

文章编号: 1000-0550(2010)01-0194-07

生物降解作用对辽河盆地原油中三芴系列 相对组成的影响^①

詹兆文 包建平 朱翠山 袁莉 徐文 施洋

(长江大学油气资源与勘探技术教育部重点实验室 地球化学系 湖北荆州 434023)

摘要 借助于定量 GC—MS 分析技术,系统分析了一组取自辽河油田生物降解程度不同的原油芳烃馏分中三芴系列的组成特征。结果表明在生物降解过程中三芴系列化合物很容易遭受生物降解。母体三芴化合物在原油轻微降解阶段抗降解能力相似,其相对组成保持基本稳定,仍可指示沉积环境的性质;但进入中等及以上程度降解作用后,抗生物降解能力出现差异,相对组成发生变异,失去其环境意义。在甲基三芴系列中,甲基硫芴的抗降解能力强于甲基芴和甲基氧芴,降解速率不一致,组成特征不断变化,使甲基三芴系列相对组成不能指示沉积环境的性质。“三芴系列”被细菌消耗的速率不同,整个生物降解过程中其相对组成都在发生变化,因此对生物降解原油而言,无论其降解程度如何,“三芴系列”相对组成特征均不能有效的指示沉积环境的性质。

关键词 生物降解作用 三芴系列 原油 辽河盆地

第一作者简介 詹兆文 男 1983 年生 硕士研究生 油气地球化学 E-mail: wenzhao2023@163.com

中图分类号 P593 **文献标识码** A

油藏中原油发生生物降解作用是很普遍的现象,一般发生在埋深较浅、地温梯度小、温度较低(小于 65 ~ 80℃)、又具有低盐度含氧的地下水的储层中^[1]。随着降解程度的加强,原油中烃类含量降低,非烃(胶质和沥青质)含量相对升高,结果引起原油密度、粘度、含硫量、金属元素含量升高和酸度加强,直接导致原油开采效益和经济价值的下降^[2]。在研究原油生物降解方面,原油饱和烃受生物降解作用影响的研究较为细致和充分^[1,3];近年来还加强了对原油生物降解速率、控制因素、重油形成、厌氧降解、降解模式等的研究^[4-7];对原油芳烃馏分中各系列化合物在生物降解过程中的变化也有详细的研究^[8,9]。David^[10]等详细研究和总结了环境污染中与芴有相似结构的系列物质的微生物降解机理,但原油中三

芴系列受生物降解作用影响的研究却鲜有报道。三芴系列具有相似的骨架结构(图 1),林壬子等^[11]认为,它们可能具有相同的母质来源,芴中五元环的 C-9 碳原子属于 α 碳原子,其化学性质活泼,在还原环境中可能被硫取代成硫芴,在弱氧化或氧化环境中被氧化为氧芴。Fan Pu^[12]等认为陆相淡水烃源岩及原油中芴和氧芴的含量要比海相碳酸盐岩中的高,而硫芴则相反;来源于陆相的原油和烃源岩样品中硫芴的含量随沉积水体的盐度升高而增加,即从淡水、咸水至高盐水环境,硫芴的含量增加,而芴和氧芴下降。原油中三芴系列所包含的这些沉积环境信息经常应用于实际研究和工作中,因此研究生物降解作用对原油三芴系列的影响对准确应用其环境信息是很有意义的。

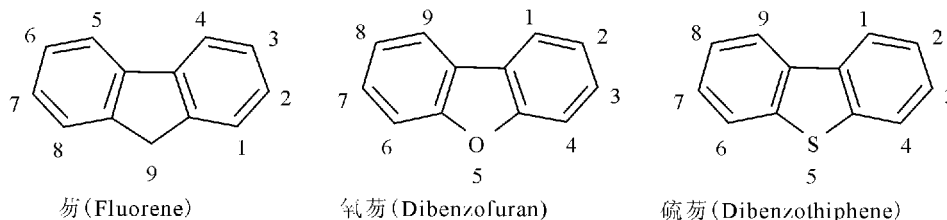


图 1 三芴系列骨架结构及碳位编号

Fig. 1 Chemical structure and numbering of the carbon skeleton of fluorene (F), dibenzofuran (OF) and dibenzothiophene (SF)

①国家“十五”重点科技攻关项目(编号:2004BA616A02-04-02-01)资助。
收稿日期:2009-01-09;收修改稿日期:2009-03-04

本文借助色谱质谱(GC—MS)仪,通过对一组取自辽河油田遭受不同程度生物降解改造的原油中三萜系列分布与组成的定量分析,来详细描述三萜系列随原油生物降解程度增高所发生的变化,得出了它们的生物降解顺序和抗生物降解能力的强弱以及生物降解对其指示环境意义的影响。

1 样品与实验

1.1 原油样品

本文所采用的 12 个原油样品均来自辽河盆地西部凹陷的始新统沙河街组三段(E_{S_3})和一、二段($E_{S_{1+2}}$)的浊积岩储层。沙河街组三段和四段是辽河盆地西部凹陷主力烃源岩层^[13],两套烃源岩的主要差异体现在伽玛蜡烷相对含量和甾烷碳数相对组成上^[14]。本文采用的原油样品中,伽马蜡烷指数和甾烷 C_{29}/C_{27-29} 值都比较接近(表 1)表明它们具有相近的来源。包建平^[14,15]研究指出,一些常用的甾萜类和芳烃成熟度参数在遭受中等或以上程度的生物降解以后不再适用(如 T_s/T_m 、 C_{29} 甾烷的成熟度参数和菲的成熟度参数等),但是对于 C_{31} 升藿烷 22S/22S+22R 比值而言,由于在生物降解过程中微生物消耗 22S 和 22R 两个异构体的速率相近,该比值可以保持不变,所以即使在严重降解的原油中,仍可以作为有效的成熟度指标。本文 12 个样品的 $C_{31}22S/(22S +$

22R) 的比值集中在 0.57~0.59 之间(表 1),这可以表征这些样品原油的成熟度是相似的,并表现出成熟原油的特征。因此可以认为,本文所采用的 12 个样品原油具有相近的来源和相似的成熟度,这与前人的研究结果是一致的^[14,15],那么原油中化学组成的变化都主要是由生物降解程度的不同而引起的。

本文根据 Peters 和 Moldovan^[3]提出的划分标准来判断原油样品的生物降解程度(表 1)。原油的全油色谱质谱总离子流图(TIC)可以直观的反映原油烃类组成特征及其遭受生物降解作用的强弱。在这 12 个遭受生物降解的原油样品中,部分原油还能检测出较完整的,但含量相对较低的正构烷烃系列(图 2)表明它们只遭受了轻微的生物降解,降解程度相当于 1~3 级^[3];其它样品原油的总离子流图中已反映不出正构烷烃系列,而定量分析又显示这些原油中其它类型的烃类含量在不断减少(图 2),可以认为这些原油经历了中等至严重的生物降解,降解程度相当于 4~7 级^[3]。 $C_{30}\alpha\beta$ 藿烷/(Pr+Ph)也常被用来指示原油的生物降解程度^[7,9],总体来看,该比值的大小与原油的生物降解程度有一定的对应关系(表 1),说明该比值也能定性的反映原油遭受生物降解的程度,但对于严重生物降解的原油,随着植烷系列的消失而无法应用。随着生物降解作用程度的提高,原油密度和粘度增加,但生物降解作用导致的原油粘度的

表 1 生物降解原油样品基础地球化学参数

Table 1 The elementary geochemical parameters in biodegraded oil samples

井位	深度/m	层位	密度 ^a / g·cm ³	粘度 ^a / mPa·s	$C_{31}22S/$ (22S+22R)	伽马蜡 烷指数	C_{29}/C_{27-29} /%	$C_{30}\alpha\beta$ 藿烷 /(Pr+Ph)	生物降 解级别
冷43-98-560	1664.6-1700	E_{S_3}	0.910	423	0.57	0.25	48.25	1.05	1
冷43-94-662	1685-1716	E_{S_3}	0.916	610	0.58	0.25	48.32	1.22	2
冷90	1738.9-1707.9	E_{S_3}	0.917	692	0.58	0.24	45.50	1.36	2
冷116	1807.1-1802	E_{S_3}	0.925	1225	0.58	0.19	47.81	2.47	3
冷68	2206.5-2216.5	E_{S_3}	0.926	1277	0.57	0.23	47.50	1.42	3
冷80	1828.1-1860.1	E_{S_3}	0.927	1421	0.58	0.23	44.88	1.45	3
冷88	1399-1357	E_{S_3}	0.930	1702	0.58	0.21	49.61	2.72	3
冷37-19-570	1810-1794	$E_{S_{1+2}}$	0.943	5292	0.59	0.31	48.62	2.90	3
冷43-95-160	1355.7-1386	$E_{S_{1+2}}$	0.952	11280	0.57	0.21	50.75	9.89	4
冷43-91-158	1375.2-1387.6	$E_{S_{1+2}}$	0.953	13600	0.59	0.20	49.84	7.48	4
冷82	1385.8-1362.9	E_{S_3}	0.967	30331	0.57	0.29	49.21	16.67	5
冷37	1620.18-1689.97	$E_{S_{1+2}}$	0.978	44240	0.57	0.38	52.01		6~7

a 原油的密度和粘度均是在 20℃ 时测定; b 判断原油生物降解级别的标准见参考文献 3

变化幅度远大于原油密度^[15]。在这12个样品中原油粘度与生物降解程度有很好的对应关系(表1),由于本文研究的原油样品具有相近的来源和相似的成熟度,这里可以用生物降解原油的粘度来表征它们遭受生物降解作用改造的程度。

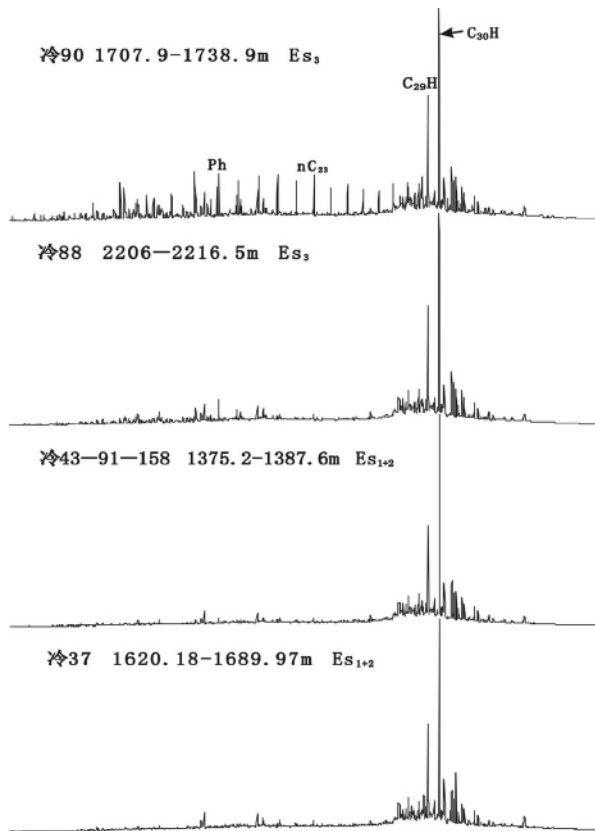


图2 部分生物降解原油样品全油色谱质谱总离子流图

Fig.2 The total ion current chromatograms from GC-MS analysis of some samples of biodegraded oil

1.2 实验方法

首先用正己烷沉淀原油中的沥青质,然后采用柱色层法把脱沥青质原油分离成饱和烃、芳香烃和非烃三个馏分。

芳烃色谱质谱分析在 HP5890 II 台式质谱仪上进行。色谱柱为 HP5ms 石英弹性毛细柱(30 mm × 0.25 mm × 0.25 μm)。升温程序为,60℃ 恒温 2 min,从 60℃ 至 150℃ 的升温速率为 8℃/min,150℃ 至 320℃ 的升温速率为 4℃/min,320℃ 恒温 10 min。进样器温度 280℃,载气为氦气,流速为 1.4 ml/min,扫描范围为 50 ~ 550 amu。检测方式为多离子扫描,电离能量为 70 eV,离子源温度 230℃。

在芳烃馏分中加入 1 2 3 4 5 6 7 8-八氧化二

苯并噻吩作为内标化合物,用来分别确定原油中各类芳香烃化合物浓度。

在芳烃的 GC-MS 资料中用 m/z 166 和 180 分别检测芴和甲基芴系列;用 m/z 168 和 182 分别检测二苯并呋喃和甲基二苯并呋喃系列;用 m/z 184 和 198 分别检测二苯并噻吩和甲基二苯并噻吩系列。

2 结果与讨论

2.1 生物降解作用对母体三芴化合物相对组成的影响

在所分析的 12 个生物降解原油中,随着生物降解程度的提高,母体三芴化合物(芴, F; 氧芴, OF 和 芴硫, SF) 的相对组成呈现出不同的变化。如图 3 所示,在轻微降解阶段(1~3 级),母体三芴的相对组成分别稳定在 60%、20% 和 20% 左右,呈现出芴占优势,氧芴和硫芴含量较低的特征。这一方面说明这些原油的烃源岩形成于中咸水的沉积环境,与伽玛蜡烷指数反映的环境性质一致;另一方面表明在轻微降解阶段,母体三芴相对组成没有受到生物降解作用的影响,它们仍能指示沉积环境的性质。但在进入中等程度的生物降解以后,母体三芴相对组成发生了显著变化,至严重降解阶段,芴和氧芴相对含量分别从原来的 60% 和 20% 快速下降至 33% 和 7%,而硫芴相对含量则从原来的 20% 快速升高至 60%。这一变化完全改变了原来母体三芴相对组成特征,即由轻微降解原油中芴占优势变成中等—严重降解原油中硫芴含量占优势。显然,对于中等—严重生物降解的原油而言,母体三芴相对组成特征已完全失去了其原有的沉积环境意义,它们不能再用来反映原油形成的沉积环境的性质。

不同降解程度的原油中母体三芴相对组成的变化是由其抗生物降解能力决定的,这表现在原油中母体三芴化合物浓度的变化上。如图 4 所示,不同降解程度原油中母体三芴化合物的绝对浓度呈现出随降解程度提高而下降的趋势,这一现象说明母体三芴化合物在生物降解过程中很容易遭受细菌的降解破坏。但在不同降解阶段,母体三芴化合物浓度变化特征是在存在差异的。如在轻微降解阶段,母体三芴化合物浓度下降速率基本一致,约为 38%,这一现象说明在这一阶段母体三芴化合物以基本相同的速率被细菌消耗,才导致其相对组成保持基本不变,由于用于表征沉积环境性质的是母体三芴化合物的相对组成,因而没有失去其原有的地球化学意义。但当降解程度达

到中等—严重降解阶段,母体三芴化合物浓度的下降速率出现了变化,其中芴和氧芴浓度的降幅分别为 93% 和 96%,而硫芴的降幅仅为 67%,显然后者明显低于前者,结果才导致了芴和氧芴相对含量在这一阶段迅速下降,而硫芴的相对含量则迅速升高。由此可知,生物降解原油中,由于母体三芴化合物在不同的降解阶段呈现出不同的抗生物降解能力,如在轻微降解阶段母体三芴系列抗生物降解能力相近,而在中等—严重降解阶段芴和氧芴的抗生物降解能力低于硫芴,结果就导致了轻微降解原油中母体三芴化合物相对组成基本保持不变,而在中等—严重生物降解原油中芴和氧芴相对含量迅速下降而硫芴含量迅速升高。因此,在应用时应该注意这一点。

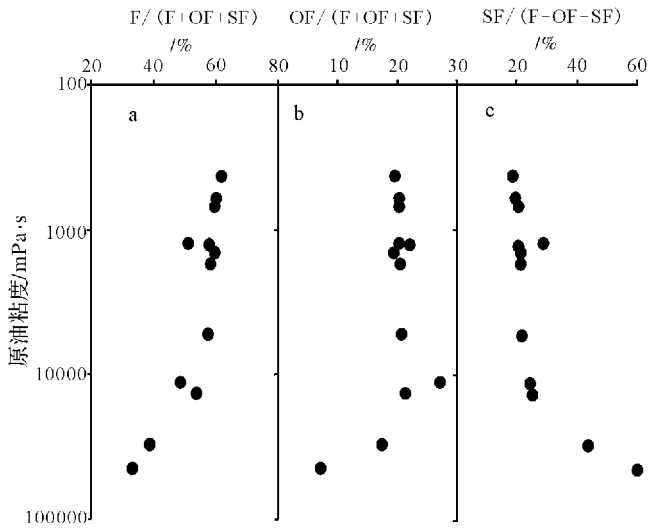


图 3 芴、氧芴和硫芴相对含量与原油粘度的关系
Fig. 3 Correlation of the viscosity of crude oils and the relative contents of F, OF and SF

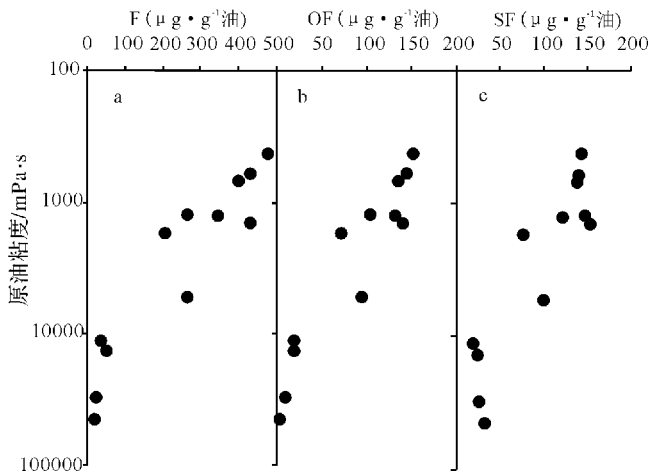


图 4 芴、氧芴和硫芴浓度与原油粘度的关系
Fig. 4 Correlation of the viscosity of crude oils and the concentrations of F, OF and SF

2.2 生物降解作用对甲基三芴系列相对组成的影响

随着生物降解程度的增强,原油中甲基芴(MF)、甲基氧芴(MOF)和甲基硫芴(MSF)相对组成的变化也各具特点。如图 5 所示,在生物降解过程中甲基芴的相对含量一直在下降(从 55% 降至 40%);甲基硫芴的相对含量持续上升(从 18% 增加至 42%);而甲基氧芴相对含量的变化则具有阶段性,在轻微降解原油(1~3 级)中基本保持不变(27% 左右),进入中等程度降解以后快速下降,到严重降解原油中降至 18%。甲基三芴系列相对含量的这种持续的不同向变化,导致它们相对组成特征也不断变化,如在轻微生物降解原油中,甲基芴占绝对优势,甲基氧芴次之,甲基硫芴最少;在中等程度的降解原油中,甲基芴占优势,甲基硫芴次之,甲基氧芴最少;而在严重降解原油中,甲基硫芴占优势,甲基芴次之,甲基氧芴最少。显然,甲基三芴系列相对组成特征所发生的这种变化,表明它们不能被用来指示遭受了生物降解作用的原油的烃源岩形成沉积环境的性质。如在本文所选用的 12 个来源相同而生物降解程度不同的原油中,若使用甲基三芴系列相对组成特征来判断沉积环境性质,就会得出三种水体盐度不同的烃源岩沉积环境,这与实际情况是不一致的。

在我们定量分析中发现,随生物降解程度的增加,甲基三芴系列以不同的速率被微生物消耗,这就决定了它们的相对组成在不断的变化。如图 6 所示,在轻微降解阶段,甲基芴浓度从 1 270 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 油逐渐下降至 730 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 油,降幅为 42%,进入中等程度降解以后急剧下降,到严重降解阶段降至 150 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 油,降幅为 79%;甲基氧芴系列表现为同样的特征,轻微降解阶段浓度从 630 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 油降至 400 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 油,降幅为 36%,到严重降解阶段降至 70 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 油,降幅为 83%;甲基硫芴浓度变化较慢,轻微降解阶段浓度从 410 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 油降至 320 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 油,降幅仅为 23%,尔后降至 150 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 油,降幅为 52%;在整个降解过程中甲基芴,甲基氧芴和甲基硫芴浓度的降幅分别为 88%、89% 和 63%。由此可知,原油甲基三芴系列中,甲基硫芴的抗生物降解能力强于甲基芴和甲基氧芴,导致它们浓度下降幅度不一致,相对组成不断变化。如甲基硫芴浓度下降幅度明显低于甲基芴和甲基氧芴,导致轻微降解阶段的甲基芴占优势变成严重降解阶段的硫芴占优势。这一现象说明生物降解原油中甲基三芴的相对组成特征不能用来指示原油母质沉积环境的性质。

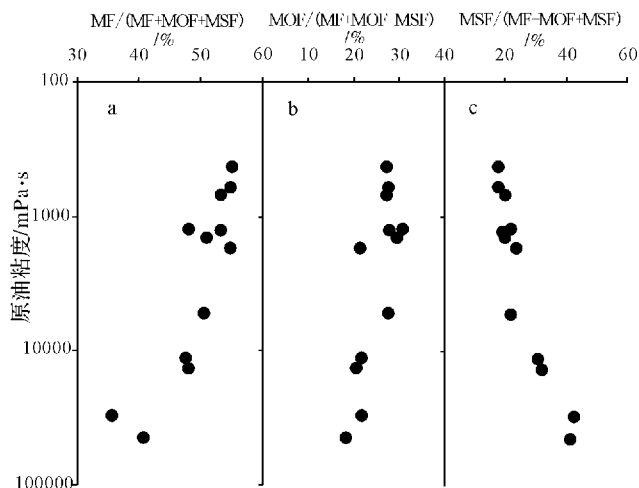


图5 甲基苧,甲基氧苧和甲基硫苧相对含量与原油粘度的关系

Fig. 5 Correlation of the viscosity of crude oils and the relative contents of MF, MOF and MSF

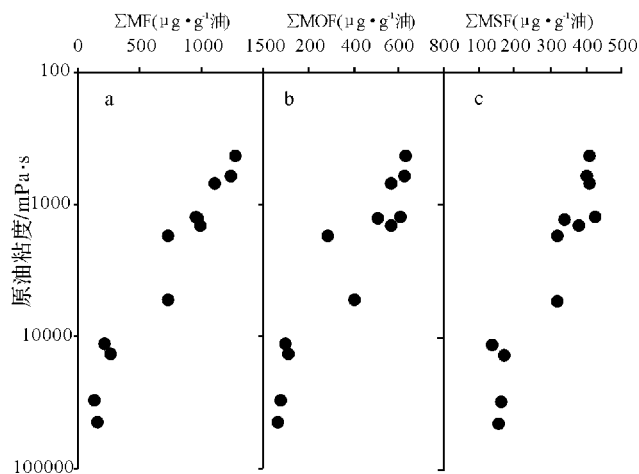


图6 甲基苧,甲基氧苧和甲基硫苧浓度与原油粘度的关系

Fig. 6 Correlation of the viscosity of crude oils and the concentrations of MF, MOF and MSF

2.3 生物降解作用对三苧系列相对组成的影响

以往的文献^[11,12]中常用“三苧系列”的相对组成特征来判断沉积环境的性质。“三苧系列”是指母体三苧化合物及其甲基同系物(Fs, OFs, SFs),那么在遭受生物降解的原油中,“三苧系列”的相对组成是否仍然能够有效的指标沉积环境呢?在本文的12个原油样品中,随着生物降解程度的提高,“三苧系列”相对组成表现出不同的变化特征。如图7所示,从轻微降解阶段到严重降解阶段,苧系列的相对含量逐渐降低(从57%到40%),硫苧系列的相对含量不断上升(从18%至43%);氧苧系列的相对含量在轻微降

解阶段基本保持稳定(26%左右),到严重降解阶段降至17%。从“三苧系列”相对组成特征的变化看,虽然在轻微降解和中等程度降解的原油中苧系列一直是其优势组分,但在整个降解过程中苧系列的相对含量一直呈现出下降的趋势,在严重降解原油中已经不再是优势组分,而硫苧系列相对含量在降解过程中则呈现出上升的趋势,在严重降解原油中成为优势组分。“三苧系列”相对组成随生物降解程度升高所发生的这种变化,说明对遭受生物降解的原油而言其已经不能再被用来指示原油烃源岩沉积环境的性质。

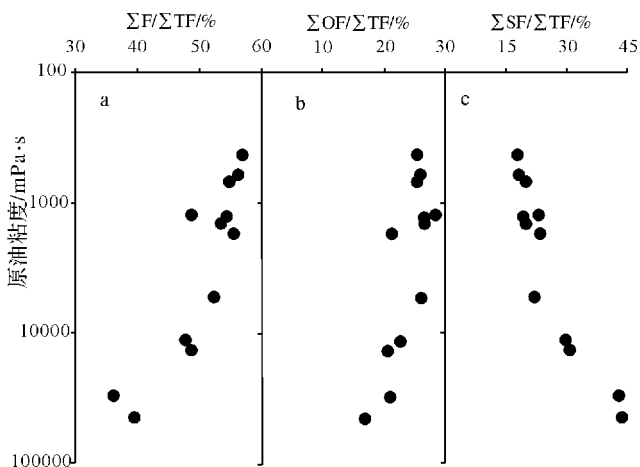


图7 苧系列,氧苧系列和硫苧系列相对含量与原油粘度的关系

Fig. 7 Correlation of the viscosity of crude oils and the relative contents of Fs, OFs and SFs

在不同生物降解程度的原油“三苧系列”中,甲基三苧含量均超过70%,占主要部分,而其相应的母体三苧含量均低于30%,所以“三苧系列”相对组成特征的变化与甲基三苧系列的很相似。因而“三苧系列”组成特征的变化也主要是由甲基三苧系列抗生物降解能力不同而被微生物以不同的速率消耗引起的,但母体三苧化合物的影响也不能忽视。如图8所示,在生物降解过程中,“三苧系列”以不同的速率被细菌降解,这在它们绝对浓度的降幅上得到体现。如从轻微降解阶段至严重降解阶段,苧系列、氧苧系列、硫苧系列的降幅分别为90%、91%、66%。这种降解速率的差别引起硫苧系列相对含量不断上升,而苧系列和氧苧系列含量不断下降,从而导致它们相对组成发生变化,优势组分从轻微降解阶段的苧系列变成严重降解阶段的硫苧系列。所以在遭受生物降解的原油中,“三苧系列”相对组成不能再作为沉积环境性质的指标。同时,这一现象还说明原油“三苧系

列”在生物降解过程中很容易被细菌消耗,其中芴系列和氧芴系列几乎被消耗殆尽。因此,在使用时必须注意原油的生物降解情况。

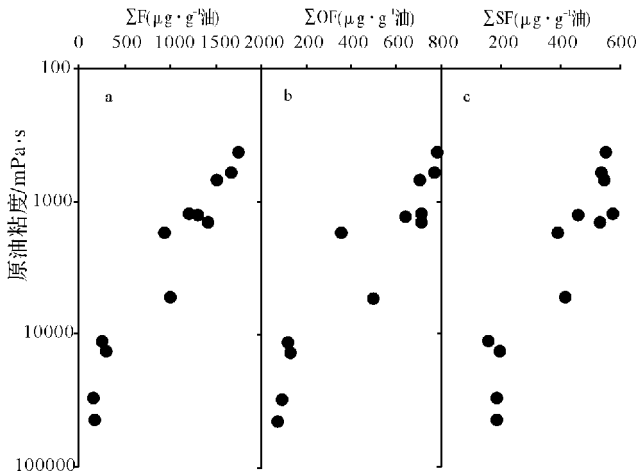


图 8 芴系列、氧芴系列和硫芴系列绝对浓度与原油粘度的关系
Fig. 8 Correlation of the viscosity of crude oils and the concentrations of Fs, OFs and SFs

3 结论

(1) 在原油遭受轻微生物降解阶段,母体芴、氧芴和硫芴抗降解能力相似,降解速率一致,相对组成基本保持稳定,仍能指示沉积环境的性质;在中等以上程度的生物降解阶段,母体硫芴的抗生物降解能力强于母体芴和氧芴,降解速率不同,相对组成特征不断变化,所以在遭受中等以上程度的生物降解原油中,母体三芴相对组成特征不能再被用于指示沉积环境的性质。

(2) 在原油生物降解过程中,甲基硫芴的抗生物降解能力明显强于甲基芴和甲基氧芴,随降解程度增强,甲基硫芴相对含量上升而甲基芴下降,相对组成持续变化,所以在遭受生物降解的原油中,甲基三芴系列的相对组成不能指示沉积环境的性质。

(3) 原油中“三芴系列”在生物降解过程中很容易被细菌降解,但硫芴系列的降解速率明显低于芴系列和氧芴系列,相对组成特征从轻微降解开始就不断变化,因此在遭受了生物降解作用的原油中,不能用“三芴系列”的相对组成特征来判断烃源岩形成环境的性质。

参考文献 (References)

1 Connan J. Biodegradation of crude oils in reservoirs [C]// Brooks J, Welte D H. *Advances in Petroleum Geochemistry*, Vol. 1. London:

Academic Press, 1984: 299-335
 2 Wenger L M, Davis C L, Isaksen G H. Multiple controls on petroleum biodegradation and impact in oil quality [J]. *SPE*, 2001, 71: 450
 3 Peters K E, Moldowan J M. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils, in Petroleum and Ancient Sediments* [M]. New Jersey: Prentice Hall, 1993: 252-265
 4 Larter S R, Wilhelms A, Head I, *et al.* The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface - Part 1: biodegradation rates in petroleum reservoirs [J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34 (4): 601-613
 5 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: 344-352
 6 Carolyn M A, Jones D M, Larter S R. Anaerobic hydrocarbon biodegradation in deep subsurface oil reservoirs [J]. *Nature*, 2004, 431: 291-293
 7 Huang H P, 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
 8 Budzinski H, Raymond N, Nadalig T, *et al.* Aerobic biodegradation of alkylated aromatic hydrocarbons by a bacterial community [J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 28(5): 337-348
 9 Huang H P, Bowler B F J, Thomas B P, *et al.* The effect of biodegradation on polycyclic aromatic hydrocarbons in reservoir oils from the Liaohe Basin, NE China [J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35(11-12): 1619-1634
 10 David C B, Phillip M F. Bacterial metabolism of fluorene, dibenzofuran, dibenzothiophene, and carbazole [J]. *Canada Journal of Microbiology*, 2000, 46(8): 397-409
 11 林壬子, 王培荣, 戴允健, 等. 矿物燃料中多环芳烃的石油地球化学意义 [C]// 中国地质学会, 中国石油学会, 中国矿物岩石地球化学学会. *有机地球化学论文集*. 北京: 地质出版社, 1987: 129-140 [Lin Renzi, Wang Peirong, Dai Yunjian, *et al.* Petroleum geochemical significance of PAH in fossil fuel [C]// Geological Society of China, Petroleum Society of China and Chinese Society for Mineralogy, Petrology and Geochemistry. *Collection on Organic Geochemistry*. Beijing: Geological Publishing House, 1987: 129-140]
 12 Fan Pu, Philp R P, Li Z. Geochemical characteristics of aromatic-hydrocarbons of crude oils and source rocks from different sedimentary environments [J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16 (1-3): 427-435
 13 郭泰生, 陈义贤, 等. 中国石油地质志(3): 辽河油田 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1993: 20-41 [Guo Taisheng, Chen Yixian. *Liaohe Oil Field in Petroleum Geology of China*, Vol. 3 [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1993: 20-41]
 14 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 II): 38-46 [Bao Jianping, Zhu Cuishan. The effect of biodegradation on the maturity parameters of the steranes and terpanes in crude oils from the Liaohe basin [J]. *Science in China: Series D*, 2008, 38 (Suppl. II): 38-46]
 15 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, 2008, 38(增 II): 55-63 [Bao Jianping, Zhu Cuishan. The effect of biodegradation on the compositions and the maturity parameters of the aromatic hydrocarbon in crude

oils from the Liaohe basin[J]. Science in China: Series D, 2008, 38 (Suppl. II): 55-63]

Influence of Biodegradation on the Compositional Characteristics of Fluorene , Dibenzofuran and Dibenzothiophene and Their Methyl Homologues in Crude Oils from the Liaohe Basin

ZHAN Zhao-wen BAO Jian-ping ZHU Cui-shan YUAN Li XU Wen SHI Yang

(Key Laboratory of Oil & Gas Resource and Exploration Technology , Ministry of Education , Geochemistry Department , Yangtze University , Jingzhou Hubei 434023)

Abstract The concentrations and the relative proportions of fluorene , dibenzofuran and dibenzothiophene and their methyl homologues(Fs ,OFs and SFs) in a series of crude oils with different degrees of biodegradation from the Liaohe basin have been quantified and studied by GC—MS. The results show that fluorene , dibenzofuran and dibenzothiophene and their methyl homologues are sensitive to biodegradation influence. In slightly biodegraded oils , the concentrations of fluorene , dibenzofuran and dibenzothiophene without alkyl side chain decreased at almost similar rate , but their relative proportions could remain constant and could be used as depositional environment indicator. In moderate or severely biodegraded oils , because of the variation of their ability to resistant biodegradation , their relative proportions have been altered and lost their original geochemical significance. However , as for their methyl homologues , the ability to resist biodegradation of methyl dibenzothiophene is more than methyl fluorene and methyl dibenzofuran , resulting in differently biodegraded rate , their relative proportions varied from slightly to severely biodegraded oils and could not be used to indicate the features of depositional environment. Although the concentrations of Fs ,OFs and SFs in differently biodegraded oils were decreased during biodegradation , their rates differed significantly , their relative proportions varied with biodegradation all time. Therefore , for biodegraded oils , the cautions should be taken when their relative proportions of Fs ,OFs and SFs are used to determine the depositional environment.

Key words biodegradation; fluorene; dibenzofuran and dibenzothiophene; crude oil; Liaohe basin