

强烈生物降解作用下三环萜烷的分布与组成特征差异研究——以准噶尔盆地西北缘油砂为例 王珊,张敏

引用本文:

王珊,张敏. 强烈生物降解作用下三环萜烷的分布与组成特征差异研究——以准噶尔盆地西北缘油砂为例[J]. 沉积学报, 2023, 41(4): 1192-1201.

WANG Shan, ZHANG Min. Study on the Differences in Distribution and Composition Characteristics of Tricyclic Terpanes Under Intensive Biodegradation: A case study from oilsands in the northwestern margin of Junggar Basin[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2023, 41(4): 1192-1201.

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)

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

鄂尔多斯盆地西南缘奥陶系泥页岩与碳酸盐岩生物标志物特征对比

Contrasting Biomarker Characteristics of Ordovician Mud Shale and Carbonate Rocks in South-western Margin of Ordos Basin 沉积学报. 2016, 34(2): 404–414 https://doi.org/10.14027/j.cnki.cjxb.2016.02.019

利用芳烃参数研究煤系烃源岩中重排藿烷成因

Application of Aromatics on Genesis of Rearranged Hopanes in Coal-bearing Source Rocks 沉积学报. 2016, 34(1): 191–199 https://doi.org/10.14027/j.cnki.cjxb.2016.01.018

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(2023)04-1192-10

DOI: 10.14027/j.issn.1000-0550.2022.012

强烈生物降解作用下三环萜烷的分布与组成特征 差异研究

——以准噶尔盆地西北缘油砂为例

王珊^{1,2},张敏^{1,2}

1.油气地球化学与环境湖北省重点实验室,武汉 430100
 2.长江大学资源与环境学院,武汉 430100

摘 要 准噶尔盆地具有丰富的油砂资源,风城油砂矿区所在的西北缘是准噶尔盆地最主要的油砂分布区。对研究区油砂样 品抽提物进行饱和烃和芳烃的色质研究中发现,油砂样品中正构烷烃、常规甾烷、单芳甾烷和短链三芳甾烷、重排甾烷均已检测 不到,而藿烷类化合物、孕甾烷、升孕甾烷、长链三芳甾烷也仅有少量分布;三环萜烷以及25-降藿烷却异常丰富,揭示该地区原油 曾遭受比较严重的生物降解,降解等级在8级以上。就三环萜烷整体碳数分布而言,随着生物降解作用的增强,三环萜烷化合物 的抗降解能力会随着碳数的增加而减弱,即三环萜烷(TT)抗生物降解能力为高碳数(C₂₈-C₃₁TT)<中碳数(C₂₃-C₂₆TT)<低碳数(C₁₉-C₂₂TT)。但对于单个化合物而言,C₁₉与C₂₀、C₂₂与C₂₃、C₂₆与C₂₈三环萜烷则随着碳数增大,抗降解能力有增加之趋势。在此基础 上,提出利用三环萜烷化合物的相对比值,即C₁₉-C₂₂TT/C₂₈-C₃₁TT、C₂₃-C₂₆TT/C₂₈-C₃₁TT、C₁₉-C₂₂TT/C₂₃-T、来刻画原油 遭受强烈生物降解的程度,为原油经历次生蚀变作用尤其是生物降解作用提供地球化学依据。

关键词 准噶尔盆地;生物降解;三环萜烷;油砂

第一作者简介 王珊,女,1996年出生,硕士研究生,油气地球化学,E-mail: WS111496@163.com 通信作者 张敏,男,教授,博士生导师,油气地球化学,E-mail: zmjpu@163.com

中图分类号 P618.13 文献标志码 A

0 引言

全世界范围内,超过1/5的原油被细菌破坏或改造^[1]。1969年Winter et al.^[2]首次将自然条件下正构烷烃的消耗解释为原油生物降解作用后,生物降解的概念被定义并在全球广泛应用。国内外学者对生物降解作用进行了大量的研究发现,生物的降解作用是一个准阶梯式的过程,饱和烃中的类异戊二烯、姥鲛烷和植烷会在正构烷烃被消耗后发生降解,随后生物降解会破坏原油中的规则甾烷和烷基化芳香族化合物,然后依次是藿烷、芳香甾族烃类、重排甾烷、三环萜烷,且在高级阶段,似乎生成某些生物标志化合物,如25-降藿烷和断藿烷^[34]。而在生物降解过程中,各生物标志化合物系列又有一定的降解顺序,比如在严重生物降解原油中,甾烷系列被降解或被蚀耗的先后顺

序为:ααα20R>αββ20R>αββ20S≥ααα20S, C₂₇>C₂₈规则甾烷>重排甾烷, C₂₇, C₂₈, C₂₉甾烷>C₂₁甾烷 (式中>表示优先降解); C₃₁和C₃₂升藿烷对生物降解的 易感性比C₃₀藿烷强, 而升藿烷系列中高碳数的藿烷 同系物具有优先抵御生物降解的能力, 尤其是C₃₅五 升藿烷^[58]。一般认为的芳烃序列为烷基苯、萘、苯并 噻吩、菲、二苯并噻吩, 其抗生物降解的能力随着芳环 数和烷基取代基数的增加而增加^[9-10]。

Anders *et al.*^[11]和 Callegos^[12]1971 年在 Uinta 绿河 页岩中首次发现 C₂₀-C₂₅三环萜烷以来,有关三环 萜烷的研究也引起人们的关注。随后在 1983 年 Moldowan *et al.*^[13]通过离子跃迁分析从石油样品中识 别了 C₁₉-C₄₅三环萜烷系列的化合物,后来学者又将此 系列化合物的识别扩展到 C₅₄^[14]。与此同时,国内学 者开始将三环萜烷化合物应用到原油的生源输入及

收稿日期:2021-05-24;修回日期:2022-01-20;录用日期:2022-02-28;网络出版日期:2022-02-28

基金项目:国家自然科学基金项目(42072165);中石油专项(2019E2601)[Foundation: National Natural Science Foundation of China, No. 42072165; CNPC Special Research, No. 2019E2601]

油源对比的研究^[15-16]。1979年, Seifert *et al*.^[17]通过在 实验室模拟自然发生的生物降解过程,证实了三环 萜烷可以在大多数严重降解的情况下存活,随后不 断有学者证明三环萜烷是抗生物降解能力较强的化 合物之一^[18-21],其中Lin *et al*.^[21]在1989年发现三环萜 烷可能发生蚀变的等级与重排甾烷持平,生物降解 等级大于8级。

近年来,国内外学者关于生物降解作用对原油的 影响以及生物降解原油中生物标志化合物的特征研 究越来越多。Bost et al.^[22]在喜氧细菌富集培养物实 验中发现C₂₈三环萜烷会先于C₂₀三环萜烷降解;马遵 敬四研究哈山地区二叠系原油时发现低碳数三环萜 烷分子抗生物降解能力可能更强;程熊等[24]研究得出 三环萜烷系列化合物(除C2)三环萜烷以外)抗生物降 解能力随碳数的增加而增强;Huang et al.[25]则得出一 些严重生物降解样品中C₂₆三环萜烷是唯一存在的三 环萜烷系列化合物。然而,针对三环萜烷系列化合物 内组成与原油生物降解程度之关系的文献鲜有报道。 基于前人研究,笔者以准噶尔盆地西北缘生物降解的 油砂为例,重点探讨了遭受强烈生物降解作用原油中 三环萜烷化合物分布与组成特征,提出了一些评价原 油遭受生物降解程度比值,为遭受强烈生物降解作用 原油的地区油气勘探提供地球化学依据。

1 地质概况

准噶尔盆地油砂主要分布在盆地边缘,沿盆地或 凹陷外缘富集和展布。迄今为止,西北缘是准噶尔 盆地油气最多、油气藏规模最大的地区,盆地深层至 浅层分布着常规原油—稠油—油砂。自东北向西南 方向延伸约200 km,包括夏子街、风城、乌尔禾、百口 泉、克拉玛依、红山嘴、小拐、车排子等油田,各油田 之间的物性变化较大,有正常原油,也有大量的稠油 以及少量的轻质油^[26-27]。风城油砂矿区是西北缘最 大的油砂矿区,地层较为简单,自下而上为石炭系 (C)、上侏罗统齐古组(J₃q)或缺失,下白垩统吐谷鲁 组(K_it)、第四系(Q)四套地层。油砂主要赋存于下 白垩统吐谷鲁组、上侏罗统齐古组。

准噶尔盆地属于山间型中间地块盆地,在地质 历史演化过程中,它又是一个大型的复合叠加盆地。 在盆地的地史演化过程中,西北缘构造活动主要表 现为逆掩断裂,形成延伸250km的推覆体构造带。 推覆体构造带位于中央生油坳陷区的西北侧,与玛 湖生油坳陷相邻,丰富的油源为油气藏提供了物质 基础;长期的断裂活动、频繁的地层超覆、不整合为 油气运移提供了良好的通道,断裂带的隐伏性,为油 气聚集提供了较好的圈闭条件。因此,风城区齐古 组、吐谷鲁组油藏形成于不整合面之上的超覆尖灭 带属于稠油油藏。

研究表明,准噶尔盆地西北缘具有多期次成藏的特征,第一次成藏时间较早,主要是三叠纪末期的印支运动使西北缘逆掩断裂带剧烈活动,丰富的油 气运移形成了二叠系一三叠系的早期油藏;第二次 是侏罗纪一白垩纪时期的燕山运动,使西北缘造成 齐古组的不整合,从而使印支期形成的油藏遭受破 坏,沿不整合面发生第二次运移,形成齐古组油藏; 燕山运动晚期活动强度减弱,西北缘在盆地中心沉 降过程中,相对速度较慢,出现了吐古鲁组的超覆不 整合及局部地段的微弱断裂活动,促使油气第三次 运移,形成了吐古鲁组油藏和地面大面积油砂。据 地化指标分析对比,不论浅层深层,稠油稀油,均具 有较为一致的特性,油源来自玛湖凹陷,其推覆构造 各部位油藏皆为同源原油^[28]。

2 样品与实验

风城地区的油砂与稠油具有伴生的关系,本文主要分析了风城地区风砂51井、风砂52井、风砂53井、风砂54井、风砂55井、风砂56井和风砂58井等7口井共22个油砂样品,样品主要涉及下白垩统吐谷鲁组、上侏罗统齐古组,其埋深分别介于95.5~178.1 m、141.8~270.8 m。对所有样品分别进行了饱和烃和芳烃的色谱一质谱分析,首先用正己烷(100 mL)沉淀油砂抽提原油中的沥青质,然后用柱色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)。饱和烃和芳烃的色谱一质谱分析实验条件如下。

饱和烃 GC-MS 分析: 仪器型号为 HP-GC 6980/ 5873MSD。色谱柱为 HP-5MS 弹性石英毛细柱(30 m× 0.125 mm×0.125 μm), 以脉冲不分流方式进样, 脉冲 压力为 15 psi, 进样温度 300 °C, He 为载气, 流速为 1 mL/min。升温程序如下: 初始温度 50 °C, 恒温 2 min后, 以3 °C/min 的速率升温至 310 °C, 并维持恒 温 18 min, EI 电离方式, 电离能量 70 eV, 采用内标法 对饱和烃进行定量, 正构烷烃的标样为 $C_{24}D_{50}$, 甾萜 类标样为 5α-雄甾烷。 芳烃 GC-MS 分析: 仪器型号为 HP-GC6890/5973 MSD, 色谱柱为 HP-5MS(60 m×0.25 mm×0.25 μm), 汽 化室温度为 290 ℃, 进样方式是脉冲不分流进样且采 用恒流模式, 载气流速为1 mL/min。柱炉温的升温程 序为: 以 20 ℃/min 升至 100 ℃, 然后再以 3 ℃/min 升 至 310 ℃, 恒温 18 min。质谱采用 EI 电离方式, 电离 能量为 70 eV, 接口温度为 280 ℃, 采集方式为全扫 描模式, 扫描质量范围 50~450 amu, 采用内标法对芳 烃进行定量, 标样为 D₁₀ 蒽。

3 结果与讨论

3.1 生物降解强度的确定

目前国内外学者较为统一的原油化合物降解顺 序为:正构烷烃<类异戊二烯<甾烷<五环三萜烷<重 排甾烷<三环萜烷<三芳甾烷<卟啉^[4]。在生物降解初 期,正构烷烃会被优先降解,随着主要溶解化合物的 减少,色谱基线的驼峰会变得越来越突出,通常将其 称为未分离复杂混合物,即UCM鼓包,表示降解强度 比较严重(降解强度大于4),而高丰度25-降藿烷是 强烈生物降解(生物降解等级大于6)的标志性化合物,其结构与规则藿烷的C₂₆-C₃₄系列化合物相当,是规则藿烷在C-10位失去一个甲基形成的。通常,25-降藿烷出现在那些藿烷被优先消除的原油中。芳香族甾类烃具有很强的抗生物降解能力,只有在极端情况下才会被降解。Wardroper *et al.*^[29]指出C₂₀-C₂₁三芳甾类化合物属于原油生物降解中被最先消耗的芳香甾类化合物,20R构型的单芳甾烷、三芳甾烷会被优先降解,且在严重生物降解8级时单芳甾烷已被完全消耗。

本文样品中均已检测不到正构烷烃、规则甾烷、 重排甾烷、单芳甾烷和 C₂₀-C₂₁三芳甾烷系列的化合物,保存了高丰度的三环萜烷、藿烷、降藿烷系列化 合物,孕甾烷、升孕甾烷,以及长链三芳甾烷系列均 有一定量的分布,化合物绝对浓度见表1。其中检 测到完整的 C₂₈-C₃₄的降藿烷(NH)系列(图1),25-降 藿烷(即 C₂₉NH)的绝对浓度分布介于 687.10~ 1 240.21 µg/g,相较于 C₃₀藿烷(绝对浓度分布范围 91.31~912.09 µg/g)和伽马蜡烷(绝对浓度分布范围 57.74~667.29 µg/mg),其含量相对较为丰富。根据

表1 准噶尔盆地西北缘油砂主要化合物绝对浓度(μg/mg)与参数表

Table 1	Absolute concentration (μ g/mg) and parameters of main compounds
	in oil sands on the northwestern margin of Junggar Basin

							0	- 00			
井号	层位	孕甾烷	伽马蜡烷	$C_{29}NH$	三芳甾烷	Tm/Ts	$\mathrm{C_{20}/C_{19}TT}$	TT/H	$(C_{20}+C_{21})/C_{26}TT$	$G/C_{30}H$	C ₂₉ NH/C ₃₀ H
风砂53	$K_1 t$	348.55	170.45	1 106.51	97.53	4.11	3.68	4.19	0.92	0.99	6.48
风砂52	$K_1 t$	0	305.25	917.04	58.83	7.13	4.49	3.02	1.14	1.13	3.39
风砂52	$K_1 t$	263.62	61.78	775.90	39.43	4.14	6.13	4.89	0.23	0.68	8.50
风砂54	$K_1 t$	372.19	269.47	1 038.53	60.80	6.53	4.39	3.33	0.63	1.57	6.05
风砂51	$K_1 t$	290.56	185.47	696.20	43.63	6.32	4.93	3.66	1.59	1.05	3.96
风砂55	$K_1 t$	400.68	667.29	687.10	44.11	14.30	5.25	1.40	1.77	0.73	0.75
风砂54	$K_1 t$	500.02	365.41	1 146.36	33.82	7.11	6.13	4.39	2.07	1.11	3.47
风砂55	$K_1 t$	340.19	185.76	840.52	89.21	6.53	4.25	5.93	0.80	1.17	5.30
风砂51	$K_1 t$	417.59	277.94	920.74	76.38	6.68	4.28	3.50	1.43	1.17	3.86
风砂53	$K_1 t$	353.38	57.74	1 178.18	78.88	4.01	7.25	4.24	0.26	0.49	10.08
风砂55	J_3q	351.21	159.08	901.95	71.62	5.18	5.01	3.67	0.71	1.06	6.00
风砂56	J_3q	553.05	299.68	880.01	72.82	11.30	6.22	5.35	3.09	1.37	4.04
风砂53	J_3q	506.58	164.59	1 055.60	62.36	0	5.85	8.81	3.66	1.31	8.40
风砂52	J_3q	452.72	293.39	790.48	60.74	9.91	5.63	4.66	2.91	1.36	3.66
风砂55	J_3q	563.19	187.14	1 240.22	69.26	0	5.89	7.12	3.50	1.16	7.68
风砂56	J_3q	584.64	238.83	1 041.31	65.89	0	5.63	6.37	3.58	1.33	5.78
风砂54	J_3q	594.80	433.47	994.86	66.83	11.69	5.97	3.17	3.51	0.74	1.69
风砂58	J_3q	666.58	479.40	859.59	58.50	14.18	5.89	4.16	1.18	2.49	4.47
风砂51	J_3q	594.01	660.44	4 307.56	86.66	0	6.94	2.75	3.40	1.33	8.68
风砂54	J_3q	575.33	385.31	749.55	45.05	11.39	6.23	3.79	2.24	1.23	2.39
风砂51	J_3q	632.56	326.83	1 077.57	44.03	10.08	6.10	5.37	2.93	1.20	3.95
风砂53	J_3q	525.38	151.40	1 176.87	117.93	4.33	6.24	8.48	3.95	1.08	8.38



(a)m/z=191,风砂54井, K_1t ,139.8~139.9 m; (b)m/z=191,风砂54井, J_3q ,219.8~219.9 m; (c)m/z=177,风砂54井, K_1t ,139.8~139.9 m; (d)m/z=177,风砂54井, J_3q ,219.8~219.9 m

Fig.1 Mass chromatogram depicting norhopane of typical oil sand samples in the northwestern margin of Junggar Basin 上述特征初步揭示了研究区原油样品至少经历了8 C₁₉-C₃₁三环萜烷系列化合物(缺失C₂₇)。白垩系 级以上的生物降解作用,属于强烈生物降解的原油。 与侏罗系样品中三环萜烷的分布特征明显不

伽马蜡烷、25-降藿烷、孕甾烷及三芳甾烷均为抗 生物降解能力较强的化合物,从白垩系样品的伽马 蜡烷(绝对浓度均值为254.65 μg/mg,下同)、25-降藿 烷(930.71 μg/mg)、孕甾烷(328.68 μg/mg)、三芳甾烷 (62.26 μg/mg);侏罗系样品的伽马蜡烷(绝对浓度均 值314.96 μg/mg)、25-降藿烷(1256.29 μg/mg)、孕甾 烷(550 μg/mg)、三芳甾烷(68.47 μg/mg),可以看出侏 罗系样品中抗生物降解能力强的化合物其绝对浓度 明显高于白垩系样品。常见的随着生物降解程度增 加而增大的生物降解参数(Ts/Tm、C₂₀/C₁₉TT、TT/H、 (C₂₀+C₂₁)/C₂₆TT、G/C₃₀H、C₂₉NH/C₃₀H)显示(表1),侏罗 系样品的这些参数均大于白垩系样品。

3.2 三环萜烷内组成特征

3.2.1 三环萜烷碳数分布特征

图 2 为研究区典型原油样品三环萜烷的质量 色谱图,总体而言,油砂样品中分布有较为完整的 C₁₉-C₃₁三环萜烷系列化合物(缺失C₂₇)。白垩系样品 与侏罗系样品中三环萜烷的分布特征明显不同,白 垩系样品抽提物主要以C₃₁三环萜烷为主峰,而侏罗 系样品抽提物中则以C₂₃三环萜烷为主峰。此外,侏 罗系油砂抽提物中C₂₀、C₂₁三环萜烷的丰度均比白垩 系高。本文在计算油砂样品三环萜烷系列化合物的 绝对浓度时,发现侏罗系样品中三环萜烷总浓度普 遍高于白垩系样品。准噶尔盆地西北缘三环萜烷含 量异常丰富,碳数范围较大,高碳数三环萜烷含量也 较高,这与文献报道的研究结果相一致^[30]。

3.2.2 ETR参数分布特征

ETR=(C₂₈+C₂₉)/(C₂₈+C₂₉+Ts)最早是由Holba et al.^[31] 提出用来划分三叠系与侏罗系的参数,之后有学者 发现ETR可作为指示海侵作用或盐度和碱度的指 标^[32-33],也有学者在研究强烈生物降解原油时发现 ETR 会随着生物降解程度的增加而增大^[34-35]。研究 区样品中ETR 与三环萜烷的浓度呈较好的正相关关 系(图3),且侏罗系样品中的ETR 普遍高于白垩系样





Fig.2 Mass chromatogram showing tricyclic terpanes of typical oil sand samples in the northwestern margin of Junggar Basin





品。该关系证实了侏罗系油砂样品的原油生物降解 程度高于白垩系样品,反之也表明三环萜烷越丰富, 生物降解作用越强。

3.2.3 三环萜烷不同碳数化合物比值分布特征

一般而言,原油遭受生降解的程度是随着深度 的增加而逐渐降低的。本文在分析一些抗生物降解 能力强的化合物浓度及其相关比值时发现,侏罗系 油砂样品的生物降解程度明显高于白垩系样品,即 使侏罗系油砂样品的深度大于白垩系样品。在此基 础上,试图通过相邻碳数三环萜烷的比值与深度的 分布关系来刻画不同碳数的三环萜烷的抗降解能力 (图4)。可以看出C₂₀/C₂₁TT、C₂₁/C₂₂TT、C₂₄/C₂₅TT、C₂₅/ $C_{26}TT$ 、 $C_{28}/C_{29}TT$ 、 $C_{29}/C_{30}TT$ 比值与深度呈较好的相关 关系,表明这些比值是随着降解程度的增加而增加 的,由此可知在C20-C22TT、C24-C26TT、C28-C30TT这三个 范围内的三环萜烷是随着碳数的增加,其抗降解能 力逐渐减弱;而 $C_{19}/C_{20}TT_{C_{2}}/C_{23}TT_{C_{2}}/C_{28}TT$ 这些比 值与深度呈反相关关系,即C2TT抗降解能力要高于 C10TT, C21TT抗降解能力高于C22TT, C26TT抗降解能力 高于C₂₈TT。根据上述规律,以C₂₉TT、C₂₆TT为界,将 研究区样品中C10-C11(除C27)三环萜烷的分布划分为 低碳数、中碳数、高碳数三个部分:其中C19-C22TT为 低碳数, C₂₃-C₂₆TT 为中碳数, C₂₈-C₃₁TT 为高碳数。并 根据上述分类来探讨下文高、中、低碳数的三环萜烷 之间的生物降解程度。

保罗系的油砂样品的生物降解程度高于白垩系 样品,并且保罗系油砂样品的抽提物中以C23TT为主 峰,白垩系油砂样品抽提物以C31TT为主峰,故C23/ $C_{31}TT可以表示随生物降解程度的增加,该比值也是$ $增加的。从图5中可以看出,<math>C_{19}-C_{22}TT/C_{28}-C_{31}TT、$ $C_{23}-C_{26}TT/C_{28}-C_{31}TT比值均与<math>C_{23}/C_{31}TT$ 比值呈较好的 正相关关系。良好的正相关关系也说明随着降解程 度的增加, $C_{19}-C_{22}TT/C_{28}-C_{31}TT、C_{23}-C_{26}TT/C_{28}-C_{31}TT$ 的比 值在增大,由此推断低碳数和中碳数的三环萜烷的 抗生物降解能力是强于高碳数三环萜烷的。

低碳数、中碳数和高碳数三环萜烷的相对百分 含量关系如图 6 所示,白垩系的样品点更靠近 C₂₈-C₃₁TT,而侏罗系样品点更靠近C₁₉-C₂₂TT。由前文 分析可知,侏罗系样品遭受生物降解的程度高于白 垩系样品,据此推断研究区三环萜烷化合物随着碳 数的增加,其抗生物降解的能力是逐渐减弱的,即三 环萜烷抗生物降解能力为高碳数(C₂₈-C₃₁TT)<中碳数 (C₂₃-C₂₅TT)<低碳数(C₁₉-C₂₂TT)。

3.3 三环萜烷化合物与其他化合物的对比

3.3.1 伽马蜡烷

伽马蜡烷比藿烷抗生物降解能力要强^[36]。伽马 蜡烷指数(Ga/C₃₀H)会随着生物降解程度的增强而 增大。伽马蜡烷指数与C₂₃-C₂₆TT/C₂₈-C₃₁TT、C₂₃TT/ C₃₁TT比值的关系显示(图7),随着伽马蜡烷指数的 增加,C₂₃-C₂₆TT/C₂₈-C₃₁TT、C₂₃TT/C₃₁TT比值也随之增 大,表明C₂₃-C₂₆TT/C₂₈-C₃₁TT、C₂₃TT/C₃₁TT比值随着生 物降解程度的增强而增大。二者之间良好的线性 关系也说明在受到强烈生物降解作用影响时,伽马 蜡烷指数仍然可以用来判断受到强烈生物降解作 用的样品的降解程度。然而,伽马蜡烷易受其他因 素的影响,据前人研究^[36],准噶尔盆地西北缘油砂的 地化特征总体上较为相似,三环萜烷极其丰富而藿 烷含量低,其油源来自南部的玛湖凹陷,属于同一 类原油,故此处用伽马蜡烷来判断生物降解的等级 是有意义的。

3.3.2 降藿烷

藿烷被生物降解时常产生一些新的化合物,包括C₂₆和C₂₉-C₃₄17α(H),21β(H),25-降藿烷,这一系列 通常被认为是发生严重生物降解的原油中的典型生 物标志物^[37-38]。一般而言,17α(H),21β(H)-25-降藿 烷/C₃₀H的比值随着生物降解作用的增强而增大。研 究区原油样品普遍遭受了强烈的生物降解作用,对 比研究研究区降藿烷系列化合物相关参数与三环萜 烷相关比值,并未发现降藿烷系列化合物相关参数



图 5 准噶尔盆地西北缘油砂 C₂₃TT/C₃₁TT 与 C₁₉-C₂₂TT/C₂₈-C₃₁TT、C₂₃-C₂₆TT/C₂₈-C₃₁TT比值关系图 Fig.5 Correlation between the ratios of C₂₃TT/C₃₁TT and C₁₉-C₂₂TT/C₂₈-C₃₁TT, C₂₃-C₂₆TT/C₂₈-C₃₁TT of oil sands in the northwestern margin of Junggar Basin

解作用地区的样品时,这些指标参数可能已经失效。因此,本文对研究区降藿烷化合物绝对浓度也进行了研究。降藿烷绝对浓度之和与C₁₉-C₂₂TT/C₂₃-C₂₆TT、C₁₉-C₂₂TT/C₂₈-C₃₁TT比值的关系显示(图8),C₁₉-C₂₂TT/

C₂₃-C₂₆TT、C₁₉-C₂₂TT/C₂₈-C₃₁TT比值可有效划分研究区 两种受到不同生物降解作用的样品;而降藿烷的绝 对浓度虽然很高,但是在侏罗系、白垩系的样品分布 均在较为相似的分布范围,不能有效划分遭受过强



margin of Junggar Basin

烈生物降解作用影响的样品。因此认为降藿烷系列 化合物的绝对浓度与相对比值已不能用来判断受到 强烈生物作用的程度,在选用降藿烷系列化合物分 析受到强烈生物降解地区的样品时,需慎重选择相 关降藿烷类参数。

3.4 讨论

Anders et al.^[11]认为C₂₀-C₂₅三环萜烷是五环三萜 的降解产物,而Neto et al.^[39]则认为三环萜烷与藿烷 并没有联系。根据藿烷的生物降解途径,程熊等124提 出3种三环萜烷的降解途径:1)三环萜烷支链末端的 甲基被氧化而形成三环萜烷酸;2)三环萜烷直接脱 去C-10位的甲基而形成脱甲基三环萜烷;3)先发生 途径一生成三环萜烷酸,再由途径二形成的脱甲基 三环萜烷酸发生脱羧反应从而形成脱甲基三环萜 烷。本文样品中并未检测到脱甲基三环萜烷,说明 三环萜烷是在未进行脱甲基的情况下形成的,故认 为研究区三环萜烷的形成途径也是三环萜烷支链末 端的甲基被氧化而形成的。Neto et al.[39]分析发现Con 三环萜烷是在C-14位处包含一个正的类异戊二烯侧 链,C₂₂、C₂₇三环萜烷的丰度一般都比较低或者没有, 表明这个位置有分支或者侧链异构体。Peters^[40]研究 发现C"三环萜烷在所有样品中的含量都很低,因为 它们需要两个碳碳键的裂解才能从更高的同源物中 形成,由此猜测低碳数的三环萜烷需要从更高的同 源物中碳碳键的裂解才能形成。Cau 三环萜烷的形 成是在C-14位连接了一个侧链,侧链被微生物侵蚀 完全时只剩下C20三环萜烷;而C19三环萜烷则是C-13



图 8 准噶尔盆地西北缘油砂降藿烷绝对浓度与 C₁₉-C₂₂TT/C₂₃-C₂₆TT、C₁₉-C₂₂TT/C₂₈-C₃₁TT 比值关系图 Fig.8 Correlation between ratios of Norhopane absolute concentrations and C₁₉-C₂₂TT/C₂₃-C₂₆TT, C₁₉-C₂₂TT/C₂₈-C₃₁TT for oil sands in the northwestern margin of Junggar Basin

位处连接了一个甲基,所以C₂₀三环萜烷会比C₁₉三环 萜烷更容易形成,也反映了C₂₀三环萜烷比C₁₉三环萜 烷更抗生物降解。

Anders et al.^[11]研究发现, C_{19} - C_{26} 三环萜烷(除 C_{20} 外)的抗生物降解能力是随着碳数的增加而逐渐增强的。但有原油生物降解模拟实验定量分析了 C_{19} - C_{29} 三环萜烷,结果表明高碳数(C_{25+})三环萜烷抗生物降解能力高于低碳数(C_{25-})^[41]。结合本次研究,在遭受强烈生物降解作用时,只有 C_{19} 与 C_{20} 、 C_{22} 与 C_{23} 、 C_{26} 与 C_{28} 三环萜烷的抗生物降解能力有明显随碳数增加而增加的趋势,而在 C_{20} - $C_{22}TT、C_{24}$ - $C_{26}TT、C_{28}$ - $C_{30}TT 三环萜烷这几个区域内的三环萜烷随着碳数的增加,抗降解能力是逐渐减弱的。因此,推测三环萜烷化合物的抗生物降解能力与样品受到的降解程度有关,而不是一个固定的降解序列。$

4 结论

(1)准噶尔盆地西北缘油砂样品中,正构烷烃、 类异戊二烯烷烃、常规甾烷已经蚀变检测不到, 之、 类化合物、孕甾烷、升孕甾烷及长链三芳甾烷少量分 布;三环萜烷绝对浓度异常丰富,有较完整的 25-降藿烷系列化合物分布且绝对浓度含量较高,判 断研究区原油曾遭受过强烈的生物降解作用,降解 等级为8级以上。

(2) ETR 参数揭示了研究区侏罗系样品的降解 程度稍高于白垩系。通过各碳数比值与深度的关系 研究,将三环萜烷化合物碳数划分为低碳数(C_{19} - C_{22})、中碳数(C_{23} - C_{26})和高碳数(C_{28} - C_{31})。研究表明随 着生物降解作用的增强,三环萜烷化合物的抗降解 能力会随着碳数的增加而减弱,即三环萜烷抗生物 降解能力为高碳数(C_{28} - C_{31} TT)<中碳数(C_{23} - C_{26} TT)< 低碳数(C_{19} - C_{27} TT)。

(3)降藿烷系列化合物和伽马蜡烷指数与 C₁₉-C₂₂TT/C₂₈-C₃₁TT、C₂₃-C₂₆TT/C₂₈-C₃₁TT、C₂₃TT/C₃₁TT做 了相关的对比研究,发现随着生物降解程度的增加, C₁₉-C₂₂TT/C₂₈-C₃₁TT、C₂₃-C₂₆TT/C₂₈-C₃₁TT、C₂₃TT/C₃₁TT、 C₁₉-C₂₂TT/C₂₃-C₂₆TT的比值均随之增大;且伽马蜡烷指 数与这些指标均具有较好的相关性,而降藿烷系列 化合物的绝对浓度与相对比值已不能用来判断受到 强烈生物降解的样品,因此在选用降藿烷化合物相 关参数来判断受到强烈生物降解作用地区的样品 时,需要慎重选择。 致谢 论文评审过程中,编辑部工作人员及评 审专家提出了宝贵的修改建议,在此致以真诚的 谢意!

参考文献(References)

- Hunt J M. Petroleum geochemistry and geology [M]. San Francisco: W. H. Freeman, 1979: 387.
- [2] Winter J C, Williams J A. Microbiological alteration of crude oil in the reservoir[J]. Preprints, 1969, 14(3): E22-E31.
- [3] Bailey N J L, Krouse H R, Evans C R, et al. Alteration of crude oil by waters and bacteria-evidence from geochemical and isotope studies[J]. AAPG Bulletin, 1973, 57(7): 1276-1290.
- [4] Peters K E, Walters C C, Moldowan J M. The biomarker guide Vol. 1: Biomarkers and isotopes in the environment and human history [M]. 2nd ed. New York: Cambridge University Press, 2005.
- [5] 卢松年, 部建军, 陈义贤, 等. 生物降解作用与辽河"稠油"的形成[J]. 石油学报, 1986, 7(3): 1-10. [Lu Songnian, Gao Jianjun, Chen Yixian, et al. Biodegradation of crude oil and origin of "thick oil" in Liaohe Depression [J]. Acta Petrolei Sinica, 1986, 7(3): 1-10.]
- [6] 杨斌.克拉玛依原油的生物降解作用[J].地球化学,1988,17
 (2):99-108. [Yang Bin. Effects of biodegradation on crude oils from Karamay oilfield[J]. Geochimica, 1988, 17(2):99-108.]
- [7] 张大江,黄第藩,李晋超. 克拉玛依原油的生物降解[J]. 石油 勘探与开发,1987,14(4):11-19. [Zhang Dajiang, Huang Difan, Li Jinchao. Biodegradation of crude oils of Karamay field in Junggar Basin [J]. Petroleum Expoloration and Development, 1987, 14(4): 11-19.]
- [8] 陈中红, Moldowan J M, 刘昭茜.东营凹陷生物降解稠油甾烷 分子的选择蚀变[J].地球科学进展, 2012, 27(10):1108-1114.
 [Chen Zhonghong, Moldowan J M, Liu Zhaoqian. Selective alteration of steranes in heavy biodegraded oils from Dongying Sag
 [J]. Advances in Earth Sciences, 2012, 27(10): 1108-1114.]
- [9] Volkman J K, Alexander R, Kagi R I, et al. Biodegradation of aromatic hydrocarbons in crude oils from the Barrow sub-basin of western Australia[J]. Organic Geochemistry, 1984, 6: 619-632.
- [10] 倪春华,包建平,顾忆. 生物降解作用对芳烃生物标志物参数 的影响研究[J]. 石油实验地质,2008,30(4):386-389. [Ni Chunhua, Bao Jianping, Gu Yi. Study of biodegradation effect on aromatic biomarker parameters [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2008, 30(4): 386-389.]
- [11] 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.
- [12] Gallegos E J. Identification of new steranes, terpanes, and branched paraffins in Green River shale by combined capillary gas chromatography and mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 1971, 43(10): 1151-1160.

- [13] Moldowan J M, Seifert W K, Gallegos E J. Identification of an extended series of tricyclic terpanes in petroleum[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1983, 47(8): 1531-1534.
- [14] de Grande S M B, Neto F R A, Mello M R. Extended tricyclic terpanes in sediments and petroleums[J]. Organic Geochemistry, 1993, 20(7): 1039-1047.
- [15] 尚慧芸,姜乃煌. 陆相沉积盆地指相生物标记物及分子参数
 [J]. 沉积学报, 1983, 1(1): 107-117. [Shang Huiyun, Jiang Naihuang. Sedimentary facies indicators of biomarkers and their molecular parameters in terrestrial basins [J]. Acta Sedimento-logica Sinica, 1983, 1(1): 107-117.]
- [16] 史继扬,汪本善,张丽洁,等.成岩作用阶段某些生物标志物的分布特征[J].石油与天然气地质,1988,9(3):223-230.
 [Shi Jiyang, Wang Benshan, Zhang Lijie, et al. Distribution of some biomarkers in diagenetic stages[J]. Oil & Gas Geology, 1988, 9(3): 223-230.]
- [17] 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.
- [18] Connan J, Restle A, Albrecht P. Biodegradation of crude oil in the Aquitaine Basin [J]. Physics and Chemistry of the Earth, 1980, 12: 1-17.
- [19] Goodwin N S, Park P J D, Rawlinson A P. Crude oil biodegradation under simulated and natural conditions [M]//Bjorøy M. Advances in organic geochemistry. New York: Wiley, 1983: 650-658.
- [20] Aquino N F R, Trendel J M, Restle A, et al. Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleums [M]//Bjorøy M. Advances in organic geochemistry. Chichester: Wiley Heyden, 1983; 207-227.
- [21] Lin L H, Michael G E, 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.
- Bost F D, Frontera-Suau R, McDonald T J, et al. Aerobic iodegradation of hopanes and norhopanes in Venezuelan crude oils
 [J]. Organic Geochemistry, 2001, 32(1): 105-114.
- [23] 马遵敬.哈山地区二叠系油源对比及成烃演化研究[D].青岛:中国石油大学,2014. [Ma Zunjing. Source rock-oil correlation and hydrocarbon generation research of Hashan region[D]. Qingdao: China University of Petroleum, 2014.]
- [24] 程熊,侯读杰,徐长贵,等. 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[J]. 沉积学报,2017,35(1):193-202. [Cheng Xiong, Hou Dujie, Xu Changgui, et al. Abnormal distributions of tricyclic terpanes and its genesis in severely biodegraded oils from the Miaoxi Depression, Bohai Bay Basin [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2017, 35 (1):193-202.]
- [25] Huang H P, Zhang S C, Gu Y, et al. Impacts of source input and secondary alteration on the extended tricyclic terpane ratio:

A case study from Palaeozoic sourced oils and condensates in the Tarim Basin, NW China[J]. Organic Geochemistry, 2017, 112: 158-169.

- [26] 王屿涛.准噶尔盆地西北缘稠油生物降解特征[J]. 沉积学报,1994,12(1):81-88. [Wang Yutao. Characteristics of heavy oil biodegradation in the northwestern margin of Junggar Basin [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1994, 12(1): 81-88.]
- [27] 王绪龙,支东明,王屿涛,等. 准噶尔盆地烃源岩与油气地球 化学[M]. 北京:石油工业出版社,2013. [Wang Xulong, Zhi Dongming, Wang Yutao, et al. Source rocks and oil-gas geochemistry in Junggar Basin [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2013.]
- [28] 杨瑞麒,过洪波. 准噶尔盆地西北缘稠油油藏地质特征及成 因分析[J]. 新疆石油地质,1989,10(1):55-60. [Yang Ruiqi, Guo Hongbo. Geological characteristics and genetic analysis of heavy oil reservoirs in the northwestern margin of Junggar Basin [J]. Xingjiang Pertoleum Geology, 1989, 10(1): 55-60.]
- [29] Wardroper A M K, Hoffmann C F, Maxwell J R, et al. Crude oil biodegradation under simulated and natural conditions-II. Aromatic steroid hydrocarbons[J]. Organic Geochemistry, 1984, 6: 605-617.
- [30] 陈建平,王绪龙,邓春萍,等. 准噶尔盆地烃源岩与原油地球 化学特征[J]. 地质学报,2016,90(1):37-67. [Chen Jianping, Wang Xulong, Deng Chunping, et al. Geochemical features of source rocks and crude oil in the Junggar Basin, Northwest China[J]. Acta Geologica Sinica, 2016, 90(1): 37-67.]
- [31] Holba A G, Ellis L, Dzou I L, et al. Extended tricyclic terpanes as age discriminators between Triassic, Early Jurassic and Middle-Late Jurassic oils [C]// European Association of Organic Geochemists. Proceedings of the 20th International Meeting on Organic Geochemistry: Nancy, France, September 10-14, 464, 2001.
- [32] Nabbefeld B, Grice K, Twitchett R J, et al. An integrated biomarker, isotopic and palaeoenvironmental study through the Late Permian event at Lusitaniadalen, Spitsbergen [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2010, 291(1/2/3/4): 84-96.
- [33] Hao F, Zhou X H, Zhu Y M, et al. Mechanisms for oil depletion and enrichment on the Shijiutuo uplift, Bohai Bay Basin, China[J]. AAPG Bulletin, 2009, 93(8): 1015-1037.
- [34] Huang H P, Li J. Molecular composition assessment of biodegradation influence at extreme levels-A case study from oilsand bitumen in the Junggar Basin, NW China [J]. Organic Geochemistry, 2017, 103: 31-42.
- [35] 王军,周心怀,杨波,等. 渤海蓬莱9-1油田强烈生物降解原油 油源对比[J]. 中国海上油气,2017,29(6):32-42. [Wang Jun, Zhou Xinhuai, Yang Bo, et al. Oil-source correlation of severely biodegraded oil of PL 9-1 oilfield in Bohai Sea[J]. China Offshore Oil and Gas, 2017, 29(6): 32-42.]
- [36] Zhang D J, Huang D F, Li J C. Biodegraded sequence of Karamay oils and semi-quantitative estimation of their biodegraded

degrees in Junggar Basin, China [J]. Organic Geochemistry, 1988, 13(1/2/3): 295-302.

[37] Peters K E, Moldowan J M, McCaffrey M A, et al. Selective biodegradation of extended hopanes to 25-norhopanes in petroleum reservoirs. Insights from molecular mechanics [J]. Organic Geochemistry, 1996, 24(8/9): 765-783.

Ŧ

- [38] Trendel J M, Guilhem J, Crisp P, et al. Identification of two C-10 demethylated C₂₈ hopanes in biodegraded petroleum [J].
 Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1990(5): 424-425.
- [39] Neto F R A, Restle A, Connan J, et al. Novel tricyclic terpanes (C₁₉, C₂₀) in sediments and petroleums [J]. Tetrahedron Letters, 1982, 23(19): 2027-2030.
- [40] Peters K E. Petroleum tricyclic terpanes: Predicted physicochemical behavior from molecular mechanics calculations [J]. Organic Geochemistry, 2000, 31(6): 497-507.
- [41] 向廷生,黑花丽.原油生物降解模拟实验及其定量化评价[J]. 现代地质,2010,24(2):259-267. [Xiang Tingsheng, Hei Huali. A biodegradation experiment of crude oils in laboratory and quantitative evaluation [J]. Geoscience, 2010, 24(2): 259-267.]

Study on the Differences in Distribution and Composition Characteristics of Tricyclic Terpanes Under Intensive Biodegradation: A case study from oilsands in the northwestern margin of Junggar Basin

WANG Shan^{1,2}, ZHANG Min^{1,2}

1. Hubei Key Laboratory of Petroleum Geochemistry and Environment, Wuhan 430100, China

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

Abstract: The Junggar Basin is rich in oil sand resources. The northwestern margin of the Fengcheng oil sand mining area is the most important oil sand distribution area in the Junggar Basin. In this paper, the gas chromatographymass spectrometry GC-MS of saturated and aromatic hydrocarbons in the oil sand sample extracts, such as normal alkanes, regular steranes, mono-aromatic steranes, short-chain triaromatic steranes, and rearranged steranes, were undetectable; in addition, the abundance of hopanes, pregnane, and long-chain triaromatic steranes were rare. Severe biodegradation has occurred, and the degradation level can reach level 8 or higher. As far as the overall carbon number distribution of tricyclic terpanes is concerned, with the increase of biodegradation, the anti-degradation ability of tricyclic terpanes will decrease with the increase of carbon number, i.e., tricyclic terpanes (TT) are resistant to biodegradation. The distribution appeared to be the following: high carbon number(C_{23} - C_{23} TT) > low carbon number (C_{19} - C_{22} TT). However, for a single tricyclic terpane compound, C19 and C20, C_{22} and C_{23} , and C_{26} and C_{28} tricyclic terpanes tend to increase their resistance to degradation as the carbon number increases. Therefore, the use of the relative ratio of tricyclic terpane compounds, namely C_{19} - C_{22} TT / C_{28} - C_{31} TT , C_{23} - C_{26} TT , C_{23} -TT , C_{23} -G₂₆, TT , C_{23} -G₂₇, TT , C_{23} -G₂₆, TT , C_{23} -G₂₆, TT , C_{23} -G₂₆, TT , C_{23} -G₂₆, TT , C_{23} -TT , C_{23} -G₂₆, TT , C_{23} -G₂₇, TT , C_{23} -G₂₆, TT , C_{23} -G₂₆, TT , C_{23} -G₂₆, TT , C_{23} -G₂