文章编号：0253-2697(2019)03-0308-14 DOI:10.7623/syxb201903005

松辽盆地西部斜坡油砂油地球化学及生物降解特征

郝国丽[1] 单玄龙[1] 李 锋[2,3] 仝立华[2,3] 刘轶松[4] 王书琴[4] 张家强[2,3] 赵成弼[4]

(1. 吉林大学地球科学学院 吉林长春 130061； 2. 中国地质调查局油气资源调查中心 北京 100083；
3. 中国地质调查局非常规油气地质重点实验室 北京 100083； 4. 中化地质矿山总局吉林地质勘查院 吉林长春 130033)

摘要：松辽盆地中央坳陷原油向盆地边缘运移过程中发生降解，在西部斜坡形成油砂矿藏，油砂油密度和黏度大、不流动。在运移方向上，套保—小太平山—西北沟—图牧吉地区的上白垩统姚家组油砂油随深度变浅饱和烃和芳香烃含量减少，非烃和沥青质含量增加，全油和饱和烃碳同位素变重，以上参数在小太平山单井样品中随深度变浅呈相反变化趋势。气相色谱质谱分析发现，油砂油降解级别为 Wenger 2～8 级，大多数样品饱和烃中正构烷烃和类异戊二烯烷烃缺失，藿烷部分降解，小太平山地区发现 25-降藿烷；套保—图牧吉地区随深度逐渐变浅，生物降解程度逐渐增加，三环萜烷/五环三萜烷、C_{27} 重排甾烷/规则甾烷、二苯并噻吩/菲等生物标志化合物参数均呈规律性变化。小太平山地区，25-降藿烷和其对应藿烷的质量分数、二者的比值，均反映出生物降解程度随深度变深而增加，藿烷抗降解能力随碳数的增加而增加，升藿烷 22R 构型抗降解能力大于 22S 构型。松辽盆地西部斜坡油砂油降解的规律是：由深部厌氧环境向地表喜氧环境运移的过程中，油砂油降解程度逐渐增大，单井样品中随深度和含水饱和度的增加降解程度逐渐增大。

关键词：松辽盆地；西部斜坡；油砂；地球化学；25-降藿烷；生物标志化合物；生物降解

中图分类号：TE122.1 **文献标识码**：A

Characteristics of geochemistry and biodegradation for oil sand extracts in western slope of Songliao Basin

Hao Guoli[1] Shan Xuanlong[1] Li Feng[2,3] Tong Lihua[2,3] Liu Yisong[4]
Wang Shuqin[4] Zhang Jiaqiang[2,3] Zhao Chengbi[4]

(1. *College of Earth Sciences, Jilin University, Jilin Changchun* 130061, *China*; 2. *Oil & Gas Survey, China Geological Survey, Beijing* 100083, *China*; 3. *Key Laboratory of Unconventional Petroleum Geology, China Geological Survey, Beijing* 100083, *China*; 4. *Jilin Geological Exploration Institute, China Chemical Geology and Mine Bureau, Jilin Changchun* 130033, *China*)

Abstract: The degradation occurred to the crude oil in the migration process from central depression to the margin of Songliao Basin, thus forming the oil sand reservoir in the western slope, where the extracts of oil sand are non-liquid with high density and viscosity. In Taobao-Xiaotaipingshan-Xibeigou-Tumuji area along the migration direction, for the oil sand extracts in Upper Cretaceous Yaojia Formation, the content of saturated aromatic hydrocarbons decreases with the depth shallowing, the content of unsaturated asphaltene increases, the carbon isotopes of whole oil and saturated hydrocarbon become heavier. The parameters above present an opposite variation trend in the single-well samples of Xiaotaipingshan area. Based on GC-MS analysis, the degradation levels of oil sand extracts are Wenger 2-8, the n-alkanes and isoprenoid alkanes in saturated hydrocarbons of most samples are missing, hopanes are partially degraded, and 25-norhopanes are detected in Xiaotaipingshan area. With the decreasing of depth in Taobao-Tumuji area, the biodegradation levels increase gradually. Biomarkers parameters present regular variations, such as tricyclic terpane/pentacyclic triterpane, C_{27} diasteranes/regular sterane, dibenzothiophene/phenanthrene, and etc. In Xiaotaipingshan area, the mass fractions of 25-norhopanes and corresponding hopanes as well as their ratios present that the biodegradation levels increase with the increasing of depth, the degradation resistance of hopanes increase with the carbon number increasing, and 22R homohopanes have greater biodegradation resistance than 22S homohopanes. at the western slope of Songliao Basin, the degradation laws of oil sand extracts are as below: in the migration process from a deep anaerobic environment to a surface aerobic environment, the degradation level of oil sand extracts gradually increases with the increasing of depth and water saturation in the single-well sample.

Key words: Songliao Basin; western slope; oil sand; geochemistry; 25-norhopanes; biomarker; biodegradation

基金项目：中国地质调查局“松辽、柴达木、二连等盆地油页岩油砂基础地质调查”项目(DD20160188)和吉林省科技发展计划项目(20140520147JH)资助。

第一作者：郝国丽，女，1982 年 1 月生，2005 年获吉林大学学士学位，2010 年获中国石油大学(北京)博士学位，现为吉林大学地球科学学院讲师，主要从事石油与天然气成藏研究。Email：haoguoli@jlu.edu.cn

通信作者：单玄龙，男，1969 年 2 月生，1991 年获长春地质学院学士学位，1998 年获长春科技大学博士学位，现为吉林大学地球科学学院教授，主要从事非常规油气地质研究。Email：shanxl@jlu.edu.cn

引用:郝国丽,单玄龙,李锋,仝立华,刘轶松,王书琴,张家强,赵成弼. 松辽盆地西部斜坡油砂油地球化学及生物降解特征[J]. 石油学报,2019,40(3):308-321.

Cite: HAO Guoli, SHAN Xuanlong, LI Feng, TONG Lihua, LIU Yisong, WANG Shuqin, ZHANG Jiaqiang, ZHAO Chengbi. Characteristics of geochemistry and biodegradation for oil sand extracts in western slope of Songliao Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2019, 40(3):308-321.

油砂又称沥青砂,是一种含有天然沥青的砂岩或其他岩石,通常是由砂、沥青、矿物质、黏土和水组成的混合物[1]。中国共有 100 多个油砂矿点,分布于 24 个盆地的 40 余个油砂成矿带[2]。虽然中国油砂勘探开发程度普遍较低,但地质调查和科学研究工作一直在向前推进,目前已有准噶尔盆地西北缘风城油砂、松辽盆地西部斜坡镇赉县西北沟油砂和吐哈盆地台北坳陷七克台油砂申报探明储量。松辽盆地西部斜坡是中国典型的油砂分布区,其中图牧吉油砂位于地表,西北沟油砂深度约为 180 m,都是典型的"斜坡运移型"油砂,即由常规原油经历降解、氧化、水洗等稠化作用而形成。前人研究多集中在西部斜坡北部地区,笔者对西部斜坡南部套保—西北沟—图牧吉地区一线地表和钻井油砂样品的有机地球化学特征进行深入分析,以期对区域油砂勘探提供一定依据。

1　区域地质特征

松辽盆地形成大致经历了裂陷、坳陷和萎缩 3 个阶段,早白垩世早期开始盆地两侧拉张裂陷,盆地主体大规模断陷,西部沉降幅度小于东部[3-4]。西部斜坡是位于松辽盆地北部的一级构造单元,形成一系列 NNE 向和 NE 向小型断陷群。登娄库组沉积期—晚白垩世嫩江组沉积期,坳陷阶段盆地沉降幅度低,周缘隆起,西部斜坡区确定为东倾格局。晚白垩世四方台组沉积期开始盆地萎缩,边缘差异性隆起,西部斜坡区上白垩统姚家组及以上地层沉积厚度变薄或尖灭。西部斜坡区北部勘探程度较高,已发现有富拉尔基油田、平洋油气田和套保油田(油砂)等;南部勘探目的层主要为上白垩统姚家组,发现有套保油田(油砂)和图牧吉油砂矿等,近年在二者过渡带陆续发现了西北沟油砂和小太平山油砂。西部斜坡区构造格局和演化与加拿大阿尔伯塔盆地东部类似,其构造平缓,原油来自中央坳陷区(主要为齐家—古龙凹陷)上白垩统青山口组和嫩江组湖相泥岩,在长距离运移过程中稠化,最终形成不流动的油砂[5-6]。西部斜坡构造分为泰康隆起带和西部超覆带两个二级构造单元,研究区位于西部超覆带,向 NW 向有套保油田(油砂)、小太平山油砂矿、西北沟油砂矿和图牧吉油砂矿(图 1)。

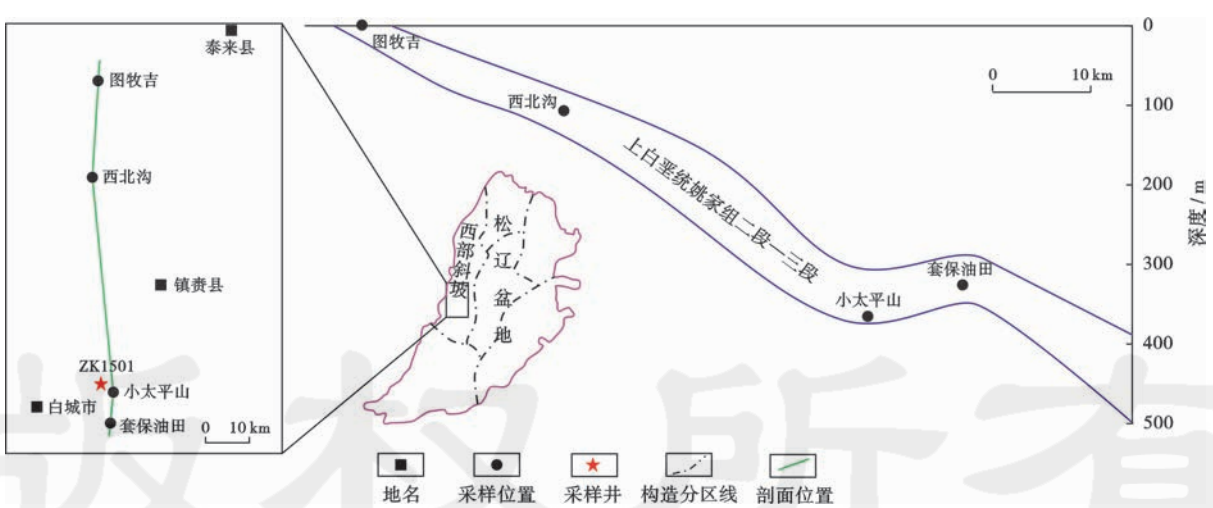


图 1　研究区位置与采样点

Fig. 1　The location of research area and the positions of samples

2　样品和实验方法

油砂样品采集自套保、小太平山、西北沟和图牧吉地区(图 1),其层位均位于上白垩统姚家组二段和三段,对应盆地内部的萨二油层组和萨三油层组,从西北沟、小太平山和套保地区分别选取不同深度的样品。所有样品均进行了族组分定量测试,由于部分油砂油的抽提量不能满足实验要求或遭受污染,其密度和黏度测量、同位素、饱和烃和芳香烃气相色谱质谱(GC-MS)实验采用了其中的部分样品(表 1)。抽提、黏度和密度测

量实验在中化地质矿山总局吉林地质勘查院第四实验室进行，其余分析项目在中国石油大学（北京）地球科学学院石油地质实验室（通过 CMA 认证）进行。

表 1 样品数量

Table 1 The amount of samples

地区	样品数量			
	黏度和密度	族组分分析	碳同位素	GC-MS
图牧吉	3	13	2	4
西北沟	2	4	2	3
小太平山	3	16	3	16
套保	2	3	1	3
总数	10	36	8	26

样品采集时均为 -20℃冷冻保存，实验室内采用 Dean-Stark 装置和三氯甲烷试剂对油砂样品进行持续抽提 24 h，抽提物分离为饱和烃、芳香烃、非烃和沥青质 4 个组分。饱和烃和芳香烃 GC-MS 分析使用 Agilent6890-5975iMS 型色谱-质谱联用仪，气相色谱测试条件：载气为 He（纯度为 99.999%）、载气流速为 1 mL/min；色谱柱为 HP-5MS（60 m×0.25 mm×0.25 μm），进样口温度为 300℃，不分流进样；饱和烃升温程序为初温 50℃、保持 1 min，以 20℃/min 升至 120℃，以 3℃/min 升至 310℃、保持 25 min；芳香烃升温程序为初温 80℃、保持 1 min，以 3℃/min 升至 310℃、保持 25 min。质谱测试条件为：离子化方式为 EI，70 eV；数据采集方式为全扫描/多离子（SCAN/SIM）。油砂油及其族组分稳定碳同位素组成测定应用 FLASH HT EA-MAT 253 IRMS 稳定同位素质谱仪，载气为 He，流量为 100 mL/min，反吹流量为 250 mL/min；燃烧气为高纯氧，流量为 250 mL/min；反应炉温度为 980℃；反应炉填料：氧化铬为铜和含银氧化钴。

3 实验结果与讨论

油砂油成分与常规原油差别较大，轻质组分被不同程度降解，判断成熟度、形成环境不能采用传统生物标志物，主要取决于油砂油组分的降解程度。本文通过原油物性、族组分、生物标志化合物及族组分碳同位素等分析，为研究区油砂成因分析提供一定理论依据。

3.1 族组分含量及同位素特征

3.1.1 物性和族组分

国际上将松散的、固结程度低的砂、黏土、水和高黏度石油的混合物称为油砂[7]，在油层温度条件下，油砂油的黏度大于 10 000 mPa·s、API 重度小于 10°[8]。西部斜坡南部西北沟和图牧吉地区的油砂油在地层条件下均不流动，小太平山地区油砂油的流动性非常差，测得 4 个地区油砂油密度为 0.912 2～0.990 3 g/cm³，20℃时黏度为 8 417～18 653 mPa·s，50℃时黏度为 318～687 mPa·s。中国地表和近地表油藏普遍具有不流动、密度和黏度相对较低的特征，勘探时称其为油砂[2]。套保地区位于以上 3 个矿点南部，油层深度介于小太平山和西北沟地区之间，普遍称为“稠油”。物性测试结果显示，密度均在 0.9～1.0 g/cm³，为便于表述统称为“油砂油”（表 2）。由于岩心较细，部分油样量不能达到实验要求，研究测得 10 个样品的密度和黏度数据。套保—图牧吉地区，油砂油密度和黏度整体上呈现增加趋势，在单个油砂矿藏中，密度和黏度随深度变浅而减小（仅西北沟密度数据除外）。

表 2 西部斜坡油砂油密度和黏度

Table 2 Density and viscosity of oil sands extracts in western slope

地区	深度/m	密度/(g·cm⁻³)	黏度/(mPa·s)	
			20℃	50℃
套保	331.00	0.940 1	9 886	480
	328.00	0.933 5	9 657	384
小太平山	436.78	0.960 0	9 836	358
	433.38	0.957 3	8 745	321
	425.47	0.912 2	8 417	318
西北沟	201.50	0.987 4	13 528	425
	193.65	0.988 2	9 903	446
图牧吉	0	0.978 0	18 557	652
	0	0.985 2	17 281	667
	0	0.990 3	18 653	687

原油密度和黏度主要受非烃和沥青质等极性杂原子化合物含量的影响。研究区油砂油族组分含量变化较大，饱和烃含量为 24.8%～59.05%，芳香烃含量为 5.19%～35.52%，非烃含量为 4.24%～42.89%，沥青质含量为 20.08%～68.34%。平面上，不同埋深油砂饱和烃和芳香烃的含量随深度变浅，含量变少；非烃和沥青质随深度变浅，含量变多（图 2）。这个趋势显示随着原油向浅部运移，遭受生物降解、水洗和氧化等次生作用，引起低分子量的轻质组分消失、重质组分含量增加，非烃和沥青质中的极性组分分子间吸引力增强，导致密度和黏度增大[9]。而小太平山地区 ZK1501 井族组分含量随深度的变化趋势与总体趋势相反，深度变深，饱和烃和芳香烃含量减少，非烃和沥青质含量增加。物性特征上也有同样的特征，总体上密度和黏度随深度变浅有增加的趋势，单个矿点深部的重质组分较多，密度和黏度较大。

3.1.2 碳同位素

原油次生作用会引起同位素的分馏，微生物降解是有机同位素分馏的重要原因，细菌优先选择富含 $\delta^{12}C$ 的化合物或组分进行降解，造成 $\delta^{13}C$ 富集，即优先降解的同位素变重[10]。研究区全油碳同位素值在 -28.6‰～

-30.8‰,自小太平山至图牧吉地区方向变重,为降解作用的明显特征(图 3)。前人研究模拟实验表明降解造成的同位素分馏中,饱和烃碳同位素值增加,而芳烃的碳同位素值保持不变,是由于较稠的环烷烃和芳烃不被分解而相对富集;非烃和沥青质由于有新化合物的加入,碳同位素稍低[11]。研究区组分同位素的变化差异较大,饱和烃变化最明显,即受降解作用影响最大,沿运移方向碳同位素值变重;小太平山—西北沟地区深度增大,碳同位素变重,降解程度增加;芳香烃碳同位素值也有变重趋势,但不明显,非烃和沥青质无明显变化规律。研究中芳烃在降解过程中出现少量分馏变重现象,可能是由于降解程度较高引起的;非烃和沥青质的碳同位素没有表现出明显变低,除烃类生物化学分解产物外没有新的化合物加入。

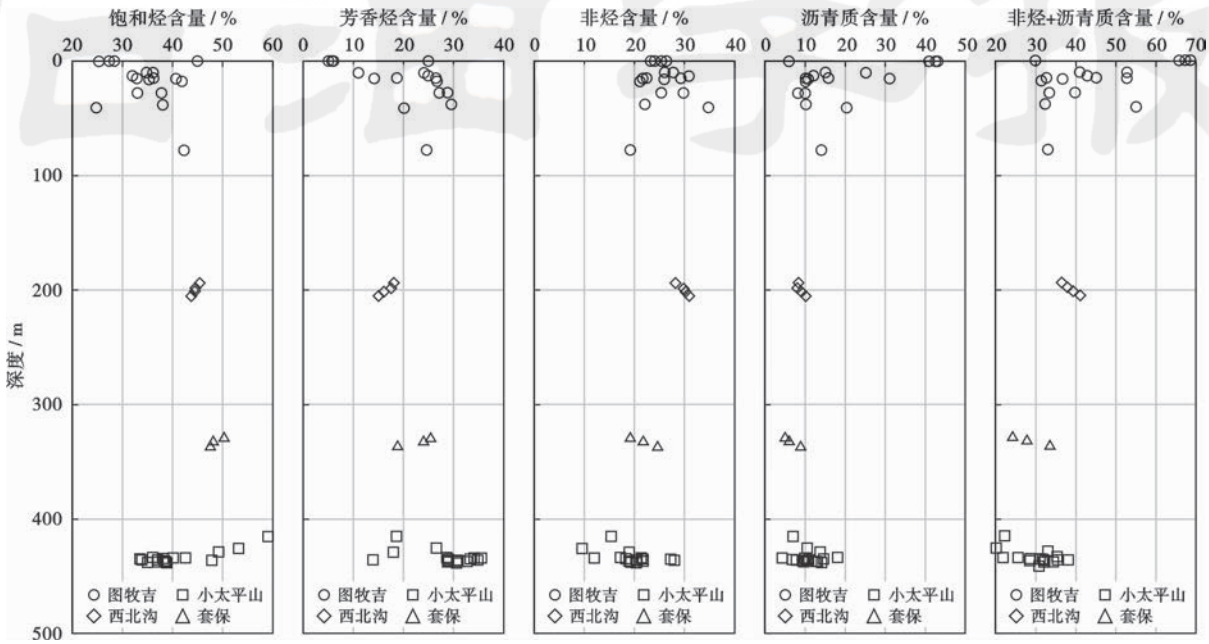


图 2　族组分与深度关系

Fig. 2　Relationship between group components abundance and depth

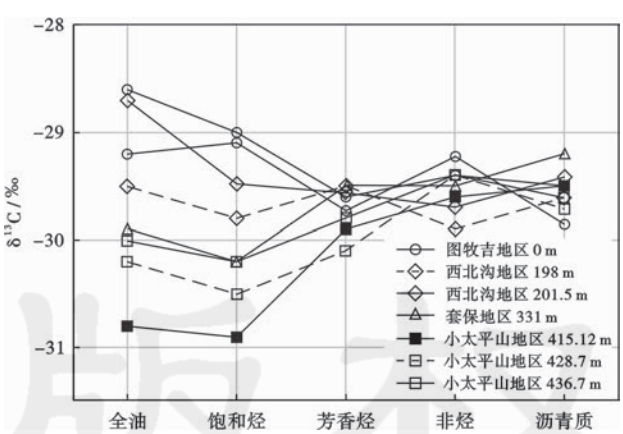


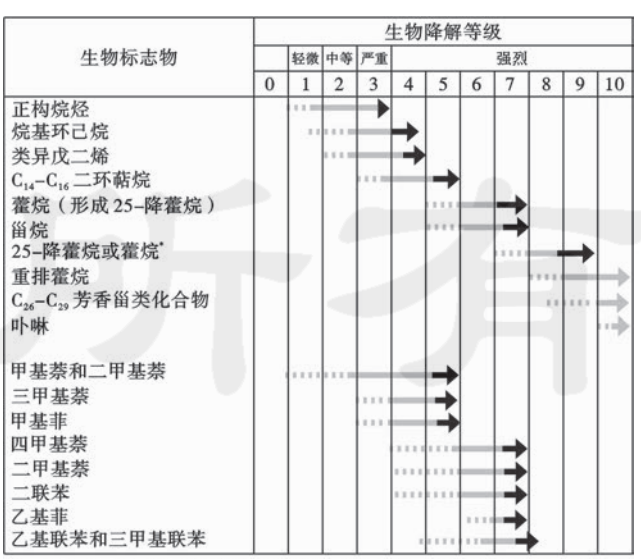
图 3　全油和族组分碳同位素

Fig. 3　Carbon isotopes of whole oil and group components

3.2　饱和烃生物标志物特征

3.2.1　生物降解程度

在遭受生物降解时,原油中分子按抗生物降解能力由弱至强依次消失,可用残留化合物的组成判断生物降解程度。由于油砂普遍经历降解作用,在确定了生物降解程度后,才能更准确地使用生物标志化合物参数。采用 Wenger 等[12]建立的生物降解等级与生物标志物特征的关系(图 4),分析研究区样品的生物降解级别(表 3)。



注:箭头指示化合物类型首次遭受侵蚀(虚线)、实质性的消耗(灰色实线)和完全消除(黑色)的位置。*表示没有形成 25-降藿烷的降解藿烷。

图 4　原油生物降解级别判断标准(据文献[12])

Fig. 4　Differentiate standards of oil biodegradation levels

绝大多数样品未检测到正构烷烃、类异戊二烯烷烃和 C_{14}—C_{16} 二环萜烷。套保样品中芳香烃类完整，降解级别为 4～5 级；西北沟样品中无乙基菲，降解级别为 6～7 级；图牧吉样品无甲基菲、乙基菲、三甲基联苯和联苯等芳香烃类，降解级别为 7～8 级。小太平山下部 13 个样品有 25-降藿烷，2 个样品芳香烃完整，降解级别为 6～7 级，11 个样品无乙基菲和三甲基联苯，降解级别达 7～8 级；上部有 3 个样品无 25-降藿烷，其中仅有 1 个样品检测到了完整的饱和烃和芳香烃生物标志物，降解级别为 2～4 级，2 个样品无正构烷烃等标志物，降解级别为 4～5 级。套保—图牧吉地区油砂油降解程度逐渐增大，小太平山地区深度增加降解程度增大。

表 3 研究区油砂油生物降解级别

Table 3 Biodegradation levels of oil sands extracts in research area

地区	生物标志化合物特征	降解级别	样品深度/m	样品数
图牧吉	无正构烷烃、无类异戊二烯烷烃、无 C_{14}—C_{16} 二环萜烷、无 25-降藿烷、无甲基菲、无乙基菲、无三甲基联苯	7～8	0	4
西北沟	无正构烷烃、无类异戊二烯烷烃、无 C_{14}—C_{16} 二环萜烷、无 25-降藿烷、无乙基菲	6～7	193.65～201.50	3
小太平山	无 25-降藿烷	2～4	428.77	1
	无正构烷烃、无类异戊二烯烷烃、无 C_{14}—C_{16} 二环萜烷、无 25-降藿烷	4～5	415.12～425.47	2
	无正构烷烃、无类异戊二烯烷烃、无 C_{14}—C_{16} 二环萜烷、有 25-降藿烷	6～7	433.38～433.68	2
	无正构烷烃、无类异戊二烯烷烃、无 C_{14}—C_{16} 二环萜烷、有 25-降藿烷、无乙基菲、无三甲基联苯	7～8	433.98～437.58	11
套保	无正构烷烃、无类异戊二烯烷烃、无 C_{14}—C_{16} 二环萜烷、无 25-降藿烷	4～5	328.00～335.41	3

3.2.2 总离子流

研究区油砂油样品饱和烃气相色谱(TIC)基线明显向上漂移，组成“基线鼓包”的不可分辨化合物，来自原油微生物降解过程中形成的新化合物和原油中抗降解烃类化合物的富集[13]，“基线鼓包”越大说明不可分辨化合物越多。研究区自套保至图牧吉总体上“基线鼓包”逐渐变大，但在小太平山地区油砂中随着深度变深鼓包逐渐变大[图 5(a)、图 5(d)、图 5(g)、图 5(j)、图 5(m)、图 5(p)]；在小太平山地区油砂浅部两处检测出之外，绝大多数样品中没有发现正构烷烃和类异戊二烯烷烃系列。

3.2.3 萜烷

三环萜烷比藿烷系列抗生物降解能力强，C_{19}—C_{45} 三环萜烷具有极强的抗生物降解能力，在藿烷完全被破坏的情况下也能保持稳定性[10]，研究区大多数样品从 C_{19}—C_{29} 三环萜烷比较完整，大多数以 C_{23} 三环萜烷为主峰，少量以 C_{21} 三环萜烷为主峰[图 5(b)、图 5(e)、图 5(h)、图 5(k)、图 5(n)、图 5(q)]，C_{24} 四环萜烷丰度较高，生油母质来自湖相沉积物，C_{21}/C_{23} 三环萜烷为 0.80～1.05，峰型基本一致，表现为同源产物，但浅部和地表出现个别 C_{19} 为主峰的样品。三环萜烷可以抵抗 7～8 级降解，五环三萜烷抗降解能力较弱[14]，大部分样品三环萜烷/五环三萜烷小于 1，自小太平山地区上部至西北沟和图牧吉地区，五环三萜烷降解较多，三环萜烷/五环三萜烷值增大。但小太平山地区下部该值较大，是由于五环三萜烷降解的较多；套保地区有 1 个样品该值大于 1，导致平均值最大，其余值与小太平山地区上部相近。

伽马蜡烷和重排藿烷抗降解能力大于正常藿烷，伽马蜡烷/C_{30} 藿烷和 C_{30} 重排藿烷/C_{30} 藿烷的偏高为 C_{30} 藿烷被降解所致，值越高降解程度越高。两值在套保—图牧吉地区逐渐增大，小太平山地区下部油砂最高，可见套保—图牧吉地区生物降解程度逐渐增大(表 4)，小太平山地区下部地区最大。一些反映成因和成熟度的参数因生物降解作用影响而发生变化，例如 18α(H)-22,29,30-三降藿烷(Ts)比 17α(H)-22,29,30-三降藿烷(Tm)抗降解能力更强，Ts/Tm 值越大降解程度越高[15]，从该值来看，图牧吉和小太平山地区下部油砂的降解程度较高，小太平山油砂随深度增大 Ts/Tm 值增大，降解程度变高。

小太平山地区 433 m 以深的样品中检测到了 25-降藿烷(图 6)，藿烷基线上漂[图 5(k)、图 5(n)、图 5(q)]，C_{30} 藿烷已不是主峰碳，未知化合物明显增多。关于降解原油中 25-降藿烷的成因，有 3 种主要的观点：①由于微生物引起的脱甲基作用，造成藿烷系列化合物 C-10 位上失去甲基团，形成 25-降藿烷；②25-降藿烷由烃源岩直接形成，因其抗降解能力较强，一直保存在原油中；③细菌导致原油严重降解，产生 25-降藿烷，但可能与藿烷的降解没有直接关系[10,16]。目前被广泛接受的观点是 25-降藿烷的出现与藿烷的生物降解作用密切相关，但与母体藿烷之间并非等量转化，生物降解作用也可导致其他降解产物形成，25-降藿烷也可以被降解[17-18]。实验共检测出 18α(H)-22,29,30 三降藿烷(Ts)等藿烷(异构体)的降解产物 15 种。检出 25-降藿烷的样品中，伽马蜡烷/C_{30} 藿烷异常高，伽马蜡烷又可被降解为 25-降伽马蜡烷，但在研究区样品中没有检测出，可见伽马蜡烷抗降解能力较高。

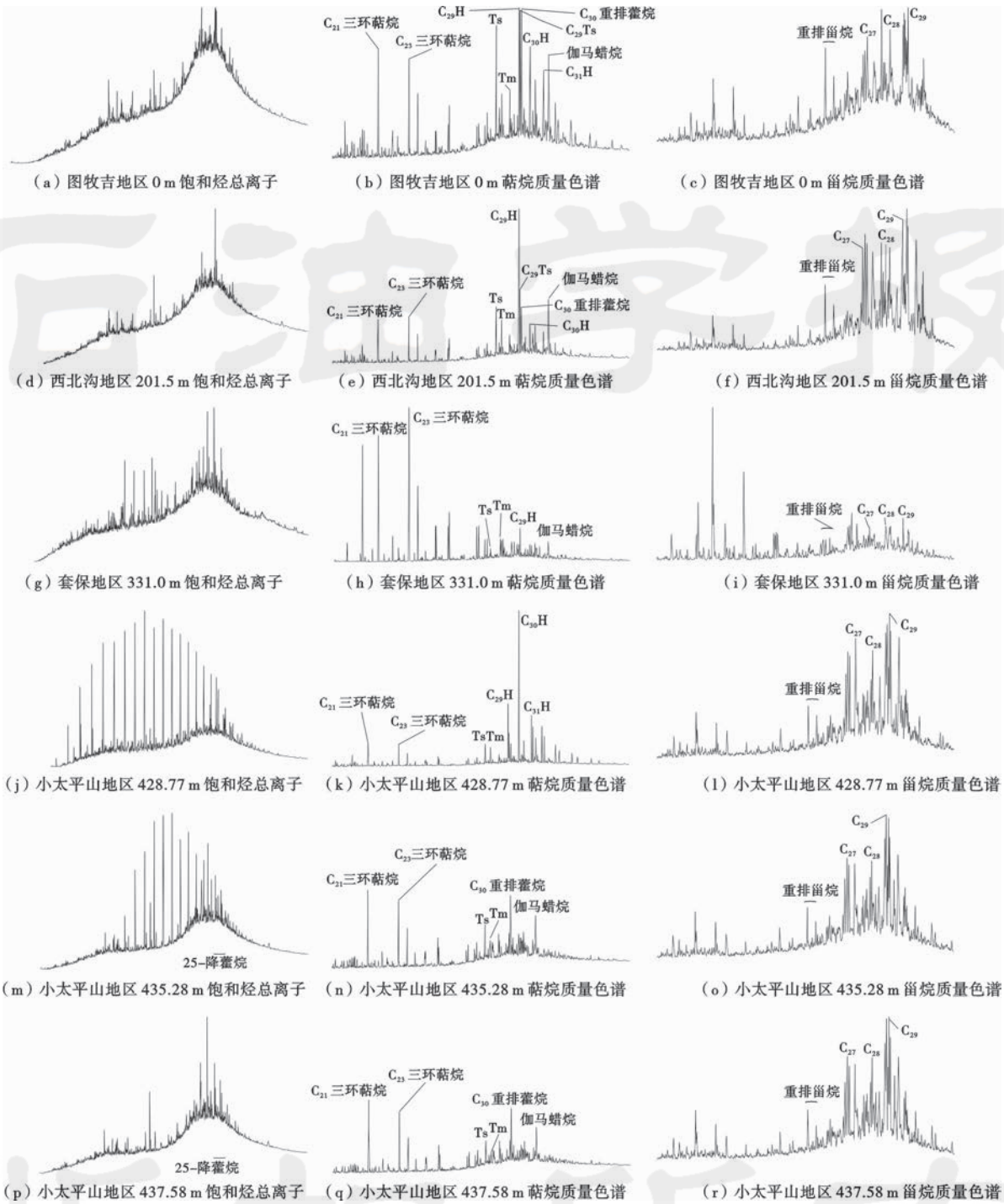


图 5　饱和烃总离子流、萜烷和甾烷分布特征

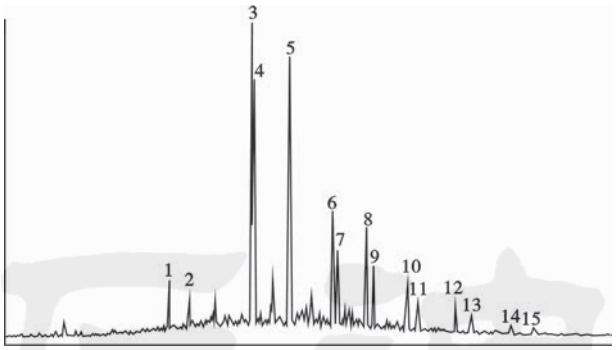
Fig. 5　Distribution characteristics of total ion chromatorgraphy, terpanes and sterane

表 4　萜烷生物标志物特征

Table 4　Characteristics of terpanes biomarkers

地区	深度/m	样品数	C_{21}/C_{23} 三环萜烷	三环萜烷/五环三萜烷	25-降藿烷	伽马蜡烷/C_{30} 藿烷	Ts/Tm	C_{30} 重排藿烷/C_{30} 藿烷
图牧吉	0	4	0.92～1.12/1.05	0.35～0.52/0.44	未检出	1.26～1.88/1.57	2.42～2.52/2.46	1.15～1.40/1.32
西北沟	193.65～201.50	3	0.89～0.98/0.94	0.30～0.51/0.41	未检出	2.61～3.22/2.92	1.12～1.82/1.49	1.21～1.58/1.42
小太平山	415.12～428.77	3	0.95～1.03/0.98	0.21～0.27/0.25	未检出	0.29～0.33/0.31	1.09～1.60/1.36	0.13～0.20/0.17
	433.38～437.58	13	0.80～1.02/0.87	0.76～0.93/0.86	检出	2.20～4.96/3.47	1.39～2.06/1.70	1.62～4.10/2.95
套保	328.00～335.41	3	0.65～0.98/0.78	0.22～4.37/1.70	未检出	1.42～2.16/1.85	0.12～0.25/0.19	0.08～0.26/0.15

注:"/"后为平均值。



注：1—25-降-18α(H)-22,29,30 三降藿烷，NTs；2—25-降-17α(H)-22,29,30 三降藿烷，NTm；3—25-降-17α,21β(H)-30 降藿烷，28NH；4—25-降-18α,21β(H)-30 降新藿烷，28NTs；5—25-降-17α(H),21β(H)-藿烷，29NH；6—25-降-17α(H)，21β(H)-30 升藿烷，30NH(22S)；7—25-降-17α(H),21β(H)-30 升藿烷，30NH(22R)；8—25-降-17α(H)，21β(H)-30,31 二升藿烷，31NH(22S)；9—25-降-17α(H)，21β(H)-30,31 二升藿烷，31NH(22R)；10—25-降-17α(H)，21β(H)-30,31 ,32 三升藿烷，32NH(22S)；11—25-降-17α(H),21β(H)-30,31 ,32 三升藿烷，32NH(22R)；12—25-降-17α(H)，21β(H)-30,31,32,33 四升藿烷，33NH(22S)；13—25-降-17α(H),21β(H)-30,31,32,33 四升藿烷，33NH(22R)；14—25-降-17α(H),21β(H)-30,31,32,33,34 五升藿烷，34NH(22S)；15—25-降-17α(H)，21β(H)-30,31,32,33,34 五升藿烷，34NH(22R)。

图 6 小太平山地区油砂油 25-降藿烷质量色谱图(m/z 177)

Fig. 6 Chromatogram of 25-norhopanes in oil sands extract of Xiaotaipingshan area(m/z 177)

有研究表明可以检测到藿烷随着 25-降藿烷质量分数的增加而减少，但并不存在等量转化；另有研究检测到 25-降藿烷质量分数与其母体藿烷没有对应关系[19]。笔者从小太平山地区 ZK1501 井的一个油层的不同深度检测出 25-降藿烷，并将其质量分数与对应母体藿烷质量分数进行了对比。各藿烷及其同分异构体的质量分数为 0.13～8.56 mg/g、平均为 2.96 mg/g；对应 25-降藿烷质量分数为 0.33～4.91 mg/g、平均为 9.32 mg/g。25-降藿烷的质量分数与其对应藿烷没有相关关系(图 7)，可见二者不是等量转化。Peters 和 Moldowan 认为存在 25-降藿烷时，微生物侵蚀降解易感性的(与抗降解能力相反)22R＞22S 升藿烷，并偏向于 C_{27}—C_{32}＞C_{33}＞C_{34}＞C_{35} 17α-藿烷[10,16]。在研究样品中，除 NTs、NTm、34NH(22S)和 34NH(22R)外，25-降藿烷的质量分数均大于其对应藿烷的质量分数，尤其是 28NH、28NTs 和 29NH 质量分数远大于其对应藿烷的质量分数(图 7)。除 Ts、NTs、Tm 和 NTm 外，随碳数的增大，25-降藿烷和藿烷的质量分数均逐渐减小，二者比值也逐渐减小。除 C_{35} 藿烷(35H)之外，其他的升藿烷中 22S 构型比 22R 构型的质量分数大，25-降藿烷与藿烷的比值也是 22S 构型比 22R 构型大，且碳数增加，22S 构型与 22R 构型的差距逐渐减小(图 8)。即除 Ts 和 Tm 外，随碳数增加，抗降解能力增加，这与前人研究结果基本一致；升藿烷中，除35H

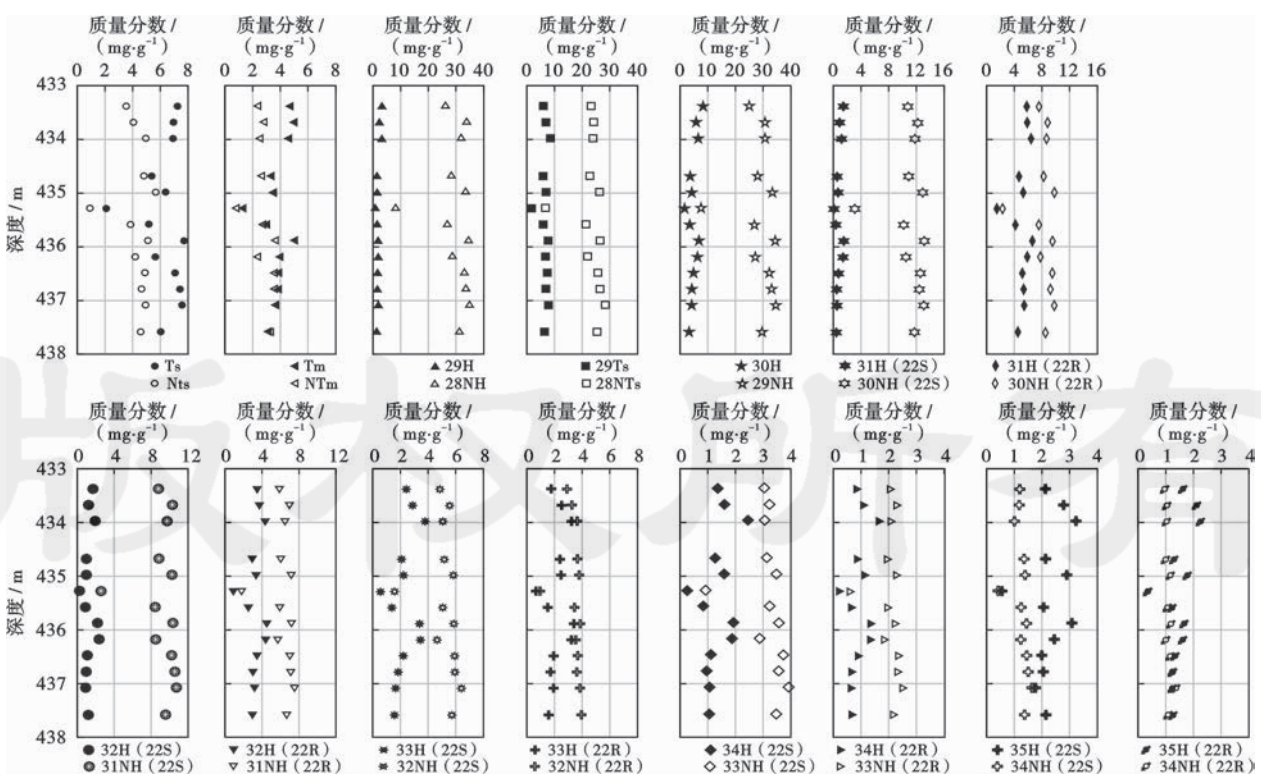


图 7 小太平山地区油砂油 25-降藿烷和对应藿烷的质量分数随深度变化关系

Fig. 7 Relationship between depths and 25-hopanes and its related hopane in the oil sands extracts of Xiaotaipingshan area

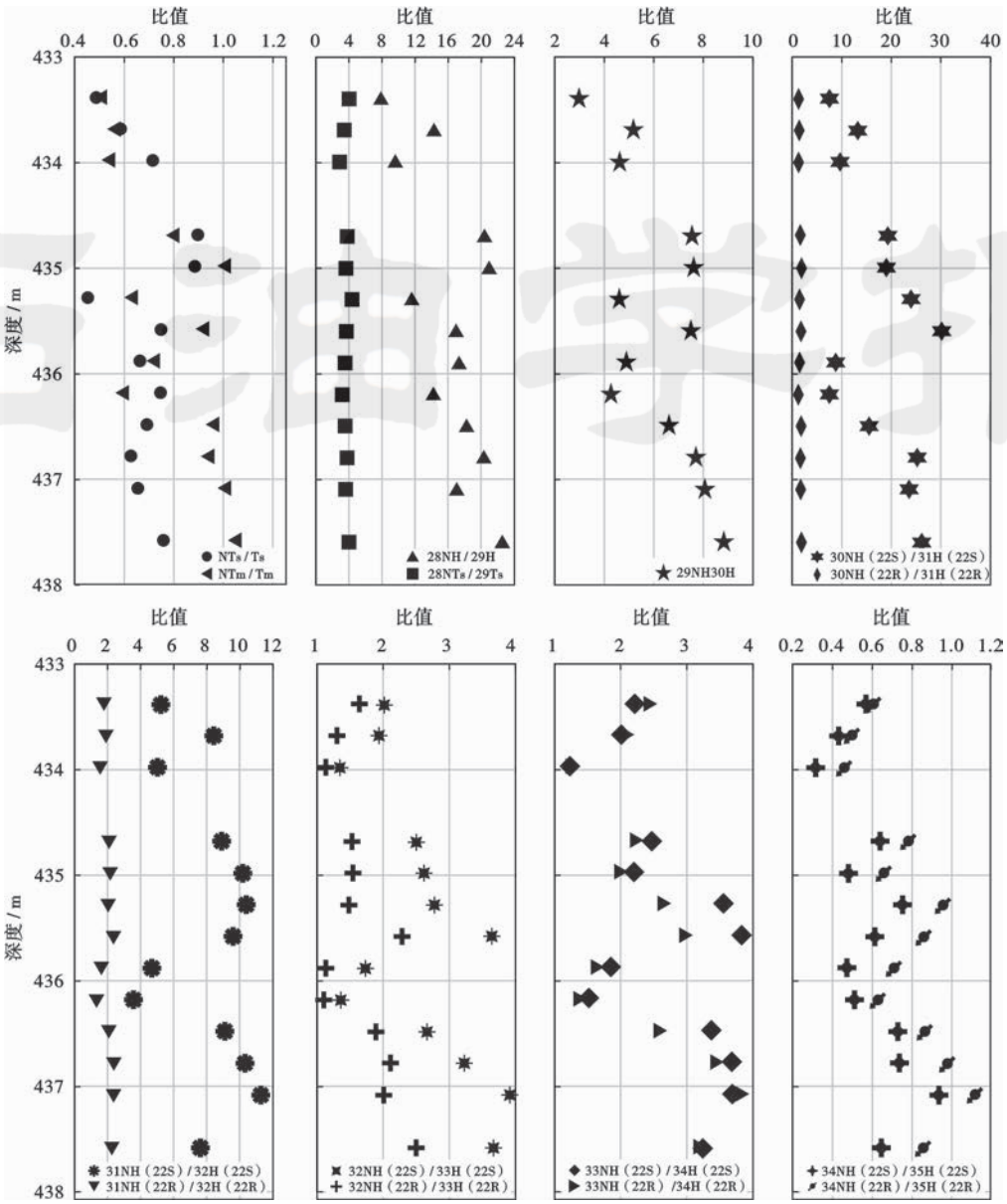


图 8　小太平山地区油砂油 25-降藿烷与对应藿烷质量分数比值随深度变化关系

Fig. 8　Relationship between depths and 25-norhopane and its related hopane ratio in the oil sands extract of Xiaotaipingshan area

外,抗降解能力 22R 构型>22S 构型,与前人研究结果不同。整体上,随深度的增加,25-降藿烷与藿烷的比值增加;升藿烷中,22S 构型 30NH(22S)/31H(22S)和 31NH(22S)/32H(22S)远小于其对应的 22R 构型的比值,且随深度增加差距越大,说明深度增加 25-降藿烷增加得越快,而 32NH-34NH 随深度的增加,增速较慢。可以看出,随深度增加、降解程度增加,但由于单体藿烷的抗降解能力不同,受影响程度呈规律变化,即碳数越大、受深度影响越大,22S 构型受影响程度比 22R 构型大。从图 7 和图 8 可以看出,Ts、Tm 和 35H 具有一定的特殊性,且在油层底部 25-降藿烷质量分数有减小现象,这与 25-降藿烷的复杂成因有关,前人认为 25-降藿烷也可以被降解[17,19]。

3.2.4　甾　烷

目前关于同碳数规则甾烷异构体遭受生物降解的顺序认识比较一致,与藿烷类似,稳定性差的分子抗降解能力弱,C_{29} 甾烷 20R 型比 20S 型抗降解能力弱,同时甾烷 αα 构型比 ββ 构型抗降解能力弱,降解顺序为 ααα20R>αββ20R>αββ20S>ααα20S,规则甾烷>重排甾烷[20-21]。在降解程度增加时,抗降解能力弱的组分减少得快,抗降解能力强的组分减少得慢,二者的比值呈减小的趋势。研究区 C_{29} 甾烷异构体的比值和重排甾烷含量的计算结果可以看出,套保—图牧吉地区,C_{29} ααα R/αββS 和 C_{29} ααα R/αββR 逐渐减小,C_{27} 重排甾烷/规则甾烷逐渐增大,降解程度逐渐增加。关于目前不同碳数甾烷的降解顺序的认识有 C_{27}>C_{28}>

C_{29}[22]或 $C_{27}>C_{29}>C_{28}$[23]两种，套保—图牧吉地区，$C_{27}\alpha\alpha\alpha R/C_{29}\alpha\alpha\alpha R$ 逐渐增大，$C_{28}\alpha\alpha\alpha R/C_{29}\alpha\alpha\alpha R$ 逐渐减小，可见降解顺序符合 $C_{27}>C_{28}>C_{29}$ 规律（表 5）。

在检出 25-降藿烷的小太平山油砂深度段 433.38～437.58 m，$C_{27}\alpha\alpha\alpha R/C_{29}\alpha\alpha\alpha R$、$C_{27}$ 重排甾烷/规则甾烷随深度增加而增大，$C_{29}\alpha\alpha\alpha R/C_{29}\alpha\beta\beta S$、$C_{29}\alpha\alpha\alpha R/C_{29}\alpha\beta\beta R$ 随深度增加而减小，与藿烷分析结果一致，即随深度增加降解程度增大（图 9）。

表 5 甾烷生物标志物特征

Table 5 Characteristics of steranes biomarkers

地区	深度/m	样品数	$C_{27}\alpha\alpha\alpha R/C_{29}\alpha\alpha\alpha R$	$C_{28}\alpha\alpha\alpha R/C_{29}\alpha\alpha\alpha R$	$C_{29}\alpha\alpha\alpha R/C_{29}\alpha\beta\beta S$	$C_{29}\alpha\alpha\alpha R/C_{29}\alpha\beta\beta R$	C_{27} 重排甾烷/规则甾烷
图牧吉	0	4	1.32～1.82/1.65	0.14～0.24/0.19	0.62～0.98/0.81	0.95～1.08/0.99	0.39～0.55/0.45
西北沟	193.65～201.50	3	0.51～0.78/0.64	0.45～0.49/0.47	1.22～1.42/1.31	0.99～1.05/1.02	0.19～0.45/0.32
小太平山	415.12～428.77	3	0.66～0.79/0.74	0.54～0.68/0.60	1.20～1.37/1.31	1.02～1.20/1.10	0.27～0.38/0.32
	433.38～437.58	13	0.46～0.72/0.59	0.44～0.55/0.51	1.24～1.48/1.34	1.06～1.30/1.19	0.24～0.30/0.27
套保	328.00～335.41	3	0.52～0.59/0.54	1.32～1.59/1.48	1.39～1.62/1.53	1.52～1.75/1.61	0.55～0.65/0.60

注：“/”后为平均值。

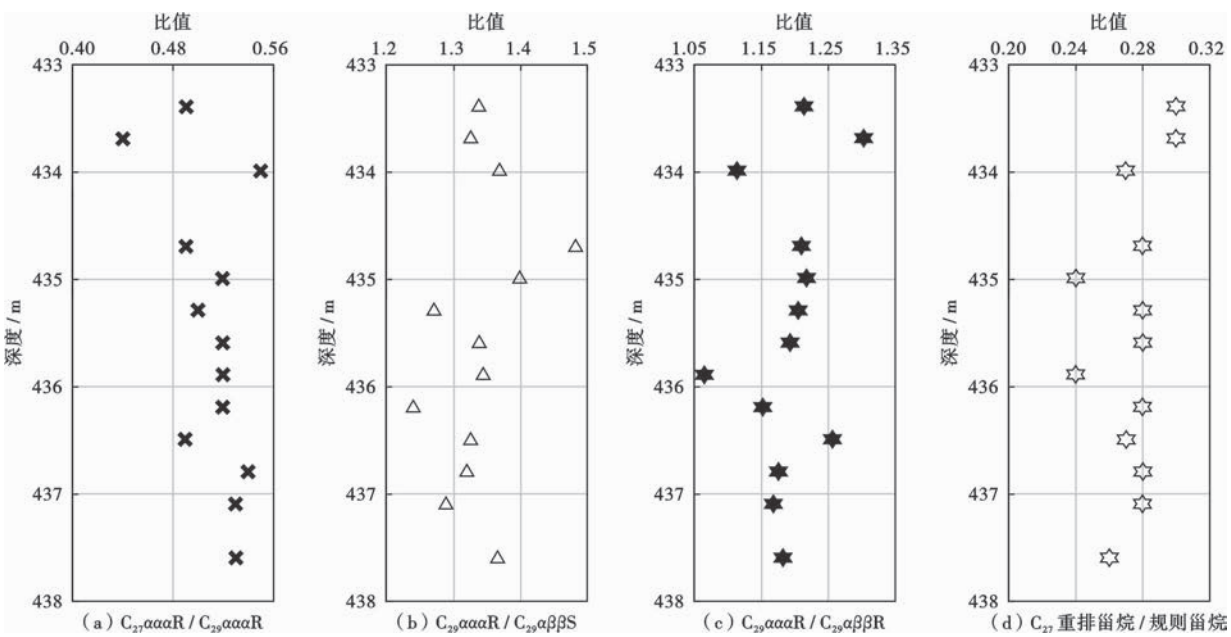


图 9 小太平山地区甾烷降解参数随深度变化关系

Fig. 9 Relationship between depths and sterane degradation parameters in Xiaotaipingshan area

3.3 芳香烃生物标志物特征

芳香烃生物标志物分布特征的变化早于甾烷，大多数芳香烃在中等程度降解（4 级）时开始变化，甾烷在重度生物降解（5 级以上）开始显著变化[24-25]，研究区受降解作用影响，芳香烃分布特征变化比甾烷明显。由于细菌的选择性降解，烷基菲比二苯并噻吩降解速度快[24]，套保—图牧吉地区，二苯并噻吩/菲、甲基二苯并噻吩/菲均呈增加趋势。原油遭受轻—中等程度降解时，烷基菲和烷基萘降解难易程度明显受烷基化程度控制。抗降解能力为乙基菲＞甲基菲＞菲[26]，前人对轻—中度降解原油研究发现，甲基菲中抗降解能力研究有两种结论：9-MP＞3-MP＞2-MP＞1-MP[27]和 9-MP＞3-MP＞1-MP ＞2-MP[26]。笔者支持前者结论，甲基菲的 4 个异构体中，9-甲基菲抗降解能力大于其余 3 个异构体，2-甲基菲大于 1-甲基菲，研究区图牧吉地区甲基菲 4 个异构体均被完全降解，套保—西北沟地区，2-MP/1-MP 逐渐增加、甲基菲指数 MPI1 和 MPI2 逐渐减小。抗降解能力为：四甲基萘＞三甲基萘＞二甲基萘＞乙基萘＞甲基萘＞萘，甲基萘抗降解能力 1-MN＞2-MN[28]，套保—图牧吉地区，2-MN/1-MN 逐渐减小。甲基二苯并噻吩符合热稳定性高的异构体较热稳定性低的异构体抗生物降解作用的能力相对较低的规律，4-MDBTH＞1-MDBTH，2-+3-MDBTH＞1-MDBTH[24]。甲基二苯并噻吩比值 4-MDBTH/1-MDBTH、2-+3-MDBTH/ 1-MDBTH 在套保—西北沟地区逐渐增加，图牧吉地区 1-甲基二苯并噻吩消失（表 6、图 10）。小太平山地区随着深度的增加，2-MN/1-MN 逐渐减小，2-MP/1-MP 逐渐增加，甲基菲指数 MPI1 和 MPI2 逐渐减小，即随着深度的增加，降解程度逐渐增加（图 11）。

表 6　芳香烃生物标志物特征

Table 6　Characteristics of aromatic hydrocarbon biomarkers

地区	深度/m	样品数	DBTH/P	MDBTH/MP	2-MN/1-MN	2-MP/1-MP	MPI1	MPI2	4-MDBTH/1-MDBTH	2-+3-MDBTH/1-MDBTH
图牧吉	0	4	0.07～0.14/0.11		1.28～1.69/1.45		0	0		
西北沟	193.65～201.50	3	0.03～0.06/0.05	0.06～0.09/0.08	1.02～1.54/1.19	1.12～3.97/2.18	0.03～0.41/0.16	0.02～0.48/0.18	1.98～4.25/2.88	1.08～2.40/1.96
小太平山	415.12～428.77	3	0.31～0.53/0.41	0.07	1.58～1.82/1.71	0.89～0.94/0.92	0.70～0.80/0.75	0.70～0.78/0.74	3.60～3.91/3.74	1.10～1.56/1.36
	433.38～437.58	13	0.04～0.06/0.05	0～0.12/0.03	0.15～2.23/1.78	0.83～1.98/1.47	0.18～0.72/0.53	0.15～0.70/0.48	1.43～2.61/1.97	0.82～1.43/1.14
套保	328.00～335.41	3	0.01～0.20/0.08	0.02～0.15/0.06	0.14～2.55/1.63	0.11～0.33/0.20	0.04～0.52/0.22	0.03～0.72/0.26	0.14～0.88/0.57	0.02～0.32/0.13

注:"/"后为平均值。DBTH—二苯并噻吩;MDBTH—甲基二苯并噻吩;P—菲;MP—甲基菲;MPI—甲基菲指数;MN—甲基萘。MPI1 = [1.5(2-甲基菲 + 3-甲基菲)]/(菲 + 1-甲基菲 + 9-甲基菲)
MPI2 = 3(2-甲基菲)/(菲 + 1-甲基菲 + 9-甲基菲)。

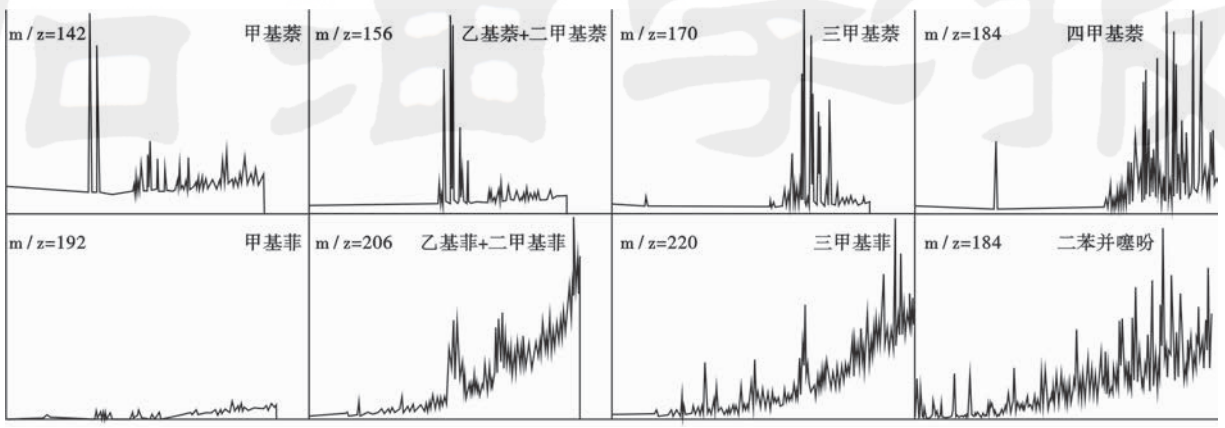


图 10　图牧吉地区油砂油甲基萘和菲系列质量色谱图

Fig. 10　Chromatogram of naphthalene and phenanthrene in oil sands extracts of Tumuji area

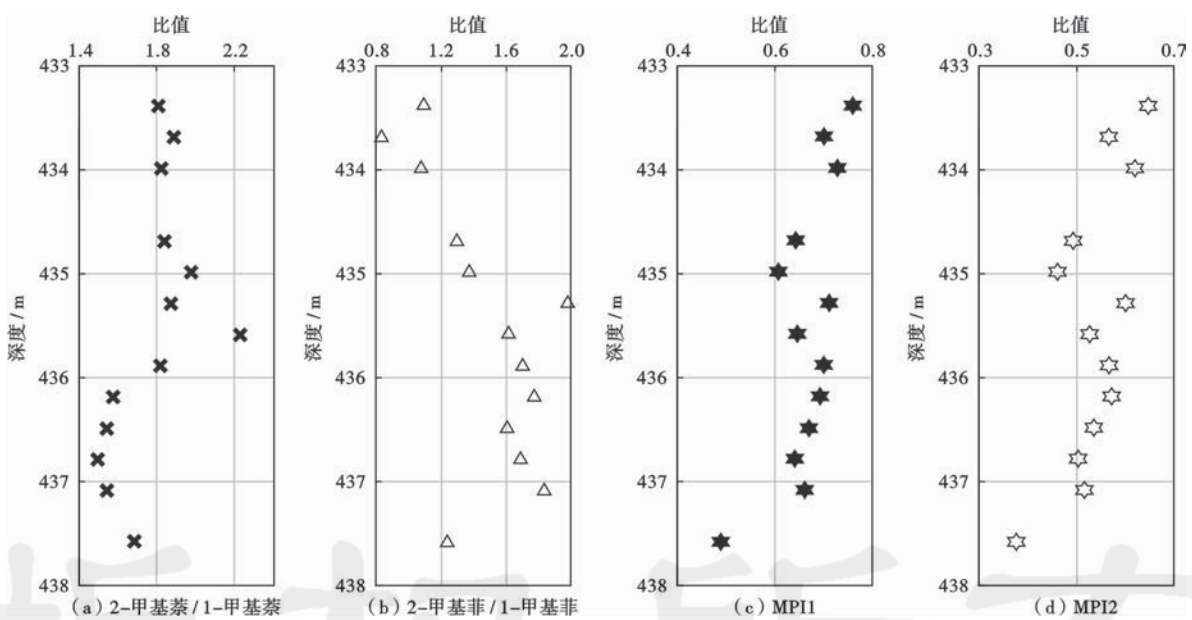


图 11　小太平山地区芳香烃降解参数随深度变化关系

Fig. 11　Relationship between depths and degradation parameters of aromatic hydrocarbon in Xiaotaipingshan area

4　生物降解特征

研究区油砂层温度为 8～11℃,地层水 pH 值为 8.00～8.31,矿化度为 0.7～0.9 g/L,是细菌适宜的生存环境,且套保—图牧吉地区变化不大。研究区油砂油饱和烃中的甾烷和芳香烃中的萘和菲系列化合物表现出的降解特征与前人针对其他研究区得出的结论类似,但还存在值得讨论的问题。

4.1　抗降解能力、降解级别和降解程度

Peter 和 Moldowan 的生物降解级别划分为主要以饱和烃的变化为标准[29],Wenger 等的生物降解级别划分标准中[12],饱和烃部分基本与 Peter 和 Moldowan 类似,但增加了芳香烃的降解特征。油砂油的降解级别是其被降解程度的定量表征,是根据各类化合物表现出的抗降解能力综合判定的,并不是处于某降解级别的样品均严格表现出判别标准中的特征。例如

文献[10]指出:“这里阐述的一些结论只是根据一个或几个报告得出的,因此,他们必须被视为眼下尚悬而未决需进一步研究的命题”。图牧吉地区样品中 C_{14}—C_{16} 二环萜烷、类异戊二烯烷烃、烷基环己烷、正构烷烃等饱和烃均未检出,芳香烃中的甲基菲也未检出,据此可将样品降解级别可定在 6 级或以上;而芳香烃中乙基菲和三甲基联苯也未检出,据此可将样品降解级别可定在 8 级或以上;结合二甲基菲、三甲基菲、甲基二苯并噻吩等未检出等特征,综合将图牧吉地区样品的降解级别定在 7~8 级。

4.2 25-降藿烷的成因

目前关于 25-降藿烷的成因仍无统一观点,多数研究者认为 25-降藿烷来自藿烷的降解,但并不是等量转化。Brooks 等发现加拿大 Athabasca 油砂中藿烷降解通常并未伴随 25-降藿烷的生成,而 25-降藿烷分布在紧邻主要地下水流的一组系列样品中[30]。Huang 等指出藿烷的消失和 25-降藿烷产物之间存在“物质平衡”的矛盾,不是所有藿烷都转换为去甲基的 25-降藿烷,例如也有藿烷酸和脱甲基的藿烷酸等其他产物[31]。笔者仅在小太平山地区 ZK1501 井发现了 25-降藿烷,在连通的油砂层中,大部分单体 25-降藿烷的质量分数大于藿烷质量分数,说明 25-降藿烷很可能来自藿烷的降解作用,没有等量转化,只能发现藿烷异构体抗降解能力的不同,和降解作用程度随深度变化的情况。Bennett 等在实验中证实,在单个“油柱”油水界面位置降解程度最高[32],低碳数烃类在油水界面表面张力小,更易被微生物降解[33],水为降解提供营养或氧化剂,Huang 等也证明越靠近油水界面降解程度高[31]。小太平山油砂随深度增加,含水饱和度增大,25-降藿烷增多,说明藿烷的降解程度与水介质的活跃程度有关。

前人研究表明,好氧微生物在所有升藿烷中选择性地优先降解 22R 构型[34],研究发现 22S 构型优先降解形成 25-降藿烷,说明目前降解情况的成因可能是由水介质提供了营养,而不是氧化作用。前人研究认为 25-降藿烷出现在藿烷被优先消除的原油中,但当藿烷具有比甾烷更强的抗生物降解能力时,25-降藿烷缺失[10]。西北沟和图牧吉地区油砂油同样来自盆地内凹陷,却没有检出 25-降藿烷,可能其也被降解或缺少 25-降藿烷形成所需的水介质条件[35]。

Ts 和 Tm 抗降解能力较强,即便是严重的生物降解,对二者的影响也甚微,抗降解能力为 Ts>Tm[10],研究发现 NTs 和 NTm 的质量分数均小于 Ts 和 Tm,NTm/Tm>NTs/Ts,与前人研究结果一致。同时,34NH 的质量分数也小于 35H,即抗降解能力为 35H>34H>33H>32H>31H>30H>29H,29Ts>30H>29H。关于 29H—35H 的选择性降解目前仍有争议,但有研究证明低碳数或高碳数的藿烷具有优先抵抗生物降解的能力,微生物沿着两条不同的路径对藿烷进行降解:烷基的侧链氧化或者环状核的蚀变。烷基的侧链氧化可能有利于较高分子量同系物的选择性降解,环状核的蚀变可能受较长烷基侧链的抑制[18]。根据这一结论,同时也说明样品中 25-降藿烷的形成与氧化无关,即在厌氧环境形成。

在油层底部随深度增加,含水饱和度增加,25-降藿烷的质量分数有先增加后减小的现象,可能是由于 25-降藿烷有小部分被降解有关(图 12)。Li 等证实 25-降藿烷可被降解,且降解与环核细菌相关,并先从碳数低的 25-降藿烷开始[19],但研究发现高碳数的 25-降藿烷与藿烷比值在油层底部减小,可能 25-降藿烷从高碳数异构体开始,关于 25-降藿烷被降解的机制也是下一步要解决的问题。

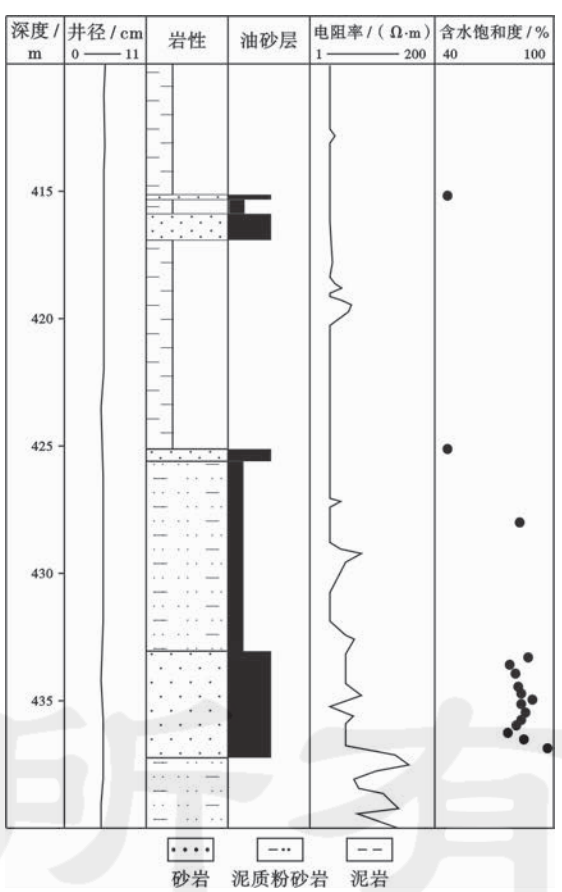


图 12 小太平山地区 ZK1501 井油砂油采样点含水饱和度

Fig. 12 Water saturations of oil sand extracts samples in Well ZK1501, Xiaotaipingshan area

4.3 油砂油降解机制

原油稠化形成不流动油砂的过程,是经历了水洗、氧化、生物降解综合作用的结果,三者密不可分。水洗作用是原油中的可溶性烃类被地层水选择性溶解,或

被油藏中的底水和边水吸收，对烃类的影响是有限的，主要除去的是 C_{15}^- 馏分，而 C_{15}^+ 馏分中只有芳烃和含硫化合物可被除去，姥鲛烷、植烷、甾烷、藿烷不受水洗作用影响[9,36]。氧化作用是指原油被氧化成酸或醇类；生物降解作用是指微生物对烃类进行选择性降解的过程，本质上也是一种烃类氧化、产生杂原子化合物的过程。根据研究区地层环境和各种生物标志化合物的变化情况，分析生物降解是油砂油主要形成原因。生物降解分为喜氧和厌氧 2 种机制。原油在向地表运移的过程中，主要发生喜氧降解作用，西部斜坡地温场偏低、气藏中含氧量较大[37]，西北沟和图牧吉地区油砂油未检出 25-降藿烷，发生喜氧细菌降解的可能性较大，大气降水带来的氧气也可促进氧化作用。李素梅等在检出 25-降藿烷的油藏中仅检测出厌氧细菌[9]，在油砂埋藏较深的小太平山地区，检出了 25-降藿烷，且含量与地下水活跃程度相关，含水饱和度随深度增加而增大，活跃的地下水为细菌类微生物的迁移、营养物质的传递提供了良好条件，形成的 25-降藿烷越多，因此发生厌氧细菌降解的可能性较大。

5　结　论

（1）松辽盆地西部斜坡赋存有典型的“斜坡运移型”油砂，套保、小太平山、西北沟和图牧吉地区，随深度变浅，油砂油密度和黏度逐渐增加，饱和烃和芳香烃含量减少，非烃和沥青质含量增加，全油和饱和烃碳同位素变重；但是在单井中上述参数随深度呈相反变化趋势。

（2）研究区油砂油生物降解级别为 Wenger 2～8 级，大多数样品中未检测出正构烷烃和类异戊二烯烷烃，藿烷部分降解，小太平山地区发现有 25-降藿烷。随生物降解程度增加，一些生物标志化合物参数呈规律性变化，增加的参数有：C_{21}/C_{23} 三环萜烷，三环萜烷/五环三萜烷，伽马蜡烷/C_{30} 藿烷，Ts/Tm，C_{30} 重排藿烷/C_{30} 藿烷，C_{27} ααα R/C_{29} ααα R，C_{27} 重排甾烷/规则甾烷，DBTH/P，2-MP/1-MP，4-MDBTH/1-MDBTH，2-＋3-MDBTH/1-MDBTH；减小的参数有：C_{28} ααα R/C_{29} ααα R，C_{29} ααα R/C_{29} αββ20S，C_{29} ααα R/C_{29} αββ R，MDBTH/MP，2-MN/1-MN，MPI1，MPI2。套保—图牧吉地区随深度减小油砂油降解程度逐渐增大，小太平山地区单井中随深度增加降解程度逐渐增大。

（3）小太平山地区油砂 ZK1501 井 433.38～437.58 m 深度段 25-降藿烷及其对应藿烷的质量分数、以及二者的比值，反映了在生物降解条件下，藿烷到 25-降藿烷并非等量转化。25-降藿烷随深度的增加质量分数增大，与含水饱和度呈正相关关系，可见其成因与水介质密切相关。藿烷系列中 Ts 和 Tm 抗降解能力最强，其余随碳数的增加抗降解能力增加，升藿烷中 22R 构型抗降解能力大于 22S 构型，这种现象可能是厌氧降解导致的。

参　考　文　献

[1] 单玄龙. 油砂勘探开采技术及其应用[M]. 上海：东华大学出版社，2015：1.
SHAN Xuanlong. Exploration and recovery technology of oil sands and their application[M]. Shanghai：Donghua University Press，2015：1.

[2] 国土资源部油气资源战略研究中心. 全国油砂资源评价[M]. 北京：中国大地出版社，2009：12-13.
Oil and Gas Resources Strategic Research Center，Ministry of Land and Resources. The oil sands resources evaluation in China[M]. Beijing：China Land Press，2009：12-13.

[3] 操应长，葸克来，刘可禹，等. 陆相湖盆致密砂岩油气储层储集性能表征与成储机制——以松辽盆地南部下白垩统泉头组四段为例[J]. 石油学报，2018，39(3)：247-265.
CAO Yingchang，XI Kelai，LIU Keyu，et al. Reservoir properties characterization and its genetic mechanism for tight sandstone oil and gas reservoir in lacustrine basin：the case of the fourth Member of Lower Cretaceous Quantou Formation in the southern Songliao Basin[J]. Acta Petrolei Sinica，2018，39(3)：247-265.

[4] 宋鹰，任建业，阳怀忠，等. 松辽盆地北部姚家组底界面特征及其动力学背景[J]. 石油学报，2010，31(2)：187-195.
SONG Ying，REN Jianye，YANG Huaizhong，et al. Characteristics and dynamic background of bottom boundary in Yaojia Formation of the northern Songliao Basin[J]. Acta Petrolei Sinica，2010，31(2)：187-195.

[5] LARTER S，ADAMS J，GATES I D，et al. The origin，prediction and impact of oil viscosity heterogeneity on the production characteristics of tar sand and heavy oil reservoirs[J]. Journal of Canadian Petroleum Technology，2008，47(1)：52-61.

[6] 邹才能，王兆云，徐冠军，等. 松辽盆地西斜坡稠油特征及成因[J]. 沉积学报，2004，22(4)：700-706.
ZOU Caineng，WANG Zhaoyun，XU Guanjun，et al. Characteristics and genesis of the western slope thick oils in Songliao Basin[J]. Acta Sedimentologica Sinica，2004，22(4)：700-706.

[7] BAUQUIS P R. What future for extra heavy oil and bitumen：the Orinoco case[C]// Proceedings of the 17th WEC Congress USA，13-18 September 1998，1998：18.

[8] MEYER R F，ATTANASI E D. Natural bitumen and extra-heavy oil[M]// TRINNAMAN J，CLARKE A. Survey of Energy Resources. Amsterdam：Elsevier，2010：123-140.

[9] 李素梅，庞雄奇，高先志，等. 辽河西部凹陷稠油成因机制[J]. 中国科学 D 辑：地球科学，2008，38(增刊 1)：138-149.
LI Sumei，PANG Xiongqi，GAO Xianzhi，et al. Formation mechanisms of heavy oils in the Liaohe western depression，Bohai Gulf Basin[J]. Science in China Series D：Earth Sciences，2008，51(2)：

156-169.

[10] PETERS K E, WALTERS C C, MOLDOWAN J M. The biomarker guide, Volume 2: Biomarkers and isotopes in the petroleum exploration and earth history[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.

[11] 王强, 付晓文, 徐志明, 等. 稳定碳同位素在油气地球化学中的应用及存在的问题[J]. 天然气地球科学, 2005, 16(2): 233-237.
WANG Qiang, FU Xiaowen, XU Zhiming, et al. Development and application of stable carbon iostopes in natural gas and oil geochemistry[J]. Natural Gas Geoscience, 2005, 16(2): 233-237.

[12] WENGER L M, DAVIS C L, ISAKSEN G H. Multiple controls on petroleum biodegradation and impact on oil quality[J]. SPE Reservoir Evaluation & Engineering, 2002, 5(5): 375-383.

[13] 国朋飞, 何生, 朱书奎, 等. 泌阳凹陷生物降解油"基线鼓包"成因及化合物组成[J]. 石油与天然气地质, 2014, 35(3): 317-325.
GUO Pengfei, HE Sheng, ZHU Shukui, et al. Genesis and composition of 'baseline hump' in biodegraded oil samples from Biyang depression[J]. Oil & Gas Geology, 2014, 35(3): 317-325.

[14] 程熊, 侯读杰, 徐长贵, 等. 庙西凹陷严重生物降解原油序列中三环萜烷的异常分布成因初探[J]. 沉积学报, 2017, 35(1): 193-202.
CHENG Xiong, HOU Dujie, XU Changgui, et al. Abnormal distributions of tricyclic terpanes and its genesis in severely biodegraded oils from the Miaoxi depression, Bohai Bay Basin[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2017, 35(1): 193-202.

[15] 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 2): 38-46.
BAO Jianping, ZHU Cuishan. 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(S1): 42-50.

[16] 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, 17(1): 47-61.

[17] BENNETT B, FUSTIC M, FARRIMOND P, et al. 25-Norhopanes: formation during biodegradation of petroleum in the subsurface[J]. Organic Geochemistry, 2006, 37(7): 787-797.

[18] PETERS K E, MOLDOWAN J M, MCCAFFREY M A, et al. Selective biodegradation of extended hopanes to 25-norhopanes in petroleum reservoirs. Insights from molecular mechanics[J]. Organic Geochemistry, 1996, 24(8/9): 765-783.

[19] LI Ningxi, HUANG Haiping, JIANG Wenlong, et al. Biodegradation of 25-norhopanes in a Liaohe Basin (NE China) oil reservoir[J]. Organic Geochemistry, 2015, 78: 33-43.

[20] SEIFERT W K, MOLDOWAN J M, DEMAISON G J. Source correlation of biodegraded oils[J]. Organic Geochemistry, 1984, 6: 633-643.

[21] VOLKMAN J K, ALEXANDER R, KAGI R I, et al. Demethylated hopanes in crude oils and their applications in petroleum geochemistry[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1983, 47(4): 785-794.

[22] 张渠, 宋晓莹, 张志荣. 原油中甾烷的生物降解模拟实验研究[J]. 石油实验地质, 2007, 29(1): 99-102.
ZHANG Qu, SONG Xiaoying, ZHANG Zhirong. Study on the simulated biodegradatied sterane in crude oil[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2007, 29(1): 99-102.

[23] 陈中红, MOLDOWAN J M, 刘昭茜. 东营凹陷生物降解稠油甾烷分子的选择蚀变[J]. 地球科学进展, 2012, 27(10): 1108-1114.
CHEN Zhonghong, MOLDOWAN J M, LIU Zhaoqian. Selective alteration of steranes in heavy biodegraded oils from Dongying sag[J]. Advances in Earth Science, 2012, 27(10): 1108-1114.

[24] 包建平, 朱翠山. 生物降解作用对辽河原油芳烃组成与芳烃成熟度参数的影响[J]. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2008, 38(增刊 2): 55-63.
BAO Jianping, ZHU Cuishan. The effects of biodegradation on the compositions of aromatic hydrocarbons and maturity indicators in biodegraded oils from Liaohe Basin[J]. Science in China Series D: Earth Sciences, 2009, 52(S1): 59-68.

[25] 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.

[26] 黄海平, 周树青, 初振淼, 等. 生物降解作用对原油中烷基菲分布的影响[J]. 现代地质, 2005, 19(3): 416-424.
HUANG Haiping, ZHOU Shuqing, CHU Zhenmiao, et al. The effect of biodegradation on alkylated phenanthrene distributions in reservoired oils[J]. Geoscience, 2005, 19(3): 416-424.

[27] 向廷生, 马飞, 潘科. 轻中度生物降解作用对原油中烷基萘和烷基菲的影响[J]. 西安石油大学学报: 自然科学版, 2012, 27(1): 81-86.
XIANG Tingsheng, MA Fei, PAN Ke. Effect of mild-to-moderate biodegradation on alkyl naphthalene and alkyl phenanthrene in crude oil[J]. Journal of Xi'an Shiyou University: Natural Science Edition, 2012, 27(1): 81-86.

[28] 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.

[29] PETER K E, MOLDOWAN J M. The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments[M]. New Jersey: Englewood Cliffs, 1993.

[30] BROOKS P W, FOWLER M G, MACQUEEN R W. Biological marker and conventional organic geochemistry of oil sands/heavy oils, western Canada Basin[J]. Organic Geochemistry, 1988, 12(6): 519-538.

[31] HUANG Haiping, LARTER S R, BOWLER B F J, et al. A dynamic biodegradation model suggested by petroleum compositional gradients within reservoir columns from the Liaohe Basin,

NE China[J]. Organic Geochemistry,2004,35(3):299-316.

[32] BENNETT B,ADAMS J J,GRAY N D,et al. The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface-Part 3. The impact of microorganism distribution on petroleum geochemical gradients in biodegraded petroleum reservoirs[J]. Organic Geochemistry,2013,56:94-105.

[33] 潘银华,廖玉宏,彭先芝. 辽河原油好氧生物降解模拟过程中化学组成及其碳同位素值的变化[J]. 地球化学,2015,44(6):581-589.
PAN Yinhua,LIAO Yuhong,PENG Xianzhi. Variations in chemical and stable carbon isotopic compositions of Liaohe crude oil during aerobic biodegradation simulation[J]. Geochimica,2015,44(6):581-589.

[34] CHOSSON P,CONNAN J,DESSORT D,et al. In vitro biodegradation of steranes and terpanes:a clue to understanding geological situation[M]// MOLDOWAN J M,ALBRECHT P,PHILP R P,et al. Biological Markers in Sediments and Petroleum. Englewoog Cliffs:Prentice Hall,1992:320-349.

[35] 包建平,梅博文. 25-降藿烷系列的"异常"分布及其成因[J]. 沉积学报,1997,15(2):179-183.
BAO Jianping,MEI Bowen. The abnormal distribution and the origin of 25-norhopane series[J]. Acta Sedimentologica Sinica,1997,15(2):179-183.

[36] LAFARGUE E,THIEZ P L. Effect of waterwashing on light ends compositional heterogeneity[J]. Organic Geochemistry,1996,24(12):1141-1150.

[37] 孙国昕,冯志强,孙效东. 松辽盆地西部斜坡北段油气成藏特征分析[J]. 地质科学,2009,44(2):478-489.
SUN Guoxin,FENG Zhiqiang,SUN Xiaodong. Characteristics of oil-gas accumulation in northern sector of the west slope,Songliao Basin[J]. Chinese Journal of Geology,2009,44(2):478-489.

(收稿日期 2017-07-06　改回日期 2018-12-31　编辑　王培玺)

(上接第 307 页)

[25] 钱一雄,陈跃,陈强路,等. 塔中西北部奥陶系碳酸盐岩埋藏溶蚀作用[J]. 石油学报,2006,27(3):47-52.
QIAN Yixiong,CHEN Yue,CHEN Qianglu,et al. General characteristics of burial dissolution for Ordovician carbonate reservoirs in the northwest of Tazhong area[J]. Acta Petrolei Sinica,2006,27(3):47-52.

[26] 谭满堂,丁振举,姚书振,等. 鄂西白果园银钒矿床地球化学特征与成矿作用[J]. 地质科技情报,2013,32(2):50-57.
TAN Mantang,DING Zhenju,YAO Shuzhen,et al. Geochemical characteristics and mineralization of Baiguoyuan Ag-V deposit in western Hubei province[J]. Geological Science and Technology Information,2013,32(2):50-57.

[27] 严威,王兴志,丁勇,等. 塔河南部奥陶系海西早期岩溶的发现[J]. 西南石油大学学报:自然科学版,2011,33(3):53-60.
YAN Wei,WANG Xingzhi,DING Yong,et al. Discovery of early-Hercynian karst for Ordovician formation in the southern part of Tahe area[J]. Journal of Southwest Petroleum University:Science & Technology Edition,2011,27(3):53-60.

[28] 崔海峰,田雷,张年春,等. 塔西南坳陷南华纪—震旦纪裂谷分布及其与下寒武统烃源岩的关系[J]. 石油学报,2016,37(4):430-438.
CUI Haifeng,TIAN Lei,ZHANG Nianchun,et al. Nanhua-Sinian rift distribution and its relationship with the development of Lower Cambrian source rocks in the southwest depression of Tarim Basin[J]. Acta Petrolei Sinica,2016,37(4):430-438.

[29] 朱传玲,闫华,云露,等. 塔里木盆地沙雅隆起星火 1 井寒武系烃源岩特征[J]. 石油实验地质,2014,36(5):626-632.
ZHU Chuanling,YAN Hua,YUN Lu,et al. Characteristics of Cambrian source rocks in well XH1,Shaya uplift,Tarim Basin[J]. Petroleum Geology and Experiment,2014,36(5):626-632.

[30] 王祥,能源,程晓敢,等. 塔里木盆地麦盖提斜坡及周缘下古生界断-盖组合及其控油气作用[J]. 石油学报,2017,38(3):268-270.
WANG Xiang,NENG Yuan,CHEN Xiaogan,et al. Lower Paleozoic fault-caprock assemblage in Maigaiti slope of the Tarim Basin and periphery area and its controlling oil-gas effect[J]. Acta Petrolei Sinica,2017,38(3):268-270.

(收稿日期 2018-08-13　改回日期 2019-01-04　编辑　雷永良)

版权所有