

文章编号: 1001-6112(2008)05-0518-04

油气厌氧氧化与铀还原的耦合关系

——以东胜和钱家店铀矿床为例

蔡春芳^{1,2}, 李宏涛^{1,2}, 李开开^{1,2}, 姜磊^{1,2}

(1. 中国科学院 矿床资源研究重点实验室, 北京 100029; 2. 中国科学院 地质与地球物理研究所, 北京 100029)

摘要:鄂尔多斯盆地东胜和开鲁盆地钱家店铀矿床砂岩主岩中包裹体和吸附的石油烃含有丰富的 25-降藿烷和去甲基三环萜烷系列, 为生物所降解的产物; 主岩具有黄铁矿、碳酸盐胶结物与铀石或沥青铀矿紧密共生的现象; 黄铁矿为生物成因, 其 $\delta^{34}\text{S}$ 分别为 -39% ~ 17% 和 -44.5% ~ -31.40% ; 碳酸盐胶结物含有来自油气碳的特征, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 分别为 -27.5% ~ 0.3% 和 -21% ~ -4% ; 而铀石具有微化石结构。于是, 提出了硫酸盐还原菌或与其它微生物共同将油气厌氧氧化的同时, 将硫酸盐、六价铀还原, 形成黄铁矿和四价铀矿床。

关键词: 烃类包裹体; 硫碳同位素; 生物降解; 砂岩型铀矿床; 鄂尔多斯盆地; 开鲁盆地

中图分类号: TE122.11

文献标识码: A

ANAEROBIC OXIDATION OF PETROLEUM COUPLED WITH REDUCTION OF URANIUM MINERALIZATION

—CASES FROM DONGSHENG AND QIANJIADIAN URANIUM DEPOSITS

Cai Chunfang^{1,2}, Li Hongtao^{1,2}, Li Kaikai^{1,2}, Jiang Lei^{1,2}

(1. Key Laboratory of Mineral resources, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China;

2. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: Host sandstones in Dongsheng and Qianjiadian deposits contain hydrocarbons inclusions and absorbed oils. The oils contain abundant 25-norhopanes and tricyclic terpanes, indicating that oils were heavily biodegraded. The host sandstones show intimate intergrowth of coffinite or pitchblende with secondary pyrite and carbonate cement. The pyrite is biogenic, as defined by low $\delta^{34}\text{S}$ values from -39% to 17% , and from -44.5% to -31.40% in the Dongsheng and Qianjiadian deposit, respectively. The carbonate cement has carbon derived from petroleum oxidation as indicated by its $\delta^{13}\text{C}$ values from -27.5% to 0.3% , and from -21% to -4% , respectively. The coffinite shows microorganism-like structure. Based on the data, we proposed that sulphate reducing bacteria alone or using other kinds of bacteria oxidized petroleum simultaneously and reduced sulphates and U(VI) to generate pyrite and uranium U(IV) deposits.

Key words: hydrocarbon inclusion; sulfur and carbon isotopes; biodegradation; sandstone-type U deposit; the Erdos Basin; the Kailu Basin

一般认为, 地下油储中石油烃类是被好氧微生物所降解。最近的实验则显示, 某些纯种或混合的硫酸盐还原菌(SRB)能直接降解正构烷烃和甲苯^[1]。SRB或与古生菌联合作用导致了甲烷的厌氧氧化^[2,3]。而在油气藏中, 原油生物降解作用也被认为主要通过厌氧微生物(如甲烷生成菌、SRB)

进行的^[4,5]。埋藏浅、低地温的油藏或油气运移路径中, 厌氧微生物降解油气烃类可能非常普遍^[3,5,6]。另一方面, 实验已经显示, SRB可以将六价铀 U(VI)还原而形成四价铀 U(IV)矿物^[7]。然而, 迄今只有 Cai 等^[8,9]解剖了铀矿床后, 提出 SRB将油气氧化的同时, 将 U(VI)还原。本文在这些研

收稿日期: 2008-03-13; 修订日期: 2008-07-30。

作者简介: 蔡春芳(1966—), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 从事盆地流体-岩石相互作用研究。E-mail: cai_cf@mail.iggcas.ac.cn。

基金项目: 国土资源部“十五”重点科技项目(200102081)。

究的基础上,拟解剖东胜和钱家店铀矿床,探讨油气厌氧氧化与铀还原间的耦合关系。该研究对利用土壤气和放射性异常来兼探砂岩型铀矿床、深部的油气藏,提供了理论依据^[8]。

1 地质背景

东胜砂岩型铀矿床位于鄂尔多斯盆地伊盟隆起东部,成矿主岩为中侏罗统直罗组辫状河相砂岩,岩性以灰色、灰白色中粗砂岩为主,含有丰富的黄铁矿集合体、油气包裹体以及吸附烃。盆地内有多套烃源岩发育,包括奥陶系海相碳酸盐岩、石炭—二叠系煤系地层、上三叠统延长组湖相暗色泥岩,其中延长组为盆地内石油烃的主要来源。受中生代的印支—燕山运动和新生代的喜山运动影响,盆地北部断层发育,是下部油气流体向上运移的主要通道^[9]。

钱家店铀矿床位于开鲁盆地(原松辽盆地西南隆起)钱家店坳陷内,矿床产于下白垩统姚家组辫状河相砂岩,岩性以浅灰—灰白色细粒砂岩为主,含少量中细粒砂岩及粉砂岩、泥岩,局部见较多的沥青脉。凹陷内 NE 向断层发育,可作为深部油气向上运移的通道^[10]。埋藏—热演化史重建结果也显示,东胜铀矿床胜 1 井直罗组砂岩、钱家店铀矿床邻区陆西凹陷陆参 3 井姚家组最大的古地温低于 70 °C^[9];低的地温条件适合于 SRB 的生长。

2 流体包裹体石油烃生物降解作用

两矿床所测试的部分方解石和愈合的石英颗粒裂隙中含有烃类包裹体。烃类包裹体发浅蓝—亮白色荧光,显示具有油气聚集或运移过。对含油气包裹体丰度(GOI)统计结果显示,多数砂岩 GOI 值低于 1%,少数样品 GOI 值可高达 5%。GOI 参数被用来反映油气藏含油气饱和度的相对高低:GOI 大于 5%,表明含油气饱和度较高;相反,低于 1%,指示了低的含油气饱和度。

在对岩石薄片进行普通显微镜和荧光显微镜观察的基础上,从中挑选了富矿砂岩提取了包裹体石油烃。两矿床包裹体石油烃和吸附烃气相色谱图和色谱—质谱 $m/z=85$ 谱图上,均显示具有不同程度的“鼓包”,即“未可识辨的复杂化合物(UCM)”。包裹体油 $m/z=177$, $m/z=191$ 谱图检测出了 C_{28} — C_{32} $17\alpha 21\beta$ -25-降藿烷系列,以及去甲基 C_{28} , C_{29} 三环萜烷和降 Ts、Tm(图 1)。钱家店 4 个样品包裹体油的 29DH/30H, 29DH/29H 比值分别介于 0.16~0.18 和 0.27~0.28 之间,接近

于东胜样品包裹体油的 29DH/30H(0.13~0.18)、29DH/29H(0.22~0.26)比值^[8]。一般认为,石油的 25-降藿烷是 C_{10} 位的甲基被生物降解而形成的^[12]。但在源岩中也检测出低含量的 25-降藿烷,25-降藿烷也可能直接来自母岩^[12]。由于 25-降藿烷相对抗生物降解作用,于是,石油中 25-降藿烷含量较高,很可能是微生物将其它化合物降解后残留下来的。在东胜地区潜在的油源岩——延长组湖相泥岩和石炭—二叠系煤系地层,均没有检测出 25-降藿烷和去甲基三环萜烷系列,这表明包裹体石油烃中的 25-降藿烷并非来自源岩,而是生物降解的产物。

3 铀矿化期胶结物及其同位素证据

沉积岩成岩矿物组合可以用来反映化学沉淀时古流体的性质。东胜砂岩型铀矿床矿化期成岩矿物组合为方解石—黄铁矿—铀石,没有白铁矿及方解石溶解现象,说明成矿介质 pH 值为 8~10^[9]。同样地,钱家店铀矿床矿化期成岩矿物组合为铁白云石—方解石—黄铁矿—沥青铀矿,成矿介质也为弱碱性。两矿床弱碱性的成矿介质,不利于 U(VI)

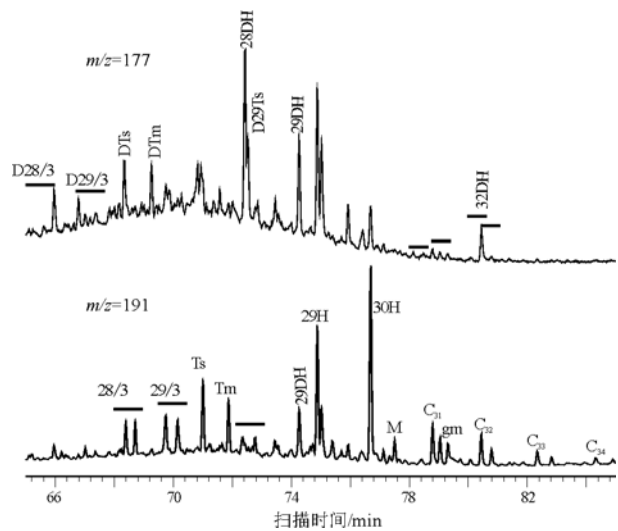


图 1 开鲁盆地钱家店铀矿姚家组主砂岩包裹体油 $m/z=177, 191$ 谱图

H. $17\alpha 21\beta$ 藿烷; D. 25-降藿烷; gm. 伽马蜡烷; 28/3. C_{28} 三环萜烷; 29/3. C_{29} 三环萜烷; D28/3. C_{27} 去甲基三环萜烷; D29/3. C_{28} 去甲基三环萜烷; Ts. C_{27} $18\alpha 21\beta$ -22, 29, 30 三降藿烷; Tm. C_{27} $17\alpha 21\beta$ -22, 29, 30 三降藿烷; DTs. C_{26} $18\alpha 21\beta$ -22, 25, 29, 30 四降藿烷或 25-降 Ts; DTm. C_{26} $17\alpha 21\beta$ -22, 25, 29, 30 四降藿烷或 25-降 Tm; D29Ts. C_{28} $18\alpha 21\beta$ -25, 30 二降新藿烷; 28DH. C_{27} $17\alpha 21\beta$ -25, 30 二降藿烷; 29DH. C_{28} $17\alpha 21\beta$ -25, 30 二降藿烷; M. 莫烷; 32DH. C_{32} 25-降藿烷

Fig. 1 Partial $m/z=177$ and $m/z=191$ mass chromatograms of oils extracted from inclusions about the host sandstone of the Yaojia Formation in Qianjiadian uranium deposit, the Kailu Basin

的物理吸附—浓缩以及无机化学还原作用^[9]。

东胜铀矿床中成矿期黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 测试值变化范围为 $-39\text{‰} \sim 17\text{‰}$ ($n=25$)；而钱家店铀矿床黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 测试值介于 $-44.5\text{‰} \sim -31.40\text{‰}$ ($n=5$)，具有交代重晶石的现象(图 2)。两矿床最低的值比已知最轻的有机来源的 $\delta^{34}\text{S}$ 值(-17‰)轻,说明该还原硫不可能来自有机质。这意味着,负 $\delta^{34}\text{S}$ 值的黄铁矿,主要为 BSR 成因。对于 $\delta^{34}\text{S}$ 值很低的黄铁矿,很可能是还原—氧化—再还原等多步反应的结果。这是因为,基于纯种 SRB 的实验研究:单步的微生物硫酸盐还原作用过程中,最大的硫同位素分馏效应为 -46‰ 。然而,最近研究发现,单步硫酸盐还原作用,硫同位素分馏效应也可达 -72‰ 。而在相对封闭的体系中,即硫酸根离子的供给速率低于被还原的速率,细菌的硫酸盐还原作用所产生的硫化氢和黄铁矿具有相对重的 $\delta^{34}\text{S}$ 值。

东胜铀矿床中方解石胶结物 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-27.6\text{‰} \sim 0.3\text{‰}$ ($n=23$),钱家店铀矿床方解石 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-21\text{‰} \sim -4\text{‰}$ ($n=10$)；由于有机碳氧化而沉淀方解石存在同位素分馏效应,两矿床中低 $\delta^{13}\text{C}$ 值显然来自油气的氧化作用,于是,这些方解石中的碳应该来自油气氧化的碳与无机来源碳的混合。方解石胶结物和愈合的石英裂隙均含有油气包裹体、以及砂岩中含有丰富的吸附气态烃,均支持具有深部来源的油气。

4 微化石证据与环境条件

已有报道,在砂岩型铀矿床中检测出了现代的硫酸盐还原菌。在东胜中侏罗统砂岩型铀矿床中,我们发现了铀石化的“微化石”。如果能证实为生物化石,那么,说明生物能直接导致铀矿床的形成。然而,形态和大小特征还不足以证明其为化石。比

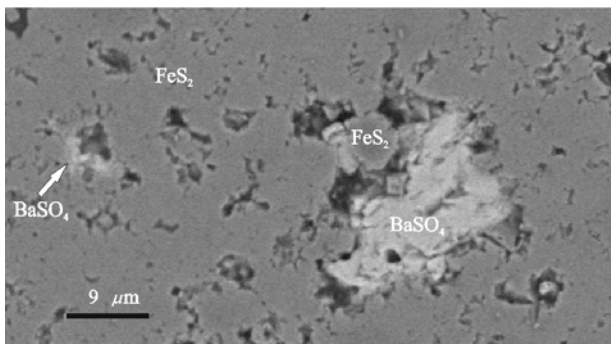


图 2 开鲁盆地背散色电子图像示出重晶石被交代黄铁矿的残余

Fig. 2 BSE microphotogram showing residue of barite metasomatism by pyrite in the Kailu Basin

如,一些似微生物化石的结构已在实验室通过非生物的方法再现出来。于是,有必要鉴别真假化石。

东胜铀矿床中“微化石”为杆状(图 3)、球状,由 $5 \sim 25 \text{ nm}$ 大小的晶体构成;晶体形态为四方双锥,主要由 U, Si 组成,含少量的 Ca, K, P, C 等,其中 K, P, C 可能为生命元素。结合主岩所经历的古地温低等因素,综合分析认为是铀石化的微化石^[9],很可能是 SRB 化石。

总之,在东胜铀矿床和钱家店铀矿床主岩中,发现铀石与细菌成因的黄铁矿、低 $\delta^{13}\text{C}$ 的方解石紧密共生,包裹体和吸附的石油烃具有生物降解的特征,还发现了铀石化的微化石。

5 讨论

地表石油烃的好氧微生物降解作用已经广为人知。而地下油储中,大多缺乏好氧微生物所需要的氧气、甚至营养物,于是,常认为需要由淡水注入提供^[3]。然而,质量平衡计算显示,多数油储没能提供足够量的氧气。由于氧气易于被油气本身及还原的硫化物(如黄铁矿)等消耗,所以淡水也不能将氧气带入油储深处。于是,Cai 等^[3]认为,即使在塔里木盆地和田河气藏西部淡水影响较大的气井,烷烃气的氧化也是以厌氧氧化为主;淡水的作用主要包括:1)提供 SRB 及其它微生物来源;2)提供营养物;3)降低盐度。与和田河气田类似,东胜和钱家店铀矿床同样存在地表水的注入^[9],提供了 U(VI)、SRB 和营养物。而地层中的磷灰石、长石、

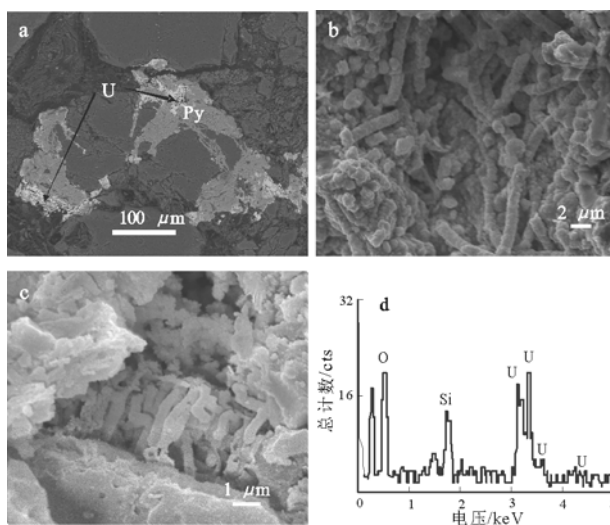


图 3 微生物化石及成分图

a. 背散色电子图像示出铀石(U)与黄铁矿(Py)交互生长; b. 二次电子图像示出长杆状微生物化石;c. 稍弯曲的杆状微生物化石(二次电子);d. 微化石(b, c)能谱图

Fig. 3 Photographs of microfossils and chemical composition

NH_4^+ 和 N_2 也可能分别是营养物 P, K 和 N 的最主要来源。于是,在缺氧、但具有营养物来源的条件下,SRB 很可能与其它厌氧微生物一起,联合降解烃类,产生 H_2S 、黄铁矿。

一般认为,微生物只能降解溶解于水中的烃类,由于甲烷的溶解度最大、分子最简单,于是甲烷比其它烃类更易被微生物所降解^[3,8,9];富 ^{12}C 的甲烷优先被氧化,导致了甲烷碳同位素发生了分馏效应^[3]。

石油烃厌氧生物降解,被认为与好氧降解具有类似的降解序列,差异在于降解的速率比好氧降解慢得多,在几十年内可能都观察不出来^[5]。东胜和钱家店铀矿床中,石油中含有 25-降藿烷和去甲基三环萜烷系列,为严重生物降解作用的产物。而与之伴生的是强还原环境下生物成因的黄铁矿,很好地说明了石油烃降解作用是发生在无氧的环境。而石油烃降解所产生低 $\delta^{13}\text{C}$ 的 CO_2 和方解石,都很好地保存在地层中。有意义的是,生物成因的黄铁矿与来自油气碳的方解石、铀石或铀石化的微化石紧密共生,于是,在东胜铀矿床和钱家店铀矿床中,石油烃厌氧降解与硫酸盐还原、U(VI)还原,形成黄铁矿和 U(IV)矿床,存在耦合关系。

6 结论

1) 在含有 H_2S 、黄铁矿的油气储层中,油气烃类的生物降解作用多与 SRB 有关。

2) 东胜铀矿床和钱家店铀矿床油气发生了厌氧氧化作用,产生了 25-降藿烷和去甲基三环萜烷系列,并导致了方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 低于 -21‰ 。

3) 油气厌氧氧化与 U(VI)、硫酸盐的还原作用存在耦合关系;微生物、油气可直接参与铀成矿作用。

参考文献:

1 So C M, Young L Y. Isolation and characterization of a sulfate-re-

ducing bacterium that anaerobically degrades alkanes[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1999, 65:2969~2976

2 Boetius A, Ravensschlag K, Schubert C J, et al. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane[J]. *Nature*, 2000, 407:623~626

3 Cai Chunfang, Richard H Worden, et al. Chemical and isotopic evidence for secondary alteration of natural gases in the Hetianhe Field, Bachu Uplift of the Tarim Basin[J]. *Organic Geochemistry*, 2002, 43:1415~1427

4 Aitken C M, Jones D M, Larter S R. Anaerobic hydrocarbon biodegradation in deep subsurface oil reservoirs[J]. *Nature*, 2004, 431:291~294

5 Larter S, Wilhelms A, Head I, et al. The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface—part 1: biodegradation rates in petroleum reservoirs[J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34:601~613

6 Cai Chunfang, Richard H Worden, George A W, et al. Origin of sulfur rich oils and H_2S in Tertiary lacustrine sections of the Jinxian Sag, Bohai Bay Basin, China[J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20:1427~1444

7 Lovley D R, Roden E E, Phillips E J P, et al. Enzymatic iron and uranium reduction by sulfate-reducing bacteria[J]. *Marine Geology*, 1993, 113: 41~53

8 Cai Chunfang, Dong Hailiang, Li Hongtao, et al. Mineralogical and geochemical evidence for coupled bacterial uranium mineralization and hydrocarbon oxidation in the Shashagetai deposit, NW China[J]. *Chemical Geology*, 2007, 236:167~179

9 Cai Chunfang, Li Hongtao, Qin Mingkuan, et al. Biogenic and petroleum-related ore-forming processes in Dongsheng uranium deposit, NW China[J]. *Ore Geology Reviews*, 32:262~274

10 桑吉盛,张永保,陈为义. 松辽盆地中南部及其邻区新构造运动与铀成矿[J]. *铀矿地质*, 2004, 20(4):219~224

11 Peters K E, Moldowan J M. The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments[M]. New Jersey: Prentice Hall, Inc, 1993

12 Blanc P H, Connan J. Origin and occurrence of 25-norhopanes: a statistical study[J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 18:813~828

(编辑 李凤丽)

(上接 517 页)

4 彭立才,杨慧珠,刘兰桂等. 柴达木盆地北缘侏罗系烃源岩沉积有机相划分及评价[J]. *石油与天然气地质*, 2001, 22(2): 178~181

5 甘贵元,严晓兰,赵东升等. 柴达木盆地德令哈断陷石油地质特征及勘探前景[J]. *石油实验地质*, 2006, 28(5):499~503

6 文志刚,王正允,何幼斌等. 柴达木盆地北缘上石炭统烃源岩评价[J]. *天然气地球科学*, 2004, 15(2):125~127

7 孟仟祥,房媛,徐永昌等. 柴达木盆地石炭系烃源岩和煤岩生物标志物特征及其地球化学意义[J]. *沉积学报*, 2004, 22(4): 729~736

8 李慧莉,邵志兵,金之钧等. 多旋回盆地复杂生烃史条件下烃源岩生烃量研究[J]. *石油实验地质*, 2007, 29(2): 164~166

9 陈志勇,肖安成,周苏平等. 柴达木盆地侏罗系分布的主控因素研究[J]. *地学前缘*, 2005, 12(3):149~155

10 李守军,张洪. 柴达木盆地石炭系地层特征与分布[J]. *地质科技情报*, 2000, 19(1):1~4

11 Peters K E, Moldowan J. 生物标志化合物指南[M]. 姜乃煌, 张水昌, 林永汉等译. 北京:石油工业出版社, 1995

12 包建平. 未降解原油和烃源岩中的 25-降藿烷系列[J]. *科学通报*, 1996, 41(20):1875~1878

(编辑 徐文明)