

文章编号:1000-0550(2004)04-0694-06

济阳拗陷特殊生物降解油的初步研究

卢 鸿¹ 彭平安¹ 徐兴友² 张林晔²

1(中国科学院广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室 广州 510640)

2(中国石油化工总公司 胜利油田地质研究院 山东东营 257015)

摘 要 济阳拗陷草古 100 平 19 井奥陶系储层原油,饱和烃馏分均已损失殆尽,仅残余藿烷系列化合物;同时,芳烃馏分化合物也已损失殆尽,仅残余三芳甾烷系列化合物。上述芳烃化合物俱已损失殆尽的蚀变特征,在相关文献中的报道较为少见。原油中不受水洗作用影响的正构烷烃和不受生物降解作用影响的有机硫化物(苯并噻吩和二苯并噻吩)均已损失殆尽,显然暗示了原油蚀变是遭受水洗作用和生物降解作用共同作用的结果。原油芳烃馏分的“UCM”鼓包幅度明显大于饱和烃馏分的“UCM”鼓包,暗示了芳烃化合物的降解速率平行甚至超过饱和烃的降解速率。原油中低分子量芳烃化合物的快速降解,暗示了油藏可能是在氧化条件下而非在还原条件下发生蚀变的。

关键词 济阳拗陷 生物降解 芳烃 降解速率 氧化条件

第一作者简介 卢鸿 男 1971 年出生 副研究员 石油地球化学和有机地球化学

中图分类号 P593 **文献标识码** A

1 引言

早在 20 世纪 20 年代,就有地下油藏中分离出细菌的报道^[1]。但是,直到 60 年代末,油藏内生物降解的概念才得到认可,整个科学界也完全接受了地下微生物作用能够改变原油化学组成的认识。几十年来,对于地下石油的生物降解作用,从生物学、地质学、地球化学和模拟实验等角度取得了长足的进展。

生物学上,早期,多数研究人员认为,地下石油的降解主要是由于喜氧细菌作用的结果^[2]。生物降解常常假定出现在需氧条件下,因为需氧条件意味着含水层很活跃,能够保证氧和营养物的持续补充。然而对于把大量氧气输送到油藏中的可能性,地质学家对此不是非常肯定,因为在一些没有活跃含水层的油藏中也发现有降解现象。因此,一直存在对需氧降解的质疑和对厌氧降解可能性的探讨,直到具有厌氧生物降解的可靠报道^[3,4],油藏中厌氧微生物的新发现推动了厌氧生物降解的主题研究。以后 10 年,这一领域在微生物菌种(如硫酸盐还原菌、反硝化细菌和产乙酸菌)和烷烃的侵蚀机理方面取得了重大进展。

石油地质学家通过长期的研究已树立了一个经验规则:石油的生物降解作用过程主要发生在 65 ~

80 范围内,当温度高于 80 时停止。至于一些温度较低的含油气盆地存在有未降解油,则是因为在盆地持续深埋期间,加热作用将细菌除掉了,除菌后的沉积层没有繁衍喜食烃类的细菌^[5]。

石油地球化学能够从分子级上探讨生物降解作用对石油化学组成的影响,构成生物降解研究领域中最活跃和较为有效的一个分支,长期的研究积累不仅能确认石油生物降解的特征标志化合物,而且可以对各类生物标志化合物的抗生物降解能力排出顺序,继而应用于反演石油的生物降解程度评价。许多研究人员还结合微生物降解模拟实验这一有效手段和方法,有效探讨了生物降解对烃类化学组成^[6]及稳定同位素^[7]的影响。

整体上,与生物降解对饱和烃馏分化合物的影响研究相比,对原油芳烃的生物降解研究则显得明显薄弱。这主要表现在:首先,早期对生物降解对全油组成或芳烃馏分的影响研究^[8~11]相对较少,而后期在分子级上对生物降解作用对芳烃化合物组成与分布的影响研究,几乎全集中在对烷基萘系列化合物的研究上^[12~16]。上述薄弱研究造成了人们对生物降解对芳烃的影响如何所知甚少。最早,前人^[10]认为芳烃化合物是高度抗生物降解作用的;Connan^[17]认为,

烷基苯、二烷基苯和三烷基苯极易受细菌破坏,而烷基萘、蒽、菲等二芳、三芳馏分化合物则不易被破坏。后来的研究表明,烷基萘也是容易遭受生物降解作用的。因此,人们对芳烃化合物的抗生物降解能力缺乏完整的认识,仅有两例文献显示芳烃化合物几乎可以通过生物降解作用完全除去^[12,16]。

国内对生物降解油的研究,主要集中在新疆克拉玛依油田^[18~21]和胜利油田孤东地区馆陶组油藏^[22]的生物降解油,近年对松辽盆地^[23,24]和二连盆地^[25]的生物降解油也有所研究。研究均对生物降解作用对原油的物理性质和饱和烃馏分进行了详细的报道,但是,明显缺乏芳烃化合物的生物降解研究。

本次研究在济阳拗陷发现某油藏原油,除饱和烃遭受严重生物降解外,芳烃馏分也遭受了严重生物降解作用,芳烃化合物几乎损失殆尽,仅残余三芳甾烷系列化合物。这种芳烃化合物遭受严重降解的报道,在国内尚属首次。究竟是水洗作用强烈造成芳烃蚀变,还是生物降解作用造成的芳烃大量降解,本文对该油藏原油可能遭受的蚀变作用进行了初步探讨和研究。

2 样品与分析

样品产自济阳拗陷草古100平19井奥陶系风化壳油藏(918~1177 m),原油属黑色重质稠油。原油样品用石油醚沉淀过夜脱沥青质后,用氧化铝/硅胶柱层析进行族组分分离,分别用石油醚、苯和乙醇冲脱饱

和烃、芳烃和非烃组分。饱和烃和芳烃馏分进行色谱和色谱—质谱分析。

色谱/质谱分析使用英国 Micromass 公司 Platform II GC/MS 进行分析。分析条件:采用 EI(70eV)电子轰击方式,发射电流 200 μ A,光电倍增电压 500V,扫描范围 M/Z 50~600。分析采用全扫描模式,扫描时间 0.95s。色谱柱为 J&W DB-5 石英毛细柱(50 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m)。饱和烃分析升温程序从 65 保留 1 min,以 3 /min 升温到 290 ,恒温 30 min;芳烃升温程序为:起始温度 80 ,保留 2 min 后以 3 /min 升温到 200 ,再以 2 /min 升温到 290 ,恒温 30 min。

3 分析结果

3.1 饱和烃馏分色谱—质谱分析

原油饱和烃馏分色谱—质谱分析见图1。从总离子流图可见,原油正构烷烃和类异戊二烯烷均已损失殆尽,化合物构成以 C₁₉—C₂₆三环萜烷(TT)、C₂₄四环萜烷(TeT)和 C₂₇—C₃₅藿烷(H)系列化合物为主,在 Ts、Tm 峰前开始呈现明显的“UCM”鼓包。通过质荷比 m/z177 分析,化合物组成中具有明显的 C₂₈和 C₂₉降藿烷(25-降藿烷,分别标注为 28DH 和 29DH)系列化合物,此外如果放大来看尚具有完整的双峰分布的 C₃₀—C₃₄降藿烷。该类化合物被认为是 C₂₉—C₃₅藿烷的一系列降解产物^[26,27,28]。

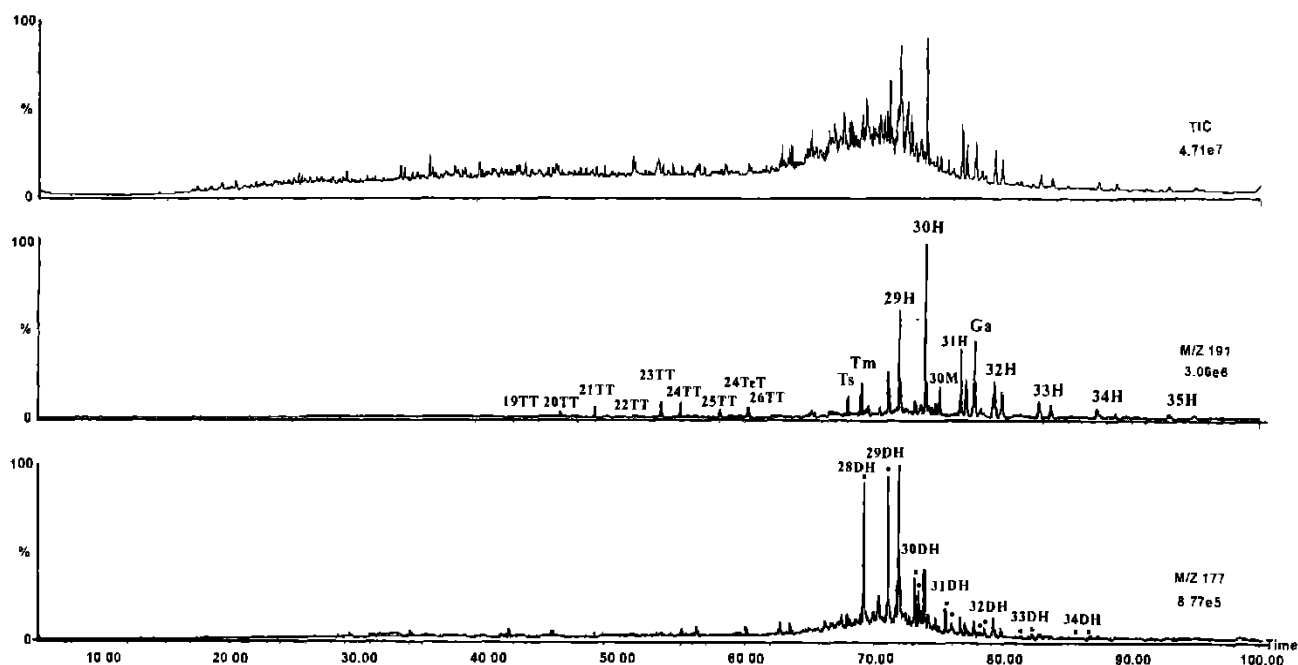


图1 原油饱和和烃馏分色谱—质谱分析结果

Fig. 1 GC-MS Chromatogram of saturate fraction for crude oil from Well Caogul00 - 19, Jiyang Depression

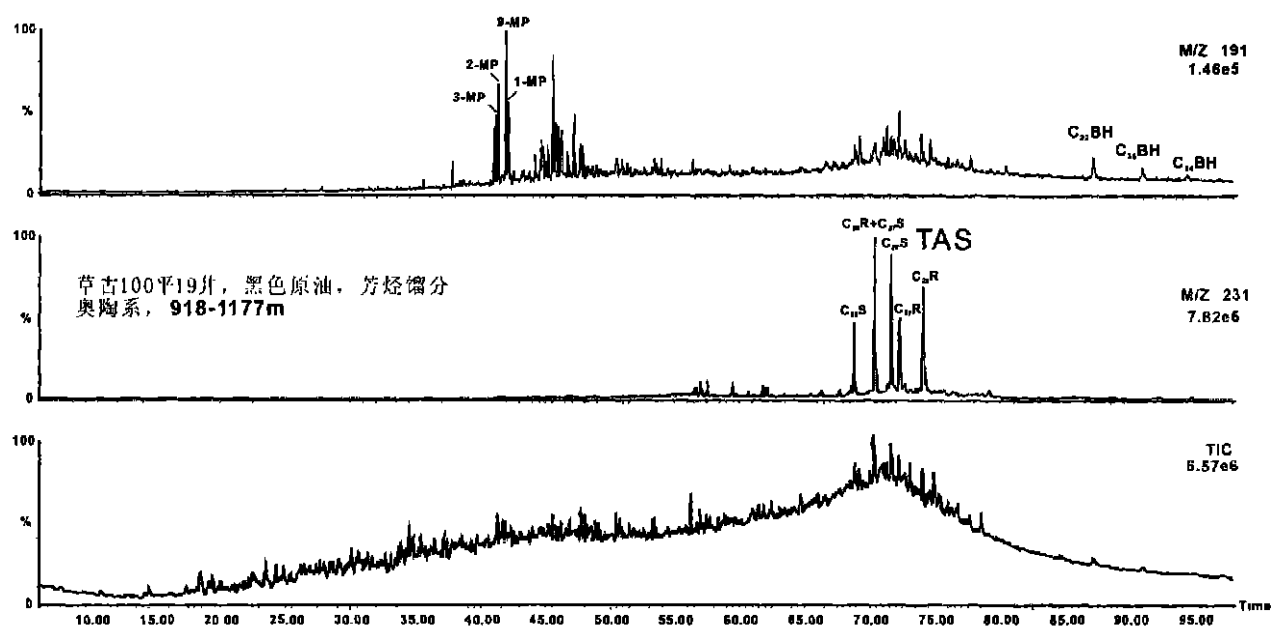


图2 原油芳烃馏分色谱—质谱分析结果

Fig. 2 GC-MS Chromatogram of aromatic fraction for crude oil from Well Caogu 100 - 19 Jiyang Depression

此外,通过质荷比 m/z 123、 m/z 17 和 m/z 231 检测,尚发现有微量倍半萜类(主要是补身烷结构)、甾烷和甲基甾烷系列化合物。

3.2 芳烃馏分色谱—质谱分析

原油芳烃馏分色谱—质谱分析结果见图2。从总离子流图中可见,总离子流图全程呈现明显的“UCM”鼓包。芳烃化合物明显损失殆尽,仅残余部分三芳甾烷系列化合物(TAS)和苯并藿烷(BH)系列化合物。详细的离子检测分析表明,不存在A/B环或C环单芳甾烷,但是也检出有微量萘、甲基菲(如2-MP)、蒽、芘和菲等常规芳烃系列化合物。

4 讨论

首先,原油饱和烃馏分色谱—质谱分析重建总离子流图(图1)中明显的“UCM”鼓包和正构烷烃、类异戊二烯烃系列化合物的明显缺失,显然是油藏遭受了生物降解作用的结果。

其次,图2中具有强烈抗生物降解能力的二苯并噻吩^[29]系列化合物的缺失,明显指示另有其它非生物降解作用存在。一个可能的因素就是水洗作用,因为苯并噻吩和二苯并噻吩等有机硫化物在水中的溶解度相当于类似分子量的芳烃溶解度的两倍^[2]。显然,不受水洗作用影响的正构烷烃,是通过生物降解作用除去的,而不受生物降解作用影响的有机硫化

合物(苯并噻吩和二苯并噻吩),则是由于储层受到水洗作用而除去的。

但是,图2中显示的芳烃化合物损失殆尽(仅残余三芳甾烷系列化合物)现象并非完全是水洗作用的结果。因为,由于部分低分子量芳烃化合物在水中的溶解度很高(表1),通常水洗作用只能带走简单的

表1 部分芳烃化合物在蒸馏水(25℃)中的溶解度对比(根据文献[31])

Table 1 Solubility of aromatic hydrocarbons in distilled water at 25℃ (after Volkman, 1984)

化合物	溶解度/ $\times 10^{-6}$
苯	1780
甲苯	534.8
C ₂ -苯	146~170.5
C ₃ -苯	48.2~75.2
C ₄ -苯	11.8~29.5
萘	31.3
甲基萘	25.8~24.6
2-乙基萘	8.0
二甲基萘	1.3~2.7
菲	1.07

C₀—C₃烷基苯(苯、甲苯和二甲苯)和C₀—C₁烷基萘等芳烃化合物^[12],但是C₄—烷基苯、C₂—萘或高分子量芳烃将不会受到水洗作用的影响^[12]。此外,溶解度

较低的非、蒾、芘和䈷等系列化合物的明显缺失(图2),显然并非是水洗作用单一作用的结果。这些化合物可能是由于遭受严重生物降解作用的结果。因为,在大多数体系中,生物降解作用可以和水洗作用密切伴生。

本文中饱和烃馏分主要残余三环萜烷、藿烷和25-降藿烷系列化合物,按照前人提出的标准^[30],已达到中等—严重生物降解水平。按照 Wenger 等对不同化合物遭受不同程度生物降解的描述,样品已遭受中等—严重生物降解作用时,完全可以除去萘、菲、蒾等芳烃化合物。但是,通常的生物降解油绝大多数只是在饱和烃馏分化合物发生降解的,如何解释所分析样品中饱和烃与芳烃化合物均遭受生物降解作用的事实呢?对此,可以采用 Volkman 的观点来解释,他认为由于微生物菌种的差异,可以导致芳烃化合物的生物降解速率平行甚至超过简单饱和烃的降解速率。这种解释在本次研究中是可能的。因为实测样品^[31,32]及实验室模拟^[11]均发现:随生物降解程度增加,饱和烃和芳烃馏分中“UCM”鼓包的幅度也增大。因此,“UCM”鼓包的相对大小可作为生物降解程度的一个定量指标^[12]。本次所分析的样品中,芳烃馏分中贯穿全程的“UCM”鼓包(图2)显然大于饱和烃馏分的“UCM”鼓包(图1),指示了在水洗作用配合下,芳烃化合物的降解速率平行甚至超过饱和烃的降解速率。

Jones 等通过实验室模拟^[11]清楚地表明:原油中的低分子量芳烃化合物在氧化条件下而非在还原条件下可以快速的降解。在氧化条件下加之水洗作用的配合,完全可造成所研究芳烃化合物的降解速率平行甚至超过饱和烃的降解速率,出现芳烃化合物的大量损失。其中,在降解产物中,25-降藿烷被认为是微生物利用大气水带入到油藏中的营养物或氧气,首先在25碳位上氧化形成羧酸而脱甲基形成的,25碳位氧化的中间产物28,30-bisnorhopan-25-oic acid已在Monterey地层岩石抽提物中曾检测到。因此,25-降藿烷的大量出现,可以被认为是氧化条件下的降解^[26]。此外,原油样品所处油藏深度仅为918~1177m,因此氧化条件在本研究中是可能的。至于高含量的伽马蜡烷所反映的还原性高盐或水体分层现象,那是原油生成环境造成的,与成藏后的蚀变改造无关。

5 结论

济阳拗陷草古100平19井奥陶系储层原油,饱

和烃馏分均已损失殆尽,仅残余三环萜烷、藿烷和25-降藿烷系列化合物;同时,芳烃馏分化合物也已损失殆尽,仅残余三芳萘烷系列化合物。上述芳烃化合物俱已损失殆尽的蚀变特征,在相关文献中的报道较为少见。原油中不受水洗作用影响的正构烷烃和不受生物降解作用影响的有机硫化物(苯并噻吩和二苯并噻吩)均已损失殆尽,显然暗示了原油蚀变是遭受水洗作用和生物降解作用共同作用的结果。原油芳烃馏分的“UCM”鼓包幅度明显大于饱和烃馏分的“UCM”鼓包,暗示了芳烃化合物的降解速率平行甚至超过饱和烃的降解速率。原油中低分子量芳烃化合物的快速降解,暗示了油藏可能是在氧化条件下而非在还原条件下发生蚀变的。详细的研究有待结合油田地质特征和储层样品及地层水样分析而展开。

致谢 本文成文过程中多承盛国英研究员提出宝贵意见,在此表示衷心谢忱。

参考文献(References)

- 1 Bastin E. Microorganisms in oilfields. *Sciences*, 1926, 63: 21 ~ 24
- 2 Milner C W D, Rogers M A, Evans C R. Petroleum transformations in reservoirs. *Journal of Geochemical Exploration*, 1977, 7: 101 ~ 153
- 3 Schink B. Degradation of unsaturated hydrocarbons in crude oil by methanogenic enrichment cultures. *FEMS Microbiology Ecology*, 1985, 31: 69 ~ 77
- 4 Aeckersberg F, Bak F, Widdel F. Anaerobic oxidation of saturated hydrocarbons to CO₂ by a new type of sulfate-reducing bacterium. *Archives of Microbiology*, 1991, 156: 5 ~ 14
- 5 Wilhelms A, Larter S R, Head I, Farrimond P, *et al.* Biodegradation of oil in uplifted basins prevented by deep-burial sterilization. *Nature*, 2001, 411: 1034 ~ 1037
- 6 Jobson A, Cook F D, Westlake D W S. Microbial utilization of crude oil. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1972, 23: 1082 ~ 1089
- 7 Stahl W J. Compositional changes and ¹³C fractionation during the degradation of hydrocarbons by bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44: 1903 ~ 1907
- 8 Connan J, Le Thahn K, van der Weide. Alteration of petroleum in reservoirs. *Proc. 9th world Pet. Cong.*, 1975. 171 ~ 178
- 9 Deroo G., Powell T G, Tissot B, McCrossan R G. The origin and migration of petroleum in the Western Canadian sedimentary basin, Alberta. *Geological Survey of Canada Bulletin*, 1977, 262: 136
- 10 Rubinstein I, Strausz O P, Spycykerelle C, *et al.* The origin of the oil sand bitumens of Alberta: a chemical and a microbiological simulation study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1977, 41: 1341 ~ 1353
- 11 Jones D M, Douglas G, Wehrung P, *et al.* The recognition of biodegraded petroleum-derived aromatic hydrocarbons in recent marine sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 1983, 14: 103 ~ 108

- 12 Volkman J K. Biodegradation of aromatic hydrocarbons in crude oils from the Barrow Sub-basin of Western Australia. *Organic Geochemistry*, 1984, 6: 619 ~ 632
- 13 Fisher S J, Alexander R, Kagi R I. Biodegradation of alkylnaphthalenes in sediment adjacent to an offshore petroleum production platform. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 1996, 11: 35 ~ 42
- 14 Fisher S J, Alexander R, Kagi R I, Oliver G A. Aromatic hydrocarbons as indicators of petroleum biodegradation in North Western Australian reservoirs. In: Purcell P G, Purcell B R, eds. *The sedimentary basins of Western Australia 2*, Proceedings of Petroleum Exploration Society Symposium. Perth, 1998. 185 ~ 194
- 15 Ahmed M, Smith J W, George S C. Effects of biodegradation on Austrian Permian coals. *Organic Geochemistry*, 1999, 30(10): 1311 ~ 1322
- 16 Van Aarssen B G K, Bastow T P, Alexander R, Kagi R I. Distributions of methylated naphthalenes in crude oils: indicators of maturity, biodegradation and mixing. *Organic Geochemistry*, 1999, 30: 1213 ~ 1227
- 17 Connan J. Biodegradation of crude oils in reservoirs. In: Brooks J, Welte D, eds. *Advances in Petroleum Geochemistry*. Vol. 1. London: Academic Press, 1984. 299
- 18 蒋助生. 克拉玛依原油中的降解甾烷和萜烷. 见: *有机地球化学和陆相生油*. 北京: 石油工业出版社, 1986. 72 ~ 82 [Jiang Zhusheng, Biodegraded steranes and terpanes in crude oils from Kelamayi Oilfield, NW China. *Organic Geochemistry and terrestrial hydrocarbon generation*. Beijing: Petroleum Industry Press, 1986. 72 ~ 82]
- 19 张大江. 克拉玛依原油的生物降解. *石油勘探与开发*, 1987, 14(4): 34 ~ 40. [Zhang Dajiang *et al.* Biodegradation in crude oils from Kelamayi Oilfield, NW China. *Petroleum exploration and development*. 1987, 14(4): 34 ~ 40]
- 20 王屿涛. 准噶尔盆地西北缘稠油生物降解特征. *沉积学报*, 1994, 12(1): 81 ~ 87 [Wang Yutao. Characteristics of biodegraded heavy oils in northwestern part of Jungar Basin, NW China. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1994, 12(1): 81 ~ 87]
- 21 熊永强, 耿安松, 刘得光. 克拉玛依油田稠油中萜类化合物单体碳同位素组成. *科学通报*, 1998, 12: 1312 ~ 1315 [Xiong Yongqiang, Geng Ansong and Liu Deguang. Stable carbon isotopic compositions of compound specific terpanoils for heavy oils in Kelamayi oilfield, NW China. *Chinese Bulletin of Sciences*. 1998, 43(12): 1312 ~ 1315]
- 22 宋一涛, 等. 孤东油田生物降解原油的特征及油源勘探. *陆相石油地质文集*. 北京: 石油工业出版社, 1995 [Song Yitao, *et al.* Characteristics and exploration target of biodegraded oils in Gudong Oilfield, Jiyang Depression. *Corpus for terrestrial Petroleum Geology*. Beijing: Petroleum Industry Press, 1995]
- 23 熊永强, 耿安松. 辽河油田生物降解原油沥青质热解产物中单体化合物碳同位素组成. *地球化学*, 1998, 6: 532 ~ 536 [Xiong Yongqiang and Geng Ansong. Stable carbon isotopic compositions of compound specific hydrocarbons in perolysed products of asphaltene fraction for biodegraded oils in Liaohe Oilfield. *Geochemistry*, 1998, 27(6): 532 ~ 536]
- 24 梁春秀, 刘宝柱, 孙万军. 松辽盆地南部的西部斜坡重油特征与油源探讨. *石油勘探与开发*, 2002, 2: 45 ~ 48 [Liang Chunxiu, Liu Baozhu and Sun Wanjun, Characteristics and source of heavy oils in southwestern slope of Songliao Basin. *Petroleum exploration and development*, 2002, 29(2): 45 ~ 48]
- 25 窦立荣, 徐树宝, 祝玉衡, 平学聪. 二连盆地重质稠油藏成因及地化特征. *石油学报*, 1995, 2: 1 ~ 7 [Dou Lirong, Xu Shubao, Zhu Yuheng, *et al.* Geochemical characteristics of heavy oils and reservoir formation in Erlan Basin. *Petroleum*, 1995, 16(2): 1 ~ 7]
- 26 Moldovan J M and McCaffrey M A. A novel microbial hydrocarbon degradation pathway revealed by hopane demethylation in a petroleum reservoir. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(9): 1891 ~ 1894
- 27 包建平. 未降解原油和生油岩中的 25-降藿烷系列. *科学通报*, 1996, 41(20): 1875 ~ 1878 [Bao Jianping. 25-norhopanes in unbiodegraded oils and source rocks. *Chinese bulletin of sciences*, 1996, 41(20): 1875 ~ 1878]
- 28 包建平, 梅博文. 25-降藿烷系列的“异常”分布及其成因. *沉积学报*, 1997, 15(2): 179 ~ 183 [Bao Jianping and Mei Bowen. Unconventional distribution and formation of 25-norhopanes. *Acta sedimentologica Sinica*, 1997, 15(2): 179 ~ 183]
- 29 Tissot B P and Welte D H. *Petroleum Formation and Occurrence*. Berlin: Springer-Verlag, 1978
- 30 Peters K E, Moldovan J M. *The Biomarkers Guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*. New York: Prentice Hall, 1993
- 31 Volkman J K, Alexander R, Kagi R I, *et al.* A geochemical reconstruction of oil generation in the Barrow Sub-basin of Western Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983a, 47: 2091 ~ 2105
- 32 Volkman J K, Alexander R, Kagi R I, *et al.* Demethylated hopanes in crude oils and their applications in petroleum geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983b, 47: 785 ~ 794

Preliminary Study on the Severely Biodegraded Crude Oil in Jiyang Depression, China

LU Hong¹ PENG Ping-an¹ XU Xing-you² ZHANG Lir-ye²

1(State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

2(Exploration and Development Research Institute, Shengli Oilfield, Dongying, Shandong 257015)

Abstract For a crude oil sample from Ordovician reservoir in Well Caogu100 Ping 19 in Jiyang depression, Shengli Oilfield, North China, hydrocarbons except for tricyclic terpane, hopane and 25-norhopane homologues were completely depleted in saturated fraction, as well as hydrocarbons except for triaromatic steranes in the aromatic fraction, which indicate that severe biodegradation occurred in this reservoir. Completely depleted n-alkanes unaltered by water washing and dibenzothiophenes resistant biodegradation in the oil sample implied apparently that the alteration occurred in this reservoir was associated with biodegradation together with water washing. The magnitude of "UCM" hump existed in the aromatic fraction is apparently larger than that of "UCM" hump existed in the saturated fraction, which implied that the biodegradation rate for aromatic hydrocarbons is parallel or even exceed that of the saturated hydrocarbons. The fast biodegradation of aromatic hydrocarbons with lower molecular weight, as well as the occurrence of abundant 25-norhopanes, indicates that the alteration occurred in the aerobic environment other than in the anaerobic condition.

Key words Jiyang depression, biodegraded crude oil, 25-norhopane, aerobic biodegradation, water washing