

文章编号:1000-0550(2004)04-0707-04

油藏原油微生物降解的氮同位素分馏效应

陈传平^{1,2} 梅博文¹

1(江汉石油学院测试中心 湖北荆州 434102) 2(华中科技大学生命科学与技术学院 武汉 430074)

摘要 选取辽河油田冷东地区来自 E₃ 烃源岩不同性质原油,测定氮同位素比值,试图分析生物降解过程中原油氮同位素的分馏作用,探讨含氮化合物组成的变化机理。正常原油与相应干酪根的氮同位素比值接近,¹⁵N 分布在 4.0% 左右。遭受生物降解的原油,氮同位素比值明显增加,¹⁵N 接近或超过 10.0%。比较遭受不同程度微生物降解自然系列的原油,氮同位素比值的变化与降解程度相联系。微生物降解过程中发生氮同位素分馏作用这一事实暗示降解原油中含氮有机化合物在降解过程中参与了代谢。

关键词 原油 微生物降解 氮同位素 分馏效应

第一作者简介 陈传平 男 1956 年出生 副教授 在职博士研究生 化学和有机地球化学

中图分类号 P593 **文献标识码** A

1 引言

微生物的降解作用可引起油藏中原油非烃(含 N、S、O 化合物)组成及由此带来的性质的变化^[1],从而导致勘探、开发和炼制过程一系列的技术难题和工程问题。然而,对于原油在遭受微生物降解过程中非烃化合物组成和结构的变化,尤其是作用机理还较少研究。这可能是由于原油中的非烃组分含量低,组成和结构极其复杂,因此,非烃的分离和结构鉴定极为困难^[2]。

微生物对原油中不同组分的代谢有选择性,大致的规律是结构简单的比结构复杂的烃类更容易遭受降解^[3,4],代谢反应的顺序如下:短链正构烷烃 > 长链正构烷烃 > 异构烷烃 > 环状烷烃 > 芳香烃 > 杂环化合物。长期以来,人们普遍认为,由于存在代谢速率的差异,降解作用使原油中杂原子化合物和沥青质含量增加^[1]。然而,对稠油中有机氮化合物相对富集是由于降解过程简单的浓缩和残留,还是由于微生物代谢作用引入了新的生物氮化合物,以及稠油形成和运移过程中有机氮与无机矿物相互作用的机理如何,这些问题一直没有很好解决。

本文通过测定油藏自然降解系列原油的氮同位素比值,分析原油生物降解过程中氮同位素的分馏作用,试图探讨原油含氮化合物在降解过程中变化的作用机理。

2 氮同位素样品制备和分析

原油中烃含量高,氮含量极低,因此,原油的氮同位素测定技术复杂,长期以来,成为原油氮同位素地球化学研究的“瓶颈”^[5]。通过对不同方法试验和比较,本文采用 Kjeldahl 硫酸消煮法制备原油氮同位素样品。原油样品中的有机氮化合物用硫酸消煮分解生成氨,以铵盐形式存在于消煮液中。为加快消煮速度,加入硒粉和铜盐作为催化剂。在浓 H₂SO₄ 中加入一定数量的 K₂SO₄,不仅可提高消煮液沸点,同时也可提高消煮效率。具体方法和操作步骤可见参考文献^[6]。

铵盐在碱性条件下,用次溴酸钠处理,将铵氧化成氮气,随即进入质谱计测定同位素比值,以大气氮为标准。

文中所有 ¹⁵N 的测定由中国科学院南京土壤研究所完成,测定仪器为美国 Finnigan—MAT251 型质谱计。

采用上述方法制备的原油氮同位素样品,测定氮同位素比值并计算精密度。对取自辽河油田的一个正常原油 5 次平行测定,绝对偏差最小和最大差值仅为 0.3 - (-0.2) = 0.5(%)。其它样品,包括作为参照样的分析纯试剂喹啉,两次测定结果也非常接近,差值均小于 0.5‰,表明制备方法可信度高,重现性好,实验精密度高^[6]。

3 结果和讨论

选取辽河油田冷东地区来自 E_{s3} 烃源岩并遭受不同程度微生物降解自然系列的部分原油作为研究实例。辽河油田西部凹陷发育了以沙四和沙三段为主的沉积巨厚的富含有机质的暗色泥岩,其中沙三段以淡水沉积为主。不同性质原油和干酪根的族组成及其氮同位素比值测定结果列于表 1。

由表 1 所列数据可以看出,正常原油具有高的(饱和烃+芳香烃)/(非烃+沥青质)比值,氮同位素比值分布在 4.0‰左右,相应干酪根的 ^{15}N 为 2.75‰,说明油—源之间的氮同位素有一定可比性;但来自同一油源的降解原油,(饱和烃+芳香烃)/(非烃+沥青质)比值低, ^{15}N 却高出许多,接近或超过 10.0‰。

对辽河油田稠油成因已进行过广泛的研究。当埋深小于 1 900 m,原油以稠油为主(见表 1),地质学和分子地球化学等参数表明为油藏微生物对原油的降解^[4]。以冷 118 井不同深度但来源于 E_{s3} 层位相同源岩的两个原油为例,它们的族组成及其全烃气相色谱图分别见表 2 和图 1。下部 2 370.8 m 正常原油烃类含量高,非烃和沥青质含量低;色谱图上,饱和烃峰分布完整,不同碳数的直链烷烃峰值高,相应 ^{15}N 也低,为 4.22‰。而浅部 1 695.5 m 储层原油遭受微生物降解,烃类含量下降,非烃和沥青质含量增加(表 2),色谱图上直链烷烃含量明显下降,异构烷烃含量上升, ^{15}N 值刚好相反,上升为 11.84‰,显示出辽河原油遭受生物降解后,氮同位素比值明显增加。

^{15}N 的变化还表现出随原油降解程度的增加而逐渐增加。在自然降解系列中,比较不同井相同烃源岩原油的(饱和烃+芳香烃)/(非烃+沥青质)比值(表 1),按冷 35、冷 88、冷 37 依次下降,分别为 4.86, 1.87 和 0.91;全烃色谱图(图 2)上,可见由冷 35 原油完整的直链烷烃分布直至严重降解的冷 37 井原油直链烷烃几乎完全消失,表明 3 个原油降解程度逐渐增强。与这一结果相对应,冷 35、冷 88、冷 37 井原油测定 ^{15}N 分别为 4.04‰、8.64‰、11.83‰,氮同位素比值依次增加。

这一现象也得到了吐哈油田部分原油氮同位素比值数据的支持。据赵文智等对吐哈油田鲁克沁地区三叠系层位黑色原油的有机地球化学研究^[7],这

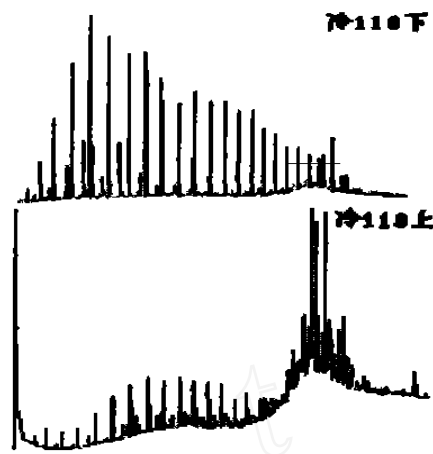


图 1 冷 118 井不同深度原油气相色谱图

Fig. 1 GC graphs of two oils from the different depths

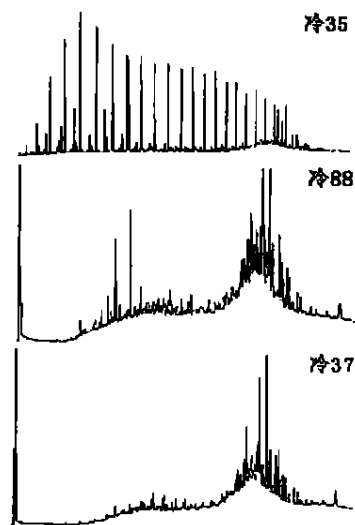


图 2 自然降解系列原油 GC 图及 ^{15}N

Fig. 2 GC graphs of three biodegraded oils

些原油密度大(0.95~0.98g/cm³),粘度大(1200 mPa·s, 25℃),凝固点高(27℃),非烃与沥青质含量高(>35%),而含蜡量很低(4.13%);饱和烃色谱图反映出直链烷烃已基本遭受完全降解,表现出典型的生物降解重质油特征。测定采自三叠系层位六个原

表1 E_{s3} 层位部分原油与相应干酪根的族组成和氮同位素比值Table 1 Group compositions and ^{15}N of oils and the kerogen in the E_{s3} Formation

样品	井号	深度/m	层位	(饱+芳)/(非+沥)	$^{15}N/\%$
干酪根	Lei37	2165.0	E_{s3}		2.75
正常原油	Len35	3126.4	E_{s3}	4.86	4.04
正常原油	Len75	3066.5	E_{s3}	5.54	4.41
正常原油	Len118	2370.6	E_{s3}	2.96	4.22
降解原油	Len88	1399.0	E_{s1+2}	1.87	8.64
降解原油	Len118	1676.8	E_{s3}	0.77	11.84
降解原油	Len37	1608.0	E_{s3}	0.91	11.83

表2 冷118井两个原油族组成及 ^{15}N 值Table 2 Group compositions and ^{15}N of two oils in Well Leng118

深度 /m	族组成/%					^{15}N /%
	饱和烃	芳香烃	非烃	沥青质	非+沥	
1695.5~1676.8(上)	21.6	16.6	28.9	20.9	49.8	11.84
2370.8~2358.1(下)	57.4	19.3	17.7	8.2	25.9	4.22

油的氮同位素组成, ^{15}N 分布范围为 16.13‰~16.74‰, 而取自另外地区侏罗系层位的四个轻质油—凝析油, ^{15}N 值分布为 -5.79‰~-3.42‰, 两类不同性质的原油比较, 遭受生物降解的重质油 ^{15}N 要明显高出 13% 以上。如此大的差异不仅仅只是由于沉积环境和运移作用的影响。从以往的研究中得知^[8,9], 在几种氮同位素分馏作用中, 以微生物的影响最大, 因为微生物的许多同化反应能强烈影响氮的同位素组成^[10]。

微生物对原油的降解作用并发生氮同位素分馏的机理十分复杂, 目前还不清楚。

氮是组成生命物质的基础元素, 生物的代谢过程必须有大量氮元素的参与来合成体内的蛋白质和核酸物质。在油藏条件下, 尤其当原油遭受一定程度的降解, 大气氮或地表营养成分补充不足而导致油田水中缺乏足够氮源, 微生物就有可能夺取原油中部分含氮有机化合物中的氮元素, 剩余含氮有机物仍保留在原油中。对含不同同位素分子的反应物, 反应速率不同。一般含轻同位素的分子反应较快, 这是因为轻同位素的零点能较高, 破坏它的化学键所需能量较小^[11]。因此, 微生物的代谢过程总是优先利用含有轻氮同位素(^{14}N)的化合物^[10], 其结果导致了降解原油中重氮(^{15}N)化合物的富集。

不同的研究者^[12,13]考察了辽河油田降解原油中含氮有机化合物含量与组成的变化, 发现生物降解对咪唑类化合物有着与饱和烃生物标志物同样的控制

作用, 降解程度受与油—水界面距离的影响。轻度的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, 咪唑、甲基咪唑和 C_2 -咪唑的绝对浓度呈规律性减小; 严重降解原油, 其含氮化合物浓度显著降低, 变化趋势与氮同位素比值的增加是一致的。这些现象暗示原油中含氮有机化合物在降解过程中参与了微生物的代谢活动。

4 小结

辽河冷东地区 E_{s3} 地层不同性质原油的氮同位素比值表明, 原油遭受生物降解过程导致了氮同位素的分馏作用。原油的氮同位素比值随降解程度增加而逐渐增加。

降解作用引起原油氮同位素的分馏暗示降解过程中含氮有机化合物参与了微生物的代谢。

致谢 文中所有氮同位素比值的测定由中国科学院南京土壤研究所完成; 北京石油勘探开发科学研究院的周凤英博士提供了吐哈油田的原油样品, 在此表示诚挚感谢。

参考文献(References)

- 1 Tissot B P, Welte D H. 石油形成与分布. 徐永元等译. 北京: 石油工业出版社, 1989. 313~338 [Tissot B P, Welte D H. Petroleum Formation and Occurrence (2nd Edition), Berlin: Springer-Verlag, 1984. 699]
- 2 李原, 康仁华, 廖永胜, 等. 重稠油非烃馏分含氮硫氧化合物的综合色谱分离方法. 沉积学报, 2001, 19(2): 276~281 [Li Y, Kang R H

- and Liao Y S, *et al.* The synthesized chromatography separation for non-hydrocarbon fraction in heavy oils. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2001, 19 (2): 276 ~ 281]
- 3 Ahsan A, Karlens D A and Patience R L. Petroleum biodegradation in the Tertiary reservoirs of the North Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 1997, 14 (1): 56 ~ 64
 - 4 陈传平,梅博文,易绍金,等. 砂岩储层中原油微生物降解的模拟实验研究. *沉积学报*, 1997, 15 (1): 135 ~ 140 [Chen C P, Mei B W and Yi S J, *et al.* Simulated experiment research on oil biodegradation in sand reservoir. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1997, 15 (1): 135 ~ 140]
 - 5 Williams L B, Ferrell Jr R E and Hutcheon I, *et al.* Nitrogen isotope geochemistry of organic matter and minerals during diagenesis and hydrocarbon migration. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59: 765 ~ 779
 - 6 陈传平,曹亚澄,梅博文. 原油氮同位素样品制备及其比值分析. *分析化学*, 2002, 30 (5): 640 [Chen C P, Cao Y C, Mei B W. Preparing for the sample on nitrogen isotope in crude oil and analyzing its ^{15}N ratio. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2002, 30 (5): 640 \]
 - 7 赵文智,李伟,张研. 吐哈盆地鲁克沁稠油藏成藏过程初探与勘探意义. *石油勘探与开发*, 1998, 25 (2): 1 ~ 3 [Zhao W Z, Li W and Zhang Y. A preliminary study of the forming process of Lukqun heavy oil pool and its exploratory significance to Turpan-Hami Basin. *Petroleum Exploration and Development*, 1998, 25 (2): 1 ~ 3]
 - 8 陈传平,梅博文. 中国不同沉积环境的氮同位素特征. *石油与天然气地质*, 2001, 22 (3): 207 ~ 209 [Chen C P, Mei B W, Characteristics of nitrogen isotope in different depositional environments in China. *Oil and Gas Geology*, 2001, 22 (3): 207 ~ 209]
 - 9 陈传平,梅博文. 原油运移过程中的氮同位素分馏作用. *地球化学*, 2002, 31 (2): 201 ~ 205 [Chen C P, Mei B W. Nitrogen isotopic fractionation of crude oil during hydrocarbon secondary migration. *Geochimica*, 2002, 31 (2): 201 ~ 205]
 - 10 Talbot M. Nitrogen isotopes in palaeolimnology. In: Last W M, Smol J P, eds. *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments. Physical and Geochemical Methods, Volume 2*. Dordrecht. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2001. 401 ~ 441
 - 11 郑永飞,陈江峰. 稳定同位素地球化学. 北京: 科学出版社, 2000. 248 ~ 259 [Zheng Y F, Chen J F. *Geochemistry of Stable Isotopes*. Beijing: Science Press, 2000. 248 ~ 259].
 - 12 黄海平,任芳祥, Larter S R. 生物降解作用对原油中苯并咪唑分布的影响. *科学通报*, 2002, 47 (16): 1271 ~ 1275 [Huang H P, Ren F X and Larter S R Influence of biodegradation on benzocarbazole distributions in crude oils. *Chinese Science Bulletin*, 2002, 47, ZX, BP, DY: 1734 ~ 1739]
 - 13 张春明,赵红静,梅博文. 微生物降解对原油中咪唑类化合物的影响. *石油与天然气地质*, 1999, 20 (4): 105 ~ 107 [Zhang C M, Zhao H J and Mei B W, *et al.* Effect of biodegradation on carbazole compounds in crude oils. *Oil and Gas Geology*, 1999, 20 (4): 105 ~ 107]

Nitrogen Isotopic Fractionation of Crude Oil during Biodegradation

CHEN Chuan-ping^{1,2} MEI Bo-wen¹

1 (Jiangnan Petroleum University, Jingzhou, Hubei 434100)

2 (Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

Abstract Nitrogen isotopic ratio of several oils with different physical and chemical qualities from Lengdong zone in Liaohe oil field is analyzed to understand the mechanism of nitrogen isotopic fractionation and the metabolism of nitrogen-bearing compounds during biodegradation in this paper. The ^{15}N of normal oil is about 4.0‰ approaching to that of the kerogen whereas the ^{15}N of biodegraded oil increases obviously with the value close to or over 10.0‰ Moreover, the ^{15}N vary with the degree of degradation. The fact that nitrogen isotopic fractionation has occurred during the oil biodegradation suggests that nitrogen bearing organic compounds in oils be involved in the metabolism of bacteria.

Key words crude oil, biodegradation, nitrogen isotope, fractionation