国民,等. 渤海海域页岩油气地质条件与 勘探前景[J]. 石油与天然气地质,2020,41(4):696-709. [Xue Yong'an, Wang Feilong, Tang Guomin, et al. Geological condition and exploration prospect of shale oil and gas in the Bohai Sea[J]. Oil & Gas Geology, 2020, 41(4): 696-709.]
- [19] 孙哲,于海波,彭靖淞,等.渤海湾盆地庙西中南洼围区原油 成因类型及分布主控因素[J]. 吉林大学学报(地球科学版),
 2021,51(6):1665-1677. [Sun Zhe, Yu Haibo, Peng Jingsong, et al. Genetic types and main controlling factors of crude oil distri-

bution in south-central Miaoxi Depression of Bohai Bay Basin [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2021, 51 (6): 1665-1677.]

- [20] 刘丹丹,汤国民,王飞龙. 渤海海域东部凹陷烃源岩特征及油 源分析[J]. 西安石油大学学报(自然科学版),2020,35(1):9-17,27. [Liu Dandan, Tang Guomin, Wang Feilong. Characteristics of hydrocarbon source rocks and analysis of oil source in eastern sag of Bohai Sea area[J]. Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science Edition), 2020, 35(1): 9-17, 27.]
- [21] 孙哲,彭靖淞,江尚昆,等. 渤海海域庙西中南洼围区烃源岩 有机相与测井评价[J]. 岩性油气藏,2020,32(1):102-110.
 [Sun Zhe, Peng Jingsong, Jiang Shangkun, et al. Organic facies and well logging evaluation of source rocks in centeral-south sag of Miaoxi Depression and its surrounding areas, Bohai Sea[J].
 Lithologic Reservoirs, 2020, 32(1): 102-110.]
- [22] 汤国民,王飞龙,万琳,等. 渤海海域莱州湾凹陷油源特征及 原油成因类型[J]. 西安石油大学学报(自然科学版),2021,36 (1):28-36,44. [Tang Guomin, Wang Feilong, Wan Lin, et al. Characteristics of oil source and genetic types of crude oil in Laizhouwan Depression, Bohai Sea[J]. Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science Edition), 2021, 36(1): 28-36, 44.]
- [23] Peters K E, Walters C C, Moldowan J M. The biomarker guide[M]. 2nd ed. New York: Cambridge University Press, 2004.
- [24] Larter S, Wilhelms A, Head I, et al. The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface: Part 1: Biodegradation rates in petroleum reservoirs[J]. Organic Geochemistry, 2003, 34(4): 601-613.
- [25] Larter S, Huang H P, Adams J, et al. The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface: Part II-Geological controls on subsurface biodegradation fluxes and constraints on reservoir-fluid property prediction[J]. AAPG Bulletin, 2006, 90 (6): 921-938.
- [26] Larter S, Huang H P, Adams J, et al. A practical biodegradation scale for use in reservoir geochemical studies of biodegraded oils
 [J]. Organic Geochemistry, 2012, 45: 66-76.
- [27] Sun P, Cai C F, Tang Y J, et al. A new approach to investigate effects of biodegradation on pyrrolic compounds by using a modified Manco scale[J]. Fuel, 2020, 265: 116937.
- [28] 肖洪,李美俊,杨哲,等.不同环境烃源岩和原油中C₁₉~C₂₃三 环萜烷的分布特征及地球化学意义[J].地球化学,2019,48
 (2):161-170. [Xiao Hong, Li Meijun, Yang Zhe, et al. Distribution patterns and geochemical implications of C₁₉~C₂₃ tricyclic terpanes in source rocks and crude oils occurring in various depositional environments[J]. Geochimica, 2019, 48(2): 161-170.]
- [29] Peters K E, Moldowan J M. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum[J]. Organic Geochemistry, 1991, 17(1): 47-61.

- [30] Volkman J K. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter[J]. Organic Geochemistry, 1986, 9(2): 83-99.
- [31] Head I M, Jones D M, Larter S R. Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil[J]. Nature, 2003, 426 (6964): 344-352.
- [32] Wang W F, Qin Y, Sang S X, et al. Geochemistry of rare earth elements in a marine influenced coal and its organic solvent extracts from the Antaibao mining district, Shanxi, China[J]. International Journal of Coal Geology, 2008, 76(4): 309-317.
- [33] Abanda P A, Hannigan R E. Effect of diagenesis on trace element partitioning in shales[J]. Chemical Geology, 2006, 230(1/ 2): 42-59.
- [34] Bau M, Dulski P. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa[J]. Precambrian Research, 1996, 79(1/2): 37-55.
- [35] Pan C C, Feng J H, Tian Y M, et al. Interaction of oil components and clay minerals in reservoir sandstones[J]. Organic Geochemistry, 2005, 36(4): 633-654.
- [36] Barth T, Høiland S, Fotland P, et al. Acidic compounds in biodegraded petroleum[J]. Organic Geochemistry, 2004, 35(11/ 12): 1513-1525.
- [37] Tomczyk N A, Winans R E, Shinn J H, et al. On the nature and origin of acidic species in petroleum. 1. Detailed acid type distribution in a California crude oil[J]. Energy & Fuels, 2001, 15 (6): 1498-1504.
- [38] 窦立荣,侯读杰,程顶胜,等.高酸值原油的成因与分布[J].石油学报,2007,28(1):8-13. [Dou Lirong, Hou Dujie, Cheng Dingsheng, et al. Origin and distribution of high-acidity oils[J]. Acta Petrolei Sinica, 2007, 28(1): 8-13.]
- [39] Chai Z, Chen, Z H, Patience R., et al. Light hydrocarbons and diamondoids in deep oil from Tabei of Tarim Basin: Implications on petroleum alteration and mixing[J]. Marine and Petroleum Geology, 2022,138:105565.
- [40] Chang X C, Wang T G, Li Q M, et al. Charging of Ordovician reservoirs in the Halahatang Depression (Tarim Basin, NW China) determined by oil geochemistry[J]. Journal of Petroleum Geology, 2013, 36(4): 383-398.
- [41] Zhu G Y, Zhang S C, Su J, et al. Alteration and multi-stage accumulation of oil and gas in the Ordovician of the Tabei uplift, Tarim Basin, NW China: Implications for genetic origin of the diverse hydrocarbons[J]. Marine and Petroleum Geology, 2013, 46: 234-250.
- [42] Akinlua A, Ajayi T R, Adeleke B B. Organic and inorganic geochemistry of northwestern Niger Delta oils[J]. Geochemical Journal, 2007, 41(4): 271-281.

Response of Rare Earth Elements in Crude Oil to Biodegradation: A case from the Miaoxi Sag, Bohai Bay Basin

SUN Peng^{1,2}, YANG HaiFeng³, WANG FeiLong³, TANG GuoMin³, WANG GuangYuan³,

TANG YouJun^{2,4}

1. School of Petroleum Engineering, Yangtze University, Wuhan 430100, China

2. Key Laboratory of Exploration Technologies for Oil and Gas Resources, Ministry of Education, Yangtze University, Wuhan 430100, China

3. Tianjin Branch of China National Offshore Oil Corporation, Tianjin 300459, China

4. College of Resources and Environment, Yangtze University, Wuhan 430100, China

Abstract: [Objective] Rare earth elements (REE) in crude oil contain valuable geochemical information and are widely used in oil-oil (source) comparisons and sedimentary environment reconstructions. However, the effect of biodegradation on REE concentrations and patterns remains unclear. [Methods] Crude oil in the Miaoxi Sag of the Bozhong Depression in the Bohai Bay Basin has been subjected to varying degrees of biodegradation. In this study, 14 crude oil samples from the area were tested for molecular markers and inorganic elements, using Gas chronmatography-Mass spectrometry (GC-MS) and Inductively coupled plasma-Mass spectrometry (ICP-MS). The degree of biodegradation in the crude oil was recognized by n-alkane intactness and 25-norbornane content. [Results] It was found that the crude oil samples in the study area were distributed from PM0 to PM7, with a high biodegradation gradient. Large gammacerane content and high levels of C_{35} hopanes were detected in the high-sulfur oil, which suggests they were derived from the contribution of more reducing and high salinity Es_4 source rocks. The low-sulfur oil contained low levels of gammacerane and C₃₅ hopanes, high C₂₇ disteranes and high 4-methyl steranes, mainly derived from Es₃ source rocks. [Conclusions] Comparison revealed that lacustrine crude oils generally have higher REE concentrations than marine crude oils. The REE concentrations and distribution patterns are useful for distinguishing lacustrine oils from marine oils. Sedimentary environment and maturity have limited influence on the REE concentration and distribution pattern in crude oil, whereas biodegradation has a large influence on these factors. The REE concentration in crude oil increases during the biodegradation process, and the REE patterns and some indicators (e.g., $La_{\lambda}/Yb_{\lambda}$, δEu , δCe) also change regularly with the degree of biodegradation. In summary, REE concentrations are useful markers for evaluating the extent of biodegradation over a slight to extreme range and in various petroleum systems. **Key words**: rare earth elements; crude oil; biodegradation; biomarkers