

文章编号: 1000-0550(2009) 01-0186-05

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¹

孙敏卓^{1,2} 孟仟祥¹ 房 嬛¹ 王国仓^{1,2} 黄湘波³ 王作栋^{1,2} 徐 茵¹

(1 中国科学院地质与地球物理研究所气体地球化学重点实验室 兰州 730000

2 中国科学院研究生院 北京 100039; 3. 吐哈石油勘探开发指挥部天然气化工厂 新疆鄯善 838202)

摘 要 用能谱和 GC/MSD 对两块来自涩北 1 井 (900 m 和 1 200 m) 钙质泥岩的研究表明, 研究样品中细菌遗骸骨特征明显并检测出微生物特征生标 (角鲨烷和 2,6,10,15,19-五甲基-二十烷), 表明涩北 1 井研究层沉积岩中微生物发育; 微生物的降解作用明显改变了常规生物标志物的分布特征: 低演化源岩的正构烷烃首先遭降解, 出现 $OEP_2 > OEP_1$ 特征、甾烷异构化参数 $C_{29}\beta\beta / (\beta\beta + \alpha\alpha)$ 和 $\Sigma 8,14$ 藿烷 / Σ 藿烷比值比正常热演化样品出现异常高值。这些参数可能作为判识低演化沉积有机质是否曾遭受微生物降解, 同时可间接判识是否有生物气产生的有力依据。

关键词 柴达木盆地 饱和烃 细菌微生物 生物标志化合物

第一作者简介 孙敏卓 女 1979 年出生 博士研究生 油气地球化学 E-mail: sumz04@sina.com

中图分类号 P593 **文献标识码** A

20 世纪 80 年代后, 由于 Tissot 的干酪根晚期生油说很难解释许多低演化原油及天然气的生烃现象, 因而脂肪酸低演化成烃理论引起了国际上及我国研究者的重视, 尤其是微生物早期改造类脂物成烃的研究^[1,2]。两块第四系钙质泥岩 (碎屑岩) 样品取自柴达木盆地涩北 1 井, 其从井中取出便密封保存 40 天之后发现密封盒中甲烷气量比密封前增加了好几倍, 表明样品中仍有产甲烷菌的活动。这些微生物对样品有机质的改造, 以及自身代谢产物必然对其生物标志化合物的分布造成影响, 因此本文对这两块样品中有机质受微生物作用后的生物标志物分布特征进行较详细的分析。

1 样品和实验

1.1 地质背景

柴达木盆地是印支运动之后发育的中、新生代山间地块型盆地^[3]。盆地东部三湖地区西起船形丘构造、东至霍布逊湖、北邻陵间断裂、南到昆仑山前, 面积约 30 000 km², 是新生代晚期形成的大型沉积拗陷。第四系为巨厚的咸水一半咸水湖泊沉积, 其热演化尚处于未成熟的成岩作用阶段^[1]。涩北气田位于柴达木盆地东部三湖拗陷亚区, 为第四系沉积背斜构造, 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^[4,5]。

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)。样品经表面去污染处理后, 粉碎至小于 100 目, 经索氏抽提 (氯仿 72 h), 再经正己烷沉淀沥青质得到可溶有机质, 然后将可溶有机质经硅胶和氧化铝 (硅胶: 氧化铝 = 3: 1) 柱层作族组成分离, 分别以正己烷、二氯甲烷和甲醇做冲洗剂, 得到饱和烃、芳烃和非烃三个馏分。其中饱和烃直接做气相色谱—质谱 (GC/MSD) 分析 (芳烃和非烃另文讨论)。

表 1 样品分布

Table 1 Character of the samples

样品	井号	时代	岩性	深度	TOC	碳酸盐含量
				/m	%	%
XS-900	涩北 1#	Q	钙质泥岩	900	0.48	26.78
XS-1200	涩北 1#	Q	钙质泥岩	1200	1.38	25.56

2 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, 6890NGC/5973NMS; 色谱进样口温度: 280℃; 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℃以每分钟

¹ 国家重点基础研究发展规划项目 (批准号: 2007CB209500) 资助。
收稿日期: 2008-01-17; 收修改稿日期: 2008-04-27

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; 质谱与色谱接口温度: 280℃; 谱库: 美国 NIST02L。

3 结果及讨论

3.1 细菌微生物的存在

3.1.1 能谱实验

能谱实验表明, 两样品中细菌微生物遗体明显存在, 在样品埋深的 900 m 和 1 200 m (平均温度为 30℃左右) 确有厌氧菌发育 (图 1)。

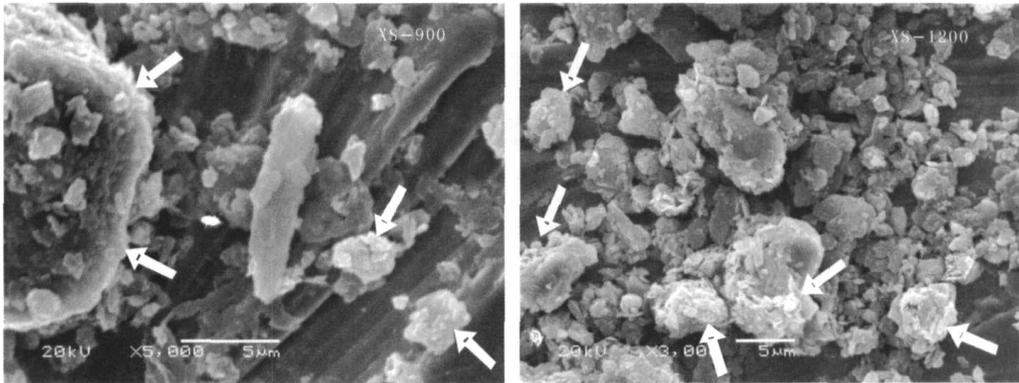


图 1 能谱图

Fig.1 SEM of the tested samples with energy spectrum

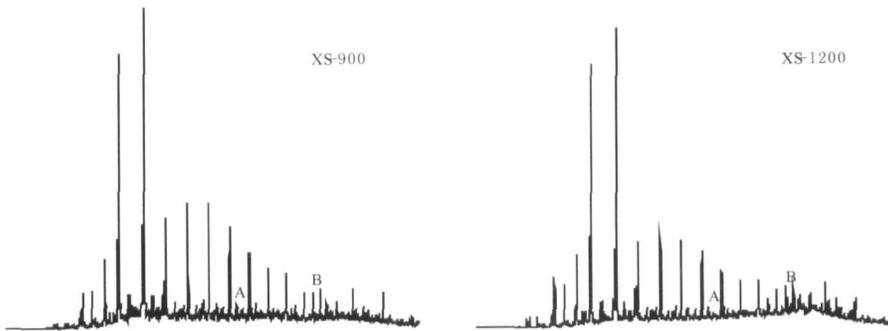


图 2 m/z 183 质量色谱图

Fig.2 Mass chromatogram of m/z 183

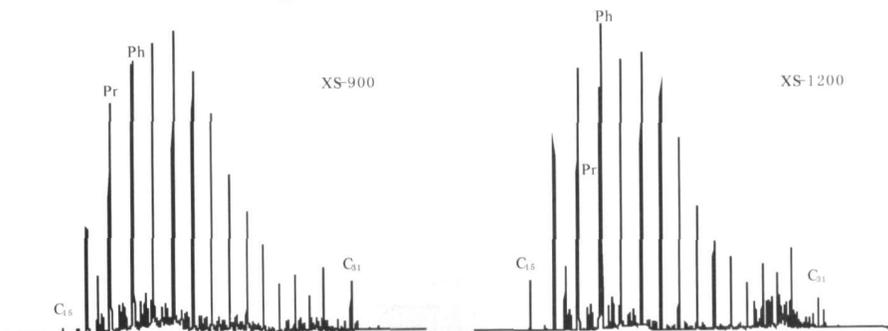


图 3 饱和烃 GC/MSD 总离子流图

Fig.3 GC/MSD TIC of saturation hydrocarbon

3.1.2 角鲨烷和 PM (2,6,10,15,19-五甲基二十烷 C₂₅H₅₂ m = 352)

在 m/z 183 质量色谱图中明显检测出 2,6,10,15,19-五甲基二十烷 (PM C₂₅H₅₂ m = 352) (A) 和 C₃₀ 的角鲨烷 (B) (图 2), 这两个类异戊二烯烷烃都来源于古细菌 (甲烷菌)^[6], 表明研究样品成烃环境明显有古细菌的存在。

3.2 细菌微生物对有机质的生物标志物作用特征

3.2.1 正构烷烃及类异戊二烯烷烃

从样品饱和烃总离子流图 (图 3) 中可以看出, 样

品的烷烃分布相似, 碳数分布均为 $nC_{15} \sim nC_{33}$, 呈弱的双驼峰型, 前峰群主峰为 nC_{20} , 用以判识烷烃奇偶碳优势 (演化程度) 的参数 $OEP_1 = (C_{17} + 6 \cdot C_{19} + C_{21}) / [4 \cdot (C_{18} + C_{20})]$ 分别为 0.977 和 1.02, 呈明显演化程度高的特征。后峰群 nC_{29} 为主峰, 其 $OEP_2 = (C_{27} + 6 \cdot C_{29} + C_{31}) / [4 \cdot (C_{28} + C_{30})]$ 分别为 2.367 和 2.15, 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。

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 OEP 值可达 $6.0 \sim 7.0$ ^[7]。当植物离株后, 若遇到较强烈的热作用或细菌一酶作用, 均可以使奇偶优势发生变化——奇数碳的相对丰度逐渐变低, 偶数碳的相对丰度逐渐变高^[8], 其演化终点为没有奇偶优势 ($OEP \approx 1.0$)^[9]。研究样品的 $OEP_2 > OEP_1$, 后峰群保留生物体原生质的特点, 而前峰群与生物体原生质中正构烷烃以奇碳绝对优势有极大的差异, 显示研究样品遭遇过较强烈的降解, 是细菌微生物作用的结果^[10]。同时由图 3 中也可以看出, 两样品植烷 (Ph) 的相对丰度均比 nC_{18} 的相对丰度高, 进一步说明研究样品经历了强烈的降解过程。

3.2.2 藿烷系列和甾烷系列

$C_{29}\beta\beta / (\beta\beta + \alpha\alpha)$ 值是甾烷中表征热演化程度的参数, 尤其在低演化样品中其为细菌微生物的敏感参数^[11]。研究样品的该值分别为 0.374 和 0.360 (表 2), 反映其演化程度较高。一般在细菌不发育的样品中, 即使是其经历过热作用, 但该值比较低^[12], 而研究样品中较高的 $C_{29}\beta\beta / (\beta\beta + \alpha\alpha)$ 值表明该样品古环境中细菌微生物发育, 与正构烷烃反映样品经历过细菌微生物的降解现象一致。

在低演化沉积有机质中, 热作用很难使甾烷角甲基发生重排, 因此重排甾烷的相对丰度异常低^[13]。而研究样品 $\sum C_{27-dias} / \sum C_{27-st}$ 值的为 0.324 和 0.425, 表明甾烷 10-13 位角甲基发生了明显的重排, 转化为 5-14 位甲基, 也是细菌微生物作用的结果。样品丰富的重排甾烷再次验证了该样品成岩初期古环境中细菌微生物发育。

藿烷 $C_{31}(C_{32})-\alpha\beta-22S/22(S+R)$ 值和甾烷 $C_{29}-$

$\alpha\alpha-20S/20(S+R)$ 值也是常用来判识样品热演化程度的参数。XS-900 和 XS-1200 的 $C_{31}(C_{32})-\alpha\beta-22S/22(S+R)$ 的值在 0.56~0.62 区间, 显示成熟有机质特征, 样品经历的热作用不可能对其演化程度有如此大的贡献, 且研究样品的平均深度为 1050 m, 在这个深度地温大约为 30℃ 左右, 而一般细菌微生物的活跃温度也是 20~40℃ 左右, 因此研究样品发育的细菌微生物是造成藿烷立体异构型的 22R 向 22S 转化的主要因素。

同一样品的甾烷 $C_{29}-\alpha\alpha-20S/20(S+R)$ 值却小于 0.40 为低熟有机质特征, 甾烷立体异构型中 20R 向 20S 转化比藿烷 22R 向 22S 转化有明显迟豫现象。Curry 等认为微生物对沉积有机质降解过程中各系列生物标志物降解敏感性存在“类阶梯式”, 即正构烷烃 > 无环类异戊二烯烷烃 > 藿烷系列 > 甾烷系列^[11], 因而研究样品中藿烷成熟度参数大于甾烷的现象进一步表明研究样品有机质正在经历细菌微生物的降解。

3.2.3 断藿烷

8-14 断藿烷是藿烷在一定的能量作用下, 其碳骨架中键能最弱的 C_{8-14} 键断裂衍生的系列化合物^[14]。藿烷骨架中 C-C 键断裂所需要的能量是由热作用和细菌微生物作用提供的。研究样品的 $\Sigma 8-14$ 断藿烷 / Σ 藿烷分别为 1.220 和 1.289, 在低成熟样品中检测出异常高的 8-14 断藿烷, 表明研究样品虽没有经历较强烈的热演化过程, 但发育的细菌微生物作用仍然可以使藿烷碳骨架的 C_{8-14} 键发生断裂 (图 4)。

3.3 母质类型及古环境特征

3.3.1 姥鲛烷/植烷 (Pr/Ph)

XS-900 和 XS-1200 的 Pr/Ph 值分别为 0.538 和 0.553, 呈强烈的植烷优势。表明样品的成烃古环境为较深水体的还原环境^[1]。

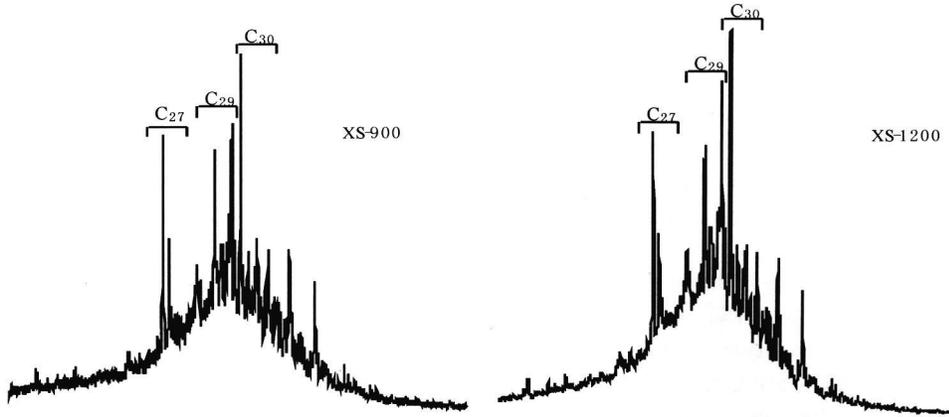
3.3.2 三环二萜烷及藿烷系列

XS-900 和 XS-1200 的三环二萜烷分布相同, 相对丰度较高, Σ 三环 / Σ 藿烷分别为 0.376 和 0.314 (表 3), 说明水生生物输入较丰富。检测出较明显

表 2 五环三萜烷和甾烷系列数据表

Table 2 The data of pencyclic triterpene and steroids

样品	$C_{31}\alpha\beta-22S/22(S+R)$	$C_{32}\alpha\beta-22S/22(S+R)$	$C_{29}\alpha\alpha-20S/20(S+R)$	$C_{29}\beta\beta / (\beta\beta + \alpha\alpha)$	$\sum C_{27-dias} / \sum C_{27-st}$
XS-900	0.590	0.560	0.399	0.374	0.324
XS-1200	0.570	0.620	0.383	0.360	0.425

图 4 8 14 断藿烷 (m/z 123) 质量色谱图Fig 4 Mass chromatogram of 8 14-secohopane (m/z 123)

的表征高等植物输入的 $C_{24}H_{42}$ 四环二萜烷和样品中的 γ -羽扇烷, 说明该样品的母质类型有陆源物质的输入。

表 3 三环二萜烷及藿烷系列数据表

Table 3 The data of tricyclic diterpene and hopanoids

样品	Σ 三环 Σ 藿烷	T_s $/I_m$	$(C_{27} + C_{29})$ $/\Sigma C_{31}^+$	γ -蜡烷 $/0.5C_{31}\alpha\beta$
XS-900	0.376	0.856	1.620	1.150
XS-1200	0.314	0.891	1.910	0.930

反映有机质母质类型的藿烷参数 $(C_{27} + C_{29}) / \Sigma C_{31}^+$ 分别为 0.376 和 0.314, 表明样品有丰富水生生物物的输入。

γ -蜡烷 $/0.5C_{31}\alpha\beta$ 藿烷值分别为 1.150 和 0.930, Σ 三环 $/\Sigma$ 藿烷值分别为 0.376 和 0.314, 表明其成烃古环境为微咸水—咸水环境。

3.3.3 甾烷系列

研究常用甾烷 C_{27} 、 C_{28} 、 C_{29} - $\alpha\alpha\alpha$ -20R 相对丰度关系来判别样品的母质类型特征, 一般认为 C_{29} - $\alpha\alpha\alpha$ -20R 主要来源于陆源母质, 尤其是高等植物, C_{27} - $\alpha\alpha\alpha$ -20R 主要来源于水生生物, C_{28} - $\alpha\alpha\alpha$ -20R 则在陆源物质和水生生物中均存在^[1]。研究样品中均以 C_{27} - $\alpha\alpha\alpha$ -20R 相对丰度最高为特征, 与藿烷中表征母质类型的参数一致, 即以水生生物为主要母质类型。

4 结论

(1) 能谱、生物标志物分布特征均显示, 涩北 1 井第四系 XS-900 和 XS-1200 烃源岩中微生物发

育。

(2) 在低演化样品中, 正构烷烃 OEP_1 和 OEP_2 、甾烷 $C_{29}\beta\beta / (\beta\beta + \alpha\alpha)$ 、 Σ 8 14 断藿烷 $/\Sigma$ 藿烷等参数是细菌微生物敏感参数, 可以用来判别研究样品成烃古环境是否发育细菌微生物。

(3) 微生物对沉积物发生降解时, 各系列生物标志物对其降解敏感性存在“类阶梯式”, 序列为: 正构烷烃 > 无环类异戊二烯烷烃 > 藿烷 > 甾烷。因而甾烷成熟度参数 $C_{29}\alpha\alpha\alpha-20S/20(S+R)$ 比藿烷 $C_{31}(C_{32})-\alpha\beta-22S/22(S+R)$ 参数存在明显迟滞现象。

(4) 生物标志化合物各类参数表明, 涩北 1 井的成烃古环境为微咸、深水还原环境, 母质类型以水生生物为主要类型, 但又有陆源物质尤其是高等植物的输入。

参考文献 (References)

- 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化合物特征及其地球化学意义 [J]. 沉积学报, 2004, 22(4): 729-736 [Meng Qianxiang, Fang Yuan, Xu Yongchang et al. Biomarkers and geochemical significance of Carboniferous source rocks and coals from Qaidam Basin [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2004, 22(4): 729-736]
- 丁安娜, 孟仟祥, 崔明中, 等. 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 [Ding Anna, Meng Qianxiang, Cui Mingzhong et al. The alteration organic matter by microbial and formation of immature oil [J]. Natural Gas Geoscience, 1999, 10(1): 23-29]
- 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 [Kang Yan, Wang Wanchun, Zhang Daowei et al. Relationship between distribution of fatty acids and gas-generating potential in Quater-

- mary in Qaidam Basin [J]. Oil & Gas Geology, 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 [Fan Qiyin. An analysis of reasons and harmfulness of shallow gas pools in Sebei Gasfield [J]. Qinghai Oil, 2007, 25(1): 25-27]
 - 5 王静, 魏明洁, 徐珍姝, 等. 涩北气田水平井钻井液技术 [J]. 青海石油, 2007, 25(4): 71-74 [Wang Jing, Wei Mingjie, Xu Zhenyan et al. Drilling fluid technique for horizontal wells in Sebei Gasfield [J]. Qinghai Oil, 2007, 25(4): 71-74]
 - 6 Roland S JM, 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
 - 7 王桂良, 孟仟祥, 房媛, 等. 葡萄籽饱和烃馏分中生物标志化合物分布特征 [J]. 甘肃科学学报, 2006, 18(3): 31-34 [Wang Guiliang, Meng Qianxiang, Fang Xuan et al. Distribution characteristics of biomarkers in the saturated hydrocarbon fraction isolated from grape seeds [J]. Journal of Gansu Sciences, 2006, 18(3): 31-34]
 - 8 王巍, 沈忠民, 陈义才, 等. 准北凹陷孔店组烃源岩生物标志物特征及地球化学意义 [J]. 成都理工大学学报 (自然科学版), 2006, 33 (1): 42-47 [Wang Wei, Shen Zhongmin, Chen Yicai et al. The biomarker characteristics of hydrocarbon source rocks in Kongdian Formation of the Weibei Depression in Bohaiwan Basin, China [J]. Journal of Chengdu University of Technology (Sci & Technol Ed), 2006, 33(1): 42-47]
 - 9 段毅, 王传远, 郑朝阳, 等. 柴达木盆地西部苏斯库勒油田原油地球化学特征及成因 [J]. 沉积学报, 2003, 21(2): 355-359 [Duan Yi, Wang Chuanyuan, Zheng Chaoyang et al. Geochemical characteristics and genesis of crude oils from Gaskule Oilfield in western Qaidam Basin [J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2003, 21(2): 355-359]
 - 10 Manzi RA, Ahmed SM, Smith JW, Simon C. George. effects of biodegradation on Australian Permian coals [J]. Organic Geochemistry, 1999, 30: 1311-1322
 - 11 Cuny D J, Emmett JK, Hunt JW. 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. Coal and Coal-bearing Strata as Oil-prone Source Rocks. London: Geological Society Special Publication No. 77, 1994: 149-182
 - 12 Fan Pu, Philp R P, Meng Qianxiang et al. Biomarkers indicating sedimentary paleoenvironments [J]. Science in China (Series B), 1989, 32(2): 242-256
 - 13 林金辉, 伊海生, 李勇, 等. 藏北高原双湖地区中侏罗系海相油页岩生物标志化合物分布特征及其意义 [J]. 沉积学报, 2001, 19 (2): 287-292 [Lin Jinhui, Yi Haisheng, Li Yong et al. Characteristics of biomarker compounds and its implication of Middle Jurassic oil shale sequence in Shuanghu Area, Northern Tibet Plateau [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2001, 19(2): 287-292]
 - 14 惠荣耀, 张继忠, 孟仟祥. 准噶尔盆地南缘煤成油的地球化学特征 [J]. 沉积学报, 1990, 22(4): 29-35 [Hui Rongyao, Zhang Jizhong, Meng Qianxiang. Geochemical behaviors of coal-formed oil in the southern margin of Junggar Basin [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1990, 22(4): 29-35]

Geochemical Significance of the Microbial Function of Saturation Hydrocarbon of Calcilutites from the Sebei Well 1 of Qaidam Basin

SUN Min-zhuo^{1,2} MENG Qian-xiang¹ FANG Xuan¹ WANG Guo-cang¹
HUANG Xiang-bo³ Wang Zuo-dong^{1,2} XU Yin¹

(1 Key Laboratory of Gas Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039;

3. Tuha Petroleum Exploration and Development Corporation Natural-Gas Chemical Plant, Shanshan Xinjiang 838202)

Abstract Investigation of the energy spectrum and GC/MSD for two pieces of calcilutites from the Sebei Well 1 in Qaidam Basin indicates that they are of obvious remaining bone of bacterium in these samples and there are the microbial characteristic biomarkers (aqualane and 2,6,10,15,19-pentamethylheicosane). For there are some bacterium-gems in the sedimentary rock of the Sebei well 1; The degradation of bacterium-gems has greatly changed the characteristic of distribution of the regular biomarkers: the alkane of the low-evolutionary rocks has been degraded firstly and represent the characteristic of $OEP_2 > OEP_1$, the ratio of $C_{29} \beta \beta / (\beta \beta + \alpha \alpha)$ and $\Sigma 8, 14\text{-secohopane} / \Sigma \text{hopane}$ is unusually higher than the normal evolutionary samples in hydrothermal stage. These parameters may judge low-evolutionary sedimentary organic matter whether is degraded or not by bacterium-gem, at the same time they can indirectly judge whether it is biogas or not.

Key words Qaidam Basin, saturation hydrocarbon, bacterium-gems, biomarkers