

文章编号: 1001-6112(2010)05-0480-04

严重生物降解稠油沥青质包裹体中生标的研究

吴应琴^{1,2}, 夏燕青¹, 王永莉¹, 雷天柱¹, 常江^{1,2}, 王有孝¹

(1. 中国科学院 油气资源研究重点实验室, 兰州 730000; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要:对孤岛原油中的可溶有机质生物标志化合物进行了气相色谱—质谱分析, 结果表明, 该原油受到了严重的生物降解, 部分用于对比的生物标志物受到了破坏, 致使有关参数值发生了变化, 给油—油对比、油—源对比带来了困难。采用超声萃取技术, 分离出沥青质包裹体中抗生物降解的生物标志物, 并与原油中的生物标志物进行对比。其结果显示沥青质包裹体组分与原油组分的甾、萜烷非常相似, C_{27} , C_{28} , C_{29} 规则甾烷类分布均呈“L”型, 而与生物降解程度无关, 表明此方法可完全用于强烈生物降解原油的油—油对比和油—源对比研究, 在有机地球化学领域的研究中具有重要的指导意义。

关键词: 超声萃取; 生物标志物; 沥青质包裹体; 生物降解油; 孤岛油田

中图分类号: TE122.1

文献标识码: A

STUDY ON THE BIOMARKERS OF ASPHALTENE INCLUSIONS IN SEVERELY BIODEGRADED THICK OILS

Wu Yingqin^{1,2}, Xia Yanqing¹, Wang Yongli¹, Lei Tianzhu¹, Chang Jiang^{1,2}, Wang Youxiao¹

(1. Key Laboratory of Petroleum Resources, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu 730000, China;
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The analysis on soluble organic matters from the crude oils of the Gudao Oilfield showed that the severe biodegradation have been taken place, and some biomarkers are not used to make oil—oil correlation and oil—source correlation. The ultrasonic wave technology was used to extract biomarkers from the asphaltene inclusions of the crude oils which are not susceptible to be biodegraded and compared with crude oils. The results showed that the steranes and terpanes of the asphaltene inclusions and the crude oil are very similar. Especially, the distributions of C_{27} , C_{28} , C_{29} steranes are all “L” shaped in the crude oils and the asphaltene inclusions. Hence, the technology of extraction of asphaltene inclusions by ultrasonic wave can be successively applied to make oil—oil correlation and oil—source correlation of severely biodegraded crude oils.

Key words: ultrasonic extraction; biomarkers; asphaltene inclusions; biodegraded crude oil; Gudao Oilfield

大多数稠油由于受到微生物降解作用的影响, 其中的饱和烃组分遭受严重破坏, 这给利用常规生物标志物参数进行油—油对比、油—源对比、成熟度及沉积环境的判识带来了一定的困难^[1-4]。因此, 寻找一些不易被微生物降解的原油组分进行其相关研究是解决问题的关键。原油沥青质被认为是干酪根热解的中间产物, 具有与干酪根相似的结构特征^[5]。在沥青质结构中除了稠环芳香结构单元外, 还存在极为丰富的由脂肪性链段卷曲、盘绕而形成的复杂三维大分子网络结构^[6-7]。其结构特征使得沥青质可以吸附、包裹来自周围环境中的

烃类组分, 微生物对于沥青质这样的大分子通常难以使其受到破坏, 其中包裹的小分子烃类能得到有效保护而基本不受周围环境体系的影响, 被认为是具有原生性的组分^[8-12]。因此, 采用有效的方法使包裹在沥青质中的原生性组分释放出来, 就可以得到有用的地球化学信息。目前沥青质钨离子催化—氧化法及沥青质水化热解法是从原油中生物难以降解的组分中获得生标信息较好的方法^[13-19], 其中应用比较多的是沥青质水化热解法^[13-14], 此方法虽然可以释放出一系列完整的生标, 但是这种方法属于间接法, 存在化学键的二次断裂, 可能使反应产物的信息

收稿日期: 2010-01-14; 修订日期: 2010-08-06。

作者简介: 吴应琴(1971—), 女, 博士生, 工程师, 主要从事油气地球化学的研究。E-mail: wuyingqin001@163.com。

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-Q05-05)、国家重点基础研究发展计划(2005CB422001)、中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-104-02)和国家自然科学基金资助项目(40643016, 40672123)联合资助。

与原油中的原始信息有所差别,从而不能准确地反映原油的原始信息。因此,寻找一种既可以将包裹在沥青质中的烃类组分有效的提取出来又可以使其不受任何影响而保持其原貌的方法是解决此问题的关键。本文探索了一种分离沥青质包裹烃的方法,即利用有效的溶剂及超声波技术将吸附或键合在沥青质中的生物标志化合物释放出来,应用于油源对比研究。此方法是一种完全的物理方法,没有生标化学键的破坏,为生物降解油中原生性标志化合物的研究提供了一个新途径。该方法对严重生物降解原油的油源对比研究更具优越性。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

6890N型气相色谱/5973N型四极杆质谱联用仪(美国安捷伦科技有限公司生产);孤岛稠油(严重生物降解原油);正己烷、正庚烷、苯、甲苯、甲醇、氯仿、石油醚(沸点60~90℃),均为分析纯(北京化学试剂公司),试剂均进行二次精馏;氧化铝,层析用,中性(北京化学试剂公司)。

1.2 沥青质中包裹烃类的分离

首先用正己烷沉淀原油中的沥青质,再将馏出的沥青质用正己烷抽提纯化72h,然后多次离心分离清洗干净(其纯净程度用GC/MS检验),自然干燥后研碎,称取0.5g沥青质,加入25mL甲苯,用超声波振荡1h,使其完全溶解。然后在缓和的氮气流下使溶液浓缩至约1mL,再加入300mL正庚烷进行沉淀,用超声波使沥青质分散完全,并静置过夜。第二天过滤,滤液真空旋转蒸发浓缩至约1mL后,用氧化铝层析柱分离出饱和烃、芳烃、非烃组分。

1.3 分析条件

色谱条件:进样口温度:280℃;载气:氦气;色谱柱:HP-5弹性石英毛细管柱(30m×0.25mm×0.25μm);升温程序:始温80℃,恒温1min,以3℃/min升温至280℃,保持30min。质谱离子源为EI源,离子源温度:230℃;四极杆温度:180℃;离子源电离能:70eV;接口温度:280℃;采集方式:全扫描;质量范围:50~550amu。

2 结果与讨论

2.1 饱和烃色谱特征

由图1可知,所分析原油饱和烃色谱基线严重上漂并出现明显的大鼓包,原油中正构、异构、类异戊二烯烷烃除在GD2-19-55#原油中出现Pr

和Ph外,其余均已被细菌消耗殆尽,同时出现C₂₅—去甲基藿烷系列,表现出严重的生物降解特征,降解程度已达5~6级^[20]。另外,图1与图2对比可知,沥青质包裹体组分饱和烃色谱与原油有明显差别,其基线基本平整,正构烷烃分布完整,未表现出生物降解现象。GD2-7-41#原油沥青质包裹体组分正构烷烃分布呈双峰型,碳数分布在nC₁₆—nC₃₃,前峰以C₁₇,C₁₈为主,后峰以C₂₇,C₂₉丰度较高并略具奇偶优势。GD2-19-55#原油沥青质包裹体组分正构烷烃分布呈单峰型,碳数分布在nC₁₆—nC₃₁,以C₁₈为主峰,无奇偶优势。键合在两原油沥青质中的Pr/nC₁₇分别为0.44和0.49,Ph/nC₁₈分别为0.47和0.41,一般未遭受降解影响的有机质中Pr/nC₁₇和Ph/nC₁₈在0.1~0.5之间^[20],说明键合在沥青质中的有机质未遭受生物降解作用。这是由于沥青质的结构特征使其可以包裹、键合原油中的其他组分,而这些被包裹和键合的组分因受沥青质结构的有效保护,较少受到油藏后期改造的影响,具有原生性。因此,被沥

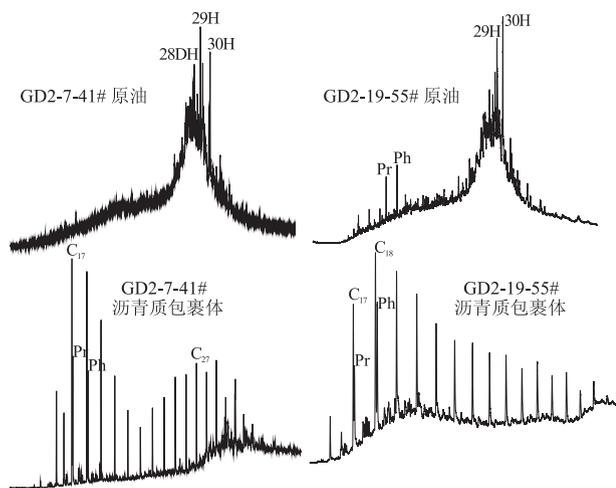


图1 孤岛油田原油及沥青质包裹体组分饱和烃总离子流色谱

Fig. 1 GC-MS of saturated fractions of crude oil and asphaltene inclusions of the Gudao Oilfield

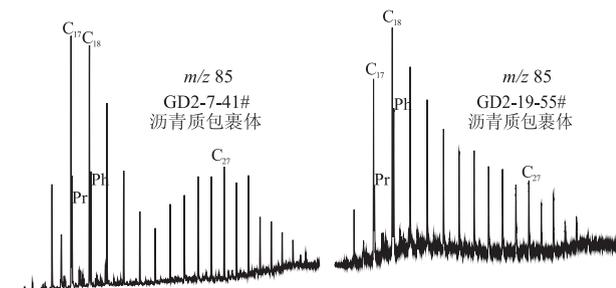


图2 孤岛油田原油沥青质包裹体组分饱和烃色谱

Fig. 2 The chromatogram of saturated hydrocarbons from asphaltene inclusions of the Gudao Oilfield

青质包裹或键合的烃类组分在生物降解油的油—油对比、油源对比中具有重要的作用。

2.2 生物标志化合物的对比

由图 3 可知,包裹在同源样品沥青质中的生物标志化合物甾烷类分布与原油非常相似,尤其 C_{27} 、 C_{28} 、 C_{29} 规则甾烷类分布与原油相当一致,均呈“L”型,藿烷峰型也极其相似,均以 C_{29} 藿烷为主峰。即包裹在严重生物降解原油沥青质中的生物标志化合物与原油中的生物标志化合物具有相当的相似性,因此与饱和烃中的生物标志化合物具有一定的可比性,而与生物降解程度无关。这说明利用沥青质中释放的生物标志化合物可以“恢复”遭受生物降解更严

重的原始生物标志化合物的面貌,进而可以用来进行有关沉积母质类型、生物来源和油源对比研究。这一思路和方法对于游离的生物标志化合物已遭受更严重生物降解石油的油源追溯具有重要价值。

2.3 沥青质键合组分与原油成熟度比较

C_{29} 甾烷 $20S/(20S+20R)$ 、 C_{29} 甾烷 $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 是衡量原油成熟度的常用指标, C_{29} $\alpha\alpha 20R$ 甾烷构型是生物合成的唯一构型,随着成熟度增加,该构型逐渐向 S 构型转变, C_{29} $\alpha\alpha 20S/(20R+20S)$ 平衡状态为 0.52~0.55^[21]。GD2-7-41# 原油及沥青质键合组分中的 C_{29} 甾烷 $20S/(20S+20R)$ 分别为 0.46 和 0.47,均基本达到了平衡状态,说明其演化阶段趋于成熟阶段。 C_{29} 甾烷 $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 分别为 0.43 和 0.41, T_m/T_s 值分别为 1.06 和 1.08,也反映成熟度较高。原油 C_{31} — C_{34} $\alpha\beta$ 藿烷 $22S/(22S+22R)$ 比值分别为 0.57, 0.58, 0.63, 0.56, 沥青质键合组分中的 C_{31} — C_{34} $\alpha\beta$ 藿烷 $22S/(22S+22R)$ 比值分别为 0.59, 0.60, 0.60, 0.61,也都基本达到平衡值 0.55~0.60^[20],这些参数均反映有机质已进入成熟的热演化阶段。另外,由上述成熟度参数可知,沥青质键合组分与该原油非常接近,说明在微生物降解非常严重的原油中,沥青质键合组分可完全用来替代原油判断其成熟度,为评价严重降解原油提供了一条可行的办法。

2.4 有机质来源与沉积环境比较

甾烷化合物是原油中最为重要的一类生物标志化合物, C_{27} 、 C_{28} 、 C_{29} ($\alpha\alpha\alpha 20R$) 规则甾烷,常用于区分沉积有机质的来源。 C_{27} 甾烷主要来自低等水生生物藻类,而 C_{29} 甾烷主要来自高等植物^[20]。GD2-7-41# 原油及沥青质键合物甾烷分布均为 $C_{27} > C_{28} < C_{29}$, 沥青质键合物 C_{27} 甾烷为 42%, C_{28} 甾烷为 26%, C_{29} 甾烷为 32%, C_{27} 甾烷百分含量最高, C_{29} 稍高于 C_{28} , 而且原油及沥青质键合物中 C_{27}/Σ 甾烷值相对较高,分别为 0.40 和 0.42, C_{29}/Σ 甾烷值相对较低,分别为 0.36 和 0.32,这说明沉积有机质主要来自湖相藻类,同时兼有高等植物输入,对应有机质类型为腐殖—腐泥型,这与王蛟^[21]的研究结果相一致。键合在沥青质中的姥鲛烷和植烷的丰度都很高, Pr/Ph 为 0.98, 小于 1.0, 指示原油形成于微咸水—半咸水的弱氧化弱还原环境。另外,伽马蜡烷含量与环境的含盐度及还原环境呈正相关^[22], 原油及沥青质键合物中伽马蜡烷/ C_{30} 藿烷分别仅为 0.19 和 0.18, 低的伽马蜡烷含量再一次反映了其古环境为还原度较低的湖相沉积环境。

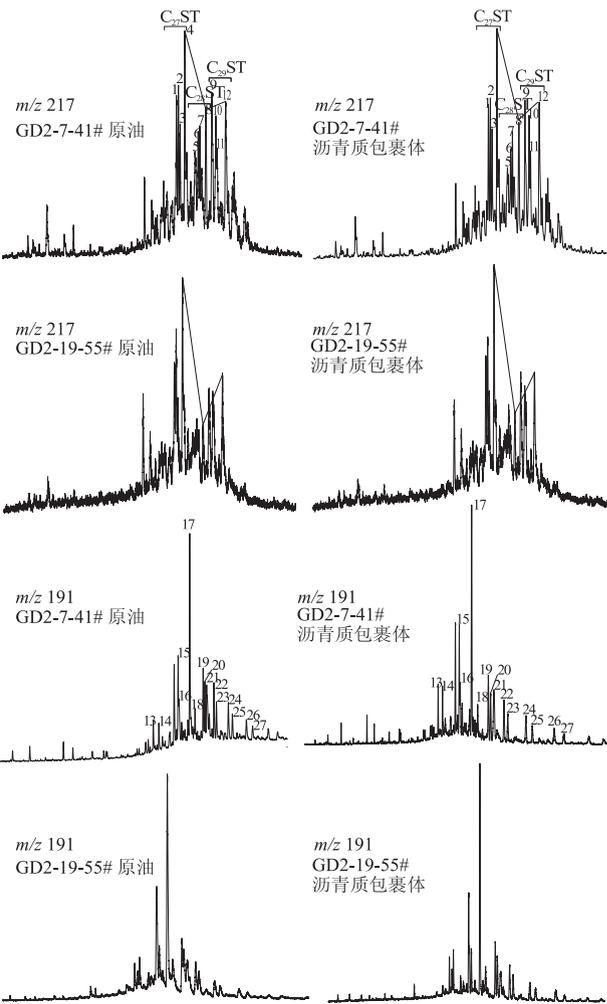


图 3 孤岛油田原油及沥青质包裹体组分的质量色谱

1. $\alpha\alpha\alpha-20S$; 2. $\alpha\beta\beta-20R$; 3. $\alpha\beta\beta-20S$; 4. $\alpha\alpha\alpha-20R$;
5. $\alpha\alpha\alpha-20S$; 6. $\alpha\beta\beta-20R$; 7. $\alpha\beta\beta-20S$; 8. $\alpha\alpha\alpha-20R$;
9. $\alpha\alpha\alpha-20S$; 10. $\alpha\beta\beta-20R$; 11. $\alpha\beta\beta-20S$; 12. $\alpha\alpha\alpha-20R$;
13. T_s ; 14. T_m ; 15. $\alpha\beta C_{29}$; 16. $C_{29} T_s$; 17. $\alpha\beta C_{30}$; 18. $\beta\alpha C_{30}$;
19. $\alpha\beta C_{31}-22S$; 20. $\alpha\beta C_{31}-22R$; 21. 伽马蜡烷;
22. $\alpha\beta C_{32}-22S$; 23. $\alpha\beta C_{32}-22R$; 24. $\alpha\beta C_{33}-22S$;
25. $\alpha\beta C_{33}-22R$; 26. $\alpha\beta C_{34}-22S$; 27. $\alpha\beta C_{34}-22R$

Fig. 3 The chromatogram of the crude oil and asphaltene inclusions of the Gudao Oilfield

3 结论

1) 吸附或键合在沥青质分子骨架中的组分尚未被微生物破坏, 未表现出生物降解现象, 基线基本平整, 正构烷烃分布完整, 因而可完全用于严重生物降解原油有机质性质及油—油、油—源对比的研究。

2) 原油样品与键合在严重生物降解原油沥青质中的 C_{27} , C_{28} , C_{29} 规则甾烷类分布基本一致, 均呈“L”型而与生物降解程度无关。

3) 原油及沥青质键合组分成熟度参数均达到平衡状态, 其演化阶段属于成熟阶段, 同时沥青质键合组分成熟度参数与原油非常接近, 在微生物降解非常严重的原油中沥青质键合组分可完全用来替代原油判断其成熟度。

4) 该原油沉积有机质主要来自湖相藻类, 同时兼有高等植物输入, 对应有机质类型为腐殖—腐泥型; 其沉积环境为微咸水—半咸水的弱氧化弱还原环境。

参考文献:

[1] 刘全有, 刘文汇. 塔里木盆地煤岩生物降解的生物标志化合物证据[J]. 石油学报, 2007, 28(1): 50—53.

[2] 马立元, 程克明, 熊英, 等. 酒西坳陷部分原油生物标记物特征异常分析[J]. 沉积学报, 2006, 24(4): 590—595.

[3] 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.

[4] 袁莉, 包建平. 生物降解作用对原油中烷基萘分布与组成特征的影响[J]. 石油实验地质, 2009, 31(5): 512—517.

[5] BEHAR F, PELET R. Pyrolysis—gas chromatography applied to organic geochemistry: Structural similarities between kerogens and asphaltenes from related rock extracts and oils[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1985, 8: 173—187.

[6] MUJICA V, NIETO P, PUERTA L, et al. Caging of molecules by asphaltenes: a model for free radical preservation in crude oils[J]. Energy & Fuels, 2000, 14(3): 632—639.

[7] MURGICH J, ABANERO J A. Molecular recognition in aggregates formed by asphaltene and resin molecules from the

Athabasca oil sand [J]. Energy & Fuels, 1999, 13(2): 278—286.

- [8] LIAO Z, GENG A, GRACIAA A, et al. Saturated hydrocarbons occluded inside asphaltene structures and their geochemical significance as exemplified by two Venezuelan oils[J]. Organic Geochemistry, 2006, 37(3): 291—303.
- [9] TISSET B P, WDTE D H. Petroleum Formation and Occurrence[M]. Berlin: Springer—Verlag, 1984.
- [10] 傅家谟, 秦匡宗. 干酪根地球化学[M]. 广州: 广东科技出版社, 1995: 373—436.
- [11] 周建伟, 李术元, 岳长涛, 等. HYPY/SE 提取固体有机质中生物标志化合物的研究[J]. 化学通报, 2006(5): 337—341.
- [12] 朱军, 郭绍辉, 徐冠军, 等. 原油沥青质中包裹体烃的研究[J]. 石油勘探与开发, 2002, 29(2): 60—63.
- [13] SOFER Z. Hydrus pyrolysis of montorey asphaltenes[J]. Organic Geochemistry, 1988, 13(4—6): 939—945.
- [14] JONES D M, DOUGLAS A G, CONNAN J. Hydrus pyrolysis of asphaltenes and polar fractions of biodegraded oils[J]. Organic Geochemistry, 1988, 13(4—6): 981—993.
- [15] WARTON B, ALEXANDER R, KAGI R I. Characterization of the ruthenium tetroxide oxidation products from the aromatic unresolved complex mixture of a biodegraded crude oil[J]. Organic Geochemistry 1999, 30(10): 1255—1272.
- [16] 徐冠军, 张大江, 王培. 用沥青质中生物标志化合物判别生物降解油的油源[J]. 科学通报, 2003, 48(4): 400—404.
- [17] 马安来, 张水昌, 张大江, 等. 塔里木盆地原油沥青质钒离子催化氧化及油源[J]. 石油勘探与开发, 2004, 31(3): 54—58.
- [18] 张会成, 颜涌捷, 程仲芊, 等. 钒离子催化氧化法研究沥青质经加氢处理后的变化[J]. 石油学报(石油加工), 2007, 23(4): 32—38.
- [19] 廖泽文, 耿安松. 沥青质轻度化学氧化降解产物中正庚烷可溶组分的特征[J]. 石油实验地质, 2003, 25(1): 500—505.
- [20] PETERS K E, MOLDOVAN J M, WALTERS C C. The Biomarkers Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments [M]. New Jersey: Prentice Hall, 1993: 79—187.
- [21] 王蛟. 山东沾化凹陷孤岛油田馆上段浅水湖泊沉积[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2007, 37(3): 500—505.
- [22] 张立平, 黄第藩, 廖志勤. 伽马蜡烷: 水体分层的地球化学标志[J]. 沉积学报, 1999, 17(1): 136—140.

(编辑 黄娟)