

泌阳凹陷生物降解油“基线鼓包”成因及化合物组成

国朋飞,何生,朱书奎,柴德蓉,张万峰,代威,张君立

(中国地质大学 构造与油气资源教育部重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘要:选择泌阳凹陷北部斜坡带的5个生物降解油,利用全二维气相色谱-飞行时间质谱(GC×GC/TOFMS),结合气相色谱(GC)和气-质谱(GC/MS)等方法研究了生物降解油中“基线鼓包”的成因及其化合物组成。所选油样的原始化学组成相似、成熟度相近、降解等级分别为2,3,5,6,8级。随着降解等级增加,原油中的正构烷烃、异构烷烃、低分子量芳烃、甾萜类、多环芳烃等化合物依次被降解,化合物的种类显著减少;生物降解作用导致抗降解能力强,极性差别小的环烷烃同系物逐渐成为原油的主要组成,这些化合物在GC谱图中共流出,形成“基线鼓包”,其中的化合物被称为“未知复杂混合物(UCMs)”。全二维结构图谱及标准样品验证分析表明,UCMs主要由环烷烃及其同系物组成,其碳环以六元环为基本组成单元,且可被区分为6类(I—VI)化合物;其中I和II类UCMs分别由C₁₆—C₂₆长侧链烷基环己烷和C₁₁—C₁₆烷基十氢化萘等一环和二环环烷烃及其同系物组成,它们可能是微生物降解原油产生的新化合物;III—VI类分别由倍半萜烷、三环萜烷、低分子量甾烷及重排甾烷、降藿烷等二环—五环环烷烃及其同系物组成,这些化合物主要由原油中抗降解能力较强的烃类富集而来。

关键词:基线鼓包;未知复杂混合物;全二维气相色谱-飞行时间质谱;生物降解油;泌阳凹陷

中图分类号:TE133

文献标识码:A

Genesis and composition of ‘baseline hump’ in biodegraded oil samples from Biyang Depression

Guo Pengfei, He Sheng, Zhu Shukui, Chai Derong, Zhang Wanfeng, Dai Wei, Zhang Junli

(Key Laboratory of Tectonics & Petroleum Resources of the Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074, China)

Abstract: Five biodegraded oil samples from the north slope of Biyang Depression were analyzed by integrating the two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry (GC×GC/TOFMS), gas chromatography (GC) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) to reveal the composition and genesis of ‘baseline hump’. All the oil samples analyzed are of similar original compositions and thermal maturities, but different degradation levels at 2, 3, 5, 6 and 8, respectively. With the increasing of oil degradation level, n-alkanes, iso-alkanes, aromatic hydrocarbons with low molecular weight, steranes, terpanes and polycyclic aromatic hydrocarbons are degraded successively, resulting in the significant decrease of the number of compound types. The cyclic alkanes and isomers with similar polarities and strong resistance to biodegradation are enriched relatively in the biodegraded oil, and their co-elution in GC chromatograms results in ‘baseline hump’ or so-called ‘unresolved complex mixtures (UCMs)’. Total 2D characteristic mass spectrums and standard compound tests show that cyclic alkanes and their homologues are the major components of the UCMs, with a basic framework of cyclohexane. Additionally, the UCMs can be divided into six types (type I to type VI). The type I and II are composed of C₁₆—C₂₆ long chain alkyl-cyclohexanes, C₁₁—C₁₆ alkyl-decalins and their isomers. These cyclic alkanes with one or two rings might be the new compounds from the microbial transformation of normal oils. Type III—VI are composed of sesquiterpenoids, tricyclic terpanes, low molecular weight steranes, diasteranes and norhopanes, originated from the enrichment of hydrocarbons having relatively strong resistance to degradation in the normal oils.

Key words: baseline hump, unresolved complex mixture, total two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry, biodegraded oil, Biyang Depression

生物降解油广泛分布于世界各含油气盆地。有学者统计:全球石油储量的10%已被微生物消耗,另有

收稿日期:2013-12-12;修订日期:2014-05-10。

第一作者简介:国朋飞(1988—),男,博士研究生,油气成藏和油气地球化学。E-mail:guopengfei1218@sina.com。

基金项目:高等学校学科创新引智计划资助项目(B14031);国家自然科学基金项目(41072093)。

10%也遭受了不同程度的生物降解^[1]。虽然生物降解油质量较差,开采难度较大,但仍是一种重要的原油类型。原油的生物降解指微生物利用原油生存并将其氧化的过程。原油遭受生物降解之后,其净体积、API 值减小,密度、粘度、非烃类气体、NSO 化合物及微量元素含量增加^[2-4]。生物降解油 GC 谱图普遍出现“基线鼓包”,组成“基线鼓包”的化合物被称为“未知复杂混合物”(Unresolved Complex Mixtures, UCMs)^[5]。UCMs 可能蕴含着许多地球化学信息,如原油降解和稠变机理等,其组成引起了油气地化工作者极大的研究兴趣。Gregory 等(2008)利用 GC × GC 将来自 Archean 沉积物热降解沥青中的 UCMs 分为 3 种不同的形态,并将早溢出 UCMs 鉴定为单环到六环烷烃,早到中溢出 UCMs 鉴定为 C₃₅—C₄₀ 类脂物,跨越整个保留时间的 UCMs 则被认为是前两类化合物的混合物^[6]; Melbye 等(2009)研究了自然风化原油中可溶性 UCMs 的组成,认为环化及芳构化化合物、苯并噻吩等可能是 UCMs 组成的一部分^[7]; Tran 等(2010)利用 GC × GC/TOFMS 分析了一组具有不同来源及成熟度原油中的 UCMs,认为烷基十氢化萘可能是 UCMs 的重要组成^[8]。目前,国内关于生物降解油 UCMs 组成的报道较少。王汇彤等(2012)利用 GC × GC/TOFMS 分析了辽河油田稠油饱和烃中 UCMs 的组成,认为 C₂₄ 之前的第一类 UCMs 主要由环己烷为基本单元的单环、双环和三环环烷烃类化合物组成, C₂₄ 之后的第二组 UCMs 主要由四环或者五环为基本单元的化合物组成^[9]。

现有研究主要是利用 GC × GC 实现生物降解油中 UCMs 的正交分离和基线分离,并利用质谱特征碎片对其组成进行推断。然而,“基线鼓包”形成及演化,

标准物质标定 UCMs 组成的研究报道还相对缺乏。文中选择泌阳凹陷 5 个降解等级逐渐增加的生物降解油,在讨论其成熟度及降解等级的基础上,讨论了“基线鼓包”的成因,并利用标准样品和全二维结构化谱图对生物降解油 UCMs 化合物组成进行了定性研究。

1 区域地质概况

泌阳凹陷是南襄盆地的一个次级凹陷,位于河南省泌阳县(图 1),是我国东部典型的新生代富烃凹陷之一。泌阳凹陷基底为北秦岭褶皱带秦岭群和二郎坪群变质岩系,沉积盖层由老到新依次发育古近系大仓房组、玉皇顶组、核桃园组、廖庄组等地层^[10]。核桃园组为凹陷强烈断陷阶段形成的烃源岩层系,自下而上分为核桃组三段(核三段)、核桃组二段(核二段)和核桃组一段(核一段)。核三段地层沉积时,气候相对潮湿,湖水较深,藻类等水生生物发育;凹陷中心主要发育中深湖相沉积,形成了有机质丰度高、类型好烃源岩层段;凹陷边缘主要发育辫状河三角洲、扇三角洲相沉积,形成了优质储层;上覆泥岩为其盖层^[11]。核三段地层生、储、盖匹配良好。泌阳凹陷北部斜坡带主要有古城、井楼和杨楼等油田,由于储层(如核三下段砂岩)埋深较浅,其中的原油普遍遭受了生物降解^[12-13]。

2 样品与实验

2.1 原油样品

文中所选油样共 6 个,1 个为正常原油(A),其余 5 个为生物降解油(B—F),取样井位如图 1 所示。生

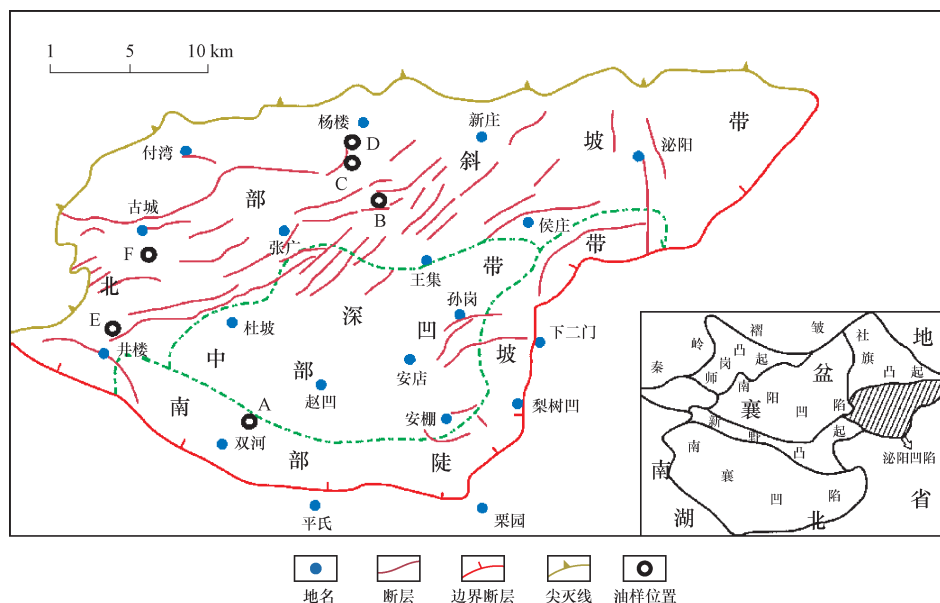


图 1 泌阳凹陷位置、构造单元及油样分布

Fig. 1 Location, structure units and sampled wells of Biyang Depression.

表 1 油样 A—F 的储层、埋深及族组成
Table 1 Reservoirs, depths and group compositions of oil sample A to F

样品	降解等级	储层	深度/ m	族组分含量/%			
				饱和烃	芳烃	胶质	沥青质
A	正常原油	核三下段	1 750.0	76.10	9.61	10.86	3.43
B	2	核三下段	1 083.0	26.82	11.22	54.63	7.31
C	3	核三下段	857.0	37.65	25.46	33.48	3.40
D	5	核三下段	753.0	25.98	19.22	49.35	5.45
E	6	核三下段	282.0	43.10	16.70	36.80	3.39
F	8	核三下段	263.0	28.42	16.05	46.85	8.68

物降解油样均取自泌阳凹陷北部斜坡带核三下段砂岩储层,埋深介于 263 ~ 1 750 m 之间。前人研究表明,泌阳凹陷北部斜坡带核三下亚段原油主要来自核三下亚段烃源岩,核三上亚段烃源岩的贡献有限^[14-16]。因此,油样 A—F 的烃源岩相同,均为核三下亚段暗色泥岩,其埋深、族组成分析结果见表 1。油样 B—F 的胶质含量介于 33.48% ~ 54.63%,油样 A 胶质含量仅为 10.86%,可见生物降解油的胶质含量明显较正常原油高。

2.2 实验条件

取适量(30 ~ 40 mg)的原油样品溶于 50 mL 正己烷,静置 12 h;过滤脱去沥青质,滤液浓缩至 5 mL(该滤液直接用于全二维分析),移入层析柱,依次用正己烷、二氯甲烷和正己烷混合液、无水乙醇和氯仿冲洗得到饱和烃、芳烃和胶质等 3 种族组分。

气相色谱(GC)和气-质谱(GC/MS)分析采用的仪器分别为 Agilent 7890A 气相色谱仪、Agilent 7890A/5975C 色质联用仪。柱配置、升温程序等实验条件按行业标准设定。全二维气相色谱-飞行时间质谱分析采用 Leco Pegasus IV GC × GC/TOFMS 联用仪。一、二维色谱柱为 HP-5MS 和 DB-17HT;一维初温 60 ℃(保持 1 min),以 2 ℃/min 升高到 310 ℃(保持 30 min);二维初温 70 ℃(保持 1min),以 2 ℃/min 升

高到 320 ℃(保持 30 min);调制周期 6S,载气流速(He)1.2 mL/min,不分流进样。实验用十氢化萘、正十二烷基环己烷、正十四烷基环己烷和正十七烷基环己烷等标准样品购自百灵威科技有限公司。

3 结果与讨论

3.1 成熟度

为了保证所选油样的原始组成相似,除烃源岩外,需对比油样 B—F 的成熟度。根据原油降解等级划分标准^[17],B、C 和 D 油样的降解等级低于 5 级,其甾萜烷成熟度指标依然有效^[18-20]。如图 2 所示,B、C 和 D 油样的 $\alpha\alpha\alpha 20R/(S+R)C_{29}$ 和 $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)C_{29}$ 甾萜烷成熟度指标均小于 0.4,属于成熟度相近的低熟原油。E 和 F 的降解等级(6 级、8 级)较高,其成熟度可用三芳甾烷成熟度指标评价^[21],如 $20S/(S+R)C_{26}$ 三芳甾烷等。在三芳甾烷成熟度参数交汇图中(图 2),油样 B—F 较好地聚在一起,表明其成熟度相近。此外,北部斜坡带原油烃源岩镜质体反射率(R_o)约为 0.5% ~ 0.7%^[22]。原油及烃源岩成熟度均指示油样 B—F 为成熟度相近的低熟原油。

3.2 降解等级

原油中不同化合物抵抗生物降解的能力存在差异,尤其是生物标志化合物^[23-26]。Wenger 等(2002)根据原油中化合物遭受降解的程度,将生物降解级别划分为 10 个等级^[17]。6 个油样的饱和烃 GC 谱图如图 3 所示,油样 A 没有“基线鼓包”,正构烷烃序列完整,属正常原油(作对照);油样 B 至 F 的“基线鼓包”逐渐变大,正、异构烷烃、甾萜类生标依次遭受降解。上述特征表明,油样 B—F 的降解等级逐渐增加。油样 B 的正构烷烃序列普遍遭受降解,降解等级为 2 级;油样 C 的正构烷烃仍有少量残留,其甾萜类没有遭受降解,降解等级为 3 级。油样 D—F 中的正构烷烃全

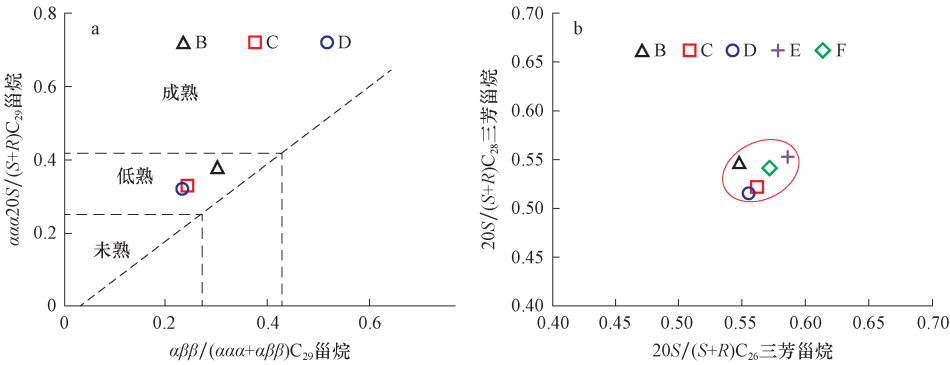


图 2 生物降解油 B—F 的成熟度

Fig. 2 Maturities of biodegraded oil sample B to F
a. 规则甾萜烷成熟度指标; b. 三芳甾烷成熟度指标

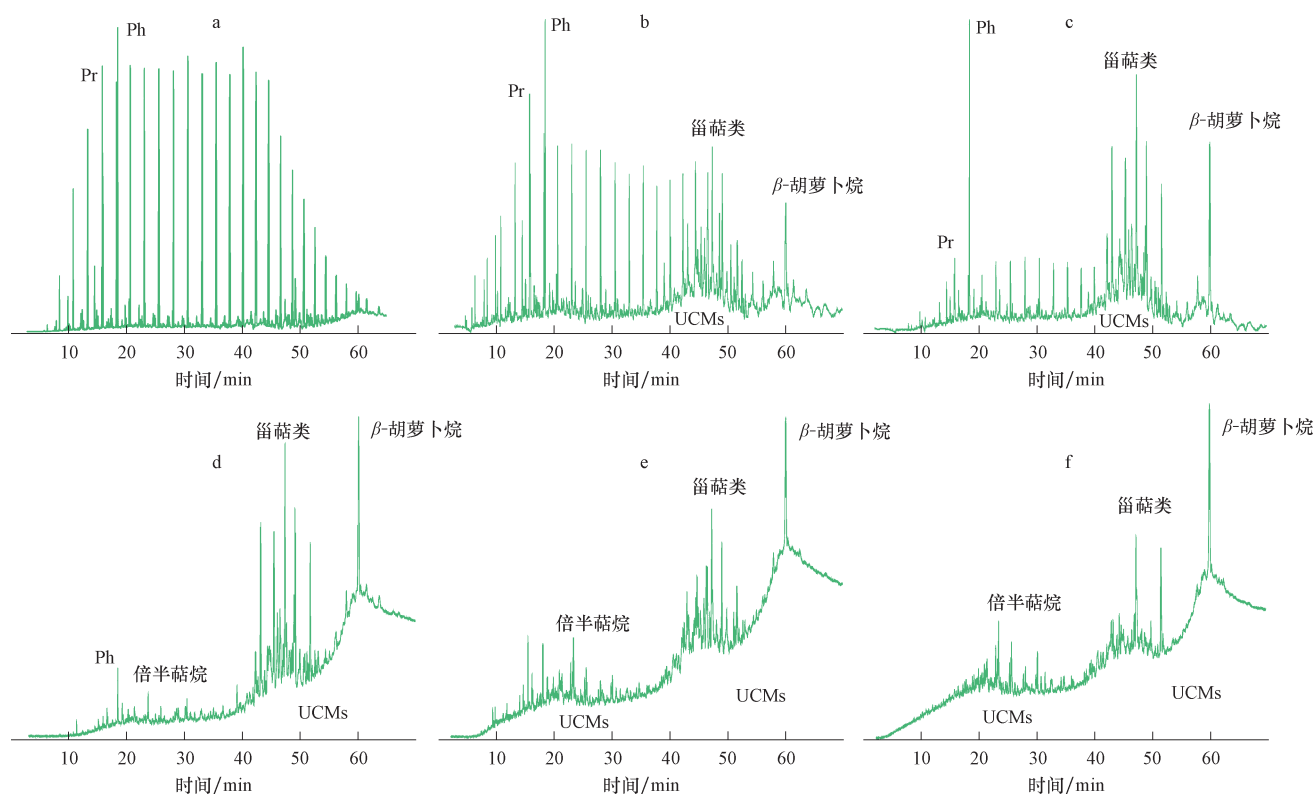


图3 油样 A—F 的饱和烃气相色谱图(GC/FID)

Fig. 3 GC/FID chromatograms of saturate hydrocarbons from oil sample A to F

a. A 样; b. B 样; c. C 样; d. D 样; e. E 样; f. F 样

部降解。油样 D 的甾萜类化合物组成与 C 相似即未遭受降解,降解等级可定为 5 级;E 中的甾萜类化合物开始遭受降解,导致重排甾烷、低分子量甾烷、三环萜烷、 C_{29} Ts 等化合物的相对含量明显增加,降解等级可定为 6 级;F 中的甾萜类化合物仅残留低分子量甾烷、 C_{27} — C_{29} 重排甾烷、三环萜烷、 C_{29} Ts 和伽马蜡烷等抗降解能力较强的化合物, C_{20} 孕甾烷、伽马蜡烷分别成为 m/z :217 和 m/z :191 的主峰,降解等级定为 8 级。

上述分析表明,油样 B—F 的烃源岩相同,成熟度相近,其原始组成具有可比性,降解等级逐渐增加;根据 Wenger(2002) 的原油降解等级划分标准,将油样 B—F 的降解等级依次划分为 2,3,5,6,8 级。因此,可通过这组油样研究生物降解油的“基线鼓包”成因及化合物组成。

3.3 “基线鼓包”成因

生物降解油 B—F 饱和烃 GC 谱图普遍出现“基线鼓包”,其相对大小随原油降解等级的增加而增大。组成“基线鼓包”的化合物,即 UCMs,是一个典型的复杂体系,其中的化合物可能多达 25,000 种^[7]。GC 和 GC/MS 的分离能力有限,不能将 UCMs 区分开^[27]。为了研究 UCMs 的形成及其组成的变化,利用具有分析复杂体系能力的 GC × GC/TOFMS 分析生物降解油 A—F 的化合物组成^[28-29]。经过多次实验对比,建立

了生物降解油 GC × GC/TOFMS 分析方法。严重生物降解油 F(降解等级为 8 级)的 GC × GC/TOFMS TIC (图 4),油样 F 中 UCMs 基本实现了基线分离和正交分离。下面根据油样 A—F 中化合物的整体组成,不同化合物的相对含量及极性之间的差异讨论“基线鼓包”的形成过程。

3.3.1 化合物总体组成

对比油样 A—F 的 GC × GC/TOFMS TIC 图发现,其化合物组成呈现出规律性的变化。为了较好地描述这种规律,将原油的组成划分为 5 个区(图 5)。在原油的降解过程中(油样 A—F),1 区化合物首先遭受降解,其相对含量逐渐减少;2 区化合物的相对含量先增加后遭受降解而消失,其在原油 B 中的相对含量最高;3 和 4 区化合物相对含量增加,但种类减少(峰数量减少);5 区化合物相对含量及种类都呈现增加的趋势。全二维结构化谱图特征指示,1 区为正、异构烷烃,2 区为萘、菲等芳烃,3 和 4 区为甾萜类等,5 区为倍半萜烷等。原油降解过程中,其组成变化主要表现在化合物种类、相对含量和极性。

3.3.2 化合物种类及相对含量

GC × GC/TOFMS TIC 图(图 5)中不同保留时间区域内的谱峰指示原油中化合物的种类,谱峰的高度和

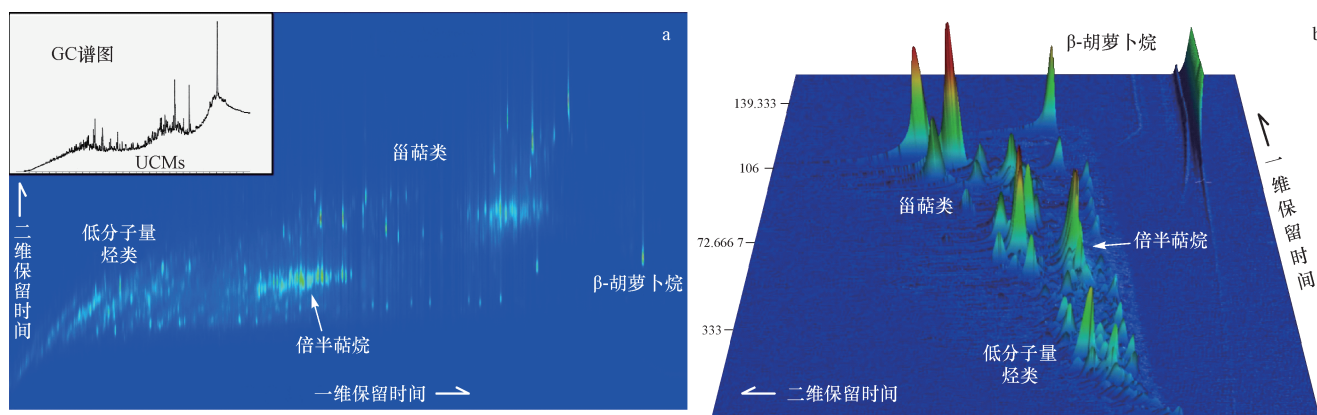


图4 严重生物降解油 F 的 GC/FID 与 GC × GC/TOFMS 分析对比

Fig. 4 Comparison of GC/FID and GC × GC/TOFMS of severely biodegraded oil sample F

a. TIC 点阵图; b. TIC 立体图

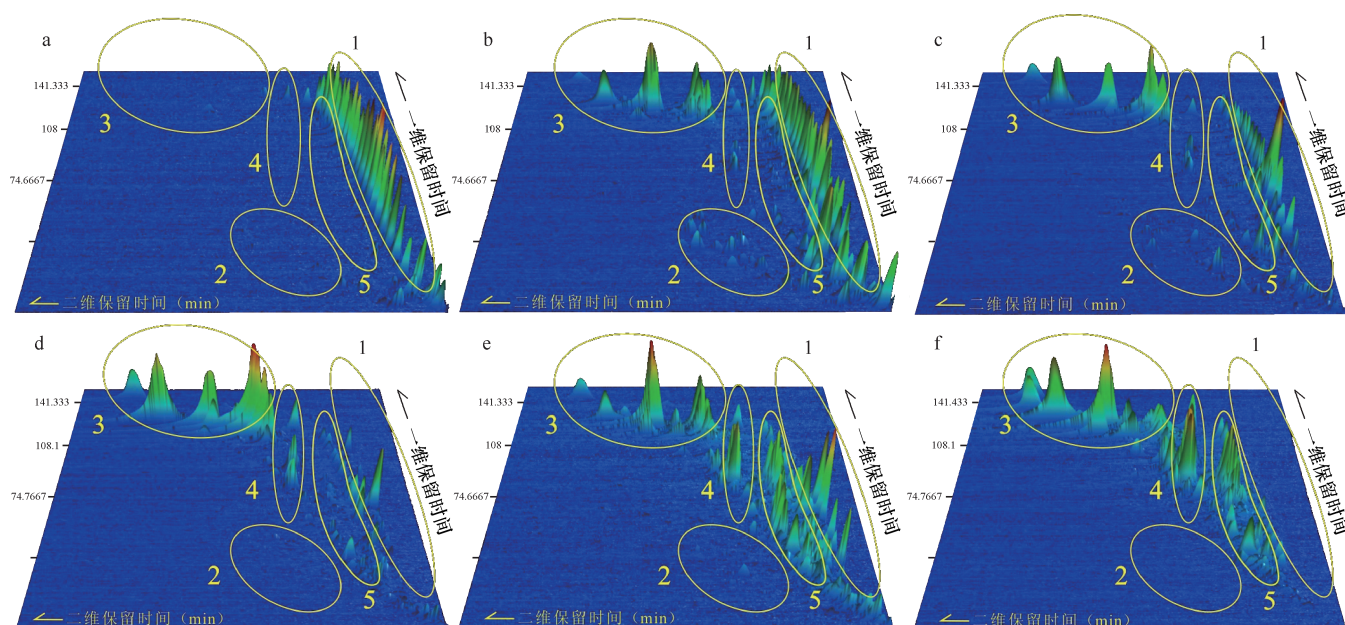


图5 油样 A—F 主要化合物组成对比

Fig. 5 Comparison of major compound composition between oil sample A to F

1. 正构烷烃、异构烷烃等; 2. 萘、菲等芳烃; 3, 4. 甾萜类; 5. 倍半萜烷等

a. A 样; b. B 样; c. C 样; d. D 样; e. E 样; f. F 样

颜色则指示相对含量之间的差异。油样 A—F 中化合物的种类明显减少, 正构烷烃、异构烷烃、萘和菲等芳烃、大部分甾萜类都遭受了降解。此外, 不同化合物谱峰峰高之间的差异减小, 谱峰颜色趋于相同。油样 F 中的谱峰数量仅为油样 B 的 1/4, 不同化合物相对含量之间的差异远小于油样 B。这表明, 严重生物降解油中化合物的种类显著减少, 不同化合物相对含量的差别明显减小。

3.3.3 化合物极性差异

GC × GC/TOFMS 的正交分离是通过调制器联用非极性色谱柱与极性色谱柱实现的^[30]。本研究所用一维色谱柱为非极性柱, 二维色谱柱为极性柱, 第二维保留时间代表了化合物极性之间的差异^[31]。油样 A 中的其

他化合物被正构烷烃“掩盖”(图 5a)而没有显现。油样 B 可以代表原油中不同化合物在二维上的展布, 其化合物出峰范围大约超过二维平面的 1/2(图 5b)。原油 F 中的谱峰在二维上的展布范围明显减少, 大约仅占整个二维平面的 1/5(图 5f), 远小于油样 B。这表明严重生物降解油中化合物极性之间的差异明显减小。

综上所述, 随着降解等级增加, 原油中的正构烷烃、异构烷烃、萘和菲等芳烃、甾萜类等化合物逐渐被降解, 化合物种类明显减少; 不同化合物相对含量、极性之间的差别显著减小。这些化合物逐渐成为生物降解油的主要组成, 且在 GC 分析中共流出, 导致谱图基线抬升而形成“基线鼓包”。下面进一步对严重生物降解油 F(降解等级为 8 级)进行详细解剖, 分析 UCMs 的化合物组成。

3.4 UCMs 化合物组成

3.4.1 UCMs 化合物分类

根据保留时间和谱图结构特征等信息将油样 F 中的 UCMs 化合物分为 I—VI 类(图 6)。在 EI 源 70 eV 电子的碰撞作用下,原油中的大多数分子发生化学键断裂形成碎片离子,少量分子捕获一个电子形成分子离子。碎片离子可用于推断化合物分子结构,分子离子可以确定其相对分子质量,从而实现化合物的初步定性^[32]。质谱特征分析结果表明,Ⅰ类化合物的特征离子有 m/z :152,166,180,194,208 和 222 等,Ⅱ类有 m/z :126,85,Ⅲ类为 m/z :123;Ⅳ类为 m/z :217,Ⅴ和Ⅵ类为 m/z :191。下面对油样 F 中的 I—VI 类 UCMs 化合物组成进行定性分析。

3.4.2 I 和 II 类 UCMs 组成

I 类和 II 类化合物的特征离子组成表明,Ⅰ类化合物具有明显的同系物特征,其特征离子为 m/z :152,166,180,194,208 和 222 等。经与王培荣(1993)的质

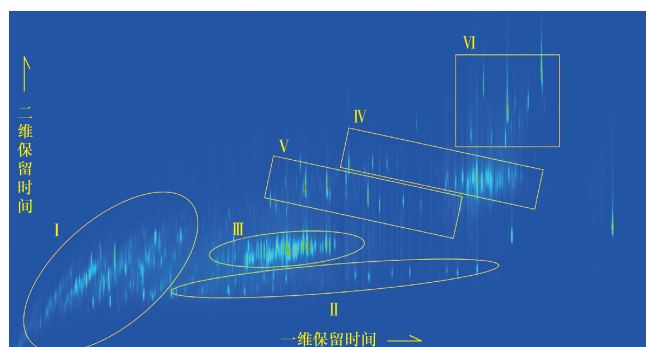


图 6 严重生物降解油 F 中 UCMs 化合物分类

Fig. 6 Classification of compounds in UCMs in severely biodegraded oil sample F

I. 烷基十氢化萘; II. 烷基环己烷; III. 倍半萜烷;
IV. 低分子量甾烷和重排甾烷等; V. 三环萜烷等; VI. 降藿烷等

量色谱图集比对发现^[33],Ⅰ类化合物可能是烷基十氢化萘的同系物。Ⅱ类化合物的特征离子为 m/z :126,85 等,一维保留时间延伸、二维保留时间基本相同的特征指示Ⅱ类化合物可能为长侧链烷烃的同系物。色谱图集对比结果指示,Ⅱ类化合物可能为长侧链烷基环己烷^[33]。目前原油中的烷基环己烷、烷基十氢化萘的研究还较少,没有标准的 GC-MS 谱图可做比对。因此,利用十氢化萘(顺式、反式)、正十二烷基环己烷、正十四烷基环己烷和正十七烷基环己烷等标准样品对Ⅰ,Ⅱ类化合物进行定性。标准样品及加入标准样品的油样 F 的 GC×GC/TOFMS TIC 如图 7 所示。

进一步分析,将加入内标的原油 f 谱图放大,并提取不同特征离子(图 8)。对比结果指示,十氢化萘(内标 1)与Ⅱ类中的 m/z :152,166,180,194,208 和 222 等谱峰具有良好的“叠瓦状”分布特征,这表明Ⅱ类化合物与十氢化萘为同系物。十氢化萘的相对分子质量为 138,特征离子 m/z :152—222 的化合物分别为取代基 C_1 — C_6 的烷基十氢化萘。正十二烷基环己烷等(内标 2,3 和 4)在 TIC 图中与Ⅰ类化合物具有相近的保留时间,且特征离子同为 m/z :126(图 8),这指示Ⅰ类化合物为长侧链烷基环己烷。根据烷基环己烷标样和Ⅰ类化合物在一维保留时间上的展布范围,将烷基环己烷中取代基的碳数鉴定为 C_{10} — C_{20} 。综上所述,Ⅰ类化合物是取代基碳数为 C_{10} — C_{20} 的长侧链烷基环己烷,即 C_{16} — C_{26} 长侧链烷基环己烷;Ⅱ类化合物为取代基碳数为 C_1 — C_6 的烷基十氢化萘,即 C_{11} — C_{16} 烷基十氢化萘。

3.4.3 III—VI 类 UCMs 组成

为确定Ⅲ—Ⅵ类化合物的组成,将其全二维特征离子流色谱图与 GC/MS 谱图进行对比(图 9)。对比结果表明,原油 F 中的Ⅲ类化合物为倍半萜烷,Ⅳ类化合物为低分子量甾烷(孕甾烷、升孕甾烷等)和重排甾

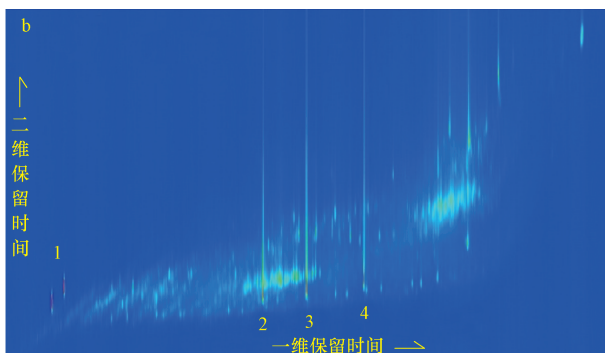
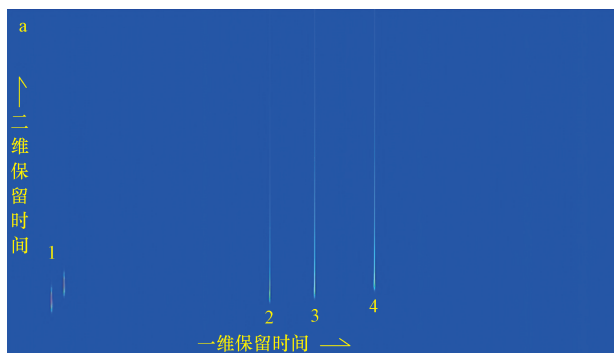


图 7 标准样品及原油 F 加入标准样品后的 GC×GC/TOFMS TIC 图

Fig. 7 GC×GC/TOFMS total ion chromatogram of standard oil sample and oil sample F mixed with standard oil samples

1. 十氢化萘(顺式、反式);2. 正十二烷基环己烷;3. 正十四烷基环己烷;4. 正十七烷基环己烷

a. 标准样品;b. 油样 + 标准样品

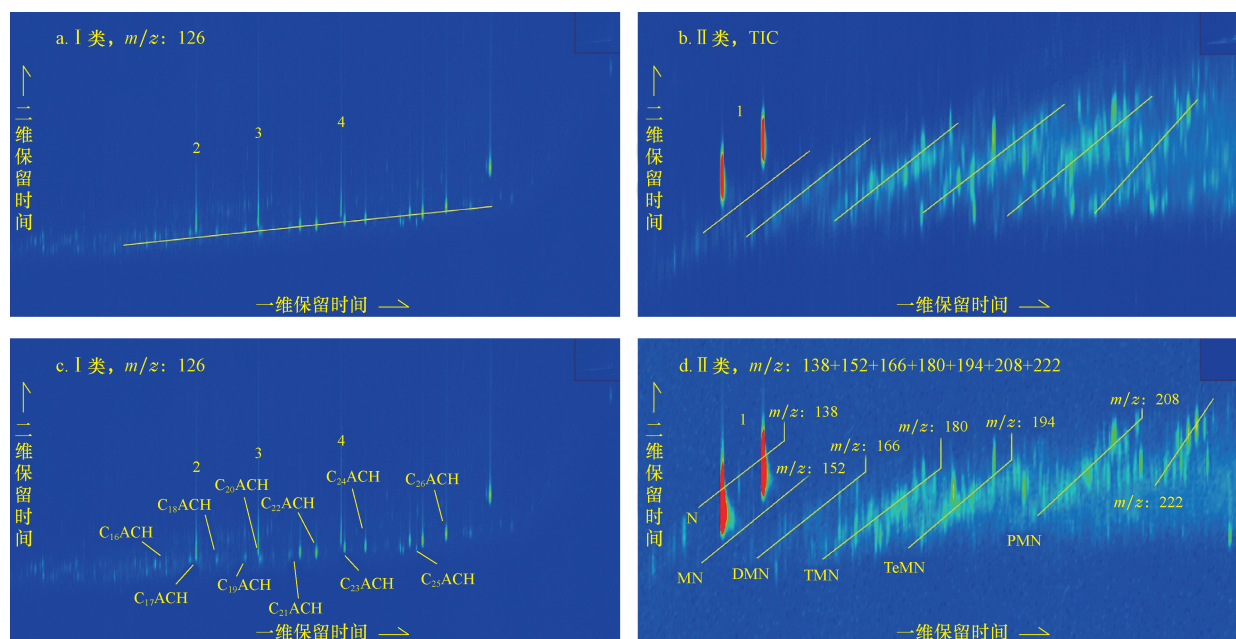


图8 利用标准物质鉴定 I 类、II 类 UCMs 化合物组成

Fig. 8 Composition of UCMs (type I and II) identified according to standards

1~4 代表的标准物质与图 7 相同;ACH. 烷基环己烷;N. 十氢化萘;MN. 甲基十氢化萘;DMN. 二甲基十氢化萘;TMN. 三甲基十氢化萘;TeMN. 四甲基十氢化萘;PMN. 五甲基十氢化萘

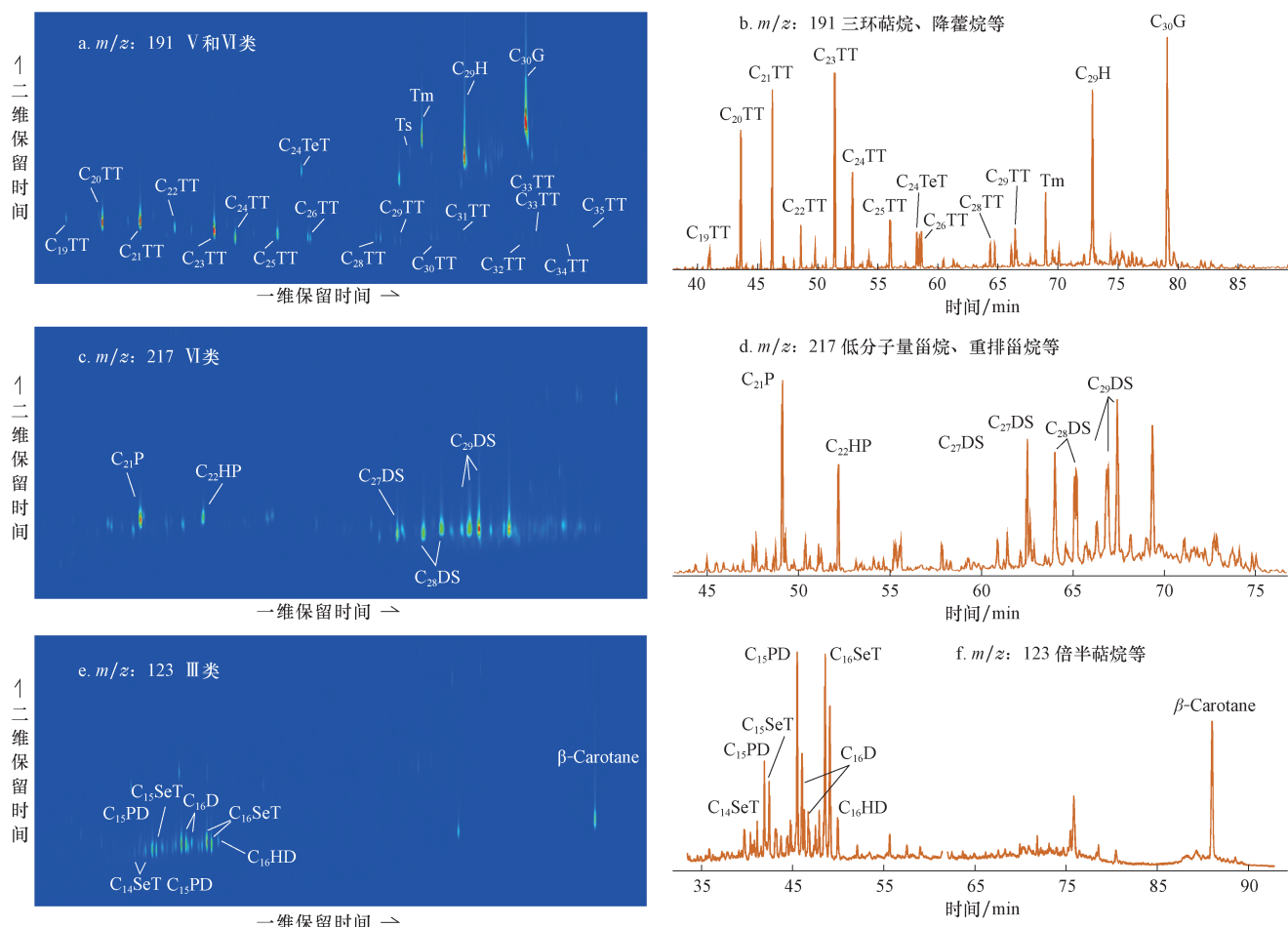


图9 III—VI类 UCMs 化合物定性图

Fig. 9 GC × GC/TOFMS total ion chromatogram of UCMs from type III to type VI

左. GC × GC/TOFMS EIC 图;右. GC/MS EIC 图;TT. 三环萜烷;TeT. 四环萜烷;G. 伽马蜡烷;M. 莫烷;P. 孕甾烷;HP. 升孕甾烷;DS. 重排甾烷;SeT. 倍半萜烷;PD. 五甲基十氢化萘;D. 补身烷;HD. 升补身烷

烷等甾烷, V类化合物为三环萜烷, VI类化合物为降藿烷、伽马蜡烷等萜类。这些化合物的抗降解能力比较强,从而残留在油样 F 中并成为 UCMs 的重要组成。

需要指出的是,倍半萜烷(Ⅲ类)具有双环结构,三环萜烷(V类)具有三环结构,孕甾烷、重排甾烷等(Ⅳ类)具有四环结构,降藿烷和伽马蜡烷等(Ⅵ类)则为五环结构;这些烷烃的碳环主要为六元环,仅藿烷和甾烷存在一个五元环。除上述已经被鉴定出的化合物外,Ⅲ—Ⅵ类化合物范围内出现大量相对含量较小的谱峰,它们是 UCMs 的重要组成,但在二维 GC 谱图中共流出。全二维气相色谱结构化谱图特征指示,这些谱峰是倍半萜烷、重排甾烷和降藿烷等环烷烃的同系物及同分异构体。因此,Ⅲ—Ⅵ类化合物为具有二环—五环结构的倍半萜烷、三环萜烷、低分子量甾烷和重排甾烷、降藿烷等环烷烃及其同系物和同分异构体。

此外, I 和 II 类 UCMs 同系物和同分异构体众多,其在正常原油中的含量甚微,推测这两类化合物是微生物改造原油烃类产生的新化合物;Ⅲ—Ⅵ类 UCMs 普遍存在于正常原油中,具有较强的抗生物降解能力,其组成与同源正常原油相似,认为其来源于原油中已有烃类的富集。

4 结论

泌阳凹陷典型生物降解油(B—F)的成熟度相近(低熟原油),烃源岩相同(核三下段暗色泥岩),其原始组成具有可比性,降解程度逐渐加深,降解等级分别为 2, 3, 5, 6, 8 级,这些原油的 GC 谱图出现“基线鼓包”。随着降解等级增加,原油中的正构烷烃、异构烷烃、萜菲等芳烃、甾萜类、多环芳烃等烃类依次被降解,化合物种类明显减少。生物降解过程导致抗降解能力强、极性差别小的环烷烃同系物逐渐成为生物降解油的主要组成,这些化合物在 GC 中共流出,形成“基线鼓包”,组成“基线鼓包”的化合物被称为“未知复杂混合物(UCMs)”。

全二维结构化谱图及标准样品验证分析表明: UCMs 主要由 6 类(Ⅰ—Ⅵ)化合物组成,这些化合物主要是环烷烃,其碳环以环己烷为基本组成单元;其中 I 和 II 类 UCMs 分别为 C_{16} — C_{26} 长侧链烷基环己烷和 C_{11} — C_{16} 烷基十氢化萜及其同系物,它们具有一环和二环的环烷烃结构;Ⅲ—Ⅵ类分别为倍半萜烷、三环萜烷、低分子量甾烷及重排甾烷、降藿烷等及其同系物,它们具有二环—五环的环烷烃结构。UCMs 中不同种类化合物的来源可能不同, I 和 II 类 UCMs 化合物可能是微生物降解原油过程中的新生化合物,Ⅲ—Ⅵ类 UCMs 化合物来自原油中抗降解的烃类化合物的富

集。生物降解油“基线鼓包”UCMs 化合物蕴含着许多油气地球化学信息,其研究对揭示原油降解及稠变机理,提高生物降解油油源对比水平将会起到促进作用。

参考文献

- [1] Hunt J M. Petroleum geochemistry and geology [M]. New York: WH Freeman Press, 1996.
- [2] 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 (4964): 344–352.
- [3] Peters K E, Moldovan J M. The Biomarker Guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments [M]. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1993.
- [4] 何生. 石油及天然气地质学 [M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 2010.
He sheng. Oil and gas geology [M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 2010.
- [5] Gough M A, Rowland S J. Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum [J]. Nature, 1990, 344 (6267): 648–650.
- [6] Ventura G T, Kenig F, Reddy C M, et al. Analysis of unresolved complex mixtures of hydrocarbons extracted from Late Archean sediments by comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC × GC) [J]. Organic Geochemistry, 2008, 39 (7): 846–867.
- [7] Melbye A G, Brakstad O G, Hokstad J N, et al. Chemical and toxicological characterization of an unresolved complex mixture-rich biodegraded crude oil [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2009, 28 (9): 1815–1824.
- [8] Tran T C, Logan G A, Grosjean E, et al. Use of comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry for the characterization of biodegradation and unresolved complex mixtures in petroleum [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010, 74 (22): 6468–6484.
- [9] 王汇彤, 张水昌, 翁娜, 等. 稠油中饱和烃复杂混合物成分解析及其意义 [J]. 中国科学: 化学, 2012, 10 (42): 1469–1478.
Wang Huitong, Zhang Shuichang, Weng Na, et al. Insight of unresolved complex mixtures of saturated hydrocarbons in heavy oil via GC × GC – TOFMS analysis [J]. Science China Chemistry, 2013, 56 (2): 262–270.
- [10] 王敏, 秦伟军, 赵追, 等. 南襄盆地泌阳凹陷油气藏形成条件及聚集规律 [J]. 石油与天然气地质, 2001, 22 (2): 169–172.
Wang Min, Qin Weijun, Zhao Zhui, et al. Pool-forming condition and accumulation regularity of oils and gases in Biyang depression, Nanxiang Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2001, 22 (2): 169–172.
- [11] 朱筱敏, 董艳蕾, 胡廷惠, 等. 精细层序地层格架与地震沉积学研究——以泌阳凹陷核桃园组为例 [J]. 石油与天然气地质, 2011, 32 (4): 615–624.
Zhu Xiaomin, Dong Yanlei, Hu Tinghui, et al. Seismic sedimentology study of fine sequence stratigraphic framework: a case study of the Hetaoyuan Formation in the Biyang Sag [J]. Oil & Gas Geology, 2011, 32 (4): 615–624.
- [12] 秦伟军, 林社卿, 程哲, 等. 南襄盆地泌阳凹陷油气成藏作用及成藏模式 [J]. 石油与天然气地质, 2005, (5): 668–673.
Qin Weijun, Lin Sheqing, Cheng Zhe, et al. Hydrocarbon accumulation and reservoir pattern in Biyang depression, Nanxiang Basin

- [J]. Oil & Gas Geology, 2005, (5): 668 – 673.
- [13] 邱荣华. 泌阳富油凹陷北部斜坡带浅层复杂断块群油气勘探[J]. 石油与天然气地质, 2007, 27(6): 813 – 819.
- Qiu Ronghua. Exploration in the shallow complex fault blocks of the north slope zone in Biyang depression[J]. Oil & Gas Geology, 2007, 27(6): 813 – 819.
- [14] 罗家群. 泌阳凹陷核桃园组未熟 – 低熟油地球化学特征及精细油源对比[J]. 地质科技情报, 2008, 27(5): 77 – 81.
- Luo Jiaqun. Geochemical characteristics and oil-source correlation of the immature to low-mature oil in the Biyang Depression[J]. Geological Science and Technology Information, 2008, 27(5): 77 – 81.
- [15] 李水福, 胡守志, 何生, 等. 泌阳凹陷北部斜坡带生物降解油的油源对比[J]. 石油学报, 2010, 31(6): 946 – 951.
- Li Shuifu, Hu Shouzh, He Sheng, et al. Oil-source correlation for biodegraded oils in the north slope of the Biyang Depression[J]. Acta Petroleum Sinica, 2010, 31(6): 946 – 951.
- [16] 胡守志, 李水福, 何生, 等. 南襄盆地泌阳凹陷西部稠油地化特征及意义[J]. 石油实验地质, 2010, 32(4): 387 – 392.
- Hu Shouzh, Li Shuifu, He Sheng, et al. Geochemical characteristics and significance of heavy oils from the west area of Biyang Sag, Nanxiang Basin [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2010, 32(4): 387 – 392.
- [17] Wenger L, Davis C, Isaksen G. Multiple controls on petroleum biodegradation and impact on oil quality[C]//SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2001.
- [18] Seifert W K, Moldowan J M. Use of biological markers in petroleum exploration[J]. Methods in Geochemistry and Geophysics, 1986, 24: 261 – 290.
- [19] Radke M. Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils[J]. Marine and Petroleum Geology, 1988, 5(3): 224 – 236.
- [20] Mango F D. Transition metal catalysis in the generation of petroleum and natural gas [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1992, 56(1): 553 – 555.
- [21] Peters K E, Walters C C, Moldowan J M. The Biomarker guide: biomarkers and isotopes in petroleum exploration and earth history, vol 2 [J]. Cambridge: The Press Syndicate of the University of Cambridge, 2004.
- [22] 董田, 何生, 林社卿. 泌阳凹陷核桃园组烃源岩有机地化特征及热演化成熟史[J]. 石油实验地质, 2013, 35(2): 187 – 194.
- Dong Tian, He Sheng, Lin Sheqing. Organic geochemical characteristics and thermal evolution maturity history modeling of source rocks in Eocene Hetaoyuan Formation of Biyang Sag, Nanxiang Basin [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2013, 35(2): 187 – 194.
- [23] Wei Z, Moldowan J M, Peters K E, et al. The abundance and distribution of diamondoids in biodegraded oils from the San Joaquin Valley: Implications for biodegradation of diamondoids in petroleum reservoirs [J]. Organic Geochemistry, 2007, 38(11): 1910 – 1926.
- [24] 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.
- Huang Haiping, Yang Jie, Larter S R. Biodegradation effect on distributions of multiple methylated naphthalenes in reservoir extracts [J]. Earth Science—Journal of China University of Geosciences, 2003, 28(3): 281 – 288.
- [25] 包建平, 朱翠山. 生物降解作用对辽河盆地原油甾萜烷成熟度参数的影响[J]. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2008, 38(增刊 II): 38 – 46.
- Bao Jianping, Zhu Shuichang. The effects of biodegradation on biomarker maturity indicators in sequentially biodegraded oils from Liaohe Basin, China [J]. Science in China Series D: Earth Sciences, 2009, 52(Sup. I): 42 – 50.
- [26] 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.
- [27] Mao D, Weghe H, Lookman R, et al. Resolving the unresolved complex mixture in motor oils using high-performance liquid chromatography followed by comprehensive two-dimensional gas chromatography [J]. Fuel, 2009, 88(2): 312 – 318.
- [28] Van Mispelaar V G, Smilde A K, de Noord O E, et al. Classification of highly similar crude oils using data sets from comprehensive two-dimensional gas chromatography and multivariate techniques [J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1096(1): 156 – 164.
- [29] Sutton P A, Lewis C A, Rowland S J. Isolation of individual hydrocarbons from the unresolved complex hydrocarbon mixture of a biodegraded crude oil using preparative capillary gas chromatography [J]. Organic Geochemistry, 2005, 36(6): 963 – 970.
- [30] Adahchour M, Beens J, Vreuls R J J, et al. Comprehensive two – dimensional gas chromatography of complex samples by using a ‘reversed – type’ column combination: application to food analysis [J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1054(1): 47 – 55.
- [31] Tran T C, Logan G A, Grosjean E, et al. Comparison of column phase configurations for comprehensive two dimensional gas chromatographic analysis of crude oil and bitumen [J]. Organic Geochemistry, 2006, 37(9): 1190 – 1194.
- [32] Watson J T, Sparkman O D. Introduction to mass spectrometry: instrumentation, applications, and strategies for data interpretation [M]. Wiley Com, 2007.
- [33] 王培荣. 生物标志物质量色谱图集 [M]. 石油工业出版社, 北京, 1993.
- Wang Peirong. Mass chromatograms of biomarkers [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1993.

(编辑 高岩)