

细菌降解气轻烃组成及气源对比

张林晔^① 李钜源 李祥臣 唐洪三

(胜利石油管理局地质科学研究院, 山东东营 257015)

本文讨论了济阳拗陷孤岛等地浅层天然气的地球化学特征, 这些天然气曾遭受过严重的细菌降解。由于细菌降解作用改变了该天然气原有的地球化学面貌, 使气源对比发生困难。本文利用天然气重烃富集技术, 在天然气中检测出了甾萜生物标志物, 并借助稀有气体同位素资料, 确定了该类气体的气源, 为明确勘探目标提供了依据。

关键词 细菌降解 轻烃 气源对比 天然气 济阳拗陷

第一作者简介 张林晔 女 40岁 博士 有机地球化学

细菌降解对已形成的油气次生改造所带来的轻烃组成的变化这一自然现象, 在十几年前就引起了地球化学家们的注意。Schaefer(1979)首先用氢吹脱法获得了一个典型细菌降解油的轻烃组成色谱图。Г·Л·КУРБЕКШИИ(1983)系统地研究了不同降解级别汽油馏份中烃类组成的特征。James 和 Burns(1984)对澳大利亚、加拿大的生物降解天然气进行了研究。张林晔、李学田(1990、1991)对中国济阳拗陷天然气细菌降解的特征进行了探讨。由于细菌降解作用对天然气轻烃组成部分的改造使得这类气体的气源对比有较大的困难, 但细菌对油气改造首先影响的是小分子, 其次才是重质部分(据 Schaefer, 1979)笔者在研究该类气体轻烃组份的基础上, 进一步利用了天然气重烃富集技术、结合稀有气体同位素分析资料、追索了该类气体的气源。

1 轻烃组成特征

ГЛКУРБЕКШИИ(1985)对深成热解过程和生物降解过程中轻烃组份变化的系统研究表明, 深成热解的程度越高, 双甲基和单甲基支链烷烃越少。细菌降解作用恰恰相反, 细菌降解的程度越高, 双甲基和单甲基支链烷烃越多, 并提出了不同降解级别的烷烃变化系列。见表 1。

笔者在济阳拗陷的渤南、孤岛、孤东、垦西分别采集了样品做轻烃分析, 结果见表 2。实验结果表明, 孤岛、孤东、垦西地区的浅层气, 基本处在 ГЛКУРБЕКШИИ 提出的降解级别的第六级, 个别处在第四级, 而在渤南沙三段采集的油伴生气没有遭受细菌降解。

2 稀有气体同位素特征

孤岛、孤东、垦西油气田位于沾化凹陷中部偏南, 是济阳拗陷浅层气储量最大的油气田,

① 张林晔, 北京市 910 信箱研究生部 94 博士生, 100083

表 1 细菌降解作用轻烃浓度系列变化

降解阶段	浓 度 顺 序
未降解	$nC_6 > 2MP > 3MP > 2.3DMB > 2.2DMB$
第一阶段降解	$nC_6 > 3MP > 2MP > 2.3DMB > 2.2DMB$
第二阶段降解	$3MP > nC_6 > 2MP > 2.3DMB > 2.2DMB$
第三阶段降解	$3MP > 2MP > nC_6 > 2.3DMB > 2.2DMB$
第四阶段降解	$3MP > 2MP > 2.3DMB > nC_6 > 2.2DMB$
第五阶段降解	$3MP > 2.3DMB > 2MP > nC_6 > 2.2DMB$
第六阶段降解	$2.3DMB > 3MP > 2MP > nC_6 > 2.2DMB$
第七阶段降解	nC_6 全部消失, 然后是 2MP, 直至全部烷烃消失

表 2 沾化凹陷天然气轻烃浓度系列变化

地区	井 名	层位	浓 度 顺 序
渤南	义 99-2	Es ³	$nC_6 > 2MP > 3MP > 2.3DMB > 2.2DMB$ 未降解
孤 岛	孤南 24-1	Ng	$2.3DMB > 3MP > 2MP > nC_6 > 2.2DMB$ (6)
	气中 11-13	Ng	$2.3DMB > 3MP > 2MP > 2.2DMB > nC_6$ (6)
	气中 18-3	Ng	$2.3DMB > 2.2DMB > 2MP \approx 3MP > nC_6$ (6)
	气中 6-13	Nm	$2.3DMB > 2.2DMB > 2MP \approx 3MP \approx nC_6$ (6)
	西 1-11	Nm	$2.3DMB > 2.2DMB > 2MP > 3MP \approx nC_6$ (6)
	气中 7-5	Ng	$2.3DMB > 2MP \approx 3MP \approx nC_6 > 2.2DMB$ (6)
	气南 15-3	Ng	$2.3DMB > 3MP > 2MP > 2.2DMB \approx nC_6$ (6)
孤 东	孤东 2-13 气 55	Ng	$2MP > 3MP > 2.3DMB > nC_6 > 2.2DMB$ (4)
	孤东 10	Ng	$3MP > 2MP > 2.3DMB > nC_6 > 2.2DMB$ (4)
	孤东 19	Nm	$2.3DMB > 3MP > 2.2DMB > 2MP > nC_6$ (6)
垦 西	垦气 12	Ng	$2.3DMB > 2.2DMB > 2MP > 3MP > nC_6$ (6)
	垦 71-53	Ng	$2.3DMB > nC_6 > 2.2DMB > 2MP > 3MP$ (6)

该区浅层气的气源一直是人们关心的问题。据钻井资料揭示, 该区沉积了巨厚的中古生界地层, 特别是在石炭二叠系和中下侏罗统近 500m 的沉积中都含有黑色炭质泥岩及煤层。在孤岛、孤东凸起的四周, 下第三系沉积逐层超覆, 下第三系馆陶组沉积覆盖整个凸起。因此, 该区浅层气有可能来自下第三系沉积岩, 也有可能来自深部的石炭二叠系和中下侏罗系地层。为探索气源, 明确勘探目标, 对这个地区的天然气稀有气体同位素进行了普查, 以了解其形成的年代。

目前常用 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 值来确定天然气的年龄, 一般认为 ^{36}Ar 是地球形成时的原生元素, 主要富集于大气中。 ^{40}Ar 则是 ^{40}K 放射衰变而成。因此, 它是时间的函数, 地质年代越老, ^{40}Ar

含量越高, $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值越高。据中国科学院兰州所对华北地区含油气盆地(辽河、东濮)的研究表明,凡由沙河街组形成的天然气应当具有较低的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, 一般情况应在 400 左右, 凡与古生界、石炭—二叠系有关的天然气应大于 800。

从表 3 可以看出, 孤岛、孤东、垦西地区馆陶、明化镇组的天然气 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 小于 400, 具有比较小的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 积累效应, 它的气源岩是年青的地层, 即下第三系沉积岩。

表 3 稀有气体同位素 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 特征

井名	层位	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	井名	层位	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$
义 99-2	Es ³	260.3	垦气 6	Ng	268.9
气中 7-5	Ng	255.4	孤东 3-20 气 36	Nm	333.0
中 11-9	Nm	358.3	孤东 4-22 气 32	Nm	340.5
中 15-3	Nm	356.9	孤东 2-13 气 55	Ng	339.9
中 3-5	Ng	361.8	孤东 4-12 气 18	Ng	317.8
垦 71-53	Ng	301.5			

3 气源对比

稀有气体同位素分析结果已经证实, 该区浅层气主要来自第三系沉积岩, 为了查清这些天然气与哪类第三系烃源岩有关, 本文利用了天然气重烃富集技术, 在天然气中检测出了甾萜等生物标志化合物[一般需要天然气样品量 1 升(20 个大气压)], 见图 1、图 2。可直接利用天然气的甾萜对源岩中的甾萜进行对比。

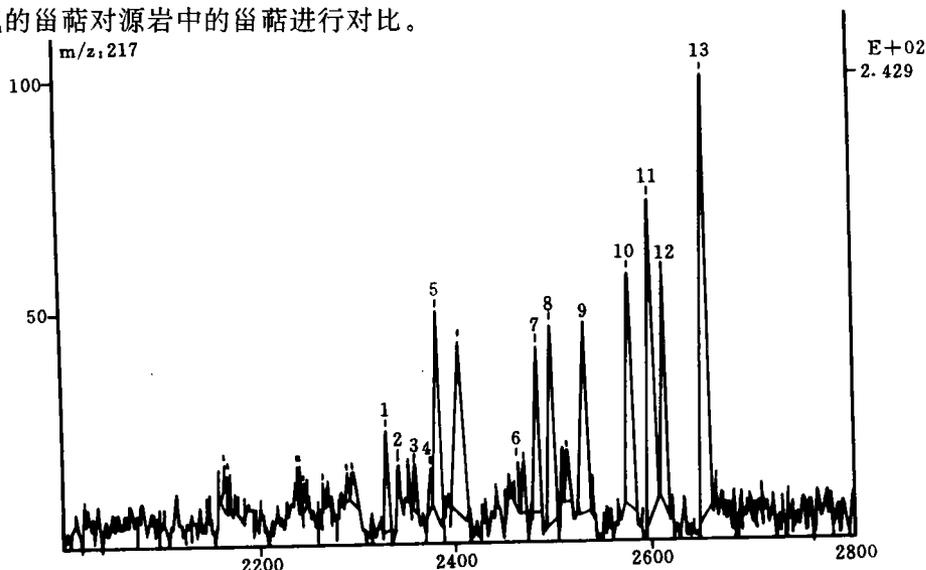


图 1 天然气(孤岛中 3-5)甾萜 m/z217 质量色谱图

(图中峰号见表 4)

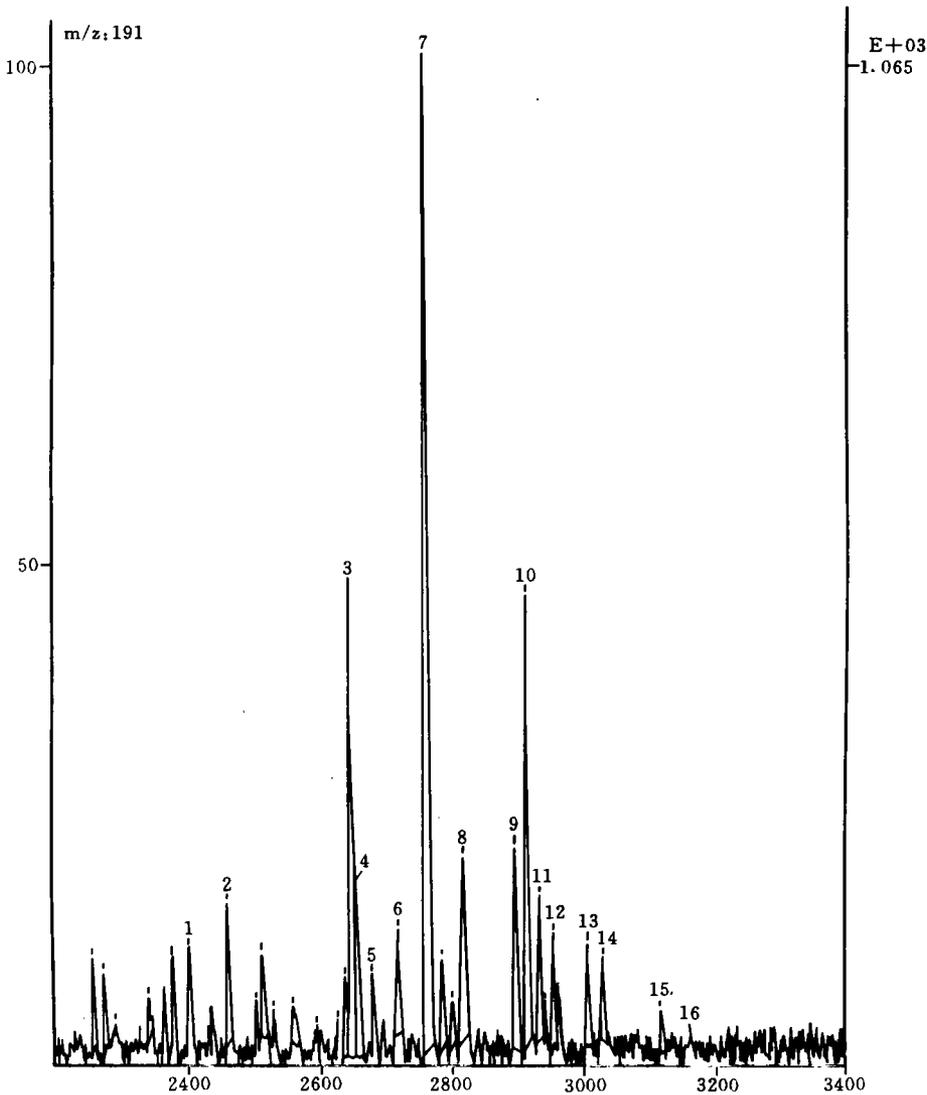


图 2 天然气(孤岛中 3-5)三萜烷 m/z 191 质量色谱图

(图中峰号见表 5)

这三个地区天然气中甾萜化合物分布极为相似。甾萜都具有 C_{29} 优势,见图 3。

萜类化合物中,具有完整的 $C_{29} \sim C_{30}$ 藿烷系列。突出的特点是 C_{31} 藿烷 R 构型向 S 构型的转化远远滞后于 C_{32} 以上藿烷的转化。 $C_{29} \sim C_{31} \beta\alpha$ 莫烷系列发育。伽马蜡烷/ C_{30} 藿烷为 0.08 ~ 0.55。四环萜/ C_{26} 三环萜大于 0.3,特别是垦西地区天然气富含四环萜、四环萜/ C_{26} 三环萜的比值高达 1.59。表明该区的天然气可能有较多陆源输入。

在研究天然气甾萜烷化合物分布的基础上,进一步普查了沾化凹陷第三系甾萜化合物分布。对比结果表明,这类天然气与沾化凹陷各层系富含壳质组、镜质组的 II 型 ~ III 型烃源岩的甾萜指纹化合物相关。孤南沙一段富含腐泥组的 I 型烃源岩可能也做出了一定贡献。见

图 1

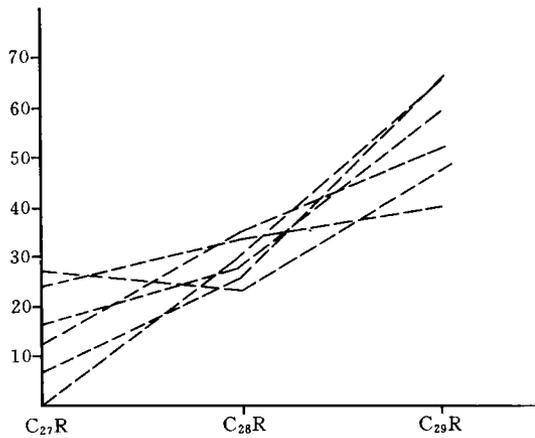


图 3 天然气中甾烷 $\alpha\alpha\alpha\text{C}_{27}$ 、 C_{28} 、 C_{29} (R) 的分布图

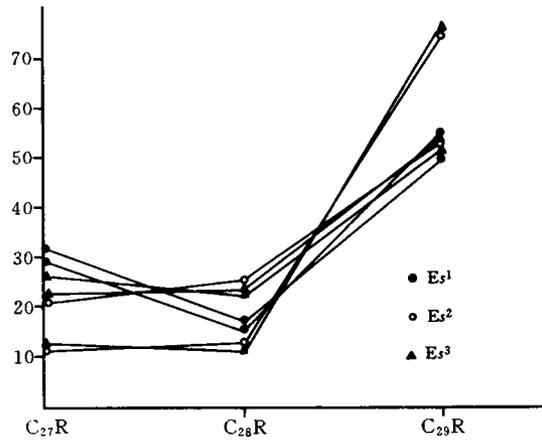


图 4 可能甾烷岩甾烷 $\alpha\alpha\alpha\text{C}_{27}$ 、 C_{28} 、 C_{29} (R) 分布图

- 1 Es¹孤南 29 Es¹ 2600.0m, 深灰色泥岩;
孤南 29 Es¹ 2601.00m, 灰色泥岩;
- 2 Es²孤南 131-4 Es² 3406.6~3413.2m, 深灰色泥岩;
孤南 18 Es² 3031.77~3032.67m, 灰色泥岩;
- 3 Es³埕 104 Es³ 2299.7m, 灰色泥岩;
埕 84 Es³ 2403.40m, 灰色泥岩;
孤南 30 Es³ 3541.93m, 深灰色砂质泥岩

表 4 甾烷鉴定表

峰号	分子式	分子量	化 合 物 名 称
1	C ₂₇ H ₄₈	372	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-胆甾烷(20S)
2	C ₂₇ H ₄₈	372	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-异胆甾烷(20R)
3	C ₂₇ H ₄₈	372	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-异胆甾烷(20S)
4	C ₂₇ H ₄₈	372	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-胆甾烷(20R)
5	C ₂₉ H ₅₂	400	13 β (H), 17 α (H)-重排甾烷(20S)
6	C ₂₈ H ₅₀	386	24-甲基, 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-胆甾烷(20S)
7	C ₂₈ H ₅₀	386	24-甲基, 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-异胆甾烷(20R)
8	C ₂₈ H ₅₀	386	24-甲基, 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-异胆甾烷(20S)
9	C ₂₈ H ₅₀	386	24-甲基, 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-胆甾烷(20R)
10	C ₂₉ H ₅₂	400	24-乙基, 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-胆甾烷(20S)
11	C ₂₉ H ₅₂	400	24-乙基, 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-异胆甾烷(20R)
12	C ₂₉ H ₅₂	400	24-乙基, 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-异胆甾烷(20S)
13	C ₂₉ H ₅₂	400	24-乙基, 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-胆甾烷(20R)

表 5 三萜烷鉴定表

峰号	分子式	分子量	化合物名称
1	C ₂₇ H ₄₆	370	18α(H)-22,29,30-三降新藿烷(C ₂₇ Ts)
2	C ₂₇ H ₄₆	370	17α(H)-22,29,30-三降藿烷(Tm)
3	C ₂₉ H ₅₀	398	17α(H),21β(H)-30-降藿烷(Tm)
4	C ₂₉ H ₅₀	398	18α(H)-30-降新藿烷(C ₂₉ Ts)
5	C ₃₀ H ₅₂	412	17α(H)-重排藿烷
6	C ₂₉ H ₅₀	398	17β(H),21α(H)-30-降莫烷
7	C ₃₀ H ₅₂	412	17α(H),21β(H)-藿烷
8	C ₃₀ H ₅₂	412	17β(H),21α(H)-莫烷
9	C ₃₁ H ₅₄	426	17α(H),21β(H)-30-升藿烷(22S)
10	C ₃₁ H ₅₄	426	17α(H),21β(H)-30-升藿烷(22R)
11	C ₃₀ H ₅₂	412	伽玛蜡烷
12	C ₃₁ H ₅₄	426	17β(H),21α(H)-30-升莫烷(22S)
13	C ₃₂ H ₅₆	440	17α(H),21β(H)-30,31-二升藿烷(22S)
14	C ₃₂ H ₅₆	440	17α(H),21β(H)-30,31-二升藿烷(22R)
15	C ₃₃ H ₅₈	454	17α(H),21β(H)-30,31,32-三升藿烷(22S)
16	C ₃₃ H ₅₈	454	17α(H),21β(H)-30,31,32-三升藿烷(22R)
17	C ₃₄ H ₆₀	468	17α(H),21β(H)-30,31,32,33-四升藿烷(22S)
18	C ₃₄ H ₆₀	468	17α(H),21β(H)-30,31,32,33-四升藿烷(22R)
19	C ₃₅ H ₆₂	482	17α(H),21β(H)-30,31,33,34-五升藿烷(22S)
20	C ₃₅ H ₆₂	482	17α(H),21β(H)-30,31,33,34-五升藿烷(22R)

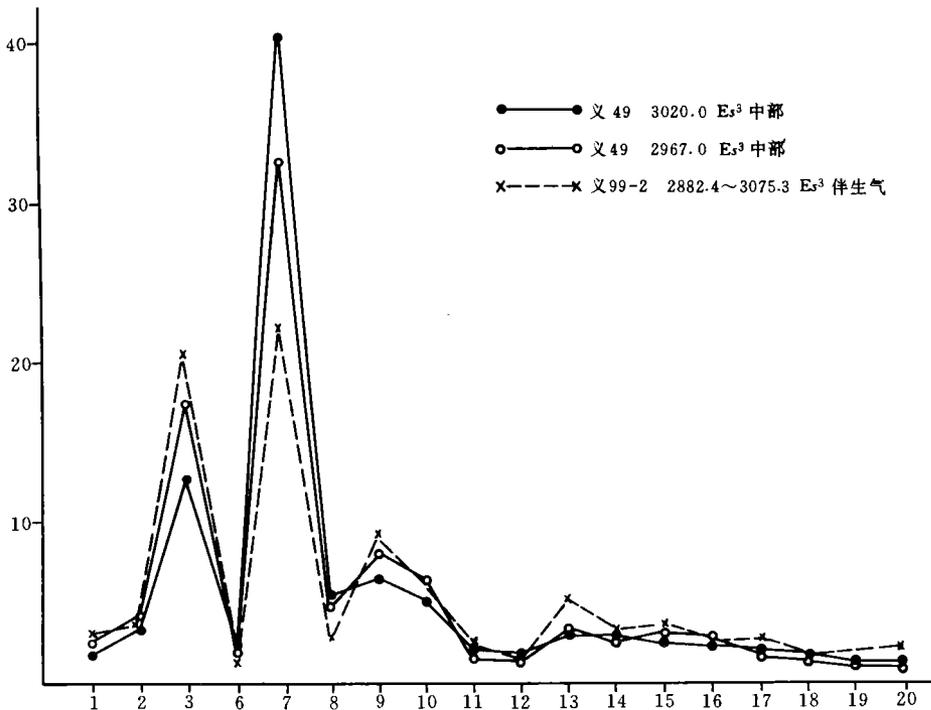


图 5 三萜类气源对比图
(图中 x 轴的数字意义同表 5 编号)

在渤海湾地区陆相烃源岩成因分类图上,这些气源岩多数分布在 I₂、II₂ 区,也有部分点分布在 I-I₁ 区(图 6)。

在渤海洼陷采集的沙三段伴生气义 99-2 与渤南洼陷沙三中 I 型源岩具有相似的指纹化合物(见图 7、图 8)。

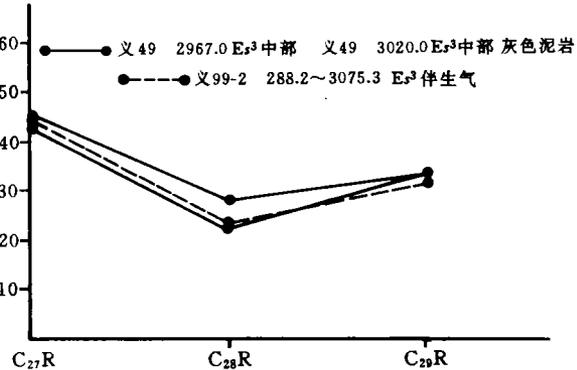
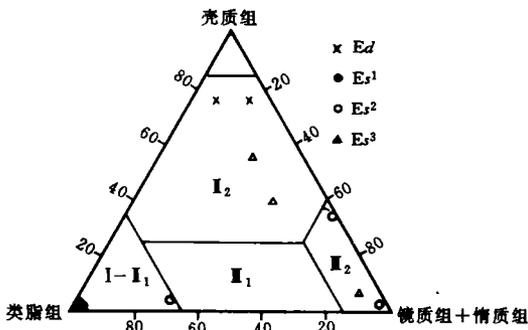


图 6 渤海湾地区陆相烃源岩成因分布图

图 7 渤南洼陷沙三段天然气烷烃气源对比图

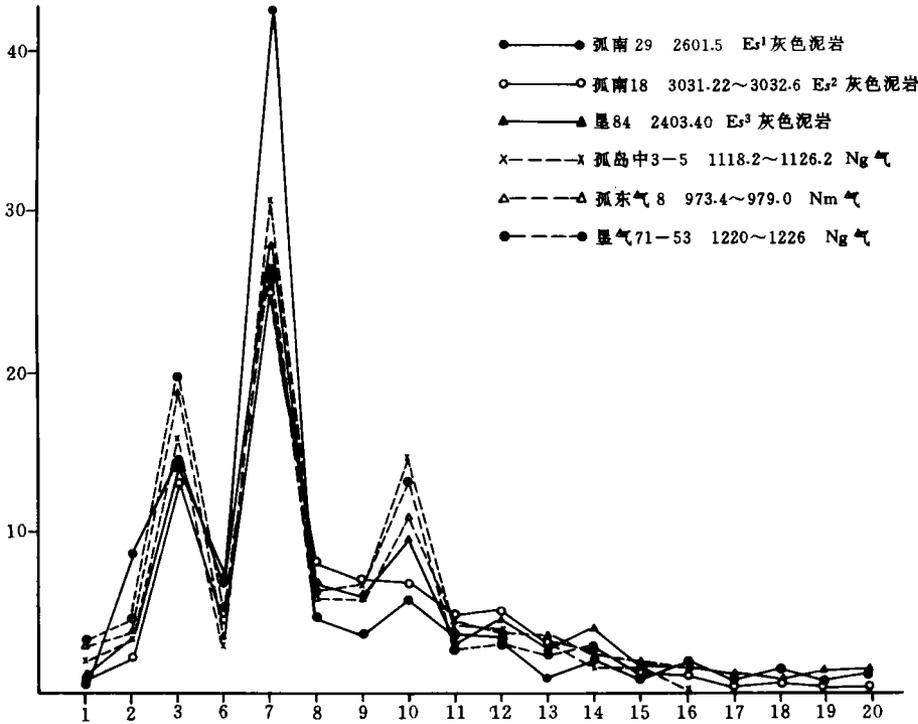


图 8 渤南沙三段天然气烷烃类气源对比图

4 结论

细菌降解对轻烃组份的改造随降解程度加深双甲基支链和单甲基支链增多,与深成热解对异构烷烃的作用恰恰相反。孤岛、孤东、垦西的天然气已处在较严重降解阶段。稀有气体同位素研究表明,该区的⁴⁰Ar 具有较少的年代积累效应。⁴⁰Ar/³⁶Ar < 400。这些天然气来

自年青的下第三系烃源岩。天然气与烃源岩中甾萜生物标志化合物对比表明,这些天然气与东营—沙河街组 I、II 型烃源岩具有亲缘关系,但孤南洼陷沙一段烃源岩也具有一定的贡献。

(收稿日期:1994 年 9 月 1 日)

参 考 文 献

- 1 林壬子. 轻烃技术在油气勘探中的应用. 武汉:中国地质大学出版社,1990
- 2 Schaefer R G et al. . Analysis of trace amounts of hydrocarbons (C_2-C_8) from rocks and crude oil samples and its application in petroleum geochemistry. *Physics and Chemistry of the Earth*. 1980, 12: 149~156
- 3 James A T and Burns B J. Microbial Alteration of Subsurface Natural Gas Accumulation AAPG, 1984, 68: 957~960
- 4 张林晔. 济阳拗陷天然气的判识标志. 石油实验地质, 1991, (2)

LIGHT HYDROCARBON CONSTITUENTS OF THE BIODEGRADATION GAS AND GAS-SOURCE CORRELATION

Zhang linye LiJuyuan LiXiangchen Tanghongsan

(*Geological Scientific Institute of ShengLi Petroleum Administration*)

Abstract

This paper gives a discussion on geochemical characteristics of natural gas in the shallow reservoir in Gudao area of Jiyang Depression. The gas suffered serious biodegradation. Original geochemical features are changed because of biodegradation. Correlation of gas-source for this gas is difficult. This paper uses technology of heavy hydrocarbon concentration of natural gas to detect biological markers of sterane and terpane, and defines gas-source of biodegradation gas with the aid of data of rare gas isotopes Basis is provided for Clarifying exploratory target.