

文章编号: 1000-0550(2010)06-1244-06

低演化烃源岩有机质微生物降解的生标组合特征^①

王作栋¹ 孟仟祥¹ 房 嬛¹ 王志勇²
杜宏宇² 金 颖² 孙敏卓¹ 王晓峰¹ 徐 茵¹

(1. 中国科学院油气资源研究重点实验室 兰州 730000; 2. 中国石油吐哈分公司勘探开发研究院 新疆哈密 839009)

摘 要 研究了吐哈盆地低演化烃源岩有机质受到细菌微生物改造后其生物标志物的分布特征。结果表明: 低演化有机质在经受细菌微生物作用时不同系列生物标志物的降解敏感性存在“类阶梯式”序列: 正构烷烃 > 无环类异戊二烯烷烃 > 藿烷 > 甾烷 > 芳香烃。甾烷 $C_{29}\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta)$ 和芳香烃 $9-MP/\Sigma MP$ 是良好的细菌微生物作用有机质的敏感参数。同一烃源岩有机质的生物标志物参数出现: $OEP_2 > OEP_1$ (OEP_1 可能出现偶碳优势); 藿烷 $C_{31}\alpha\beta 22S/22(S + R) > 甾烷 C_{29}\alpha\alpha\alpha 20S/20(S + R)$; 及甾烷 $C_{29}\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha) > C_{29}\alpha\alpha\alpha 20S/20(S + R)$ 等异常组合特征, 可认为该源岩经历过较强烈的微生物作用过程, 其降解程度可用每对参数比值的大小来判别, 进而可将这些异常生标组合特征作为判别该地区有无微生物成烃(气、油)的依据。研究区源岩被微生物改造后改变了原始有机质的性质, 使其生烃活化能大大降低, 在低演化阶段即可生烃, 从而有利于低熟油、气的生成。

关键词 低演化 烃源岩 生标组合 细菌微生物降解 生烃活化能

第一作者简介 王作栋 男 1966 年出生 博士 高级工程师 地球化学 E-mail: wangzuo_dong@163.com

中图分类号 P593 **文献标识码** A

0 前言

近些年来低熟油气的勘探、开发及其形成机理成为研究者关注的科学问题, 尤其是微生物改造有机质成烃(油、气)是研究的热门课题。沉积有机质在正常的热演化过程中发生着脱杂原子、去甲基化、键断裂及甾、萜烷立体构型的转化等复杂的化学变化过程, 因而许多生物标志化合物参数如烷烃 OEP 、藿烷 $C_{31}\alpha\beta 22S/22(S + R)$ 、甾烷 $C_{29}\alpha\alpha\alpha 20S/20(S + R)$ 及 $C_{29}\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$ 等参数, 是判识沉积有机质演化程度的良好参数。但是当低演化烃源岩有机质受到微生物较强烈的改造作用时, 这些判识有机质演化程度的参数是否会发生异常, 若有异常变化是否可以作为判识沉积环境中微生物发育的指标, 进而能否作为判识烃源岩有机质转化成生物气(油)的有意义的参数。在我国, 该研究领域仍是薄弱环节, 为了解决上述科学问题, 选择吐哈盆地中下侏罗统煤系地层的低熟煤岩、炭质泥岩和泥岩作为研究对象, 试图从中得到有意义的信息。

1 样品分布

吐哈盆地位于新疆东部, 呈东西向展布, 南北分

别与塔里木盆地、准噶尔盆地隔山相望, 盆地四周环山, 西起喀拉乌成山, 东至梧桐窝子泉附近, 北依博格达山、巴里坤山和哈尔里克山, 南抵觉罗塔格山。盆地东西长 660 km, 南北宽 60 ~ 100 km。中下侏罗统含煤湖相沉积是盆地内的主力烃源岩, 到目前为止吐哈盆地天然气探明储量已达到大型气田规模, 其中丘东和红台两个气田的天然气均为低熟煤型气。样品采自(表 1)盆地中下侏罗统低演化煤岩、炭质泥岩和泥岩。

表 1 吐哈盆地烃源岩样品分布

Table 1 Distribution of source rocks in Turpa-Hami Basin

井号	层位	深度/m	岩性	TOC/%	R_o /%
托参 2 井	J_1b	3431	黑色泥岩	0.52	0.48
乌苏 1 井	J_2x	2900.7	泥岩	1.04	0.41
杜 1 井	J_2x	3297	炭质泥岩	7.77	0.46
沙试 3 井	J_2x	687	煤岩	67.4	0.34
艾试 1 井	J_1b	1098	炭质泥岩	6.95	0.33
陵深 1 井	J_1s	4080	灰黑色泥岩	0.55	0.53

2 仪器条件及实验

2.1 仪器及条件

气相色谱—质谱联用仪: 美国安捷伦科技有限公司, 6890N—GC/5973N—MSD; 色谱进样口温度:

^①国家自然科学基金项目(批准号: 40972099)资助。
收稿日期: 2009-12-28; 收修改稿日期: 2010-06-10

260℃;载气:高纯氦;载气流量:1.2 ml/min;载气线速度:40 cm/sec;美国J&W. HP—5(30 m×0.25 mm×0.25 μm)弹性石英毛细管柱;程序升温:80℃起始以每分钟4℃升至290℃,恒温30 min;质谱离子源:EI源;离子源温度:230℃;四极杆温度:150℃;离子源电离能:70 eV;质谱与色谱接口:280℃;谱库:美国NIST02L。

2.2 实验

样品粉碎至小于100目,氯仿抽提72 h得氯仿沥青“A”。氯仿沥青“A”经正己烷沉淀沥青质后其可溶有机质部分经硅胶:氧化铝(4:1)柱层分离为饱和烃、芳烃和非烃。对饱和烃和芳烃直接进行GC/MS分析。

3 结果及讨论

3.1 烃源岩沥青“A”柱色层族组成特征

表2 吐哈盆地烃源岩沥青“A”族组成数据

Table 2 Composition of bitumen of source rocks

地区	井号	层位	相对含量/%			
			饱和烃	芳烃	非烃	沥青质
吐哈盆地	托参2井	J _{1b}	20.20	7.83	55.56	16.41
	乌苏1井	J _{2x}	20.97	15.28	49.86	13.89
	杜1井	J _{2x}	26.90	17.00	48.72	7.38
	沙试3井	J _{2x}	13.74	16.68	61.71	7.86
	艾试1井	J _{1b}	28.42	15.89	51.14	4.56
	陵深1井	J _{1s}	15.08	10.31	64.12	10.50

索氏抽提沥青“A”经正己烷沉淀沥青质后,再经柱色层族组成分离相关数据见表2。研究样品的沥青“A”族组成均以非烃相对丰度最高为特征(48.72%~64.12%)。沥青“A”中高丰度的非烃被检测出,表明这些源岩有机质中含杂原子(N、O、S)极性化合物丰富,也说明这些源岩有机质的演化程度仍处于低演化阶段。研究样品的R_o分布在0.33%~0.53%,表明其演化程度处于低演化阶段。

3.2 饱和烃总离子流特征

研究样品的饱和烃总离子流均以双驼峰型出现(图1)。后峰群主峰碳为C₂₃、C₂₅和C₂₇(主要为C₂₃、C₂₅)。后峰群烷烃主要来自陆源高等植物,在低演化样品中应以C₂₉、C₃₁为主峰,这种后峰群主峰前移现象,反映出样品有机质经历过降解过程^[1]。

为了判识样品正构烷烃降解程度,以 $OEP_1 = \frac{C_{17} + 6C_{19} + C_{21}}{4(C_{18} + C_{20})}$ 和 $OEP_2 = \frac{C_{25} + 6C_{27} + C_{29}}{4(C_{26} + C_{28})}$ 分别计算前、后峰群正构烷烃的奇偶优势特征。样品的OEP₂值分布在1.161~3.928之间为未熟—低熟有机质特征(平均2.380、表3)。OEP₁分布在0.384~1.250区间(平均0.884)呈明显偶碳优势,为成熟有机质特征,且其OEP₁均大大地低于相应的OEP₂值,OEP₂/OEP₁值分布在2.202~5.128(除陵深1井外),这种现象是细菌微生物作用的结果^[1]。

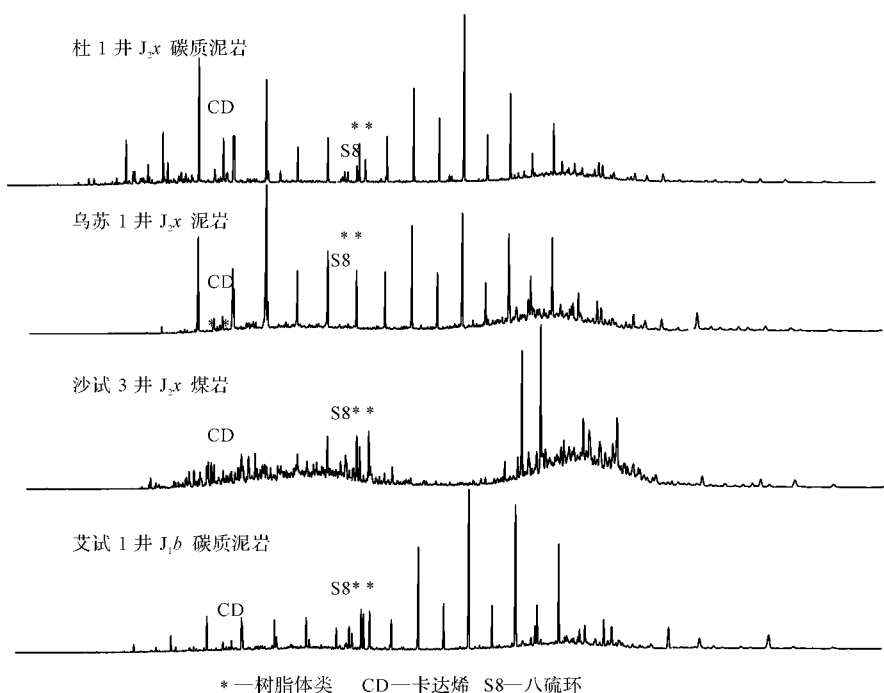


图1 吐哈盆地中下侏罗统烃源岩饱和烃总离子流图

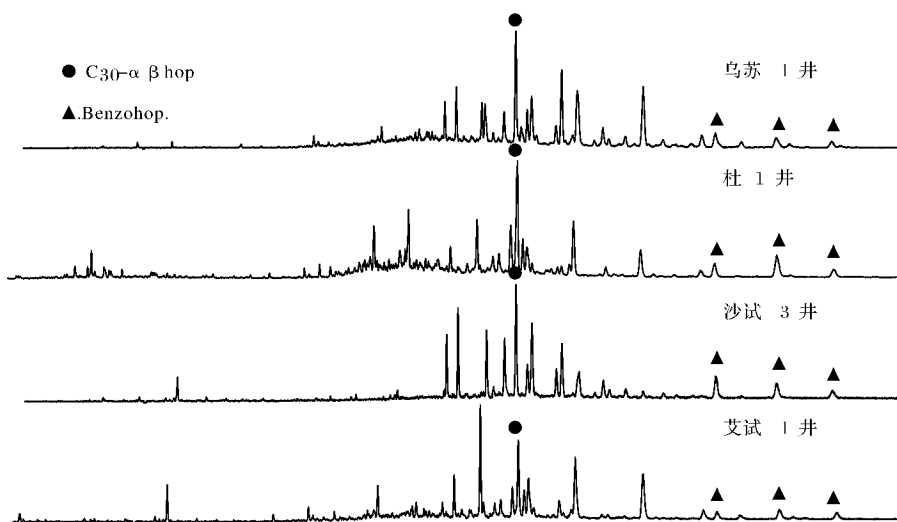
Fig. 1 Total ion current of saturated hydrocarbon

表3 吐哈盆地中下侏罗统烃源岩正构烷烃及甾萜烷数据

Table 3 Data of alkanes, steranes and terpenes of the Middle-Low Jurassic source rocks in Tu-Ha Basin

井号	OEP ₁	OEP ₂	C ₃₁ I	C ₂₉ II	C ₂₉ I2	OEP ₂ /OEP ₁	C ₃₁ I/C ₂₉ II	C ₂₉ II/C ₂₉ I2
托参2井	0.384	1.969	0.303	0.109	0.313	5.128	2.780	2.872
乌苏1井	0.519	2.369	0.208	0.137	0.335	4.565	1.518	2.445
杜1井	0.494	2.998	0.341	0.116	0.356	6.069	2.940	3.069
沙试3井	0.838	1.845	0.386	0.253	0.641	2.202	1.526	2.534
艾试1井	1.250	3.928	0.417	0.273	0.450	3.142	1.527	1.648
陵深1井	0.940	1.161	0.600	0.430	0.438	2.692	1.395	1.019

注: C₃₁I: C₃₁αβ22S/22(S+R), C₂₉II: C₂₉αα20S/20(S+R), C₂₉I2: C₂₉ββ/(ββ+αα)

图2 吐哈盆地中下侏罗统烃源岩 m/z 191 质量色谱图Fig. 2 Mass chromatogram of m/z 191 of the Middle-Low Jurassic source rock in Tu-Ha Basin

3.3 甾、萜烷系列特征

较高丰度苯并藿烷系列的检测出是吐哈盆地烃源岩的明显特征(图2),苯并藿烷(BH)被认为来自细菌微生物^[2],研究样品的 Σ BH/藿烷C₃₀αβ值分布在0.446~1.955区间,平均值高达1.085。源岩有机质中高丰度的苯并藿烷存在,表明该地区低熟源岩的成烃环境细菌微生物发育。

藿烷C₃₁αβ22S/22(S+R)是常用来判识有机质演化程度的参数,若未一低成熟样品仅经历过热演化过程,则该参数异常低且与该样品的甾烷C₂₉αα20S/20(S+R)参数值基本同步。研究样品的C₃₁αβ22S/22(S+R)值均大大高于其C₂₉αα20S/20(S+R)值(表3),这两参数的比值除成熟样(陵深1井)较低为1.359外,其余低演化样的比值分布在1.526~2.940(平均2.058),因而低演化烃源岩若出现藿烷C₃₁αβ22S/22(S+R) > 甾烷C₂₉αα20S/20(S+R)异常,可认为该源岩经历过较强烈的微生物改造作用,其降解程度可用这两参数比值的大小来判

识。

甾烷C₂₉αββ/(ααα+αββ)异构化参数,是判识有机质受热作用和细菌微生物作用程度的参数,如果样品热演化程度低,则该参数是细菌微生物的敏感参数^[1],研究样品的该值分布在0.313~0.641区间,均大大高于同一样品相应的C₂₉ααα20S/20(S+R)值(图3、表3)。这两参数的比值除成熟样陵深1井较低为1.019外,其余低演化样的该比值分布在1.648~3.069区间,平均值高达2.514。在未一低成熟样品中出现C₂₉ββ/(ββ+αα) > C₂₉ααα20S/20(S+R)异常,反映该源岩经历过微生物的较强烈降解过程,其降解程度可用这两参数比值大小来判识。

有机质受细菌微生物较强烈作用时,不同系列生物标志物的降解敏感性存在“类阶梯式”序列:正构烷烃 > 无环类异戊二烯烷烃 > 藿烷 > 甾烷 > 芳香烃^[3-6]。在研究样品中明显存在同一样品的正构烷烃降解明显,藿烷C₃₁αβ22S/22(S+R)值均高于甾烷C₂₉αα22S/22(S+R)值的现象,说明在细菌微生物

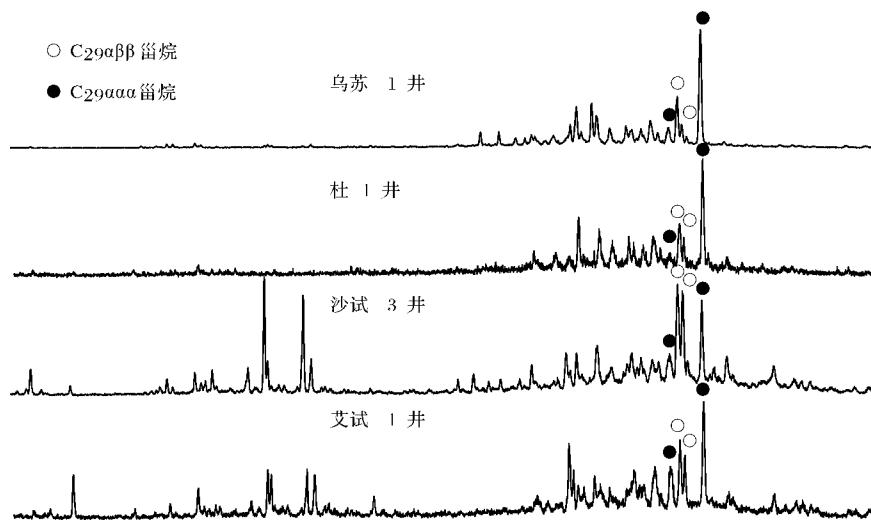
图 3 吐哈盆地中下侏罗统烃源岩 m/z 217 质量色谱图Fig. 3 Mass chromatogram of m/z 217 of the Middle-low Jurassic source rocks in Tu-Ha Basin

表 4 吐哈盆地中下侏罗统烃源岩芳烃数据

Table 4 Data of aromatic hydrocarbon of source rocks in Tu-Ha Basin

样品名称	MPI ₁	R _m /%	9-MP / (3 + 2 + 9 + 1) -MP	TMP/P	三萜相对百分含量		
					OF	F	SF
托参 2 井	0.521	0.668	0.268	0.165	4.3	15.1	80.6
乌苏 1 井	0.336	0.550	0.355	0.094	18.0	65.6	16.4
杜 1 井	0.265	0.510	0.291	0.031	82.0	8.0	10.0
沙试 3 井	0.625	0.720	0.557	0.175	5.6	90.7	3.7
艾试 1 井	0.446	0.628	0.422	0.160	38.5	51.0	10.5
陵深 1 井	0.940	0.920	0.229	0.250	9.8	14.1	76.1

物作用下,甾烷 20R 向 20S 转化的速率滞后于藿烷 22R 向 22S 的转化。

Manzur Ahmed 等在研究微生物降解对澳大利亚二叠系煤岩有机质影响时认为,非常低的甾烷/藿烷比值(< 0.6)指示高含量细菌输入^[7],这一点通常与陆源有机质的输入有关(Tissot and Welt, 1984; Peters and Moldovan, 1993)。研究样品的甾烷/藿烷值分布在 0.149 ~ 0.459 异常低区间,表明烃源岩的成烃古环境细菌微生物发育,且高等植物输入量较大。

3.4 芳烃

芳烃中甲基菲指数 MPI₁ 是常用以判识有机质演化程度的参数,研究样品的 MPI₁ 除陵深 1 井较高,为 0.940 外,其余烃源岩该参数分布在 0.265 ~ 0.625 区间,为未一低熟有机质特征。Radke 对德国西北部 and 加拿大西部含 III 型干酪根 76 个岩样的研究表明,甲基菲指数 (MPI₁) 与平均镜质体反射率 R_m (0.55% ~ 1.40%) 成良好的正相关性。回归方程 $R_m \% = 0.38 + 0.61 \times MPI_1$, 相关系数 $r = +0.95$ ^[8], 利用

Radke 的回归方程计算出研究样品的平均镜质体反射率,其 R_m % 值分布在 0.510 ~ 0.720 (陵深 1 井为 0.920) 区间,为未热—低熟有机质(表 4)。

Manzur Ahmed 在研究澳大利亚二叠系煤岩经受生物降解时,发现 9-甲基菲(9-MP) 比其它甲基菲的异构体抗微生物进攻的能力更强,并支持了 Rowland 和 Bayona 在试管中进行的微生物降解实验结果^[9,10]。研究样品的 9-MP / (3 + 2 + 9 + 1) -MP 的比值(除陵深 1 井为 0.229 外)分布在 0.268 ~ 0.557 区间(平均值为 0.399),显然四个甲基菲中以 9-甲基菲(9-MP) 相对丰度最高,显示为细菌微生物降解的特征,该比值可作为沉积岩有机质对细菌微生物的敏感参数。

三甲基非/非(TMP/P) 表征菲系列的去甲基化作用的程度。该值越低表明其去甲基化程度越强烈。在未熟—低熟样品中,该值越小则表明研究样品经受微生物降解程度越强烈。研究样品的三甲基非/非(TMP/P) 值分布在 0.031 ~ 0.250 低值区间(表 4),

表明所研究烃源岩芳烃的去甲基效应很强,有利于小分子气态烃的生成,表明该区源岩有机质经历过细菌微生物较强烈的改造过程并有低熟生物气生成,因而TM-P/P可能作为判识烃源岩有无生物气生成的有意义的参数。

Curry等在研究澳大利亚库泊盆地的二叠系煤岩中发现高浓度芴(F)和甲基芴(MF)是有机质最初受氧化和细菌活动广泛改变的指示物^[11]。研究样品的三芴相对百分数中,汉1井(T泥岩)、乌苏1井(J_2x 泥岩)、沙试3井(J_2x 煤岩)和艾试1井(J_1b 炭质泥岩)中高丰度的芴含量(表4),可能与细菌微生物活动有关。

3.5 微生物改造作用降低了烃源岩的生烃活化能

吐哈盆地艾试1井煤岩、泥岩样品的热动力学研究表明^①吐哈盆地侏罗系水西沟群烃源岩中煤岩的产甲烷活化能分布在190~230 kJ/mol(平均209 kJ/mol),产重烃气体的活化能分布在150~190 kJ/mol(平均169 kJ/mol)。泥岩的产甲烷活化能分布在180~200 kJ/mol(平均191 kJ/mol),对吐哈盆地艾试1井煤岩、泥岩样品的热动力学研究表明,吐哈盆地侏罗系水西沟群烃源岩中煤岩的产甲烷活化能分布在190~230 kJ/mol(平均209 kJ/mol),生重烃气体的活化能分布在150~190 kJ/mol(烃类气体的活化能分布在120~180 kJ/mol,平均147 kJ/mol)。从前人对不同地区、不同类型烃源岩生烃动力学研究结果来看,吐哈盆地侏罗系煤系地层的平均生烃活化能相对较低,可能与该地区生烃古环境细菌微生物发育并对烃源岩有机质较强烈的降解有关。

微生物作用过程将改变烃源岩有机质的特性:使大分子有机物向小分子转化、使稠环化合物发生构型转化、使芳烃化合物发生去甲基化反应、甚至可能使干酪根的结构发生变化。这些变化将使该地区烃源岩有机质在低演化阶段转化为液态烃或气态烃时的活化能大大降低,从而有利于低熟油、气的生成。

4 结论

(1) 源岩有机质中的各类生物标志化合物受细菌微生物改造的敏感性存在“类阶梯式”序列:正构烷烃>无环类异戊二烯烷烃>藿烷>甾烷>芳香烃;在正构烷烃遭受降解的同时,藿烷立体构型的22R向22S转化也在进行,但甾烷的20R向20S转化相对滞后。

(2) 同一低熟烃源岩样品有机质的生标参数出

现: $OEP_2 > OEP_1$ (OEP_1 可能出现偶碳优势);藿烷 $C_{31} \alpha\beta 22S/22(S+R) >$ 甾烷 $C_{29} \alpha\alpha 20S/20(S+R)$;及 $C_{29} \beta\beta / (\beta\beta + \alpha\alpha) > C_{29} \alpha\alpha 22S/22(S+R)$ 等异常生标组合特征,可认为该源岩经历过细菌微生物较强烈的降解过程,其降解程度可用每对参数比值的大小来判识,进而可将这些异常生标组合特征作为判识该地区微生物改造有机质成烃(气、油)的依据。

(3) 研究样品曾经历过细菌微生物的作用过程,这个过程将改变烃源岩有机质的特性:使大分子有机物向小分子转化、稠环化合物发生构型转化、芳烃化合物发生去甲基化反应等变化。这些变化将使该地区烃源岩有机质在低演化阶段的生烃活化能大大降低,从而有利于低熟油、气的生成。

(4) 成熟烃源岩有机质的生标组合无上述异常。

参考文献(References)

- 1 孟仟祥,房嫒,徐永昌等.柴达木盆地石炭系烃源岩和煤岩生物标志物特征及其地球化学意义[J].沉积学报,2004,22(4):730-736 [Meng Qianxiang, Fang Xuan, Xu Yongchang, et al. Biomarkers and geochemical significance of Carboniferous source rocks and coals from Qaidam Basin [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2004, 22(4): 730-736]
- 2 孟仟祥,张松林,崔明忠,等.不同沉积环境低熟原油芳烃分布特征[J].沉积学报,1999,17(1):112-120 [Meng Qianxiang, Zhang Songlin, Cui Mingzhong, et al. Distribution features of aromatics in lacustrine low mature oils from different environments [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1999, 17(1): 112-120]
- 3 Volkman J K, Alexander R, Kagi R I. Dimethylated hopanes in crude oils and their applications in petroleum geochemistry [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1983, 47: 785-794
- 4 Volkman J K, Alexander R, Kagi R I, et al. Biodegradation of aromatic hydrocarbons in crude oils from the barrow sub-basin of western Australia [J]. Organic Geochemistry, 1984, 6: 619-632
- 5 Peters K E, Moldowan J M. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments [M] // The Biomarker Guide. Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1993: 363
- 6 Fisher S J, Alexander R, Kagi R I, et al. Aromatic hydrocarbons as indicators of biodegradation in North Western Australian reservoirs [M] // Purcell P G, Purcell R R, eds. The Sedimentary Basins of Western Australia 2: Proceedings of Petroleum Exploration Society of Australian Symposium, Perth, WA, 1998: 185-194
- 7 Manzur Ahmed J W Smith, Simon C George. Effects of biodegradation on Australian Permian coals [J]. Organic Geochemistry, 1999, 30: 1311-1322

① 徐永昌,等.吐哈—三塘湖低熟气成藏机理研究(内部资料).2007

- 8 Radke M. Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 1988, 5: 224-236
- 9 Roland S J, Alexander R, Kagi R I, *et al.* Microbial degradation of aromatic components of crude oils: a comparison of laboratory and field observations[J]. *Organic Geochemistry*, 1986, 9: 153-161
- 10 Bayona J M, Albaiges J, Solanas A M, *et al.* Selective aerobic degradation of methyl-substituted polycyclic aromatic hydrocarbons in petroleum by pure microbial cultures[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1986, 23: 289-303
- 11 Curry D J, Emmett J K, Hunt J W. Geochemistry of aliphatic-rich coals in the Copper > Basin, Australia and Taranaki Basin, New Zealand: implications for the occurrence of potentially oil-generative coals [M]//Scott A C, Fleet A J, eds. *Coal and Coal-bearing Strata as Oil-prone Source Rocks*, Geological Society Special Publication No. 77, London, 1994: 149-182

The Combination Characteristics of the Biomarkers of Microbial Degradation of Organic Matter in Low-Evolution Source-Rock

WANG Zuo-dong¹ MENG Qian-xiang¹ FANG Xuan¹ WANG Zhi-yong²
DU Hong-yu² JIN Ying² SUN Min-zhuo¹ WANG Xiao-feng¹ XU Yin¹

(1. Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000;
2. Research Institute of Turpan-hami Oil-field Company, Hami, Xinjiang 839009)

Abstract Researched the distributing characteristics of biomarkers of low-evolution source rocks in Turpan-Hami basin, the organic matter has been transformed by microorganism. The result shows: The bacterium-microorganism acting on deposit organic matter relative strength, there is a "quasi-stepwise" sequence to describe the general order of susceptibility of various biomarker compound classes to biodegradation, that is n-alkanes > acyclic isoprenoids > hopanes > steranes > aromatic hydrocarbon, $C_{29}\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$ and 9-MP/ Σ MP are sensitive parameters to the reforming of bacterium-microorganism effect on organic matter. The biomarker-parameters of the same source rock appear: $OEP_2 > OEP_1$ (perhaps $OEP_1 < 1$, show even carbon number predominance), hopane $C_{31}\alpha\beta 22S/22(S + R) > sterane C_{29}\alpha\alpha 20S/20(S + R)$, sterane $C_{29}\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha) > C_{29}\alpha\alpha 20S/20(S + R)$ etc. abnormal combination characteristics of the biomarkers, suggests the source rock had experienced stronger bacterium-microorganism degradation process, and these ratios can be used to scale the extent of biodegradation, as well as be further served as meaningful basis to judge whether the biogenic hydrocarbon (gas and oil) generated from the source rocks in the area. The characteristic of source rock organic matter would be changed by the reforming of bacterium microorganism in the study area, these changes will enable decreasing the activation energy of hydrocarbon generated, and they are favorable for low-mature gas(oil) generation.

Key words low evolution; source rock; combination of biomarkers; bacterium-microorganism degradation; the activation energy of hydrocarbon generation