



塔河油田原油三环萜烷异常分布特征及成因探讨

敖添, 王作栋, 张婷, 李晓斌, 王文军, 马冬晨, 贾星亮, 王丹

引用本文:

敖添, 王作栋, 张婷, 李晓斌, 王文军, 马冬晨, 贾星亮, 王丹. 塔河油田原油三环萜烷异常分布特征及成因探讨[J]. 沉积学报, 2023, 41(4): 1202-1211.

AO Tian, WANG ZuoDong, ZHANG Ting, LI XiaoBin, WANG WenJun, MA DongChen, JIA XingLiang, WANG Dan. [Abnormal Distribution of Tricyclic Terpanes and Its Genesis in Crude Oils from Tahe Oilfield](#)[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2023, 41(4): 1202-1211.

相似文章推荐 (请使用火狐或IE浏览器查看文章)

Similar articles recommended (Please use Firefox or IE to view the article)

[水驱对原油饱和烃馏分影响的分子地球化学表征](#)

Geochemical Characterization of Alteration of Saturate Fractions by Water Flooding
沉积学报. 2018, 36(1): 206-214 <https://doi.org/10.3969/j.issn.1000-0550.2018.022>

[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](#)

Abnormal Distributions of Tricyclic Terpanes and Its Genesis in Severely Biodegraded Oils from the Miaoxi Depression, Bohai Bay Basin
沉积学报. 2017, 35(1): 193-202 <https://doi.org/10.14027/j.cnki.cjxb.2017.01.019>

[鄂尔多斯盆地西南缘奥陶系泥页岩与碳酸盐岩生物标志物特征对比](#)

Contrasting Biomarker Characteristics of Ordovician Mud Shale and Carbonate Rocks in South-western Margin of Ordos Basin
沉积学报. 2016, 34(2): 404-414 <https://doi.org/10.14027/j.cnki.cjxb.2016.02.019>

[利用芳烃参数研究煤系烃源岩中重排藿烷成因](#)

Application of Aromatics on Genesis of Rearranged Hopanes in Coal-bearing Source Rocks
沉积学报. 2016, 34(1): 191-199 <https://doi.org/10.14027/j.cnki.cjxb.2016.01.018>

[查干凹陷下白垩统稠油地球化学特征及成因分析](#)

Geochemistry and Origin of Heavy Oil in Lower Cretaceous of Chagan Depression
沉积学报. 2015, 33(6): 1265-1274 <https://doi.org/10.14027/j.cnki.cjxb.2015.06.019>

文章编号:1000-0550(2023)04-1202-10

DOI: 10.14027/j.issn.1000-0550.2021.153

塔河油田原油三环萜烷异常分布特征及成因探讨

敖添^{1,2},王作栋¹,张婷¹,李晓斌¹,王文军^{1,2},马冬晨³,贾星亮⁴,王丹³

1.中国科学院西北生态环境资源研究院,甘肃省油气资源研究重点实验室,兰州 730000

2.中国科学院大学,北京 100049

3.中国石化西北油田分公司实验技术测试中心,乌鲁木齐 830011

4.中国石化缝洞型油藏提高采收率重点实验室,乌鲁木齐 830011

摘要 塔河油田是我国目前原油储量最大的古生界海相碳酸盐岩油气田,其原油中三环萜烷含量异常丰富,并显著高于藿烷。对塔河90个原油样品的气相色谱和气相色谱-质谱数据进行分析,从沉积环境、生物降解和成熟度三个方面,探讨了塔河原油中三环萜烷异常分布的特征和成因。结果表明,烃源岩的形成环境、有机质沉积时水体的氧化还原条件和成化程度,均不是塔河原油中三环萜烷相对丰度高于藿烷的主要影响因素;三环萜烷相对丰度不同的原油生物降解程度无较大差异,表明生物降解是一个较为次要的影响因素;而有机质中细菌输入增多会导致三环萜烷相对丰度的增加。此外,成熟度越高的原油三环萜烷相对丰度越高, Σ 三环萜烷/ Σ 17 α (H)-藿烷比值与成熟度参数 C_{27} 重排/常规甾烷呈良好的正相关关系,表明成熟度是塔河原油中三环萜烷异常分布的主要影响因素。

关键词 三环萜烷;藿烷;成熟度;原油;塔河油田

第一作者简介 敖添,男,1995年出生,硕士研究生,有机地球化学,E-mail: AotianSBY@163.com

通信作者 王作栋,男,高级工程师,E-mail: wzd@lzb.ac.cn

中图分类号 P618.13 **文献标志码** A

0 引言

三环萜烷是烃源岩抽提物和原油中普遍存在的一类生物标志化合物,早在20世纪70年代就引起了人们的广泛关注。Anders *et al.*^[1]在绿河组抽提物中首次检出 C_{20} - C_{25} 的三环萜烷系列化合物。de Grande *et al.*^[2]在巴西的咸水湖相原油和海相碳酸盐岩烃源岩中发现碳数高达 C_{34} 的三环萜烷,并认为可能存在更高碳数的三环萜烷系列化合物。目前,三环萜烷的生物来源尚未得到统一的认识,虽然有些学者提出了一些潜在的前身物,但并未建立前身物与产物之间的明确关系^[3]。Ourisson *et al.*^[4]提出三环萜烷可能来源于原核生物的细胞膜。此外,高丰度的三环萜烷常与富含塔斯玛尼亚藻(*Tasmanites*)的岩石相关,塔斯玛尼亚藻与现代海洋中的单细胞绿藻类似^[3,5],众多学者认为三环萜烷的来源可能与这些原始的藻类有关^[2,3,6-9]。在一些高成熟度的盐湖相原油和海相碳酸盐岩烃源岩抽提物中存在高丰度的三环

萜烷,表明三环萜烷生物先质的生存可能需要一定的盐度条件^[2]。三环萜烷的生物来源不清楚在一定程度上阻碍了其直接作为母源指标,但三环萜烷的比值已被应用于烃源岩岩性、沉积环境、成熟度和生物降解等方面的研究^[10]。

前人对全球范围内的烃源岩和原油的研究结果显示,大多数样品藿烷的相对丰度高于三环萜烷,而三环萜烷相对丰度高于藿烷的比较少见。Kim *et al.*^[9]在Anadarko盆地的样品中发现了异常丰富的三环萜烷系列化合物,并认为“藻华机制”(这一机制假设塔斯玛尼亚藻含有三环萜烷的前身物,并且这些藻类经历了周期性的繁盛,这种区域性的藻华会产生异常高含量的三环萜烷)是三环萜烷相对丰度高于藿烷的主要原因。Seifert *et al.*^[11]认为,成熟度会影响三环萜烷和藿烷的分布,并首次观察到 Σ 三环萜烷/ Σ 藿烷随着成熟度增大而增大的现象。Aquino Neto *et al.*^[12]也提出,随着成熟度的增加,三环类化合物会先从干酪根或沥青中释放出来,导致三环萜烷的相

收稿日期:2021-08-12;修回日期:2021-11-09;录用日期:2021-12-02;网络出版日期:2021-12-02

基金项目:国家自然科学基金项目(41772133)[Foundation: National Natural Science Foundation of China, No. 41772133]

1) a型原油:三环萜烷相对丰度低于藿烷, Σ 三环萜烷/ Σ 17 α (H)-藿烷比值范围为0.45~0.89(平均值0.68, $n=33$); 2) b型原油:三环萜烷和藿烷丰度相近, Σ 三环萜烷/ Σ 17 α (H)-藿烷比值范围为0.90~1.49(平均值1.13, $n=26$); 3) c型原油:三环萜烷相对丰度高于藿烷, Σ 三环萜烷/ Σ 17 α (H)-藿烷比值范围为1.57~12.91(平均值3.35, $n=31$)(表1、图2)。从a型原油到c型原油, Σ 三环萜烷/ Σ 17 α (H)-藿烷比值逐渐增大, 大多数样品呈三环萜烷比藿烷丰富的特征, 塔河原油三环萜烷相对丰度整体上高于藿烷。

塔河三种类型原油三环萜烷的碳数分布范围一致, 均在 C_{19} ~ C_{29} 之间; C_{22} TT的形成, 需额外断裂类异戊二烯侧链上的 C_5 位甲基, C_{27} TT依次需额外断裂类

异戊二烯侧链上的 C_{10} 位甲基, 导致 C_{22} TT和 C_{27} TT相对丰度较低^[10]。此外, 三环萜烷系列化合物均为以 C_{23} TT为主峰的前峰型分布(图2)。藿烷系列化合物包括 C_{27} 18 α (H)-藿烷(Ts)、 C_{27} 17 α (H)-藿烷(Tm)、 C_{29} 17 α (H)-藿烷、 C_{30} 17 α (H)-藿烷和 C_{31} - C_{35} 17 α (H)-藿烷。藿烷系列呈现出 C_{29} 17 α (H)-藿烷或 C_{30} 17 α (H)-藿烷为主峰的分布特征, 其中 C_{29} 17 α (H)-藿烷为主峰的原油样品33个, 主要集中在c型原油中。 C_{31} - C_{35} 17 α (H)-藿烷系列化合物呈双峰型分布, 部分原油的 C_{35} 藿烷的含量要高于 C_{34} 藿烷, 出现翘尾现象。与所有原油三环萜烷系列化合物都有完整的分布不同, 在三环萜烷相对丰度明显更高的原油中藿烷系列化合物出现不同程度的缺失(图2)。

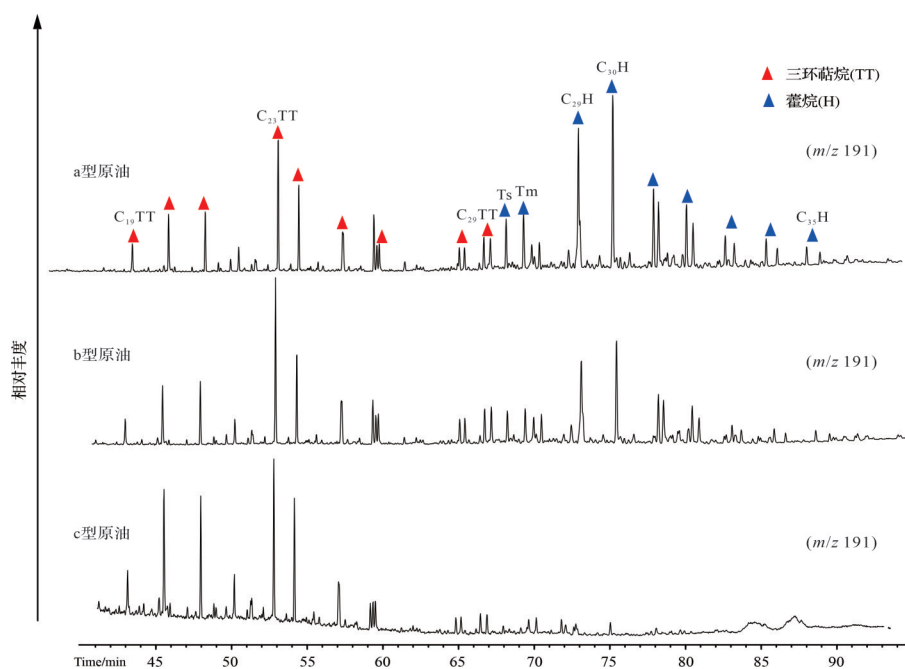


图2 原油三环萜烷与藿烷系列化合物 (m/z 191) 分布特征图

Fig.2 Mass fragmentograms (m/z 191) showing tricyclic terpanes and hopanes of crude oils

表1 塔河油田三类原油生物标志化合物参数

Table 1 Biomarker parameters of three types of crude oils in Tahe oilfield

原油类型	数量	Σ TT/ Σ H		C_{23} TT/ (C_{29} H+ C_{30} H)		Pr/Ph		GI		C_{28} -25降H/ C_{29} H		Ts/(Ts+Tm)		C_{27} dia/reg 甾烷	
		范围	均值	范围	均值	范围	均值	范围	均值	范围	均值	范围	均值	范围	均值
a型原油	33	0.45~0.89	0.68	0.28~0.55	0.41	0.42~1.07	0.80	0.03~0.19	0.11	0.01~2.07($n=8$)	0.51	0.23~0.63	0.36	0.19~0.52	0.36
b型原油	26	0.90~1.49	1.13	0.50~0.92	0.64	0.29~1.06	0.80	0.05~0.27	0.14	0.01~2.88($n=16$)	1.33	0.25~0.60	0.40	0.31~0.65	0.40
c型原油	31	1.57~12.91	3.35	0.76~4.62	1.43	0.67~1.16	0.96	0.05~0.50	0.18	0.31~4.82($n=16$)	1.20	0.25~1.00	0.58	0.35~1.62	0.60

注: 三环萜烷 TT=tricyclic terpanes; 藿烷 H=hopanes 藿烷类化合物均为17 α (H)系列藿烷; Pr/Ph=姥鲛烷/植烷; GI=伽马蜡烷/ C_{30} 17 α (H)-藿烷; Ts= C_{27} 18 α (H)-藿烷 Tm= C_{27} 17 α (H)-藿烷; C_{27} dia/reg 甾烷= C_{27} 重排甾烷/常规甾烷。

3 塔河原油三环萜烷异常分布的成因

3.1 沉积环境

目前,三环萜烷的来源尚不明确,但特定的环境条件可能有利于三环萜烷前身物的存在^[12,17-18]。海相烃源岩及其原油往往表现为 C_{23} TT优势,咸水湖相沉积的烃源岩及其原油与海相环境具有相似特征,而淡水湖相的烃源岩及其原油大多以 C_{21} TT为优势, C_{19} 和 C_{20} 三环萜烷可能来源于二萜类先质,反映高等植物生源特征,常在浅水环境中形成^[19-21]。塔河原油中 C_{19-23} 三环萜烷分布均以 C_{23} TT为主峰, C_{23} TT的百分含量介于35%~59%,平均为46%; C_{19+20} TT的相对百分含量要低于 C_{23} TT,介于20%~40%,平均为32%; C_{21} TT相对百分含量最低,介于20%~30%,平均为22%。在 C_{23} TT、 C_{21} TT、 C_{19+20} TT三角图中,三种类型原油集中分布在海相沉积环境区域内,相比a型原油和b型原油,c型原油的 C_{19+20} TT相对百分含量更高(图3a)。整体上,三类原油均由海相烃源岩形成。

甾烷主要来源于藻类和高等植物, C_{27} 规则甾烷的优势是藻类输入的特征,而 C_{29} 规则甾烷的高含量通常与陆生高等植物有关^[22-26]。塔河原油的有机质输入以细菌和浮游生物为主, C_{27} 、 C_{28} 和 $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ 20R甾烷三角图中样品分布在II、IV两个区域内(图3b)。相较于a型和b型原油,c型原油多分布在II区域内,有机质的输入以细菌为主。细菌细胞膜中的三环己异戊二烯醇(tricyclohexaprenol)和来自细菌中的马拉巴三烯(malabaricatrienes),可能是生物合成过程的中间产物,它们最终形成石油中的各类三环萜烷^[12,17,27]。c型原油的母质来源以细菌输入的有机质

为主,说明母质来源中细菌比例的增高会导致三环萜烷含量的增加。

重排甾烷/规则甾烷(C_{27} dia/reg甾烷)和孕甾烷/规则甾烷(C_{21-22}/C_{27-29} 甾烷)是判识沉积环境和有机相的常用参数^[28]。重排甾烷是在黏土矿物催化下由甾醇或甾烯发生重排作用形成,富含黏土的烃源岩及其相关原油具有高重排甾烷/规则甾烷比值^[29-30]。此外,丰富的孕甾烷、升孕甾烷与缺氧碳酸盐岩和受限制、碎屑缺乏的环境有关^[28]。塔河原油的烃源岩主要形成于开放性区域且富含黏土矿物,三类原油烃源岩的形成环境一致(图4a)。在相同的沉积环境下,a型原油到c型原油呈现成熟度逐渐增大的趋势,表明原油类型受成熟度影响较大,受烃源岩的沉积环境影响较小。

姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)被认为来源于光合生物中叶绿素a以及紫硫细菌中细菌叶绿素a和b的植基侧链^[31]。不同的氧化还原条件会导致植基侧链的转化方式不同,在氧化条件下最终形成姥鲛烷,还原条件下最终形成植烷。高Pr/Ph(>3.0)反映氧化条件下陆相有机质的输入,低Pr/Ph(<0.8)反映典型的缺氧条件^[32],通常是高盐或碳酸盐岩沉积环境^[10]。塔河原油的Pr/Ph值范围为0.29~1.16,主要介于0.60~1.00,平均为0.86。三环萜烷相对丰度更高的c型原油姥植比偏大(表1),这是成熟度增大导致的。Pr/ nC_{17} 与Ph/ nC_{18} 比值不仅可以判识氧化还原环境,还可以评价有机质经历的热演化阶段。三类原油均形成于还原型沉积环境(图4b),说明有机质沉积时水体的氧化还原条件不是塔河原油三环萜烷相对丰度更高的主要影响因素。

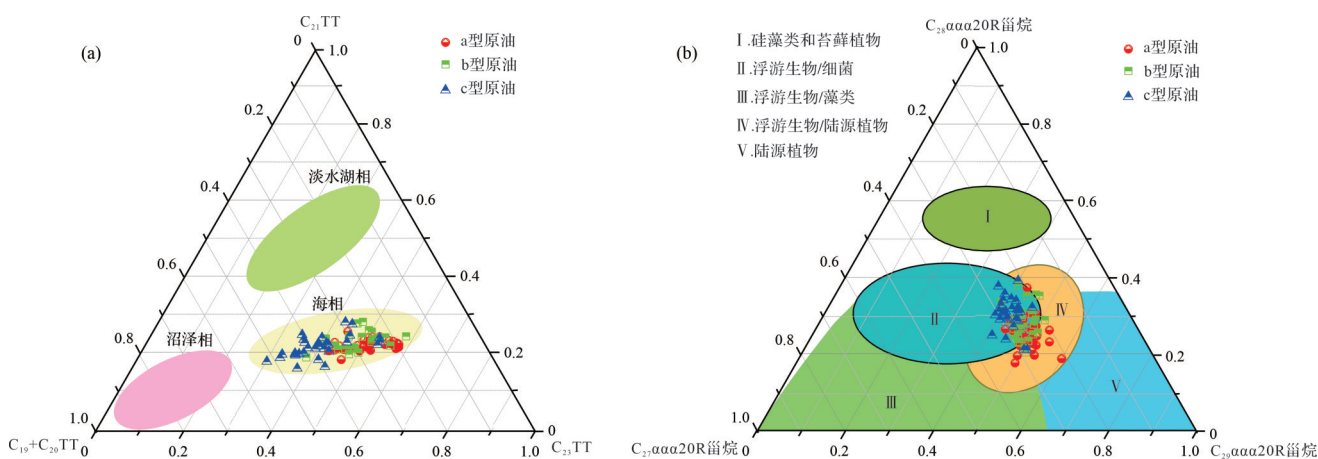


图3 (a) C_{19+20} TT、 C_{21} TT和 C_{23} TT三角图^[19]; (b) C_{27} 、 C_{28} 和 $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ 20R甾烷三角图^[25]

Fig.3 (a) Triangular diagram of C_{19+20} TT、 C_{21} TT and C_{23} TT^[19]; (b) triangular diagram of C_{27} 、 C_{28} and $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ 20R steranes^[25]

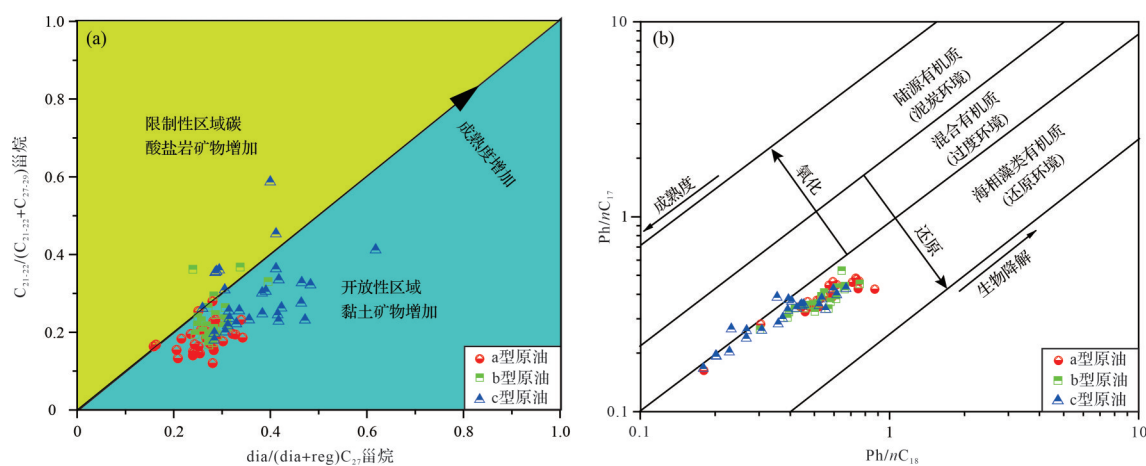


图4 (a) $C_{21-22}/(C_{21-22}+C_{27-29})$ 甾烷与 C_{27} 重排/ $(C_{27}$ 重排+ C_{27} 规则) 甾烷二元关系图^[28];
(b) Pr/nC_{17} 与 Ph/nC_{18} 二元关系图^[25]

Fig.4 (a) Correlation diagram of $C_{21-22}/(C_{21-22}+C_{27-29})$ steranes vs. C_{27} diasteranes/(diasteranes+regular steranes)^[28];
(b) correlation diagram of Pr/nC_{17} vs. Ph/nC_{18} ^[25]

伽马蜡烷的含量可以反映烃源岩沉积环境中的水体分层程度^[33], 水体分层通常是纵向高盐度所致^[10]。烃源岩沉积时水体盐度的升高导致伽马蜡烷相对含量的增高, 塔河原油的伽马蜡烷/ $C_{30}17\alpha(H)$ -藿烷比值(GI)范围为0.05~0.30, 平均为0.14, 表明有机质沉积于微咸水环境。其中, a型原油GI介于0.03~0.19, 平均为0.11; b型原油介于0.05~0.27, 平均为0.14; c型原油介于0.05~0.50, 平均为0.18(表1)。整体上, 三环萜烷相对丰度高的原油GI略微偏高, 但并无较大差异, 表明有机质沉积时水体的咸化程度没有对塔河原油三环萜烷的相对丰度造成较大影响。

结合不同的生物标志化合物参数, 包括低碳数三环萜烷、孕甾烷和常规甾烷、植烷和姥鲛烷、伽马蜡烷, 对塔河原油其烃源岩的沉积环境进行讨论。烃源岩的形成环境、有机质沉积时水体的氧化还原条件和咸化程度, 三类原油之间均无明显差异, 表明这些因素不是塔河原油三环萜烷异常分布特征形成的主要影响因素。c型原油的母质类型相对于a型和b型原油, 细菌的输入更多, 指示在母质来源中细菌比例的增大会导致三环萜烷丰度的增加。

3.2 生物降解

生物降解被认为是造成三环萜烷相对丰度高于藿烷的一种可能因素^[34]。根据 Killips *et al.*^[35]提出的生物标志化合物降解等级分类, 生物标志化合物抗生物降解能力一般按下列顺序增强: 正构烷烃、异构烷烃, 环烷烃、苯等轻芳烃, 类异戊二烯烷烃, 二环倍

半萜, 规则甾烷, 藿烷, 重排甾烷, 降藿烷, 三环萜烷, 25-降藿烷系列等。

正常的原油中链烷烃的相对含量通常大于50%, 在遭受生物降解后, 其含量会大幅度降低, 使色谱基线抬升形成一个大鼓包(UCM)^[14]。三类原油典型的饱和和馏分的GC-MS总离子流图(TIC)显示, 原油样品均经历过强烈的生物降解, 但其中的正构烷烃和类异戊二烯烷烃又显示出轻微—中等生物降解级别(图5), 说明油藏中的原油是多期次成藏的。早期输入的原油已经历严重生物降解, 且消耗了其中的大多数生物标志化合物, 残留的可能仅剩三环萜烷、甾烷、藿烷等抗生物降解能力强的几类化合物; TIC中的正构烷烃可能是后期原油输入的。TIC显示三类原油生物降解的程度无较大差别。

25-降藿烷是生物降解原油中一类典型的化合物, 其中 $C_{29}-17\alpha(H)$ 藿烷失去第10碳上的角甲基(第25碳原子)形成 $C_{28}25-17\alpha(H)$ 降藿烷, 二者的比值可以反映原油的生物降解程度^[35]。在40个原油样品中检测到25-降藿烷系列化合物, 用 $C_{28}25$ 降藿烷/ C_{29} 藿烷比值来反映原油遭受生物降解的程度。a型原油 $C_{28}25$ 降藿烷/ C_{29} 藿烷比值介于0.01~2.07(平均为0.51, $n=16$); b型原油介于0.01~2.88(平均为1.33, $n=16$); c型原油介于0.31~4.82(平均为1.20, $n=8$)(表1)。图6a中不同颜色的柱形分别表示三个 $C_{28}25$ 降藿烷/ C_{29} 藿烷比值范围(<0.40 , $0.40\sim0.60$ 和 >0.60), 柱高则代表原油样品数量, 三个比值范围指示原生物降解程度由低到高的变化。三环萜烷相对丰度更高的b型原油和c型原油

的 C_{28} -25降藿烷/ C_{29} 藿烷比值分布在更高的范围内(图6a),平均值相对偏高。

为进一步研究生物降解程度对三环萜烷相对丰度的影响,采用 Σ 三环萜烷/ Σ 17 α (H)-藿烷比值指示三环萜烷相对丰度的高低, C_{28} -25降藿烷/ C_{29} 藿烷比值指示生物降解程度的高低。 Σ 三环萜烷/ Σ 17 α (H)-藿烷比值没有随 C_{28} -25降藿烷/ C_{29} 藿烷比值的增大而增大(图6b),指示在塔河原油三环萜烷的相对丰度与生物降解程度无明显的相关性。结合原油饱和烃馏分的TIC和 C_{28} -25降藿烷/ C_{29} 藿烷比值的分析,认为生物降解是塔河原油三环萜烷的异常分布特征形成的次要影响因素。

3.3 成熟度

成熟度可能是导致三环萜烷相对丰度高于藿烷的一种因素,随着成熟度的增加,三环萜烷会优先从干酪根或沥青中释放出来^[17]。此外,也有研究表明藿烷的热稳定性不如三环萜烷,随着热演化程度的加深,藿烷类化合物受热分解,导致三环萜烷的相对丰

度高于藿烷^[13]。

生物降解作用会改变原油的化学组成,破坏常用的成熟度对比参数,并且不同的生物标志化合物参数仅对有机质生成原油的不同阶段起到标尺作用。随着成熟度的增加,一些生物标志化合物反映成熟度的变化出现了一定的偏差,因此在选择生物标志化合物来反映原油的成熟度时,就需要考虑生物标志化合物参数的适用性范围。根据塔河原油的特性,选择 C_{27} -三降藿烷(T_s 、 T_m)、 C_{27} 重排甾烷/规则甾烷反映三种类型原油的成熟度,探讨成熟度对塔河原油三环萜烷和藿烷分布的影响。

基于 C_{27} -三降藿烷相对稳定的成熟度参数,适用于未熟—成熟—过成熟的范围,但对母源有很强的依赖性,与烃源岩密切相关,塔河油田具有相同的油气源,油气源对该比值的影响不大。在后生作用阶段, T_m 比 T_s 的稳定性要差, $T_s/(T_s+T_m)$ 比值的增大代表原油成熟度的增大。a型原油 $T_s/(T_s+$

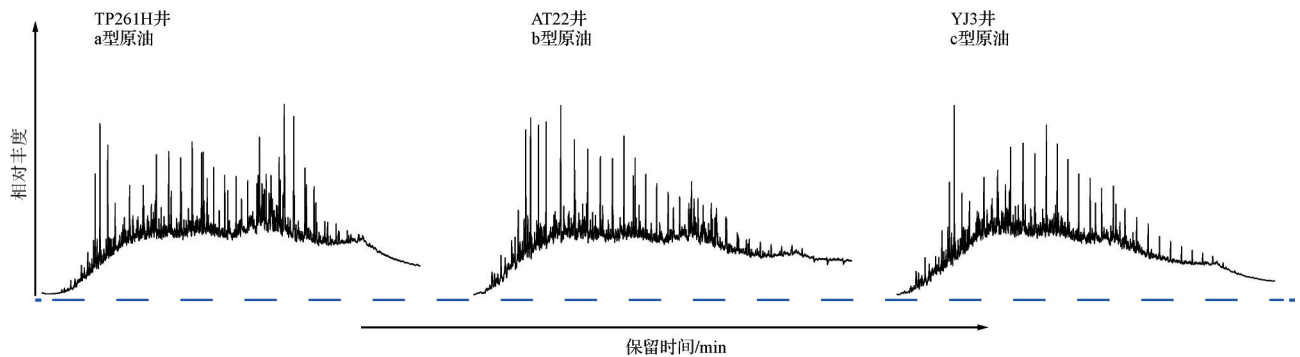


图5 原油饱和烃馏分GC-MS总离子流图

Fig.5 Total ions current of GC-MS of crude oil

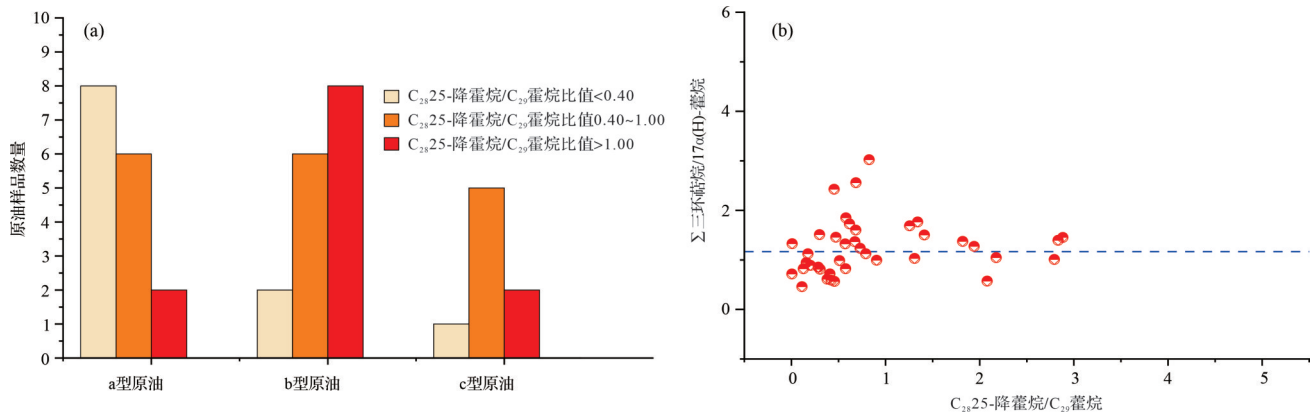


图6 (a)三类原油不同生物降解程度样品数量频数分布图;

(b) C_{28} -25降藿烷/ C_{29} 藿烷与 Σ 三环萜烷/ Σ 17 α (H)-藿烷二元关系图

Fig.6 (a) Frequency distributions of samples with different biodegradation degrees of three types of crude oils;

(b) correlation diagram of C_{28} -25 norhopanes/ C_{29} hopanes vs. Σ tricyclic terpanes/ Σ 17 α (H)-hopanes

Tm) 比值介于 0.25~0.60 (平均为 0.40, $n=26$); c 型原油 $T_s/(T_s+T_m)$ 比值介于 0.25~1.00 (平均为 0.58, $n=30$) (表 1)。图 7a 中不同颜色的柱形分别表示三个 $T_s/(T_s+T_m)$ 比值范围 (<0.40、0.40~0.60 和 >0.60), 其高度则代表原油样品数量, 三个比值范围指示原油成熟度由低到高的变化。c 型原油 $T_s/(T_s+T_m)$ 比值多大于 0.60, b 型原油 $T_s/(T_s+T_m)$ 比值主要介于 0.40~0.60, a 型原油 $T_s/(T_s+T_m)$ 比值则主要小于 0.40 (图 7a), 表明在塔河油田成熟度更高的原油三环萜烷相对丰度更高。

重排甾烷/规则甾烷对成熟早期到过成熟早期具有专属性, 重排甾烷一旦形成, 就比规则甾烷稳定^[36]。随着成熟度的增加, 重排甾烷/规则甾烷比值逐渐增大。a 型原油 C_{27} 重排甾烷/规则甾烷 (C_{27} dia/reg 甾烷) 比值介于 0.19~0.52 (平均为 0.36, $n=33$); b 型原油 C_{27} dia/reg 甾烷比值介于 0.31~0.65 (平均为 0.40, $n=26$); c 型原油 C_{27} dia/reg 甾烷比值介于 0.35~1.62 (平均为 0.60, $n=30$) (表 1)。图 7b 中不同颜色的柱形分别表示三个 C_{27} dia/reg 甾烷比值范围 (<0.40、0.40~0.60 和 >0.60), 其高度则代表原油样品数量, 三个比值范围指示原油成熟度由低到高的变化。从 a 型原油到 c 型原油, C_{27} dia/reg 甾烷比值分布在小于 0.40 范围内的样品数量呈减少的趋势, 分布在大于 0.60 范围内的样品数量呈增加的趋势, 表明三环萜烷相对丰度更高的原油分布在成熟度更大的范围内 (图 7b)。

为进一步研究成熟度对塔河原油三环萜烷相对丰度的影响, 采用 Σ 三环萜烷/ Σ 17 α (H)-藿烷比值指示三环萜烷相对丰度的高低, C_{27} dia/reg 甾烷比值

指示成熟度的高低, 随着成熟度的增加, Σ 三环萜烷/ Σ 17 α (H)-藿烷比值呈增大的趋势 (图 8a), Σ 三环萜烷/ Σ 17 α (H)-藿烷比值与 C_{27} dia/reg 甾烷比值呈明显的正相关关系 ($R^2=0.57$)。同时利用 $T_s/(T_s+T_m)$ 比值和 C_{27} dia/reg 甾烷比值, 分析三类原油成熟度的分布, 结果指示三环萜烷相对丰度更高的原油分布在成熟度更高的范围内 (图 8b)。三环萜烷的相对丰度与成熟度的变化虽然不是线性增加的趋势, 但是, 整体上三环萜烷相对丰度更高的原油分布在成熟度更高的范围内, 表明成熟度是塔河原油三环萜烷异常分布特征形成的主要影响因素。

4 结论

以分子指纹参数为依据, 从沉积环境、生物降解和成熟度这三个方面, 对塔河原油三环萜烷异常分布的成因进行了探讨, 得出以下结论。

(1) 三类原油在烃源岩的形成环境、有机质沉积时水体的氧化还原条件和咸化程度上均无较大差异; 相对于 a 型原油和 b 型原油, 三环萜烷相对丰度更高的 c 型原油其细菌的输入更多, 表明在塔河油田有机质输入是原油中三环萜烷异常分布特征形成的决定性因素。

(2) 三类原油中, 三环萜烷相对丰度更高的 b 型和 c 型原油生物降解程度相对更高, 但 b 型原油的 25-降藿烷比值相对于 c 型原油分布在更高的范围内, 平均值也相对更高。结合原油饱和烃馏分的 TIC, 表明生物降解的程度是塔河原油中三环萜烷异常分布特征形成的次要影响因素。

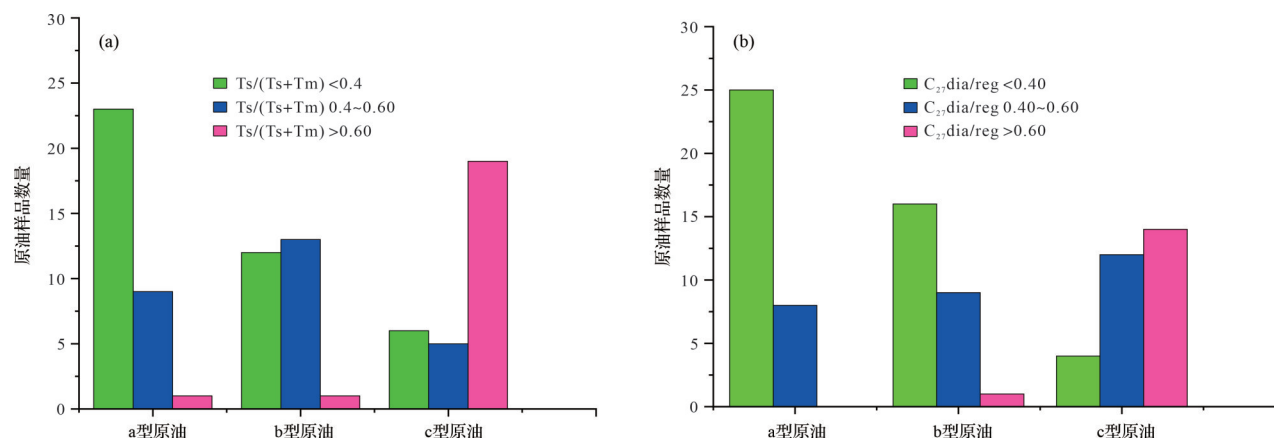


图 7 (a) 三类原油不同成熟度样品数量频数分布图 ($T_s/(T_s+T_m)$);

(b) 三类原油不同成熟度样品数量频数分布图 (C_{27} 重排/常规甾烷)

Fig.7 (a) Frequency distributions of samples with different maturity of three types of crude oils ($T_s/(T_s+T_m)$);
(b) Frequency distributions of samples with different maturity of three types of crude oils (C_{27} diasteranes/regular steranes)

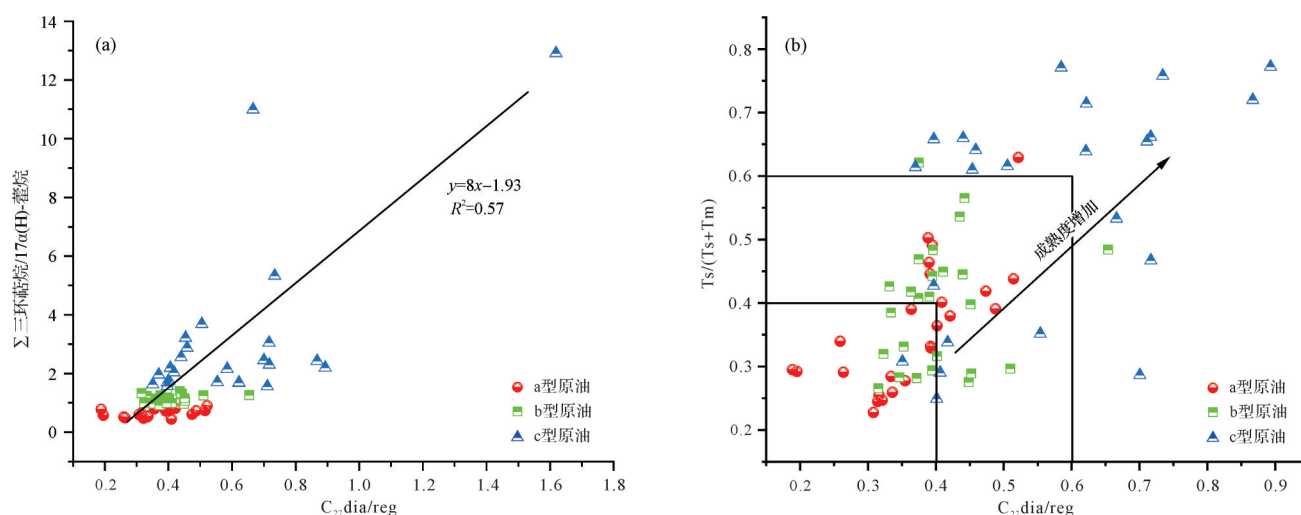


图8 (a) Σ 三环萜烷/ $\Sigma 17\alpha(H)$ -藿烷与 C_{27} 重排/常规甾烷二元关系图;
(b) $Ts/(Ts+Tm)$ 与 C_{27} 重排甾烷/规则甾烷二元关系图

Fig.8 (a) Correlation diagram of C_{27} diasteranes/regular steranes vs. Σ tricyclic terpanes/ $\Sigma 17\alpha(H)$ -hopanes;
(b) correlation diagram of C_{27} diasteranes/regular steranes vs. $Ts/(Ts+Tm)$

(3) 三类原油中,成熟度高的原油三环萜烷相对丰度更高, Σ 三环萜烷/ $\Sigma 17\alpha(H)$ -藿烷比值与成熟度参数 C_{27} 重排/常规甾烷比值呈良好的正相关关系,表明成熟度是塔河原油三环萜烷异常分布特征形成的主要影响因素。

致谢 感谢中国石化西北油田分公司提供的项目支持,感谢审稿专家和编辑部老师提出的宝贵意见及建议。

参考文献(References)

- [1] Anders D E, Robinson W E. Cycloalkane constituents of the bitumen from Green River Shale[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1971, 35(7): 661-678.
- [2] de Grande S M B, Aquino Neto F R, Mello M R. Extended tricyclic terpanes in sediments and petroleum[J]. *Organic Geochemistry*, 1993, 20(7): 1039-1047.
- [3] Philp P, Symcox C, Wood M, et al. Possible explanations for the predominance of tricyclic terpanes over pentacyclic terpanes in oils and rock extracts[J]. *Organic Geochemistry*, 2021, 155: 104220.
- [4] Ourisson G, Albrecht P, Rohmer M. Predictive microbial biochemistry: From molecular fossils to prokaryotic membranes[J]. *Trends in Biochemical Sciences*, 1982, 7(7): 236-239.
- [5] Simoneit B R T, Leif R N, de Aquino Neto F R, et al. On the presence of tricyclic terpane hydrocarbons in Permian tasmanite algae[J]. *Naturwissenschaften*, 1990, 77(8): 380-383.
- [6] Greenwood P F, Arouri K R, George S C. Tricyclic terpenoid composition of *Tasmanites* kerogen as determined by pyrolysis GC-MS[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(7): 1249-1263.
- [7] Pearson C A, Philp R P. Geochemical characterization of the upper Mississippian Goddard Formation, noble ranch group, and related oils in the Anadarko Basin of Oklahoma[J]. *AAPG Bulletin*, 2019, 103(11): 2545-2571.
- [8] Dutta S, Greenwood P F, Brocke R, et al. New insights into the relationship between *Tasmanites* and tricyclic terpenoids[J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(1): 117-127.
- [9] Kim D, Philp R P. Extended tricyclic terpanes in Mississippian rocks from the Anadarko Basin, Oklahoma[M]//Johnson K S. Silurian, Devonian, and Mississippian geology and petroleum in the southern midcontinent, 1999 symposium. Norman Oklahoma: Oklahoma Geological Survey Circular 105, 2001: 109-127.
- [10] Peters K E, Walters C C, Moldowan J M. The biomarker guide: Biomarkers and isotopes in petroleum exploration and earth history[M]. 2nd ed. New York: Cambridge University Press, 2005: 76-192.
- [11] Seifert W K, Moldowan J M. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978, 42(1): 77-95.
- [12] Aquino Neto F A, Trendel J M, Restlé A, et al. Occurrence and formation of tricyclic terpanes in sediments and petroleum[M]//Bjorøy M, Albrecht P, Cornford C, et al. *Advances in organic geochemistry 1981*. New York: Wiley, 1983: 659-667.
- [13] Kruege M A. Biomarker geochemistry of the Miocene Monterey Formation, West San Joaquin Basin, California: Implications for petroleum generation[J]. *Organic Geochemistry*, 1986, 10(1/2/3): 517-530.
- [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] 张水昌. 运移分馏作用:凝析油和蜡质油形成的一种重要机制[J]. *科学通报*, 2000, 45(6) : 667-670. [Zhang Shuichang. The migration fractionation: An important mechanism in the formation of condensate and waxy oil[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2000, 45(6) : 667-670.]
- [16] 南青云,刘文汇,腾格尔,等. 塔河油田原油甾萜烷系列化合物地球化学再认识[J]. *沉积学报*, 2006, 24(2) : 294-299. [Nan Qingyun, Liu Wenhui, Tenger, et al. Geochemical characters recognition for steranes and hopanes from oils of Tahe oilfield [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2006, 24 (2) : 294-299.]
- [17] Tuo J C, Wang X B, Chen J F. Distribution and evolution of tricyclic terpanes in lacustrine carbonates [J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30(11) : 1429-1435.
- [18] Revill A T, Volkman J K, O'Leary T, et al. Hydrocarbon biomarkers, thermal maturity, and depositional setting of tasmanite oil shales from Tasmania, Australia[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(18) : 3803-3822.
- [19] 肖洪,李美俊,杨哲,等. 不同环境烃源岩和原油中C₁₉~C₂₃三环萜烷的分布特征及地球化学意义[J]. *地球化学*, 2019, 48(2) : 161-170. [Xiao Hong, Li Meijun, Yang Zhe, et al. Distribution patterns and geochemical implications of C₁₉-C₂₃ tricyclic terpanes in source rocks and crude oils occurring in various depositional environments [J]. *Geochimica*, 2019, 48 (2) : 161-170.]
- [20] 游君君,杨希冰,雷明珠,等. 珠江口盆地珠三坳陷不同沉积环境下烃源岩和原油中长链三环萜烷、二环倍半萜烷分布特征及地球化学意义[J]. *天然气地球科学*, 2020, 31(7) : 904-914. [You Junjun, Yang Xibing, Lei Mingzhu, et al. The characteristics and significances of cheilanthane tricyclic terpanes and bicyclic sesquiterpanes in source rocks and oils under different depositional environments in Zhu III Depression, Pearl River Mouth Basin [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2020, 31 (7) : 904-914.]
- [21] Tao S Z, Wang C Y, Du J G, et al. Geochemical application of tricyclic and tetracyclic terpanes biomarkers in crude oils of NW China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 67 : 460-467.
- [22] Volkman J K. Sterols in microorganisms[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2003, 60(5) : 495-506.
- [23] Moldowan J M, Sundararaman P, Schoell M. Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of SW-Germany [J]. *Organic Geochemistry*, 1986, 10(4/5/6) : 915-926.
- [24] Huang W Y, Meinschein W G. Sterols as source indicators of organic materials in sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1976, 40(3) : 323-330.
- [25] Qiao J Q, Baniasad A, Zieger L, et al. Paleo-depositional environment, origin and characteristics of organic matter of the Triassic Chang 7 member of the Yanchang Formation throughout the mid-western part of the Ordos Basin, China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2021, 237 : 103636.
- [26] 马立元,尹航,陈纯芳,等. 鄂尔多斯盆地红河油田原油地球化学特征及油源分析[J]. *沉积学报*, 2015, 33(2) : 416-425. [Ma Liyuan, Yin Hang, Chen Chunfang, et al. Research of geochemistry characteristics and source of crude oils from the Honghe oilfield in the Ordos Basin [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2015, 33(2) : 416-425.]
- [27] Behrens A, Schaeffer P, Bernasconi S, et al. 17(E)-13α(H)-Malabarica-14(27), 17, 21-triene, an unexpected tricyclic hydrocarbon in sediments [J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30(5) : 379-383.
- [28] Wang G L, Chang X C, Wang T G, et al. Pregnanes as molecular indicators for depositional environments of sediments and petroleum source rocks [J]. *Organic Geochemistry*, 2015, 78 : 110-120.
- [29] Rubinstein I, Sieskind O, Albrecht P. Rearranged sterenes in a shale: Occurrence and simulated formation [J]. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 1975 (19) : 1833-1836.
- [30] Clark J P, Philp R P. Geochemical characterization of evaporite and carbonate depositional environments and correlation of associated crude oils in the Black Creek Basin, Alberta [J]. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 1989, 37(4) : 401-416.
- [31] Powell T G, McKirdy D M. Relationship between ratio of pristane to phytane, crude oil composition and geological environment in Australia [J]. *Nature Physical Science*, 1973, 243(124) : 37-39.
- [32] Zhang S C, Huang H P. Geochemistry of Palaeozoic marine petroleum from the Tarim Basin, NW China: Part 1. Oil family classification [J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36(8) : 1204-1214.
- [33] Li M W, Larter S R, Taylor P, et al. Biomarkers or not biomarkers? A new hypothesis for the origin of pristane involving derivation from methyltrimethyltridecylchromans (MTTCs) formed during diagenesis from chlorophyll and alkylphenols [J]. *Organic Geochemistry*, 1995, 23(2) : 159-167.
- [34] Kruge M A, Hubert J F, Akes R J, et al. Biological markers in Lower Jurassic synrift lacustrine black shales, Hartford Basin, Connecticut, U. S. A [J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 15(3) : 281-289.
- [35] Killops S D, Nytoft H P, di Primio R. Biodegradative production and destruction of norhopanes-An example from residual oil in a Paleogene paleomigration conduit on the Utsira High, Norwegian North Sea [J]. *Organic Geochemistry*, 2019, 138 : 103906.

- [36] Peters K E, Moldowan J M, Sundararaman P. Effects of hydroxy phosphatic and siliceous members [J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 15(3): 249-265.

Abnormal Distribution of Tricyclic Terpanes and Its Genesis in Crude Oils from Tahe Oilfield

AO Tian^{1,2}, WANG ZuoDong¹, ZHANG Ting¹, LI XiaoBin¹, WANG WenJun^{1,2}, MA DongChen³, JIA XingLiang⁴, WANG Dan³

1. Northwest Institute of Eco-Environmental Resources, Chinese Academy of Sciences, Gansu Provincial Key Laboratory of Oil and Gas Resources Research, Lanzhou 730000, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. Experimental Testing Technology Center, SINOPEC Northwest Oilfield Company, Urumqi 830011, China

4. SINOPEC Key Laboratory of Fracture-cavity Reservoir Enhanced Oil Recovery, Urumqi 830011, China

Abstract: Tahe oilfield is the Paleozoic marine carbonate oil and gas field with the largest crude oil reserves in China. The content of tricyclic terpanes in Tahe crude oil is unusually rich and significantly higher than hopanes. The reason for this abnormal distribution is still unclear. In this study, gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) data for crude oil samples from Tahe oilfield were analyzed. The abnormal distribution and genesis of tricyclic terpanes in Tahe crude oil are discussed, covering deposition environment, biodegradation and thermal maturity. The results show that for the deposition environment, the degree of oxidation-reduction and salinization during deposition of organic matter is not the main reason. However, the relative content of tricyclic terpanes increased with increasing bacterial input in organic matter and thermal maturity. Σ tricyclic terpanes/ Σ 17 α (H)-hopanes is positively correlated with thermal maturity, indicating that thermal evolution was the most significant driving force for the abnormal distribution of tricyclic terpanes in Tahe crude oils.

Key words: tricyclic terpanes; hopanes; maturation; crude oil; Tahe oilfield