

文章编号: 1001-6112(2008)03-0297-05

实验室条件下厌氧降解原油及 次生气体地球化学特征

段传丽¹, 陈践发^{1,2}, 郭建军², 师生宝², 李程善², 聂国振¹

(1. 长江大学 地球化学系, 湖北 荆州 434023; 2. 中国石油大学 资源与信息工程学院, 北京 102249)

摘要: 选取胜利油田 2 个油样(一个遭受明显改造, 另一个没有遭受明显改造), 实验室条件下对 2 个油样进行厌氧降解, 定期抽取微生物作用后的油样, 对降解后的原油及厌氧降解原油产生的天然气进行多种实验分析, 探讨原油的变化以及厌氧降解气的地球化学特征。结果表明: 原油在厌氧降解过程中, 族组分发生变化; 原油被微生物厌氧降解产生二氧化碳, 部分二氧化碳被还原成甲烷; 次生气中甲烷碳同位素主要分布在 -43.4% 左右, 二氧化碳碳同位素主要为 -11.8% 左右, 表明厌氧降解气是有机成因的。而随着降解时间的增加, 甲烷碳同位素变轻, 二氧化碳碳同位素变重。

关键词: 厌氧降解; 次生气; 原油; 微生物作用; 地球化学特征; 胜利油田

中图分类号: TE135

文献标识码: A

THE GEOCHEMICAL CHARACTERS OF CRUDE OILS AND SECONDARY GAS AFTER ANAEROBIC BIODEGRADATION IN LABORATORY

Duan Chuanli¹, Chen Jianfa^{1,2}, Guo Jianjun², Shi Shengbao², Li Chengshan², Nie Guozhen¹

(1. Department of Geochemistry, Yangtze University, Jingzhou, Hubei 434023; China;

2. Faculty of Earth Resources and Information, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: Two oils (one suffered obviously transformation, the other did not) from the Shengli oilfield were selected for anaerobic biodegradation in laboratory. The oils with microbiological degradation were regularly extracted and analyzed. It showed that the oil group composition was changed during anaerobic degradation, and CO_2 was produced and part of them was reduced to CH_4 . The value of carbon isotope of the secondary CH_4 was mainly distributed in about -43.4% , $\delta^{13}\text{C}$ of CO_2 was mainly in -11.8% . With the degraded time increasing, $\delta^{13}\text{C}$ of CH_4 was become lighter and $\delta^{13}\text{C}$ of CO_2 become heavier.

Key words: anaerobic degradation; secondary gas; crude oil; microbiological function; geochemical characteristics; Shengli Oilfield

生物降解原油的研究是油气地球化学比较热门的领域。大多数研究者认为, 地下石油的降解主要是喜氧细菌作用的缘故^[1~8], 而 Larter (2003) 在中国石化无锡石油地质研究所的学术报告会上提出, 目前地球上 50% 的石油是由于生物降解而消耗了, 其主要的降解作用是在厌氧状态下进行的。随着人们对地下原油研究的进一步深入和分析测试技术的完善以及多学科的综合研究, 越来越

多的人认为地下深处的生物降解油以及浅层稠油降解气是原油厌氧降解的结果。

本次实验的目的是研究微生物在实验室厌氧条件下如何降解原油以及厌氧降解原油产生的生物气的地球化学特征, 以此探讨在自然界条件下微生物厌氧降解原油的机理, 从而了解原油降解的过程, 并对次生生物气的成因提出新的证据。

收稿日期: 2007-05-23; 修订日期: 2008-04-30。

作者简介: 段传丽(1982-), 女, 硕士, 从事油气地球化学研究。E-mail: dcl3392@126.com。

基金项目: 国家“十五”科技攻关项目(2003BA613A-08-1)。

1 实验样品与条件

原油样品采自胜利油田孤东采油厂中1井(遭受明显改造的原油)和河口采油厂的罗8井(没有遭受明显改造的正常原油)。

实验所采用的菌种由农业部成都沼气研究所提供,为混合菌种,来源于厌氧污水处理厂的厌氧污泥,在培养基中生长。培养基中未加入含碳物质,原油是微生物生长所需要的唯一碳源,35℃恒温条件下培养。由于原油要在严格的厌氧条件下降解,并且要分析实验所产生天然气,因此实验过程中以氮气和氢气作为排空气体。原油和菌种混合物做平行样品,放在密封的试剂瓶里,隔段时间取出一个培养物,然后对降解过的原油以及产生的气体进行分析。

对微生物作用前后的油样族组分进行分离,首先用正己烷沉淀原油中的沥青质,然后用柱层把脱沥青质原油分离成饱和烃、芳烃和非烃。

饱和烃色谱质谱实验使用仪器为 Thermo—Finnigan Trace—DSQ 气相色谱质谱联用仪。对产生的天然气进行族组分以及同位素分析,族组分分析用装配有火焰离子和热导检测器的 6890N 气相色谱仪测定。

2 实验结果分析

2.1 原油厌氧降解前后全油色谱特征

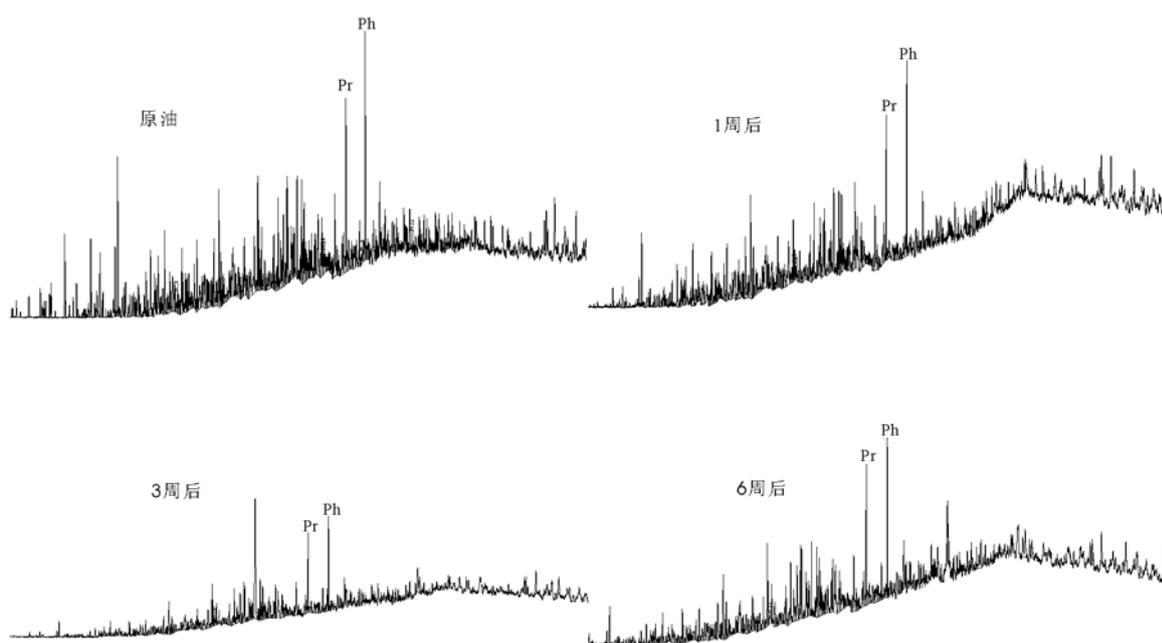


图1 胜利油田中1井原油微生物厌氧作用前后全油色谱特征

Fig.1 Entire oil chromatographic characteristics of Well Z-1 crude oil anaerobically degraded in Shengli Oilfield

从中1井和罗8井原油微生物厌氧降解前后全油色谱图来看(图1,2),中1井的原油在微生物厌氧降解后,色谱图中的峰变少,变低,植烷的峰高下降,“凸起”现象明显;罗8井的原油在微生物厌氧降解之后,色谱图中以前峰型为主逐渐转变为以后峰型为主,最后2个主峰平齐,后半部分有明显“凸起”现象,说明遭受到微生物降解作用。

2.2 族组分分析

原油厌氧降解之后族组成的变化特征见图3。从图中可以看出,中1井原油厌氧降解之后,族组分的变化较明显,饱和烃和芳烃的相对含量变化不大,而非烃的相对含量从18.47%下降到7.34%,沥青质的相对含量从10.38%增加到14.47%;罗8井的原油在微生物厌氧作用之后,也存在着与中1井原油样品类似的情况,即族组分的变化比较明显,饱和烃和芳烃的相对含量变化不大;而非烃的相对含量从13.18%下降到12.77%,沥青质的相对含量从13.95%增加到16.06%。可以看出,原油厌氧降解之后族组成中饱和烃和芳烃的相对含量变化不大,非烃的相对含量下降,沥青质的相对含量增加。

2.3 原油厌氧降解气组分特征及成因

原油经过微生物的厌氧降解作用之后,产生一定量的气体组分,随着时间的增加,气体各组分的相对含量发生变化(图4)。由于每次取出的样品先前做过平行样,所以每个时间点天然气样品有2

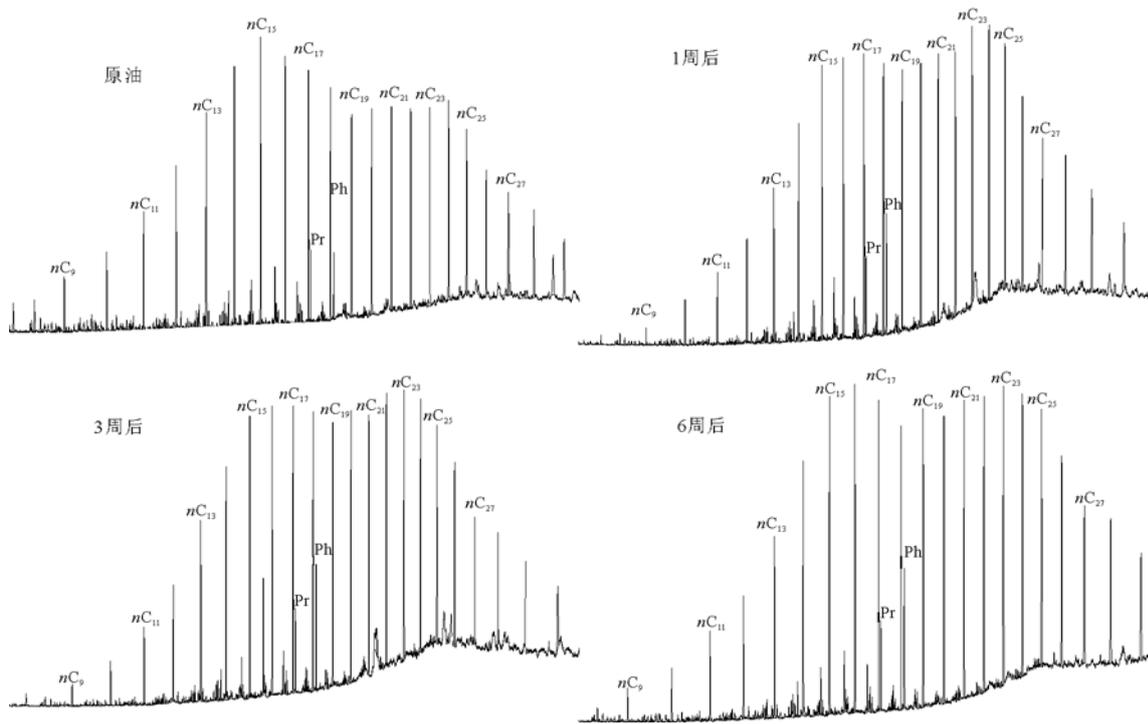


图 2 胜利油田罗 8 井原油微生物厌氧作用前后全油色谱特征

Fig. 2 Entire oil chromatographic characteristics of Well L-8 crude oil anaerobic degraded in Shengli Oilfield

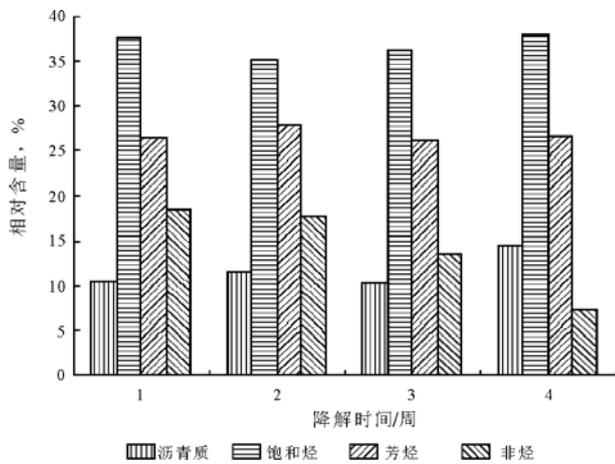


图 3 胜利油田中 1 井原油微生物厌氧作用后族组成对比
Fig. 3 Well Z-1 crude oil group composition comparison after anaerobic degraded in Shengli Oilfield

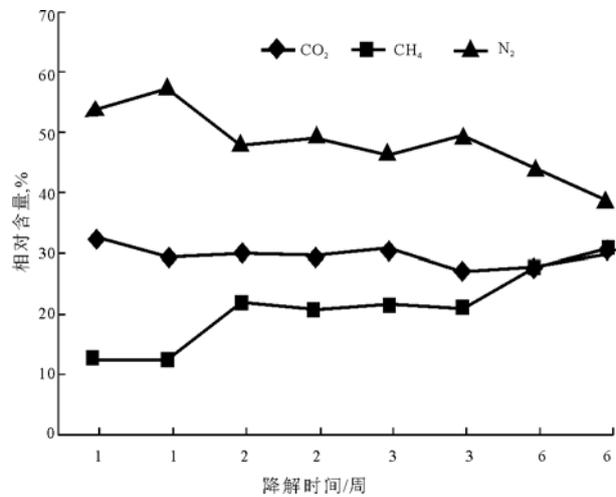


图 4 胜利油田中 1 井原油厌氧降解产生天然气组分含量与时间关系

Fig. 4 Relationship between Well Z-1 secondary gas components and anaerobic degraded time in Shengli Oilfield

个。从图 4 可以看出,中 1 井原油厌氧生物降解产生的气体主要是 CH_4 , CO_2 和 N_2 ,而随着时间的增加, CH_4 相对含量从 12.48% 增加到 30.76%, CO_2 从 32.65% 减小到 27.68%, N_2 从 57.33% 减小到 38.6%。说明中 1 井的原油在厌氧降解过程中,原油被微生物降解产生 CO_2 ,部分 CO_2 可能被产甲烷菌还原成 CH_4 ,造成 CH_4 相对含量的增加, CO_2 相对含量的减少。罗 8 井原油在微生物厌氧降解之后,产生类似的变化(图 5)。

2.4 原油厌氧降解气碳同位素特征及成因

中 1 井和罗 8 井原油降解产生的甲烷碳同位素与时间的关系是随着微生物降解时间的增加,先变重后变轻(图 6),变轻的原因可能是随着原油降解时间的增加,越来越多 CO_2 转化为生物气的甲烷,导致甲烷碳同位素的变轻。 CO_2 碳同位素与降解时间的关系是先变轻后变重(图 7),刚好与甲

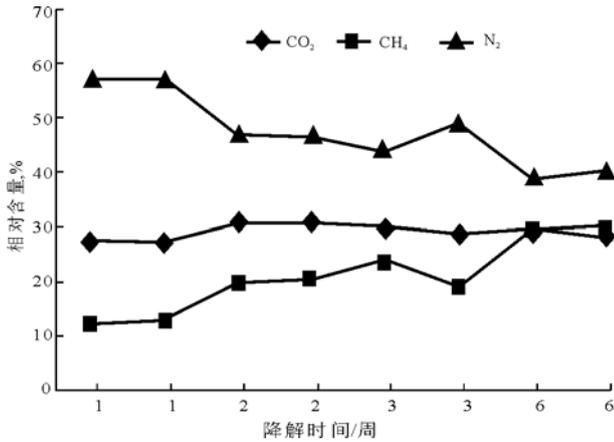


图5 胜利油田罗8井原油厌氧降解产生天然气组分含量与时间关系

Fig. 5 Relationship between Well L-1 secondary gas components and anaerobic degraded time in Sheng li Oilfield

烷碳同位素的变化相反,至于 CO₂ 碳同位素先变轻的具体原因还需进一步研究,CO₂ 碳同位素后变重可能就是碳同位素分馏的缘故,由于甲烷发酵菌优先选择¹²C 作为碳源,而且在 CO₂—CH₄ 系统的热力学同位素交换反应中 CH₄ 也有利于富集¹²C,而¹³C却更多地保留到残留的 CO₂ 中去,所以 CO₂ 碳同位素后变重^[9~11]。可见在这一过程中存在强烈的碳同位素分馏作用,所以稠油降解气中 CH₄ 碳同位素呈高负值特征(—100‰ ~ —55‰)^[12,13],而 CO₂ 却显示出较重的碳同位素值^[14]。中1井和罗8井原油的物理性质、组成都不一样,但厌氧降解产生的天然气的碳同位素随时间的变化比较一致。

CO₂ 气体碳同位素组成特征是判断其成因的重要参数。有机成因 CO₂ 碳同位素比较轻,一般小于—10‰,无机成因 CO₂ 碳同位素较重^[15],主要为—8‰~—3‰(图8)^[16],海相碳酸盐分解产生的 CO₂ 的碳同位素值为—3.7‰~3.7‰。

本次实验中原油厌氧降解生成的 CO₂ 碳同位素值为—11.8‰左右,因此是有机来源,是微生物厌氧降解原油之后产生的。但甲烷的碳同位素值比前人报道的典型生物气要重,前人将甲烷碳同位素为—55‰作为生物气的界限,本次实验所得的结果大多数为—43.4‰左右,但不能就此说本次实验产生的天然气不是生物气,因为实验室条件与地质条件有一定的差别,具体原因有待进一步研究。甲烷是由产甲烷菌选择 CO₂ 作为碳的来源,从而产生的,这个过程证明,在厌氧条件下,原油是可以被微生物降解的。

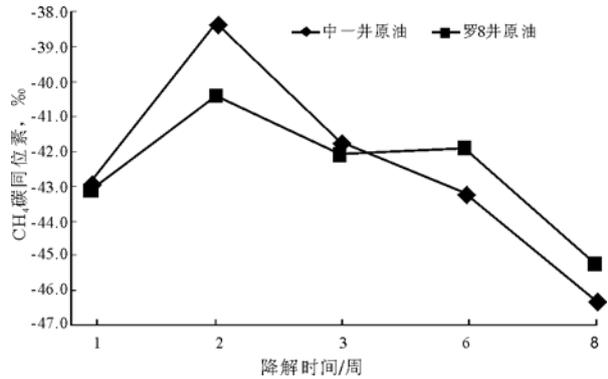


图6 厌氧降解气中甲烷碳同位素与降解时间关系

Fig. 6 Relationship between secondary gas δ¹³C of CH₄ and anaerobic degraded time

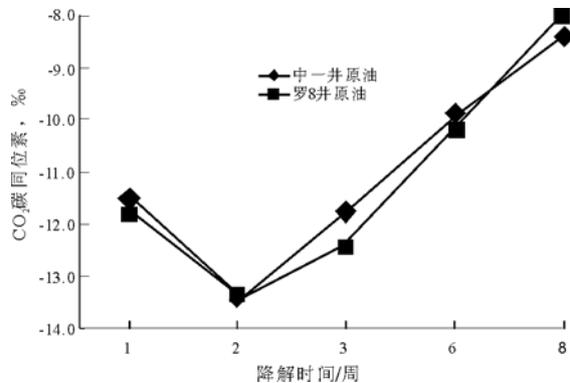


图7 厌氧降解气中二氧化碳碳同位素与降解时间关系

Fig. 7 Relationship between secondary gas δ¹³C of CO₂ and anaerobic degraded time

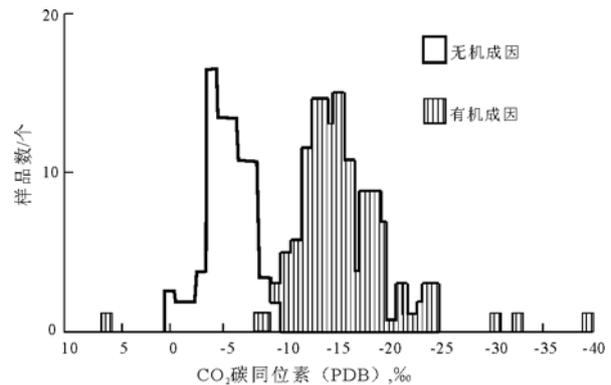


图8 中国有机和无机成因二氧化碳碳同位素频率图^[16]

Fig. 8 δ¹³C of CO₂ frequency figure of China organic and inorganic geneses CO₂

3 主要认识

1) 原油厌氧降解产生的气体主要是 CH₄, CO₂ 和 N₂, 随着降解时间的增加, 气体的组分发生变化, CH₄ 相对含量增加, CO₂ 和 N₂ 减少, 表明原油

在厌氧降解过程中,一部分 CO₂ 被还原成 CH₄。

2)天然气的碳同位素是判识其成因的重要地化指标,厌氧降解气中 CH₄ 碳同位素主要分布在 -43.4‰左右,CO₂ 碳同位素主要为 -11.8‰左右,而随着降解时间的增加,CH₄ 碳同位素变轻,CO₂ 碳同位素变重,表明产生的天然气是生物成因气。

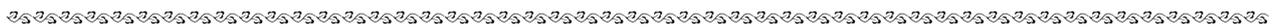
3)原油厌氧降解后其族组成中饱和烃和芳烃的相对含量变化不大,非烃的相对含量下降,沥青质的相对含量增加。

参考文献:

- 1 Connan J, Dessort D. Biodegradation of crude oil in reservoirs [A]. In: Brooks J, Welte D H, eds. Advance in Petroleum Geochemistry[C]. London: Academic Press, 1984. 299~355
- 2 Chosson P, Connan J, Dessort D, et al. In vitro biodegradation of steranes and terpanes; a clue to understanding geological situations[A]. In: Moldowan Albrecht P, Philp R P, eds. Biological Markers in Sediments and Petroleum[C]. New Jersey: Prentice Hall, 1992. 320~349
- 3 Peters K E, Moldowan J M. The biomarkerguide Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments[M]. New Jersey: Prentice Hall, 1993. 233~265
- 4 陈传平,梅博文,易绍金等. 砂岩储层中原油微生物降解的模拟实验研究[J]. 沉积学报, 1997, 15(1): 135~140
- 5 张 渠,宋晓莹,张志荣. 原油中甾烷的生物降解模拟实验研

- 究[J]. 石油实验地质, 2007, 29(1): 103~106
- 6 宋长玉. 济阳拗陷严重生物降解油的类型与形成途径[J]. 石油地质与采收率, 2006, 13(4): 15~17
- 7 包建平,朱翠山,马安来等. 生物降解原油中生物标志物组成的定量研究[J]. 江汉石油学院学报, 2002, 24(2): 22~26
- 8 卢 鸿,彭平安,徐兴友等. 济阳拗陷特殊生物降解油的初步研究[J]. 沉积学报, 2004, 22(4): 694~699
- 9 Coleman D D, Risatti J B, Schoell M. Fractionation of carbon and hydrogen isotopes by methane - oxidizing bacteria [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1981, 45: 1033~1037
- 10 Barker J F, Fritz P. Carbon isotope fractionation during microbial methane oxidation[J]. Nature, 1999, 58: 289~291
- 11 Svetlana kotelnikova. Microbial product and oxidation of methane in deep subsurface [J]. Earth - Science Review, 2002, 58: 367~395
- 12 Wenger L M, Davis C L, Isaksen G H. Multiple Controls on Petroleum Biodegradation and Impact in Oil Quality [J]. Society of Petroleum Engineers, 2001, 71450
- 13 戴金星. 各类烷烃气的鉴别[J]. 中国科学 B 辑, 1992, (2): 185~193
- 14 Dai Jinxing, Chen Ying. Characteristics of carbon isotopes of alkane components and identification markers of biogenic gas as in China[J]. Science in China(series B) 1994; 37(2): 231~241
- 15 谈 迎,刘德良,李振生. 松辽盆地北部二氧化碳气藏成因地球化学研究[J]. 石油实验地质, 2006, 28(5): 480~483
- 16 王大锐,宋 岩. 碳同位素在生物气勘探中的示踪作用[J]. 石油勘探与开发, 1992, 19(4): 47~51

(编辑 徐文明)



(上接第 296 页)

参考文献:

- 1 Lopatin N V. Temperature and geologic time as factors in coalification (in Russian) [J]. Nauk SSSR Izv Ser Geol, 1971, 3: 95~106
- 2 Waples D W. Time and temperature in petroleum formation: application of Lopatin's method to petroleum exploration [J]. AAPG Bulletin, 1980, 64(6): 916~926
- 3 Burnham A K, Sweeney J J. A chemical kinetic model of vitrinite maturation and reflectance [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1989, 53: 2649~2657
- 4 庞雄奇,陈章明,陈发景. 含油气盆地地史、热史、生排烃史数值模拟研究与烃源岩定量评价[M]. 北京:地质出版社, 1993
- 5 Lerche I, Kendall CG. Determination of Paleoseat Flux from vitrinite reflectance data [J]. AAPG Bulletin, 1984, 59: 1704~1717
- 6 Gallagher K, Sambridge M. The resolution of past heat flow in sedimentary basins from non-linear inversion of geochemical data: the smoothest model approach, with synthetic examples [J]. Geophys J Int, 1992, 109(1): 78~95

- 7 Gallagher K. Inverse thermal history modelling as a hydrocarbon exploration tool [J]. Inverse Problems, 1998, 14 (3): 479~497
- 8 Nielsen S B. Sensitivity analysis in thermal and maturity modelling [J]. Marine and Petroleum Geology, 1996, 13(4): 415~425
- 9 施小斌,汪集旸,罗晓容. 古温标重建沉积盆地热史的能力探讨[J]. 地球物理学报, 2000, 43(3): 386~392
- 10 Ferrero C, Gallagher K. Stochastic thermal history modelling. 1. Constraining heat flow histories and their uncertainty [J]. Marine and Petroleum Geology, 2002, 19: 633~648
- 11 伍大茂,吴乃苓,郗建军. 四川盆地古地温研究及其地质意义[J]. 石油学报, 1998, 19(1): 18~23
- 12 卢庆治,胡圣标,郭彤楼等. 川东北地区异常高压形成的地温场背景[J]. 地球物理学报, 2005, 48(5) : 1110~1116
- 13 Perrier R, Quiblier J. Thickness changes in sedimentary layers during compaction history; methods for quantitative evaluation [J]. AAPG Bulletin, 1974, 58(3): 507~520
- 14 Sambridge M, Beghein C, Simons F J, et al. How do we understand and visualize uncertainty? [J]. The Leading Edge, 2006, 25(5): 542~546

(编辑 李凤丽)