

# 生物成因稠油与伴生气形成过程模拟研究

——以林樊家地区浅层气和稠油为例

林军章<sup>1</sup>,冯云<sup>1</sup>,谭晓明<sup>1</sup>,王静<sup>1</sup>,承磊<sup>2</sup>,王兴谋<sup>3</sup>,汪卫东<sup>1</sup>

(1.中国石化胜利油田分公司石油工程技术研究院,山东东营 257000; 2.农业部沼气科学研究所,四川成都 610041;  
3.中国石化胜利油田分公司物探研究院,山东东营 257000)

**摘要:**原油厌氧微生物降解是形成稠油与伴生气藏的主要原因之一。为研究原油厌氧微生物降解形成稠油与伴生气的过程,以林樊家地区浅层气和稠油为研究对象,利用厌氧微生物降解菌群对与研究区稠油具有相同烃源岩的稀油进行原油微生物降解模拟实验。结果表明:稀油经厌氧微生物降解可以形成稠油,同时还生成甲烷和二氧化碳,降解248 d平均每克原油能够生成3 mmol甲烷和0.5 mmol二氧化碳,分析所生成的气体碳同位素,发现甲烷 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 $-46.36\text{‰} \sim -45.27\text{‰}$ ,二氧化碳 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 $4.24\text{‰} \sim 8.5\text{‰}$ ,利用碳同位素数据计算出林樊家地区浅层气中生物降解气含量达69%;原油饱和烃含量由初始的72.77%下降到44.0%,饱和烃含量大幅下降是原油稠化的主要原因。典型生物标志物25-降藿烷/藿烷值显著升高,由0.009上升到0.056,表明原油发生了严重的生物降解。原油微生物降解模拟实验可以在室内较短时间内模拟完成原油的微生物降解过程。

**关键词:**原油 微生物降解 伴生气 甲烷 二氧化碳

中图分类号:TE357.9

文献标识码:A

文章编号:1009-9603(2017)02-0085-05

## A simulation experiment of formation of biodegraded heavy oil and associated gas: A case of shallow gas and heavy oil in Linfanjia area

Lin Junzhang<sup>1</sup>, Feng Yun<sup>1</sup>, Tan Xiaoming<sup>1</sup>, Wang Jing<sup>1</sup>, Cheng Lei<sup>2</sup>, Wang Xingmou<sup>3</sup>, Wang Weidong<sup>1</sup>

(1. Research Institute of Petroleum Engineering, Shengli Oilfield Company, SINOPEC, Dongying City, Shandong Province, 257000, China; 2. Biogas Science Research Institute of Ministry of Agriculture, Chengdu City, Sichuan Province, 610041, China; 3. Geophysical Research Institute, Shengli Oilfield Company, SINOPEC, Dongying City, Shandong Province, 257000, China)

**Abstract:** Anaerobic microbial degradation of crude oil is the main reason of the formation of heavy oil reservoir and associated gas reservoir. In order to study the formation process of heavy oil and associated gas by anaerobic microbial degradation of crude oil, shallow gas and heavy oil in Linfanjia area were studied. The heavy oil generated from the same source rock was selected for biodegradation experiment using oil-degrading bacterial consortium of the anaerobic microbe. It was found that the thin oil could be biodegraded and transformed to heavy oil, and at the same time 3 mmol methane and 0.5 mmol carbon dioxide could be produced per gram of crude oil on average after 248 days of degradation. The analysis on the produced gas carbon isotopes indicates that the  $\delta^{13}\text{C}_1$  of  $\text{CH}_4$  ranges from  $-46.36\text{‰}$  to  $-45.27\text{‰}$  and the  $\delta^{13}\text{C}_1$  of  $\text{CO}_2$  ranges from  $4.24\text{‰}$  to  $8.5\text{‰}$ . Biodegradation gas in shallow gas of Linfanjia area accounts for 69% based on calculation result of carbon isotope data. The content of saturated hydrocarbon in crude oil was greatly reduced from 72.77% to 44.0%, which is the main reason of crude oil densification. Biomarker 25-norhopane/hopane significantly rose from 0.009 to 0.056, which indicates that the oil has suffered serious biodegradation. The process of crude oil biodegradation can be simulated in labo-

收稿日期:2016-11-10。

作者简介:林军章(1979—),男,辽宁大连人,高级工程师,博士,从事微生物采油技术研究。联系电话:(0546)8550161, E-mail:linjunzhang.slyt@sinopec.com。

基金项目:中国石化科技攻关项目“盆缘稠油与浅层气生成关系及勘探方法”(P15084)。

ratory with shorter time.

**Key words:** crude oil; microbial degradation; associated gas; methane; carbon dioxide

原油微生物降解是稠油形成的主要原因之一。浅层油藏普遍存在的微生物降解作用是一种复杂的生物-化学作用<sup>[1-4]</sup>,大致可分为好氧微生物降解和厌氧微生物降解2种。原油好氧微生物降解已研究得比较深入,但对于原油厌氧微生物降解在油气勘探中的作用尚未得到足够重视。厌氧微生物降解原油生成大量甲烷,目前已在全球多个地区发现了与原油微生物降解有关的浅层气<sup>[5]</sup>。但是针对稠油与浅层气相关的研究却较少,尤其是稠油油藏与浅层气藏的成生关系及量化表征方面的研究仍处于空白状态<sup>[6-8]</sup>。为此,通过在室内进行原油微生物降解形成稠油和浅层气的模拟实验,可以排除其他因素的影响,提供了理想的原油降解产气规模、气体组成和碳同位素特征及原油组分变化等重要参数,以期对稠油和浅层气勘探开发提供重要的理论依据<sup>[2,9-11]</sup>。

## 1 实验器材与方法

### 1.1 实验材料

实验用油取自滨649-斜76井原油,具有与林12-11井稠油相同的烃源岩,且该井原油未发生生物降解或者发生过轻微降解(表1)。实验菌群由油井中富集而得。实验用培养基由质量浓度为0.3 g/L的 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 2.5 g/L的 $\text{NaHCO}_3$ , 2 mL/L的微量元素和维生素溶液组成,其中,维生素溶液是由200 mg/L的ampicillin, 20 mg/L的rifampicin, 20 mg/L的neomycin, 20 mg/L的chloramphenicol, 20 mg/L的apramycin, 100 mg/L的kanamycin和10 mg/L的penicillin-G混合而成,pH值调至7.0~7.2。

表1 原油样品四组分含量  
Table 1 Content of four components in crude oil samples %

原油样品来源	沥青质	胶质	芳香烃	饱和烃
滨649-斜76井	0.02	9.00	18.21	72.77
林12-11井	1.18	27.54	30.20	41.07

### 1.2 实验仪器

微生物接种采用亨盖特微生物厌氧操作平台,饱和烃和气体组分由安捷伦7890A气相色谱仪分析,气体碳同位素由PRISM II同位素质谱仪分析。

### 1.3 实验方法

原油微生物降解模拟实验步骤为:①在250 mL厌氧培养瓶中装入100 mL富集菌群,1.5 g原油样品

及20 mL的富集培养基;②厌氧瓶中用高纯氮气除氧,分装后密闭在试验油藏温度为50℃条件下培养;③不同时间测定厌氧瓶顶部气体压力并取样分析气体组分,同时取原油进行组分分析。

**原油四组分分析** 将原油样品用0.2 mL氯仿溶液和30 mL正己烷溶液沉淀过滤,除去沥青质,用柱层析、薄层或液相色谱进行族组分分离,分别测得饱和烃、芳烃、胶质和沥青质含量。收集获得的饱和烃组分、气体组分和气体碳同位素进行气相色谱分析。

**饱和烃气相色谱分析** 饱和烃组分分析进样量为50  $\mu\text{L}$ 。检测条件:进样温度为300℃,检测器温度为310℃,饱和烃气相色谱分析程序:初始温度为80℃,保持3 min,按照3℃/min速度升温至310℃,维持20 min;载气为氮气,注入速度为1 mL/min。

**气体组分分析** 气体组分分析进样量为1 mL。检测条件:进样温度为200℃,检测器温度为310℃,气体分析温度为50℃,运行时间为20 min;载气为氦气,注入速度为1 mL/min。

**气体组分碳同位素分析** 气体组分碳同位素检测采用天然气中氢碳氧同位素制样法<sup>[12]</sup>及石油和沉积有机质的氢碳同位素分析法<sup>[12]</sup>。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 原油降解产气量

原油微生物降解生成甲烷和二氧化碳,分析认为所生成的甲烷和二氧化碳均来自原油微生物降解。随着降解进行甲烷产量不断增加,降解248 d生成4.6 mmol甲烷,即平均每克原油生成3 mmol甲烷,相当于每吨原油标准状况下生成甲烷67 m<sup>3</sup>/t;而二氧化碳产量升高到0.5 mmol后保持平稳(图1)。分析古菌菌群表明,其优势菌群为嗜热甲烷杆菌,该菌属于氢营养型甲烷菌,由此推测甲烷是由二氧化碳还原生成,因此原油降解生成的二氧化碳被甲烷菌转化为甲烷,使二氧化碳生成和转化达到平衡。济阳坳陷稠油探明地质储量为28.8×10<sup>8</sup> t,占总石油探明地质储量的56.2%,浅层天然气探明地质储量为281×10<sup>8</sup> m<sup>3</sup>,浅层气探明地质储量远低于按照模拟原油微生物降解计算出的伴生气量,这是伴生气在运移和成藏过程中不断散失造成的<sup>[13-17]</sup>。

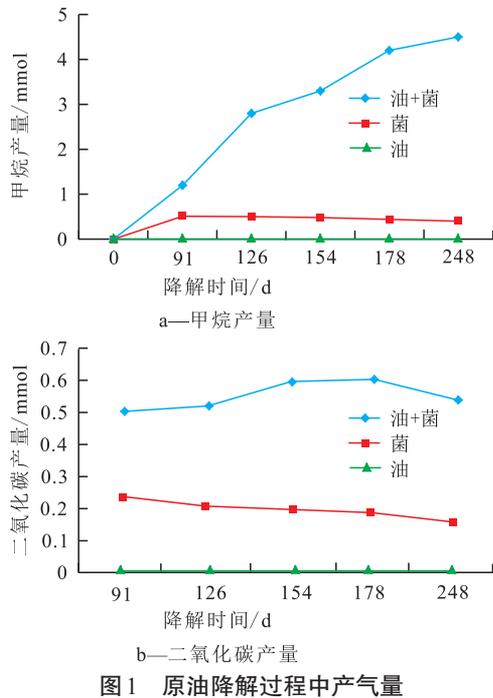


Fig.1 Productive rate of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> during oil biodegradation

### 2.2 原油降解气碳同位素

碳同位素分析结果(表2)表明,甲烷 $\delta^{13}C_1$ 值为 $-46.36‰ \sim -45.27‰$ ,二氧化碳 $\delta^{13}C_1$ 值为 $4.24‰ \sim 8.5‰$ ,二者碳同位素分布特征完全符合微生物通过二氧化碳还原生成的甲烷和二氧化碳碳同位素特征,一般热成因甲烷 $\delta^{13}C_1$ 值都大于 $-45.0‰$ (图2)。

表2 原油降解气碳同位素分析结果  
Table2  $\delta^{13}C_1$  of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> generated from oil biodegradation

降解时间/d	$\delta^{13}C_1$ (CH <sub>4</sub> ), ‰	$\delta^{13}C_1$ (CO <sub>2</sub> ), ‰
91	-46.36	4.24
126	-46.05	6.46
154	-45.85	6.93
178	-45.50	8.11
248	-45.27	8.5

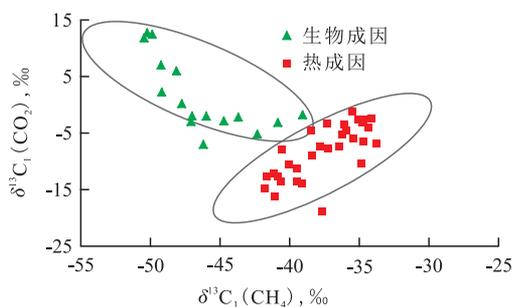


图2 不同成因甲烷与二氧化碳碳同位素分布  
Fig.2 Carbon isotope characteristics of methane and carbon dioxide of different genesis

甲烷的生成是一个独特的厌氧过程,通常甲烷碳同位素具有典型的生物甲烷碳同位素特征,微生

物优先消耗石油烃中的 $\delta^{13}C$ ,因此,微生物降解生成的甲烷含有较少的 $\delta^{13}C$ ,甲烷碳同位素值通常小于 $-45‰$ ;而热成因甲烷的 $\delta^{13}C_1$ 值为 $-45‰ \sim -30‰$ 。而二氧化碳却显示出异常重的碳同位素值,二氧化碳的 $\delta^{13}C$ 值小于 $-25‰$ ,最重达 $15‰$ 。如此重的二氧化碳碳同位素是培养的甲烷菌优先选择 $\delta^{13}C$ 消耗的结果,而不是热成因生成二氧化碳的标志<sup>[18-19]</sup>。

### 2.3 原油降解气含量

利用原油微生物降解模拟实验获得的甲烷碳同位素值计算胜利油区林樊家地区浅层气中生物成因降解气含量,其表达式

$$a = \frac{\delta^{13}C_{1\text{残留}} - \delta^{13}C_{1\text{生物成因}}}{\delta^{13}C_{1\text{热成因}} - \delta^{13}C_{1\text{生物成因}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $a$ 为生物成因降解气含量,%; $\delta^{13}C_{1\text{残留}}$ 为残留甲烷碳同位素,%; $\delta^{13}C_{1\text{生物成因}}$ 为生物成因碳同位素,% ,取值为 $-45.27$ ; $\delta^{13}C_{1\text{热成因}}$ 为热成因甲烷碳同位素,其为林樊家地区的热成因甲烷碳同位素,% ,取值为 $-39.4$ 。

根据式(1)计算胜利油区林樊家地区浅层气中生物降解气含量达 $69\%$ ,说明在林樊家地区浅层气和稠油的形成过程中微生物降解发挥了主导性作用。

### 2.4 降解后原油组分

随着微生物降解,原油四组分含量发生了显著变化,原油中胶质、沥青质和芳香烃含量增加,而饱和烃含量大幅下降(图3)。其中,饱和烃含量由初始的 $72.77\%$ 下降到 $44.0\%$ ,而胶质和芳香烃含量明显上升,分别由 $9\%$ 和 $18.21\%$ 上升到 $25.9\%$ 和 $28.8\%$ ,沥青质由 $0.02\%$ 上升到 $1.01\%$ 。由此看出,原油中饱和烃降解幅度最大,所产甲烷也主要来自饱和烃的降解,四组分含量变化反映出该原油正在发生生物稠化,降解后的原油与林12-11井的稠油四组分非常接近。饱和烃色谱分析结果也同样表明原油中正构烷烃被大量降解(图4)。

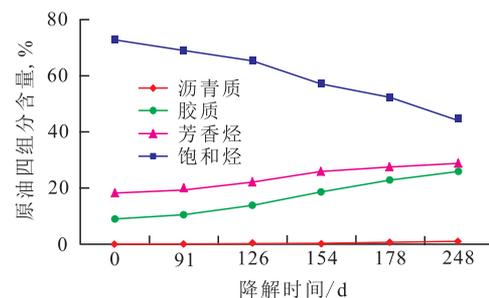


图3 降解后原油四组分含量  
Fig.3 Content of four components in crude oil after biodegradation

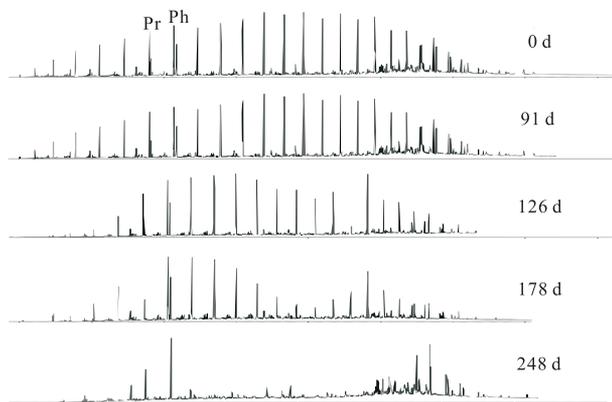


图4 原油降解过程中饱和烃色谱分析结果

Fig.4 Saturated hydrocarbon chromatogram of crude oil during oil biodegradation

## 2.5 降解后的生物标志物

原油中生物标志物含量是原油是否遭受微生物降解及降解程度判别的重要依据,原油微生物降解模拟实验中随着原油发生厌氧微生物降解,25-降藿烷/藿烷值升高(图5),由0.009上升到0.056,说明原油遭受了严重的微生物降解,参照原油生物降解程度等级划分标准<sup>[20]</sup>,已达到7级的严重微生物降解程度。

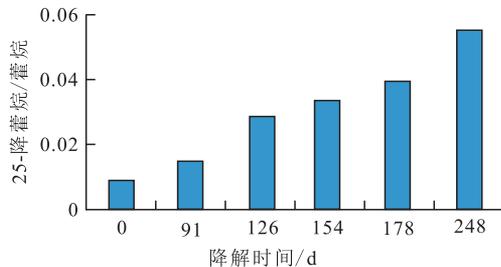


图5 原油微生物降解过程中生物标志物的变化

Fig.5 Variation of 25-norhopane/hopane in crude oil during oil biodegradation

## 3 结论

原油微生物降解模拟实验研究表明:厌氧微生物降解可以使原油稠化,原油中饱和烃大量被微生物降解是其稠化的主要原因,原油降解生成大量甲烷和二氧化碳,依靠微生物降解可以形成规模化天然气气藏;原油生物标志物变化特征和产甲烷碳同位素特征均表现为25-降藿烷/藿烷值显著升高,甲烷 $\delta^{13}C_1$ 值偏轻,二氧化碳 $\delta^{13}C_1$ 值变重。利用获得的碳同位素数据推算目标区块林樊家地区浅层气中微生物降解气含量达69%。原油微生物降解模拟实验在室内较短时间内完成了油藏需要漫长地质年代才能完成的降解过程,利用稀油微生物

降解形成的稠油与实际油藏的稠油性质接近,原油厌氧微生物降解模拟实验研究为稠油和伴生气的勘探开发提供了重要理论依据。

### 参考文献:

- [1] 杨玉峰,雷怀彦,史春潇.南海北部天然气水合物潜在区973-3岩心古菌多样性[J].石油与天然气地质,2016,37(2):415-421.  
Yang Yufeng, Lei Huaiyan, Shi Chunxiao. Archaeal diversity analyses of core 973-3 from potential gas hydrate area in northern South China Sea[J]. Oil & Gas Geology, 2016, 37(2): 415-421.
- [2] Head I, Jones D M, Larter S R. Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil[J]. Nature, 2003, 426(6964): 344-352.
- [3] 李赞豪.具有广阔勘探前景的一种新型浅层天然气——油层、煤层厌氧菌解再生生物气[J].石油实验地质,1994,16(3):220-229.  
Li Zanhao. A new type of shallow natural gas with broad exploration prospect—the regenerated biogenic gas from oil reservoir and coal seams by the degradation of anaerobic bacteria[J]. Experimental Petroleum Geology, 1994, 16(3): 220-229.
- [4] 林小云,高甘霖,徐莹,等.生物成因气生成演化模式探讨[J].特种油气藏,2015,22(1):1-7.  
Lin Xiaoyun, Gao Ganlin, Xu Ying, et al. Discussion on generation and evolution mode of biogenic gas[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2015, 22(1): 1-7.
- [5] Rice Dudley D, George E Claypool. Generation, accumulation, and resource potential of biogenic gas[J]. AAPG Bulletin, 1981, 65(1):5-25.
- [6] 包建平,朱俊章,朱翠山,等.原油生物降解模拟实验[J].石油勘探与开发,2007,34(1):43-48.  
Bao Jianping, Zhu Junzhang, Zhu Cuishan, et al. A biodegradation experiment of crude oils in laboratory[J]. Petroleum Exploration and Development, 2007, 34(1): 43-48.
- [7] Hunt J M. Petroleum geochemistry and geology[M]. San Francisco: Freeman W H, 1979:6-17.
- [8] Williams J A, Winters J C. Microbial alteration of crude oil in the reservoir[C]//Proceedings of the 158th National Meeting of the American Chemical Society. Columbus: American Chemical Society, 1969:22-31.
- [9] Rubinstein I, Strausz O P, Spyckerelle C, et al. The origin of oil sand bitumens of Alberta[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1977, 41(9): 1341-1353.
- [10] Greenwood P F. GC MS correlation of C3 series of naturally occurring highly branched alkanes and polypropylene oligomers[J]. Organic Geochemistry, 2006, 37(9): 755-771.
- [11] 李建新,杨斌,何丽箐,等.准噶尔盆地西北缘稠油成因和原油早期成烃机制的探讨[J].新疆石油地质,1993,14(3):239-249.  
Li Jianxin, Yang Bin, He Liqing, et al. An approach of origin of heavy oil in northwestern margin of Junggar Basin and its early formed hydrocarbon mechanism[J]. Xinjiang Petroleum Geology, 1993, 14(3): 239-249.

- 1993, 14(3): 239-249.
- [12] 廖永胜. SY/T 5239—1991 石油和沉积有机质的氢、碳同位素分析方法[S]. 北京: 石油工业出版社, 1991.
- Liao Yongsheng. SY/T 5239-1991 Analysis method for hydrogen and carbon isotope of petroleum and sedimentary organic matter [S]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1991.
- [13] 杨贵丽, 郑荣才, 赵约翰, 等. 济阳拗陷垦东地区油气运聚规律再认识[J]. 油气地质与采收率, 2015, 22(3): 10-15.
- Yang Guili, Zheng Rongcai, Zhao Yuehan, et al. New understanding of petroleum migration and accumulation law in Kendong area, Jiyang depression [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2015, 22(3): 10-15.
- [14] 徐春华, 王亚琳. 基于无机二氧化碳成藏期探讨博兴断层启闭性——兼论断层活动性与启闭性的关系[J]. 油气地质与采收率, 2016, 23(5): 30-36.
- Xu Chunhua, Wang Yalin. Discussion on the opening and sealing properties of the Boxing Fault based on the accumulation time of inorganic CO<sub>2</sub>: Also discussing the relationship between fault activity and sealing property [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2016, 23(5): 30-36.
- [15] 冯子辉, 霍秋立, 王雪, 等. 青山口组一段烃源岩有机地球化学特征及古沉积环境[J]. 大庆石油地质与开发, 2015, 34(4): 1-7.
- Feng Zihui, Huo Qiuli, Wang Xue, et al. Organic geochemical characteristics and paleosedimentary environments of the source rocks in Member I of Qingshankou Formation [J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 2015, 34(4): 1-7.
- [16] 张琴, 朱筱敏, 李晨溪, 等. 渤海湾盆地沾化凹陷沙河街组富有
- 机质页岩孔隙分类及孔径定量表征[J]. 石油与天然气地质, 2016, 37(2): 422-432.
- Zhang Qin, Zhu Xiaomin, Li Chenxi, et al. Classification and quantitative characterization of microscopic pores in organic-rich shale of the Shahejie Formation in the Zhanhua Sag, Bohai Bay Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2016, 37(2): 422-432.
- [17] 孙波, 陶文芳, 张善文, 等. 济阳拗陷断层活动差异性与油气富集关系[J]. 特种油气藏, 2015, 22(3): 18-21.
- Sun Bo, Tao Wenfang, Zhang Shanwen, et al. Relationship between fault activity difference and hydrocarbon enrichment in Jiyang Depression [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2015, 22(3): 18-21.
- [18] 李赞豪, 李季, 向龙斌, 等. 原油的厌氧细菌降解作用及其产物特征[J]. 石油与天然气地质, 1998, 19(1): 29-34.
- Li Zanhao, Li Ji, Xiang Longbin, et al. Degradation of anaerobic bacteria in crude oil and its product property [J]. Oil & Gas Geology, 1998, 19(1): 29-34.
- [19] 尚尧, 施尚明. 徐家围子断陷深层天然气地球化学特征及成因[J]. 大庆石油地质与开发, 2015, 34(2): 19-25.
- Shang Yao, Shi Shangming. Geochemical characteristics and geneses of the deep natural gas in Xujiaweizi Depression [J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 2015, 34(2): 19-25.
- [20] Peters K E, Moldowan J M. The biomarker guide: interpretation molecular fossils in petroleum and ancient sediments [M]. Englewood-Cliffs: Prentice Hall, 1993: 658-662.

编辑 单体珍

(上接第45页)

- & Experiment, 2016, 38(3): 389-394.
- [27] 李剑锋, 张文正, 卢燕, 等. 应用地化录井技术判别低电阻率油层[J]. 录井工程, 2007, 18(2): 32-37.
- Li Jianfeng, Zhang Wenzheng, Lu Yan, et al. Applying geochemical logging technique to judge low resistivity pay zone [J]. Mud Logging Engineering, 2007, 18(2): 32-37.
- [28] 魏兴华. 录井资料在识别低电阻率油层中的应用[J]. 断块油气田, 2007, 14(4): 86-88.
- Wei Xinghua. Application of log data in the identification of low-resistivity reservoir [J]. Fault-Block Oil & Gas Field, 2007, 14(4): 86-88.
- [29] 郑雷清. 综合识别方法在低阻油气层勘探中的应用[J]. 岩性油气藏, 2007, 19(2): 71-75.
- Zheng Leiqing. Application of comprehensive identification method in low-resistivity hydrocarbon reservoir exploration [J]. Lithologic Reservoirs, 2007, 19(2): 71-75.
- [30] 贾俊, 司马立强, 孟军田, 等. 双重介质致密砂岩储集层有效性
- 综合评价——以鄂尔多斯盆地西南部红河油田长81油藏为例[J]. 石油与天然气地质, 2016, 37(2): 238-244.
- Jia Jun, Sima Liqiang, Meng Juntian, et al. Comprehensive evaluation of effectiveness of dual-porosity sandstone reservoir: A case study from Chang81 reservoir in Honghe oilfield in southwest of the Ordos Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2016, 37(2): 238-244.
- [31] 徐守余. SQ油田低阻油气层测井综合解释及评价[J]. 石油勘探与开发, 2000, 27(6): 74-76.
- Xu Shouyu. Comprehensive log interpretation and evaluation of low resistivity reservoirs for SQ oil field [J]. Petroleum Exploration and Development, 2000, 27(6): 74-76.
- [32] 张志虎, 孙玉红, 金力钻, 等. 致密砂岩气层测井评价新方法研究[J]. 特种油气藏, 2015, 22(5): 46-49.
- Zhang Zhihu, Sun Yuhong, Jin Lizuan, et al. A new method of logging interpretation for tight sandstone gas zones [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2015, 22(5): 46-49.

编辑 单体珍