

文章编号: 1000-0550(2017)01-0193-10

doi: 10.14027/j.cnki.cjxb.2017.01.019

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

程熊^{1,2}, 侯读杰^{1,2}, 徐长贵³, 王飞龙³

1. 中国地质大学(北京)能源学院/海相储层演化与油气富集机理教育部重点实验室, 北京 100083

2. 中国地质大学(北京)能源学院/页岩气勘察与评价国土资源部重点实验室, 北京 100083

3. 中海石油(中国)有限公司天津分公司, 天津 300452

摘要 对渤海湾盆地一系列生物降解原油的色谱—质谱分析结果表明, 庙西凹陷 PL15-8D 与 PL9-4 井四个严重生物降解原油三环萜烷系列分布较为异常, 主要表现为以 C₂₃ 为主峰的后峰型、C₂₀ 与 C₂₃ 为主峰的微弱双峰型以及以 C₂₀ 与 C₂₄ 为主峰的双峰型分布模式。强烈的生物降解作用导致 C₁₉~C₂₃ 三环萜烷优先于 C₂₄₊ 三环萜烷被不同程度地侵蚀, 是形成这一异常分布的根本原因。三环萜烷系列相对丰度与绝对浓度的变化规律表明, 不同碳数三环萜烷的生物降解作用同时发生, 但其降解速率有明显差别, 即抗生物降解能力不同。三环萜烷系列化合物(除 C₂₀ 三环萜烷以外)的抗生物降解能力具有随碳数增加而增强的趋势, 而 C₂₀ 三环萜烷抗降解能力似乎强于 C₂₁~C₂₃ 三环萜烷。原油中未检测到脱甲基三环萜烷, 表明三环萜烷的降解并非通过微生物的脱甲基化作用, 推测其降解途径是微生物氧化三环萜烷 C 环支链末端的甲基, 形成对应的羧酸化合物。四个原油样品甾烷、藿烷与三环萜烷被微生物严重侵蚀, 不能用于油源对比研究, 而三芳甾烷未受生物降解影响, 可作为研究区严重生物降解原油油源对比的有效指标。

关键词 生物降解; 三环萜烷; 原油; 庙西凹陷; 渤海湾盆地

第一作者简介 程熊, 男, 1989 年出生, 博士研究生, 油气成藏地球化学, E-mail: zhangdadexiaoxiong@163.com

通讯作者 侯读杰, 男, 教授, E-mail: houdj@189.cn

中图分类号 P618 **文献标识码** A

0 引言

1969 年 Winters *et al.*^[1] 将油藏中原油正构烷烃的损失归因于微生物作用, 自此微生物降解作用成为被广泛接受的概念。Hunt^[2] 认为全球已知油藏中的 1/5 以上可能被生物降解作用改造或破坏过。生物降解作用严重影响了原油的化学组成和物理性质。随生物降解作用增强, 原油饱和烃含量、API 度降低, 黏度、密度、硫含量、酸值以及极性化合物含量逐渐增加^[3-7]。实验室和经验的观察表明原油的生物降解作用是一个准阶梯式的过程, 生物标志化合物会依不同的优先次序被消耗掉^[8-11]。一般认为, 生物标志化合物抵御生物降解的能力由弱到强的顺序为: 正构烷烃、异构烷烃、类异戊二烯烷烃、二环倍半萜烷、藿烷(形成 25-降藿烷)、甾烷、藿烷(不形成 25-降藿烷)、重排甾烷、芳香甾烷、卟啉。

三环萜烷作为来源于原生动细胞膜的三环六

异戊二烯醇或三萜类的降解产物, 广泛分布于烃源岩和原油中^[4]。Anders *et al.*^[12] 首先在 Uinta 盆地绿河页岩中检测到 C₂₀~C₂₆ 三环萜烷。前人在诸多甾烷与藿烷被不同程度生物降解的原油与油砂抽提物中检测到三环萜烷未被微生物侵蚀, 因而认为它们具有非常强的抗生物降解能力^[10-16], 并据此提出三环萜烷可用于生物降解原油的油源对比研究。但值得注意的是, 在一些深度生物降解的原油与油砂或微生物降解作用模拟实验中均发现了三环萜烷被微生物降解的直接或间接证据。Connan^[3] 发现 St Aubin 沥青中甾烷类、藿烷系列与三环萜烷被微生物完全消除; Jiang *et al.*^[17] 在克拉玛依油田强烈生物降解原油中检测到 C₁₉~C₂₈ 脱甲基三环萜烷, 并认为它们是由三环萜烷经微生物降解作用所形成的; Cassani^[18] 与 Alberdi *et al.*^[19] 分别委在内瑞拉 Cerro Negro 与 Bolivar Coastal 油田重质原油中检测到 C₂₂~C₂₉ 脱甲基三环萜烷, 也认为它们来源于微生物作用下三环萜烷的脱

收稿日期: 2016-03-25; 收修改稿日期: 2016-05-09

基金项目: 中海石油(中国)有限公司天津分公司科技项目(CCL2015TJXZSST0436) [Foundation: Science and Technology Project of Tianjin Branch of CNOOC, No. CCL2015TJXZSST0436]

甲基化作用; Bost *et al.*^[20] 在喜氧细菌模拟生物降解作用的实验中发现 C_{28} 三环萜烷相对于 $C_{29} \sim C_{30}$ 三环萜烷被优先降解。Alberdi *et al.*^[19] 的研究表明, $C_{26} \sim C_{30}$ 三环萜烷每一对非对映异构体中后洗脱的异构体被优先降解; Peters *et al.*^[21] 在 Maturin 盆地强烈生物降解原油中也检测到类似的现象, 但与 Alberdi *et al.*^[19] 的检测结果不同的是, 该原油中尽管也存在丰富的脱甲基藿烷, 但却不含脱甲基三环萜烷, 表明三环萜烷的生物降解并非总是脱去 C-10 位的角甲基形成 17-降三环萜烷。

上述实例表明, 三环萜烷系列化合物可以被微生物降解是客观存在的现象, 但在强烈生物降解条件下不同碳数三环萜烷 (尤其是 $C_{19} \sim C_{26}$ 三环萜烷) 对生物降解作用易感性的研究仍较为薄弱, 三环萜烷的生物降解机理也尚无定论。

笔者在研究渤海湾盆地原油时, 在一系列生物降解原油和油砂抽提物中发现 4 个深度降解的原油 (庙西北凸起 PL15-8D 井与 PL9-4 井原油) 饱和烃馏分中三环萜烷的分布十分异常。深入剖析这些原油中三环萜烷系列与其他生物标志化合物的分布特征, 对强烈生物降解原油生物降解级别的精细度量、三环萜烷的生物降解机理、不同碳数三环萜烷对微生物降解作用的易感性以及将三环萜烷等生物标志化合物作为生物降解原油油源对比参数有效性的确定均有所裨益。

1 样品与实验

本文中三环萜烷遭受生物降解的原油样品采自渤海湾盆地东部庙西北凸起的 PL15-8D 井与 PL9-4 井, 其埋深分别介于 1 031 ~ 1 758 m、967 ~ 982 m, 层位包括明化镇组上段 (N_2m^u) 与下段 (N_2m^l)。

首先用正己烷沉淀原油中的沥青质, 然后用柱层把脱沥青质原油分离成饱和烃 (正己烷作冲洗剂)、芳香烃 (甲苯作冲洗剂) 和非烃 (甲苯+乙醇作冲洗剂)。然后对饱和烃馏分进行色谱、色谱—质谱 (GC-MS) 分析。

色谱分析: HP6890N 气相色谱仪, HP-PONA 毛细柱, 0.23 mm×50 m, 膜厚 0.5 μm , 初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$, 恒温 3 min, 以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 300 $^{\circ}\text{C}$ 后恒温 25 min, 氮气流速为 1.0 mL/min, 分流比为 20 : 1, 进样温度 300 $^{\circ}\text{C}$, FID 检测器温度为 300 $^{\circ}\text{C}$ 。

饱和烃色谱—质谱分析条件: 色谱—质谱仪型号为 HP GC 6890/5973MSD。色谱柱为 HP-5MS 弹性

石英毛细柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm), 以脉冲不分流方式进样, 脉冲压力为 15 psi, 进样器温度 300 $^{\circ}\text{C}$, He 为载气, 流速 1 mL/min。升温程序如下: 初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$, 恒温 2 min 后, 以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 310 $^{\circ}\text{C}$, 并维持恒温 18 min, EI 电离方式, 电离能量 70eV, 采用内标法对正构烷烃进行定量, 正构烷烃的标样为 $C_{24}D_{50}$, 甾萜类标样为 5 α -雄甾烷。

2 结果与讨论

2.1 链烷烃

链烷烃是原油中的优势组分, 包括正构烷烃和支链烷烃, 也是最易遭受生物降解的一类化合物。在正常原油中链烷烃的相对含量常大于 50%, 在遭受生物降解作用以后, 其含量则大幅降低, 在色谱图上链烷烃不同程度的缺失, 甚至是形成大量未分辨的复杂混合物 (Unresolved Complex Mixture, UCM)^[22], 使色谱基线抬升形成一个大鼓包, 即 UCM 鼓包。如图 1 所示, 4 个油样饱和烃馏分中正构烷烃与类异戊二烯烷烃均被完全消除, 色谱基线抬升, 形成大的 UCM 鼓包, 表明这些原油至少遭受了 PM4 级生物降解作用^[4]。

2.2 甾萜类与三芳甾烷

甾萜类化合物作为一种来源于真核生物的生物标记物被广泛用于有机质生源、热演化程度与油源对比等研究。一般认为规则甾萜较重排甾萜、孕甾萜与升孕甾萜对生物降解作用更为敏感^[4], 即生物降解作用进行到一定程度时, 细菌优先消除规则甾萜, 从而导致重排甾萜、孕甾萜与升孕甾萜相对于规则甾萜富集。

PL15-8D 与 PL9-4 井四个生物降解原油甾萜类分布特征相似, $C_{27} \sim C_{29}$ 规则甾萜均被大量侵蚀, 仅残留较低丰度的 $C_{27}\alpha\alpha\alpha 20S$ 与 $C_{29}\alpha\alpha\alpha 20S$ 甾萜异构体 (图 2)。重排甾萜与孕甾萜未受生物降解影响, 并相对富集成为优势化合物, 四个油样 C_{27} 重排甾萜 / $\Sigma C_{27} \sim C_{29}$ 规则甾萜比值分布范围为 1.08 ~ 1.46, (孕甾萜 + 升孕甾萜) / $\Sigma C_{27} \sim C_{29}$ 规则甾萜比值介于 0.54 ~ 0.74。尽管 PL15-1 井 1 683 ~ 1 695 m 明下段原油 $C_{27} \sim C_{29}$ 规则甾萜各异构体分布较为完整, 但其藿烷被微生物降解, 形成了较高丰度的 25-降藿烷, 并且孕甾萜与 C_{27} 重排甾萜丰度相对较高, 推测规则甾萜可能被轻微生物降解。

通常三芳甾烷具有非常强的抗生物降解能力, 只有在 $C_{27} \sim C_{29}$ 规则甾萜, 藿烷与 $C_{27} \sim C_{29}$ 重排甾萜被

严重降解时三芳甾烷才会被明显降解。因此, 该类化合物被广泛用于油源对比和烃源岩与原油的成熟度研究^[4]。

如图 2 所示, PL15-1 井 1 683~1 695 m 明下段原油与 PL15-8D、PL9-4 井原油具有相似的三芳甾烷分布特征, 均以 $C_{26}20R+C_{27}20S$ 为主峰, $C_{26}20S$ 、 $C_{28}20S$ 、 $C_{27}20R$ 与 $C_{28}20R$ 异构体丰度相当, 这些油样 C_{26} ~ C_{28} 三芳甾烷均未受生物降解影响, 而普遍缺失 C_{20} 与 C_{21} 三芳甾烷则可能是因为它们优先在水洗作用过程中被消除。由于三芳甾烷未受生物降解影响, 其分布的一致性可以作为这些原油具有相同来源的有利证据。

2.3 藿烷系列

藿烷类化合物是来源于细菌生源、广泛分布于地质体中的一类生物标志化合物^[4]。藿烷抗生物降解能力强于链烷烃、无环类异戊二烯烷烃和二环倍半萜烷等。当原油遭受严重生物降解时, 藿烷脱去 C-10 位的甲基形成 25-降藿烷^[13-14, 22-25], 但也有研究表明藿烷受生物降解作用并非一定形成 25-降藿烷^[3, 16, 20, 26]。藿烷系列生物标志物分子结构中, 在失去了 C-10 位上的角甲基后即转变成 25-降藿烷系列。失去了 C-10 位角甲基的藿烷系列标志物在离子源遭受电子轰击后发生断裂时, 其基峰由原来的 m/z 191 变成了 m/z 177^[4, 27]。

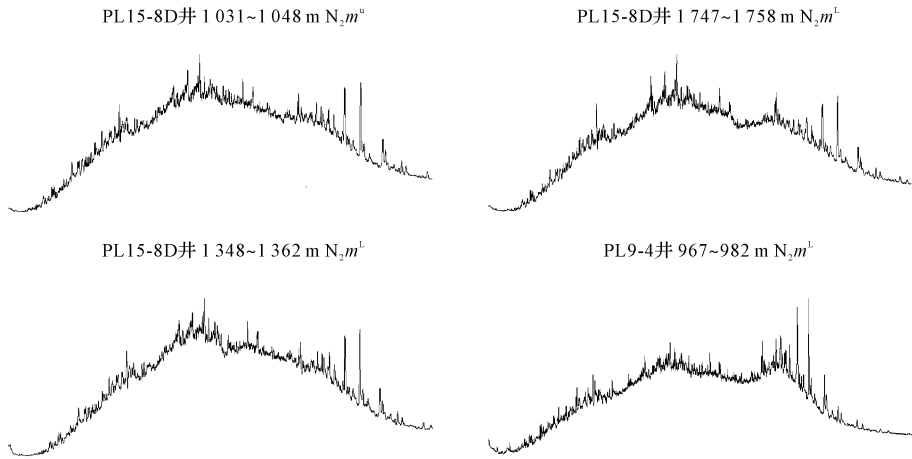


图 1 原油饱和烃馏分气相色谱图

Fig.1 Gas chromatograms of saturate fractions of crude oils

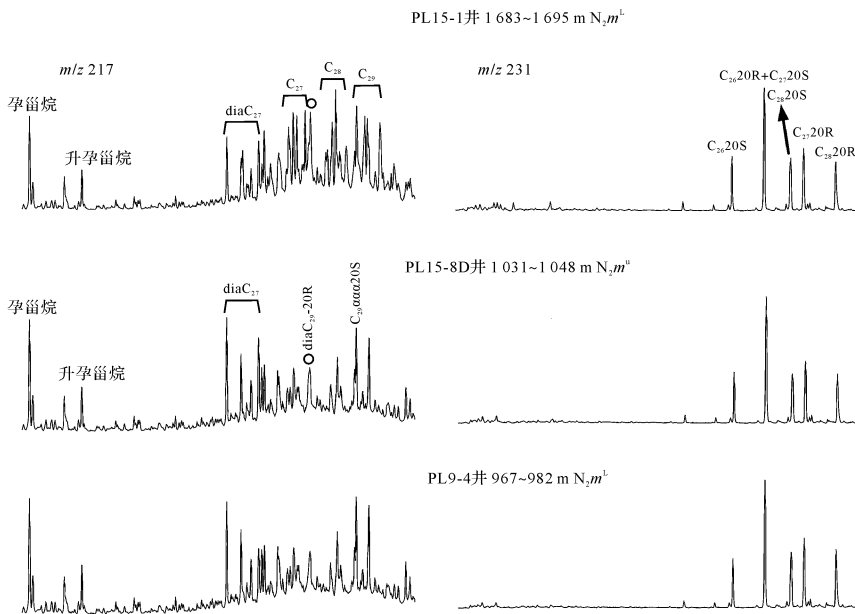


图 2 生物降解原油甾烷类与三芳甾烷分布特征

Fig.2 Mass fragmentograms (m/z 177 and m/z 231) showing steranes and triaromatic steroids in crude oils

如图3、图4所示,PL15-8D与PL9-4井四个原油样品藿烷系列分布特征十分相似,在 m/z 191质量色谱图上,常规藿烷系列化合物(C_{27} 、 C_{29} ~ C_{35} 藿烷),尤其是 C_{31} ~ C_{35} 升藿烷,几乎被完全消除,仅残留低丰度的Ts、Tm、 C_{29} 降藿烷与 C_{30} 藿烷同系物,而 C_{29} 25-降藿烷则占绝对优势。原油饱和烃馏分 m/z 177质量色谱图上均检测出完整的25-降藿烷系列化合物(图3中 D_{26} ~ D_{34})。25-降藿烷系列化合物分布特征与常规藿烷相似,只是向下移动一个碳数。 C_{30} 17 α (H), 21 β (H)-藿烷的单个差向异构体对应于 C_{29} 25-降-17 α (H), 21 β (H)-藿烷(D_{29}),而每对 C_{31} - C_{35} 17 α (H), 21 β (H)-藿烷($22S+22R$)的差向异构体对应两个 C_{30} - C_{34} 25-降藿烷(D_{30} ~ D_{34})差向异构体,有所不同的是,25-降藿烷系列以 C_{29} 17 α (H), 21 β (H)-降藿烷脱甲基形成的 C_{28} 25-降藿烷(D_{28})为主峰。25-降藿烷相对丰度的差异反映了原油生物降解程度的差别,生物降解越严重,藿烷消耗越多,25-降藿烷系列化合物相对越富集。PL15-8D井由浅到深3个油样的25-降藿烷/ C_{30} 藿烷比值依次递增,分别为5.88、5.91、6.16,表明原油生物降解程度依次增加。PL9-4井原油25-降藿烷/ C_{30} 藿烷比值为7.24,反映了原油生物降解作用之强烈。

2.4 三环萜烷的异常分布

研究表明,渤海湾盆地渤中凹陷、渤东凹陷以及庙西凹陷主要发育有沙河街组烃源岩(包括沙一段

与沙三段)与东营组烃源岩。沙河街组烃源岩三环萜烷(TT)系列的分布特征较相似,呈以 C_{21} 或 C_{23} 为主峰的正态分布。东营组烃源岩三环萜烷呈以 C_{21} 为主峰的正态分布,但其中来源于高等植物生源的 C_{19} 、 C_{20} 三环萜烷与 C_{24} 四环萜烷(C_{24} TeT)丰度相对高于沙河街组烃源岩。此前在渤海湾盆地已发现的正常原油和生物降解原油三环萜烷也均呈以 C_{21} 或 C_{23} 为主峰的正态分布^①、^②[28-37]。如图4(a)所示,PL15-1井1683~1695 m明下段原油具有典型的沙河街组烃源岩的三环萜烷分布特征。

本次研究中发现PL15-8D与PL9-4井四个严重生物降解原油三环萜烷的分布与前人报道的具有显著的差异性。如图4所示,PL15-8D井1031~1048 m明化镇组上段(b)原油 C_{19} ~ C_{21} 三环萜烷丰度相对较低,呈以 C_{23} 为主峰的后峰型分布;1348~1362 m明化镇组下段(c)原油 C_{21} 三环萜烷丰度明显偏低,呈以 C_{20} 和 C_{23} 为主峰的微弱双峰型分布;PL15-8D井1031~1048 m明化镇组下段(d)与PL9-4井967~982 m明化镇组下段(e)原油 C_{21} 与 C_{23} 三环萜烷丰度更低,而 C_{20} 三环萜烷相对丰度变化不大,形成以 C_{20} 和 C_{24} 为主峰的双峰型分布。

2.5 三环萜烷异常分布的成因

原油的物理性质与化学组成取决于其母岩的性质,运移分馏以及在储层中的次生变化。PL15-8D与PL9-4井生物降解原油与沙河街组以及东营组烃源

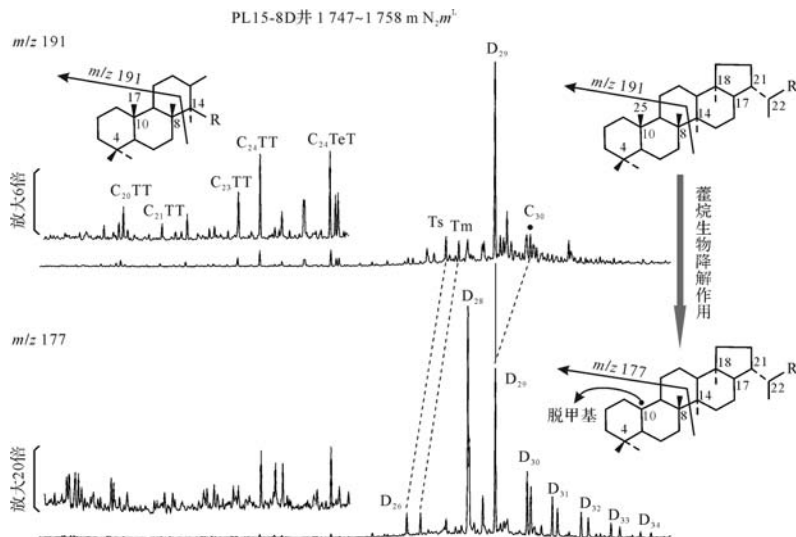


图3 严重生物降解原油三环萜烷、藿烷与25-降藿烷系列化合物(m/z 191, m/z 177)分布特征及藿烷生物降解机理示意图
Fig.3 Mass fragmentograms (m/z 191 and m/z 177) showing tricyclic terpanes, hopanes and 25-norhopanes in saturate fractions of crude oils and biodegradation mechanism of hopanes

①张敏等. 庙西北洼生烃潜力研究及有利成藏区带预测. 2014.

②侯读杰等. 黄河口东洼-庙西南洼资源评价及有利成藏区带预测. 2016.

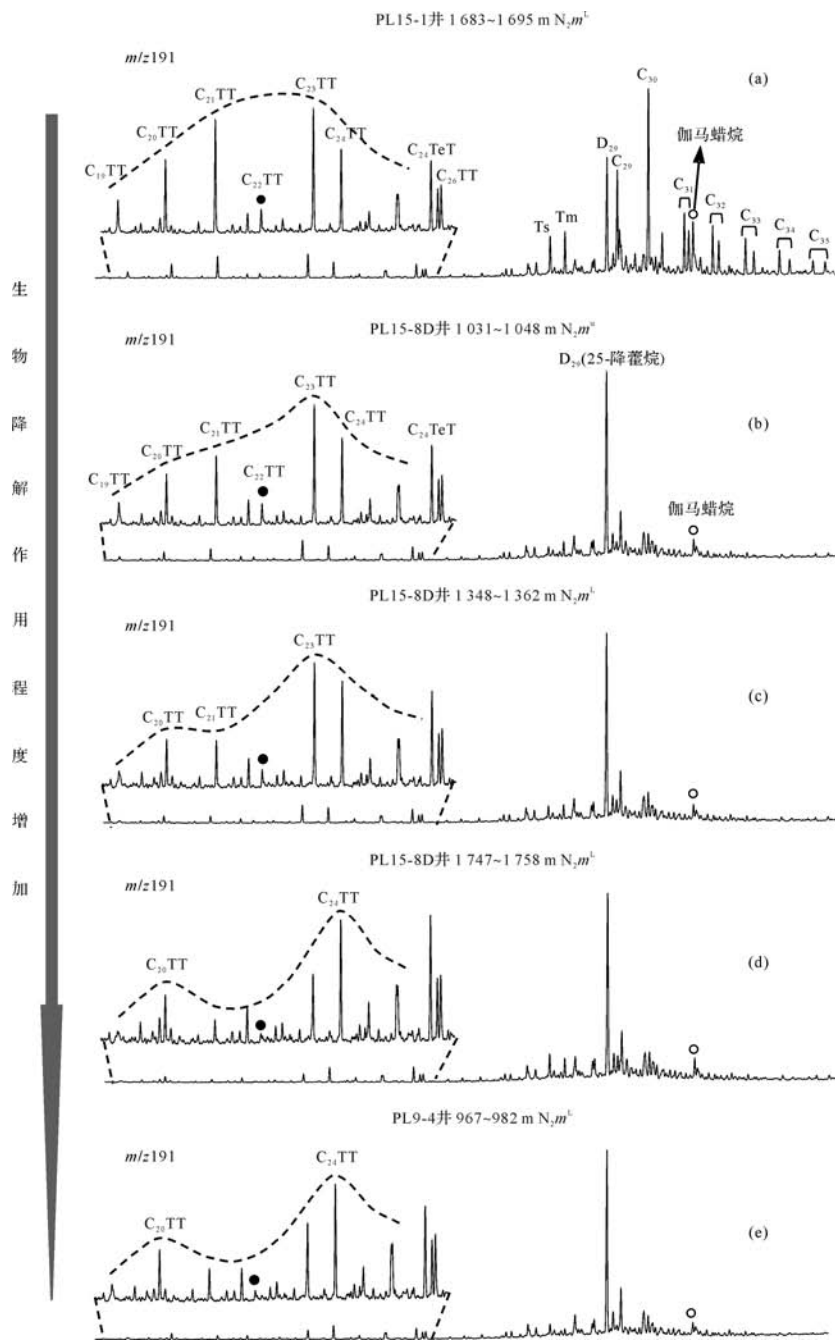


图 4 生物降解原油三环萜烷与藿烷系列化合物($m/z191$)分布特征图

Fig.4 Mass fragmetograms ($m/z191$) showing tricyclic diterpanes and pentacyclic triterpanes in saturate fractions of crude oils

岩三环萜烷明显不同,因此,三环萜烷的这一异常分布模式不可能是继承于某一套烃源岩或由多套烃源岩多期生排烃混合所致。三环萜烷为非极性化合物,在运移过程中不会发生运移分馏效应,因而运移不会导致三环萜烷系列分布面貌的改变。前已述及原油规则甾烷与藿烷系列几乎被微生物消耗殆尽,重排甾烷与三芳甾烷未受影响,按照 Peters 与 Moldowan 的评价标准^[4],其降解级别已达到 7~8 级。在如此强

烈的生物降解作用下,三环萜烷很有可能发生生物降解,从而形成这一异常分布特征。

如图 4(a)所示,PL15-1 原油具有典型的三环萜烷分布特征,尽管藿烷系列被大量侵蚀,形成了高丰度的 25-降藿烷,但三环萜烷的分布并未受生物降解作用影响。PL15-8D 井(b)原油生物降解程度明显增加,藿烷几乎被消耗殆尽, $m/z191$ 质量色谱图以 C_{29} 25-降藿烷(D_{29})占绝对优势。该原油 $C_{19} \sim C_{21}$ TT

被轻微降解, $C_{23} \sim C_{26}$ TT 与 C_{24} TeT 相对未受降解影响。PL15-8D 井(c)原油 $C_{19} \sim C_{23}$ TT, 尤其是 C_{21} TT, 相对于 $C_{24} \sim C_{26}$ TT 与 C_{24} TeT 进一步损失。PL15-8D 井(d)与 PL9-4 井(e)原油生物降解程度更高, 其 $C_{21} \sim C_{23}$ TT 被大量侵蚀, C_{20} TT 受降解影响相对较小, 而 C_{24} TT $\sim C_{26}$ TT 与 C_{24} TeT 仍无明显被侵蚀的迹象。从三环萜烷的分布来看, 这四个原油三环萜烷的降解程度依次增加, 并且 $C_{19} \sim C_{23}$ 三环萜烷相对于 C_{24} 三环萜烷异常优先地被生物降解。

图 5a、5b 为 $C_{19} \sim C_{26}$ 三环萜烷分别与孕甾烷、 C_{27} 重排甾烷 ($diaC_{27}$) 比值随生物降解作用程度的变化趋势图。图 5 中(a)代表三环萜烷未受降解的 PL15-1 井原油, (b)~(d)代表三环萜烷被生物降解的 PL15-8D 井原油, 其深度与层位信息见图 4。从图中可知的 $C_{19} \sim C_{26}$ 三环萜烷相对丰度均随生物降解程度增加而逐渐降, 这表明 $C_{19} \sim C_{26}$ 三环萜烷的微生物降解作用是同步进行的。但 $C_{19} \sim C_{23}$ TT 的相对丰度降低幅度较大, 而 $C_{24} \sim C_{26}$ TT 相对丰度仅有少量降

低, 表明 $C_{19} \sim C_{23}$ 三环萜烷相对于 $C_{24} \sim C_{26}$ 三环萜烷优先被微生物降解。

研究表明, 三环萜烷被生物降解的 PL15-8D 与 PL9-4 井四个原油以及三环萜烷未遭受微生物侵蚀的 PL9-2、PL9-4、PL9-5、PL13-1D、PL15-1、PL20-1 井原油均来源于沙河街组烃源岩(未发表的数据)。图 6a、6b 分别这些原油 $C_{19} \sim C_{23}/C_{26}$ 三环萜烷、 $C_{24} \sim C_{25}/C_{26}$ 三环萜烷比值与 25-降藿烷/ C_{30} 藿烷比值的关系图。图 6b 中(b)~(e)代表 PL15-8D 与 PL9-4 井四个油样, 其深度与层位信息见图 4。由图 6a、6b 可知, 随生物降解程度增加, $C_{19} \sim C_{23}$ 三环萜烷相对 C_{26} 三环萜烷丰度显著降低, 而 $C_{24} \sim C_{25}$ 三环萜烷相对丰度变化不大, 但 PL15-8D 井三个油样 C_{24} TT/ C_{26} TT 与 C_{25} TT/ C_{26} TT 比值略有降低。这表明 $C_{19} \sim C_{23}$ 三环萜烷抗生物降解能力明显弱于 $C_{24} \sim C_{26}$ 三环萜烷, C_{24} 与 C_{25} 三环萜烷抗生物降解能力相对弱于 C_{26} 三环萜烷。

图 7a 为 PL15-8D 井三个油样((b)~(d), 深度层位信息见图 4)中 $C_{19} \sim C_{26}$ 三环萜烷的绝对浓度分

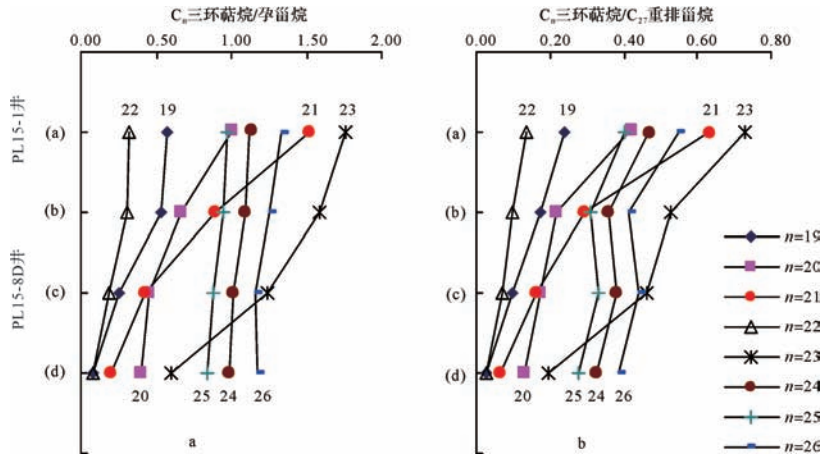


图 5 三环萜烷相对丰度随生物降解程度变化趋势

Fig.5 Diagram showing the biodegradation of C_{19} to C_{26} tricyclic terpanes in the severely biodegraded oils

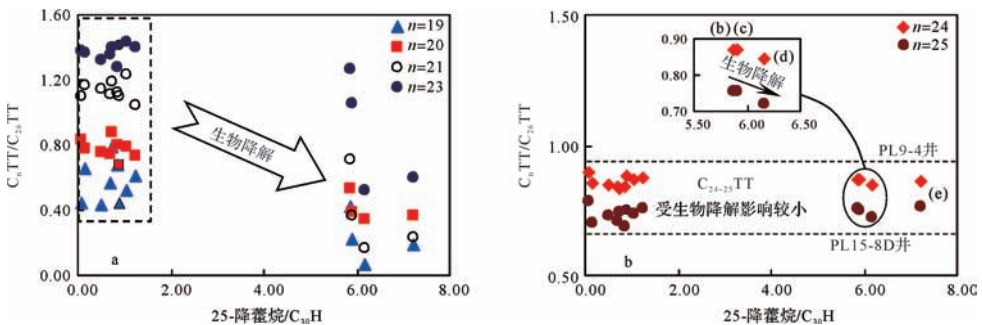


图 6 $C_{19} \sim C_{25}$ 三环萜烷相对丰度与生物降解作用程度的相关关系

Fig.6 Relationship between alteration of C_{19} to C_{25} tricyclic terpanes (C_n/C_{26} TT, $n=19$ to 25) and biodegradation of C_{30} hopane (C_{29} 25-norhopane/ C_{30} hopane) in crude oils

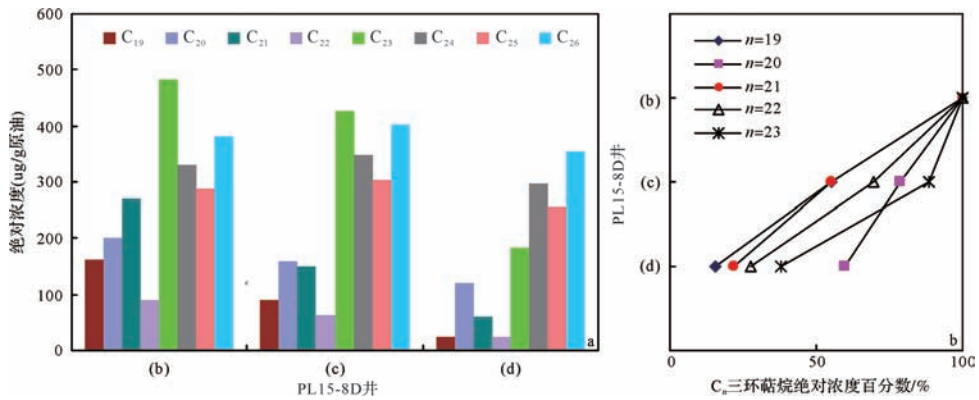


图 7 PL15-8D 井原油 C₁₉~C₂₆ 三环萜烷绝对浓度分布

Fig.7 The absolute concentration of C₁₉ to C₂₆ tricyclic terpanes in oil samples from Well PL15-8D

布图。由图可知,三个油样中 C₁₉ 与 C₂₁~C₂₃ 三环萜烷绝对浓度随生物降解程度的增加而大量降低; C₂₀ 三环萜烷绝对浓度缓慢降低;而 C₂₄~C₂₆ 三环萜烷绝对浓度变化不大,随降解程度增加先少量增加,随后略有降低。这一变化规律与图 4~6 是一致的,均表明 C₁₉~C₂₃ 三环萜烷的抗生物降解能力弱于 C₂₄~C₂₆ 三环萜烷,而 C₂₀ 三环萜烷抗生物降解能力似乎强于 C₁₉ 与 C₂₁~C₂₃ 三环萜烷。

将 PL15-8D 井(b)油样 C₁₉~C₂₃ 三环萜烷绝对浓度当做 100%,对(c)与(d)油样 C₁₉~C₂₃ 三环萜烷绝对浓度进行折算,折算后的三环萜烷绝对浓度相对百分数如图 7b 所示。由图 7b 可知,随 PL15-8D 井(b)~(d)原油三环萜烷降解程度逐渐增加,C₁₉~C₂₃ 三环萜烷绝对浓度均逐渐降低,除 C₂₀ 三环萜烷外,C₁₉~C₂₁ 与 C₂₃ 三环萜烷绝对浓度相对百分数降低的速率随碳数增加而减小。这表明除 C₂₀ 外,C₁₉~C₂₃ 三环萜烷的降解速率随碳数的增加而降低,即碳数增加,三环萜烷的抗生物降解能力增强。

将同源的、三环萜烷未遭受生物降解原油的 C_n TT/C₂₆ TT (n = 19 ~ 23) 比值的平均值 (Rn) 定为 100%,利用公式(1)可以计算出原油样品中三环萜烷同系物生物降解损失相对百分含量 ΔRn (%)。

$$\Delta Rn = (Rn - Rn_{\text{sample}}) / Rn \times 100\% \quad (1)$$

图 8 为 PL15-8D 与 PL9-4 井四个油样 C₁₉~C₂₃ 三环萜烷被生物降解所损失的相对百分含量 ΔRn 分布图。在三环萜烷降解的初始阶段((b)原油),C₁₉~C₂₁ TT 相对于 C₂₂~C₂₃ TT 被优先降解,随着生物降解程度增加,C₁₉ TT 与 C₂₁~C₂₃ TT 降解程度大幅增加,而 C₂₀ TT 受生物降解影响变化不大,这似乎表明 C₂₀ TT 的抗生物降解能力强于 C₁₉ TT 与 C₂₁~C₂₃ TT,亦有可能是在强烈生物降解过程中有 C₂₀ TT 形成,改变了

生物降解对其分布面貌的影响,但是何种化合物降解形成 C₂₀ TT 尚不明确。C₂₁~C₂₃ TT 则始终具有随碳数增加降解相对损耗降低的趋势,这与其绝对浓度的变化规律是一致的。但 C₁₉ 三环萜烷生物降解损失百分含量却并非总是最大的,这可能是由于 C₂₆ TT 被轻微降解所引起的 ΔRn 计算误差。前已述及这四个原油中 C₂₄~C₂₆ TT 受生物降解影响较小,并且 C₂₄ TT 与 C₂₅ TT 优先于 C₂₆ TT 被降解,结合 Bost *et al.*^[13] 的模拟实验结果,推断三环萜烷系列(除 C₂₀ TT 外)对生物降解作用的易感性具有随碳数增加而降低的趋势。

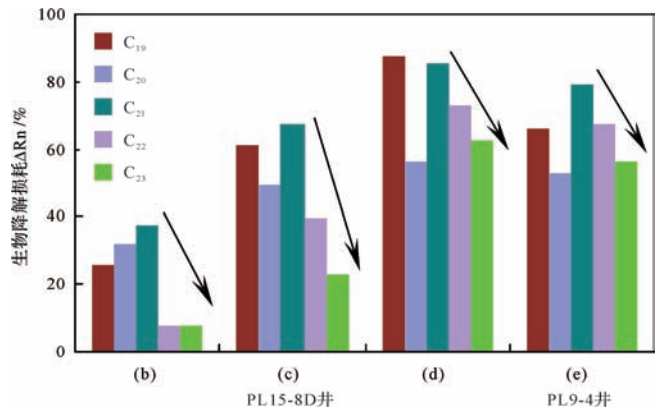


图 8 不同生物降解程度下 C₁₉~C₂₃ 三环萜烷生物降解损耗相对百分含量(ΔRn, %)分布图

Fig.8 Relative depletion of C₁₉~C₂₃ tricyclic terpanes of crude oils with different biodegradation levels

2.6 三环萜烷的降解途径

Howell *et al.*^[38] 首次在 Los Llanos 盆地的轻微生物降解原油和正常原油中检测到碳数分布范围为 C₂₂~C₂₈ 的脱甲基三环萜烷,并认为它们来源于烃源岩成烃母质或三环萜烷的生物降解作用。然而 Jiang *et al.*^[17], Cassani *et al.*^[18] 与 Alberdi *et al.*^[19] 的研究表明,脱甲基三环萜烷是由三环萜烷失去 C-10 位上的

甲基基团而形成,其形成机理类似于藿烷的微生物蚀变产生25-降藿烷(图3)。

如图3所示,在 m/z 191质量色谱图上,藿烷几乎被完全消除, $C_{19} \sim C_{23}$ 三环萜烷也被大量侵蚀。在 m/z 177质量色谱图上可见分布完整的25-降藿烷系列化合物($D_{26} \sim D_{34}$),但并未检测到脱甲基三环萜烷。这表明,三环萜烷可能与藿烷一样,也可以在不形成脱甲基化合物的情况下被降解^[21]。

参考藿烷的生物降解途径^[39],推测三环萜烷可能具有以下几种生物降解途径(以 C_{23} 三环萜烷为例):①三环萜烷支链末端的甲基被氧化,形成三环萜烷酸;②三环萜烷直接脱去C-10位的甲基,形成脱甲基三环萜烷,即17-降三环萜烷;③首先按途径①形成三环萜烷酸,三环萜烷酸再脱去C-10位的甲基,形成脱甲基三环萜烷酸,然后发生脱羧反应,形成脱甲基三环萜烷(图9)。由于PL15-8D与PL9-4井原油中未检测到脱甲基三环萜烷,据此推测三环萜烷可能是按途径①发生的生物降解作用。

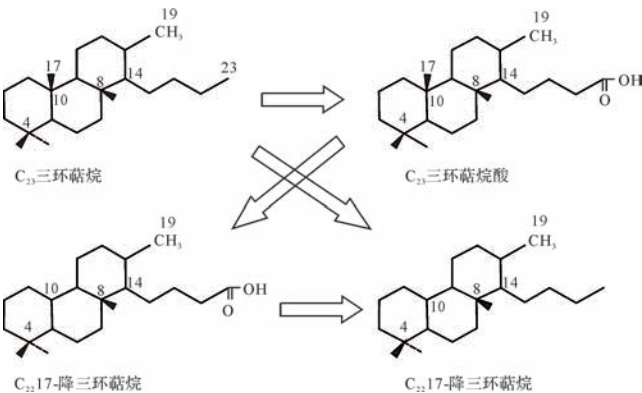


图9 三环萜烷生物降解途径(以 C_{23} 三环萜烷为例)

Fig.9 Biodegradation pathways of C_{23} tricyclic terpane

此外,需要指出的是,将三环萜烷用于生物降解原油的油源对比研究的前提是三环萜烷未受生物降解的影响。而上述四个强烈生物降解原油中三环萜烷已被微生物不同程度的改造,其宏观分布特征及其构建的各种参数已不能反映原油的原始生源构成,沉积环境和热演化程度等地球化学信息。因此,在研究生物降解原油,尤其是降解程度较高的原油时,首先要判断所用的生物标志物或芳烃是否被生物降解作用所改造,慎重选择未受生物降解作用影响的化合物构建相应地球化学指标。

3 结论

(1) PL15-8D与PL9-4井原油发生强烈生物降

解作用, $C_{27} \sim C_{29}$ 规则甾烷与藿烷系列几乎被消耗殆尽, $C_{19} \sim C_{23}$ 三环萜烷相对 C_{24} 三环萜烷异常优先地被侵蚀,形成了以 C_{23} 为主峰的后峰型、以 C_{20} 与 C_{23} 为主峰的微弱双峰型以及以 C_{20} 和 C_{24} 为主峰的双峰型的异常分布模式。

(2) $C_{19} \sim C_{26}$ 三环萜烷/孕甾烷、 $C_{19} \sim C_{26}$ 三环萜烷/ C_{27} 重排甾烷、 $C_{19} \sim C_{25}$ 三环萜烷/ C_{26} 三环萜烷比值与三环萜烷绝对浓度的变化规律表明,不同碳数三环萜烷的生物降解作用是同时发生的,三环萜烷系列化合物抗生物降解能力随碳数增加而增强,而 C_{20} 三环萜烷似乎具有比 $C_{21} \sim C_{23}$ 三环萜烷更强的抗生物降解能力,亦或是在生物降解过程中某类高分子化合物降解时形成了 C_{20} 三环萜烷。

(3) 原油中 $C_{19} \sim C_{26}$ 三环萜烷被不同程度地降解,但并未检测到脱甲基三环萜烷,表明三环萜烷可以在不形成脱甲基化合物的情况下被降解。其生物降解途径可能是C环支链末端的甲基被微生物氧化成羧基,从而形成三环萜烷酸。

(4) 三芳甾烷蕴含丰度的地质地化信息,且未受生物降解影响,适用于研究区严重生物降解原油的油源对比研究。

参考文献(References)

- [1] Winters J C, Williams J A. Microbiological alteration of crude oil in the reservoirs[C]//Symposium on Petroleum Transformation in Geologic Environments, American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry. New York, Paper PETR, 1969: E22-E31.
- [2] Hunt J M. Petroleum Geochemistry and Geology[M]. San Francisco: W. H. Freeman & Co Ltd, 1979: 387.
- [3] Connan J. Biodegradation of crude oils in reservoirs[M]//Brooks J, Welte D H. Advances in Petroleum Geochemistry. London: Academic Press, 1984, 1: 299-335.
- [4] Peters K E, Walters C C, Moldovan J M. The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History [M]. 2nd ed. London: Cambridge University Press, 2005.
- [5] López L. Study of the biodegradation levels of oils from the Orinoco oil belt (Junin area) using different biodegradation scales[J]. Organic Geochemistry, 2014, 66: 60-69.
- [6] Meredith W, Kelland S J, Jones D M. Influence of biodegradation on crude oil acidity and carboxylic acid composition[J]. Organic Geochemistry, 2000, 31(11): 1059-1073.
- [7] 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.
- [8] Volkman J K, Alexander R, Kagi R I, et al. Demethylated hopanes in crude oils and their applications in petroleum geochemistry[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1983, 47(4): 785-794.
- [9] Wenger L M, Davis C L, Isaksen G H. Multiple controls on petrole-

- um biodegradation and impact in oil quality[J]. SPE Reservoir Evaluation & Engineering, 2002, 5(5): 375-383.
- [10] Williams J A, Bjorøy M, Dolcater D L, et al. Biodegradation in South Texas Eocene oils—effects on aromatics and biomarkers[J]. Organic Geochemistry, 1986, 10(1/2/3): 451-461.
- [11] Larter S, Huang Haiping, Adams J, et al. A practical biodegradation scale for use in reservoir geochemical studies of biodegraded oils[J]. Organic Geochemistry, 2012, 45: 66-76.
- [12] Anders D E, Robinson W E. Cycloalkane constituents of the bitumen from Green River Shale[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1971, 35(7): 661-678.
- [13] Reed W E. Molecular compositions of weathered petroleum and comparison with its possible source[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1977, 41(2): 237-247.
- [14] Seifert W K, Moldowan J M. The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1979, 43(1): 111-126.
- [15] Connan J. Biodegradation of crude oil in the Aquitaine basin[J]. Physics and Chemistry of the Earth, 1980, 12: 1-17.
- [16] Goodwin N S, Park P J D, Rawlinson A P. Crude oils biodegradation under simulated and natural conditions[M]//Bjorøy M. Advances in Organic Geochemistry. London: Wiley, 1983: 650-658.
- [17] Jiang Zhusheng, Fowler M G, Lewis C A, et al. Polycyclic alkanes in a biodegraded oil from the Kelamayi oilfield, northwestern China[J]. Organic Geochemistry, 1990, 15(1): 35-46.
- [18] Cassani F, Eglinton G. Organic geochemistry of Venezuelan extra-heavy crude oils 2. Molecular assessment of biodegradation[J]. Chemical Geology, 1991, 91(4): 315-333.
- [19] Alberdi M, Moldowan J M, Peters K E, et al. Stereoselective biodegradation of tricyclic terpanes in heavy oils from the Bolivar Coastal Fields, Venezuela[J]. Organic Geochemistry, 2001, 32(1): 181-191.
- [20] Bost F D, Frontera-Suau R, McDonald T J, et al. Aerobic biodegradation of hopanes and norhopanes in Venezuelan crude oils[J]. Organic Geochemistry, 2001, 32(1): 105-114.
- [21] Peters K E. Petroleum tricyclic terpanes: predicted physicochemical behavior from molecular mechanics calculations[J]. Organic Geochemistry, 2000, 31(6): 497-507.
- [22] Alexander R, Kagi R I, Woodhouse G W, et al. The geochemistry of some biodegraded crude oils[J]. APEA J, 1983, 23: 53-63.
- [23] Rullkötter J, Wendisch D. Microbial alteration of $17\alpha(\text{H})$ -hopanes in Madagascar asphalts: removal of C-10 methyl group and ring opening[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1982, 46(9): 1545-1553.
- [24] Bennett B, Fustic M, Farrimond P, et al. 25-norhopanes: formation during biodegradation of petroleum in the subsurface[J]. Organic Geochemistry, 2006, 37(7): 787-797.
- [25] Wang Guangli, Wang T G, Simoneit B R T, et al. Sulfur rich petroleum derived from lacustrine carbonate source rocks in Bohai Bay Basin, East China[J]. Organic Geochemistry, 2013, 41(4): 340-354.
- [26] Michael G E, Lin L H, Kovachev G, et al. Biodegradation of tar-sand bitumens from the Ardmore and Anadarko Basins, Carter County, Oklahoma[J]. Organic Geochemistry, 1989, 14(5): 511-523.
- [27] 包建平, 梅博文. 25-降藿烷系列的“异常”分布及其成因[J]. 沉积学报, 1997, 15(2): 179-183. [Bao Jianping, Mei Bowen. The abnormal distribution and the origin of 25-norhopane series[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1997, 15(2): 179-183.]
- [28] 李友川, 黄正吉, 张功成. 渤中坳陷东下段烃源岩评价及油源研究[J]. 石油学报, 2001, 22(2): 44-48, 122. [Li Youchuan, Huang Zhengji, Zhang Gongcheng. Evaluation of the lower Dongying source and oil source research in Bozhong depression[J]. Acta Petroli Sinica, 2001, 22(2): 44-48, 122.]
- [29] 王培荣, 张大江, 宋孚庆, 等. 区分渤中坳陷三套烃源岩的地球化学参数组合[J]. 中国海上油气, 2004, 16(3): 157-160. [Wang Peirong, Zhang Dajiang, Song Fuqing, et al. The comprehensive geochemical parameters for distinguishing three sets of source rock in Bozhong depression[J]. China Offshore Oil and Gas, 2004, 16(3): 157-160.]
- [30] 贾楠, 刘池洋, 张东东. 渤海湾盆地庙西凹陷烃源岩评价及油源分析[J]. 西北大学学报: 自然科学版, 2013, 43(3): 461-465. [Jia Nan, Liu Chiyang, Zhang Dongdong. Study on hydrocarbon source rock characteristics and oil-source correlation in Miaoxi depression, Bohaiwan Basin[J]. Journal of Northwest University: Natural Science Edition, 2013, 43(3): 461-465.]
- [31] 包建平, 张功成, 朱俊章, 等. 渤中凹陷原油生物标志物特征与成因类型划分[J]. 中国海上油气(地质), 2002, 16(1): 11-18. [Bao Jianping, Zhang Gongcheng, Zhu Junzhang, et al. Biomarker composition and origin classification of crude oil in Bozhong sag, Bohai Sea[J]. China Offshore Oil and Gas (Geology), 2002, 16(1): 11-18.]
- [32] 文志刚, 唐友军, 李浮萍, 等. 渤中凹陷凝析油地球化学特征及油源研究[J]. 石油天然气学报(江汉石油学院学报), 2005, 27(3): 293-295. [Wen Zhigang, Tang Youjun, Li Fuping, et al. Study on geochemical characteristics of condensate and oil-source correlation in Bozhong depression, Bohai Bay Basin[J]. Journal of Oil and Gas Technology (Journal of Jiangnan Petroleum Institute), 2005, 27(3): 293-295.]
- [33] 陈丹, 文志刚, 唐友军, 等. 渤海海域中西部地区气藏伴生油地球化学特征和油源研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2006, 25(3): 250-253. [Chen Dan, Wen Zhigang, Tang Youjun, et al. Geochemistry and source of oil associated with gas reservoirs in the western Bohai Bay Basin[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2006, 25(3): 250-253.]
- [34] 邹华耀, 周心怀, 郝芳. 渤中地区蓬莱 19-3 油田油源分析及其成藏与勘探意义[J]. 西安石油大学学报: 自然科学版, 2009, 24(1): 13-16, 108-109. [Zou Huayao, Zhou Xinhui, Hao Fang. Oil origin analysis of PL19-3 oilfield in Bozhong area and its significance to oil accumulation and exploration[J]. Journal of Xi'an Shiyou University: Natural Science Edition, 2009, 24(1): 13-16, 108-109.]

- [35] 倪春华,包建平. 渤海湾盆地渤中凹陷原油地球化学特征研究[J]. 地质学刊,2009,33(4):359-365. [Ni Chunhua, Bao Jianping. Study on geochemical characteristics of crude oil from Bozhong sag in Bohai Bay Basin[J]. Journal of Geology, 2009, 33(4): 359-365.]
- [36] 庞雄奇,郭永华,姜福杰,等. 渤海海域优质烃源岩及其分布预测[J]. 石油与天然气地质,2009,30(4):393-397. [Pang Xiongqi, Guo Yonghua, Jiang Fujie, et al. High-quality source rocks and their distribution prediction in the Bohai Sea waters[J]. Oil & Gas Geology, 2009, 30(4): 393-397.]
- [37] 赵春花. 渤海海域原油地球化学特征研究[D]. 杭州:浙江大学

学,2010. [Zhao Chunhua. The study of geochemical characteristics of crude oils in Bohai Sea area[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010.]

- [38] Howell V J, Connan J, Aldridge A K. Tentative identification of demethylated tricyclic terpanes in nonbiodegraded and slightly biodegraded crude oils from the Los Llanos Basin, Colombia[J]. Organic Geochemistry, 1984, 6: 83-92.
- [39] Lamorde U A, Parnell J, Bowden S A. Constraining the genetic relationships of 25-norhopanes, hopanoic and 25-norhopanoic acids in onshore Niger Delta oils using a temperature-dependent material balance[J]. Organic Geochemistry, 2015, 79: 31-43.

Abnormal Distributions of Tricyclic Terpanes and Its Genesis in Severely Biodegraded Oils from the Miaoxi Depression, Bohai Bay Basin

CHENG Xiong^{1,2}, HOU DuJie^{1,2}, XU ChangGui³, WANG FeiLong³

1. Key Laboratory of Marine Reservoir Evolution and Hydrocarbon Accumulation Mechanism, Ministry of Education, School of Energy Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

2. Key Laboratory of Shale Gas Exploration and Evaluation, Ministry of Land and Resources, School of Energy Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

3. Tianjin Branch of CNOOC, Tianjin 300452, China

Abstract: A series of biodegraded crude oils collected from Bohai Bay Basin, China, has been characterized by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. The results show that the distributions of tricyclic terpanes are abnormal in four severely biodegraded crude oil samples collected from Well PL15-8D and PL9-4. The four crude oils subjected to severe biodegradation which removed all regular steranes and most of the pentacyclic triterpanes, leaving the 25-norhopane as a dominant component in the m/z191 mass chromatograms of the saturated hydrocarbon fraction. However, the pregnanes, diasteranes and triaromatic steroid hydrocarbons appear to be relatively unaffected. The tricyclic terpanes show three abnormal distribution patterns, namely, predominant by C₂₃, C₂₀ and C₂₃, C₂₀ and C₂₄ components, respectively, which are totally different from the source rocks and other crude oils from the Bohai Bay Basin. These abnormal distribution patterns of tricyclic terpanes are due to the preferential removal of C₁₉~C₂₃ over C₂₄₊ tricyclic terpanes. The ratios of the C₁₉~C₂₆ tricyclic terpanes to pregnane and the C₁₉~C₂₆ tricyclic terpanes to C₂₇ diasteranes decrease with increasing biodegradation, but with different rates, indicating that alteration of tricyclic terpanes with different carbon numbers occurs concurrently and the C₂₄₊ tricyclic terpanes are much more resistant to microbial degradation than the C₁₉~C₂₃ compounds. The changes of the ratios of C₁₉~C₂₅ tricyclic terpanes to C₂₆ tricyclic terpane also suggest that the C₁₉~C₂₃ tricyclic terpanes are more susceptible to biodegradation than C₂₄~C₂₆ tricyclic terpanes and C₂₄~C₂₅ tricyclic terpanes are more susceptible to biodegradation than C₂₆ tricyclic terpanes. The absolute concentration of C₁₉ to C₂₆ tricyclic terpanes and the relative depletion of C₁₉~C₂₃ tricyclic terpanes show that the susceptibility of C₁₉ to C₂₆ tricyclic terpanes to biodegradation decreases with increasing carbon number of the components. In general, the resistance to biodegradation of tricyclic terpane series is found to increase with increasing of the carbon number, except for the C₂₀ tricyclic terpane. No demethylated tricyclic terpanes were detected in these severely biodegraded oils, suggesting that the degradation pathway of tricyclic terpanes occurred in reservoirs might be similar to hopanes, namely, they could be degraded without forming demethylated counterparts. A putative biodegradation pathway is that the methyl on the side chain of the C cycle was oxidized to carboxyl. The prerequisite of taking tricyclic terpanes as indicators for correlating degraded oil is that they are unaffected by microbe. The regular steranes, hopanes and tricyclics which have been degraded can not be used for oil-source correlation research, while, the triaromatic steranes are non-degraded and can be used for such purpose.

Key words: biodegradation; tricyclic terpanes; crude oil; Miaoxi Depression; Bohai Bay Basin