

严重生物降解原油 GC-MS 特征及油源对比

宋孚庆^{1,2}, 任冬苓², 张文龙², 王汇彤^{1,2}

(1. 中国石油天然气集团公司 油气地球化学重点实验室, 北京 100083; 2. 中国石油勘探开发研究院
实验研究中心, 北京 100083)

图牧吉油砂位于松辽盆地边缘, 搞清它的油源对于该地区的油气勘探有着十分重要的意义。气相色谱-质谱分析表明, 该样品受到了严重的生物降解, 部分用于对比的甾、萜烷生标标志物受到了降解, 使与之有关的参数值发生了变化, 给油源对比带来了困难。本研究采用抗生物降解的三环萜烷和四环萜烷等作生标对比参数, 将图牧吉油砂与周边已知烃源岩的原油进行对比, 确定了该生物降解油来自松辽盆地的嫩江组和青三口组烃源岩。该研究为严重生物降解原油的油源对比提供了有效的方法。

1 实验部分

1.1 样品及处理

图牧吉油砂样品位于松辽盆地西斜坡南部, 样品距地面 5 m。另外 3 个样品富 718 井、来 28 井和英 12 井油样均来自松辽盆地西斜坡。

取 15 g 图牧吉油砂, 用三氯甲烷浸泡过滤, 滤液用氮气吹干, 得到原油样品。原油样品取约 25 mg, 加入 2 mL 正己烷, 静置过夜, 沉淀掉沥青质。滤液用装有氧化铝、硅胶的层析柱进行分离。用正己烷淋洗出饱和烃组分, 用正己烷-二氯甲烷(体积比 2:1), 混合溶剂淋洗出芳烃组分。用氮气吹去饱和烃和芳烃组分中多余溶剂, 分别转移至 2 mL 自动进样瓶中已备气相色谱-质谱检测。其余 3 个原油样品分别直接称取约 25 mg, 分离步骤同上。

1.2 测试条件

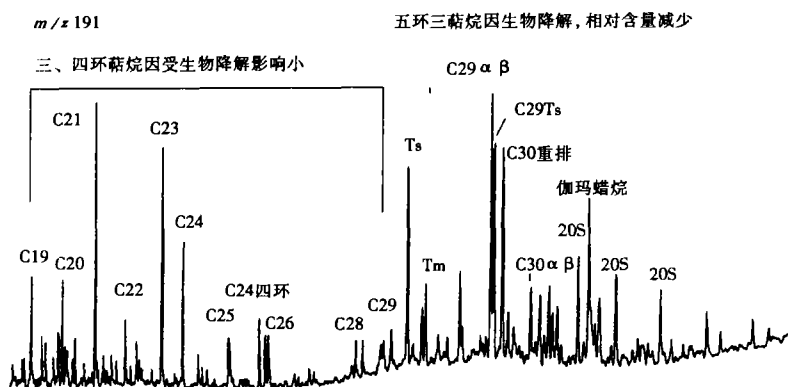
饱和烃和芳烃组分的气相色谱-质谱分析在同一台 Agilent 5973N MSD 仪器上进行。采用 HP-5 MS 60 m × 0.32 mm × 0.25 μm 弹性石英毛细柱。饱和烃升温程序: 50 °C 恒温 2 min, 20 °C/min 升至 100 °C, 4 °C/min 升至 240 °C, 3 °C/min 升至 310 °C, 恒温 25 min。芳烃升温程序: 70 °C 恒温 2 min, 3 °C/min 升至 310 °C, 恒温 25 min。进样口温度 300 °C, 氮气流量 1 mL/min, 分流比 30:1, 接口温度: 280 °C, EI 源, 电子能量: 70 eV, 扫描方式 MID。

2 结果与讨论

2.1 原油 GC-MS 结果及生物降解程度

样品的气相色谱-质谱分析表明, 富 718 井、来 28 井和英 12 井原油正构烷烃完好, 芳烃组分萘、菲系列化合物保存完整, 为正常原油。图牧吉油砂受到严重生物降解, 饱和烃组分中正构烷烃完全消失, 支链烷烃也大部分被消耗, 五环三萜烷系列受到不同程度生物降解(见图 1), C₃₀ 藿烷相对较低, 伽玛蜡烷、C₂₉Ts 和 C₃₀ 重排藿烷相对含量高, 升藿烷系列 20S 大于 20R, 25-降藿烷不存在。甾烷也受到生物降解影响, 孕甾烷系列相对含量增高, C₂₉α, α, α, 甾烷 20S 高于 20R。芳烃组分分析结果表明, 图牧吉油砂萘、菲系列化合物大部分被降解掉了, 而抗生物降解能力最强的三芳甾烷系列含量较高。以上分析表明图牧吉油砂生物降解程度达到 8 级^[1]。

原油生物降解程度达到八级。甾烷、五环三萜烷生物标志物受到了生物降解, 并且由于各化合物的降解程度不同, 使它们之间的相对含量发生改变, 不能用作油源对比, 因而增加了油源对比的难度。三环萜烷、四环萜烷化合物的抗降解能力要高于甾烷和五环三萜烷, 该油砂中三环萜烷、四环萜烷化合物没有受到生物降解, 只不过由于其它类型化合物的降解, 绝对含量增加了, 但化合物间的相对比值没有发生变化, 因而可以用它们进行油源对比。

图1 图牧吉油砂萘烷 m/z 191 质量色谱图

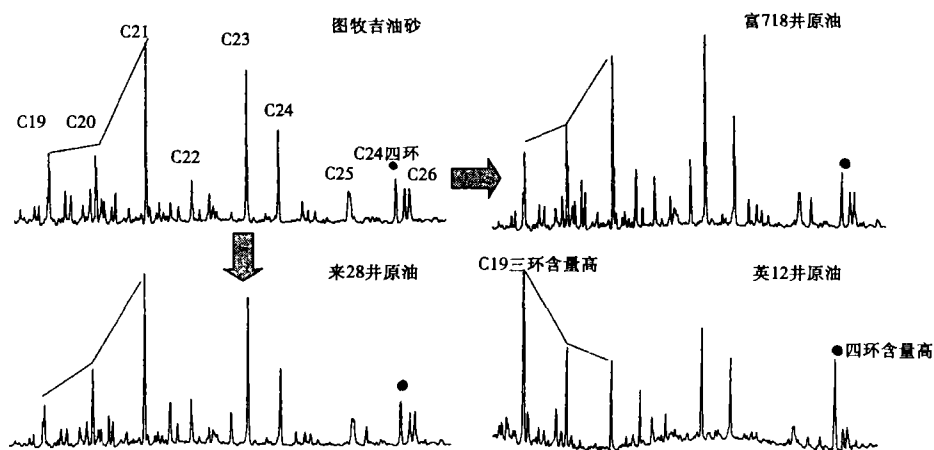
2.1 油源对比结果

用抗生物降解的生物标志物, 首先, 对图牧吉油砂和邻近的3个原油进行油源对比。从图2四个样品的 m/z 191 质量色谱图可以看出, 图牧吉油样同富718井和来28井, 具有亲缘关系。图牧吉油样同富718井和来28井油样的特征为: C_{19} 、 C_{20} 和 C_{21} 三环萘烷的分布呈反“L”型, C_{19} 与 C_{20} 三环萘烷的含量低于 C_{21} 三环萘烷的含量。 C_{21} 与 C_{23} 三环萘烷的含量相当。 C_{24} 四环萘烷的含量要高于 C_{26} 三环萘烷, C_{24} 四环萘烷与 C_{26} 三环萘烷的相对比值接近, 低于英12井原油。另外样品中伽玛蜡烷, $C_{29}Ts$ 和 C_{30} 重排萘烷相对含量高, 甲燥萘烷含量较丰富。原油成熟度较英12井原油也高。

以上说明图牧吉油砂与富718井和来28井原油具有亲缘关系, 来自相同的烃源岩层。而图牧吉油砂与英12井原油不具亲缘关系, 来源也不同。

富718井和来28井原油的以往的油源对比表明, 这两个原油来自嫩江组和青三口组烃源岩, 因而图牧吉油砂中的原油很可能也来自嫩江组和青三口组烃源岩。在图牧吉油砂研究区内应该重点勘探这两套烃源层。

研究表明, GC-MS 分析为严重生物降解原油的油源对比提供了有效的方法。

图2 图牧吉油和来28井、富718井、英12井原油萘烷 m/z 191 质量色谱图对比

参考文献:

- [1] SPETERS K E, MOLDOWAN J M. Biomarker guide, The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 1993.
- [2] 宋孚庆, 张大江, 王培荣, 等. 石油勘探与开发, 2004, 31(2): 67-70.
- [3] SEOFERT W K, MOLDOWAN J M. Use of biological markers in petroleum exploration. Methods in Geochemistry and Geophysics (R. B. Johns, ed.), Vol. 24, p. 261-290.

(下转第308页)

MS 串联质谱分析得到的数据准确性更高, 更符合事实。所计算出来的地球化学参数为我们从事有机地球化学研究提供更加可靠的数据。

对于重排甾烷丰度高的一些样品, GC-MS 不能准确地测定 C_{29} 甾烷 $\alpha\alpha\alpha C_{29} 20S / (20S + 20R)$ 参数, 应该用 GC-MS-MS 方法测定。这一结论对于正确认识该地区原油成熟度, 指导油气勘探有重要的意义。

参考文献:

- [1] 姜乃煌, 等译. 生物标记化合物指南. 北京: 石油工业出版社, 1995.
- [2] 王培荣. 生物标志物. 北京: 石油工业出版社, 1993. 24.
- [3] 韩霞, 吴拓, 黄毅. 生物标记化合物色谱-质谱-质谱分析及地质应用研究. 特种油气藏, 2002, 9(2).
- [4] 杨健强, 任江铃, 康素芳. 地球化学样品的 GC-MS-MS 分析方法及数据解释现代有机质谱技术及应用. 北京: 中国人民公安出版社, 1999, 158-163.

The Comparison of the Parameters of Some Organic Matter Maturity Detected with GC-MS and GC-MS-MS

SONG Gui-xia, LI Zhen-guang, YU Bai-lin, SUN Gou-rong

(Exploration and Development Research Institute of Daqing Oil Field Company Ltd, Daqing 163712, China)

Abstract: This paper introduced two methods, GC-MS and GC-MS-MS, with which we could detect such organic geochemistry parameters as Tm/Ts , $\alpha\alpha\alpha C_{29} 20S / (20S + 20R)$. For a $\alpha\alpha\alpha C_{29} 20S / (20S + 20R)$, the value detected with GC-MS-MS was better than GC-MS. For a Tm/Ts , however, GC-MS is better than GC-MS-MS.

Key words: GC-MS; GC-MS-MS; Organic geochemistry parameter

(上接第 305 页)

The GC-MS Characteristics and Oil-source Correlation of Severely Biodegraded Oil

SONG Fu-qing^{1, 2}, REN Dong-ling², ZHANG Wen-long², WANG Hui-tong^{1, 2}

(1. Key Laboratory of Petroleum Geochemistry, China National Petroleum Corporation, Beijing 100083, China; 2. Laboratory Center of China Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Beijing 100083, China)

Abstract: Tumuji oil sand is located in the margin of Songliao Basin, its oil-source research is very important for this region's petroleum exploration. The GC-MS analysis has shown that Tumuji oil sand has been severely biodegraded, some terpane and sterane compounds are not used to make oil-source correlation. We have selected anti-biodegraded tricyclic terpane as the correlative parameter to make correlation with three adjacent oils. It has suggested that Tumuji oil have from Nenjian and Qingsankou source formations. This paper has provided an effective correlation method for severely biodegraded oils.

Key words: Oil sand; GC-MS; Severely biodegraded oil; Tricyclic terpane