

生物降解作用对储层抽提物中多甲基取代萘分布的影响

黄海平^{1,3}, 杨杰^{1,2}, Larter S R³

(1. 中国地质大学能源地质系, 北京 100083; 2. 中国石油天然气总公司石油勘探开发研究院, 北京 100083; 3. Fossil Fuels and Environmental Geochemistry, University of Newcastle-upon-Tyne, Drummond Building, Newcastle-upon-Tyne NE1 7RU, UK)

摘要: 对辽河盆地冷东油田冷 43 块沙三段油藏 3 口取心井岩心抽提物进行了详细的地球化学分析, 族组成和饱和烃生物标志物分布显示油藏遭受了不同程度生物降解作用的影响, 降解程度由油柱顶部向底部增大, 呈良好梯度变化特征。对比不同降解程度原油样品中三甲基萘、四甲基萘和五甲基萘含量和分布可以发现生物降解的明显控制作用, 根据甲基取代萘异构体在生物降解过程中相对含量的变化初步确定了三甲基萘、四甲基萘和五甲基萘单个异构体的生物降解顺序, 结果表明那些热力学稳定性高的异构体容易遭受微生物的攻击, 而热力学稳定性低的异构体却在生物降解过程中相对富集, 表明生物降解作用完全不同于热力学作用过程, 当原油遭受中等程度生物降解作用影响后, 根据热力学稳定性提出的成熟度参数不再能提供有效的成熟度信息, 易降解和难降解异构体间的比值却是衡量原油遭受生物降解作用程度的地球化学新指标。

关键词: 甲基取代萘; 储层抽提物; 成熟度; 生物降解作用; 辽河盆地。

中图分类号: P618.130.2; P593

文献标识码: A

文章编号: 1000-2383(2003)03-0281-08

作者简介: 黄海平(1962—), 男, 教授, 1988 年于中国地质大学(北京)获硕士学位并留校任教, 现在英国 Newcastle 大学攻读博士学位, 主要从事油气地球化学与油藏地球化学的教学与研究工作。E-mail: haiping.huang@ncl.ac.uk 或 hhp@cugb.edu.cn

原油中甲基取代萘的分布变化很大, 它们受来源、热应力和生物降解作用等因素控制。甲基取代萘的主要先体是微生物和陆源植物中的倍半萜和三萜类, 因为沉积物和低成熟原油中高含量的甲基取代萘的结构与那些自然产物相类似, 如 1,6-二甲基萘、1,2,5-三甲基萘、1,2,5,6-四甲基萘和 1,2,3,5,6-五甲基萘^[1]。其他一些与自然先体碳骨架并不对应的异构体可能通过 2 个主要途径形成: 一是通过甲基的异构化; 二是甲基组从一个分子到另一个分子的转移, 发生甲基化和脱甲基反应, 这个过程通过亲电子芳香取代进行^[2,3]。随成熟度增加这些沉积反应导致热动力学稳定的异构体更富集, 甲基取代萘的最终分布反映它们的相对稳定性。通常萘的 β -取代比 α -取代稳定, 根据这个概念, 一些甲

基取代萘的比值已用来评价原油及烃源岩的成熟度, 从而获得有关沉积有机质热应力的信息^[1,4~7]。然而, 实际成熟原油及岩石抽提物中, 不是所有的 β -甲基取代萘都像想象的那么丰富, 尤其是甲基取代数量较多时, 如四甲基萘中的主要异构体通常是 1,3,6,7-或 1,3,5,7-四甲基萘, 它们既有 α -取代, 又有 β -取代, 而都为 β -取代的 2,3,6,7-四甲基萘含量并不高。

生物降解作用是影响甲基取代萘的分布的另一个重要作用过程, Volkman 等^[8]和 Connan^[9]较早对甲基萘及二甲基萘的生物降解作用顺序做过描述, 他们发现 β -甲基萘比 α -甲基萘容易降解, 二甲基萘中 1,6-二甲基萘的抗生物降解作用能力最弱。最近 Fisher 等^[10]的研究已扩展到三甲基萘和四甲基萘, 他们通过对比地表污染样品与地下原油中芳烃异构体的组成, 提出了部分三甲基萘和四甲基

收稿日期: 2002-06-15

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(G1999043304); 英国海外留学基金(ORS); Newcastle 大学基金。

萘的生物降解作用顺序,并认为 6 位有甲基取代的烷基萘对生物降解作用的抵抗力较弱.根据这些认识,Ahmed 等^[11]讨论了澳大利亚煤的生物降解作用,而 Van Aarssen 等^[1]则据此进一步讨论了油藏混合作用,三甲基萘受生物降解作用的影响明显,而五甲基萘基本不受生物降解作用的影响,当生物降解油与非生物降解油在油藏中混合后,三甲基萘、四甲基萘和五甲基萘成熟度参数偏离三角图上的成熟中心.然而,三甲基萘和四甲基萘的生物降解作用顺序的普遍性并没有得到证实,Fisher 等^[10]研究的生物降解作用显然是在有氧条件下发生的,地下油藏的生物降解作用更多的是厌氧作用过程^[12].生物降解作用对五甲基萘的影响至今未见报道.本文选择辽河盆地冷东油田沙三段油藏的不同油柱进行研究,族组成和饱和烃生物标志物分析已揭示这些油柱上存在良好的生物降解梯度,生物降解作用程度由油柱顶部向底部增强^[13].对这些油柱上甲基取代萘分布特征的研究目的在于揭示生物降解作用程度对甲基取代萘分布的影响,确定甲基取代萘异构体抗生物降解作用能力的大小,进而根据甲基取代萘的分布来评价原油的生物降解作用程度.

1 样品和实验

冷东油田以产稠油为主,原油主要聚集在沙三段油积砂体中,其源岩来自陈家洼陷侧向上等时的成熟深湖一半深湖泥岩,油气沿砂体和断层作侧向和垂向运移,但运移距离不大.冷 43 块沙三段有 3 口连续取心井,深度在 1 700~1 830 m 左右,该井段几乎被油饱和,颜色由油柱顶部向下加深,对每口井都进行了密集取样,通过棒色谱(iatroscan)分析获取每个样品的总体组成,再根据总体组成的变化从每口井选 10~12 个样品分析其分子组成.

岩心用 93%二氯甲烷与 7%甲醇(体积比)进行超声抽提,称 50 mg 左右抽提物用正己烷沉积沥青质,溶液部分按 Bennett 和 Larter^[14]固相抽提法(SPE 柱)分离,用正己烷洗提出烃类,并用自制硝酸银硅胶 C₁₈ 柱进一步将烃类分离出饱和烃和芳烃.饱和烃和芳烃用 HP 5890 II GC 系统(30 m×0.25 mm DB-5 柱)与 HP 5970 MSD 进行分析,采用选择性离子检测方式,并用角鲨烷和 1,1-bi-naphthyl 作内标分别对饱和烃和芳烃化合物进行绝对定量,烷基萘异构体比值和饱和烃生物标志物参

数的计算采用相应离子质量色谱图的峰面积比,所选参数计算结果列于表 1.

2 结果和讨论

2.1 生物降解作用程度的界定

生物降解作用增强造成原油总体组成的变化表现为饱和烃含量降低、非烃和沥青质含量增加,油质变重.冷东油田 3 口井油柱上储层 Iatroscan 分析显示饱和烃含量由油柱顶部的 45%左右下降到油柱底部的 25%左右.饱和烃的组成发生了相应的变化,油柱顶部样品的降解程度最低,此处正烷烃分布完整,随埋深增加,正烷烃逐渐消失,类异戊二烯虽比正烷烃消耗的慢,但由油柱顶部向下含量同样迅速降低,而藿烷的绝对浓度则相应增加.正烷烃和类异戊二烯含量的降低无疑是生物降解作用影响的结果,藿烷含量的增加表明沙三段油藏中藿烷的大量降解尚未开始,因此, $w(C_{30}\alpha\beta\text{藿烷})/w(\text{Pr}+\text{Ph})$ 值能较好地指示沙三段油藏遭受的生物降解作用程度,该参数在不同油柱上的变化幅度不同,A 井和 B 井从油柱顶部初始平均值 2 左右增加到油水界面附近>120,而 C 井的变化范围较窄, $w(C_{30}\alpha\beta\text{藿烷})/w(\text{Pr}+\text{Ph})$ 最大值仅 16.7,表明该井区遭受生物降解作用的程度较低(表 1,图 1a).根据正烷烃、类异戊二烯和甾萜烷的分布可知,沙三段原油遭受的生物降解作用程度相当于 Peters 和 Moldowan^[15]划分的 2~5 级.

尽管对芳香烃的生物降解作用研究程度比饱和烃低得多,许多研究表明三芳甙的抗生物降解作用能力很强,在原油遭受剧烈降解之前,三芳甙的分布几乎不受影响,因此它们是生物降解油进行油源对比的理想指标^[8,9,15].本次芳烃 GC-MS 分析共鉴定萘、菲、芘、二苯并噻吩、苯并藿烷、单芳甙和三芳甙等 12 个系列的 130 多种化合物,把 C₂₆—C₂₈ 三芳甙总量占有已鉴定芳烃化合物的质量分数定义为 $w(\text{三芳甙})$,单位%,三芳甙相对含量的大小虽然与所鉴定化合物的数量有关,它却能较好地反映原油所遭受的生物降解作用程度,随生物降解作用程度加强,三芳甙的相对含量不断增加.在冷东油田的 3 个油柱上,三芳甙的含量与 $w(C_{30}\alpha\beta\text{藿烷})/w(\text{Pr}+\text{Ph})$ 显示出相似的变化特征,A 井和 B 井从油柱顶部初始平均值 15%左右增加到油水界面附近 35%左右,而 C 井三芳甙相对含量的最大值为 23%,同

表 1 甲基取代萘异构体间的比值随生物降解作用程度的变化

Table 1 Ratios of methylated naphthalene isomers change with the degree of biodegradation

样号	井号	<i>h</i> /m	A*	<i>TAS</i> /%	<i>TNR</i>	<i>TMNr</i>	B*	C*	<i>TeMNr</i>	D*	<i>PMNr</i>	E*
L2	A	1 707.8	1.87	14.81	0.90	0.54	0.17	0.18	0.50	1.01	0.19	0.31
L3	A	1 727	2.63	16.91	0.86	0.51	0.19	0.20	0.48	0.96	0.20	0.33
L4	A	1 738	3.43	15.63	0.78	0.54	0.22	0.25	0.48	0.99	0.20	0.34
L5	A	1 751	4.67	18.50	0.82	0.54	0.23	0.29	0.45	1.06	0.20	0.34
L6	A	1 761.5	5.91	18.30	0.86	0.50	0.20	0.26	0.43	1.09	0.22	0.35
L7	A	1 773.5	6.16	18.28	0.70	0.49	0.21	0.26	0.41	1.26	0.19	0.31
L8	A	1 786	7.60	20.06	0.81	0.46	0.23	0.25	0.42	1.12	0.20	0.36
L9	A	1 797.5	43.07	23.84	0.80	0.50	0.23	0.25	0.35	1.31	0.15	0.53
L10	A	1 808	17.73	24.71	0.61	0.55	0.30	0.37	0.36	1.43	0.16	0.44
L11	A	1 821.5	66.11	28.12	0.75	0.45	0.28	0.32	0.31	1.52	0.16	0.44
L12	A	1 826.5	120.74	33.36	0.71	0.47	0.28	0.29	0.33	1.41	0.11	0.49
L16	B	1 705	4.40	18.96	0.85	0.52	0.21	0.29	0.43	1.13	0.19	0.36
L17	B	1 720	3.27	16.12	0.83	0.53	0.20	0.24	0.47	0.98	0.19	0.35
L18	B	1 733	4.10	17.49	0.88	0.47	0.18	0.22	0.47	1.05	0.20	0.31
L19	B	1 745	3.89	15.44	0.81	0.53	0.21	0.27	0.46	1.04	0.18	0.40
L20	B	1 756	4.27	16.69	0.84	0.55	0.17	0.21	0.45	1.04	0.19	0.33
L21	B	1 772	6.70	20.52	0.89	0.51	0.25	0.28	0.42	1.06	0.17	0.37
L22	B	1 785	12.00	25.11	0.65	0.46	0.27	0.36	0.34	1.07	0.15	0.38
L23	B	1 799	72.58	35.25	0.85	0.47	0.20	0.26	0.35	1.28	0.09	0.45
L24	B	1 813	148.00	39.09	0.49	0.49	0.43	0.53	0.29	1.60	0.06	0.60
L25	B	1 827	78.45	33.57	0.69	0.52	0.22	0.35	0.30	1.76	0.15	0.52
L39	C	1 705.5	2.85	13.30	0.95	0.56	0.14	0.18	0.50	0.98	0.19	0.34
L40	C	1 717	4.91	19.58	0.87	0.47	0.24	0.35	0.43	0.91	0.19	0.28
L41	C	1 726.5	3.22	14.58	0.88	0.53	0.18	0.24	0.49	0.92	0.19	0.37
L42	C	1 737.6	4.28	17.14	0.76	0.47	0.20	0.25	0.46	0.96	0.21	0.33
L43	C	1 747	4.91	17.16	0.81	0.46	0.24	0.31	0.46	0.94	0.20	0.40
L44	C	1 758	4.22	17.15	0.84	0.48	0.19	0.28	0.49	0.99	0.20	0.40
L45	C	1 768	5.41	18.55	0.82	0.40	0.24	0.38	0.44	0.93	0.20	0.36
L46	C	1 779	5.98	18.62	0.86	0.43	0.23	0.26	0.46	0.91	0.20	0.37
L47	C	1 789.6	6.99	19.28	0.86	0.46	0.21	0.23	0.46	0.95	0.19	0.35
L48	C	1 801.7	7.09	17.79	0.78	0.51	0.17	0.26	0.44	1.00	0.19	0.35
L49	C	1 814.5	7.39	18.11	0.83	0.43	0.21	0.27	0.47	1.02	0.19	0.40
L50	C	1 829.5	16.69	22.97	0.67	0.50	0.24	0.31	0.48	0.96	0.22	0.37

A*. $C_{30}\alpha\beta$ 藿烷/(Pr+Ph);B*. (1,2,4-)/(2,3,6-三甲基萘);C*. (1,2,3-)/(2,3,6-三甲基萘);D*. (1,3,5,7-+1,2,6,7-)/(1,2,3,6-和1,3,6,7-四甲基萘);E*. (1,2,3,5,7-)/(1,2,4,6,7-+1,2,3,6,7-五甲基萘).

样反映出较低的生物降解作用程度(表 1,图 1b).

以上研究表明生物降解主要发生在油柱底部靠近油水界面附近,由油柱顶部向底部生物降解程度呈梯度变化,油柱不同位置遭受生物降解作用程度的变化与地质条件有关,C 井生物降解程度低于 A 井和 B 井主要是因为油柱底部有一层泥岩把油柱体与底水层隔开,减缓了底水与油的接触程度,从而使生物降解程度偏低.

2.2 生物降解作用对三甲基萘分布的影响

3 个油柱的代表性甲基取代萘分布示于图 2,化合物鉴定结果列于表 2.三甲基萘中热力学最稳定的异构体是 2,3,6-三甲基萘(峰 4),它的 3 个甲基

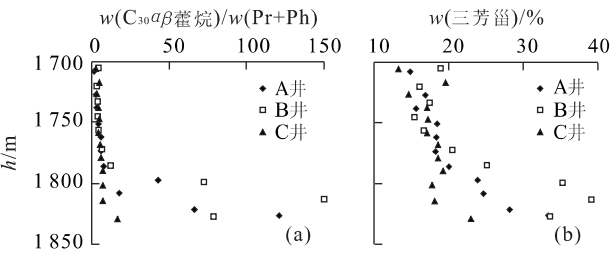


图 1 冷东油田不同油柱饱和烃和芳烃生物降解参数深度剖面

Fig. 1 Profile of biodegradation indicators of aliphatic and aromatic for different oil columns from the Leng-dong oilfield

表 2 甲基取代萘鉴定结果

Table 2 Identification of methylated naphthalene isomers

峰号	<i>m/z</i>	化合物
1	170	1,3,7-三甲基萘
2	170	1,3,6-三甲基萘
3	170	1,3,5+1,4,6-三甲基萘
4	170	2,3,6-三甲基萘
5	170	1,2,7+1,6,7+1,2,6-三甲基萘
6	170	1,2,4-三甲基萘
7	170	1,2,5-三甲基萘
8	170	1,2,3-三甲基萘
9	184	1,3,5,7-四甲基萘
10	184	1,3,6,7-四甲基萘
11	184	1,2,4,6- +1,2,4,7- +1,4,6,7-四甲基萘
12	184	1,2,5,7-四甲基萘
13	184	2,3,6,7-四甲基萘
14	184	1,2,6,7-四甲基萘
15	184	1,2,3,7-四甲基萘
16	184	1,2,3,6-四甲基萘
17	184	1,2,5,6- +1,2,3,5-四甲基萘
18	198	1,2,4,6,7-五甲基萘
19	198	1,2,3,5,7-五甲基萘
20	198	1,2,3,6,7-五甲基萘
21	198	1,2,3,5,6-五甲基萘

均为β-取代,在成熟度较高样品中可成为主要组分.根据三甲基萘异构体比值提出的成熟度参数有 *TNR*(2,3,6-/1,3,5- +1,4,6-三甲基萘)^[5]和 *TMNr*(1,3,7-/1,3,7- +1,2,5-三甲基萘)^[1].Fisher 等^[10]的研究显示 1,2,5-三甲基萘(峰 7)比 1,3,7-三甲基萘(峰 1)易遭微生物攻击,这表明 *TMNr* 将随生物降解作用而增加,但在我们研究的样品系列中,这个比值的变化并不大,这可能是生物降解作用发生的环境不同所致.

在生物降解作用程度较低的样品中 1,3,6-三甲基萘(峰 2)的含量较高,2,3,6-三甲基萘的含量次之,表明冷东油田原油的成熟度并不高.随生物降解作用的加强,变化最明显的是 2,3,6-三甲基萘、1,2,4-三甲基萘(峰 6)和 1,2,3-三甲基萘(峰 8) 3 个峰,2,3,6-三甲基萘的相对含量随生物降解作用程度增加下降速度最快,表明这个热力学最稳定的化合物对生物降解作用的抵抗力却最差,而 1,2,4-和 1,2,3-三甲基萘的热力学稳定性并不高,但在生物降解作用过程中,这 2 个化合物的相对含量却略有增加,(1,2,4-)/(2,3,6-三甲基萘)比值随生物降解作用程度增强而增大(表 1,图 3a),(1,2,3-)/(2,3,6-三甲基萘)比值呈同样变化趋势.成熟度参数 *TNR* 在研究区的 3 个油柱上向油柱底部

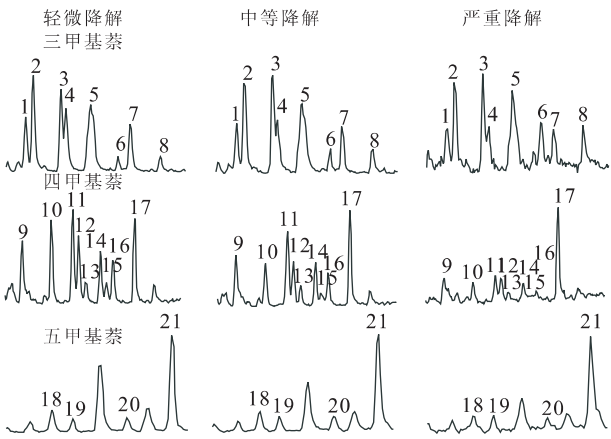


图 2 不同生物降解作用程度储层抽提物中烷基萘的分布特征

Fig. 2 Typical distribution patterns of methylated naphthalenes for reservoir extracts at different biodegradation levels

比值减小(表 1,图 3b),表明 1,3,5-和 1,4,6-三甲基萘(峰 3)比 2,3,6-三甲基萘的抗生物降解能力强.同样根据其他异构体间的比值随生物降解作用程度的变化可以进一步确定它们的生物降解顺序,综合各异构体相对含量的变化可以看出生物降解作用并非热力学过程,化学动力学原理不能解释微生物对所消耗异构体的选择性,三甲基萘受生物降解作用影响的顺序为(从最容易降解到最难降解):2,3,6->1,3,6->1,3,7-、1,2,5-、1,2,7- +1,6,7- +1,2,6->1,3,5- +1,4,6->1,2,3-、1,2,4-三甲基萘.

2.3 生物降解作用对四甲基萘分布的影响

根据熵计算,四甲基萘系列中最稳定异构体是 1,3,6,7-四甲基萘(峰 10),而热力学稳定性较差的异构体是 1,2,5,6-四甲基萘,在现有色谱条件下它与 1,2,3,5-四甲基萘共洗出,表明它们的稳定性非常相似,故把 1,2,5,6 和 1,2,3,5-四甲基萘的丰度合在一起测量(峰 17).Van Aarssen 等^[1]定义(1,3,6,7-四甲基萘)/(1,3,6,7- +1,2,5,6- +1,2,3,5-四甲基萘)的比值为 *TeMNr*.通常 1,2,5,6-四甲基萘在低成熟样品中富集,研究区原油中 1,2,5,6-四甲基萘含量较高,反映原油成熟度较低的特征.

当原油遭受生物降解作用影响后,四甲基萘分布的变化比三甲基萘更明显,Fisher 等^[10]认为 1,3,6,7-四甲基萘仅比 1,2,5,6-四甲基萘略易遭生物降解作用,但在冷东地区这种差异表现得非常明

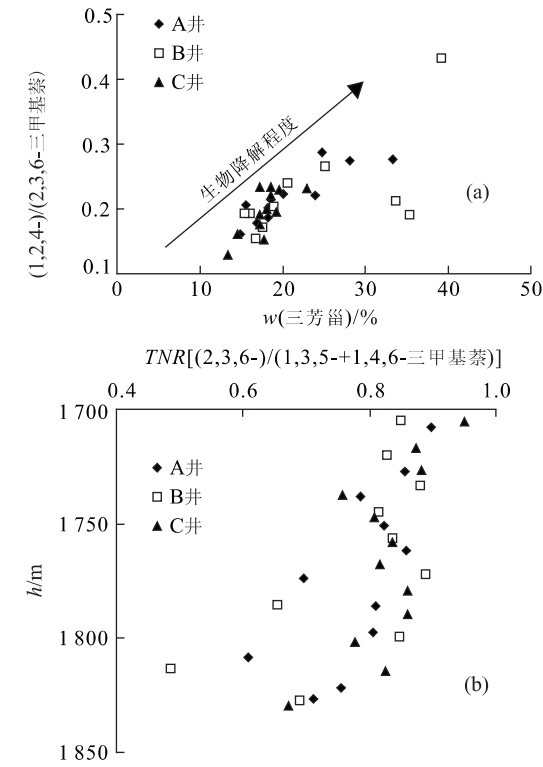


图 3 a. $(1,2,4-)/(2,3,6- \text{三甲基萘})$ 与三芳甾含量关系; b. 不同油柱上 $(2,3,6-)/(1,3,5-+1,4,6- \text{三甲基萘})$ (TNR)随深度的变化

Fig. 3 a. Relationship between $(1,2,4-)/(2,3,6- \text{TMN})$ ratios and contents of triaromatic steroids; b. $(2,3,6-)/(1,3,5-+1,4,6- \text{TMN})$ ratios varied with depth at different oil columns

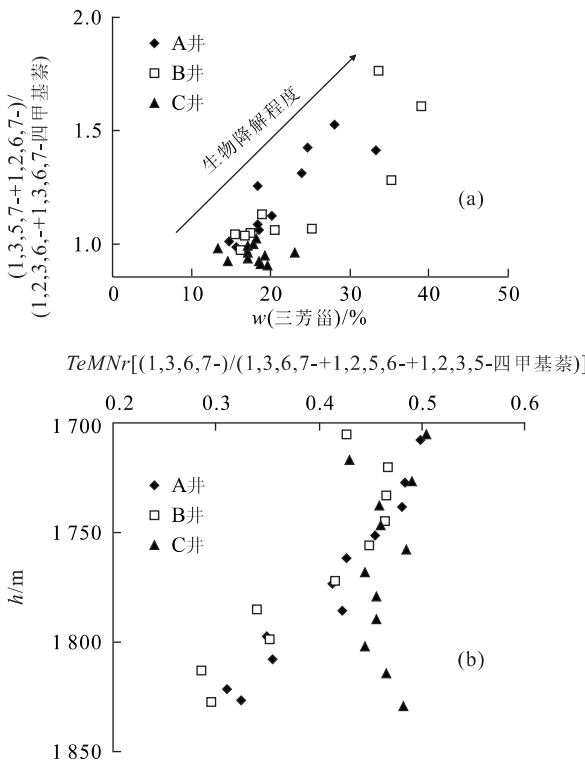


图 4 a. $(1,3,5,7-+1,2,6,7-)/(1,2,3,6-+1,3,6,7- \text{四甲基萘})$ 与三芳甾含量关系; b. 不同油柱上 $(1,3,6,7-)/(1,3,6,7-+1,2,5,6-+1,2,3,5- \text{四甲基萘})$ ($TeMNR$)随深度的变化

Fig. 4 a. Relationship between $(1,3,5,7-+1,2,6,7-)/(1,2,3,6-+1,3,6,7- \text{TeMN})$ ratios and contents of triaromatic steroids; b. $(1,3,6,7-)/(1,3,6,7-+1,2,5,6-+1,2,3,5- \text{TeMN})$ ratios varied with depth at different oil columns

显,在原油遭受强烈降解后 1,2,5,6-四甲基萘的优势变得非常突出。1,2,3,7-(峰 15)、1,2,3,6-(峰 16)和 1,3,6,7-四甲基萘的抗生物降解能力较差,它们的相对含量随生物降解作用程度的增强而降低,其中 1,2,3,7-四甲基萘在严重降解的样品中基本消失。1,3,5,7-(峰 9)和 1,2,6,7-四甲基萘(峰 14)则比较稳定,其相对含量随生物降解作用程度没有发生明显变化, $(1,3,5,7-+1,2,6,7- \text{四甲基萘})/(1,2,3,6-+1,3,6,7- \text{四甲基萘})$ 比值与三芳甾含量呈良好的正相关关系,表明它可成为指示生物降解作用程度的地球化学新指标(表 1,图 4a)。作为成熟度指标的 $TeMNR$ 在 A 和 B 井随油柱埋深增加几乎线性降低,而 C 井的变化幅度较小,同样反映该井区遭受的生物降解作用程度较低(表 1,图 4b)。对比四甲基萘异构体间的比值在油柱上的变化和与三芳甾含量间的关系可以进一步确定四甲基萘抗生物降解作用的顺序(从最容易降解到最难降解):

1,2,3,6-,1,3,6,7- $>$ 1,2,5,7-,1,2,3,7-,1,2,4,6-+1,2,4,7-+1,4,6,7- $>$ 2,3,6,7-,1,3,5,7-,1,2,6,7- $>$ 1,2,5,6-+1,2,3,5-四甲基萘。

2.4 生物降解作用对五甲基萘分布的影响

由于缺少标样,五甲基萘异构体的结构直到最近才得到确认^[2],不同成熟序列沉积样品中五甲基萘的分布有明显变化,1,2,3,5,6-五甲基萘(峰 21)的稳定性最低,它在低成熟样品中最丰富,随成熟度增加该异构体的含量不断减小,而 1,2,4,6,7-五甲基萘(峰 18)的稳定性较高,随成熟度增加该异构体的含量增加,据此可获得另一个成熟度参数 $PMNR(1,2,4,6,7-)/(1,2,4,6,7-+1,2,3,5,6- \text{五甲基萘})$ ^[1]。Bastow 等^[3]通过加热反应确定的五甲基萘异构体热稳定性顺序为:1,2,4,6,7- $>$

1,2,3,6,7- > 1,2,3,5,7- > 1,2,3,5,6-五甲基萘。在一套遭受不同程度生物降解作用的样品中五甲基萘的分布展示出与成熟作用完全不同的变化特征,1,2,3,5,6-五甲基萘始终是最优势组分,随生物降解作用程度加强,这种优势更加突出,表明 1,2,3,5,6-五甲基萘的抗生物降解作用能力最强。其他 3 个异构体的含量虽不高,但 1,2,4,6,7-和 1,2,3,6,7-五甲基萘(峰 20)随生物降解作用程度增大而减小,而 1,2,3,5,7-五甲基萘(峰 19)则相对增强,(1,2,3,5,7-五甲基萘)/(1,2,4,6,7-+1,2,3,6,7-五甲基萘)比值与三芳甾含量之间的正相关关系进一步表明它们对生物降解作用的抵抗力存在差异(表 1,图 5a),而成熟度参数 $PMNr$ 的深度剖面也证实 1,2,4,6,7-五甲基萘的易降解性(表 1,图 5b)。五甲基萘的抗生物降解作用的顺序为(从最容易降解到最难降解):

1,2,4,6,7- > 1,2,3,6,7-、1,2,3,5,7- > 1,2,3,5,6-五甲基萘。

2.5 生物降解作用对多甲基萘分布影响的机理

Volkman 等^[8]在研究油藏条件下甲基萘和二甲基萘的生物降解作用时发现具 β -取代的异构体容易被降解,具邻近甲基取代的二甲基萘异构体(如 2,3-和 1,8-二甲基萘)对生物降解作用的抵抗力较强。Fisher 等^[10]在研究三甲基萘和四甲基萘的生物降解作用后,认为在 1 和 6 位置有甲基取代的烷基萘比其他异构体的抗生物降解作用能力差。本文通过对多甲基取代萘的分析发现前人的结论并非完全正确,如四甲基萘中最容易降解的异构体为 1,2,3,6-和 1,3,6,7-四甲基萘,五甲基萘中最容易降解的异构体为 1,2,4,6,7-和 1,2,3,6,7-五甲基萘,它们在 1 和 6 位置确实都有甲基取代,但四甲基萘中抗生物降解作用能力最强的异构体为 1,2,5,6-四甲基萘,五甲基萘中抗生物降解作用能力最强的异构体为 1,2,3,5,6-五甲基萘,它们在 1 和 6 位置同样都有甲基取代。多甲基取代萘的抗生物降解作用能力大小可能与其立体化学结构有关,热力学稳定性高的化合物其立体化学结构比较稳定、内能低,而成为微生物的主要攻击对象;热力学稳定性低的化合物其立体化学结构比较松散、内能高,反而不易受微生物攻击,在生物降解作用过程中表现为热力学稳定性高的化合物相对含量降低,而热力学稳定性差的化合物则相对富集。因此,生物降解作用对多甲基取代萘的影响完全不同于热力学作用过

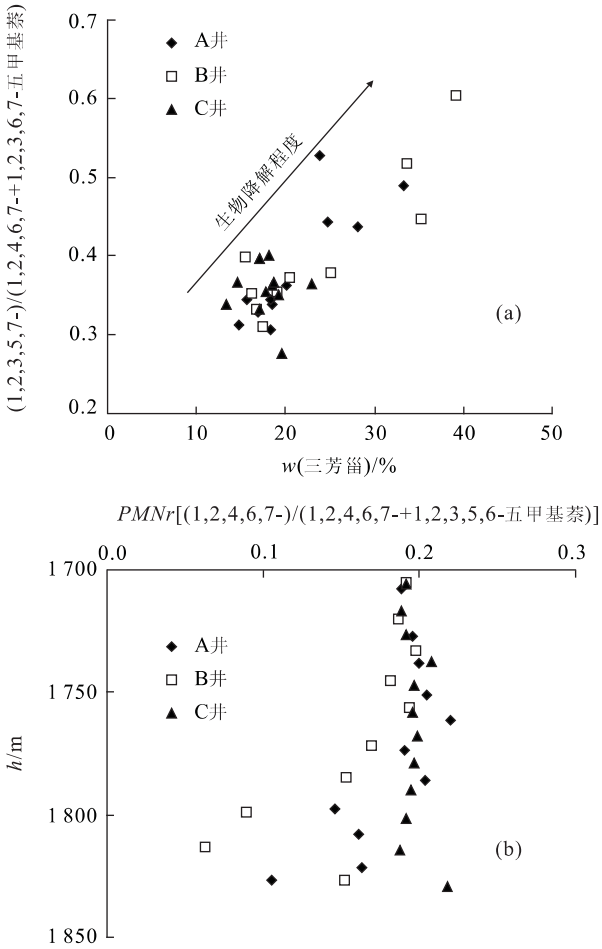


图 5 a. (1,2,3,5,7-)/(1,2,4,6,7- +1,2,3,6,7-五甲基萘)与三芳甾含量关系;b. 不同油柱上(1,2,4,6,7-)/(1,2,4,6,7-+1,2,3,5,6-五甲基萘)($PMNr$)随深度的变化

Fig. 5 a. Relationship between (1,2,3,5,7-)/(1,2,4,6,7- +1,2,3,6,7-PMN) ratios and contents of triaromatic steroids; b. (1,2,4,6,7-)/(1,2,4,6,7-+1,2,3,5,6-PMN) ratios varied with depth at different oil columns

程,这一认识是否适用其他系列的化合物还需作进一步的研究,但重要的是当原油遭受生物降解作用影响后,根据热力学稳定性提出的成熟度参数不再能提供有效的成熟度信息,应用这些参数时应谨慎。

3 结论

通过对典型生物降解剖面上三甲基萘、四甲基萘和五甲基萘含量和分布的详细研究初步确定了微生物对烷基萘选择性降解的难易顺序,多甲基取代萘的甲基取代位置对生物降解作用的影响非常严

重,抗生物降解作用能力最高的异构体热力学稳定性最低,这可能与其结构形态有关,热力学稳定性低的异构体立体位阻效应大,因此它不易受微生物攻击,而热力学稳定的异构体容易被微生物消耗。甲基取代数量多虽然对生物降解有一定的抑制作用,但五甲基萘并不像前人假定的那样不受生物降解作用的影响。根据多甲基取代萘在生物降解作用过程中的相对含量变化,不仅可以获取新的衡量原油生物降解作用程度的地球化学参数,更重要的是当原油遭受生物降解作用的影响后,许多常用的烷基萘成熟度参数不再有效。

感谢 Steve Larter 教授对研究工作的指导, Paul Donohoe, Kim Noke, Berni Bowler 在样品分析中给予很大帮助,特此致谢。

参考文献:

- [1] Van Aarssen B G K, Bastow T P, Alexander R, et al. Distributions of methylated naphthalenes in crude oils: indicators of maturity, biodegradation and mixing [J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30: 1213—1227.
- [2] Bastow T P, Alexander R, Sosrowidjojo I B, et al. Pentamethylnaphthalenes and related compounds in sedimentary organic matter [J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 28: 585—595.
- [3] Bastow T P, Alexander R, Fisher S J, et al. Geosynthesis of organic compounds. Part V—methylation of alkyl naphthalenes [J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31 (6): 523—534.
- [4] Alexander R, Kagi R I, Rowland S J, et al. The effects of thermal maturity on distribution of dimethylnaphthalenes and trimethylnaphthalenes in some ancient sediments and petroleum [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, 49: 385—395.
- [5] Radke M, Rullkotter J, Vriend S P. Distribution of naphthalenes in crude oils from Java Sea: source and maturation effects [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58: 3675—3689.
- [6] Radke M, Willsch H, Welte D H. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: influence of the organic matter type [J]. *Organic Geochemistry*, 1986, 10: 51—63.
- [7] Strachan M G, Alexander R, Kagi R I. Trimethylnaphthalenes in crude oils and sediments: effects of source and maturity [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, 52: 1255—1264.
- [8] 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.
- [9] Connan J. Biodegradation of crude oils in reservoirs [A]. In: Brooks J, Welte D H, eds. *Advances in petroleum geochemistry* [C]. London: Academic Press, 1984. 299—335.
- [10] Fisher S J, Alexander R, Kagi R I. Biodegradation of alkyl naphthalenes in sediment adjacent to an offshore petroleum production platform [J]. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 1996, 11: 35—42.
- [11] Ahmed M, Smith J W, George S C. Effects of biodegradation on Australian Permian coals [J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30(10): 1311—1322.
- [12] Widdel F, Rabus R. Anaerobic biodegradation of saturated and aromatic hydrocarbons [J]. *Current Opinions in Biotechnology*, 2001, 12: 259—276.
- [13] Huang H, Ren F, Larter S R. Influence of biodegradation on benzocarbazole distributions in reservoir oils [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2002, 47: 1734—1739.
- [14] Bennett B, Larter S R. Quantitative separation of aliphatic and aromatic hydrocarbons using silver ion-silica solid-phase extraction [J]. *Analytical Chemistry*, 2000, 72: 1039—1044.
- [15] Peters K E, Moldowan J M. *The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments* [M]. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1993.

Biodegradation Effect on Distributions of Multiple Methylated Naphthalenes in Reservoir Extracts

HUANG Hai-ping^{1,3}, YANG Jie^{1,2}, Larter S R³

(1. Department of Energy Resources & Geology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Institute of Petroleum Exploration and Development, China National Petroleum Corporation, Beijing 100083, China; 3. Fossil Fuels and Environmental Geochemistry, University of Newcastle-upon-Tyne, Drummond Building, Newcastle-upon-Tyne NE1 7RU, UK)

Abstract: Detailed geochemical analysis has been carried out on reservoir extracts from the Es₃ reservoir of the Leng 43 block of the Lengdong oilfield, Liaohe basin. Bulk compositions and aliphatic biomarker parameters indicate that these residual oils from three different oil columns are biodegraded at varying degrees. The biodegradation degree increases from the top of oil columns to the bottom of oil columns with excellent gradient variations. Comparison of the distributions of trimethylnaphthalenes (TMNs), tetramethylnaphthalenes (TeMNs) and pentamethylnaphthalenes (PMNs) at various biodegradation levels indicate that biodegradation controls their occurrence and distribution. The susceptibility of individual isomer of TMNs, TeMNs and PMNs to biodegradation has been determined on its relative abundance variation during biodegradation. The results show that these thermal dynamic stable structures are more susceptible to bacterial attack than these thermal unstable structures, suggesting biodegradation completely differs from thermal dynamic process. This study reveals that after moderate biodegradation these maturity parameters based on thermal stability of isomers are invalid and the ratios between easily biodegraded and refractory structures, in turn, can be used as new geochemical indicators to assess the degree of biodegradation.

Key words: methylated naphthalenes; reservoir extract; maturity; biodegradation; Liaohe basin.