

文章编号: 1001-6112(2010)05-0496-08

对残余油进行生物气化以延长油田开发寿命

黄海平^{1,2}, Steve Larter²

(1. 中国地质大学(北京) 能源学院, 北京 100083; 2. 卡尔加里大学 地球科学系, 加拿大 阿尔伯特 T2N 1N4)

摘要:在 2 次或 3 次采油之后, 油藏中仍有大量原油残留下来, 利用生物技术把这些目前看来没有经济价值的残余油转化成天然气, 有可能成为延长油田开采寿命的一个新路径。大量实验资料和现场观察表明, 微生物能够把残余油转化为生物甲烷。在这个体系中除能检测到活的生物体存在外, 天然气中甲烷同位素变轻、二氧化碳同位素增重、湿气被生物降解、地层水中溶解无机碳同位素重、原油组成在油柱上呈梯度变化等都能指示生物甲烷形成过程的存在。刺激生物气形成的方法包括增加反应物中氢的含量, 注入含氮、磷、钾的各种化合物以增加微生物所需养分, 根据地质、地球化学及微生物学分析调整微生物生存环境以及清除微生物代谢中间产物等。由于不同地区的地质、水化学及微生物存在巨大差异, 刺激微生物活性的方式可能各不相同。

关键词:残余油; 生物气化; 次生生物气; 油田开发

中图分类号: TE34

文献标识码: A

MICROBIAL CONVERSION OF RESIDUAL OIL TO METHANE EXTENDED PERIOD OF PETROLEUM PRODUCTION

Huang Haiping^{1,2}, Steve Larter²

(1. School of Energy Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

2. Department of Geoscience, University of Calgary, Calgary, Alberta, T2N 1N4, Canada)

Abstract: After secondary or even tertiary recovery, a significant portion of petroleum remains in the reservoir. A novel approach to this problem is the bioconversion of hydrocarbons entrained in marginally producing fields and/or depleted reservoirs to methane. Data from numerous laboratory experiments and filed observations show that residual oil could be transformed to biogenic methane by an anaerobic consortium. This suggests the possibility of new methane generation from existing residual oil deposits in-situ and in real time to form a renewable source of natural gas. Other than viable methanogenic microbes present in the system, various evidences of methanogenesis can be derived from light isotopic methane, heavy isotopic carbon dioxide and heavy isotopic inorganic dissolved carbon, biodegraded wet gas and compositional gradients within oil column. Methods of stimulating secondary biogenic methane generation involve the introduction of hydrogen and nutrients, including nitrogen, phosphorous and potassium compounds, into reservoirs, modification of the formation environment based on geological and geochemical analysis and removal of intermediate metabolite products. The varied geology, aqueous chemistry and microbiology of different production sites will most likely demand site-specific strategies.

Key words: residual oil; biogasification; secondary biogenic gas; oil and gas development

世界上大部分石油都受生物降解的影响, 近年来研究表明油藏内的生物降解主要是在厌氧条件下进行的, 在形成重油和油砂的同时, 二氧化碳被产甲烷菌还原形成了甲烷, 这种甲烷与传统生物甲烷的化学和同位素组成相似, 但形成于已聚集起来的有机质, 故称为次生生物甲烷^[1-3]。油藏中次生生物气通常与生物降解的重油伴生, 分布在盆地周

缘较浅的储集层中, 这种现象在世界各地都有^[4-7]。最近, Milkov^[8]认为西西伯利亚包括 Urengoy 在内的 Cenomanian 天然气可能主要与原油生物降解转化形成的生物气有关。我国许多含油气盆地同样存在这种类型的生物气, 它们几乎都与生物降解原油共生^[9-11]。

油藏微生物研究及在石油开发上的应用已有

收稿日期: 2010-02-03; 修订日期: 2010-08-27。

作者简介: 黄海平(1962—), 男, 教授, 博士生导师, 从事石油地质和地球化学教学与研究。E-mail: hhp58@163.com。

基金项目: 国家自然科学基金(40973034)和长江学者及创新团队发展资助计划(IRT0864; IRT0546)共同资助。

很长的历史,利用生物技术提高石油采收率在许多油田都进行了实施^[12-17]。然而,自然条件下的生物降解速度非常缓慢,石油的生物降解需要百万年这样的时间尺度^[18-19];而近地表条件下生物气的形成速度却相当快^[20-21],如果地下生物气化能以近地表生物反应速度进行,使生物气化能够达到商业化开采目标是完全可以实现的。本文拟对这一技术的基本原理、研究现状及前景展望作一综述,期望为今后研究提供启迪。

1 油藏内次生生物甲烷形成特点

从原油到次生生物甲烷的气化过程非常复杂,但与常规生物气形成的作用机理相似,需要细菌和古细菌(主要为产甲烷菌)的相互作用,原油中的各种化合物被细菌和其它微生物分解成产甲烷菌能利用的底物,产甲烷菌通过乙酸发酵或二氧化碳还原转化各种低分子量化合物包括胺、醇、有机酸和二氧化碳形成甲烷。甲烷的形成需要的碳元素即乙酸盐或二氧化碳,当发酵生物体不存在时,产甲烷菌依赖于氢把二氧化碳还原成甲烷,氢在有机质厌氧生物降解生成甲烷过程中起关键作用,氢的可利用程度是生物气化的最终制约因素^[22-23]。产甲烷作用的另一路径是乙酸发酵及单碳化合物向甲烷转化,与二氧化碳还原路径不同的是乙酸发酵中的部分氢来自地层水。次生生物气体体系存在以下特点:

1.1 甲烷同位素轻

产甲烷菌代表油藏原地微生物,产甲烷作用是在完全厌氧条件下产生的,由于生物作用可以产生非常强烈的同位素分馏,由二氧化碳还原形成甲烷的碳同位素较轻,与常规生物甲烷的碳同位素相当,但油气藏中同位素异常轻的甲烷并不常见,这主要是因为它与热成因甲烷伴生,不同成因天然气的混合作用可掩盖生物甲烷特有的同位素标记^[24-25]。

1.2 二氧化碳及溶解无机碳同位素重

天然气中都有一定含量的二氧化碳存在,通常由有机质分解形成的二氧化碳在天然气中含量不会超过10%,其碳同位素大多在-10‰以下;而无机成因的二氧化碳同位素偏重,其同位素值大多在-5‰~0‰之间。在次生生物甲烷形成的体系中,二氧化碳含量与同位素存在强烈的负相关关系,如果二氧化碳没有向甲烷转化,可以期望气藏中二氧化碳含量升高,二氧化碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较轻,与有机质分解形成二氧化碳的同位素相当;随二氧化碳向甲烷转化程度增加,气藏中二氧化碳含量降低,残余

二氧化碳的碳同位素越来越重,二氧化碳的同位素可高达15‰~20‰^[5,25],这些异常重同位素的二氧化碳是次生生物甲烷体系存在的典型标志。次生生物体系中甲烷及二氧化碳同位素间相互关系见图1,成熟作用使甲烷和二氧化碳同位素同时变重,生物还原二氧化碳使二氧化碳同位素越来越重,而甲烷同位素则变轻。

由于多个作用过程可能同时存在,次生生物气体体系中甲烷和二氧化碳同位素远比想象的要复杂,需要把多个过程综合起来考虑^[25]。图2有助于理解二氧化碳和甲烷的同位素组成变化。二氧化碳来自原油生物降解,如果没有其它过程发生,那么原油分解形成二氧化碳的同位素与原地有机质热演化过程中形成二氧化碳的同位素相当,混合作用对其同位素值影响不大。二氧化碳还原形成的甲烷同位素取决于原始二氧化碳的同位素及二氧化碳的还原程度,二氧化碳还原最初形成的甲烷其同位素可以很轻,在-80‰以下,它与热成因甲烷混合后仍可见同位素在-55‰的甲烷。如果体系相对开放且二氧化碳供应充足,体系中同位素轻的甲烷越来越多,生物气特征明显;如果体系比较封闭且大量二氧化碳被转化为甲烷,此时形成甲烷的同位素较重,同位素为-40‰的甲烷可能来自同位素很重的二氧化碳,而残余二氧化碳的同位素可在15‰以上,它对指示生物

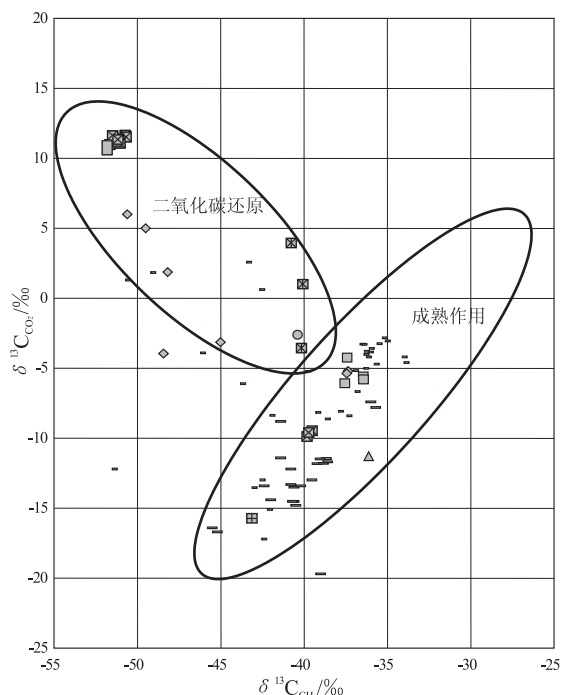


图1 不同作用过程中甲烷与二氧化碳同位素组成变化关系示意

Fig. 1 Carbon isotopic compositional variations of methane and carbon dioxide in different processes

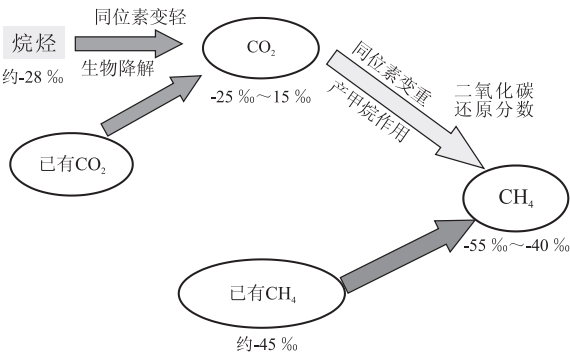


图 2 生物降解体系中甲烷及二氧化碳的来源及同位素组成关系

Fig. 2 Origin and isotopic composition of carbon dioxide and methane in biodegraded petroleum

甲烷体系具更高的可信度。

溶解无机碳浓度及稳定碳同位素也是指示生物活动的重要地球化学指标,溶解无机碳同位素反映其来源与碳酸盐矿物的平衡及其从地层水中的消除过程,多数地层水以碳酸盐矿物平衡为主,溶解无机碳的碳同位素与碳酸盐岩的碳同位素相当,如果微生物甲烷形成消耗了溶解无机碳中的¹²C,残余溶解无机碳便富集¹³C^[26,27]。

1.3 气态烃同位素序列异常

常规生物气中甲烷是烃类气体的绝对优势组分,C₂以上重烃含量大多不超过1%,而次生生物气是通过降解C₂—C₅天然气、液态正烷烃和其它有机化合物降解形成的,它与热成因气相伴生,这种现象在生物降解油区很普遍,因此,天然气同位素组成也能提供石油生物降解和次生生物形成的证据。典型的油溶解气以热成因化合物为主,从C₁到C₅碳同位素逐渐富集¹³C,在用碳数的倒数与碳同位素组成图版上^[28],热成因天然气C₁—C₅的δ¹³C值大体在一条直线上(图3)。在有微生物活动的生物降解体系中,湿气组分的生物降解总体表现为低碳数化合物比高碳数化合物容易降解,正烷烃比异构烃容易降解,但丙烷是天然气中最容易遭受生物降解影响的组分,因此生物降解天然气的C₂/C₃, nC₄/C₃, iC₄/nC₄, iC₄/C₃, iC₅/nC₅都随生物降解程度增加而增加^[1,29]。甲烷在生物降解体系中表现比较复杂,单纯根据甲烷的碳同位素不容易确定其是否被降解,需用天然气同位素图版来帮助判断生物降解体系的存在。由于丙烷最容易被降解,生物降解气中丙烷含量异常低,如果有少量残留丙烷存在,其同位素会明显偏重。根据图版上同位素趋势线外推获得的甲烷同位素与实测甲烷同位素对比可以帮助判别地下作用过程,如果趋

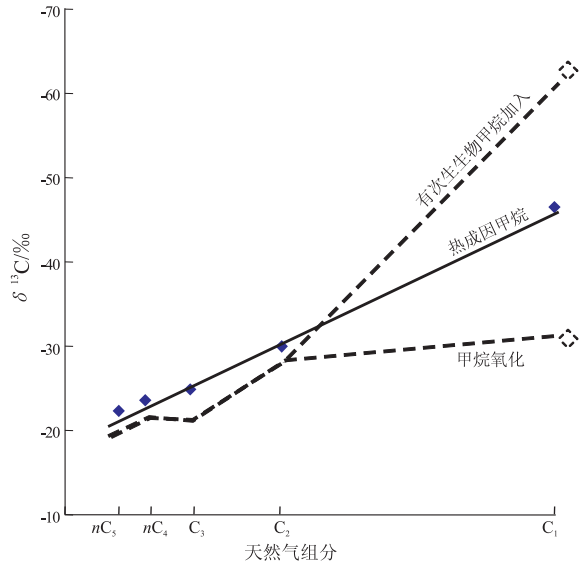


图 3 典型热成因油型气

C₁—C₅ 同位素组成及次生生物气的形成及甲烷厌氧氧化对甲烷同位素组成的影响

Fig. 3 Carbon isotopic composition in C₁—C₅ gases in typical oil—dissolved gas and the influence of secondary biogenic methane generation and original methane oxidation on methane carbon isotopic composition

势外推获得甲烷同位素值比实测值大,表明有生物甲烷的混入,天然气的干燥系数会有明显增加;如果趋势外推获得甲烷同位素值比实测值小,表明存在甲烷的厌氧氧化。

1.4 其它地球化学

生物降解通常发生在油水界面附近,油柱底部微生物消耗烃类产生垂向组成梯度,有梯度出现的地方表明活跃生物体的存在^[30]。生物降解也可用其它地球化学替代标志来揭示,如检测有机酸代谢物,有些氢化萘酸是厌氧生物降解特有的标志物^[31];分析微生物中未破坏极性类脂物,如与极性端连接的甘油酯和甘油醚,这些未破坏的类脂物比无极性衍生物的结构更复杂,可以直接获得原核生物如古菌和一些细菌的信息,是诊断活的原核生物的重要手段,它是研究地质体系中原地微生物作用过程的最好生物标志物^[32-33]。活跃微生物活动不局限于有机地球化学标志,油水界面附近金属元素如钴、镍或铁含量增加在活跃生物降解油藏也普遍存在。

1.5 次生生物气形成速度

尽管生物气在煤层、油页岩、石油储层及气水化合物中广泛分布,但生物气形成的确切时间跨度及产气强度仍属未知。文献报道 Powder River 盆地煤系地层和 Michigan 盆地的 Antrim 页岩中生物气是最年轻的商业性生物气,且目前仍在形成^[25,27],但这些生物气至少经历了上万年时间才

得以形成和聚集。油藏内次生生物气的形成时间至今没有文献报道过,根据油藏生物降解的一级动力学速度常数(约 10^{-6} /年到 10^{-7} /年)推算,石油生物降解需要百万年这样的时间长度,比垃圾填埋场或浅含水层的烃类厌氧降解慢 3~4 个数量级。按这个反应速度在短时间内不可能形成大规模天然气聚集,要利用微生物技术进行商业甲烷开采,反应速度必须要加快。

2 相关的研究领域及研究现状

微生物在地下的生存及繁盛已有很多文献记录,把复杂有机质转变成甲烷依赖于微生物相互作用,这个过程受很多因素控制,如养分的可利用程度、底物的非均质性、水的存在与交换、气体和代谢物的扩散速度、微生物群落组成、菌种之间的相互影响等。对残余油实行生物气化需要研究的内容非常多,涉及多个学科,概括起来有以下几个主要方面:

2.1 地层条件分析

环境条件如温度、pH 和盐度对所有微生物的代谢和生长有很重要的影响,细胞结构容易受环境改变而被破坏,不同门类的微生物生长发育都有一定范围,极端环境下可能就适合那些极端微生物,绝大多数微生物都会受到影响。

温度对微生物起直接控制作用,尽管产甲烷菌在 2~100 °C 的地层中都有检出,许多油藏中温度大于 80 °C 微生物就不能正常生存^[18-19],这是因为温度过高,酶的属性被改变或细胞膜结构被破坏导致细胞死亡。但产甲烷作用的最佳温度在学术界并没有共识,Zinder^[22]的早期研究认为 35 °C 左右产甲烷菌的活性最大,而 Gray^[4]通过模拟实验认为 65~70 °C 产甲烷速度最快,我们认为目前油藏温度可能与原地微生物的活性相吻合。

微生物细胞生长的 pH 靠近中性比较适宜,尽管生物甲烷在 pH 低至 3.0 及高达 9.2^[22] 都有出现,环境 pH 过高、过低都不利于微生物生长,许多产甲烷菌最佳活性的环境 pH 是 7.0。

合适的盐度利于维持细胞内适当的水分,随盐度增高,细胞需要消耗更多能量来维持细胞的渗透压平衡,高盐度环境可引起细胞脱水而干枯,相反盐度过低细胞充水过多会破裂。产甲烷菌在钠离子浓度 1 mmol/L 到 3 mol/L 的淡水到过咸水盐度环境中都有发现,甲烷在中盐度介质的产率最高。

2.2 微生物学研究

生物学本身的研究是利用生物技术的关键,知

道哪些生物体、哪些基因出现在油藏才能更好了解这个过程,为了刺激或维持商业性烃类降解和甲烷产生速度,需要确定地下微生物的基本生态学特点,这是一项基础性研究,除降解石油外,微生物和酶体系还可用于生物催化如脱硫、脱硝、重金属还原和降粘等。

烃类降解和产甲烷作用涉及多种微生物,它们相互依存,如 Fujiwara 等^[34]在 Teikoku 油藏发现 4 种能产甲烷和 10 种产氢的微生物,其它研究对相关微生物种类和属性也有详细鉴定和描述^[4,15,17]。微生物研究方法很多,可以用生物化学方法、生理学方法、形态学方法或基因法来表征微生物特性,对比样品中微生物与已知微生物关键特征相似性可用来鉴别和推测样品的生理学、代谢功能和生态特点,如根据 DNA 分析微生物群落,对古细菌进行标志性基因分析(16S rRNA),确定产甲烷菌功能性基因(mcrA)的碎片序列和种属等都是目前常用的方法和手段。产甲烷菌及其它微生物的分析和识别对了解烃类生物降解和甲烷形成的整个生态学和化学都很有帮助,提高研究该油气藏中微生物的群落结构,确定主要功能菌群。通过培养、富集和驯化培养实验,可以建立厌氧环境中石油烃生物降解转化菌系,为微生物管理和提高生物转化率奠定基础。

2.3 油层物理分析

微生物主要出现在储层孔隙中,油层物理性质如孔隙度、渗透率、毛管压力和润湿性等对微生物在地下生存环境影响很大。微生物生存需要适度空间,高孔渗带比低孔渗带适宜微生物繁盛。矿物成分与生物降解养分来源密切相关,微生物所需养分主要来自矿物溶解,而地层中养分通常很缺乏,只有当养分积累到一定程度,微生物才能被激活,对原油进行降解,随后为长时间的休眠,等养分再次积累,因此生物降解很可能是幕式进行的,了解这一点对激活微生物的活性非常重要。另外,油层和水层的相对体积和空间排列对生物降解速度影响也很大,高含水饱和度的残余油藏利于微生物活性的激活。这些分析一方面了解微生物迁移和养分输送通道,计算残余油储量及分布;另一方面为油藏工程参数的确定提供服务,为天然气开采做准备。

2.4 烃类组成分析

石油组成分析包括测定族组分和主要烃类组分的分子组成等。近几年的研究发现厌氧微生物在产甲烷条件下可以降解各种不同类型的烃

类^[21,35],底物对产甲烷作用可能不是主要的限制条件,但笔者认为油藏中烃类的易变性仍是限制次生生物气形成的条件之一,原油中尽管很多组分都可以发生产甲烷作用,细菌转化最容易的是正烷烃、异戊二烯烃和其它活跃组分如低分子量烷烃和芳香烃,如果油藏中以这些组分为主,其生物气化潜力就大,而生物降解程度很高的沥青对生物气化的贡献不大(其先期形成的生物气很可能已在地史过程中散失)。

2.5 地层水分析

由于产甲烷菌存在于油田水中,地层水分析对于生物气化条件确定非常重要。地层水分析包括 pH、Eh、含磷、硝酸盐、氨、硫酸盐、盐度、硒、钼、钴、铜、镍和其它金属元素的测定。低浓度的维生素和金属元素对微生物而言是必不可少的,产甲烷菌需要含铁、钴、镍、钼等金属酶才能消耗氢和二氧化碳,金属元素的浓度要适中,许多元素浓度高时对产甲烷菌有毒性。一系列由微生物介入的反应需要还原环境,从硝酸盐还原、铁还原、硫酸盐还原到二氧化碳还原顺序进行,这些氧化还原反应形成 NH_4^+ 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 HS^- 、二氧化碳和甲烷,油田水分析能揭示哪些反应实际存在。有些反应产物会进一步发生反应,如 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 可与 HS^- 反应形成含硫矿物,二氧化碳是进一步形成还是被消耗取决于特定的生物化学路径及产甲烷的特殊菌类,通过地层水分析可以确定这些反应的影响。

2.6 残余油生物气化研究现状

目前残余油生物气化仍处于实验室试验阶段,文献报道的实验方法和流程基本相似,都是原油和/或油砂在厌氧条件下接种形成甲烷,生物菌种主要用油田水富集培养,也有用河口淤泥或商业性菌种培养。实验条件包括空白试验、灭菌控制试验、温度试验、盐度试验和不同养分的调节等^[4,16-17,35-37],实验结果表明甲烷形成最先从正烷烃开始,不同条件下生物甲烷的产率不同,这些条件变化可包括培养基(原油、油砂、煤、油页岩等)、微生物(富集与未富集、本源微生物与异源微生物)、养分(对微生物有益或抑制微生物生长的各种化学添加剂)及温度等;实验结果显示 1 t 密度为 0.85 g/cm^3 原油作为生物培养基可以产生 600 m^3 左右天然气。

Finkelstein 等^[15]根据气体定律用模拟实验结果对美国犹他州某油田生物气开采前景进行了理论计算。该油田有一套厚 6 m 的砂岩油层,注水开采后的残余油饱和度为 40%,孔隙度是 12%,含油面积 16 km^2 。按实验室在 87 d 和 297 d 时的产气率计算,

这套砂岩的单井甲烷日产量可分别达到 $3\ 736 \text{ m}^3$ 和 $1\ 415 \text{ m}^3$,与该区油井目前的产油当量相当。他们进而对美国可以通过这种方式回收的甲烷做了简单测算,美国边缘油层总储量为 $596 \times 10^8 \text{ m}^3$,如果有 1% 的残余油($5.96 \times 10^8 \text{ m}^3$)可以进行生物转化,每天可产生 $(0.85 \sim 3.7) \times 10^8 \text{ m}^3$ 的甲烷气或每年 $(310 \sim 1\ 344) \times 10^8 \text{ m}^3$ 的甲烷气,美国目前每年天然气消耗量约 $8\ 500 \times 10^8 \text{ m}^3$,因此 1% 的转化率便可满足 10% 的天然气需求。

3 对残余油生物气化措施的设想

3.1 改变环境条件

对原地微生物和它们营养需求,原油、地层水和岩石基质的物理、化学组成有一定了解后,就可以确定促进和维持微生物群活性的总体生态环境。地层环境包括温度、盐度、pH、碱度、有机酸含量、养分、维生素、微量元素、最终电子受体和有害物质的存在。刺激微生物可以通过调整地下环境来进行,改变环境条件包括改变地层温度、pH、Eh 和盐度及二氧化碳、游离氧和氢含量等,环境的改变可以通过注入流体或气体来实现。如油田卤水的无机盐含量很高,它们抑制大多数微生物生长,但适合喜盐微生物,注入低盐度水能刺激原地微生物降解和产甲烷作用。地下条件的改变,不仅破坏了原有的生态平衡,同时还可以带来大量微生物所需的养分,微生物的活性就可能被激活,生物甲烷形成时间可大大缩短。

3.2 微生物管理

向油藏注入工业微生物是生物采油技术常用方法之一,但作为残余油的生物气化笔者认为利用原地微生物应当是首选,因为环境条件已证明它们能够生存繁殖,现在生物降解还在进行的油层是理想场所。外源微生物受地层条件限制很大,物理条件如孔喉直径、地层温度、盐度、压力以及地层水中的极低含氧量限制了注入微生物种类,生物选择性、环境适应性和食物链等都限制外来微生物的应用,利用本源微生物就能较好地避免这些问题。另外,如果这些外源微生物能大量消耗烃类,引入地下环境应当特别谨慎,因为,人们并不清楚这些微生物生长繁殖的限制条件,如果甲烷或二氧化碳的形成失控并向地表溢散,这会带来很多环境问题。从油藏或被石油污染区有机质原地生物降解的实际来看,本源微生物的降解能力并不亚于外源微生物。

油藏微生物管理包括 2 个层面,一是刺激产甲烷微生物使其保持适当的活性,二要抑制消耗氢或

甲烷的有害微生物的生长。刺激产甲烷菌的具体措施见其它章节,有害微生物主要是指消耗甲烷的古细菌,产甲烷作用发生地可能激活甲烷氧化古细菌,它们与细菌一起利用中间产物对甲烷进行厌氧氧化,从而破坏甲烷的形成。为了防止那些与产甲烷菌竞争食物的有害微生物的活性,需要加入电子受体来抑制有害微生物生长的环境条件,如硫酸盐还原菌、硝酸盐还原菌和甲烷氧化菌都需要抑制,才能使产甲烷菌的活性得到有效发挥。同时,研究这些有害菌的空间分布位置也很重要。

3.3 注入化学添加剂

应用生物技术提高生物甲烷形成速度首先要了解微生物的基本养分需求,尽管微生物代谢不同底物的能力千差万别,任何活细胞的基本养分需求是一致的,典型微生物细胞元素分析也有助于了解它的养分需求,根据微生物生态学或实验室或现场试验来添加、减少或维持微生物生长所需的关键组分。养分(氮、磷、钾)提供是控制生物降解速率的瓶颈,自然条件下养分主要来自储层矿物的溶解,养分积累需要很长时间。因此,化学添加可以从两方面着手,一是提高反应物浓度,最重要的是增加氢的含量,另一个就是增加微生物所必需的养分。

二氧化碳还原成甲烷的化学反应主要受氢的限制,给微生物提供氢利于二氧化碳的充分转化,如在注入水中添加乳酸或含零价铁的固相化合物可向地层中释放氢;也可给特定微生物提供所需羧酸化合物以影响其代谢路径。

地下生物处于寡养分的饥饿状态,产甲烷菌的数量、养分及环境条件的变化可使甲烷形成速率在10个数量级范围上变化^[3]。氮、磷和钾是生物生长所必需的养分,地下油藏环境的磷、钾或氮含量很低,矿物溶解可能是微生物获得养分的主要途径,也是地下降解石油微生物活性的瓶颈。微生物养分通过注入或加速矿物溶解来释放,加入有机酸如草酸盐、柠檬酸盐能加速矿物溶解并释放磷和钾等养分,注入溶解磷酸盐如磷酸钠或磷酸钾等也可以刺激微生物的活性。地层水铵离子(NH_4^{+})含量对产甲烷作用速度影响可能也很大,以铵离子方式供应氮也可以加速产甲烷作用。如果地下养分条件得到改变,微生物的活性就能被大大激活。值得注意的是,每个地质体的生物反应环境是特定培养基、水化学和微生物群落的组合,养分选择应当建立在全面研究基础上。

3.4 中间代谢产物的清除

地下微生物多种多样,它们相互依存,代谢中

间产物包括有机酸、醇、胺、二氧化碳及各种烃类,如果代谢产物可以被及时清除并维持较低含量,它们可以在降解过程中获取能量,但如果代谢产物含量过高且不能被及时清除,反应就被抑制,尤其在存在可逆反应的情况下更是如此。除去中间产物是使反应持续进行的一个重要环节,但中间产物的清除在自然条件下效率很低,只有采用人工措施,中间产物的清除才能加快。如果代谢物是甲烷,就用传统的天然气开采方法回收,有些情况下代谢物回收可以和向微生物提供养分的注入在同一地点进行,另外一些情况下则要通过向地层注入驱替物(如氮、水等)把代谢物从地层中置换出来。

3.5 过程监测

烃类向甲烷转化过程中的地层条件和微生态都要监测,分析流体样品(油、气、水)确定微生物含量和种类、刺激物含量及代谢产物含量,地球化学分析确定刺激物适应性和能力,如果没有出现预期效果,就要调整刺激物和地层条件。

3.6 前景展望

2次和3次采油之后,许多老油气田面临废弃,技术无论如何更新,还有一半以上的原油是无法回收的,油田一旦废弃,这些储量将永远失去。以大庆油田为例,至少有 $40 \times 10^8 \text{ t}$ 的残余油适合微生物转化,按Finkelstein等^[15]的生物模拟转化率计算,如果全部转化成天然气,将有 $2.4 \times 10^{12} \text{ m}^3$ 天然气产生,即使只有5%的转化率,其形成的天然气量也高达 $1200 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。尽管计算过于简化,但计算结果显示这些无法开采的埋藏有机质确实具有巨大的生产甲烷潜力,而且这种技术如能投入商业化应用,一大批枯竭油田的生产设施就有可能继续发挥很长时间的作

用。同样,有很多煤炭由于埋藏深度过大,常常无法获得有经济效益的开采,而开采油页岩生产石油也往往缺乏商业意义。所有这些现有技术难以开采的埋藏有机质,都是生产生物甲烷的可利用资源。

研究产甲烷菌在地下活动还可与二氧化碳的地下埋存、降低温室效应气体排放结合起来,把注入地下的二氧化碳作为产甲烷菌还原的底物,把养分和/或产甲烷菌注入到生物降解油藏或即将废弃的残余油藏,在合适的生长条件下,利用产甲烷菌把二氧化碳转化成甲烷气^[38-39]。这不仅能提供可持续的甲烷生产,还有助于实现二氧化碳的零排放,为可持续、无污染、低成本能源开发奠定基础。

4 结论

残余油微生物气化技术是近2年来国际上正

在探索的延长油藏开发寿命的新技术,它是利用产甲烷微生物菌群在厌氧环境下将石油烃转化为甲烷气,然后直接开采出甲烷、或作为战略性资源就地储备。目前对这个过程能够产生天然气的确切数量还难以确定,但计算结果显示残余油向甲烷的生物转化其经济价值非常巨大。残余油生物气化技术同样可适用于有微生物活动的油页岩或煤系地层,并且可与二氧化碳的地下埋存、降低温室效应气体排放结合起来,它将给石油开发带来革命性的变化。

参考文献:

- [1] LARTER S R, DI PRIMIO R. Effects of biodegradation on oil and gas field PVT properties and the origin of oil rimmed gas accumulations[J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36: 299—310.
- [2] SCOTT A R, KAISER W R, AYERS W B. Thermogenic and secondary biogenic gases, San Juan basin, Colorado and New Mexico: Implications for coalbed gas producibility[J]. *AAPG Bulletin*, 1994, 78: 1186—1209.
- [3] HEAD I, JONES D M, LARTER S R. Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil[J]. *Nature*, 2003, 426: 344—352.
- [4] GRAY N D, SHERRY A, LARTER S R, et al. Biogenic methane production in formation waters from a large gas field in the North Sea[J]. *Extremophiles*, 2009, 13: 511—519.
- [5] PALLASSER R J. Recognizing biodegradation in gas/oil accumulations through the $\delta^{13}\text{C}$ composition of gas components[J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31: 1363—1373.
- [6] MILKOV A V, DZOU L. Geochemical evidence of secondary microbial methane from very slight biodegradation of undersaturated oils in a deep hot reservoir[J]. *Geology*, 2007, 35: 455—458.
- [7] GRIGORYAN A, VOORDOUW G. Microbiology to help solve our energy needs—Methanogenesis from oil and the impact of nitrate on the oil—field sulfur cycle[R]. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 2008, 1125: 345—352.
- [8] MILKOV A V. Secondary Microbial Origin of Gas in Giant Cenomanian Pools of Western Siberia[C]. Abstract for AAPG Annual Convention and Exhibition, Denver, Colorado, June 7—10, 2009.
- [9] 李先奇, 张水昌, 朱光有, 等. 中国生物气成因类型划分与研究方向[J]. *天然气地球科学*, 2005, 16: 477—484.
- [10] 李连民, 陈世加, 王绪龙, 等. 准噶尔盆地陆梁油气场白垩系天然气的成因及其地质意义[J]. *天然气地球科学*, 2004, 15(1): 73—78.
- [11] ZHU G, ZHANG S, JIN Q, et al. Origin of the Neogene shallow gas accumulations in the Jiyang Superdepression, Bohai Bay Basin[J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36: 1650—1663.
- [12] SEN R. Biotechnology in petroleum recovery: The microbial EOR[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2008, 34: 714—724.
- [13] GILCREASE P C, SHURR G W. Making microbial methane work: The potential for new biogenic gas[J]. *World Oil*, 2007, 228: 37—48.
- [14] LARTER S, HEAD I, GATES I, et al. Low Emission Microbial Upgrading and Recovery (LEMUR) A potential route to low or zero emission energy recovery from oilfields[C]. CSPG Convention, 2009.
- [15] FINKELSTEIN M, DEBRUYN R P, WEBER J L, et al. Buried hydrocarbons: A resource for biogenic methane generation[J]. *World Oil*, 2005, 226: 61—67.
- [16] JONES D M, HEAD I M, GRAY N D, et al. Crude oil biodegradation via methanogenesis in subsurface petroleum reservoirs[J]. *Nature*, 2008, 451: 176—180.
- [17] GIEG L M, DUNCAN K E, SUFLITA J M. Bioenergy production via microbial conversion of residual oil to natural gas[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2008, 74: 3022—3029.
- [18] LARTER S R, 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 (4): 601—613.
- [19] LARTER S R, HUANG H, ADAMS J, et al. The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface: Part II—Geological controls on subsurface biodegradation fluxes and constraints on reservoir—fluid property prediction[J]. *AAPG Bulletin*, 2006, 90 (6): 921—938.
- [20] HANSEN L K, JAKOBSEN R, POSTMA D. Methanogenesis in a shallow sandy aquifer, Romo, Denmark[J]. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 2001, 65: 2925—2935.
- [21] TOWNSEND G T, PRINCE R C, SUFLITA J M. Anaerobic oxidation of crude oil hydrocarbons by the resident microorganisms of a contaminated anoxic aquifer[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 5213—5218.
- [22] ZINDER S H. Physiological ecology of methanogens[M]// Ferry J G, ed. *Methanogenesis: Ecology, physiology, biochemistry and genetics*. New York: Chapman & Hall, 1993.
- [23] WHITICAR M J. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane[J]. *Chemical Geology*, 1999, 161: 291—314.
- [24] KOTELNIKOVA S. Microbial production and oxidation of methane in deep subsurface[J]. *Earth—Science Reviews*, 2002, 58: 367—395.
- [25] HUANG H P, LARTER S R. Biodegradation of petroleum in subsurface geological reservoirs[M]// Bernard Ollivier, Michel Magot, eds. *Petroleum Microbiology*. Washington, DC: ASM Press, 2005: 91—121.
- [26] MARTINI A M, BUDAL J M, WALTER L M, et al. Microbial generation of economic accumulations of methane within a shallow organic—rich shale[J]. *Nature*, 1996, 383: 155—158.
- [27] MCINTOSH J C, WALTER L M, MARTINI A M. Extensive microbial modification of formation water geochemistry? case study from a Midcontinent sedimentary basin, United States[J]. *GSA Bulletin*, 2004, 116: 743—759.
- [28] CHUNG H M, GORMLY J R, SQUIRES R M. Origin of

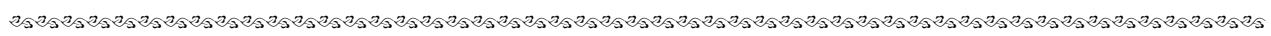
gaseous hydrocarbons in subsurface environments; Theoretical considerations of carbon isotope distribution [J]. *Chemical Geology*, 1988, 71: 97-104.

- [29] JAMES A T, BURNS B J. Microbial alteration of subsurface natural gas accumulations[J]. *AAPG Bulletin*, 1984, 68: 957-960.
- [30] HUANG H, LARTER S R, BOWLER B F J, et al. A dynamic biodegradation model suggested by petroleum compositional gradients within reservoir columns from the Liaohe basin, NE China[J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35 (3): 299-316.
- [31] AITKEN C M, JONES D M, LARTER S R. Anaerobic hydrocarbon biodegradation in deep subsurface oil reservoirs[J]. *Nature*, 2004, 341: 291-294.
- [32] FREDRICKS H F, HINRICH S K U. Data report: intact membrane lipids as indicators of subsurface life in cretaceous and paleogene sediments from sites 1257 and 1258[R]. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results Volume 207*, 2007
- [33] FLORES R M, RICE C A, STRICKER G D, et al. Methanogenic pathways of coal-bed gas in the Powder River Basin, United States: The geologic factor[J]. *International journal of coal geology*, 2008, 76: 52-75.
- [34] FUJIWARA K, MUKAIDANI T, Kano S, et al. Research

study for microbial restoration of methane deposit with subsurface CO₂ sequestration into depleted gas/oil fields[J]. *SPE*, 2006, 101248.

- [35] ZENGLER K, RICHNOW H H, ROSSELLA-MORA R, et al. Methane formation from long-chain alkanes by anaerobic microorganisms[J]. *Nature*, 1999, 401: 266-269.
- [36] LAMBO A J, YURKIW M, VOORDOUW G. Biogenic methane production from crude oil by enrichment from a low-temperature Western Canadian oil reservoir[C]. Abstract for CSPG, CSEG and CWLS Convention, Calgary, Alberta, May 4-8, 2009.
- [37] EHRENBERG S N, JAKOBSEN K G. Plagioclase dissolution related to biodegradation of oil in Brent Group sandstones (Middle Jurassic) of Gullfaks Field, northern North Sea[J]. *Sedimentology*, 2001, 48: 703-721.
- [38] BEECY D J, FERRELL F M, CAREY J K. Biogenic methane: A long-term CO₂ recycle concept[OL]. http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/01/carbon_seq/5a1.pdf.
- [39] FUJIWARA K, MUKAIDANI T, KANO S, et al. Research study for microbial restoration of methane deposit with subsurface CO₂ sequestration into depleted gas/oil fields[J]. *SPE*, 2006, 101248.

(编辑 徐文明)



(上接第 474 页)

用越弱直至消失。

5 结论

塔里木盆地地下奥陶统孔隙型白云岩主要为晶间孔发育的结晶白云岩。沉积相对该类白云岩的发育有明显的控制作用,有利相带为颗粒滩相。白云石化作用仅发生在埋藏环境中,白云岩属典型的埋藏成因。塔里木盆地中一西部地区中寒武世蒸发台地相富含镁离子的海水作为潜在的云化流体,受到二叠纪火山作用的热驱动,对其上覆灰岩进行交代,导致整个台地相区蒸发岩系之上大规模白云石化作用的发生,是下奥陶统广泛发育的孔隙型白云岩储层的主要成因。

参考文献:

- [1] 冯增昭,鲍志东,吴茂炳,等. 塔里木地区奥陶纪岩相古地理[J]. *古地理学报*, 2007, 9(5): 447-460.
- [2] 冯增昭,鲍志东,吴茂炳,等. 塔里木地区寒武纪和奥陶纪岩

相古地理[M]. 北京:地质出版社,2005.

- [3] 何宏,彭苏萍,邵龙义,等. 巴楚隆起与阿瓦提凹陷寒武系及奥陶系沉积古地理分析[J]. *煤田地质与勘探*, 2002, 30(6): 1-4.
- [4] 高志前,王惠民,樊太亮,等. 塔里木盆地寒武—奥陶系沉积相、沉积体系及其组合序列[J]. *新疆石油天然气*, 2005, 1(1): 30-35.
- [5] 黄文辉,杨敏,于炳松,等. 塔中地区寒武—奥陶系碳酸盐岩 Sr 元素和 Sr 同位素特征[J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 2006, 31(6): 839-845.
- [6] 强子同. 碳酸盐岩储层地质学[M]. 北京:石油大学出版社, 1995.
- [7] 曾理,万茂霞,彭英. 白云石有序度及其在石油地质中的应用[J]. *天然气勘探与开发*, 2004, 27(4): 64-67.
- [8] 刘英俊. 元素地球化学导论[M]. 北京:地质出版社,1987.
- [9] 李伟,蒲仁海,卿海若. 威林斯顿盆地奥陶系白云岩储层同位素与成岩作用分析[J]. *石油实验地质*, 2009, 31(1): 87-91.
- [10] ALLEN J R, MATTHESS R K. Isotope signatures associated with early meteoric diagenesis [J]. *Sedimentology*, 1982, 29: 797-817.
- [11] 康玉柱. 新疆两大盆地石炭—二叠系火山岩特征与油气[J]. *石油实验地质*, 2008, 30(4): 321-327.

(编辑 徐文明)