

文章编号: 1001-6112(2008)04-0386-04

生物降解作用对芳烃生物标志物参数的影响研究

倪春华¹, 包建平², 顾 忆¹

(1. 中国石油化工股份有限公司 石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214151;

2. 长江大学 地球化学系, 湖北 荆州 434023)

摘要:在大多数情况下,生物降解作用是造成原油变稠的最主要原因。目前,生物降解作用对饱和烃生物标志物和含氮化合物及参数的影响研究较多,而对芳烃生物标志物及参数的研究较少。选取渤海湾盆地渤中凹陷 4 个不同降解程度的原油样品,采用 GC-MS 分析测试,初步探讨了自然条件下,生物降解作用对原油中一些芳烃生物标志物参数(主要是成熟度指标)的影响。结果表明:运用甲基萘比(MNR)计算降解原油的成熟度时,结果比降解前的实际值小;运用甲基菲比(MPR)计算降解原油的成熟度时,结果比降解前的实际值大;而运用三芳甾烷/单芳甾烷(TAS/MAS)计算降解原油的成熟度时,基本不失真。

关键词:生物降解作用;芳烃生物标志物;成熟度;原油;渤海湾盆地

中图分类号:TE135.4

文献标识码:A

STUDY OF BIODEGRADATION EFFECT ON AROMATIC BIOMARKER PARAMETERS

Ni Chunhua¹, Bao Jianping², Gu Yi¹

(1. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, Research Institute of Petroleum Exploration and Production, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214151, China; 2. Geochemistry Department, Yangtze University, Jingzhou, Hubei 434023, China)

Abstract: In most cases, biodegradation is the main factors which cause the crude oil sticky. At present, biodegradation effect on saturated hydrocarbon biomarkers, nitrogen compounds and their parameters is mostly studied, with less attention is paid to the research of aromatic biomarker parameters. Four oil samples with different degraded degrees in Bozhong Sag of the Bohai Bay Basin are selected. By using GC-MS tests, the biodegradation influences on some aromatic biomarker parameters in crude oils especially on maturity indicators under natural conditions is preliminarily discussed. The results indicate that the maturity of oil degradation calculated by using methyl naphthalene ratio (MNR) is less than that before degradation, and the maturity calculated by using methyl phenanthrene ratio (MPR) is larger than that before degradation. However, the maturity of oil degradation calculated by using triaromatic steroid/monoaromatic sterane (TAS/MAS) ratio is basically undistortion.

Key words: biodegradation; aromatic biomarker; maturity; crude oil; the Bohai Bay Basin

生物降解原油在世界各地十分普遍。其中,加拿大 Athabasca 油砂则是最典型的代表,其储量与波斯湾的石油储量相当。我国也不例外,如渤海海域一些大的油气聚集均为生物降解原油,而且这些原油遭受生物降解的程度存在明显差异。在大多数情况下,生物降解作用是造成原油变稠的最主要原因。据 Hunt 统计的数据,世界上约有 1/5 的原油被细菌破坏,另外约有 1/5 曾经被细菌改造

过^[1]。因而,自 Williams 等首先认识到自然条件下的生物降解作用并应用其来解释原油的组成变化原因开始,对生物降解原油化学组成特征(主要包括生物标志物的分布与组成)及形成机理和条件的研究一直是石油地球化学领域的热点^[2~10]。

由于喜氧细菌代谢分解石油的 3 个条件相对厌氧细菌更容易具备,大多数研究者认为,储层中发生的石油降解作用主要是由于喜氧细菌作用的

收稿日期:2007-05-30;修订日期:2008-05-30。

作者简介:倪春华(1981-),男,硕士,助理工程师,主要从事石油地质与油气地球化学研究工作。E-mail:nichunhua@mail.wuxisuo.com。

基金项目:国家“十五”重点攻关项目(2001BA605A02-03-01)。

缘故,特别是在较浅处的储层,并通过模拟实验分析了不同降解阶段原油化学组成特征的变化^[11~15],但都偏重于生物降解作用对饱和烃生物标志物和含氮化合物及参数的影响研究,而对芳烃生物标志物及参数的研究较少。本文探讨了自然条件下,生物降解作用对原油中一些芳烃生物标志物参数,主要是成熟度参数的影响。

1 样品与实验

1.1 样品

本研究所用原油样品分别取自渤海湾盆地渤中凹陷 BZ25-1 构造和 PL19-3 构造。为了方便叙述,下文分别把样品简称为 1#, 2#, 3# 和 4#, 其物理性质详见表 1。

1.2 实验

原油采用常规柱进行色谱分离,在分离前加入 D10-蒎标样。GC-MS 分析采用惠普公司 HP5890 色谱仪和 5973MSD 台式质谱仪。色谱柱为 HP-5ms 石英弹性毛细柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。升温程序设计为:50 °C 恒温 2 min,从 50 °C 至 100 °C 的升温速率为 20 °C/min,100 °C 至 310 °C 的升温速率为 3 °C/min,310 °C 恒温 15.5 min。进样器温度 300 °C,载气为氦气,流速为 1.04 mL/min,扫描范围为 50~550。检测方式为全扫描。

2 结果与讨论

考虑到各类生物标志化合物的抗生物降解能力,本文选用受生物降解作用影响甚微的生标化合物 C₂₄ 四环萜烷、C₂₆ 三环萜烷、伽马蜡烷和 4-甲基 C₃₀ 甾烷,并采用 C₂₄ 四环萜烷/C₂₆ 三环萜烷和伽马蜡烷/4-甲基 C₃₀ 甾烷比值参数对原油样品进行成因类型划分。计算结果为 4 个原油样品的两比值分别落在 0.65~0.85 和 1.12~1.45 范围内,表明这 4 个原油具有相同或非常相近的母质来源^[16]。理论研究表明,对于原油中由于次生原因(生物降解)所形成的 25-降藿烷化合物,其含量的高低与其所受生物降解程度成一定程度的正相

关关系,即生物降解程度越严重,则 25-降藿烷化合物的丰度或浓度就越高,故选择 C₂₉ 降(25-降藿烷)/C₃₀-17α-藿烷和 C₂₈ 降(25-降藿烷)/C₂₉-17α-降藿烷对原油的生物降解程度进行了半定量判别,结果显示,1#, 2#, 3# 和 4# 的两比值依次增大,表明这 4 个原油样品所受的生物降解程度逐渐增强(图 1)。在明确了 4 个原油样品具有相同的成因类型,并判别其各自所受的降解程度后,进而研究生物降解作用对芳烃生物标志物参数的影响。

2.1 生物降解作用对甲基萘比的影响

根据热动力学原理,通常萘的 β-(2 号碳位置)取代比 α-(1 号碳位置)取代稳定,所以一些甲基取代萘的比值已被用来评价原油的成熟度^[17]。图 2 展示了不同生物降解程度原油中甲基萘比(MNR), (2-甲基萘/1-甲基萘)的变化情况,从图中可以直观地看出,随着生物降解程度的增加,比值逐渐变小,且呈现负相关线性关系,复相关系数为 0.940 1。这表明运用该参数分析降解原油的成熟度时,结果比降解前的实际值小,即降低了原油的真实成熟度。

2.2 生物降解作用对甲基菲比的影响

原油芳烃馏分中烷基菲系列的含量仅次于烷

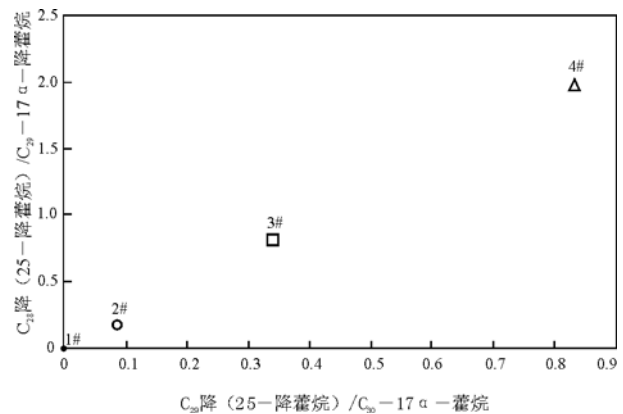


图 1 C₂₉ 降(25-降藿烷)/C₃₀-17α-藿烷和 C₂₈ 降(25-降藿烷)/C₂₉-17α-降藿烷的关系

Fig. 1 Relationship between C₂₉-nor(25-norhopane)/C₃₀-17α-hopane ratio and C₂₈-nor(25-norhopane)/C₂₉-17α-norhopane ratio

表 1 渤海湾盆地渤中凹陷原油样品主要物性参数

Table 1 The main physical parameters of oil samples in Bozhong Sag, the Bohai Bay Basin

样品	井号	埋深/m	密度/(g · cm ⁻³)	粘度/(mPa · s)	含硫量, %	含蜡量, %	降解程度
1#	BZ25-1-5	3 323~3 339	0.856 7	8.20	0.124	29.69	未降解
2#	PL19-3-2	1 349~1 380	0.925 7	78.81	0.311	3.58	严重降解
3#	PL19-3-5	1 259.5~1 275	0.960 6	676.60	0.349	4.04	较严重降解
4#	PL19-3-5	1 131.6					最严重降解

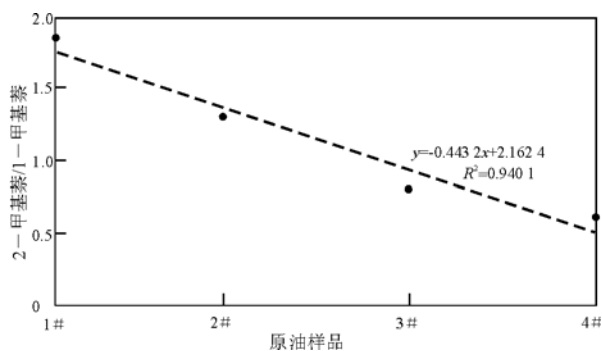


图2 2-甲基萘/1-甲基萘比值随降解程度增加的变化
Fig.2 2-methyl naphthalene/1-methyl naphthalene ratio varieties with biodegradation increased

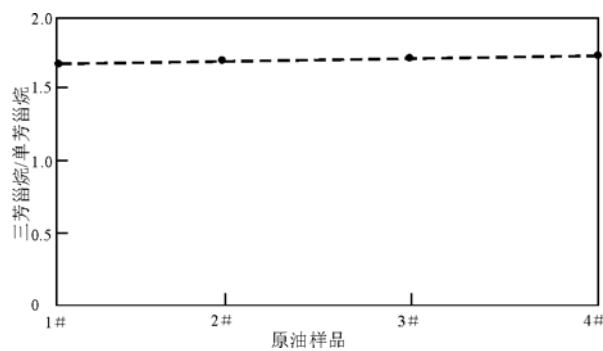


图3 三芳甾烷/单芳甾烷比值随降解程度增加的变化
Fig.3 TAS/MAS ratio varieties with biodegradation increased

基萘系列,但其参数在地化研究上的使用价值更高。生物降解作用对甲基萘4个异构体的分布特征影响很大。如表2所示,随着降解程度增强,甲基萘比(MPR), (2-甲基萘/1-甲基萘)从1.024增大至+∞(降解最严重的4#原油样品中检测不到1-甲基萘)。这一现象表明,运用该参数计算降解原油的成熟度时,结果比降解前的实际值大,即提高了原油的真实成熟度。此外,4个原油样品的(3-甲基萘+2-甲基萘)/(1-甲基萘+9-甲基萘)比值则分别为0.66,0.96,0.93和0.64,呈现先增后减的变化情况。

表2 2-甲基萘/1-甲基萘比值与不同降解程度的关系
Table 2 Relationship between 2-methyl phenanthrene/1-methyl phenanthrene ratio and different biodegradation

样品	降解程度	2-甲基萘/1-甲基萘
1#	未降解	1.024
2#	严重	1.556
3#	较严重	2.077
4#	最严重	+∞

2.3 生物降解作用对三芳甾烷/单芳甾烷的影响

芳香甾类化合物的抗生物降解能力是目前已知生物标志化合物中最强的(卟啉除外)^[18],因此,生物降解作用对其影响很微弱。本文研究结果,4个不同降解程度原油中三芳甾烷/单芳甾烷比值分布范围为1.667~1.713(图3),变化幅度很小(均小于2.78%),故选用该参数分析原油成熟度时,生物降解作用的影响几乎可以忽略,反映的信息基本不失真。

3 结论

通过对具有相同成因类型,但遭受不同降解程

度(均达到6级)的原油芳烃生物标志物参数研究,初步得出以下结论:运用甲基萘比(MNR)计算降解原油的成熟度时,结果比降解前的实际值小;运用甲基萘比(MPR)计算降解原油的成熟度时,结果比降解前的实际值大;单芳甾烷和三芳甾烷受生物降解作用的影响很微小,运用三芳甾烷/单芳甾烷(TAS/MAS)计算降解原油的成熟度时,基本不失真。

参考文献:

- Hunt J M. Petroleum geochemistry and geology[M]. San Francisco:Freeman, 1979. 617
- Williams J A, Winters J C. Microbial alteration of crude oil in the reservoir[A]. 158th National Meeting of the American Chemical Society [C], New York: Academic Press, 1969. 22~31
- Rubinstein I, Strausz O P, Spyckerellec C, et al. The origin of oil sand bitumens of Alberta[J]. Geochemical et Cosmochimica Acta 1977,41:1341~1353
- Connan J. Biodegradation of crude oils in reservoirs[M]. London: Academic Press, 1984. 299~355
- 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, 15:47~61
- 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,1987,4(4):11~18
- 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
- 苏荣国,牟伯中,王修林等. 微生物对石油烃的降解机理及影响因素[J]. 化工环保,2001,21(4):205~208
- 包建平,朱翠山,马安来等. 生物降解原油中生物标志物组成的定量研究[J]. 江汉石油学院学报,2002,24(2):22~26
- 王涌泉,熊永强,李芸. 应用化学降解方法研究固体沥青:以川东北固体沥青为例[J]. 石油实验地质,2007,29(6):609~611
- Bailey N J L, Jobson A M, Rogers M A. Bacterial degrada-

- tion of crude oil: comparison of field and experimental data [J]. Chem Geol, 1973, 11:203~221
- 12 陈传平,梅博文,易绍金等. 砂岩储层原油微生物降解的模拟实验研究[J]. 沉积学报,1997,15(1):135~140
- 13 张渠,梁舒,张志荣等. 原油模拟生物降解的饱和烃色谱分析[J]. 石油实验地质,2005,27(1):81~84
- 14 倪春华,包建平,朱翠山等. 原油生物降解模拟实验研究[J]. 石油天然气学报,2005,27(5):574~578
- 15 罗霞,刘华,王玉林等. 渤海湾盆地济阳拗陷气源岩和原油生物模拟实验研究[J]. 石油实验地质,2007,29(4):426~431
- 16 倪春华. 渤中凹陷第三系原油地球化学特征与运聚史分析[D]:[学位论文]. 荆州:长江大学,2006
- 17 黄海平,杨杰,Larter S R. 生物降解作用对储层抽提物中多甲基取代萘分布的影响[J]. 地球科学——中国地质大学学报,2003,28(3):281~288
- 18 彼得斯 K E,莫尔多万 J M. 生物标记化合物指南[M]. 北京:石油工业出版社,1995. 180~181

(编辑 李凤丽)

东秦岭—大别造山带及两侧油气地质 学术研讨会在合肥顺利召开

2008年7月22日至7月25日,“东秦岭—大别造山带及两侧油气地质学术研讨会”在合肥召开。会议由国土资源部油气资源战略研究中心、中国石油化工股份有限公司油田勘探事业部主办,中国石油化工股份有限公司河南油田分公司承办、中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院和中国石油化工股份有限公司江汉油田分公司协办。

本次学术研讨会共收到论文摘要45篇,与会代表111人,主要来自中国石化、中国石油总部及其下属的研究院和油田企业,中国地质大学、西北大学、成都理工大学、同济大学和清华大学等著名院校,以及长期致力于该领域基础地质研究的国土资源部及其下属的研究院所、中国地质科学院、中国科学院地质地球物理研究所等33个单位。康玉柱院士应邀参加了会议。

长期致力于东秦岭—大别造山带及其两侧盆地研究的33位专家学者作了大会报告。与会代表就东秦岭—大别造山带及其两侧盆地形成的大地构造背景、盆地形成演化等基础地质中的难点问题,烃源岩分布与演化、构造变形特征等关键油气地质条件以及油气勘探思路、技术方法、战略选区方向等领域的热点问题进行了系统的讨论与交流,对下一步油气勘探研究工作提出了具体指导意见。这次会议不仅是一次产、学、研联合攻关成果的初步展示,也为进一步联合攻关和争取取得更大成果作了组织、思路和技术协调。

(翟常博 黄泽光)