

文章编号: 0253-9985(2007)03-0427-06

济阳坳陷孤岛油田微生物降解 原油伴生气成因特征

王万春¹, 李钜源², 唐洪三², 崔军汉³, 康 晏²

(1. 中国科学院 兰州地质研究所, 甘肃 兰州 730000 2 中国石化 胜利油田有限公司 地质科学
研究院, 山东 东营 257015 3 中国石化 胜利油田有限公司 孤岛采油厂 地质所, 山东 东营 257231)

摘要: 微生物降解原油伴生天然气中, 既有遭受微生物降解后残余的组分, 也可能有厌氧微生物降解原油后的产物。济阳坳陷孤岛油田降解原油伴生气组分及同位素组成特征表明, 孤岛油田天然气由腐泥型母质生成, 主要来自沙河街组三段烃源岩。由于微生物降解原油过程中产生的碳同位素组成偏轻、氢同位素组成偏重的次生物成因甲烷的混入, 使降解原油伴生气组分组成变干, 甲烷碳、氢同位素组成呈反常的负相关分布。微生物对天然气中丙烷及正丁烷组分的降解, 导致一些样品具有明显偏重的丙烷和正丁烷 $\delta^{13}\text{C}$ 值。

关键词: 伴生气; 微生物降解原油; 碳同位素; 济阳坳陷

中图分类号: TE112.1 文献标识码: A

Genetic characteristics of associated gases from crude oil biodegradation in Gudao oilfield, Jiyang depression

Wang Wanchun¹, Li Juyuan², Tang Hongsan², Cui Junhan³, Kang Yan²

(1. Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu 730000

2. Research Institute of Geological Sciences, Shengli Oilfield Company, SINOPEC, Dongying, Shandong 257015

3. Geological Institute of Gudao Oil Recovery Plant, Shengli Oilfield Company, SINOPEC, Dongying, Shandong 257231)

Abstract Associated gases from crude biodegradation possibly contain remnants from microbial degradation as well as products from the anaerobic biodegradation of crude. Studying this kind of associated gas and restoring its original properties are helpful to gas source correlation and exploration of natural gas. The components and isotopic compositions of associated gases from crude biodegradation in Gudao oilfield of Jiyang depression indicate that the natural gas in this field is generated by the sapropelic organic materials mainly in the third member of the Shahejie Formation. The interfusion of secondary biogenic methane with relatively lighter carbon and heavier hydrogen isotopic compositions that are generated from the biodegradation of oils results in the drier components and abnormal negative correlation between the carbon and hydrogen isotopic compositions of methane for the associated gases of crude biodegradation. The attack of microorganisms on propane and *n*-butane of the natural gas causes evident heavier $\delta^{13}\text{C}$ values of propane and *n*-butane in some samples.

Key words associated gas; biodegraded crude oil; carbon isotope; Jiyang depression

地下原油降解存在喜氧降解和厌氧降解过程^[1~5]。微生物在降解原油的同时, 也降解伴生天然气中的湿气组分^[6~11]。在厌氧降解条件下,

微生物降解原油又可能产生甲烷^[12]。因此, 微生物降解原油伴生天然气中, 既有遭受微生物降解后残余的成分, 也可能有厌氧微生物作用的产

收稿日期: 2006-08-22

第一作者简介: 王万春 (1963-), 女, 副研究员、博士, 地球化学

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2001CB209102)

物——次生生物成因甲烷,使降解原油伴生气的原始特征发生改变而难以确定其成因。

天然气的成因以及气源对比等问题的解决,对天然气勘探是十分重要的^[13]。天然气中各组分的碳同位素组成,是判识天然气成因与来源的主要地球化学指标,在天然气勘探研究中发挥着重要作用^[14~16]。微生物对天然气的降解,以及微生物降解原油后产生的次生生物成因甲烷的混入,在不同程度上改变了天然气原始的组分及碳同位素组成特征,使气源对比变得复杂而不准确,影响天然气的勘探。通过对济阳坳陷孤岛油田微生物降解原油伴生气组分及同位素组成的测定,结合原油的生物标志化合物特征,分析微生物降解原油伴生天然气的地球化学特征与成因,以期微生物降解原油伴生气气源对比及勘探提供依据。

1 研究区地质背景

济阳坳陷是一个在古生界基底上发育的中-新生代断陷盆地,也是目前中国的第二大油气产区^[17]。沾化凹陷位于济阳坳陷东北部,总体上是一复式半地堑断陷,凹陷的主要断层活动控制着层序地层的发育^[18]。孤岛油田位于沾化凹陷孤岛凸起之上。孤岛凸起属于中生界潜山构造,其上发育的新生界地层自下而上为新近系馆陶组、明化镇组和第四系平原组。其中馆陶组上段为孤岛

油田的主力含油层系^[19]。

油源对比研究表明,孤岛油田的原油主要来源于沾化凹陷中的次级负向构造单元孤南洼陷。孤南洼陷中的主要生油层系为古近系沙河街组一段及沙河街组三段的暗色泥岩及油页岩。这两套生油岩均以富含 iv- $\oplus_A$ 型干酪根为特征,但是它们形成于不同的沉积环境。沙河街组一段形成于受到海水影响的咸水-半咸水湖泊沉积,沙河街组三段生油岩属于淡水深湖相沉积^[20-21]。

2 样品采集与分析

原油及伴生天然气样品采自沾化凹陷孤岛油田,储层为新近系馆陶组 ($Ng_{\pm}^{1-4}$),储层深度在 1 175~1 562 m。共采集了 10 个样品。原油及天然气样品全部采自生产井井口,天然气采用饱和食盐水排水集气法采集。

对所采集的天然气样品进行了组分分析和碳、氢同位素分析。天然气组分分析所用仪器为 HP5890 $\oplus$ 型色谱仪、氢气发生器和色谱工作站,分析数据为扣除空气含量的百分比;天然气碳、氢同位素分析所用仪器为 GC/IRMS 系统,包括 HP6890A 色谱仪及与其在线相连的 Delta Plus Xp 同位素质谱仪。碳同位素数据为相对于 PDB 国际标准的千分比,分析精度为 $\pm 0.1\%$,氢同位素数据为相对于 SMOW 国际标准的千分比,分析精度为 $\pm 3\%$ 。

表 1 孤岛油田天然气组分数据
Table 1 Compositional data of natural gases in Gudao oilfield

样号	井号	层位	井深 /m	天然气组分含量, %									C ₁ / (C ₂ +C ₃)	C ₂ /C ₃	C ₁ / (C ₁ —C ₅)
				CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	iC ₄	nC ₄	C ₅ ⁺	CO ₂	N ₂				
1	GD2— 2	Ng _上 ³	1 191.0~ 1 204.0	90.42	3.26	2.62	0.45	1.02	0.75	1.27	0	16.4	1.44	0.921	
2	GD2— 5	Ng _上 ³	1 175.2~ 1 204.2	73.28	3.43	4.19	0.98	2.15	1.67	1.63	12.41	9.6	0.82	0.862	
3	GD31— 15	Ng _上 ³	1 196.2~ 1 238.2	93.51	2.00	1.60	0.31	0.53	0.57	0.51	0.83	26.0	1.25	0.952	
4	GD13— N11	Ng _上 ⁵	1 252.8~ 1 263.6	93.57	1.61	1.53	0.34	0.65	1.07	0.71	0.45	29.8	1.05	0.954	
5	GD29— 416	Ng _上 ⁴	1 246.0~ 1 270.4	94.99	0.97	0.33	0.07	0.10	0.13	1.83	1.52	73.1	2.94	0.984	
6	GD13— P513	Ng _上 ⁵	1 380.5~ 1 562.0	88.25	3.69	3.77	0.72	1.33	1.08	0.56	0.50	11.8	0.98	0.898	
7	GD22— 3	Ng _上 ¹⁺²	1 214.8~ 1 219.6	97.17	1.57	0.35	0.09	0.15	0.25	0.13	0.26	50.6	4.49	0.978	
8	GD22— N3	Ng _上 ³⁺⁴	1 261.6~ 1 294.0	93.12	2.89	1.67	0.26	0.38	0.22	1.15	0.28	20.4	1.73	0.946	
9	GD3— 517	Ng _上 ³⁺⁴	1 303.4~ 1 315.4	96.79	0.27	0.05	0.02	0.01	0.02	0.49	2.26	302.5	5.40	0.996	
10	GD3— 015	Ng _上 ³	1 203.7~ 1 207.4	95.19	1.62	1.42	0.25	0.41	0.22	0.54	0.33	31.3	1.14	0.961	

表 2 孤岛油田天然气同位素组成
Table 2 Isotopic composition of natural gases in Gudao oilfield

样号	井号	层位	井深 /m	δD (SMOW), ‰			$\delta^{13}C$ (PDB), ‰					
				CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	iC ₄	nC ₄	CO ₂
1	GD2- 2	Ng _上 ³	1 191.0~ 1 204.0	- 232	- 207	- 177	- 41.9	- 31.1	- 27.8	- 29.9	- 25.5	- 0.3
2	GD2- 5	Ng _上 ³	1 175.2~ 1 204.2	- 235	- 210	- 180	- 41.8	- 31.4	- 27.7	- 29.6	- 25.2	- 1.4
3	GD31- 15	Ng _上 ³	1 196.2~ 1 238.2	- 219	- 194	- 163	- 45.6	- 30.3	- 25.6	- 29.5	- 23.6	- 3.9
4	GD13- N11	Ng _上 ⁵	1 252.8~ 1 263.6	- 223	- 152	- 177	- 41.9	- 32.1	- 27.7	- 30.7	- 24.8	- 8.8
5	GD29- 416	Ng _上 ⁴	1 246.0~ 1 270.4	- 216			- 45.9	- 29.1	- 23.0	- 26.5	- 21.1	- 2.9
6	GD13- P513	Ng _上 ⁵	1 380.5~ 1 562.0	- 229	- 203	- 181	- 42.2	- 31.9	- 27.5	- 30.3	- 25.0	- 8.1
7	GD22- 3	Ng _上 ¹⁺²	1 214.8~ 1 219.6	- 220			- 43.7	- 30.6	- 23.3	- 28.1	- 22.4	- 9.7
8	GD22- N3	Ng _上 ³⁺⁴	1 261.6~ 1 294.0	- 227	- 194	- 167	- 42.3	- 31.3	- 26.0	- 29.0	- 23.9	- 8.1
9	GD3- 517	Ng _上 ³⁺⁴	1 303.4~ 1 315.4	- 211			- 49.9	- 31.4	- 28.8	- 30.0	- 29.2	- 11.2
10	GD3- 015	Ng _上 ³	1 203.7~ 1 207.4	- 217			- 45.4	- 30.7	- 26.1	- 29.0	- 23.3	- 8.9

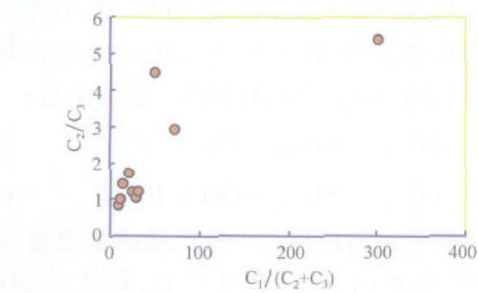


图 1 C₁/(C₂+C₃)与 C₂/C₃ 关系

Fig. 1 Relationship between C₁/(C₂+C₃) and C₂/C₃

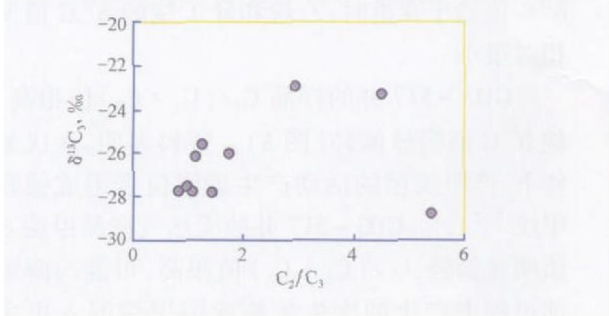


图 2 C₂/C₃与 $\delta^{13}C_2$ 关系

Fig. 2 Relationship between C₂/C₃ and $\delta^{13}C_2$

3 天然气组分及碳、氢同位素组成特征与成因分析

所分析天然气样品组分组成以烃类气体为主, 甲烷含量在 73.28% ~ 97.17%, 乙烷及以上重烃含量变化范围较宽, 在 0.37% ~ 11.72% 之间, C₁/(C₁—C₅) 值在 0.862~ 0.996 C₁/(C₂+C₃) 值在 9.6~ 302.5(表 1)。天然气组分中非烃气体含量较低, 其中 CO₂ 含量在 0.13% ~ 1.83%, N₂ 含量在 0~ 2.26%, 个别样品 N₂ 含量较高 (12.41%), 可能是在采样过程中受到了空气污染的缘故。

天然气样品各组分的碳、氢同位素组成见表 2。除乙烷和异丁烷的 $\delta^{13}C$ 值变化范围较小外 (小于 4‰), 甲烷、丙烷和正丁烷的 $\delta^{13}C$ 值变化范围均较大 (大于 5.8‰)。甲烷的碳、氢同位素组成分别在 - 49.9‰ ~ 41.8‰ 和 - 235‰ ~ - 211‰,

乙烷的碳、氢同位素组成分别在 - 32.1‰ ~ - 29.1‰ 和 - 210‰ ~ - 152‰。

如上所述, 微生物降解原油伴生天然气中, 既有遭受微生物降解后残余的成分, 也可能有厌氧微生物作用的产物——次生生物成因甲烷。资料表明, 天然气遭受微生物降解后, 丙烷和正丁烷被明显消耗, 使残余天然气组分组成变干, C₂/C₃ 值升高, 丙烷、正丁烷和正戊烷 $\delta^{13}C$ 值变重^[6~9]。孤岛油田天然气随 C₁/(C₂+C₃) 值升高, C₂/C₃ 值也升高 (图 1), 表明天然气组分变干与丙烷含量的减少存在联系。随 C₂/C₃ 值的升高, 除个别样品外, 丙烷和正丁烷的 $\delta^{13}C$ 值趋于变重 (图 2), 反映丙烷组分的减少是微生物降解的结果, 也说明天然气组分组成变干与微生物降解湿气组分有关。但 GD3- 517 井的样品 C₂/C₃ 值和 C₁/(C₂+C₃) 值很高, 而丙烷 $\delta^{13}C$ 值没有明显变重, 可能反映了储层中后期充注天然气的丙烷 $\delta^{13}C$ 值特征。在所分析原油样品中, GD3- 517 井的原油样品降解程度最

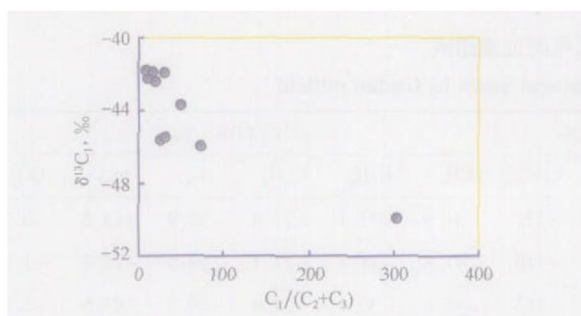
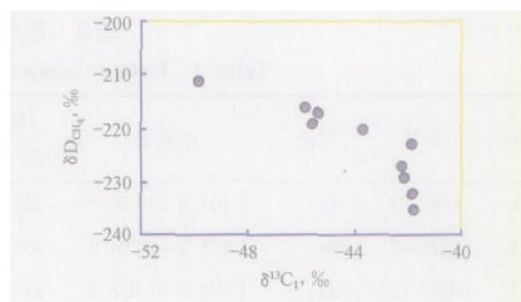
图 3 $C_1/(C_2+C_3)$ 与 $\delta^{13}C_1$ 关系Fig. 3 Relationship between $C_1/(C_2+C_3)$ and $\delta^{13}C_1$ 

图 4 甲烷碳、氢同位素关系

Fig. 4 Relationship between $\delta^{13}C$ and δD of methane

高,推测与其同时生成的天然气中的丙烷组分可能已被降解而消耗,故目前未显示降解特征的丙烷可能来自后期充注的天然气。一般情况下,微生物优先降解天然气中的丙烷和正丁烷,而对乙烷和异丁烷的降解不明显,故当丙烷和正丁烷的 $\delta^{13}C$ 值趋于变重时,乙烷和异丁烷的 $\delta^{13}C$ 值变化相对很小。

GD3-517 井的样品 $C_1/(C_2+C_3)$ 值很高,甲烷 $\delta^{13}C$ 值明显偏轻(图 3)。资料表明,在厌氧条件下,产甲烷菌的活动产生碳同位素组成偏轻的甲烷^[2, 22, 23]。GD3-517 井的天然气样品甲烷 $\delta^{13}C$ 值明显偏轻、 $C_1/(C_2+C_3)$ 值很高,可能与降解原油过程中产生的次生生物成因甲烷混入更多有关。由于热成因甲烷碳同位素组成较生物成因甲烷重,如果微生物降解原油过程中,产生了碳同位素组成偏轻的生物成因甲烷,势必造成降解原油伴生气甲烷碳同位素组成偏轻的特征。

热成因天然气甲烷碳、氢同位素组成一般呈正相关分布,即随甲烷碳同位素组成变重,甲烷氢同位素组成也相应变重。但孤岛油田天然气样品出现了相反的情况,即随甲烷碳同位素组成变重,甲烷氢同位素组成趋于变轻(图 4)。甲烷 $\delta^{13}C$ 值最轻而 δD 值最重的 GD3-517 井的样品 C_2/C_3 值和 $C_1/(C_2+C_3)$ 值很高,伴生该天然气样品的原油样品,降解参数 C_{29-25} -降藿烷/ $C_{30-\alpha, \beta}$ -藿烷也最大(图 5)。上述特征反映甲烷 $\delta^{13}C$ 值偏轻而 δD 值偏重的天然气,可能是微生物降解原油产生的次生生物成因甲烷混入的结果。孤岛油田天然气样品反常的甲烷碳、氢同位素组成分布,反映大部分天然气样品中,都有微生物降解原油产生的次生生物成因甲烷的混入,但混入量有差异。混入较多次生生物成因甲烷的 GD3-517 井的样品,甲烷碳同位素变轻而氢同位素变重的幅度最大。

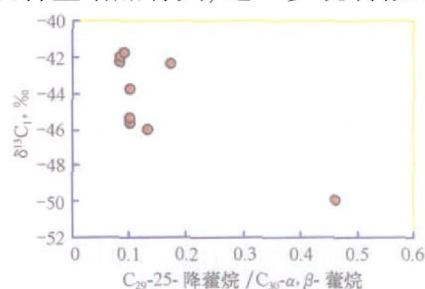
含油气盆地中普遍存在与降解原油伴生的气顶干气,并认为其直接来源于原油的微生物降解^[2, 22, 23]。对油田甲烷菌发育情况的研究表明,与降解原油伴生的生物甲烷主要由 CO_2 还原作用生成^[12, 24]。

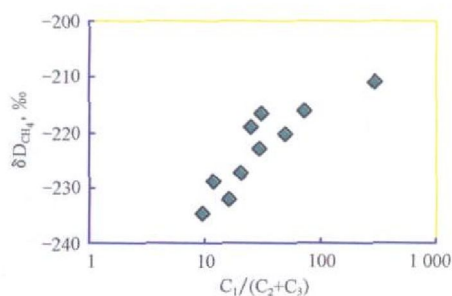
生物成因甲烷的氢同位素组成,受环境水氢同位素组成的制约,且 CO_2 还原作用生成的甲烷 δ_{CH_4} 与环境水 δ_{H_2O} 之间具有以下相关关系:

$$\delta_{CH_4} = \delta_{H_2O} - 160 \pm 10^{[25]} \quad (1)$$

$$\delta_{CH_4} = \delta_{H_2O} - 180 \pm 10^{[26]} \quad (2)$$

由于环境水的氢相对于有机质的氢更富含重同位素 D(海水的 δ_{H_2O} 在 0 左右,雨水的 δ_{H_2O} 在 $-50\text{‰} \sim 0$ 左右;有机物的 δD 一般低于 -80‰ ^[27]),因此,相对于热成因甲烷的氢同位素组成,降解原油过程中生成的生物成因甲烷,氢同位素组成相对更富集重同位素 D。故微生物降解原油过程中产生的氢同位素组成偏重的次生生物成因甲烷的混入,会造成降解原油伴生气甲烷氢同位素组成偏重的特征。另外,孤岛油田天然气 $C_1/(C_2+C_3)$ 与甲烷 δD 之间具有较好的相关性(图 6),即随 $C_1/(C_2+C_3)$ 升高,甲烷 δD 变重,反映甲烷 δD 变重与甲烷含量增加有关,进一步说明微生物降解

图 5 C_{29-25} -降藿烷/ $C_{30-\alpha, \beta}$ 藿烷与 $\delta^{13}C_1$ 关系Fig. 5 Relationship between C_{29-25} -norhopane/ $C_{30-\alpha, \beta}$ -hopane and $\delta^{13}C_1$

图 6 $C_1/(C_2 + C_3)$ 与 δD_{CH_4} 关系Fig. 6 Relationship between $C_1/(C_2 + C_3)$ and δD_{CH_4}

原油过程中产生的 δD 偏重的次生生物成因甲烷的混入,造成了降解原油伴生气甲烷 δD 偏重的特征。

基于以上分析,可以认为,孤岛油田原始天然气甲烷碳同位素组成较重,而氢同位素组成较轻,分别为 -41.8‰ 和 -235‰ (GD2-5 井样品),随原油降解程度增加,微生物降解原油过程中产生的碳同位素组成偏轻、氢同位素组成偏重的次生生物成因甲烷的混入,使天然气变为甲烷碳、氢同位素组成分别小于 -41.8‰ 和大于 -235‰ 的天然气,造成了图 4 中反常的甲烷碳、氢同位素分布特征。

孤岛油田天然气乙烷碳同位素组成在 $-32.1\text{‰} \sim -29.1\text{‰}$ 之间,显示了腐泥型母质来源天然气的特征。丙烷、异丁烷和正丁烷碳同位素组成分别为 $-28.8\text{‰} \sim -23.0\text{‰}$ 、 $-30.7\text{‰} \sim -26.5\text{‰}$ 和 $-29.2\text{‰} \sim -21.1\text{‰}$ 。其中有两个样品丙烷和正丁烷的碳同位素组成明显偏重,分别为 $-23.3\text{‰} \sim -23.0\text{‰}$ 和 $-22.4\text{‰} \sim -21.1\text{‰}$ (表 2)。这两个天然气样品具有相对较高的 C_2/C_3 和 $C_1/(C_2 + C_3)$ 值 (表 1),显示这两个天然气样品遭受了较明显的微生物降解。

孤岛油田天然气 CO_2 的碳同位素组成在 $-11.2\text{‰} \sim -0.3\text{‰}$,含量较低,在 $0.13\% \sim 1.83\%$ 。由于济阳坳陷深大断裂及中、新生代火成岩发育,天然气中以 CO_2 为主的非烃气的成因和来源与岩浆活动有密切的关系^[28,29],因此认为孤岛油田天然气 CO_2 具有有机成因与无机成因混合来源的特征。其中 $\delta^{13}C$ 偏轻 (小于 -8.1‰) 的 CO_2 可能主要来源于有机物的热分解或微生物降解,而 $\delta^{13}C$ 偏重 (大于 -3.9‰) 的 CO_2 则主要为无机成因。

所分析孤岛油田馆陶组伴生天然气的原油样品,饱和烃中正构烷烃已完全缺失,姥鲛烷和植烷的丰度也很低,具有植烷优势 (Pr/Ph 比在 $0.33 \sim 0.64$) 和低伽马蜡烷指数 (伽马蜡烷 $/C_{30}$ - 藿烷小于 0.3),但由于微生物对原油的降解已达 4~5 级,降解比较严重,使 Pr/Ph 值远低于原始值。甾烷异构化参数 C_{29} -甾烷 $20S/(20R + 20S)$ 值在 $0.30 \sim 0.39$ 之间,反映了以沙河街组三段烃源岩为主来源的特征。与原油伴生的天然气,在无次生生物成因甲烷混入的情况下,甲烷碳、氢同位素组成分别在 -41.8‰ 和 -235‰ 左右,显示了淡水湖相烃源岩在成熟演化阶段生成天然气的特征。故认为所分析的孤岛油田原油伴生天然气也主要来自沙河街组三段烃源岩。

孤岛油田馆陶组原油降解程度高于八面河油田原油^[9],但伴生天然气相对于八面河油田原油伴生气,其丙烷和正丁烷的碳同位素变重幅度较小,推测与原油同时充注的天然气中的丙烷组分可能已被降解而部分或全部消耗有关,目前的碳同位素特征可能反映了储层中后期充注天然气的丙烷和正丁烷 $\delta^{13}C$ 值特征。

4 结论

1) 孤岛油田天然气以甲烷为主,乙烷及以上重烃含量变化范围较大, $C_1/(C_2 + C_3)$ 值在 $9.6 \sim 302.5$ 。 $C_1/(C_2 + C_3)$ 值的升高主要与微生物对丙烷组分的降解和微生物降解原油过程中产生的次生生物成因甲烷的混入有关,且后者的作用更明显。

2) 孤岛油田天然气甲烷的碳、氢同位素组成分别为 $-49.9\text{‰} \sim -41.8\text{‰}$ 和 $-235\text{‰} \sim -211\text{‰}$,且呈现反常的负相关分布,这是微生物降解原油过程中产生的碳同位素组成偏轻、氢同位素组成偏重的次生生物成因甲烷混入的结果。

3) 孤岛油田天然气乙烷 $\delta^{13}C$ 值为 $-32.1\text{‰} \sim -29.1\text{‰}$,显示了腐泥型母质来源天然气的特征。乙烷和异丁烷 $\delta^{13}C$ 变化较小,表明未遭受微生物降解。有两个样品丙烷和正丁烷的 $\delta^{13}C$ 明显偏重,显示天然气遭受了较明显的微生物降解。

4) 孤岛油田原油降解程度较高,但伴生天然气降解程度较低,表明原油伴生天然气主要为后期充注的天然气。天然气主要来自沙河街组三段

烃源岩。

5) 孤岛油田天然气 CO_2 的碳同位素组成为 $-11.2\text{‰} \sim -0.3\text{‰}$, 含量较低 ($0.13\% \sim 1.83\%$), 具有有机成因与无机成因混合来源的特征。

参 考 文 献

- Palmer S E. Effect of water washing on C_{15}^+ hydrocarbon fraction of crude oils from northwest Palawan, Philippines [J]. AAPG Bulletin, 1984, 68: 137–149
- Larter S R, Wilhelm S A, Head I et al. The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface (Part 1): biodegradation rates in petroleum reservoirs [J]. Organic Geochemistry, 2003, 34: 601–613
- Heider J, Spormann A M, Beller H R, et al. Anaerobic bacterial metabolism of hydrocarbons [J]. FEMS Microbiology Reviews, 1999, 22: 457–473
- Wilkes H, Boreham C, Hams G, et al. Anaerobic degradation and carbon isotopic fractionation of alkylbenzenes in crude oil by sulphate-reducing bacteria [J]. Organic Geochemistry, 2000, 31: 101–115
- Widdel F, Rabus R. Anaerobic biodegradation of saturated and aromatic hydrocarbons [J]. Current Opinions in Biotechnology, 2001, 12: 259–276
- James A T, Burns B J. Microbial alteration of subsurface natural gas accumulations [J]. AAPG Bulletin, 1984, 68: 957–960
- Katz B J, Narimanov A, Huseinzadeh R. Significance of microbial processes in gases of the South Caspian basin [J]. Marine and Petroleum Geology, 2002, 19: 783–796
- Pallasser R J. Recognising biodegradation in gas/oil accumulations through the $\delta^{13}\text{C}$ composition of gas components [J]. Organic Geochemistry, 2000, 31: 1363–1373
- Wang Wanchun, Zhang Lingye, Liu Wenhui et al. Effects of biodegradation on the carbon isotopic composition of natural gas — a case study in the Banianhe oil field of the Jiyang depression, Eastern China [J]. Geochemical Journal, 2005, 39(4): 301–309
- 张林晔, 李学田. 济阳坳陷滨海地区浅层天然气成因 [J]. 石油勘探与开发, 1990, 17(1): 1–7
- 戴金星. 概论有机烷烃气碳同位素系列倒转的成因问题 [J]. 天然气工业, 1990, 10(6): 5–20
- Head I M, Jones D M, Larter S R. Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil [J]. Nature, 2003, 426: 344–352
- 戴金星, 夏新宇, 秦胜飞, 等. 中国有机烷烃气碳同位素系列倒转的成因 [J]. 石油与天然气地质, 2003, 24(1): 3–6
- 刘文汇, 张殿伟, 高波, 等. 天然气来源的多种途径及其意义 [J]. 石油与天然气地质, 2005, 26(4): 393–401
- 孟卫工. 碳同位素组成异常的天然气成因探讨——以辽河坳陷东部凹陷为例 [J]. 石油实验地质, 2004, 26(6): 585–589
- 高波, 范明, 刘文汇, 等. 塔河油田天然气的碳同位素特征及其成因类型 [J]. 石油实验地质, 2005, 26(5): 618–622
- 张鹏, 王良书, 丁增勇, 等. 济阳坳陷中—新生代断裂发育特征及形成机制 [J]. 石油与天然气地质, 2006, 27(4): 467–474
- 张凡芹, 王伟峰, 戴俊生. 沾化凹陷断层活动性及其对层序发育的控制作用 [J]. 石油与天然气地质, 2003, 24(3): 253–259
- 蔡忠. 孤岛、孤东油田馆上段微相特征与剩余油分布. 石油与天然气地质, 2000, 21(3): 256–258
- 伍涛, 陈建渝, 田世澄. 济阳坳陷孤南洼陷油气成藏系统 [J]. 石油与天然气地质, 1999, 20(4): 326–329
- 朱光有, 金强, 高志伟, 等. 沾化凹陷复式生烃系统及其对油气成藏的控制作用 [J]. 海洋地质与第四系地质, 2004, 24(1): 105–111
- Dessort D, Poirier Y, Semondadez G, et al. Methane generation during biodegradation of crude oil [A]. In: abstract of the 21st international meeting on organic geochemistry [C]. Krakow, Poland, 2003
- Horstad I, Larter S R. petroleum migration, alteration, and remigration within Troll field, Norwegian North Sea [J]. AAPG Bulletin, 1997, 81(2): 222–248
- Ring W F M, Head I M, Larter S R. The microbiology of hydrocarbon degradation in subsurface petroleum reservoirs: perspectives and prospects [J]. Research in Microbiology, 2003, 154: 321–328
- Schoell H M. The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins [J]. Geochemistry et Cosmochimica Acta, 1980, 44: 649–662
- Whiticar M J, Faber E, Schoell H M. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO_2 reduction vs acetate fermentation — isotope evidence [J]. Geochemistry et Cosmochimica Acta, 1986, 50: 693–709
- Friedman I, Redfield A. C, Schoen B, et al. The variation of the deuterium content of natural waters in the hydrologic cycle [J]. Review Geophysics, 1964, 2: 177–224
- 王捷, 何立琨. 济阳坳陷天然气的复式聚集 [J]. 复式油气田, 1997, (1): 1–7
- 沈渭洲, 徐士进, 王汝成, 等. 济阳坳陷高含 CO_2 气藏的同位素特征和成因探讨 [J]. 南京大学学报 (自然科学), 1998, 34(3): 308–313

(编辑 武新民)