สารบ่งชี้ทางชีววิทยาสำหรับสหสัมพันธ์ทางธรณีเคมีของน้ำมันดิบ
จากแหล่งสิริกิติ์ แอ่งพิษณุโลก

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

นางสาวกุลวดี ล้อวงศ์งาม

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2533

ISBN 974-577-511-8

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

017012

BIOLOGICAL MARKERS FOR GEOCHEMICAL CORRELATION OF CRUDE OILS FROM SIRIKIT OILFIELD, PHITSANULOK BASIN

Miss Kulwadee Lawwongngam

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
Program of Petrochemistry
Graduate School
Chulalonhkorn University
1990

ISBN 974-577-511-8

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Thesis Title	Biological Markers for Geochemical Correlation of Crude Oils from Sirikit Oilfield, Phisanulok Basin
By	Miss Kulwadee Lawwongngam
Department	Petrochemistry
Thesis Advisor	Dr. Supawan Tantayanon
Thesis Co-Advisor	Dr. Rucha Phongpedchara

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

_______________ Dean of Graduate School

(Professor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)

Thesis Commitee

_______________ Chairman

(Associated Professor Piyasarn Prasertham, Ph.D.)

_______________ Thesis Advisor

(Assistant Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

_______________ Thesis Co-Advisor

(Dr. Rucha Phongpedchara)

_______________ Member

(Professor Chaiyudh Khanthaprab, Ph.D.)

_______________ Member

(Mr. Nares Satayarak)

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กุลวดี ล้อวงศ์งาม : สารบ่งชี้ทางชีววิทยาสำหรับสหพันธ์ทางธรณีเคมีของน้ำมันดิบจากแหล่งสิริกิติ์ แอ่งพิษณุโลก (BIOLIGICAL MARKERS FOR GEOCHEMICAL CORRELATION OF CRUDE OILS FROM SIRIKIT OILFIELD, PHITSANULOK BASIN) อ.ที่ปรึกษา : ผศ.ดร.ศุภวรรณ ตันตยานนท์ อ.ที่ปรึกษาร่วม : ดร.รุจา ฟองเพ็ชร 236 หน้า. ISBN 974-577-511-8

น้ำมันดิบจากแหล่งสิริกิติ์ แอ่งพิษณุโลก ถูกนำมาวิเคราะห์โดยเทคนิคต่างๆ ทางธรณีเคมี เพื่อศึกษาทางด้านสารอินทรีย์ต้นกำเนิด (source material) สภาพแวดล้อมในการสะสมตะกอน (depositional environment) แมททัวริตี้ (maturity) และอัตราการย่อยสลายโดยจุลอินทรีย์ (biodegradation effect)

น้ำมันดิบจะถูกแยกออกเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว สารอะโรแมติก และสารที่มีไนโตรเจน ซัลเฟอร์และออกซิเจนในองค์ประกอบ โดยวิธีทินเลเย่อร์โครมาโตรกราฟฟี่ (Thin Layer Chromatography) สารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวจะถูกแยกสารนอร์มอลอัลเคนออกจากสารไอโซ-อัลเคนต่อมาโดยใช้โมเล็คคิวล่าร์ซิฟวิ่ง สารประกอบส่วนต่างๆที่แยกได้จะนำไปวิเคราะห์โดยวิธี แกส-โครมาโตรกราฟฟี่ (GC) แกสโครมาโตรกราฟฟี่ที่มีตัวตรวจสอบชนิดจับอิออน (GC-Ion Trap Detector) แกสโครมาโตรกราฟฟี่/ แมสสเป็คโตรเมททรี่/แมสสเป็คโตรเมททรี่ (GC/MS/MS) และคาร์บอนไอโซโทปแมสสเป็คโตรเมททรี่ (Carbon Isotope Mass Spectrometry)

ผลจากการศึกษาแสดงความเข้มข้นของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวมีปริมาณสูงและไม่มีผลปรากฏจากการย่อยสลายโดยจุลอินทรีย์ในน้ำมัน อัตราส่วนระหว่างสารพริสเทนต่อสารไฟเทน (i-C19/i-C20) มีค่าสูงแสดงถึงสภาพแวดล้อมในการสะสมตะกอนสารอินทรีย์ที่มีก๊าซออกซิเจนปะปน สารนอร์มอลอัลเคนที่มีจำนวนคาร์บอน 17 ตัว ปรากฏความเข้มข้นสูง และปรากฏสารเซสควิเทอเพน (sesquiterpane) และไดเทอเพน (diterpane) ความเข้มข้นของสารโฮเพน (hopane) เปรียบเทียบกับสารสเตียเรน (sterane) มีค่าสูง และจากการเขียนกราฟวิเคราะห์โดยค่าคาร์บอน-ไอโซโทประหว่างสารไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวและสารอะโรแมติก บ่งชี้ว่าน้ำมันดิบจากแหล่งสิริกิติ์ เกิดจากสารอินทรีย์ผสมระหว่างสาหร่าย (algae), แบคทีเรีย (bacteria) และพืชชั้นสูง (higher plant) สารบ่งชี้สเตียเรนที่มีคาร์บอน 29 ตัว ปรากฏความเข้มข้นสูง และการปรากฏสาร 8,14-ซีโคโฮเพน (secohopane) แสดงถึงผลจากการย่อยสลายตะกอนโดยจุลอินทรีย์ ที่อาจเกิดขึ้นได้ในขั้นตอนวิวัฒนาการของการเกิดน้ำมันในขั้นระยะไดอะเจเนซิส (diagenesis)

ค่าตัวแปรต่างๆสำหรับศึกษาถึงแมททัวริตี้ของน้ำมันดิบจากแหล่งสิริกิติ์พบว่า น้ำมันดิบจากแหล่งดังกล่าวมีแมททัวริตี้ต่ำ (low maturity) ความเข้มข้นของสารสเตียเรนไอโซเมอร์ที่ต่ำกว่าปกติและอัตราส่วนระหว่างสารมอริเทนต่อสารโฮเพน (moretane/hopane) ที่มีค่าสูงกว่าปกติ อาจเป็นผลจากสารอินทรีย์ที่เป็นองค์ประกอบเฉพาะในสาหร่ายที่ให้น้ำมันดิบในแอ่งนี้หรือผลกระทบโดยปฏิกิริยาที่มีการปะปนของอนุภาคถ่านในตะกอนสารอินทรีย์ และ/หรืออิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาที่มีผลต่อความสมบูรณ์ของปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชั่น ที่เกิดขึ้นเนื่องมาจากการจมตัวอย่างรวดเร็วของตะกอนในแอ่งพิษณุโลก

ภาควิชา ปิโตรเคมี—โพลีเมอร์	ลายมือชื่อนิสิต ______
สาขาวิชา ปิโตรเคมี	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ______
ปีการศึกษา 2532	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ______

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

KULWADEE LAWWONGNGAM : BIOLOGICAL MARKERS FOR GEOCHEMICAL CORRELATION OF CRUDE OILS FROM SIRIKIT OILFIELD, PHITSANULOK BASIN. THESIS ADVISOR : ASS. PROF. DR. SUPAWAN TANTAYANON, THESIS CO-ADVISOR : DR. RUCHA PHONGPEDCHARA, 236 PP. ISBN 974-577-511-8

Crude oil samples from the Sirikit Oilfield in Phitsanulok Basin were analysed by using a variety of geochemical techniques in order to determine source material, nature of depositional environment, maturity and the degree of biodegradation effect.

Separation of saturates, aromatics and NSO compounds by thin layer-chromatography and the molecular sieving for separation of isoalkanes and n-alkanes were conducted. Analyses were performed by GC, GC-Ion Trap detector, GC-MS/MS and isotope mass spectrometer.

Results show the Sirikit crude oils containing high concentrations of saturated hydrocarbons with no observable effects of biodegradation. High Pr/Ph ratios suggest an oxic depositional environment. n-Alkanes dominated by n-C_{17}, presence of sesquiterpanes and diterpanes, relatively high values of the hopane/sterane ratio and carbon isotope plot of saturate and aromatic fractions imply mixed organic source materials of algae, bacteria and terrigenous higher plants of the oils. The predominance of C_{29} steranes is also ubiquitous. high concentration of 8,14-secohopanes suggests that the source materials of these oils may have been affected by microbial degradation in the early stages of diagenesis.

Several maturity parameters corroborate the relative immaturity of the Sirikit oils from the Phitsanulok Basin. Anomalously low values for sterane isomer ratios and high moretane/hopane ratios might indicate the effects from dispersed coal particles in the sources and/or high heating rates upon the isomerization prosesses during rapid burial events of this basin.

ภาควิชา ปิโตรเคมี—โพลีเมอร์	ลายมือชื่อนิสิต
สาขาวิชา ปิโตรเคมี	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ปีการศึกษา 2532	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincerest appreciation to my advisor and co-advisor, Dr. Supawan Tantayanon and Dr. Rucha Phongpedchara, for their guidances in suggesting this project as my masters thesis. I am very thankful to Professor Dr. R. Paul Philp for his direction throughout the project, his financial support and the provided scientific expertise which made this project possible. I would also like to thank Dr. John D. Pigott for his suggestion through this research and the other studies.

Special thanks go to Dr. Piyasarn Praserttham of Chemical Engineering Department, Dr. Chaiyudh Khanthaprab of Geology Department and Mr. Nares Sattayarak, Chief of Petroleum Data Processing Section from Mineral Fuels Division for serving on my thesis committee. My parents and all my friends who both encouraged and were helpful for my coming to do this research are also appreciated. Specifically, Alfredo Galvez, Chung Ping Yu, Tim Ruble, John Allen, Scott Imbus, Allen Bakel and Dr. Marc Helman all contributed to this research either by technical help or helpful conversations.

I am indebted to the Thai Shell Exploration Company and Department of Mineral Resources for the oil samples. Credit is also due to the School of Geology and Geophysics of the University of Oklahoma for its facilities and resources which were available to me during this study.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

TABLE OF CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (Thai)....................................iv

ABSTRACT (English).................................v

ACKNOWLEDGEMENTS..................................vi

LIST OF ILLUSTRATIONS..............................x

LIST OF TABLES....................................xi

CHAPTER

I INTRODUCTION......................................1

II OBJECTIVE..14

III GEOLOGICAL SETTING...............................15

IV THE GEOCHEMICAL SIGNIFICANCE AND APPLICATIONS OF SOME BIOMARKERS.........................23
- N-alkanes...25
- Isoprenoids.......................................30
- Sesquiterpanes....................................35
- Diterpanes..37
- Extended Tricyclic Terpanes.......................40
- Tetracyclic Terpanes..............................42
- Pentacyclic Triterpanes...........................43
- Steranes..49
- Methylsteranes....................................54
- Aromatic Compounds................................56
- Stable Carbon Isotopes............................58

V MARINE AND LACUSTRINE BIOMARKERS..................63
- Marine Depositional Environments..................67
- Marine Evaporitic.................................67
- Marine Carbonate..................................70
- Marine Deltaic....................................71
- Lacustrine Depositional Environment...............73
- Lacustrine Freshwater.............................74
- Lacustrine Saline Water...........................76

VI EXPERIMENTAL PROCEDURE...........................80
- Removal of Asphaltenes............................80
- Thin Layer Chromatography.........................82
- Molecular Sieving.................................82
- Gas Chromatography................................83
- Gas Chromatography-Ion Trap Detector..............83
- Gas Chromatography-Mass Spectometry...............84
- Stable Carbon Isotope Mass Spectrometry...........85

VII RESULTS....................................87
BIOMARKER CHARACTERISTICS .
N-alkanes....................................87
Isoprenoids....................................94
Bicyclic Sesquiterpanes....................................95
Diterpanes....................................98
Tricyclic Terpanes....................................100
Tetracyclic Terpanes....................................101
8,14-Secohopanes....................................102
Pentacyclic Hopanes....................................103
Steranes....................................106
4-Methylsteranes....................................110
Aromatic Compounds....................................110
Stable Carbon Isotopes....................................113

VIII DISCUSSION....................................116
Sources....................................116
The Depositional Environment....................................127
Maturity....................................130
Alteration Reactions....................................137

IX CONCLUSIONS....................................140

REFERENCES....................................145

APPENDICES

I. MOLECULAR STRUCTURES....................................159

II. COMPILATION OF RIC MASS FRAGMENTOGRAM OF B/C FRACTIONS....................................167

III. COMPILATION OF M/Z 123 MASS FRAGMENTOGRAM OF B/C FRACTIONS....................................172

IV. COMPILATION OF M/Z 191 MASS FRAGMENTOGRAM OF B/C FRACTIONS....................................177

V. COMPILATION OF GAS CHROMATOGRAM OF SATURATE FRACTIONS OF OIL SAMPLES....................................182

VI. COMPILATION OF GAS CHROMATOGRAM OF PRISTANE AND PHYTANE OF OIL SAMPLES....................................187

VII. COMPILATION OF M/Z 123 MASS FRAGMENTOGRAM OF BICYCLIC SESQUITERPANES OF OIL SAMPLES....................................191

VIII. COMPILATION OF M/Z 123 MASS FRAGMENTOGRAM OF DITERPANES OF OIL SAMPLES....................................196

IX. COMPILATION OF M/Z 191 MASS FRAGMENTOGRAM OF TRICYCLIC AND TETRACYCLIC TERPANES OF OIL SAMPLES....................................201

X. COMPILATION OF M/Z 123 MASS FRAGMENTOGRAM OF 8,14-SECOHOPANES OF OIL SAMPLES................206

XI. COMPILATION OF M/Z 191 MASS GRAGMENTOGRAM OF PENTACYCLIC HOPANES OF OIL SAMPLES............211

XII. COMPILATION OF M/Z 217 MASS FRAGMENTOGRAM OF SHORT CHAIN STERANES OF OIL SAMPLES...........216

XIII. COMPILATION OF M/Z 217 MASS FRAGMENTOGRAM OF STERANES (C_{27}-C_{29}) OF OIL SAMPLES.............221

XIV. COMPILATION OF M/Z 231 MASS FRAGMENTOGRAM OF METHYLSTERANES OF OIL SAMPLES.................226

XV. COMPILATION OF M/Z 128, 142, 156, 178, 192, AND 206 MASS FRAGMENTOGRAM OF AROMATIC FRACTIONS OF OIL SAMPLES.......................231

BIOGRAPHY..236

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLE PAGE

1. SUBDIVISION OF K SAND RESERVOIR (MAIN RESERVOIR OF SIRIKIT OIL) IN LAN KRABU FORMATION...........22

2. EFFECTS OF BIODEGRADATION ON CHEMICAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF CRUDE OILS................27

3. CLASSIFICATION OF BIODEGRADED CRUDE OILS ACCORDING TO THE SEVERITY OF BIODEGRADATION 28

4. IDENTIFICATION OF TRITERPANES OF M/Z 191 SHOWN IN FIGURE 15...............................48

5. IDENTIFICATION OF STERANES OF M/Z 217 SHOWN IN FIGURE 16...............................52

6. SUMMARY OF BIOMARKER PARAMETERS BASED ON STERANES AND TRITERPANES IN PETROLEUM STUDIES.............53

7. MATURITY PARAMETERS FROM AROMATIC COMPOUNDS......57

8. THE DIFFERING ASPECTS OF BETWEEN LACUSTRINE AND MARINE ENVIRONMENTS OF DEPOSITION............65

9. CRUDE OIL EXAMINED IN THIS STUDY..................88

10. IDENTIFICATIONS OF TERPANES IN THE SIRIKIT CRUDE OIL CHROMATOGRAM SHOWN IN FIGURE 22........90

11. COMPOSITIONAL ANALYSIS DATA OF THE SIRIKIT OIL SAMPLES....................................92

12. THE BIOMARKER PARAMETERS OF THE SIRIKIT CRUDE OIL COMPOSITIONS...........................96

13. THE BIOMARKER PARAMETERS FROM TRITERPANES DISTRIBUTION OF THE SIRIKIT OIL SAMPLES.........104

14. THE BIOMARKER PARAMETERS FROM STERANES DISTRIBUTION OF THE SIRIKIT OIL SAMPLES.........107

15. THE BIOMARKER PARAMETERS OF AROMATIC HYDROCARBON FRACTION OF THE SIRIKIT OIL SAMPLES.............112

16. THE STABLE CARBON ISOTOPE ($\delta^{13}C$) OF SATURATE AND AROMATIC FRACTION OF THE SIRIKIT OILS......114

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF ILLUSTRATIONS

FIGURE PAGE

1. GENERAL SCHEME OF EVOLUTION STAGES OF ORGANIC MATTER IN SEDIMENT IN GEOSPHERE....................4

2. DIAGENETIC PATHWAY FROM ORGANIC BIOPOLYMER MOLECULES TO KEROGEN AND BIOMARKER OR GEOCHEMICAL FOSSIL IN THE DIAGENESIS STAGE.......5

3. HYDROCARBON GENERATION SCHEME ACCORDING TO THE PARTICULAR GEOLOGICAL CONDITION: TYPE OF KEROGEN, BURIAL HISTORY AND GEOTHERMAL GRADIENT...........6

4. EXAMPLES OF RESERVOIR STYLES FOR HYDROCARBON MIGRATION AND ACCUMULATION........................10

5. DISPLACEMENT AND SEGREGRATION BETWEEN OIL AND GAS DURING MIGRATION IN AN ANTICLINAL RESERVOIR BY HYDRODYNAMIC FLOW.....................12

6. REGIONAL STRUCTURAL FRAMEWORK OF LOCATION MAP OF THE SIRIKIT OILFIELD, PHISANULOK BASIN, ONSHORE THAILAND................................16

7. THE STRATIGRAPHIC CROSS SECTION OF THE PHISANULOK BASIN...........................17

8. DEPOSITION MODEL FOR HIGHLY CONSTRUCTIVE LOBATE DELTAS OF LAN KRABU FORMATION............18

9. THE EFFECT OF BIODEGRADATION ON N-ALKANE DISTRIBUTION OF CRUDE OIL..........................26

10. DIAGENETIC PATHWAYS FROM PHYTOL TO PRISTANE (C_{19}) AND PHYTANE (C_{20})............................32

11. DISTRIBUTION CHROMATOGRAM OF HEAD-TO-TAIL AND HEAD-TO-HEAD ISOPRENOIDS IN CRUDE OIL...........34

12. DISTRIBUTION OF BICYCLIC SESQUITERPANES IN TERRESTRIAL CRUDE OIL FROM NEW ZEALAND.......36

13. DISTRIBUTION OF DITERPENOIDS IN CRUDE OILS FROM GIPPSLAND BASIN, AUSTRALIA..................39

14. (A) MASS FRAGMENTOGRAM (M/Z 191) OF THE TRICYCLIC AND TETRACYCLIC TERPANES IN CRUDE OIL FROM CONGO AND (B) EXTENDED SERIES OF TRICYCLIC TERPANES PAST 40 IN CALIFORNIA CRUDE OIL.......41

15. DISTRIBUTION OF HOPANE-TYPE TRITERPANES IN AUSTRALIA CRUDE OIL....48

16. DISTRIBUTION OF STERANES IN AN ALASKA CRUDE OIL AT MASS ION M/Z 217....51

17. DISTRIBUTION OF C_{30} METHYLSTERANES IN SADLEROCHIT, ALASKA (MARINE) CRUDE....55

18. DISTRIBUTION OF AROMATIC HYDROCARBONS IN ORGANIC SOURCE ROCK....57

19. HISTOGRAMS OF CANONICAL VARIABLE (CV) FOR $\delta^{13}C_{ARO}$ VERSUS $\delta^{13}C_{SAT}$....61

20. ISOTOPIC COMPOSITION AND GAS CHROMATOGRAPH OF BIODEGRADED AND NONDEGRADED MARINE AND NONMARINE OILS....62

21. FLOW DIAGRAM OF EXPERIMENTAL PROCEDURE....81

22. MASS CHROMATOGRAM OF BIOMARKERS DISTRIBUTION OF SIRIKIT CRUDE OIL....89

23. $\delta^{13}C$ ISOTOPIC COMPOSITIONS OF SATURATE AND AROMATIC HYDROCARBON FRACTION OF SIRIKIT OIL SAMPLES FOLLOWED SOFER TYPE PLOT....115