

微生物降解对原油中卟啉类化合物的影响

张春明¹,赵红静¹,梅博文¹,陈梅²,肖乾华³,吴铁生³

(1. 江汉石油学院地球化学研究中心,湖北荆州市 434102; 2. Fossil Fuels & Environmental Geochemistry: NRG, Drummond Building, University of Newcastle upon Tyne, Newcastle upon Tyne, NE1 7RU, UK; 3. 辽河油田勘探开发研究院,辽宁盘锦市 124010)

摘要:不同微生物降解级别原油的地球化学分析表明,轻度的微生物降解作用,对原油中含氮化合物没有明显的影响;中等降解的原油,随降解程度的增加,卟啉、甲基卟啉和 C₂-卟啉的浓度呈规律性的减小;严重降解原油,其含氮化合物浓度则显著降低。卟啉、甲基卟啉、C₂-卟啉的相对百分含量在非严重降解原油中,并没有明显的变化;而在严重降解原油中,卟啉和甲基卟啉明显降低,C₂-卟啉则升高。二甲基卟啉类,全屏蔽型、半屏蔽型、全裸露型三类异构体的相对百分含量,在非严重降解原油中无明显变化;在严重降解原油中,全屏蔽型和全裸露型增加,而半屏蔽型降低。

关键词:原油;生物降解;卟啉;苯并卟啉;辽河盆地

第一作者简介:张春明,男,36岁,讲师(博士生),石油地球化学

中图分类号:P593 **文献标识码:**A

卟啉类含氮化合物的研究已成功应用于油气运移与聚集^[1,2]。但原油的微生物降解作用对卟啉类含氮化合物的影响,尚未见报道。笔者对不同微生物降解级别原油的中性含氮化合物的分析发现,卟啉类含氮化合物的组成及分布特征在一定程度上受制于微生物降解作用程度。

1 样品与实验

原油样品取自辽河西部坳陷冷东断裂带,原油粘度变化范围为 97~16 670 mPa·s(50℃)。该区稠油主要因微生物降解作用形成,原油粘度与微生物降解作用密切相关^[3]。

原油中含氮化合物的分离是采取两步分离法实现的^[4]。中性含氮化合物的 GC/MS 检测在 HP5970 色谱质谱仪(MSD)上完成。色谱柱为 HP-5(25 m×0.22 mm i.d.),氮为载气,程序升温 2 分钟从 40℃升至 150℃,然后,以每分钟 4℃的升温速率升至 310℃。采用多离子检测^[4]。

2 结果与讨论

中性含氮化合物的分布,在一定程度上受制于源岩特征^[5]。所分析的原油样品稳定碳同位素值基本上一致(表 1),表明其来自同一油源。

原油的微生物降解作用程度与其粘度具有颇佳的对映性^[6]。本文直接用粘度值表示其微生物

的降解程度,且初步将所分析的原油分为 4 个微生物降解级别:未降解(粘度 < 100 mPa·s),轻降解(粘度 < 1 000 mPa·s),中降解(粘度 < 10 000 mPa·s)和严重降解(粘度 > 10 000 mPa·s)。

2.1 绝对浓度

卟啉的浓度在未降解和轻降解原油样品中变化不大,看不出明显的变化规律;在中降解原油样品中,明显可见随粘度的增加,卟啉的浓度依次降低;对严重降解的原油样品,卟啉的浓度则显著降低(表 1)。

甲基卟啉、C₂-甲基卟啉绝对浓度在不同微生物降解程度的原油中的变化特征,与上述卟啉的浓度变化完全一致(表 1,图 1)。这表明:(1)轻度的微生物降解作用(粘度 < 1 000 mPa·s)对卟啉、甲基卟啉、C₂-卟啉等化合物没有明显影响;(2)中等强度的微生物降解作用(粘度 1 000~10 000 mPa·s)对其具有一定的影响;(3)严重的微生物降解作用(粘度 > 10 000 mPa·s)对其产生显著的影响。

值得注意的是,上述甲基卟啉浓度的变化特征,与其每一个单体(1-,3-,2-,4-甲基卟啉)的浓度的变化完全一致,C₂-卟啉浓度的变化,也与其每一个单体浓度的变化对应。

苯并卟啉(苯并[a]卟啉和苯并[c]卟啉)在未降解至中降解的原油中,其浓度有变化,但看不出其变化规律,尤其是中降解原油,并没有表现出卟

表 1 原油样品的基本特征及部分含氮化合物的绝对浓度

Table 1 Principal characters of crude oil samples and absolute concentration of some nitrogenous compounds

编号	降解级别	粘度(50℃)/ mPa·s	$\delta^{13}\text{C}/\%$	绝对浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$				
				咔唑	C ₁ -咔唑	C ₂ -咔唑	苯并[α]咔唑	苯并[c]咔唑
1	未降解	97	-2.81	4.96	20.29	45.85	1.44	0.82
2		339	-2.90	4.04	17.33	45.87	1.40	0.81
3		423	-	5.70	29.62	75.26	3.37	2.31
4		488	-	5.20	24.26	57.81	1.93	1.28
5		610	-	5.49	29.17	73.67	3.60	2.49
6		873	-2.92	4.20	20.04	51.57	1.64	1.15
7	轻降解	1 648	-2.94	5.96	33.34	80.64	2.61	2.04
8		2 445	-	4.48	23.40	61.23	1.95	1.28
9		3 274	-2.93	4.06	19.94	51.34	3.08	2.08
10		3 962	-2.87	3.47	18.59	47.68	1.69	1.29
11		7 684	-2.91	2.83	14.74	43.44	1.89	1.49
12	中降解	11 280	-2.96	0.07	0.47	3.72	0.25	0.34
13		13 600	-	0.05	0.41	3.92	0.21	0.25
14		16 670	-	0.14	0.75	3.14	0.09	0.15

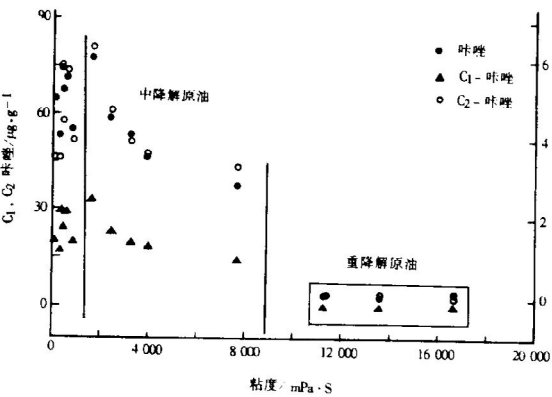


图 1 咔唑、甲基咔唑和 C₂-咔唑的绝对浓度与粘度的相关性

Fig.1 Correlativity of absolute concentrations and viscosity of carbazole, methylcarbazole and C₂-carbazole

唑和烷基咔唑那样随其降解程度的增加浓度降低的特征。只有在严重降解原油中,苯并咔唑的浓度与咔唑类化合物一样,亦有一个显著降低的变化。

2.2 相对变化

2.2.1 咔唑、甲基咔唑、C₂-咔唑

对咔唑、甲基咔唑、C₂-咔唑三类化合物进行规一化处理发现,未降解、轻降解和中降解原油中,三类化合物的相对百分含量并没有明显的变化(表 2),而在重降解原油中,咔唑和甲基咔唑的相对百分含量明显降低,而 C₂-咔唑明显增加。

在中降解原油中,随降解程度的增加,上述三类化合物的绝对浓度呈规律性的减小,而其相对含量基本保持不变。这表明,可能在这一降解阶段,微生物对上述三类化合物的作用是一致的。在重

降解阶段,则表现出 C₂-咔唑的抗微生物降解作用要强于咔唑和甲基咔唑。

2.2.2 甲基咔唑

甲基咔唑的 4 个异构体在未降解、轻降解和中降解的原油中,其相对含量几乎没有变化;而在重降解原油中,1-甲基咔唑降低,4-甲基咔唑增加,3-甲基咔唑与 2-甲基咔唑之和的变化不明显(表 2)。这表明 4-甲基咔唑的抗微生物降解能力强于 1-甲基咔唑。

因此,对所研究的不同微生物降解级别的原油样品,未降解、轻降解和中降解的原油样品 1-甲基咔唑/4-甲基咔唑比值较高(1.54~1.93);而严重降解原油该比值较低(0.85~0.95)。这显然是严重微生物降解作用的结果。

2.2.3 二甲基咔唑

二甲基咔唑中全屏蔽、半屏蔽、未屏蔽三类异构体的变化,常用于油气运移与聚集研究^[2]。在未降解、轻降解和中降解原油中,上述三种异构体的相对组成几乎没有变化;而在重降解原油中,全屏蔽和全裸露型异构体增加,半屏蔽型异构体减少。

上述相对含量变化特征表明,常用于油气运聚研究的指标也会随微生物降解作用而变化。微生物严重降解作用显然会使全屏蔽型与半屏蔽型异构体比值参数增大。例如:参数 1,8-/1,3-二甲基咔唑在未降解、轻降解和中降解的原油样品中较低(1.15~1.60);而在严重降解原油中明显具有高值(3.00~3.98)。参数 1,8-/1,7-二甲基咔唑在未降解、轻降解和中降解的原油样品中较低(1.19~1.53);而在严重降解原油中明显具有高值

(2.40~3.17)。

表2 部分咪唑类化合物的相对含量

Table 2 Relative contents of some carbazole compounds

%

编号	降解级别	咪唑类的相对含量			甲基咪唑			二甲基咪唑		
		咪唑	C ₁ -咪唑	C ₂ -咪唑	1-	3- + 2-	4-	全屏蔽	半屏蔽	全裸
1	未降解	7	29	64	44	30	25	22	44	34
2		6	26	68	43	35	22	21	46	33
3		5	27	68	40	35	26	21	44	35
4	轻降解	6	28	66	39	36	25	21	45	34
5		5	27	68	39	36	25	21	44	35
6		6	26	68	44	32	24	24	46	31
7		5	28	67	39	35	26	19	47	35
8		5	26	69	42	35	23	20	46	34
9	中降解	5	26	68	38	38	24	21	43	35
10		5	27	68	39	35	25	21	46	33
11		5	24	71	40	35	25	22	46	32
12		2	11	87	34	30	36	27	30	43
13	重降解	1	9	90	32	32	36	25	34	42
14		3	19	78	31	33	36	29	33	38

尽管全屏蔽型和全裸露型的相对含量均增加,但这种增加过程的非一致性也会使其相应比值发生变化,例如:参数1,8- /2,5-二甲咪唑在未降解、轻降解和中降解的原油样品中较低(2.06~2.88),而在严重降解原油样品中较高(3.21~3.70)。

2.2.4 苯并咪唑

前面已经讨论苯并[a]咪唑和苯并[c]咪唑的绝对浓度在不同降解级别原油中的变化,常用于判断油气运移距离的参数苯并[a]咪唑/苯并[c]咪唑^[1]亦具有相似的变化。在未降解、轻降解和中降解的原油样品中具有较高值,分布于1.27~1.77;而在严重降解原油中,该比值则低得多,仅为0.62~0.83。显然这一特征与微生物降解作用密切相关。

3 结论

轻度的微生物降解作用,对原油中咪唑类含氮化合物没有明显的影响;中等强度的微生物降解作用,使咪唑和烷基咪唑的浓度降低,但对其相对组成影响不大;严重微生物降解作用,极大地降低了

咪唑类含氮化合物的浓度,同时也使得咪唑类含氮化合物的相对组成发生变化。

参 考 文 献

- 1 Larter S R, Bowler B F J, Li M, et al. Molecular indicators of secondary oil migration distances[J]. Nature, 1996, 383: 593~597
- 2 Li M, Larter S R, Stoddart D, et al. Fractionation of pyrrolic nitrogen compounds in petroleum during migration: derivation of migration-related geochemical parameters[M]. In: Cubitt J, England W A, eds. The geochemistry of reservoirs. London: Geological Soc, 1995. 103~123
- 3 McCaffrey M A, Legarre H A, Johnson S J. Using biomarkers to improve heavy oil reservoir management: an example from the Cymric field, Kern County, California[J]. AAPG Bull. 1996, 80(6): 898~913
- 4 Li M, Larter S R, Stoddart D, et al. Practical liquid chromatographic separation schemes for pyrrolic and pyridinic nitrogen aromatic heterocycle fraction from crude oils suitable for rapid characterisation of geochemical samples[J]. Analytical Chemistry, 1992, 64: 1337~1344
- 5 Zhu Yangming, Fu Jiamo, Sheng Guoying, et al. Geochemical significance of pyrrolic nitrogen compounds in various kinds of crude oils from the Tarim Basin[J]. Chinese Science Bulletin, 1998, 43(16): 1366~1370
- 6 张春明, 胡伯良. 一种原油粘度的地球化学预测模型. 见: 林子编, 油气勘探与油藏地球化学[A]. 北京: 石油工业出版社, 1998. 66~70

(下转第348页)

TECTONIC FEATURES OF HUIMIN-DONGYING BASIN AND ITS CONTROL OVER OIL

Chen Shuping¹ Dai Junsheng² Li Li²

(1. *Department of Earth Sciences, Petroleum University, Beijing;*

2. *Resource Department, Petroleum University, Dongying, Shandong*)

Abstract: Kongdian Formation and the fourth member of Shahejie Formation are important oil-gas-bearing formations in Huimin-Dongying Depression. Their tectonic evolution can be divided into four stages, e. i. the filling of extensional half-graben, strong fault-block movement, the complication of fault-block movement and deep buried stages. Accordingly, the fault evolution series is plate→listic→ramp and flat patterns in Kongdian Formation and the fourth member of Shahejie Formation. The evolution series of Huimin-Dongying Depression was the rotational half-graben→rolling half-graben→complex half-graben. The fourth member of Shahejie Formation was favourable source rock due to the effect of tectonic movement, Kongdian Formation and the fourth member of Shahejie Formation developed into two sets of normal source-reservoir-cap rock assemblage. The faults in the basin are the main migration paths, and the main traps are fault-blocks and fault-noses. The uplifts in the depression and marginal slopes are the most favourable sites for oil-gas accumulation.

Key Words: Huimin-Dongying Basin; tectonics; oil-gas; relationship

(上接第 343 页)

EFFECT OF BIODEGRADATION ON CARBAZOLE COMPOUNDS IN CRUDE OILS

Zhang Chunmin¹ Zhao Hongjing² Mei Bowen¹ Chen Mei² Xiao Qianhua³ Wu Tiesheng³

(1. *Geochemical Research Centre, Jiangnan Petroleum Institute, Jingzhou, Hubei;* 2. *Fossil Fuels and Environmental Geochemistry:*

NRG, Drummond Building, University of Newcastle upon Tyne, Newcastle upon Tyne, NE1 7RU,

UK; 3. Research Institute of Exploration and Development, Liaohe Oilfields, Panjing)

Abstract: Geochemical analysis of different degrees of biodegraded crude oils show that a slight biodegradation affects little to the pyrrolic nitrogen compounds in the oils. The concentrations of carbazole, methylcarbazole and C₂-carbazole decrease with the increasing of the biodegradation for mid-degree biodegraded oils, the concentrations of pyrrolic nitrogen compounds sharply decrease in the heavily biodegraded oils. The relative concentrations of carbazole, methylcarbazole and C₂ carbazole do not show any apparent changes in the non-heavily biodegraded oils; in the heavily biodegraded oils, the concentrations of carbazole and methylcarbazole decrease, but that of the C₂-carbazole increases. As the C₂-carbazole isomers, the relative percentage contents of the pyrrolic N-H shielded, the pyrrolic N-H semi-shielded and the pyrrolic N-H-exposed carbazoles do not display any obvious variation in the non-heavily biodegraded crude oils, but that of the pyrrolic N-H-exposed carbazoles increase and that of the pyrrolic N-H semi-shielded carbazoles decrease in the heavily biodegraded oils.

Key words: crude oil; biodegradation; carbazole; benzene-carbazole; Liaohe Basin