

海洋风化溢油鉴别中特殊芳烃标志物的应用*

王传远¹ 贺世杰² 王敏³ 韩广轩¹ 杨翠云¹

(1 中国科学院烟台海岸带可持续发展研究所, 烟台, 264003; 2 鲁东大学地理与规划学院, 烟台, 264025;

3 山东工商学院管理科学与工程学院, 烟台, 264003)

摘 要 对母质来源、沉积环境和成熟度各异的原油样品进行风化模拟实验, 并对实验产物进行 GCMS 分析, 最后基于油气地球化学手段对多环芳烃风化溢油鉴别的可行性、原理、常用指标等进行探讨. 结果表明, 不同油样中同一芳烃生物标志化合物比值参数量值间有显著性差异; 对同一油样的风化和未风化样品而言, 同一烷基化多环芳烃特征比值参数的变异系数为 6.51%—17.68%, 而成熟度指标的变异系数通常小于 8%; 芳烃中烷基萘和“三芴”的分布特征、甲基萘指数、甲基菲指数和烷基化多环芳烃同系物的双比率可以作为重风化溢油鉴别的有效指标.

关键词 风化模拟, 溢油指纹鉴定, 芳烃, 生物标志物.

石油及其产品在开采、炼制、贮运和使用过程中进入海洋环境会造成严重污染, 危害海洋生态环境. 溢油泄漏到环境中以后, 随即发生扩散、挥发、油水乳化、溶解、光化学氧化、微生物降解等多种风化过程. 芳烃是原油的重要组成部分, 约占总烃的 10%—45%; 其结构复杂稳定, 受生物降解的影响较小, 可用于油源对比、估算烃源岩成熟度、判断沉积环境. 正构烷烃气相色谱指纹法是鉴别海面溢油源的一种较快速、简便的方法.

本文对性质各异的原油进行风化模拟实验, 对模拟产物中难降解、抗风化的芳烃组分的变化进行分析, 对比各个芳烃参数在风化前后变化大小, 筛选受风化影响较小的参数; 并基于油气地球化学手段对其在溢油鉴定中可行性、有效指标等进行探讨, 从而为溢油源鉴定提供科学依据.

1 模拟实验

根据海面溢油鉴别系统规范 (HY 043-1997), 分别将采自柴达木盆地冷湖油田 (SC)、塔里木盆地塔河油田 (ST)、鄂尔多斯盆地西峰油田 (SX) 和姬塬油田 (SJ) 的沉积环境、母质来源和成熟度各异的典型原油样品 (2 ml) 注入到事先加入定量海水的玻璃皿中, 置于紫外灯下照射, 同时用电风扇 ($2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) 水平吹送空气流经油样表面, 调节油表面的风化温度为 30°C , 时间为 168 h.

首先对模拟后的原油样品和相应的未风化原油样品 (50mg) 沉淀沥青质, 然后用硅胶/氧化铝柱色谱 (玻璃色层柱长 56 cm, 内径 6.7 mm; 上下分别填充 15 ml 和 5 ml 硅胶和氧化铝) 进行分离, 饱和烃和芳烃馏分分别用 220 ml 正己烷和 100 ml 苯冲洗, 非烃馏分用 80 ml 乙醇冲洗. 最后饱和烃和芳烃馏分用色谱-质谱联用仪 (GC/MS, 美国安捷伦科技公司) 进行分析鉴定.

GC 为 6890N, 色谱柱为 HP-5 (30m \times 0.32 mm), 固定相涂膜厚度 0.25 μm ; 载气为 He, 线速度为 $40 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$; 起始温度 80°C , 以 $4^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至少 300°C , 然后恒温 30 min.

MS 为 5973N, 离子源温度为 250°C , 四极杆温度 150°C ; 离子源电离能 70eV; 谱库: 美国 NIST02L.

2 原油的气相色谱指纹谱图比较

原油、生油岩的沉积环境和成熟度等不同, 其芳烃的色谱分布特征也不相同: 未熟、低熟样品的色谱呈后峰型或双峰型分布, 四环和五环化合物占优势; 中熟、高熟样品呈前峰型分布, 且以二环和

2008 年 7 月 11 日收稿.

*国家自然科学基金 (40806048)、中国科学院科研启动专项资金 (AJ0809xx-035) 和中国科学院知识创新工程重大项目 (KZCX2-yw-224) 联合资助.

三环化合物为主^[1,2]。产地不同的原油具有不同的多环芳烃组成,从芳烃总离子流图(图1)可以看出,5个样品多环芳烃皆以前峰型为主,反映其成熟度较高;但各指纹亦存在较大差别,特别是不可分辨的复杂混合物(UCM)的“鼓包”峰的大小不尽相同,ST原油的“鼓包”较大, SX次之,其它样品不明显; SJ-1, SJ-2和 SC谱图比较类似。通过总离子流谱图比较,仅可对5种原油进行粗略鉴别,因此,在实际溢油鉴别过程中需进一步结合芳烃沉积环境和成熟度参数比值进行分析,以获取更加详细的油指纹信息。

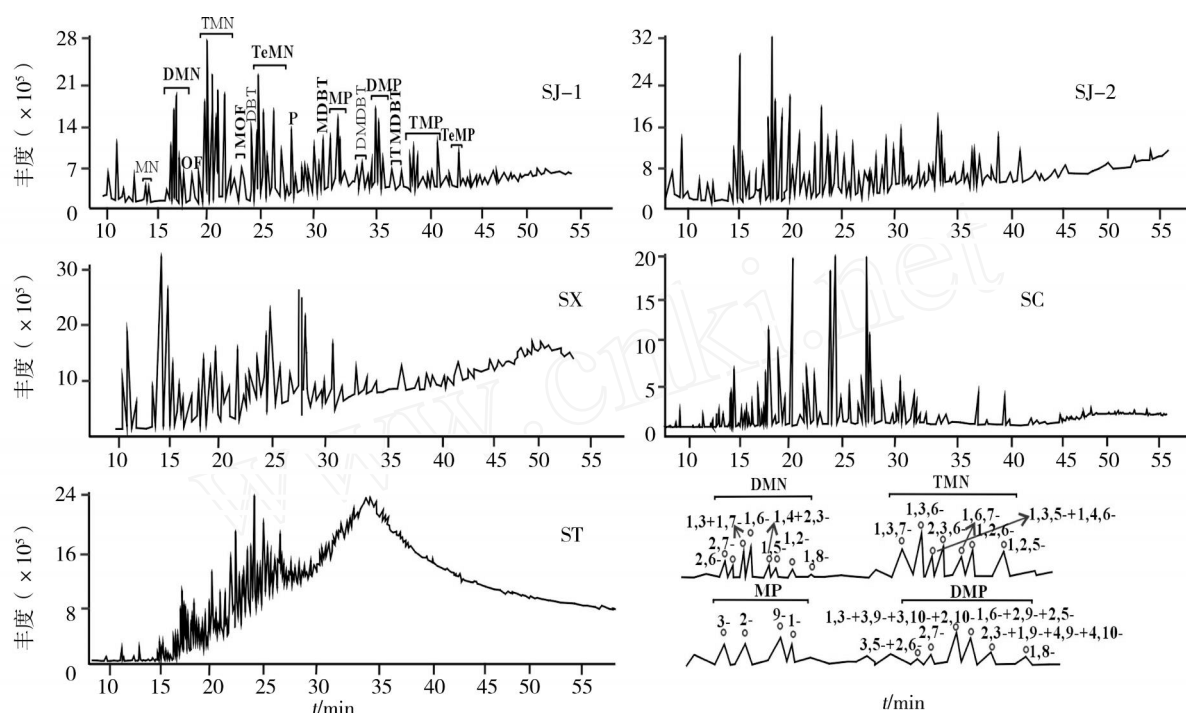


图1 原油芳烃总离子流图

Fig. 1 TIC of aromatic hydrocarbon of the studied crude oil samples

3 原油的沉积环境和成熟度参数比值比较

3.1 萘系列

1,2,5三甲基萘(TMN)可能有两种形成途径,即源于高等植物生源的五环三萜香树脂素或树脂生源的双环二萜刺柏酸,故其可作为高等植物生源的标志物^[3]; 1,2,5-TMN/1,3,6-TMN指标随陆源高等植物成分增加而增高,以此可区别原油成因类型。

由表1可见,塔河油田原油样品ST的1,2,5-TMN/1,3,6-TMN值为0.26,指示菌藻类和高等植物为主的混源型成油母质,西峰油田原油SX(0.21)与之类似;而其它样品该值为0.62—1.5,以陆相原油为主。其中姬塬油田未风化原油样品SJ-2的1,2,5-TMN/1,3,6-TMN值(0.62)和其它样品的差异较大,但和其相应未风化样品SJ-1(0.77)接近。

甲基萘指数(MNR, $MNR = \text{甲基萘} / \text{甲基萘}$)是萘系列化合物中的常用成熟度参数^[4],由于甲基萘较甲基萘稳定,因此,在甲基重排作用下,随着成熟度的增加,甲基萘向甲基萘转变,甲基萘指数增大。需要注意的是,萘分子量较小,容易挥发,在生物降解严重的情况下,萘系列化合物甚至完全降解,因此,在使用萘系列参数时要慎重。

由于MNR相关两种萘化合物的抗降解能力相近,由表1可见,原油样品的成熟度应与MNR呈正相关关系。根据MNR,SC的成熟度最低,ST成熟度最高;各样品的MNR总体变异系数为70.46%,而SJ-1和相应未风化样品SJ-2的变异系数仅为7.27%。因此,1,2,5-TMN/1,3,6-TMN值和MNR可作为有效的油品鉴别指标。

表 1 不同原油样品中芳烃参数

Table 1 Analytical data of aromatic hydrocarbons in crude oils from different oilfield

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	
模拟样品	SX	1.22	0.21	0.15	0.10	8.97	0.89	0.06	0.07	0.81	0.93	1.19	0.88	0.48	0.55	0.24
	SC	0.27	1.50	0.12	0.18	13.21	0.22	0.06	0.02	0.75	0.82	0.96	0.85	0.44	0.48	0.25
	ST	2.00	0.26	0.28	0.38	3.15	0.62	0.23	0.17	0.9	1.13	0.79	0.94	0.39	0.49	0.25
	SJ-1	1.33	0.77	0.21	0.13	4.44	1.97	0.09	0.10	0.88	0.88	1.13	0.93	0.48	0.48	0.28
原油样品	SJ-2	1.20	0.62	0.27	0.16	3.97	2.16	0.11	0.12	0.88	0.86	1.18	0.93	0.48	0.47	0.31
标准偏差		0.99	0.52	0.07	0.11	4.26	0.85	0.07	0.06	0.06	0.12	0.17	0.04	0.04	0.03	0.03
变异系数 / %		70.46	77.36	34.43	58.13	63.17	72.69	63.96	58.28	7.43	13.18	16.40	4.32	8.76	6.50	10.83
SI变异系数 / %		7.27	15.26	17.68	14.63	7.90	6.51	14.14	12.86	0.00	1.63	3.06	0.00	0.00	1.49	7.19

注：SJ-2为 SJ-1相应的未风化样品；(A) MNR, (B) 1,2,5-TMN/1,3,6-TMN, (C) C₂D/C₂P, (D) C₃D/C₃P, (E) Phens/Dibens, (F) Naphs/Dibens, (G) C₂-D/(C₂-D + C₂-P), (H) C₃-D/(C₃-D + C₃-P), (I) MPI₁, (J) MPI₂, (K) MPR, (L) Rc, (M) MPDF₁, (N) MPDF₂, (O) DPR.

3.2 菲系列

菲系列化合物是芳烃化合物中应用最广的组分，在油气地球化学上主要用于分析原油和烃源岩的成熟度。菲系列的甲基化、甲基重排和脱甲基作用主要受分子热力作用控制；在常见的 4 个甲基菲异构体中 9 和 1 取代基不如 3 和 2 取代基稳定，在热作用下，发生甲基重排，使得 3-和 2-甲基菲随着成熟度的增加而增加，并且不受沉积相的影响^[1]。Radke 等^[5]最早提出了甲基菲指数 (MPI) 的概念，并用于烃源岩有机质成熟度研究；从芳烃成熟度参数而言，各原油样品的 MPI 介于 0.75—0.90 之间，由 MPI 换算的等效镜质组反射率 (Rc)^[6]介于 0.85%—0.94% 之间，亦显示出成熟油的特征；其中 SC 成熟度最低，ST 成熟度最高，这与 MNR 所反映的一致。成熟度指标甲基菲分馏系数 (MPDF)、二甲基菲比 (DPR) 和其它菲系列成熟度参数皆反映了类似的规律 (图 2)。不同油中同一种芳烃的比值参数不同，相互间有显著性差异，但是由于样品成熟度较高，菲系列芳烃成熟度参数变异系数相对不大 (4.32%—16.40%)。另外，姬塬油田风化后样品 SJ-1 和相应未风化样品 SJ-2 芳烃成熟度参数变异系数整体仅在 0—7.19%。不同原油样品成熟度不同，因此，上述菲系列化合物的成熟度指标也可作为有效油品鉴别指标。

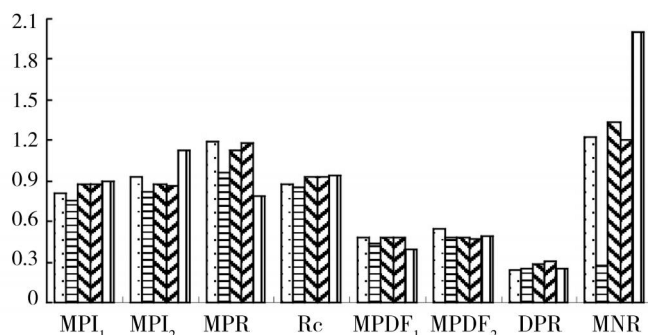


图 2 芳烃成熟度参数

■ SX ■ SC ■ SJ-1 ■ SJ-2 □ ST

$$MPI_1 = 1.5(3\text{-MP} + 2\text{-MP}) / (P + 1\text{-MP} + 9\text{-MP}); \quad MPI_2 = 3 \times 2\text{-MP} / (1\text{-MP} + 9\text{-MP});$$

$$MPR = 2\text{-MP} / 1\text{-MP}; \quad MPDF_1 = (3\text{-MP} + 2\text{-MP}) / (3\text{-MP} + 2\text{-MP} + 9\text{-MP} + 1\text{-MP});$$

$$MPDF_2 = 2 \times 2\text{-MP} / (3\text{-MP} + 2\text{-MP} + 9\text{-MP} + 1\text{-MP}); \quad Rc = 0.6MPI_1 + 0.40;$$

$$DPR = (2,6\text{-DMP} + 3,5\text{-DMP} + 2,7\text{-DMP}) / (1,3\text{-DMP} + 3,9\text{-DMP} + 3,10\text{-DMP} + 2,9\text{-DMP} + 2,10\text{-DMP} + 1,6\text{-DMP} + 2,5\text{-DMP}).$$

Fig. 2 Mature parameters of aromatic hydrocarbon from the studied crude oil samples

3.3 含硫芳烃

芳烃中的芴 (F)、氧芴 (二苯并呋喃, DBF) 和硫芴 (二苯并噻吩, DBT) 三类化合物可能来源于相

同的先质, 具有相似结构, 被称为三芴系列化合物. 在弱氧化和弱还原的环境中氧芴含量较高; 在正常还原环境中, 芴系列较为丰富; 在强还原环境中则以硫芴占优势^[7]. 三芴系列化合物三角图能够较好地指示原油形成的海相或陆相、氧化或还原的古环境^[11]. 通过三芴三角图(图3)可见, ST中硫芴(86%)的含量最高, 其次是芴(11%), 而氧芴的含量很低(3.0%), 反映强还原沉积环境; 同理分析, SC三芴含量反映弱氧化和弱还原环境, SX反映正常还原环境. 另外, 由图3可见, SJ-1和SJ-2虽同样为强还原沉积环境, 但二者性质接近, 与ST样品差异较大. 因此, 三芴系列化合物分布特征亦能够较好地用于溢油鉴别.

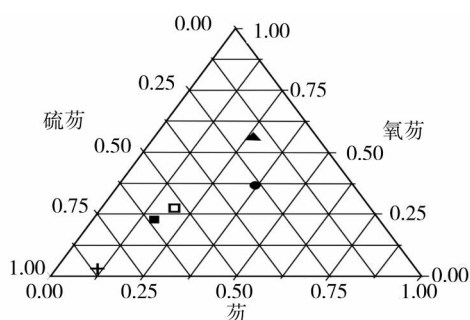


图3 三芴三角图

SX SC + ST SJ-1 SJ-2

Fig. 3 Triangular diagram of F-SF-OF

4 烷基化多环芳烃的特征比值

除分布模式外, 一系列烷基化多环芳烃的特征比值已被成功地作为溢油鉴别的指示物. 三环的芳烃, 尤其是烷基化的菲类和二苯并噻吩, 由于它们在油品中有较好的稳定性以及丰富的含量, 所以在溢油鉴定中被经常采用^[8-11]. 烷基化多环芳烃同系物的双比率, 例如, 对二甲基硫芴/二甲基菲和三甲基硫芴/三甲基菲比值、三甲基硫芴/三甲基菲与三甲基硫芴/三甲基芴比值和 4—6环芳烃/芳烃比值, 本研究中不同油中此类比值的参数不同, 相互间有显著性差异(图4), 芳烃相关比值参数的变异系数为 34.43%—72.69%, 而 SJ-1 和相应未风化样品 SJ-2 芳烃相关比值参数的变异系数仅为 6.51%—17.68% (表 1). 另外, 因为分子萘系列属于易挥发有机组分, 因此, 随着风化的进行, 萘的快速挥发特性使 SJ-2 相应风化样品 SJ-1 的 Naphs/ Dibens 值呈现降低趋势(图 4). 由此看来, Naphs/ Dibens 不能成为有效的油品鉴别指标, 而其它特征比值在风化过程中稳定性较高, 可作为油品鉴别指标.

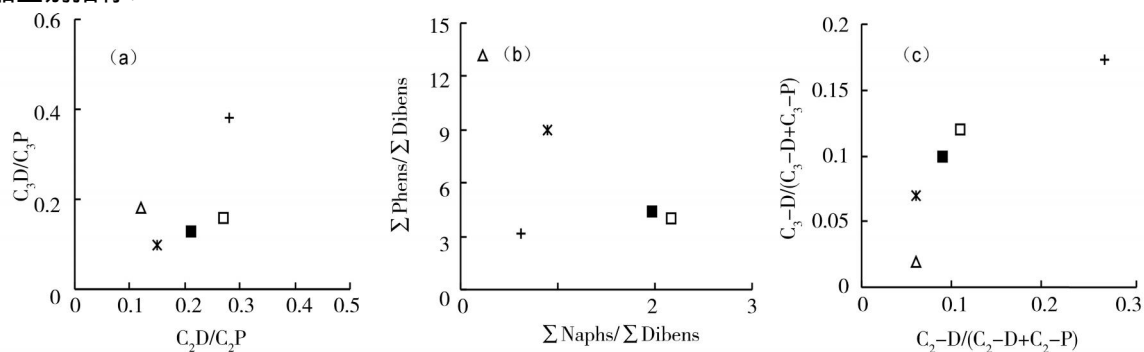


图4 芳烃参数比值相关图

x SX Δ SC ■ SJ-1 □ SJ-2 + ST

C₂D: 二甲基硫芴, C₂P: 二甲基菲, C₃D: 三甲基硫芴, Phens: 总菲系列, Dibens: 总硫芴系列, Naphs: 总苯系列

Fig. 4 Cross plots of aromatic hydrocarbon parameters

综上所述, 多环芳烃的相对分子质量大, 稳定性高, 环境中抗风化能力强于饱和烃, 烷基化多环芳烃同系物可较好地作为水体中溢油的环境归宿和油源鉴别的主要指示物. 不同油中同一芳烃比值参

数量值间有显著性差异；风化 1 周后相同油中同一芳烃烷基化多环芳烃的特征比值参数其变异系数为 6.51%—17.68%，成熟度指标变异系数通常小于 8%。烷基萘和“三芴”分布特征（反映有机质类型和沉积环境）、甲基萘指数和甲基菲指数（成熟度参数）以及烷基化多环芳烃同系物的双比率能够较好地用于溢油鉴别。

参 考 文 献

- [1] Li Jingui, Paul Philp, Meng Zifang et al., Aromatic Compounds in Crude Oils and Source Rocks and Their Application to Oil-Source Rock Correlations in the Tarim Basin, NW China [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2005, **25** (2) 251—268
- [2] 陈致林, 李素娟, 王忠, 低-中成熟演化阶段芳烃成熟度指标的研究 [J]. *沉积学报*, 1997, **15** (2) 192—197
- [3] Alexander R, Larcher A V, Kagi R I et al., The Use of Plant-Derived Biomarker for Correlation of Oils with Source Rocks in the Cooper/Eromango Basin Systems, Australia [J]. *The APEA Journal*, 1988, **28** 310—323
- [4] Radke M, Welte D H, Willsch H, Maturity Parameters Based on Aromatic Hydrocarbons: Influence of the Organic Matter Type [J]. *Organic Geochemistry*, 1986, **10** (1-3) 51—63
- [5] Radke M, Welte D H, The Methylphenanthrene Index (MPI): A Maturity Parameter Based on Aromatic Hydrocarbon [A]. *Advances in Organic Geochemistry* [C]. New York: J. Wiley and Sons, 1981, 504—511
- [6] George S C, Mark L, Summons R E et al., Constraining the Oil Charge History of the South Pepper Oilfield from the Analysis of Oil-bearing Fluid Inclusions [J]. *Organic Geochemistry*, 1998, **29** (1—3) 631—648
- [7] 丁安娜, 惠荣耀, 张中宁, 准格尔盆地白家海凸起湖相原油与烃源岩芳烃地球化学特征 [J]. *石油勘探与开发*, 1997, **24** (3) 15—20
- [8] 倪张林, 马启敏, 富丽娟等, 利用 GC 和 GC/MS 对溢油风化的鉴定 [J]. *环境化学*, 2008, **27** (2) 256—259
- [9] Page D S, Boehm P D, Douglas G S et al., The Natural Petroleum Hydrocarbon Background in Subtidal Sediments of Prince William Sound, Alaska, USA [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1996, **15** (8) 1266—1281
- [10] Douglas G S, Bence A E, Prince R C et al., Environmental Stability of Selected Petroleum Hydrocarbon Source and Weathering Ratios [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, **30** 2332—2339
- [11] Sauer T C, Michel J, Hayes M O et al., Hydrocarbon Characterization and Weathering of Oiled Intertidal Sediments along the Saudi Arabian Coast Two Years after the Gulf War Oil Spill [J]. *Environment International*, 1998, **24** 43—60

IDENTIFICATION OF WEATHERED CRUDE OILS BY AROMATIC HYDROCARBON FINGERPRINTING

WANG Chuan-yuan¹ HE Shi-jie² WANG Min³ HAN Guang-xuan¹ YANG Cui-yun¹

(1) Yantai Institute of Coastal Zone Research for Sustainable Development, CAS, Yantai, 264003, China;

2) College of Geography and Planning, Ludong University, Yantai, 264025, China;

3) School of Management Science and Engineering, Shandong Institute of Business and Technology, Yantai, 264003, China)

ABSTRACT

The products from simulated weathered experiment of different crude oils are analyzed by GC/MS technique. The feasibility, principle and efficient index of weathered oils identification with the applications of recognition of relative distribution patterns and biomarker of aromatic hydrocarbon based on geochemistry are discussed. Alkyl naphthalene and aromatic sulfur compounds are indicative of depositional environment, methyl naphthalene ratio and methylphenanthrene index increase with the thermal maturity. The results suggest that the diagnostic ratios of such biomarkers show distinct characteristics for different crude oils. For the weathered crude oils, the coefficient of variability of diagnostic ratios of alkylated PAHs and aromatic maturity parameters are respectively 6.51%—17.68% and less 8%. The distribution of alkyl naphthalene and aromatic sulfur compound, the diagnostic ratios of “source-specific” PAH compounds and the parameters of PAHs, such as MNR, MPI, Rc, may be used as the effective indicators of spilled oils. Such work may be particularly useful for accounting for legal liability of peacebreaker.

Keywords: weathered simulation, identification of spilled oils, aromatic hydrocarbons, biomarker