

原油的厌氧细菌降解作用及其产物特征

李赞豪

(地质矿产部石油地质综合大队, 湖北荆州 434100)

李季 向龙斌

(中原油田地质勘探开发研究院, 河南濮阳 457001)

夏遵义 张远成

(地质矿产部石油地质综合大队, 湖北荆州 434100)

原油的厌氧细菌降解作用和喜氧降解作用一样普遍存在, 但它不仅仅只具破坏作用, 而且能再生某些新的烃类, 并能形成新的油气藏。我国许多所谓的浅层过渡气实际上是原油厌氧细菌降解作用的结果。原油厌氧细菌降解作用的产物具有甲烷碳同位素轻($\delta^{13}\text{C}_1 < -5.5\text{‰}$)、乙烷碳同位素特别轻($\delta^{13}\text{C}_2 < -4.0\text{‰}$)和单烃化合物碳同位素为负值异常($\delta^{13}\text{C}_n - 3.7\text{‰} \sim -5.3\text{‰}$)的特点。塔中地区的天然气至少混有20‰以上的菌解甲烷。

关键词 厌氧细菌 降解作用 产甲烷菌 原油

第一作者简介 李赞豪 男 66岁 高级工程师 石油地质与地球化学

浅层油藏的细菌降解作用是个普遍存在的现象, 它是一种复杂的生物地球化学作用。概括地讲它包括了喜氧细菌降解和厌氧细菌降解两个方面。原油的喜氧细菌降解过去研究得比较深入, 但厌氧细菌降解在油气勘探中的作用至今尚未引起注意。

我国许多含油气盆地里不但普遍存在着原油的喜氧细菌降解作用, 而且原油的厌氧细菌降解作用也很普遍, 但是它和喜氧细菌对原油的单一破坏作用不同, 厌氧细菌对原油既有破坏性的一面, 又有建设性的一面, 即它能使原油性质变差, 又能再生某些烃类, 并能形成可供勘探开发的新的烃类资源。

原油的厌氧细菌降解作用涉及面广, 须研究的问题很多, 包括发酵菌、产氢产酸菌、硫酸盐还原菌和产甲烷菌的分步降解作用等等, 其中与油气勘探关系最为密切的是产甲烷菌, 在油藏后期改造过程中, 可生成一些新的烃类(主要是生物甲烷, 可称为再生生物气)。鉴于碳同位素是判别细菌成因烃类的主要依据, 本文主要提供这方面的研究成果。

1 原油的厌氧降解再生烃作用及理论依据

我国已发现的大量浅层重质油田(藏)大部分是细菌降解的结果, 但是过去的研究和认识都只局限于喜氧细菌的降解作用而忽视了厌氧细菌的降解作用, 实际上我国东部各含油气盆

地中的与生物气共生的重质油藏却是厌氧降解的结果。“喜氧”的和“厌氧”的这两种细菌降解作用常常是相伴存在或交替进行的,这取决于地质条件变动的具体情况。我们做的原油喜氧

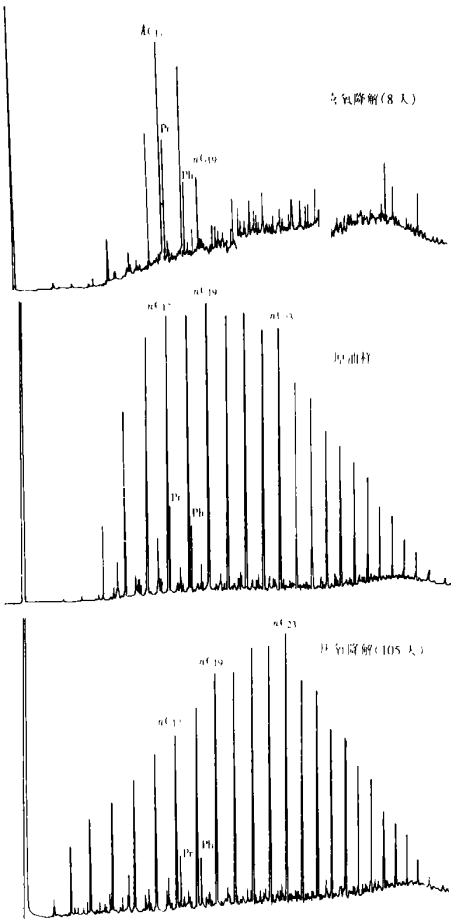


图 1 原油喜氧降解、厌氧降解饱和烃 GC 图

细菌降解和厌氧细菌降解对比实验表明:原油的厌氧降解作用要比喜氧降解作用进行的缓慢得多,前者的降解速率比后者要低 2~3 个数量级(图 1)。原油厌氧降解的主要产物是甲烷,只含极少量的乙烷及乙烷以上的重烃^[1]。

石油微生物学的研究指出:把环境中的游离氧消耗掉的需氧微生物事实上是产生厌氧状态的因素^[2]。我国许多浅层重质油田(藏)的伴生气(溶解气、气顶气)中,除含有微生物成因的甲烷之外还含有一定数量的氮气,正是浅层油藏中混入大气的游离氧被喜氧细菌消耗、油藏由喜氧降解转入厌氧降解的重要产物。我国东部各含油气盆地的浅层油藏大都经历着(或经历过)喜氧的或者是厌氧的细菌降解作用,松辽盆地西部斜坡带上的一些富含氮气(6%~24%)和细菌甲烷的重质油藏是其典型代表。

油藏目前(或曾经在地史上的某一时期)处于浅埋状态,并且有适合于厌氧细菌群体,尤其是甲烷生成菌群的生存繁殖是一般原油厌氧降解的必要条件,其厌氧降解生烃的理论基础就是微生物学的甲烷发酵理论。

2 原油厌氧菌解再生烃类产物特征

(1) 油藏伴生气(溶解气、气顶气、油环气)和油藏上方气层气中有碳同位素组成特轻的甲烷($\delta^{13}\text{C}_1 < -5.5\text{‰}$),是原油厌氧降解的直接证据和主要产物。

石油微生物学家们早在本世纪 50 年代就发现了油藏中含有能在厌氧条件下分解原油并生成气体(CH_4 , H_2 , CO_2 , N_2)的细菌。原苏联学者在总结了伏尔加-乌拉尔含油区泥盆、石炭-二叠系油层中(埋深 354~2280 m)微生物产生甲烷所进行的工作后认为“石油矿床中最重要的甲烷源之一是靠细菌厌氧分解石油形成的”^[2]。

1993 年我们随机检查了 3 个原油样品,其中 2 个浅层油藏的油样有本源的甲烷生成菌*,微量气体分析结果表明是属于生物气(表 1),说明这两个浅层油藏的某些部分正经历着厌氧细菌的降解作用,而且已经有细菌甲烷的产生。在此须要特别指出的是:渤海湾盆地的孤岛油田是一个公认的氧化降解大型重质油田,然而我们却在井深 1294 m 的上第三系馆陶组油层中检测出了本源的甲烷生成菌,这表明即使是油层处在喜氧的大环境中也确实还存在着小区的

* 成都沼气研究所邓宇做的细菌检测。

厌氧环境, 而且也有细菌甲烷的生成。

表 1 原油中细菌检测及溶解气成分分析

原油名称	产 层	井深/m	甲烷生成 菌检查	天然气成分		天然气碳同位素组成	
				C ₁ / %	CO ₂ / %	δ ¹³ C ₁ / ‰	δ ¹³ C _{CO₂} / ‰
扶余原油	K ₁ q ⁴	386	有	98.84	1.16	- 7.611	- 0.964
孤岛稠油	Ng	1 294	有	99.80	0.20	- 7.200~ - 8.672	- 1.363

我国中、东部各含油气盆地中发现的生物气藏中, 除少量第四系分散型的小气藏(或气井)之外, 几乎都是和油藏共生的, 其典型代表如表 2。这些生物气都是以油藏的溶解气、气顶气、油环气或是油藏上方气层气的形式出现, 它们都不属于未成熟烃源岩中的原生生物气, 也不是什么“过渡带气”, 而是浅层油藏受厌氧细菌降解再生的生物气。它们大多具有开发价值, 单个气藏的储量可由几百万立方米到几十亿立方米, 单井日产气量可从几千立方米到二十万立方米。除此之外, 许多浅层油气藏中的甲烷碳同位素值偏轻时(δ¹³C₁: - 5.5 ‰ ~ - 5.0 ‰), 都可能有菌解甲烷的混入(可以用细菌检测确定), 这对于认识浅层天然气的成因和来源都将是有利的。

表 2 中国浅层油藏厌氧菌解再生生物气实例

盆地	油藏	代表井号	层位	深度/m	天然气成分和碳同位素组成/ ‰					类 型
					C ₁	C ₂ ⁺	CO ₂	N ₂	δ ¹³ C ₁	
松辽盆地	阿拉新	杜 613	K ₁ n ¹	705	84.26	0.01	0.80	14.86	- 6.598	稠油环气藏气
	齐 家	金 6	K ₁ gn	1 740~ 1 756	73.04	16.27	0.12	10.28	- 5.87	油藏溶解气
	葡萄花	卜浅 1	K ₁ n ⁴	401~ 411	93.05	2.04	0.21	4.62	- 5.872	稠油环气藏气
渤海湾盆地	欧利坨子 ^[3]	辽 12	E _s ¹	1 579~ 1 591	97.52	0.76	1.97	-	- 6.065	油藏上方气层气
	北大港 ^[4]	港 139	Ng	1 062~ 1 173	97.58	0.24	0.26	1.91	- 5.894	油藏上方气层气
南阳盆地	古城	泌 124	E ₁₊₃	619~ 623	91.89	-	0.7	7.40	- 5.946	油藏上方气层气
二连盆地	阿尔善	402	K ₁	341~ 525	89.75	0.46	-	9.50	- 6.497	油藏上方气层气
百色盆地	仑圩	仑 2-16	E ₂ b	328~ 335	92.83	3.93	-	2.92	- 6.86	油藏上方气层气
珠江口盆地 ^[5]	西江 24-1	24-1-1	N ₁	2 674~ 2 681	50.02	-	28.68	-	- 69.88	油藏溶解气

说明: 资料来源除注明者外, 均取自[1]

(2) 油藏伴生气中乙烷具有特别轻的碳同位素组成, 这标志着它也是原油厌氧细菌降解的产物。

我国一些含油气盆地都发现了碳同位素特别轻的乙烷(δ¹³C₂ < - 4.0 ‰), 它们有的是和原油菌解甲烷(δ¹³C₁ < - 5.5 ‰) 共存于油藏之中, 也有的是和热成因甲烷(δ¹³C₁ > - 5.5 ‰) 共存的。这两种情况在我国一些含油气盆地都能见到, 国外也有类似情况^[6~ 8]。

油藏气中甲、乙烷乃至丙烷碳同位素组成特别轻的现象, 张义纲^[9]提出了油层厌氧菌解气的概念, 他把菌解乙烷的碳同位素值 δ¹³C₂, 定在小于 - 4.0 ‰左右是很有道理的, 这不仅是因为迄今为止公开报道的干酪根热模拟生烃实验数据中未见有小于此值的热成因乙烷, 而且在正常热成因的伴生气中也未出现过, 但却在某些生物降解原油中出现了此现象。我们所做的原油厌氧细菌降解实验也证实了所产烃气中除甲烷之外还有少量乙烷、丙烷等重烃分子。据此我们赞同把乙烷碳同位素值小于 - 4.0 ‰作为原油厌氧菌解乙烷的标志。对于原生生物

气中乙烷的碳同位素值界限至今未见有报道,但柴达木盆地涩湖地区第四系的生物气甲、乙烷碳同位素值($\delta^{13}\text{C}_1 - 6.5\text{‰} \sim -6.85\text{‰}$, $\delta^{13}\text{C}_2 - 4.38\text{‰} \sim -4.65\text{‰}$ ^[10])说明不论是原生的生物气或是原油厌氧菌解再生的生物气,其最明显的标志就是它的甲、乙烷碳同位素组成极度缺乏 ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}_1 < -5.5\text{‰}$, $\delta^{13}\text{C}_2 < -4.0\text{‰}$)。

(3)原油中某些单烃化合物碳同位素组成表现负值异常($\delta^{13}\text{C}_n - 3.7\text{‰} \sim -5.3\text{‰}$),可能是油藏遭受较强烈厌氧菌解新生烃类的重要表现。

90年代以来,我国许多地学研究单位引进了气相色谱-同位素质谱联机分析新技术,开展了微量原油(或沥青、煤、岩石抽提物)中的单烃碳同位素的研究,获得了许多重要的信息,其中如某些单烃碳同位素组成强烈缺乏 ^{13}C 便是一个很重要的发现,不论是年轻沉积物还是各地质年代的原油、沥青和岩石抽提物都发现了这种情况,看来它也并不是某个地质时代(例如早古生代)的特定产物。

我们对比了国内外报道的单烃碳同位素资料^[11~20]后发现,一般正常原油的 $\text{C}_{11} - \text{C}_{30}$ 链烷烃单体碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值都大于 -3.6‰ ,而受到强烈厌氧细菌降解的原油则常常有极负值的单烃化合物($\delta^{13}\text{C} - 3.7\text{‰} \sim -5.3\text{‰}$)。

对渤海湾盆地3个下第三系的微生物降解重质原油饱和烃类单体化合物的碳同位素测定发现绝大部分的正烷烃单体化合物碳同位素组成为正常分布, $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-2.65\text{‰} \sim -2.99\text{‰}$,只有两个正烷烃单体($n\text{C}_{27}$ 和 $n\text{C}_{28}$)的碳同位素为异常负值($-3.74\text{‰} \sim -3.86\text{‰}$),环烷烃中有一些(但不是全部)藿烷类单烃的碳同位素的异常负值达到 $-4.05\text{‰} \sim -5.31\text{‰}$ 。据报道,新疆准噶尔盆地西北缘某些二叠、三叠系原油中正烷烃、支链烷烃和环烷烃中的藿烷类单体化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-3.761\text{‰} \sim -5.343\text{‰}$;塔里木盆地一些原油的正烷烃单体碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-3.72\text{‰} \sim -4.63\text{‰}$ ^[11];百色盆地褐煤抽提物中藿烷类单烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-4.17\text{‰} \sim -5.88\text{‰}$ ^[12],美国始新统Meessel页岩抽提物中的某些(不是全部)藿烷类化合物单体碳同位素值可达 -6.53‰ ,个别无环类异戊二烯烷烃单体碳同位素值甚至达到 -7.34‰ ^[13]。对于这些具有碳同位素特负值的单烃化合物的成因,除普遍认为是细菌的贡献之外,Freeman等^[13]还提出了细菌作用的甲烷再循环理论。我们还注意到某些原油中含有特别贫 $\delta^{13}\text{C}$ 的单烃化合物经常是和菌解甲烷、乙烷同时出现,这决不是偶然的,它可能预示着油藏的厌氧细菌降解作用有着一系列的新生烃类化合物出现。

3 实例

塔里木盆地经过多年研究已证实了古老的寒武-奥陶系是海相原油的主要源岩,目前处于高-过成熟的状况;然而我们在研究有关资料时发现,这里的某些油气田(藏)的地球化学特征与其高成熟的地质背景极不协调,特别突出地表现在碳同位素组成上。这极可能是油气田经历了比较强烈的后期厌氧微生物改造的结果,现以塔中地区的油气田为例讨论如下。

(1)塔中隆起区的天然气几乎都含有大量的氮气,据8口井的资料^{**},氮气的体积分数一般为 $15\text{‰} \sim 30\text{‰}$,最高可达 91.69‰ (TZ-10),最低也有 10‰ 左右(TZ-6)。我们初步认为这

* 史继扬,向明菊,屈定创. 准噶尔西北缘新油源(二叠系以外)研究. 1993

** 梅博文,蔡春芳,马亭等. 塔里木盆地油田水地球化学与储层性质. 1994

些氮气的来源和寒武-奥陶系源岩的母质类型和热成熟度未必有必然的联系, 极可能是在某一地史时期由于构造变动使油藏抬升至近地表造成油气大量散失和大气的混入, 油层先遭受氧化降解使游离氧消耗尽, 随即转入厌氧降解使氮气得以富集的结果, 这在中国东部各含油气盆地中的一些原油厌氧菌解再生生物气藏中是常见的。

(2) 塔中原油正烷烃单体化合物和天然气中乙烷的碳同位素组成都有异常的表现, 很可能是原油经历了比较强烈的厌氧微生物改造的结果, 并有一定数量的原油菌解气混入。

塔中-4油田的“东河砂岩”油藏中原油正烷烃 $C_{10}-C_{24}$ 单烃分子的碳同位素值全部为极负值 ($-3.72\text{‰} \sim -4.63\text{‰}$)^[11], 这是十分罕见的, 它和下古生界源岩干酪根碳同位素值 ($-2.8\text{‰} \sim -3.1\text{‰}$) 相比减少了 $0.9\text{‰} \sim 1.8\text{‰}$, 和同为寒武-奥陶系源岩生成的高熟原油单烃碳同位素值 $\delta^{13}C: -3.0\text{‰} \sim -3.4\text{‰}$ 也相差 $0.7\text{‰} \sim 1.2\text{‰}$, 这用母质继承和热演化的观点无论如何是解释不了的, 只有厌氧微生物的后期改造才能导致单烃碳同位素大幅度变轻。而在东河砂岩油藏之上仅数十米的碳酸盐岩油藏中, 原油正烷烃中仅有少数几个单烃分子显示极负值, 这恰好表明了不整合面上的东河砂岩油藏经受了更为彻底的厌氧细菌降解。此外, 塔中4, 6, 1等地的天然气中乙烷的碳同位素值都呈现极负值异常 ($\delta^{13}C_2: -3.91\text{‰} \sim -4.31\text{‰}$), 均较盆地内海相油气田的乙烷碳同位素值偏负 $0.7\text{‰} \sim 1.1\text{‰}$, 根据本文前一部分所述, 这样的乙烷应属原油菌解产物, 也就是说目前天然气中原有的热成因乙烷 (其 $\delta^{13}C_2$ 值应在 -3.2‰ 左右) 已在油藏抬升过程中散失殆尽, 它目前的面貌基本上反映的是细菌改造的结果。我们还要特别对这里的甲烷碳同位素组成问题讨论如下: 塔中油气田的甲烷是天然气的主要成分, 其 $\delta^{13}C_1$ 值目前为 $-4.25\text{‰} \sim -4.45\text{‰}$, 孤立地看这些数值似乎应该理所当然的将其划归为成熟度不高的热成因甲烷, 然而实际上它极可能是热成熟甲烷和原油厌氧菌解甲烷的混合物。初步估算塔中地区天然气中至少混有 20% 以上的菌解甲烷, 这些正是原油厌氧微生物改造的贡献。此外, 在塔北的英买力、东河塘等地奥陶系、石炭系重质原油溶解气的甲、乙烷碳同位素组成都非常轻 ($\delta^{13}C_1: -4.46\text{‰} \sim -4.84\text{‰}$; $\delta^{13}C_2: -3.82\text{‰} \sim -4.059\text{‰}$)*, 看来也应有原油菌解气加入造成的, 轮南、桑塔木地区一些油气藏也有类似情况。

塔里木盆地海相油气田经历了漫长的地质时期, 既有热演化的过程, 又有后期改造的过程, 特别不能低估油气藏后期所遭受强烈的喜氧和厌氧生物化学改造作用的影响。我们相信随着工作不断深入将会取得更全面的认识。

参 考 文 献

- 1 李赞豪. 具有广阔勘探前景的一种新型浅层天然气——油层、煤层厌氧菌解再生生物气. 石油实验地质, 1994, 16(3): 220~229
- 2 李虞庚, 冯世功编译. 石油微生物学. 上海: 上海交通大学出版社, 1991. 21~135
- 3 辽河油田石油地质志编辑委员会编. 中国石油地质志(卷3). 北京: 石油工业出版社, 1993. 276
- 4 戴金星, 宋岩, 戴春森等. 中国东部无机成因气及其气藏形成条件. 北京: 科学出版社, 1995. 112~146
- 5 向风典. 珠江口盆地东部的 CO_2 气藏及其对油气聚集的影响. 中国海上油气(地质), 1994, 8(3): 157
- 6 戴金星, 裴锡古, 戚厚发. 中国天然气地质学(卷一). 北京: 石油工业出版社, 1992. 41~49
- 7 戴金星. 各类天然气的成因鉴别. 中国海上油气(地质), 1992, 6(1): 13
- 8 长庆油田石油地质志编写组. 中国石油地质志(卷12). 北京: 石油工业出版社, 1992. 177

* 戴金星. 中国奥陶系气藏天然气的地球化学特征. 第六届全国有机地球化学学术讨论会论文摘要, 1996

- 9 张义纲. 天然气的生成聚集和保存. 南京: 河海大学出版社, 1991, 66~ 71
- 10 顾树松, 周翥红. 柴达木盆地东部第四系天然气地化特征与分类. 天然气工业, 1993, 13(2): 1~ 6
- 11 赵孟军, 黄第藩, 张水昌. 原油单体烃类的碳同位素组成研究. 石油勘探与开发, 1994, 21(3): 52~ 59
- 12 Schoell M, Simoneit B R T, 王铁冠. 广西百色盆地州景矿第三系褐煤有机地球化学与煤岩学研究: IV 单化合物碳稳定同位素推断生物标志物起源. 沉积学报, 1995, 13(4): 73~ 81
- 13 Freeman K H, Hayes J M. Evidence from carbon isotope measurements for diverse origins of sedimentary hydrocarbons. Nature, 1990, 343(G255): 254~ 256
- 14 张文正, 裴戈, 关德师等. 中国几个盆地原油轻烃单体和正烷烃系列分子碳同位素研究. 地质论评, 1993, 39(1): 79~ 87
- 15 张文正, 裴戈, 关德师. 液态烃正构烷烃系列、姥鲛烷、植烷碳同位素初步研究. 石油勘探与开发, 1992, 19(5): 32~ 40
- 16 张文正, 裴戈. 原油轻烃单体系列 GC/ C/ MS 在线碳同位素分析方法. 石油实验地质, 1992, 14(3): 302~ 310
- 17 张文正, 咎川莉, 李先奇等. 塔里木盆地凝析油单体烃碳同位素特征与成因分析. 沉积学报, 1995, 13(4): 109~ 114
- 18 张晓宝, 张文汇. 有机物质单体烃同位素国内外研究现状. 天然气地球科学, 1996, 7(4): 29~ 33
- 19 董爱正, 张林晔, 黄第藩. 饱和烃单体化合物稳定碳同位素测试方法. 石油勘探与开发, 1996, 23(2): 101~ 102
- 20 丁安娜, 惠荣跃, 张中宁等. 准噶尔盆地液态烃分子碳同位素组成特征及其应用. 沉积学报, 1996, 14(1): 135~ 140

DEGRADATION OF ANAEROBIC BACTERIA IN CRUDE OIL AND ITS PRODUCT PROPERTY

Li Zanhao

(Comprehensive Research Institute of Petroleum Geology, CNSPC, Jingzhou, Hubei)

Li Ji Xiang Longbin

(Geological Institute of Petroleum Exploration and Development, Zhongyuan Oilfields, Puyang, Henan)

Xia Zunyi Zhang Yuancheng

(Comprehensive Research Institute of Petroleum Geology, CNSPC, Jingzhou, Hubei)

Abstract

It is universal that both the anaerobic bacterial degradation and oxidative bacterial degradation of crude oil exist in the hydrocarbon evolution. They do not only destroy some hydrocarbons, but also reproduce some new hydrocarbons, and even result in new hydrocarbon pools for exploration. A lot of shallow transitional gas pools actually resulted from anaerobic degradation. The products of the anaerobic bacterial degradation of crude oil possess light methane carbon isotope ($\delta^{13}\text{C}_1 < -5.5\text{‰}$), very light ethane carbon isotope ($\delta^{13}\text{C}_2 < -4.0\text{‰}$) and the negative anomaly of carbon isotope of separate hydrocarbons ($\delta^{13}\text{C}_n < -3.7\text{‰} \sim -5.3\text{‰}$). Natural gas produced in central Tarim Basin contains at least 20% bacterial degraded methane.