中国科学: 地球科学 2010 年 第 40 卷 第 7 期: 866 ~ 872
www.scichina.com earth.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

深部生物圈层微生物营养底物来源机制及生物气源岩特征分析

帅燕华[①②*], 张水昌[①②], 陈建平[①②], 苏爱国[①②]

① 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083;
② 提高石油采收率国家重点实验室, 北京 100083
* E-mail: yhshuai@petrochina.com.cn

收稿日期: 2009-08-03; 接受日期: 2009-12-25
国家自然科学基金(批准号: 40603015, 40873031)和中国石油股份公司基础创新项目(编号: 2008A-0608)资助

摘要 生物气作为一类特殊的天然气资源, 具有完全异于常规油气的形成机制. 尽管其形成的生物化学过程早已为人所知, 但是, 时至今日, 人们对地质盆地内其形成的主控因素、源岩的特征和分布规律, 以及何以有些盆地形成了巨大的聚集等问题仍然困惑不解. 考虑到生物气是由产甲烷菌消耗为数不多的几类小分子物质而成, 而这些小分子物质归根结底来源于沉积物中的可以为微生物消耗利用的活性有机质部分, 考察和了解活性有机质的分布规律将是揭开地质盆地内生物气形成之谜的可能途径. 通过对柴达木盆地三湖地区第四纪沉积物中有机质含量和类型的分析, 发现: 1) 活性有机碳(ROC)含量随着埋深增加而逐渐降低, 同时与酸解温度有关, 随着温度的增加(20→80℃), ROC 明显提高; 这表明弱成岩过程中有机质在低温热力作用下可新产生一些易于为微生物降解利用的"活性有机质", 说明生物气形成过程中的低温热力作用与生物化学作用一样不容忽视. 2) 活性有机碳(ROC)与传统不溶有机碳(TOC)具有较好正相关关系, 不但表现在其绝对含量整体上随着 TOC 增加而增加, 而且也表现在受热力作用新出现的"ROC"与 TOC 关系更为明确. 这些数据表明有机质丰度越高所能贡献的活性有机质越多, 对生物气形成越有利. 柴达木盆地三湖地区 85%以上的生物气储量分布在有机质丰度相对较高的下部层位(K5~K13)的事实进一步提供了高丰度有机质层是有效生物气源岩的佐证.

关键词
生物气
气源岩
柴达木盆地
活性有机碳
总有机碳
生物化学作用

生物气作为一类特殊的天然气资源, 由于其形成过程的复杂性, 一直以来被认为是研究难度较大的一个领域. 而限制其发展的关键问题是"深部生物圈层微生物营养底物的来源机制不清"[1], 这也是国内外地质、地球微生物和地球化学各领域普遍关注的热点问题[2].

生物气是厌氧条件下产甲烷菌利用简单小分子物质(乙酸和 H_2/CO_2)所形成的代谢产物. 尽管有证据证明无机来源的 H_2 可以支持微生物的生存[3,4], 但是迄今为止, 世界上已发现的商业性的生物气田无一不被证明来自于有机质的生物降解过程[5~7], 如中国柴达木盆地[8,9]和莺-琼盆地[10,11]. 然而并非所有的有

引用格式: Shuai Y H, Zhang S C, Chen J P, et al. The source of nutrient substrates for microbes in the deep biosphere and the characteristics of biogenic gas source rock. Sci China Earth Sci, 2010, doi: 10.1007/s11430-010-4011-2

机质均可以被微生物利用, 大量的模拟实验已证明只有部分有机质可以转化为生物气. 土壤和现代沉积物研究表明, 活性有机质(reactive organic matter)才容易为微生物所消耗[12,13], 这同样应该适用于一定埋深的沉积物, 因为随着埋藏深度增加, 环境条件(温度、压力和孔隙空间)更加不适宜微生物的生存[2,14], 微生物活性降低导致对有机质选择性利用更加明显, 这无疑会更加凸显活性有机质在深部微生物生存中的作用. 因此, 查明活性有机质的分布规律对于了解深部生物圈层营养底物、明确生物气形成机制具有极为重要的意义. 然而, 活性有机质在浅表沉积物或土壤中研究程度相对较高[15~19], 但对于一定埋藏深度的深部生物圈层, 目前还少有这方面的报道.

本文在对中国柴达木盆地三湖地区第四纪沉积物中有机碳类型精细分析的基础上, 重点对活性有机碳分布及影响因素进行了初步研究, 目的是查明深部生物圈层微生物母质来源的可能机制, 间接了解生物气源岩的特征.

1　样品和实验

样品为钻井岩心, 采自柴达木盆地东部三湖地区涩北一号气田区涩 23 井、二号气田涩中 6 井、台南气田区台 5 井和那北构造带那北 1 井(图 1).

沉积物有机碳分析过程借鉴土壤及浅层沉积物中有机质分析方法[20], 详细过程介绍如下. 室温下(20℃)取 2 g 干燥样品采用 4 mL 盐酸(6 mol/L)进行水解, 超声提取(10 min×3 次), 放置过夜, 然后加 6 mL 蒸馏水稀释, 放置 8 h, 致使易于降解的活性有机质逐步水解并溶解于酸液中; 离心(7000 r/min×7 min), 采用 0.45 μm 滤膜过滤. 用日本岛津 TOC-5000 仪器分析上清液中有机碳含量, 即为活性有机碳(ROC1); 不溶残渣烘干后采用 LECO CS-400 碳硫分析仪获得其中的总有机碳(TOC)、总有机硫(TS). 为了考察成

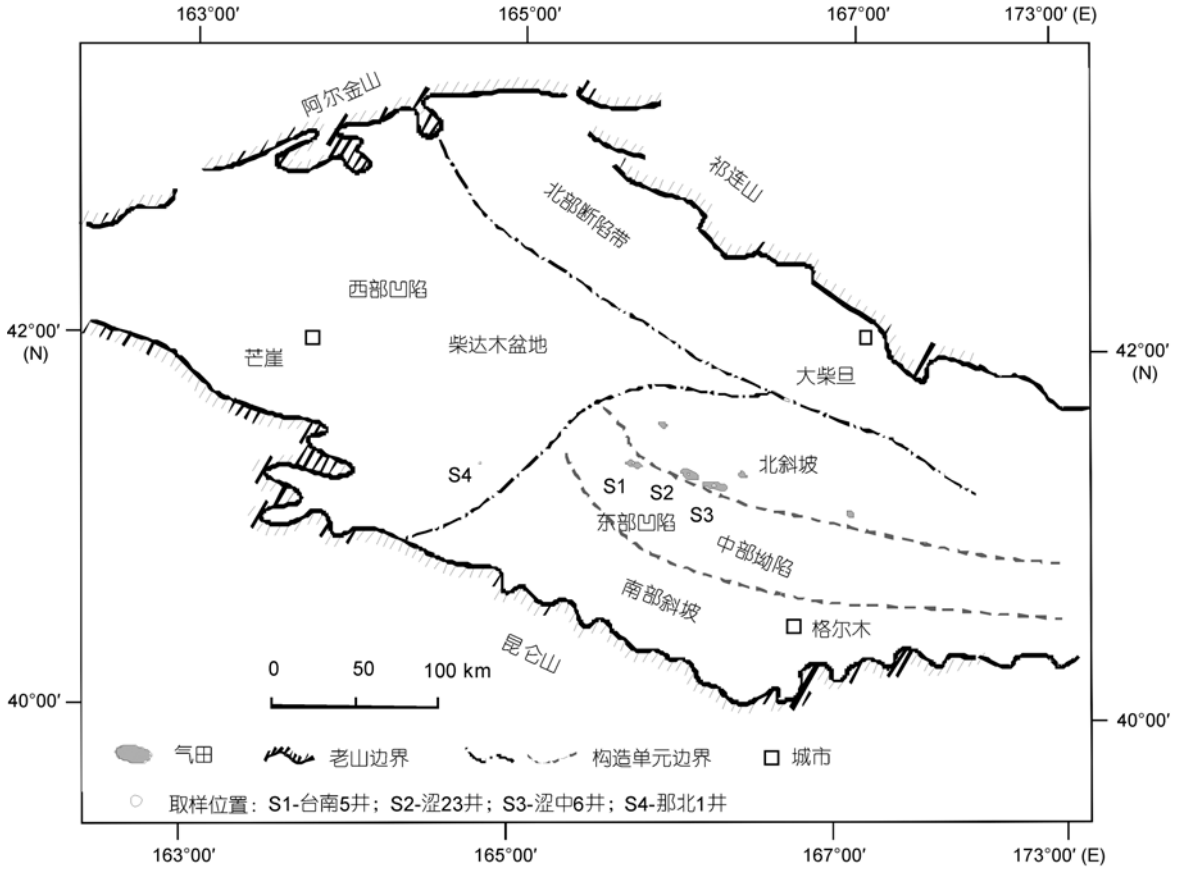

图 1　取样位置

岩早期阶段低温热力作用对有机质可降解程度的影响, 特设计在 80℃条件下酸解, 获得活性有机碳(ROC2), 分析处理过程与ROC1一样, 区别仅在于超声提取之前采用 80℃对系统(浓酸+样品)进行微加热处理 4 h.

水溶有机碳(DOC)提取过程: 取 2 g 沉积物, 室温下采用 10 mL 的 K_2SO_4 溶液(浓度 0.5%)超声提取, 然后浸泡、静置过夜、离心和过滤, 分析上清液中的总有机碳含量.

热释重分析: 称取 5 g 干燥样品, 400℃条件下加热 4 h, 获得重量损失率.

2 结果与讨论

2.1 实验结果

分析结果详见表 1.

整体上, 碳质泥岩有机质相对丰富, 表现在 TOC 含量分布在 47.40~182.00 mg/g 沉积物之间. 灰色泥岩有机质相对缺乏, TOC 分布在 0.80~4.30 mg/g 沉积物之间, 与粉砂质泥岩中 TOC 含量并没有太大差别. 分析结果与前人对该区的认识基本是一致的, 说明所取样品在柴达木盆地三湖地区具有一定代表性.

活性有机碳是土壤及浅表沉积物中常用的一个名词, 指可被微生物降解及利用的有机质中的碳. 有些研究者将盐溶有机碳表示为活性有机碳, 即本文的 DOC, 有些研究中将弱酸降解水溶有机碳部分作为活性有机碳. 本次研究从生物化学角度着手, 考虑其中有些在盐溶液或弱酸性溶液中不溶但地质历史过程中也会释放出部分活性物质供微生物利用, 如多糖类(纤维素和半纤维素), 这类活性相对稍差的部分在强酸溶液中会加速水解, 释放其中的活性部分, 因此, 本次研究采用强酸(浓盐酸)通过逐步水解促使其快速转化为活性小分子物质, 这部分有机碳则表示 ROC 部分. 它应该代表样品中所能转化的最大活性部分. 分析结果表明相同条件下(室温), 水溶有机碳比酸解活性有机碳低, 但是, 活性有机碳中 50%以上为极易于为微生物利用的水溶部分; 水溶有机碳在活性有机碳中的比例基本随着活性有机碳含量的增加而增加(图 2).

活性有机碳含量普遍低于 TOC 含量; 对应每个样品具有水溶有机碳、常温酸解有机碳和高温酸解有机碳逐渐增加的趋势: 其中 DOC 分布在 0.17~0.63 mg/g 之间, ROC1 分布在 0.30~0.98 mg/g 之间, ROC2 分布在 0.50~1.84 mg/g 之间(表 1).

2.2 深部生物圈层的营养来源

从图 3 可见, ROC 含量与埋深具有较好的关系:

表 1 柴达木盆地三湖地区第四纪沉积物有机质类型及含量 a)

井号	井深 (m)	岩性	TS (mg/g 沉积物)	TOC (mg/g 沉积物)	ROC1 (mg/g 沉积物)	ROC2 (mg/g 沉积物)	DOC (mg/g 沉积物)	DOC/ROC (%)	ROC/TOC (%)	DOC/TOC (%)
涩中 6	381	灰色泥岩	0.28	2.70	0.60	0.91	0.39	64.90	18.16	11.79
	555	碳质泥岩	1.51	47.40	0.98	1.76	*		2.03	
	749	灰色泥岩	0.09	2.60	0.63	*	*		19.44	
	797	灰色泥岩	0.18	3.30	0.75	*	*		18.61	
	820	粉砂质泥岩	0.06	2.50	0.49	0.81	0.32	65.89	16.44	10.83
	1183	粉砂质泥岩	0.08	2.00	0.55	0.56	0.31	56.47	21.45	12.12
涩 23	1216.4	粉砂质泥岩	0.04	1.80	0.46	0.50	0.32	69.83	20.44	14.27
	1297	碳质泥岩	1.48	66.80	0.88	1.32	0.61	69.42	1.30	0.90
	1456.5	粉砂质泥岩	0.10	2.20	0.47	0.55	0.21	44.02	17.47	7.69
	1460	碳质泥岩	3.61	182.00	0.94	1.84	0.35	37.01	0.51	0.19
	1483.7	碳质泥岩	1.53	94.60	0.79	1.43	0.63	80.06	0.83	0.66
	1485	灰色泥岩	1.27	4.30	0.38	0.54	0.17	44.65	8.10	3.62
	1570	灰色泥岩	0.24	3.10	0.52	*	*		14.26	
台南 5	1581.5	灰色泥岩	0.40	2.90	0.66	*	*		18.53	
	1691.7	粉砂质泥岩	0.23	2.40	0.69	*	*		22.36	
那北 1	2312.75	灰色泥岩	0.05	0.80	0.30	*	*		27.02	

a) TS 为有机硫含量; TOC 为不溶总有机碳; ROC1 为 20℃降解活性有机碳; ROC2 为 80℃降解活性有机碳; *表示未检测

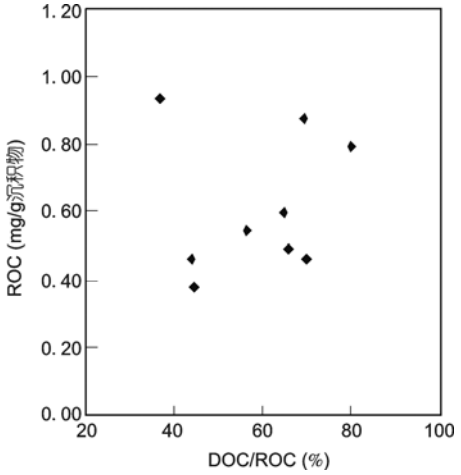

图 2　水溶有机碳与活性有机碳的关系

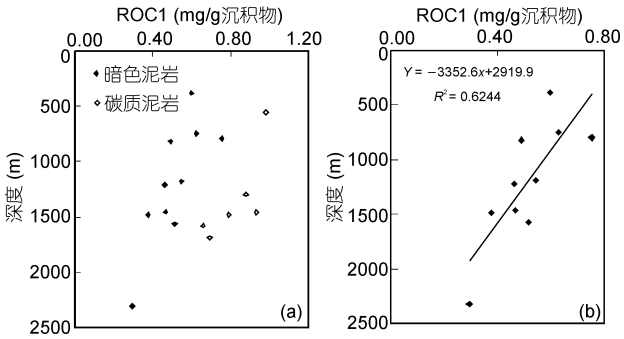

图 3　ROC1 随深度变化趋势

(a) 全样品; (b) 暗色泥岩

整体上随着埋深的增加逐渐减少(图 3(a)). 碳质泥岩普遍具有比相同深度的暗色泥岩相对较高的活性有机碳含量(图 3(a)). 如果剔除了几个碳质泥岩, 仅对有机碳含量相近的暗色泥岩分析, 可见ROC1 含量与埋藏深度具有很好线性关系(图 3(b)), 说明活性有机碳随着埋深增加逐渐被微生物消耗降低. 据此可以获得活性有机碳降低的速率, 根据这个数据恢复厚度为 2000 m 的暗色泥岩中活性有机质所能产生的生物甲烷的生气强度约为 8.21×10^8 m^3/km^2; 相同方法获得厚度为 100 m 碳质泥岩中活性有机质的生气强度为 1.21×10^8 m^3/km^2, 距离大气田形成所需要的生气强度 20×10^8 m^3/km^2 尚有较大的差距[21]. 这意味着单纯靠沉积之初的能够保留下来的活性有机质降解所产生的生物甲烷的数量应不足以产生柴达木盆地三湖地区如此规模的大型生物气田.

然而, 通过不同温度的酸解实验可见, 温度对活性有机碳含量具有明显的影响: 几乎所有的样品经过加温(80℃)酸解作用比常温(20℃)酸解作用所获得的活性有机碳均有不同程度的增加(图 4). 这主要源于有机质本身在成岩过程中受低温热力作用发生结构重组, 产生一些能够为微生物利用的小分子物质, 最为明显的证据为成岩早期阶段, 有机质原子组成(C, H, O)发生明显改变[22]. 该阶段伴随大量可挥发性物质释出, 其中包括可供微生物利用的有机小分子物质[23,24]. 当然, 这部分有机质已经与生物学领域的活性有机质发生了质的区别, 但对于深部生物圈层的营养供给是相同的.

这表明尽管随着深度增加, 温度/压力改变, 原始继承性活性有机碳在逐渐消耗而减少的同时, 活性有机质仍有进一步的补充, 而来源机制主要为温度对有机质的改造重组作用. 这也是在越来越不适宜微生物生存的地层深部, 仍然不乏微生物的存在, 甚至由于生物群落的大规模发育而能使代谢产物——生物气聚集成藏的原因, 如柴达木盆地三湖地区.

2.3　富有机质地层作为生物气源岩的几个证据

通过综合分析可见, TOC 含量较高的样品所能提供的可供微生物利用的物质相对较高, 证据包括以下三个方面: 1) TOC 与 ROC 具有正相关关系, 有机质越丰富的沉积物中所含有的活性有机碳越高(图 5(a)); 暗色泥岩中有机碳含量较高的沉积物活性有机碳含量相对较高; 碳质泥岩的活性有机碳含量是其他暗色泥岩的 1 倍以上; 2) 从不同温度酸解所获得活性有机碳含量ΔROC 来看, 有机质越丰富的沉积物,

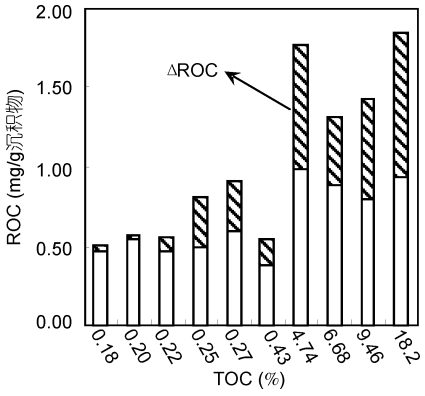

图 4　ΔROC 分布

ΔROC=ROC2−ROC1

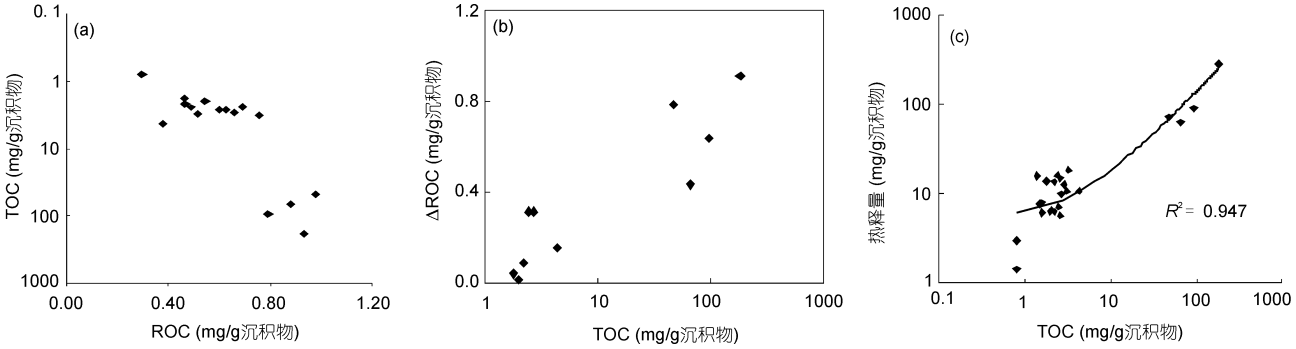

图 5　TOC 与活性有机碳(ROC1)的正相关关系

在热力作用下活性有机碳增加幅度越高(图 5(b)); 3) TOC 与热释重具有的正相关关系更进一步说明 TOC 含量高的样品所含有的可供微生物利用的物质相对较高(图 5(c)). 热释重表示沉积物中的挥发性物质, 而活性有机质一般挥发性较强, 其含量高往往表示含有较高的活性有机质.

柴达木盆地三湖地区生物气勘探的事实进一步说明, 有机质含量高是生物气源乃至生物气产区的一个必要条件. 该区目前探明储量 85%以上产出于 K5~K13 之间的层位(图 6). 考虑天然气垂向运移扩散作用, 生物气更可能为自生自储或下生上储, 而非上生下储: 即下部层位的天然气只能为下部层位所生, 而上部层位的天然气可能为下部层位运移而来. 因而 K5 标准层以下的地层所具有的产甲烷能力应该非常强. 事实上, 从该区两口探井 TOC 分布来看, 第四纪沉积物不乏有机质富集层, 尤其是 K5~K13 层段, TOC 含量不乏 0.5%以上的暗色泥岩, 有些甚至超过

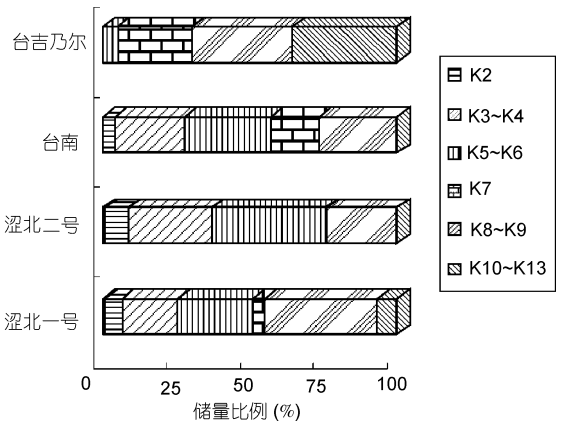

图 6　柴达木盆地三湖地区主力气田层位

了 1%的含量; 而与之相反, K5 标准层以上的暗色泥岩 TOC 分布在 0.2%~0.4%之间, 平均仅 0.3%(图 7). 同时, 间夹黑色碳质泥岩层, 有机碳含量高达 10%~30%, 这些为生物气的大规模生成和聚集奠定了很好

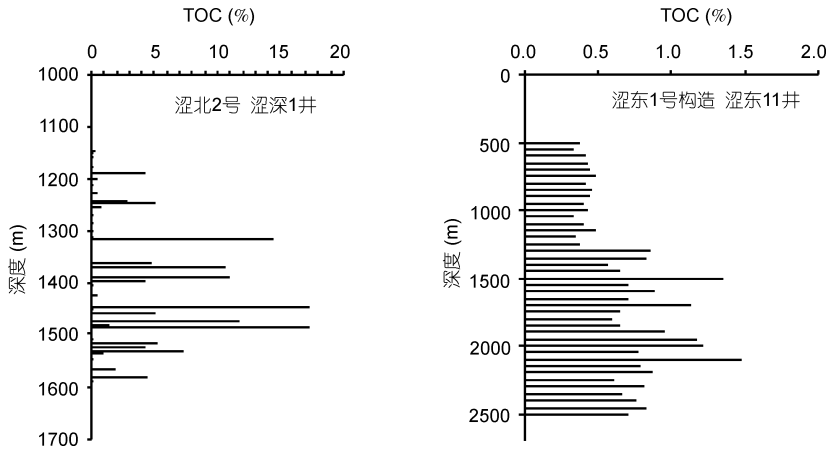

图 7　柴达木盆地涩北地区 TOC 分布

的物质基础.

国外几大生物气田的实例同样说明高有机质丰度沉积物的存在是生物气大规模生成的重要条件和基础: 西西伯利亚盆地 16×10^{12} m^3 的生物气储量主要集中在盆地北部, 这与白垩系煤层分布及较高丰度有机质含量的暗色泥岩分布规律是一致的; 美国库克湾盆地目前探明生物气储量为 15×10^{10} m^3, 主力产层均位于第三系煤层之下. 其他生物气产区, 如美国大平原、加拿大阿尔伯达盆地和罗马尼亚 Transylvanian 盆地, 沉积物均具有较高丰度有机质, 第三系源岩的 TOC 含量在 1%~3%之间[25]. 这些无一不说明生物气藏的存在离不开高丰度有机质层的发育.

3 结论与启示

活性有机碳代表沉积物中能够为微生物利用的较好指标, 通过分析可见, 生物化学作用与低温弱成岩热力作用共同为深部生物圈层提供营养底物来源.

TOC 与微生物营养底物供给具有正相关关系, 表明该参数可作为评价生物气源岩生气能力的良好指标; 高丰度有机质层的存在是生物气得以成藏的基础和前提.

活性有机碳在沉积埋藏过程中究竟以何种方式释放, 其定量评价关乎生物气定量评价. 如何有效地研究活性有机质沉积埋藏过程中动态演化规律, 将对生物气的定量评价具有较好的启发作用.

致谢 水溶有机碳含量检测由清华大学王辉老师完成, 审稿人提出许多建设性的修改建议, 特此致谢.

参考文献

1 Jorgensen B B, Boetius A. Feast and famine-microbial life in the deep-sea bed. Nat Rev Microbiol, 2007, 5: 770—781
2 Horsfield B, Schenk H J, Zink K G, et al. Living microbial ecosystems within the active zone of catagenesis: Implications for feeding the deep biosphere. Earth Planet Sci Lett, 2006, 246: 55—69
3 Chapelle F H, O'Neill K, Bradley P M. A hydrogen-based subsurface microbial community dominated by methanogens. Nature, 2002, 415: 312—315
4 Kuhn T, Alexander B, Augustin N, et al. The logatchev hydrothermal field-revisited: Preliminary results of the R/V Meteor Cruise Hydromar I (M60/3). Int Ridge News, 2004, 13: 1—4
5 Rice D D, Claypool G E. Generation, accumulation, and resource potential of biogenic gas. Am Assoc Petrol Geol Bull, 1981, 65: 5—25
6 Shurr G W, Ridgley J L. Unconventional shallow biogenic gas systems. Am Assoc Petrol Geol Bull, 2002, 86: 1939—1969
7 林春明, 李艳丽, 漆滨汶. 生物气研究现状与勘探前景. 古地理学报, 2006, 8: 317—330
8 李明宅, 张辉. 生物气模拟试验的进展. 石油与天然气地质, 1996, 17: 117—122
9 张晓宝, 徐自远, 段毅, 等. 柴达木盆地三湖地区第四系生物气的形成途径运聚方式. 地质论评, 2003, 49: 168—174
10 邓宇, 张辉, 钱贻伯, 等. 南海莺琼盆地沉积环境中几种厌氧细菌的组成与分布. 微生物学报, 1998, 38: 245—250
11 黄保家, 肖贤明, 董伟良. 莺歌海盆地海相生物气特征及生化成气模式. 沉积学报, 2002, 3: 26—30
12 Johns M M, Skogley E O. Soil organic matter testing and labile carbon identification by carbonaceous resin capsules. Soil Sci Soc Am J, 1994, 58: 751—758
13 Needelman B A, Wander M M, Bollero G A, et a1. Interaction of tillage and soil texture: Biologically active soil organic matter in Illinois. Soil Sci Soc Am J, 1999, 63: 1326—1334
14 Parkes R J, Cragg B A, Wellsbury P. Recent studies on bacterial populations and processes in subseafloor sediments: A review. Hydrol J, 2000, 8: 11—28
15 Fontaine S, Barot S, Barré P, et al. Stability of organic carbon in deep soil layers controlled by fresh carbon supply. Nature, 2007, 450: 277—280
16 Galy V, France-Lanord C, Beyssac O, et al. Efficient organic carbon burial in the Bengal fan sustained by the Himalayan erosional system. Nature, 2007, 450: 407—410
17 Lutzow M, Kogel-Knabner I, Ekschmitt K, et al. Stabilization of organic matter in temperate soils: Mechanisms and their relevance under different soil conditions—A review. Eur J Soil Sci, 2006, 57: 426—445
18 李善营, 于炳松, Dong H, 等. 青海湖底沉积物的矿物物相及有机质保存研究. 岩石矿物学杂志, 2006, 25: 493—498

19 卢龙飞, 蔡进功, 包于进, 等. 粘土矿物保存海洋沉积有机质研究进展及其碳循环意义. 地球科学进展, 2006, 9: 931—937
20 Ingalls A E, Aller R C, Lee C, et al. Organic matter diagenesis in shallow water carbonate sediments. Geochim Cosmochim Acta, 2004, 68: 4363—4379
21 戴金星, 宋岩, 张厚福. 中国大中型气田形成的主要控制因素. 中国科学 D 辑: 地球科学, 1996, 26: 481—487
22 Tissot B P, Welte D H. Petroleum Formation and Occurrence: A New Approach to Oil and Gas Exploration. New York: Springer Verlag, 1978
23 Kawamura K, Kaplan I R. Dicarboxylic acids generated by thermal alteration of kerogen and humic acids. Geochim Cosmochim Acta, 1987, 51: 3201—3207
24 Barth T, Borgund A E, Hopland A L, et al. Volatile organic acids produced during kerogen maturation—Amounts, composition and role in migration of oil. Org Geochem, 1987, 13: 461—465
25 Pawlewicz M. Transylvanian composite total petroleum system of the Transylvanian basin province, Romania, Eastern Europe. 2006, http://pubs.usgs. gov/bul/2204/e