

# 低熟烃源岩有机质在微生物作用下的地球化学特征

王国仓<sup>1,2</sup>, 张晓宝<sup>1</sup>, 孟仟祥<sup>1</sup>, 房 嫒<sup>1</sup>, 胡慧瑜<sup>3</sup>, 孙敏卓<sup>1</sup>, 徐 茵<sup>1</sup>

(1. 中国科学院油气资源研究重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039; 3. 中原石油勘探局燃气管理处, 河南 濮阳 457001)

**摘要:**对采自柴达木盆地涩北1井的2块钙质泥岩样品的饱和烃、芳烃和非烃馏分进行了系统的分析。检测出微生物特征生标MPI和角鲨烷化合物,在非烃馏分中检测出不饱和脂肪酸、异构脂肪酸和反异构脂肪酸。样品所处的地温为30℃左右,古环境细菌发育。同时检测出的8,14-断藿烷和烷基酮系列是微生物对沉积有机质改造的产物。在微生物作用下,低熟源岩有机质发生大分子向小分子转化,强烈的去甲基过程,藿烷 $C_{31/32} \alpha\beta 22S/(22S+22R)$ 值和甾烷 $C_{29} \beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ 值等参数出现异常。微生物对低熟源岩的生物降解作用,有利于烃源岩生成气态烃,且对其降解具有饱和烃>芳烃>非烃的特征。

**关键词:**柴达木盆地;低熟源岩;生物降解

**中图分类号:**TE122.1<sup>+</sup>13

**文献标识码:**A

**文章编号:**1672-1926(2009)05-0768-06

## 0 引言

在石油形成的整个过程中,微生物都起着相当大的作用,可以说没有古代微生物,就没有石油和天然气的生成。微生物从原生代一直繁衍至今,贯穿了整个地质历史时期,数量庞大且经久不衰。这些微观的、分布广泛的细菌、藻类、菌类和原生动物的外膜可以通过固定沉积物而形成钙质外壳,附着生长在其上的微生物包壳可以保护沉积物免受侵蚀。结壳生物是组成微生物席和生物薄膜的主要生物群落<sup>[1]</sup>。

2块钙质泥岩采自柴达木盆地涩北1井第四系,从井中取出后便密封保存40 d,之后发现密封盒中甲烷气量是密封前的好几倍,表明样品中仍有产甲烷菌的活动。为了研究微生物对样品有机质的改造及自身代谢作用产物对常规索氏抽提氯仿沥青“A”的柱色层族组分饱和烃、芳烃和非烃中系列化合物的影响,尤其是对该烃源岩在低演化阶段成烃(气态烃和液态烃)的影响。本文对这2块烃源岩氯仿沥青“A”的柱色层饱和烃、芳烃和非烃馏分进行

了较详细的分析。

## 1 样品与实验

### 1.1 样品地质背景

柴达木盆地位于青藏高原北部,四周被祁连山、阿尔金山和昆仑山三大山脉所包围,东西长850 km,南北宽150~300 km,面积约为 $12.1 \times 10^4 \text{ km}^2$ ,是印支运动之后发育的中、新生代山间地块型盆地<sup>[2-3]</sup>。涩北气田位于柴达木盆地东部三湖拗陷区,为第四纪沉积背斜构造,储集层非常发育,主要以深灰色泥岩、泥质粉砂岩和粉砂岩为主<sup>[4-5]</sup>。

### 1.2 样品处理

样品采自柴达木盆地涩北1井第四系钙质泥岩(表1)。首先将样品的表面用氯仿淋洗,目的是去除样品表面因接触和吸附所造成的其他物质的残留。接着粉碎至小于100目,经索氏抽提(氯仿72 h)得氯仿沥青“A”,再经正己烷沉淀沥青质后将可溶有机质经硅胶和氧化铝(硅胶:氧化铝=3:1)柱色层分离,分别以正己烷、二氯甲烷和甲醇为冲洗

剂做族组成分离,得到饱和烃、芳烃和非烃 3 个馏分。饱和烃和芳烃直接经气相色谱—质谱联用仪

(GC/MSD) 进行分析,非烃经  $\text{BF}_3$  与  $\text{CH}_3\text{OH}$ (1 : 4) 甲酯化后再进行 GC/MSD 分析。

表 1 实验样品基本情况

样品编号	井号	时代	岩性	深度(m)	TOC(%)	$R_o$ (%)	碳酸盐含量(%)
XS-900	涩北 1	Q	钙质泥岩	900	0.48	0.42	26.78
XS-1200	涩北 1	Q	钙质泥岩	1200	1.38	0.38	25.56

1.3 实验过程

实验所用分析技术路线图如图 1 所示。

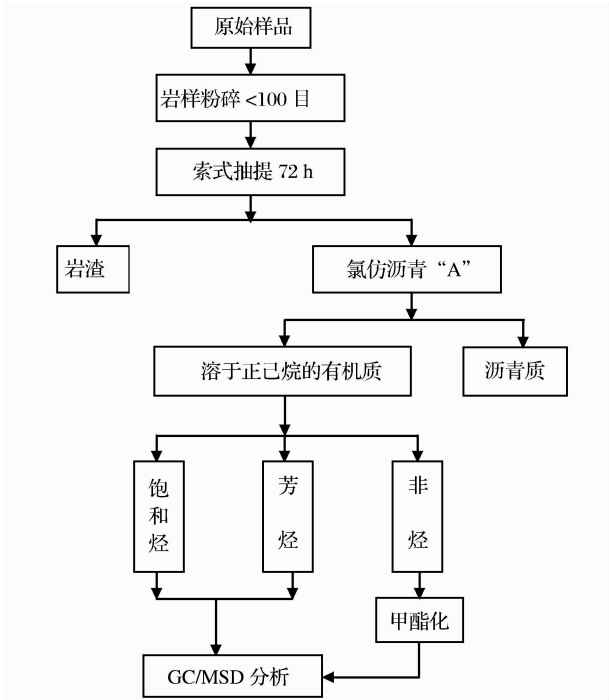


图 1 技术路线

1.4 仪器及条件

实验所用仪器和实验条件如下:气相色谱—质

谱联用仪为美国安捷伦科技有限公司,6890NGC/5973NMS;色谱进样口温度为 280℃;载气为高纯氮;载气流量为 1.2 mL/min;载气线速度为 40 cm/s;毛细管柱为美国 J&W. HP-5 (30m × 0.25mm × 0.25μm)弹性石英毛细管柱;程序升温为从 80℃以 4℃/min 的升温速率升至 290℃,恒温 30 min;质谱离子源为 EI 源;离子源温度为 230℃;四极杆温度为 150℃;离子源电离能为 70 eV;质谱与色谱接口为 280℃;谱库为美国 NIST02L。

2 结果与讨论

2.1 饱和烃馏分特征

从饱和烃馏分中检测出正构烷烃和类异戊二烯烷烃、烷基环己烷、8,14-断藿烷、五环三萜烷以及甾烷 5 个系列生物标志化合物,以正构烷烃的相对丰度最高为特征。样品 XS-900 和样品 XS-1200 的正构烷烃分布相似,碳数分布均为  $n\text{C}_{14}$ — $n\text{C}_{35}$ ,呈双峰型,前峰群以  $n\text{C}_{20}$  为主峰。用以判识烷烃奇偶碳优势(演化程度)的参数  $\text{OEP}_1$  值分别为 0.977 和 1.020,呈明显高演化特征。后峰群以  $n\text{C}_{29}$  为主峰,其  $\text{OEP}_2$  值分别为 2.367 和 2.150,呈明显奇碳优势的未成熟有机质特征,保留了生物体原生质中奇碳优势的特点(图 2)。

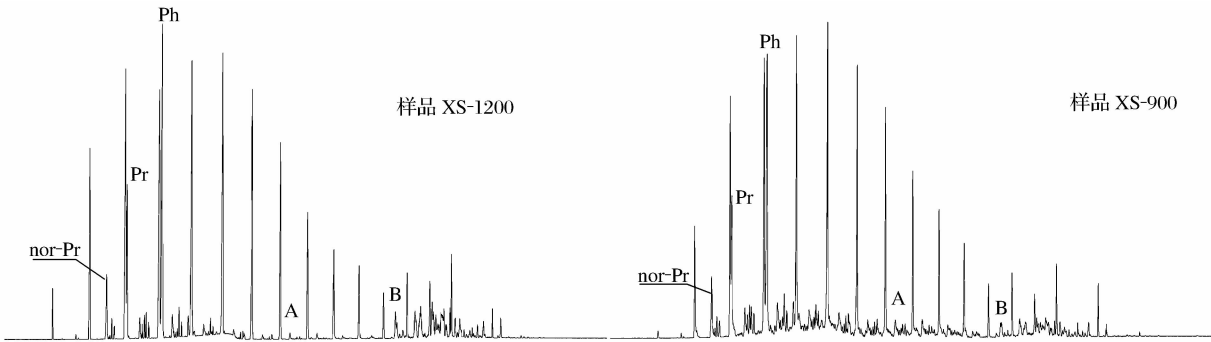


图 2 饱和烃总离子流(TIC)

注:nor-Pr 为降姥鲛烷;Pr 为姥鲛烷;Ph 为植烷;A 为 2,6,10,15,19-五甲基二十烷烃(PMI);B 为鲛鲨烷

在生物体原生质中正构烷烃呈现绝对的奇碳优势,偶数碳异常低,其  $\text{OEP}$  值可达 6.0~7.0。当进

入地质体后,若遇到较强烈地热作用或细菌—酶作用,均可以使其奇偶优势发生变化——奇数碳的相

对丰度逐渐变低,偶数碳的相对丰度逐渐变高,其演化终点为没有奇偶优势特征( $OEP \approx 1.0$ )<sup>[6]</sup>。所采样品后峰群保留生物体原生质的低熟特点,而前峰群显示成熟有机质特征。作为第四系沉积物,热作用不可能对样品的前峰群正构烷烃产生如此强烈的降解作用,应该是受到细菌微生物的作用而发生降解的。在微生物作用下,大分子烷烃较强烈的向小分子烷烃转化的这种过程,有利于气态烃的生成。

样品 XS-90 和样品 XS-1200 的姥植比( $Pr/Ph$ )分别为 0.519 和 0.541,呈明显的植烷优势,反映出成烃古环境为深水、偏还原环境。2 个样品的  $Pr/nC_{17}$  值和  $Ph/nC_{18}$  值分布在 0.5~1.2 区间,表明 2 个样品经历了明显的降解过程。一般认为,姥鲛烷、植烷和降姥鲛烷主要有 2 个来源:一是高等生物原生质中的叶绿素  $\alpha$ -侧链;二是细菌的自身降解<sup>[7]</sup>。在 2 个样品中明显检测出 PMI(A)和角鲨烷(B)(图 2),这 2 个烷烃均来源于古细菌(甲烷菌),表明研究样品的成烃环境中细菌微生物发育。同时在饱和烃馏分中检测出丰富的 8,14-断藿烷,是藿烷系列在细菌微生物的强烈作用下形成的<sup>[8]</sup>。由此可以判识样品中正构烷烃的降解作用主要为细菌微

生物作用的结果。

同时在饱和烃馏分中还检测出丰富的五环三帖烷系列和甾烷系列。其中反映有机质母质类型的参数  $\Sigma$ 三环/ $\Sigma$ 藿烷值、藿烷( $C_{27}+C_{29}$ )/ $\Sigma C_{31+}$  值以及甾烷中  $C_{27-\alpha\alpha\alpha-20R}$  的相对丰度高反映了样品的有机质有较丰富的水生生物输入。同时检测出表征高等植物输入的四环二萜烷( $C_{24}H_{42}$ )和  $\gamma$ -羽扇烷,说明样品有机质又有高等植物的贡献。

伽玛蜡烷/ $0.5C_{31}\alpha\beta$  藿烷值分别为 1.15 和 0.93,表明样品的成烃环境为咸水环境。

$Ts/Tm$  值和藿烷  $C_{31/32}\alpha\beta 22S/(22S+22R)$  值表现为成熟有机质特征(表 2),所采样品为柴达木盆地第四系源岩,其  $R_o < 0.5\%$ <sup>[9]</sup>,属未成熟源岩,所以沉积有机质的这些参数不可能是在热作用下呈现成熟有机质的特性。研究样品的甾烷  $C_{29}\alpha\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  值分别为 0.374 和 0.360,也表现为成熟有机质特征,在低熟有机质中为微生物的敏感参数<sup>[8]</sup>。在低熟源岩中,热作用不能使甲基发生重排,因此重排甾烷的相对丰度异常低<sup>[10]</sup>。而所采样品  $\Sigma C_{27}$ -重排甾烷/ $\Sigma C_{27}$  规则甾烷值表现为较高的值,分别为 0.324 和 0.425。

表 2 五环三帖烷和甾烷系列数据

样品编号	Ts/Tm	A	B	C	D	E	F	G	H	$\alpha\alpha\alpha-20R$ 相对丰度		
										$C_{27}$	$C_{28}$	$C_{29}$
XS-900	0.856	0.376	1.620	0.590	0.560	1.150	0.324	0.408	0.374	38.8	29.3	31.9
XS-1200	0.891	0.314	1.910	0.570	0.620	0.930	0.425	0.383	0.360	40.7	27.9	31.4

注: A 为  $\Sigma$ 三环/ $\Sigma$ 藿烷; B 为  $(C_{27}+C_{29})/\Sigma C_{31+}$ ; C 为  $C_{31}\alpha\beta-22S/(22S+22R)$ ; D 为  $C_{32}\alpha\beta-22S/(22S+22R)$ ; E 为  $\gamma$ -蜡烷/ $0.5C_{31}\alpha\beta$ ; F 为  $\Sigma C_{27}$ -重排甾烷/ $\Sigma C_{27}$  规则甾烷; G 为  $C_{29}\alpha\alpha\alpha-20S/(20S+20R)$ ; H 为  $C_{29}\alpha\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$

上述藿烷和甾烷各项参数的异常均表明,低熟有机质若受到微生物的强烈改造过程,将使藿烷立体构型中的  $\alpha\beta-22R$ (生物构型)向  $\alpha\beta-22S$ (地质构型)转化,同时使甾烷立体构型的  $\alpha\alpha\alpha-20R$ (生物构型)向  $\alpha\alpha\alpha-20S$ (地质构型)转化,使低熟有机质显示成熟有机质特征<sup>[11]</sup>。因此在低熟有机质中若发现藿烷和甾烷成熟度参数异变为成熟特征,可能作为判识该有机质曾经历过微生物作用的依据。

2.2 芳烃馏分特征

2 块样品芳烃馏分中均检测出萘(N)、菲(Ph)、联苯(BP)、芴(F)、氧芴(OF)、硫芴(SF)、蒽烯(Re)、荧蒽(FL)、芘(Py)、蒎(CH)、苯并荧蒽(B-FL)、苯并芘(B-Py)和芘(PE)等稠环芳烃系列化合物,同时检测出烷基酮系列。

在稠环芳烃中,以菲系列相对丰度最高为特征。

低熟有机质中较丰富的稠环芳烃被检测出可能与微生物强烈作用有关。所有系列稠环芳烃均表现为以无甲基取代母体相对丰度最高,且具随着甲基取代数增加其相对丰度迅速降低的特点(图 3)。以菲系列为例,样品 XS-900 和样品 XS-1200 的  $TeMP/P$  值分别为 0.059 和 0.063。异常低的该值表明芳烃经历过强烈去甲基化过程,此过程有利于源岩有机质气态烃的生成。样品 XS-900 和样品 XS-1200 的 MPI 值分别为 1.03 和 0.97,表现为成熟有机质特征。表明早微生物作用下,甲基菲中的 9-MP 和 1-MP 已明显向 2-MP 和 3-MP 转化。因此若采用 MPI 指数来判识低熟源岩有机质的演化程度时,要将微生物作用因素考虑进去,否则会发生较大的误差。

烷基酮系列在深海沉积物、湖泊沉积物以及高温高压热解作用下的可溶有机质中均被检测

出<sup>[11-15]</sup>。2 块样品中均检测出 2、3、4、5、6 位酮,碳数分布为 C<sub>12</sub>—C<sub>31</sub>(图 4)。将图 4 和图 2 相比较,看出 2 位酮和正构烷烃的质量色谱图具有非常好的相似性,即正构烷烃的主峰碳为 nC<sub>17</sub>,前峰群明显没有奇偶优势,后峰群为奇碳优势,低碳数的相对丰度较高。目前普遍认为沉积物中正构烷烃系列和酮系

列分布的相似性起因于将正构烷烃类转化为相应的烷基酮类的微生物的改造作用<sup>[16]</sup>。因此可以判识所采样品中检测出的酮系列是细菌微生物的改造有机质的产物,同时较丰富的烷基酮系列中由于羰基存在,易发生麦克拉夫梯重排而产生 β-断裂,生成不同碳数烷烃,成为该源岩中良好的生烃母质。

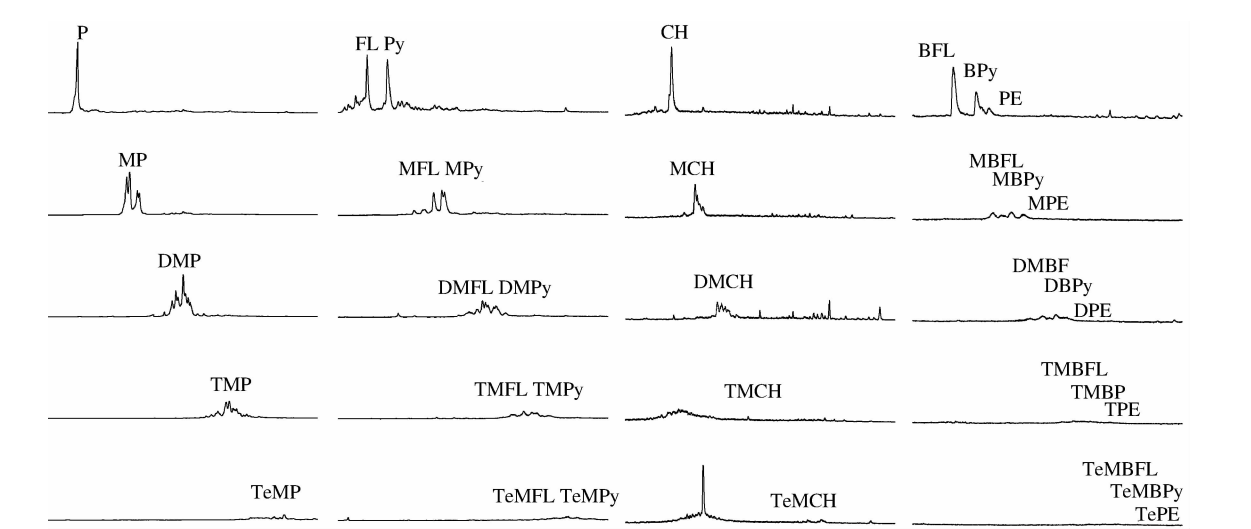


图 3 样品 XS-900 芳烃馏分中 4 种稠环芳烃系列质量色谱

P 菲;MP 甲基菲;DMP 二甲基菲;TMP 三甲基菲;TeMP 四甲基菲;FL 荧蒽;MFL 甲基荧蒽;DMFL 二甲基荧蒽;TMFL 三甲基荧蒽;TeMFL 四甲基荧蒽;Py 苊;MPy 甲基苊;DMPy 二甲基苊;TMPy 三甲基苊;TeMPy 四甲基苊;CH 蒽;MCH 甲基蒽;DMCH 二甲基蒽;TMCH 三甲基蒽;TeMCH 四甲基蒽;BFL 苯并荧蒽;MBFL 甲基苯并荧蒽;DMBFL 二甲基苯并荧蒽;TMBFL 三甲基苯并荧蒽;TeMBFL 四甲基苯并荧蒽;BPy 苯并苊;MBPy 甲基苯并苊;DMBPy 二甲基苯并苊;TMBPy 三甲基苯并苊;TeMBPy 四甲基苯并苊;PE 苈;MPE 甲基苈;DMPE 二甲基苈;TMPE 三甲基苈;TeMPE 四甲基苈

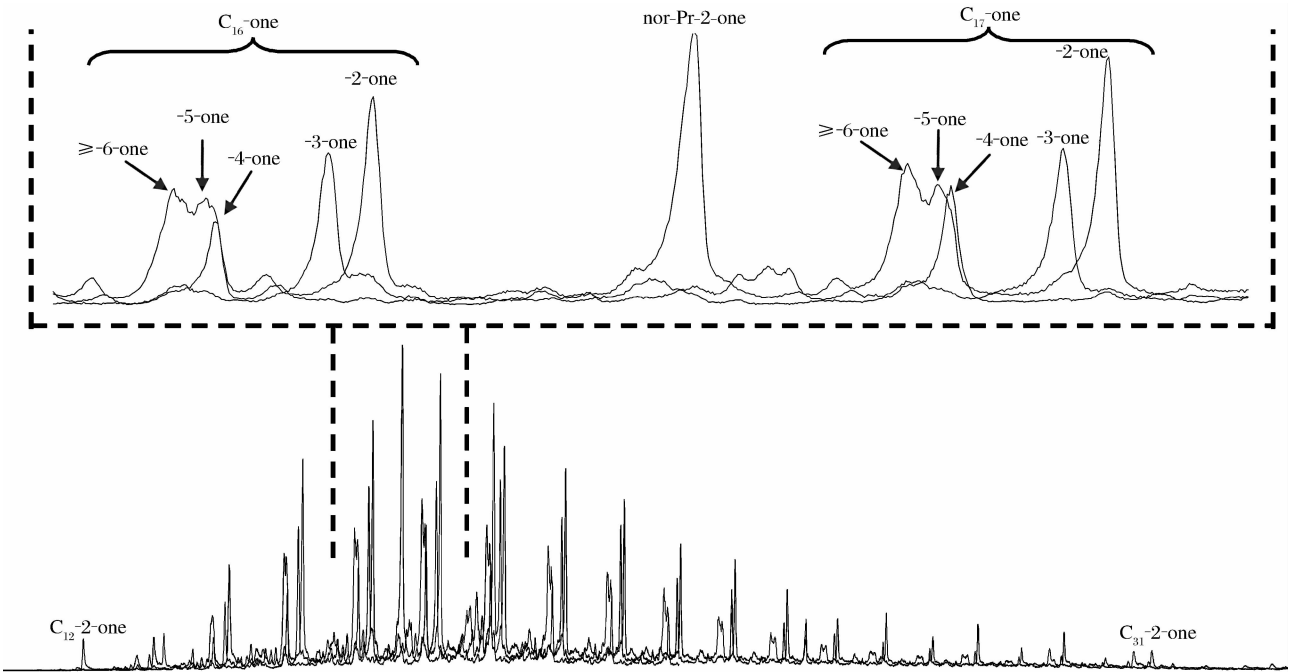


图 4 样品 XS-1200 芳烃馏分中烷基酮质量色谱

C<sub>16</sub>-one 十六烷酮;-2-one 2 位酮;-3-one 3 位酮;-4-one 4 位酮;-5-one 5 位酮;≥-6-one 6 位以上(包括 6 位)酮;  
nor-Pr-2-one 降姥鲛酮-2;C<sub>12</sub>-2-one 十二烷酮-2;C<sub>31</sub>-2-one 三十一烷酮-2

### 2.3 非烃馏分特征

样品的脂肪酸(甲酯)的碳数分布均为  $C_{13}$ — $C_{30}$ ,以十六碳酸(甲酯)的相对丰度最高为特征,呈双峰型,前峰群以十六碳酸(甲酯)为主峰,后峰群以二十四碳酸(甲酯)为主峰。其中在十五碳酸(甲酯)和十七碳酸(甲酯)峰前检测出明显细菌来源的异构和反异构酸(甲酯)<sup>[17]</sup>。

样品中还检测出一系列不饱和脂肪酸(甲酯)(图5),根据这些不饱和脂肪酸(甲酯)在质量色谱

图中的峰面积,归一化计算出样品 XS-900 和样品 XS-1200 不饱和脂肪酸(甲酯)分别占非烃馏分的 4.4% 和 8.5%,因此进一步证实所采样品的成烃环境中微生物发育,脂肪酸系列中有较丰富的微生物的贡献<sup>[18]</sup>。

经计算样品 XS-900 和样品 XS-1200 脂肪酸(甲酯)  $EOP_f$  [ $EOP_f = (C_{14} + 6C_{16} + C_{18}) / (4C_{15} + 4C_{17})$ ] 分别为 11.2 和 14.8,呈明显的偶数碳优势,保留了生物体原生质中偶碳优势的特点。

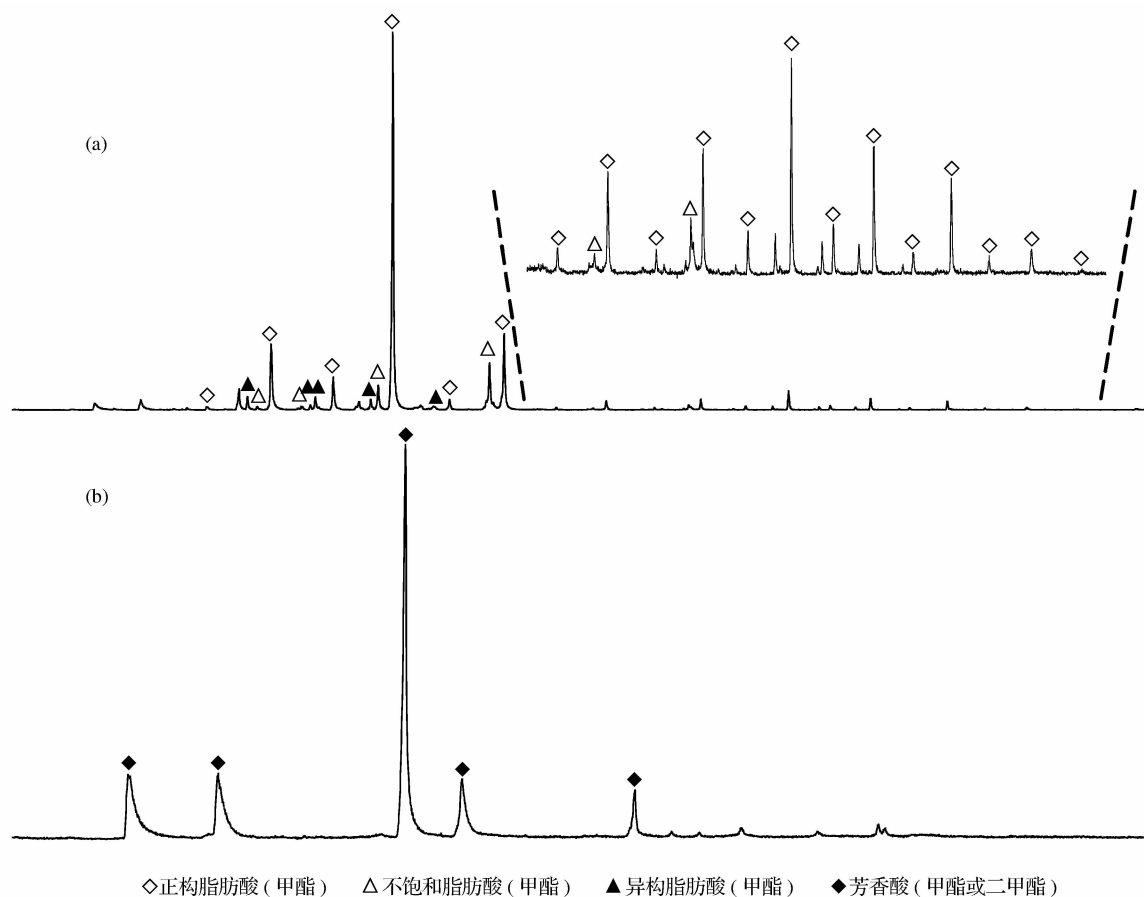


图5 样品 XS-1200  $m/z$  74 质量色谱(a)和  $m/z$  77 质量色谱(b)

## 4 结论

(1)在所研究的2块样品中均检测出了PMI、角鲨烷、8,14-断藿烷、烷基酮系列、异构和反异构脂肪酸以及不饱和脂肪酸,这些化合物均与微生物有关,因此可以证明样品的成烃环境中微生物发育。

(2)在微生物作用下,使现代沉积有机质的原始分布发生强烈的变化:正构烷烃前峰群  $OEP_1$  值远远小于后峰群  $OEP_2$  值、藿烷和甾烷立体构型中生物构型向地质构型的转化、丰富的8,14-断藿烷出现和稠环芳烃强烈的去甲基化过程。促使大分子向

小分子转化,使得低熟有机质表现出成熟有机质的特征,从而使不可能生烃的近代沉积有机质可以成为良好的生成气(液)态烃的母源。

(3)低熟源岩在经历微生物作用后,其氯仿沥青“A”柱色层族组分对其降解敏感性存在一定的序列,即饱和烃>芳烃>非烃。

### 参考文献:

- [1] 滕建彬,沈建伟,金春花.微生物碳酸盐地层与油气成藏[J].天然气地球科学,2007,18(4):252-256.
- [2] 张英,李剑,张奎,等.柴达木盆地三湖地区第四系生物气源岩

- 中可溶有机质丰度及地质意义[J]. 地质学报, 2007, 81(12): 1716-1722.
- [3] 康宴, 王万春, 张道伟, 等. 柴达木盆地第四系脂肪酸分布特征与生气潜力的关系[J]. 石油与天然气地质, 2005, 26(6): 778-785.
- [4] 樊启银. 涩北气田浅部气危害与原因分析[J]. 青海石油, 2007, 25(1): 25-27.
- [5] 王静, 魏明洁, 徐珍焱. 涩北气田水平井钻井液技术[J]. 青海石油, 2007, 25(4): 71-74.
- [6] 孙敏卓, 李思政, 房嫒, 等. 播娘蒿籽可溶有机质的分布特征及生物化学意义[J]. 分析测试学报, 2008, 27(4): 426-429.
- [7] Spencer R. Some biochemical changes associated with maturation of flue-curing of tobacco[C]//22<sup>nd</sup> Tobacco Chemists' Research Conf., Richmond, VA. 1968.
- [8] 孙敏卓, 孟仟祥, 房嫒, 等. 柴达木盆地涩北 1 井钙质泥岩饱和烃微生物作用的地球化学意义[J]. 沉积学报, 2009, 27(1): 186-190.
- [9] 周霁虹, 周瑞年, 管志强. 柴达木盆地东部第四系气源岩地化特征与生物气前景[J]. 石油勘探与开发, 1994, 21(2): 30-36.
- [10] 唐运千, 龚敏, 林壬子, 等. 长城湾及其附近沉积物中甾烷和萜烷化合物[J]. 东海海洋, 1990, 22(12): 109-112.
- [11] 丁安娜, 孟仟祥. 微生物改造有机质与未—低熟石油的形成[J]. 天然气地球科学, 1999, 10(1): 23-29.
- [12] Wang S. Polar lipids in green river oil shale as facies indicators[M]. Oldenburg, Germany: Carl von Ossietzky University of Oldenburg, 1998: 1-231.
- [13] Brassell S C, Comet P A, Eglinton G, *et al.* The origin and fate of lipids in the Japan trench[C]//Douglas A G, Maxwell JR. Advances in Organic Geochemistry 1979. Oxford: Pergamon Press. 1980: 375-392.
- [14] Albaiges J, Algaba J, Grimah J. Extractable and bound neutral lipids in some lacustrine sediments[J]. Organic Geochemistry, 1984, 6: 223-236.
- [15] Volkman J K, Gillan F T, Johns R B, *et al.* Sources of neutral lipids in a temperate intertidal sediment[J]. Geochimica et cosmochimica Acta, 1981, 45: 1817-828.
- [16] Cranwell P A, Eglinton G, Robinson N. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments II[J]. Organic Geochemistry, 1987, 11: 513-527.
- [17] 康宴, 王万春, 任军虎, 等. 柴达木盆地第四系生物气气源岩中脂肪酮的检出及其成因探讨[J]. 天然气地球科学, 2005, 16(6): 804-808.
- [18] 段毅. 甘南沼泽沉积脂类生物标志化合物的组成特征[J]. 地球化学, 2002, 31(6): 525-531.

## Geochemical Characteristics of Organic Matter in Low-mature Source Rocks with Microorganisms

WANG Guo-cang<sup>1,2</sup>, ZHANG Xiao-bao<sup>1</sup>, MENG Qian-xiang<sup>1</sup>, FANG Xuan<sup>1</sup>,  
HU Hui-yu<sup>3</sup>, SUN Min-zhuo<sup>1,2</sup>, XU Yin<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 3. Gas Management Office of Zhongyuan Petroleum Exploration Bureau, Puyang 457001, China)

**Abstract:** Based on two pieces of calcilutite from the Sebei Well 1 in Qaidam basin, a systematic analysis of saturation hydrocarbon and aromatic hydrocarbon and nonhydrocarbon is employed to study the complex hydrocarbon charging histories. By GC/MSD, we found the aqualane and MPI (2,6,10,15,19-pentamethyl-eicosane) of the microbial characteristic biomarkers and the unsaturated fatty acid and iso-fatty acid and trans-iso-fatty acid. In addition, the ground temperature of samples is about 30°C, which is good for microorganisms thriving. Hence there were some microorganisms in the palaeosedimentary environment of the samples. Microorganisms transformed sedimentary organic matters, so they produced the 8,14-secohopane and alkaneones by the degradation of bacterium-germs. With the participation of microbes, the low-mature source rocks would change greatly and the macro-molecules were partly transformed to the micro-molecules and the demethylation was strong and the ratio of  $C_{31/32} \alpha\beta 22S / (22S + 22R)$  of hopanes and  $C_{29} \beta\beta / (\beta\beta + \alpha\alpha)$  of steranes occurred abnormally. The result shows that the microbial degradation was helpful to generating gaseous hydrocarbon. And the sequences of degradation of low-mature source rocks is saturation hydrocarbon > aromatic hydrocarbon > nonhydrocarbon.

**Key words:** Qaidam basin; Low-mature source rock; Biodegradation.