



论文

生物气中轻烃分布特征及其成因

胡国艺^{①②*}, 罗霞^③, 李志生^③, 张英^③, 杨春^①, 李瑾^③, 倪云燕^①, 陶小晚^①

① 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083;

② 中国石油大学资源信息学院, 北京 102249;

③ 中国石油勘探开发研究院廊坊分院, 廊坊 065007

* E-mail: huguoyi69@PetroChina.com.cn

收稿日期: 2009-05-05; 接受日期: 2009-12-03

国家油气专项(编号: 2008ZX05007-01)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2007CB209503)资助

摘要 在对柴达木盆地涩北 1 号气田、保山盆地保山气田和松辽盆地阿拉新气田、葡浅气藏和敖南气藏生物气组分及碳、氢同位素分析基础上, 应用轻烃分析技术对这些气田(藏)生物气轻烃进行了研究. 天然气轻烃中异构烷烃含量与 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值之间具有良好的负相关性, 在涩北 1 号和葡浅气藏生物气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值小于 -60‰ , 轻烃中的异构烷烃含量很高, 大于 40%, 并且在异构烷烃中主要由细菌来源的 2, 2-二甲基丁烷和 2-甲基戊烷具有优势分布, 认为这些气田(藏)生物气中轻烃成因以微生物作用为主; 而生物气轻烃中环烷烃含量与 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值呈正相关性, 在生物气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值大于 -60‰ 的阿拉新气田和敖南气藏, 环烷烃平均含量大于 44%, 认为这两个气田生物气轻烃成因以催化作用为主; 保山气田生物气轻烃中异构烷烃和环烷烃含量均较高, 可能这两种成因都存在. 生物气轻烃成因研究对完善有机质地质演化过程中轻烃生成的演化序列和生物气及低熟气的鉴别提供了重要的依据.

关键词生物气
轻烃
异构烷烃
环烷烃
微生物作用
催化作用

沉积有机质在低演化阶段形成的低熟气-生物气是当前油气地质研究和勘探的热点之一^[1-6]. 关于低熟气和生物气地球化学研究大部分都集中在对生物气甲烷、乙烷组分及其碳氢同位素组成方面^[7-10], 但对生物气轻烃分布及成因研究开展的工作较少^[11]. 随着现代实验分析技术的提高, 检测生物气、低熟气中轻烃化合物已可行. 本文对我国已发现的柴达木盆地涩北 1 号气田、云南保山盆地保山气田和松辽盆地阿拉新气田、葡浅气藏和敖南气藏天然气进行采样, 测定生物气中组分及其碳、氢同位素和轻烃组分组成, 分析生物气中轻烃的分布特征, 探讨生物气轻烃的成因, 对完善有机质演化过程轻烃的生成演化序列

和低演化阶段生物气和低熟气的成因鉴别具有重要的理论意义和应用价值.

1 样品与实验

采取高压钢瓶气样 20 个, 取自 5 个气田(藏), 样品分布及其基本情况见表 1. 天然气组分和碳同位素测定实验分析条件参见文献[12].

天然气组分氢同位素的检测采用 Delta^{Plus} XL 同位素质谱仪, 天然气样品($\text{C}_1\sim\text{C}_4$)在 Agilent 6890N 气相色谱仪中经过色谱柱(HP-PLOT Q 柱, 30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 20 μm)分离为单组分, 单组分烃类通过高温转

表 1 生物气田(或藏)天然气组分及其碳、氢同位素组成

盆地	气田(藏)	井号	井段(m)	层位	天然气 $\delta^{13}\text{C}$ (‰, V-PDB)				$\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ (‰, V-SMOW)	天然气组分(%)					$\text{C}_1/$ ($\text{C}_1\sim\text{C}_5$)
					CO_2	C_1	C_2	ΔC_{2-1}		C_1	C_2	C_3	N_2	CO_2	
保山盆地	保山气田	保 1 井	595.0~599.6	N_2	—	−63.2	−47.7	15.5	−269.0	97.6	0.1	0.0	0.8	1.4	1.00
		保 1-1 井	357.6~376.2	N_2	—	−63.2	−48.4	14.8	−254.0	97.0	0.1	0.0	0.8	2.0	1.00
		保 1-3 井	507.0~579.4	N_2	—	−63.8	−48.3	15.5	−261.0	98.3	0.1	0.0	0.8	0.7	1.00
		保 2 井	456.0~478.0	N_2	—	−63.9	−48.4	15.5	−253.0	97.4	0.1	0.0	1.0	1.5	1.00
		保 2-2 井	536.4~547.0	N_2	—	−62.4	−48.3	14.1	−259.0	98.7	0.1	0.0	0.8	0.4	1.00
柴达木盆地	涩北 1 号 气田	涩 4-15	1447.8~1456.4	Q	—	−67.8	−46.4	21.4	−228.2	99.7	0.1	0.0	0.0	0.1	1.00
		涩 3-23	—	Q	—	−67.6	−44.8	22.8	−231.3	99.9	0.1	0.0	0.0	0.0	1.00
		新涩 4-3	—	Q	—	−68.4	−47.8	20.6	−230.3	99.5	0.1	0.0	0.2	0.2	1.00
		涩 3-21	1225.0~1245.5	Q	—	−66.6	−45.8	20.8	−234.3	99.5	0.1	0.0	0.1	0.3	1.00
		涩深 15	1349.2~1369.8	Q	—	−68.0	−47.4	20.6	−230.0	99.8	0.1	0.0	0.0	0.0	1.00
		涩深 13	1048.0~1082.0	Q	—	−69.6	−44.7	24.9	−228.4	99.8	0.1	0.0	0.1	0.0	1.00
松辽盆地	阿拉新 气田	杜 V -3	781.2~792.4	K_2y	0.8	−57.6	−46.2	11.4	−241.0	93.9	0.1	0.0	5.9	0.1	1.00
		杜 6	737.0~746.0	K_2y	−1.9	−59.1	−46.7	12.4	−234.0	90.6	0.0	0.0	9.2	0.1	1.00
		杜 603	872.3~972.5	K_2y	−3.9	−58.5	−51.3	7.2	−240.0	91.7	0.1	0.0	8.0	0.1	1.00
		杜 II -2	761.7~783.9	K_2y	−2.7	−56.3	−44.2	12.1	−240.0	94.8	0.3	0.1	4.7	0.2	1.00
	葡浅气藏	葡浅 5-61	251.3~260.3	K_2n	3.2	−61.7	−35.6	26.1	−266.0	42.6	1.6	0.6	0.9	52.8	0.95
		葡浅 6-更 61	264.2~275.2	K_2n	2.7	−60.0	−37.4	22.6	−271.0	63.8	1.2	0.0	3.3	31.4	0.98
	敖南气藏	敖 7	491.8~496.2	K_2n	—	−54.8	−38.7	16.1	−242.0	97.2	0.3	0.0	2.4	0.0	1.00
		敖浅 1	769.6~774.8	K_2n	—	−54.2	−37.3	16.9	−243.0	97.4	0.4	0.0	2.0	0.1	1.00
		茂 702	630.2~644.2	K_2n	—	−56.5	−42.2	14.3	−240.0	96.8	0.3	0.0	2.9	0.0	1.00

化炉(温度 1450℃)转化为 H₂ 后直接进入同位素质谱仪测定氢同位素组成。色谱仪初始炉温 40℃, 恒温 4 min, 以 10℃/min 升至 80℃, 以 5℃/min 升至 140℃, 以 30℃/min 升至 260℃。

天然气中轻烃(C₅~C₈)分析采用 HP5890 II 型气相色谱仪, 色谱柱为 HP-PONA 毛细色谱柱, 50 m×0.2 mm×0.5 μm。载气为氦气, 轻烃在生物气中含量一般比较低, 含量占 1%~0.1%, 但轻烃分析可以采取天然气直接进样方法, 进样量一般为 10~15 mL, 用液氮冷阱在色谱柱前富集轻烃 5 min。色谱升温程序为初始温度 30℃, 恒温 15 min, 然后分别以 1.5℃/min 程序升温至 70℃, 3℃/min 程序升温至 160℃, 5℃/min 程序升温至 280℃, 恒温 20 min。色谱仪进样口温度 120℃, FID 检测器温度为 320℃。

轻烃化合物定性采用美国 Agilent 公司生产的 PONA 色谱分析标样, 混合标样从异丁烷到正辛烷共计 53 个化合物, 化合物定量采用单个化合物的峰面积进行相对定量。在每批样品分析前进行轻烃标样分析, 确保样品的分析质量和不同批次样品分析的对比性。

5 个烃源岩样品取自涩北 1 号气田浅层, 采用热解吸的方法(加热温度 100℃, 恒温 0.5 h)获取气体并进行轻烃分析。

2 生物气形成的地质地球化学背景

本次研究的保山、涩北 1 号、阿拉新、葡浅和敖南生物气田(藏)主要分布在保山盆地、柴达木盆地和松辽盆地。保山气田位于西南地区云南省保山盆地, 该盆地为滇西境内的一个小型新近系盆地, 面积约 245 km², 沉积以上新统地层为主, 最大沉积厚度 1700 m 左右。保山盆地的烃源岩和储集层均位于新近系羊邑组四段, 泥质烃源岩的厚度 323~520 m, 有机碳含量在 0.21%~2.44%, 平均为 1.06%, 属于好烃源岩^[10], 有机质类型以腐泥-腐殖混合型(II)为主, 部分腐殖型(III)。有机质成熟度(R_o) 在 0.31%~0.45%, 处于低演化阶段, 有机质沉积环境主要为沼泽相弱氧化-弱还原环境, 沉积介质均为淡水沉积, 但有咸水的介入。保山气田位于保山盆地西部拗陷, 它是一个穹隆状新近系断背斜, 含气面积平均 0.35 km², 探明天然气地质储量为 9.66×10⁸ m³^[13]。

涩北 1 号气田位于柴达木盆地东部三湖拗陷北斜坡, 该拗陷是柴达木盆地第四纪沉积及沉降中心, 区内目前已探明台南、涩北 1 号、涩北 2 号 3 个大气田, 主要分布于第四系中下更新统七个泉组。第四系暗色泥岩及炭质泥岩是本区的烃源岩, 平均有机碳含量为 0.3%左右, 其中滨湖沼泽相炭质泥岩有机碳平均为 9.06%, 最高可达 18.99%, 烃源岩有机质类型以陆源腐殖型(III)为主^[14]。东部第四系 2000 m 以浅烃源岩 R_o 均在 0.2%~0.47% 之间^[15], 有机质仍未成熟。以干旱气候条件为主, 水体含盐度较高。涩北 1 号气田位于三湖拗陷北斜坡, 为同沉积背斜圈闭, 埋深 410~1760 m, 面积约 46.7 km², 天然气探明储量为 990.61×10⁸ m³。

阿拉新、葡浅和敖南等气田(藏)位于松辽盆地北部浅层(埋深小于 1300 m), 目前已探明浅层气储量 240×10⁸ m³。松辽盆地浅层具备形成大面积浅层生物气的物质基础, 发育有机碳含量高、未熟-低成熟、大面积分布的烃源岩, 有机碳平均分布在 1.1%~2.6%, 有机质类型主要为 II 型, 嫩江组二段烃源岩成熟度(R_o) 小于 0.7%, 以上烃源岩基本处于未成熟-低成熟阶段。松辽盆地现今平均地温梯度为 3.8℃/100 m 左右, 浅部明水组及其上部地层的地温普遍低于 50℃。

3 生物气地球化学特征

3.1 天然气组分分布特征

5 个生物气田(藏)20 个天然气样品组分分析结果表明除葡浅气藏甲烷含量较低外(42.6%~63.8%)(表 1), 其他气田(藏)天然气组分中甲烷含量均很高, 分布在 90.6%~99.9%, 在烃类气体中, 所有样品干燥系数 C₁/(C₁~C₅) 值分布在 0.9~1.0, 为干气。在非烃气体组成中除葡浅气藏 CO₂ 含量较高外(31.4%~52.8%), 其他气田中 CO₂ 含量均较低, 小于 2.0%, 阿拉新气田非烃中 N₂ 含量相比其他气田高, 为 4.7%~9.2%。相对其他 4 个生物气田(藏), 葡浅气藏具有 CO₂ 含量很高和乙烷含量较高的分布特点。

3.2 天然气碳同位素分布特征

天然气碳同位素是判识天然气成因的重要参数之一。5 个气田(藏)天然气甲烷碳同位素均较轻, δ¹³C₁ 值分布在 -69.6‰~-54.2‰, 其中, 柴达木盆地的涩

北 1 号气田甲烷碳同位素最轻, $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 -69.6‰ ~ -66.6‰ , 其次是葡浅气藏和保山气田, $\delta^{13}\text{C}_1$ 值均小于 -60‰ , 最重的是敖南气藏, $\delta^{13}\text{C}_1$ 值为 -56.5‰ ~ -54.2‰ , 阿拉新气田 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值分布在 -59.1‰ ~ -56.3‰ (表 1).

乙烷碳同位素也较轻, $\delta^{13}\text{C}_2$ 值分布在 -51.3‰ ~ -34.5‰ , 保山气田、涩北 1 号气田和阿拉新气田 $\delta^{13}\text{C}_2$ 值小于 -44.2‰ , 而葡浅和敖南气藏乙烷碳同位素较重, $\delta^{13}\text{C}_2$ 值分布在 -42.2‰ ~ -34.5‰ . 甲烷、乙烷碳同位素差值最大的是葡浅气藏, $\delta^{13}\text{C}_{2-1}$ 值为 22.6‰ ~ 33.4‰ , 其次是涩北 1 号气田, 最小的是阿拉新气田, $\delta^{13}\text{C}_{2-1}$ 值分布在 7.2‰ ~ 12.4‰ .

阿拉新气田和葡浅气藏 CO_2 碳同位素很重, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值为 -3.9‰ ~ 4.6‰ , 根据 Gutsalo 和 Plotnikov^[16]提出的 CO_2 - CH_4 共生体系的 CO_2 成因分类图, 阿拉新气田和葡浅气藏天然气落到生物成因 CH_4 和 CO_2 共存体系的范围内, 同位素较重的 CO_2 可能是由微生物作用生成^[13].

根据甲烷碳同位素判识生物气和热成因天然气标准有两种, 一是 $\delta^{13}\text{C}_1 < -60\text{‰}$ ^[10,17], 二是 Rice 等^[18]和戴金星等^[8]认为生物气 $\delta^{13}\text{C}_1 < -55\text{‰}$, 阿拉新气田 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值分布在 -60‰ ~ -55‰ , 结合 CO_2 同位素的分布特征显示其为生物成因, 因此, 如按后一种标准, 5 个气田(藏)中天然气均为生物气.

3.3 天然气氢同位素分布特征

5 个生物气田(藏)天然气氢同位素分布见表 1, 甲烷氢同位素较轻, $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ 分布在 -271.0‰ ~ -228.2‰ , 平均为 -246.4‰ . 其中, 葡浅气藏和保山气田天然气氢同位素最轻, $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ 平均值分别为 -268.5‰ 和 -259.2‰ , 而涩北 1 号气田天然气甲烷氢同位素最重, $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ 平均为 -230.4‰ , 阿拉新气田和敖南气藏天然气 $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ 值介于两者之间, 均值分别为 -238.8‰ 和 -241.7‰ .

不同生物气藏中氢同位素变化与生物气形成途径和沉积时的水介质有关. 乙酸发酵生物化学作用形成的生物气具有较轻的氢同位素和较重的碳同位素组成特征, CO_2 还原生物化学作用形成的生物气碳同位素较轻, 而氢同位素较重^[19], 根据 Whiticar^[20]提出的模式对 5 个气田(藏)的生物气成因进行了研究, 柴达木盆地涩北 1 号气田天然气为典型的 CO_2 还原生物化学作用形成的生物气, 保山气田、葡浅气藏生

物气主要落在乙酸发酵和 CO_2 还原成气作用的过渡区(图 1), 为两种作用的混合成因. 而阿拉新气田和敖南气藏天然气落在紧邻二氧化碳还原作用区的下部, 生物气形成途径可能主要为二氧化碳还原作用, 并有少量的有机质热成因气的混合.

4 天然气轻烃地球化学特征

5 个气田(藏)天然气轻烃分布如表 2、图 2 和 3 所示. 生物气轻烃组成具有如下特点.

4.1 在 $\delta^{13}\text{C}_1$ 小于 -60‰ 的生物气中异构烷烃含量很高

C_6 ~ C_7 轻烃中正构烷烃、异构烷烃、环烷烃和芳烃等各类化合物相对含量分析结果表明, 生物气轻烃中异构烷烃含量分布范围较广, 在 22.0% ~ 64.0% , 但具有明显的分布特征. 在 $\delta^{13}\text{C}_1$ 小于 -60‰ 的保山气田、涩北 1 号气田和葡浅气藏中, 异构烷烃含量很高, 分布在 41.3% ~ 64.0% , 其中, 松辽盆地葡浅气藏异构烷烃含量最高, 在轻烃色谱图中(图 2(a)), 以 2,3-二甲基戊烷为主峰, 异构化合物如 2-甲基戊烷、3-甲基戊烷和 2,4-二甲基戊烷含量也很高, 在 C_6 ~ C_7 轻烃组成中, 异构烷烃含量占 57.8% ~ 64.0% , 平均为 60.9% . 柴达木盆地涩北 1 号气田异构烷烃含量也较高, 在 C_6 ~ C_7 轻烃分布中以 2-甲基戊烷为主峰(图 2(b)), 异构烷烃为 41.3% ~ 49.9% , 平均为 45.3% .

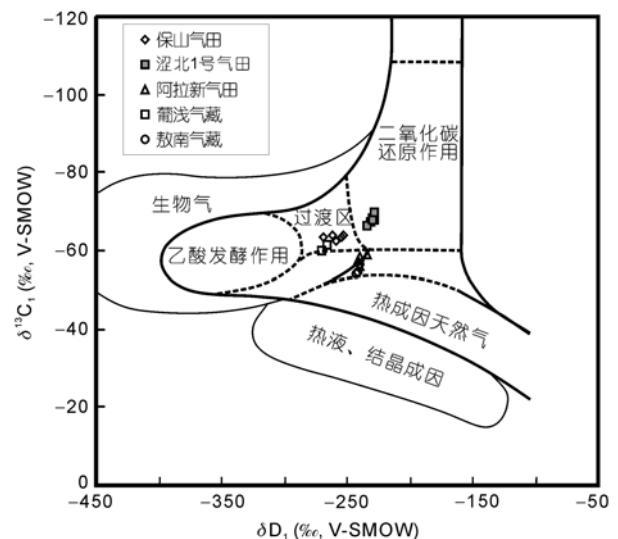


图 1 生物气田天然气成气作用模式图

据 Whiticar^[20]修改

表 2 生物气田天然气 C₆~C₇ 轻烃各类化合物组成

盆地	气田	井号	轻烃中各类化合物含量(%)			
			正构烷烃	异构烷烃	环烷烃	芳烃
保山盆地	保山	保 1 井	13.7	40.7	42.8	2.9
		保 1-1 井	6.1	40.2	50.7	3.0
		保 1-3 井	7.8	44.3	45.1	2.7
		保 2 井	5.1	22.0	71.4	1.4
		保 2-2 井	9.7	40.9	47.5	1.9
		平均	8.5	37.6	51.5	2.4
柴达木盆地	涩北 1 号	涩深 4-15	23.5	41.3	24.7	10.5
		涩 3-23	31.7	45.5	8.4	14.4
		新涩 4-3	22.6	45.6	23.1	8.7
		涩 3-21	25.0	42.4	21.7	10.9
		涩深 15	28.4	47.2	8.8	15.6
		涩深 13	21.4	49.9	16.4	12.3
		平均	25.4	45.3	17.2	12.1
松辽盆地	葡浅	葡浅 6-更 61	6.9	57.8	32.8	2.5
		葡浅 5-61	10.8	64.0	21.3	3.9
		平均	8.8	60.9	27.1	3.2
	阿拉新	杜 V-3	15.3	32.9	49.7	2.1
		杜 6	28.0	31.0	30.9	10.1
		杜 603	18.7	35.4	44.1	1.8
		杜 II-2	17.0	27.9	51.7	3.4
		平均	19.7	31.8	44.1	4.4
	敖南	敖 7	20.7	32.8	46.5	0.0
		敖浅 1	8.1	24.3	65.5	2.1
		茂 702	20.0	32.3	47.7	0.0
		平均	16.3	29.8	53.2	0.7

4.2 在 $\delta^{13}\text{C}_1$ 大于-60‰的阿拉新气田和敖南气藏中环烷烃含量较高

松辽盆地浅层阿拉新气田和敖南气藏天然气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值均大于-60‰, 这些气田天然气轻烃组成主要以环烷烃为主, 在 C₆~C₇ 轻烃色谱图中(图 3), 阿拉新气田和敖南气藏虽以正己烷为主峰, 但甲基环戊烷、环己烷和甲基环己烷等化合物含量也较高. 在阿拉新气田, 环烷烃含量占 30.9%~51.7%, 平均为 44.1%, 敖南气藏为 46.5%~65.5%, 平均为 53.2%. 另外, 这两个气田(藏)中天然气轻烃相对含量组成具有环烷烃>异构烷烃>正构烷烃>芳烃的分布特点.

4.3 保山气田异构烷烃和环烷烃含量均较高

保山气田天然气轻烃分布见气相色谱图 2, 在 C₆~C₇ 轻烃分布中, 以甲基环戊烷为主峰(图 2), 在正构烷烃、异构烷烃、环烷烃和芳烃四类化合物中(表 2), 环烷烃和异构烷烃含量均较高, 环烷烃含量占

42.8%~71.4%, 平均为 51.5%, 异构烷烃含量占 22.0%~44.3%, 平均为 40.9%, 而正构烷烃和芳烃含量均较低, 平均为 8.5%和 2.4%.

5 生物气轻烃成因探讨

轻烃的成因机理比较复杂, 主要有干酪根和原油热裂解作用^[21-23]、有机质催化作用^[24-28]和微生物作用^[29-31]. 由于生物气中轻烃的含量较低, 只要有一部分外源的混入将会改变原始轻烃的面貌, 因此, 在讨论生物气轻烃的成因时, 轻烃和甲烷的同源性是需要考虑的一个重要问题, 保山盆地最大沉积厚度 1700 m 左右, 烃源岩有机质成熟度小于 0.4%, 且基底无生气条件, 没有外源混入的可能. 涩北 1 号气田天然气分布在 1048.0~1447.8 m 的范围, 且该区砂泥交互频繁, 在断层不发育的涩北地区, 如有从深部运移上来轻烃混入, 从深部到浅部由于运移分馏作

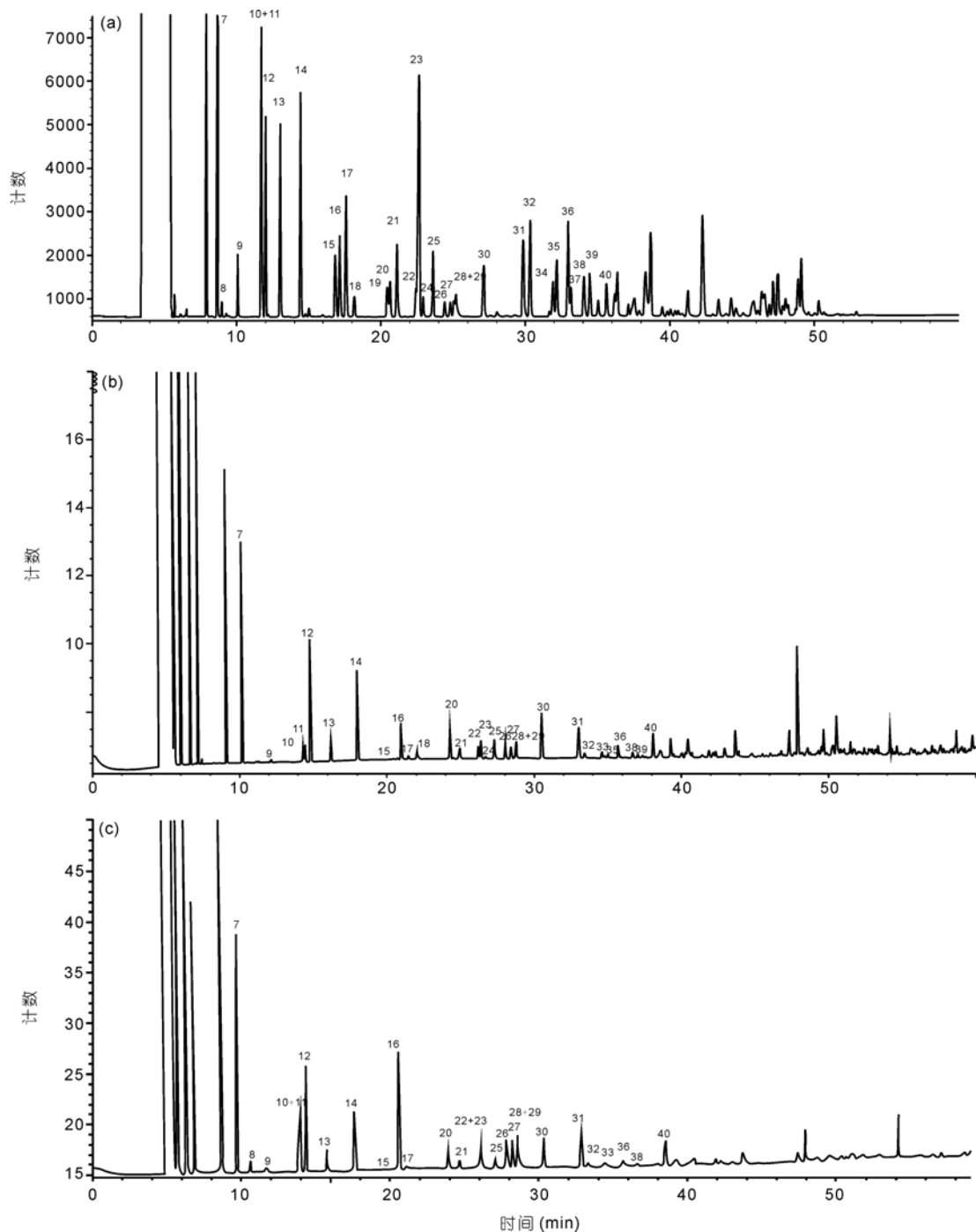


图 2 葡浅、涩北 1 号和保山生物气田(藏)天然气轻烃分布色谱图

(a) 葡浅气藏葡浅 6-更 61 井, 254.2~261.8 m; (b) 涩北 1 号气田涩 4-15 井, 1447.8~1456.4 m; (c) 保山气田保 1 井, 595.0~599.6 m. 7, 异戊烷; 8, 正戊烷; 9, 2,2-二甲基丁烷; 10, 环戊烷; 11, 2,3-二甲基丁烷; 12, 2-甲基戊烷; 13, 3-甲基戊烷; 14, 正己烷; 15, 2,2-二甲基戊烷; 16, 甲基环戊烷; 17, 2,4-二甲基戊烷; 18, 2,2,3-三甲基丁烷; 19, 苯; 20, 3,3-二甲基戊烷; 21, 环己烷; 22, 2-甲基己烷; 23, 2,3-二甲基戊烷; 24, 1,1-二甲基环戊烷; 25, 3-甲基己烷; 26, 1,顺-3-二甲基环戊烷; 27, 1,反-3-二甲基环戊烷; 28, 3-乙基戊烷; 29, 1,反-2-二甲基环戊烷; 30, 正庚烷; 31, 甲基环己烷; 32, 2,2-二甲基己烷; 33, 乙基环戊烷; 34, 2,5-二甲基己烷; 35, 2,4-二甲基己烷; 36, 1,反-2,顺-4-三甲基环戊烷; 37, 3,3-二甲基环己烷; 38, 1,反-2,顺-3-三甲基环戊烷; 39, 2,3,4-三甲基戊烷; 40, 甲苯

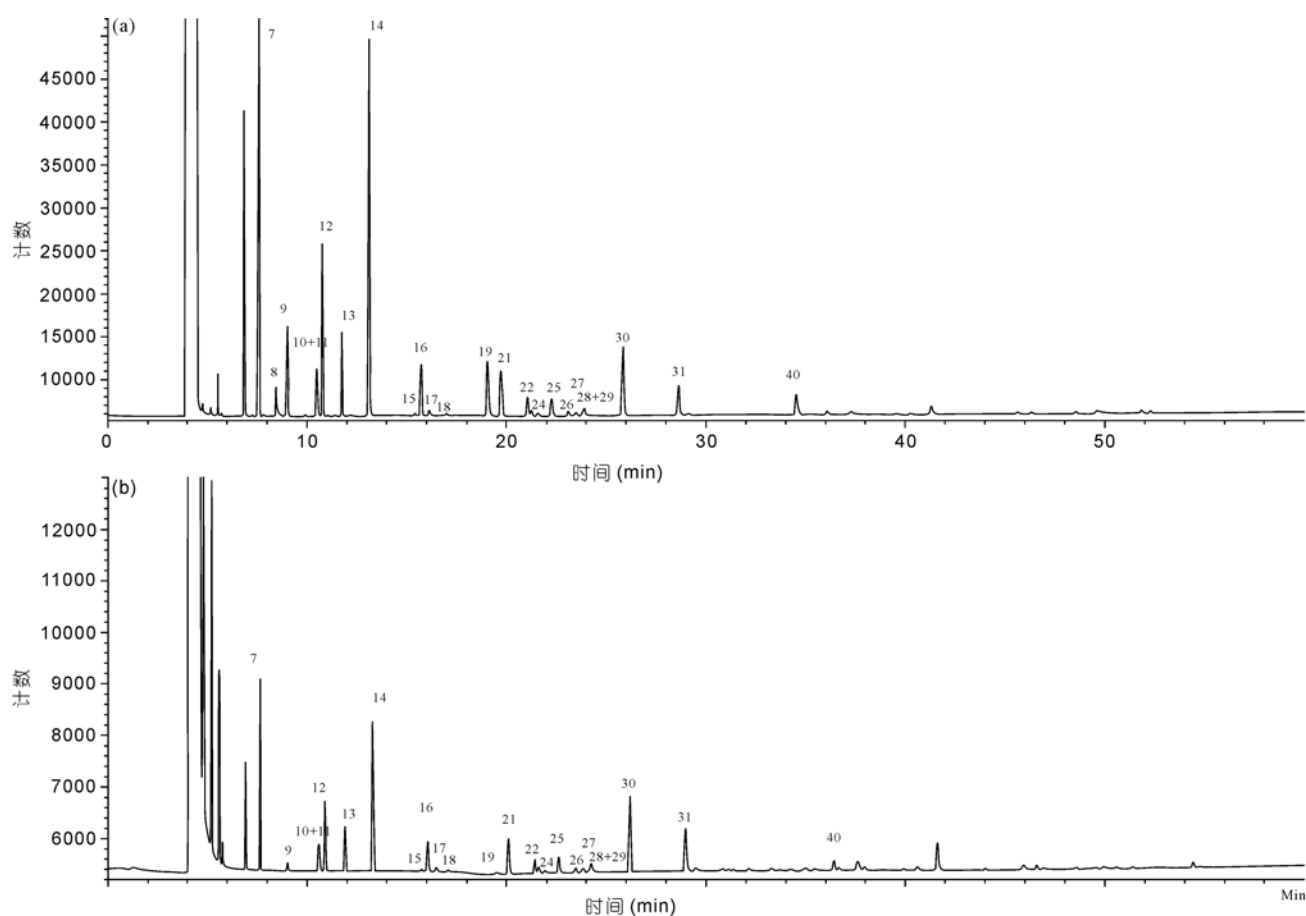


图3 阿拉新气田和敖南气藏天然气轻烃分布色谱图

(a) 阿拉新气田杜603井, 872.3~972.5 m; (b) 敖南气藏敖浅1井, 769.6~774.8 m. 各色谱峰编号代表化合物同图2

用影响轻烃组成分布将具有规律性变化,但从表1可以看出在400 m深度范围内轻烃组成不存在这种规律性变化.在3个盆地中生物气与热成因气混合的最有可能气田(藏)是松辽盆地北部的3个生物气田(藏).松辽盆地北部中浅层烃源岩有机质类型为生油潜力较高的II型干酪根,这类烃源岩生成的轻烃正构烷烃含量应较高,表3列出了盆地北部热成因天然气 $C_6\sim C_7$ 轻烃各类化合物分布,热成因天然气轻烃组成正构烷烃含量很高,基本大于40%,而本文研究的3个气田(藏)正构烷烃相对含量均较低,与热成因天然气轻烃组成存在明显的差别,说明生物气中轻烃来源于热成因天然气的可能性较小.从以上分析结果认为这5个生物气田甲烷和轻烃之间应具有同源性.

因此,本文在5个生物气田(藏)天然气轻烃详细分析的基础上,开展轻烃的成因研究,并认为生物气轻烃生成主要有微生物作用和催化作用.

5.1 微生物作用

微生物作用是轻烃生成的一个重要途径.在现代沉积物中检测到一些 $C_1\sim C_8$ 轻烃化合物^[29~32],并且在低温($<30^\circ\text{C}$)的细粒沉积物中烃类浓度的变化与岩性有关,说明这些轻烃是在微生物作用过程中原地生成的.Hunt等^[30]根据实验室内对天然萘类所作的细菌培养试验,首次报道由微生物活动可以产生 $C_4\sim C_7$ 轻烃,因此,无容置疑,微生物作用可以生成轻烃^[28].

5个生物气田(藏)烃源岩埋藏均较浅,有机质经历的地温较低(一般低于 $50^\circ\text{C}\sim 60^\circ\text{C}$),有机质类型以II-III型为主,烃源岩对应的干酪根镜质组反射率 $R_o<0.5\%$ 的情况下,在早期埋藏阶段沉积中有大量微生物存在,该阶段的化学反应以生物化学作用为主,微生物通过生物化学作用改造其周围的沉积有

表 3 松辽盆地北部生物气和热成因气 C₆~C₇ 轻烃各类化合物组成对比表^{a)}

类型	井号	埋深(m)	层位	$\delta^{13}\text{C}_1(\text{‰})$	轻烃中各类化合物含量(%)			
					正构烷烃	异构烷烃	环烷烃	芳烃
生物气	葡浅 6-更 61	251.3~260.3	K _{1n}	-61.7	6.9	57.8	32.8	2.5
	葡浅 5-61	264.2~275.2	K _{1n}	-60.0	10.8	64.0	21.3	3.9
	杜 V-3	781.2~792.4	K _{1y}	-57.6	15.3	32.9	49.7	2.1
	杜 6	737.0~746.0	K _{1y}	-59.1	28.0	31.0	30.9	10.1
	杜 603	872.3~972.5	K _{1y}	-58.5	18.7	35.4	44.1	1.8
	杜 II-2	761.7~783.9	K _{1y}	-56.3	17.0	27.9	51.7	3.4
	敖 7	491.8~496.2	K _{1n}	-54.8	20.7	32.8	46.5	0.0
	敖浅 1	769.6~774.8	K _{1n}	-54.2	8.1	24.3	65.5	2.1
	茂 702	630.2~644.2	K _{1n}	-56.5	20.0	32.3	47.7	0.0
热成因气	大 72-76	1565.6~1572.8	K _{1n}	-49.8*	49.4	26.0	23.3	1.3
	碧 38-30	1455.9~1466.9	K _{1y}	-50.5*	45.8	30.4	22.0	1.8
	碧 26-34	1442.4~1460.3	K _{1y}	-49.3*	44.6	29.8	25.5	0.0
	敖 250-78	1118.8~1125.3	K _{1y}	-43.4*	46.2	31.5	21.8	0.5
	长 501	573.7~591.1	K _{1q}	-31.3*	40.2	23.6	27.2	9.0

a) *表示热成因气轻烃, 由罗霞提供

机质, 可以将沉积有机质分解为简单分子, 如甲烷、二氧化碳和轻烃等.

通过对 5 个生物气田(藏)天然气轻烃组成分析, 认为涩北 1 号气田、保山气田和葡浅气藏天然气轻烃可能主要是由微生物降解有机质形成的, 主要有 3 个方面的证据.

(1) 生物气轻烃中具有高含量的异构烷烃. 异构烷烃的成因与微生物作用有密切的关系. Kaneda^[33]指出在细菌类脂物中 2-甲基羧酸和 3-甲基羧酸相当普遍, Hartgers 等^[34]认为异构烷烃来源主要与微生物降解作用有关, 微生物体中含有这类结构的烷烃、酸和醇. 因此, 微生物作用形成的轻烃具有一个重要特点是异构烷烃含量高, 王铁冠等^[35]对板桥原油轻烃研究发现轻烃中异构烷烃含量很高, 而芳烃和环烷烃含量很低, 认为与细菌降解有机质成因有关. 在 5 个生物气田(藏)中, 保山气田、涩北 1 号气田和葡浅气藏天然气轻烃中异构烷烃含量很高, 大于 40%, 异构烷烃含量的分布与生物气 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值呈明显的负相关性(图 4), 生物气碳同位素分馏与有机质经微生物作用的地温有很大关系, 随着地温增高, $\delta^{13}\text{C}_1$ 值逐渐增加^[36], 在松辽盆地浅层烃源岩有机质类型基本相似, 但由于葡浅气藏分布区烃源岩埋藏浅, 地温较低, 微生物作用较强, 生物气甲烷碳同位素较轻, 同时, 由于微生物作用生成的轻烃中异构烷烃含量较高, 而阿拉新气田和敖南气藏由于埋藏较深, 地温增高, 形成的生物气富集 ^{13}C , $\delta^{13}\text{C}_1$ 值增加, 尽管仍然存在微

生物作用, 但由于地温逐渐增高, 有机质经热作用或低温催化作用加强, 使得与催化成因有关的环烷烃等化合物含量增加, 从而使异构烷烃的相对含量降低. 异构烷烃和 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值之间的负相关性说明微生物作用对轻烃中异构烷烃生成具有重要影响, 在葡浅气藏、保山气田和涩北 1 号气田异构烷烃较高, 甲烷碳同位素较轻, 同时也具有甲烷氢同位素也较轻的分布特征(表 1), 涩北 1 号气田由于该区高地层水矿化度对氢同位素的影响, 分布具有异常. 另外, 也注意到葡浅气藏由于异构烷烃含量很高而偏离其他气田(藏)样品组成的相关关系, 而且前面也提到该气藏在天然气乙烷含量和 CO_2 含量等方面与其他气田(藏)之间存在显著差异, 表明葡浅气藏在天然气来源的复杂性, 有待进一步研究. 但是, 从甲烷碳氢同位素和异常高含量的异构烷烃分布等总体分析, 葡浅气藏烃类气体主要由微生物成因是比较认可的.

(2) 轻烃分布具有 2, 2-二甲基丁烷和 2-甲基戊烷优势. 微生物降解作用形成的轻烃在异构烷烃分布中具有 2, 2-二甲基丁烷和 2-甲基戊烷优势. Hunt 等^[30]根据实验室内对发呢醇、 β -胡萝卜素等在金属罐和浆液瓶中模拟结果表明, 在产物中检测到 2, 2-二甲基丁烷和 2-甲基戊烷等甲基烷烃, 在保山气田、涩北 1 号气田和葡浅气藏天然气 C₆ 异构烷烃分布中, 2, 2-二甲基丁烷和 2-甲基戊烷相对含量很高, 占 40%~82%, 平均 67%, 而在阿拉新气田和敖南气藏

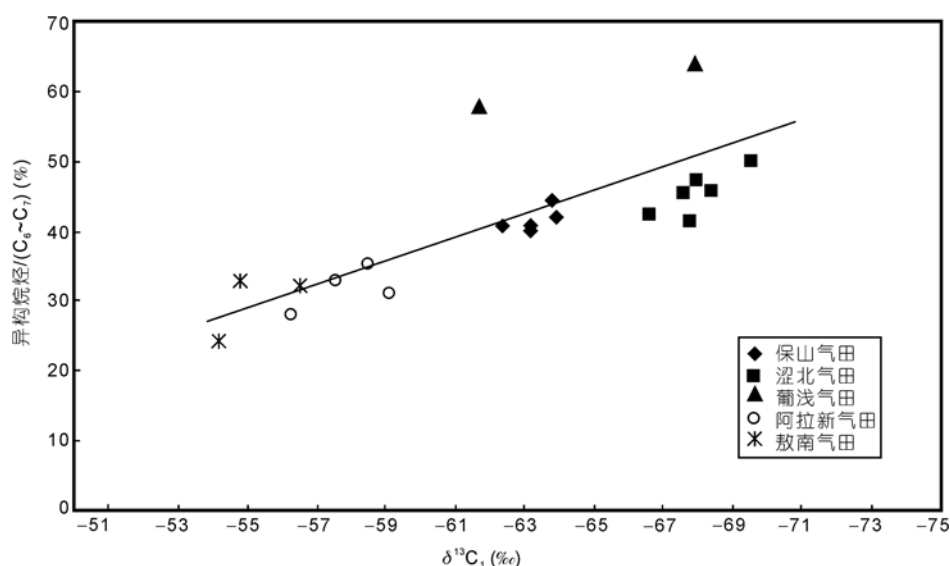


图4 生物气 C₆~C₇ 异构烷烃含量与 δ¹³C₁ 值之间的关系

异构烷烃含量与 δ¹³C₁ 值之间的相关关系: ① $y = -1.31x - 43.1$, $R^2 = 0.9$ (不含葡浅气藏); ② $y = -1.51x - 51.6$, $R^2 = 0.6$ (含葡浅气藏)

中, 这些异构烷烃含量相对较低, 一般小于 40%, 不同气田天然气轻烃异构烷烃组成的这种差异可能反映了保山气田、涩北 1 号气田和葡浅气藏天然气轻烃成因可能与微生物降解作用有很大关系。

(3) 含有一定量的苯和甲苯化合物。一般认为轻烃中苯和甲苯主要来源于腐殖型有机质或有机质在高演化阶段的热解产物, 因此, 苯和甲苯含量常被用来判识天然气来源和形成演化阶段。但 Hunt 等^[30]在厌氧环境中对 β-胡萝卜素开展生物模拟实验研究时检测出甲苯等化合物, 在对处于瓦尔维斯湾强还原环境中现代海洋沉积物中轻烃分布研究证实, 甲苯占表层沉积物 C₄~C₇ 轻烃含量的 70%, 说明厌氧生物的降解作用可以生成甲苯。在对涩北 1 号气田浅层沉积物中通过热解析方式测定的吸附轻烃中苯和甲苯含量非常高(图 5), 占 C₆ 和 C₇ 轻烃的 85%, 浅层沉积物中吸附有大量的轻芳烃, 根据实验有机质在 119℃ 下加热 15 min 都没有甲苯生成^[30], 涩北气田地温梯度为 3.78℃/100 m, 在埋深 1500 m 处的地温为 67.5℃, 通过有机质热降解作用形成轻烃的可能性不大, 低温微生物作用可以形成苯和甲苯等化合物。因此, 苯和甲苯可作为轻烃微生物成因的一个辅助证据。在 5 个生物气田天然气轻烃中均检测出一定量的苯和甲苯化合物(表 2), 表明这些轻烃来源与低温微生物作用有关。

通过以上分析, 认为保山气田、涩北 1 号气田和

葡浅气藏生物气轻烃生成可能主要为微生物作用。

5.2 催化作用

催化作用是轻烃形成的一个主要机理。关于轻烃的催化成因主要有两种, 一种是 Mango^[37]认为过渡金属是轻烃生成的催化剂, 石蜡和氢由于酯根分解而来, 在催化剂作用下 C—C 键断裂和重组而形成轻烃。轻烃的另一种催化裂解成因是路易斯酸作催化剂, 使得长链烷烃裂解成大量的低分子异构烷烃, Kissin^[24]研究表明, 黏土有机质的复合物在缓慢加热条件下会脱酸, 形成烷烃、环烷烃和芳烃, 一般认为在中温(<125℃)下以催化裂解为主, 高温下则以热裂解(自由基断裂)为主^[24]。

在表 2 中保山气田和阿拉新气田、敖南气藏轻烃中环烷烃含量很高, 在保山气田、阿拉新气田和敖南气藏中环烷烃分别占 51.5%、44.1%和 53.2%。关于环烷烃来源 Thompson^[23,38]认为轻环烷烃是由重的多环先驱物热降解形成的, 但 Mango^[26]认为通过多环先驱物在地质温度下很难降解成轻环烷烃, 环断裂需要很高的活化能, 胆甾烷在热降解条件下可以将烷基完全断裂(4 周时间, 330℃), 但只生成少量的轻环烷烃, 在较高的温度下可能生成少量的环烷烃。保山盆地新近系埋藏深度多在 700~1200 m 之间, 镜质体反射率小于 0.5%^[39]; 涩北气田地温梯度为 3.78℃/100 m, 在埋深 1800 m 处(一般认为是生物气勘探埋

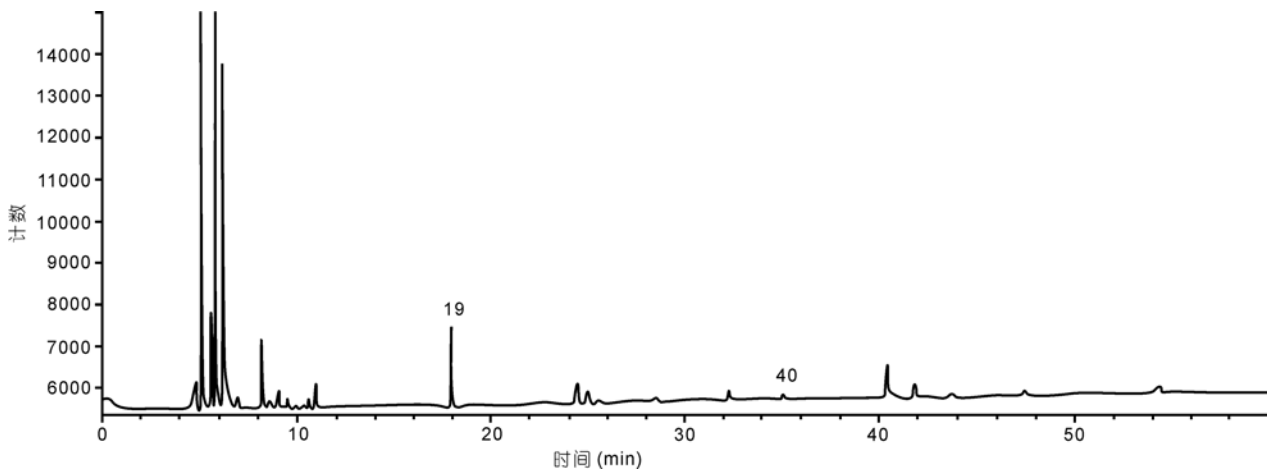


图 5 柴达木盆地东部涩 23 井 549 m 灰色泥岩热解吸气的轻烃色谱图(100℃)

深下限)的地温为 78.8℃; 松辽盆地北部浅层嫩四段烃源岩底界最大埋深不超过 1200 m, 有机质成熟度均小于 0.7%, 嫩江组三、二段烃源岩大部分地区有机质成熟度小于 0.7%, 地温小于 75℃¹⁾, 因此, 综合分 3 个盆地烃源岩成熟度 R_o 均小于 0.7%, 经历的最大地温小于 80℃. 显然这些地区不具有多环先驱物热降解形成的温度条件. 高环烷烃的来源可能与腐殖型烃源岩有关, 在煤成气轻烃中环烷烃的含量非常高^[40], 但是, 与生物气伴生的轻烃中高含量环烷烃分布并非与烃源岩有机质类型有相关关系, 如在三湖地区烃源岩有机质类型以陆源腐殖型为主, 但轻烃中的环烷烃相对含量并不高, 但是, 在敖南气藏和阿拉新气田分布区, 烃源岩有机质类型主要为 II 型, 但天然气轻烃中的环烷烃含量反而更高.

因此, 认为生物气轻烃中较高含量环烷烃成因与催化作用有关, 根据 Mango^[37]研究在还原条件下过渡金属是轻烃生成的良好催化剂, 催化作用经过 3-, 5-和 6-环状化合物中间体, 在 Zr 和 Ti 等过渡金属的催化下, 有利于 1,3-二取代基环戊烷环状化合物形成, 在 Ti 等过渡金属的催化作用下有助于 1,3-二取代基环己烷环状化合物形成. Mango^[25]通过对正十八烷和胆甾烷模拟后证实无催化剂下胆甾烷在热降解条件下可以将烷基完全断裂, 胆甾烷只生成少量的轻环烷烃, 但在催化作用下可以生成丰富的环烷烃. 图 6 为 $C_6\sim C_7$ 轻烃中环烷烃含量与 $\delta^{13}C_1$ 值关系, 两者之间具有负相关关系, 随着 $\delta^{13}C_1$ 值的增加, 环烷

烃含量增高, 这可能是在低温条件下, 随着地温增加以催化作用为主, 使得生成的轻烃中环烷烃含量增高.

催化作用对烃类的生成作用已无可非议, 在低温阶段催化对烃类的生成作用也有一些报道, 徐永昌等^[41]研究认为过渡带气(主要由催化作用形成的)是在 $R_o=0.3\%\sim 0.6\%$ 范围, 在过渡带演化阶段, 正是黏土矿物催化最为活跃的阶段. Mango 认为低温阶段黏土矿物中的过渡金属催化作用活性很强, 没有明显的温度下限(私人通信), 认为在催化作用下气体大量生成的温度在 50℃左右, 并且催化作用的进行与气体排气过程有很大的关系, 开放体系下有利于催化作用进行, 因此, 认为在低温阶段黏土矿物中的过渡金属催化作用可能是生物气中环烷烃形成的主要原因.

6 成因意义

生物气轻烃成因及分布的研究可以深化对有机质在低演化阶段轻烃生成机理, 完善有机质在成气过程中轻烃生成演化序列, 同时为低演化阶段天然气成因研究提供依据.

6.1 完善轻烃生成演化序列

通过对生物气中轻烃分布及成因研究, 可以深化有机质在低演化阶段生成的轻烃机理和分布特征,

1) 李剑, 罗霞, 等. 松辽盆地生物气生成条件研究. 中国石油勘探开发研究院廊坊分院, 2008

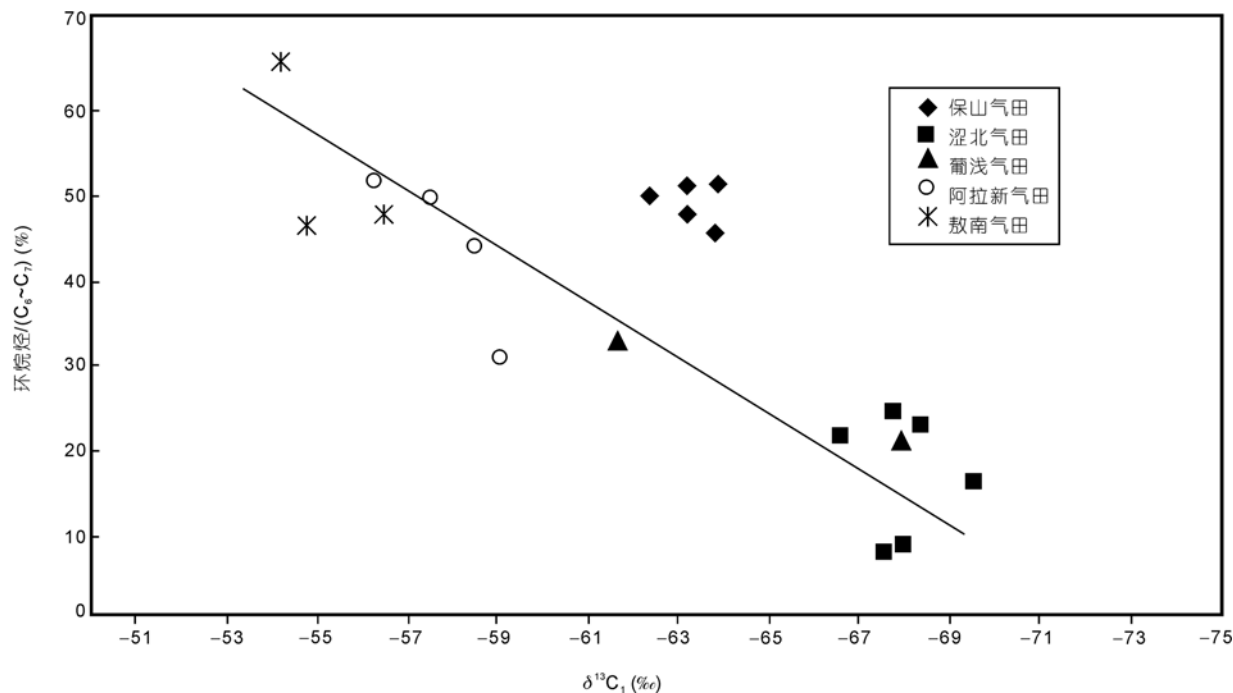


图6 生物气 C₆~C₇ 环烷烃含量与 δ¹³C₁ 值之间的关系
相关关系: $y=2.6x+198.4$, $R^2=0.65$

完善轻烃有机质在地质演化过程的生成机理. 轻烃生成有多种机理如热裂解作用、催化作用(过渡金属催化和酸性黏土催化)和微生物作用, 在不同演化阶段, 轻烃生成的机理是有差异. 以前对轻烃在高温阶段的热裂解和热催化裂解研究的很多, 但对在 $R_o < 0.5\%$ 的地质条件下轻烃生成及分布研究很少, 通过对低演化阶段天然气轻烃的生成及分布研究可以为完善在地质演化过程轻烃生成的演化序列提供重要的依据.

有机质在地质演化序列中, 在不同演化阶段轻烃的生成机理可能不同, 在低演化生物气生成阶段, 轻烃的生成主要以微生物作用和催化作用为主, 在低温条件下, 由于细菌作用活跃, 轻烃生成以微生物作用为主, 表现出异构烷烃含量高特点, 如涩北 1 号气田和葡浅气藏, 而随着地温增加, 轻烃生成逐渐过渡到以过渡金属催化作用为主, 表现出环烷烃含量高特点, 如阿拉新气田和敖南气藏, 微生物作用最有利的地温为 35~45℃, $R_o < 0.3\%$, 而催化作用主要发生在地温为 50~85℃, $R_o = 0.3\% \sim 0.6\%$ ^[41]. 保山盆地烃源岩成熟度 R_o 可达 0.31%~0.45%, 地温梯度为 3.3℃/100 m^[13], 烃源层地温分布在 44~56℃, 正处于微生物作用为主和催化作用为主的过渡阶段. 保山

气田天然气异构烷烃和环烷烃含量均较高, 轻烃生成可能主要由微生物和催化共同作用的结果, 在低温阶段烃类生成以生物作用为主, 轻烃相对含量组成中异构烷烃含量较高, 随着地温增加, 逐渐过渡到以催化作用为主, 生成轻烃的总量和环烷烃相对含量是逐渐增加的, 而异构烷烃相对含量是逐渐降低的, 因此, 保山气田轻烃组成表现出异构烷烃和环烷烃相对含量均较高的分布特点. 刘树根等^[42]和徐永昌等^[43]均提到保山气田生物气有催化过渡带气的贡献, 这些进一步说明保山气田生物气轻烃生成可能主要由微生物和催化共同作用的. 因此, 通过对与生物气伴生的轻烃组成研究, 可以完善轻烃生成的演化序列, 为轻烃在油气地质应用研究中提供理论基础.

6.2 深化低演化阶段天然气成因的认识

研究低演化阶段天然气轻烃的生成及分布特征可以进一步深化天然气成因类型的认识, 在低演化阶段, 天然气轻烃分布主要受微生物作用和低温催化作用. 在低演化阶段, 天然气成因类型主要有生物气和热催化过渡带气(现称为低熟气)^[4], 严格鉴别这两种成因天然气类型目前存在一定的难度.

低演化阶段天然气轻烃的生成和分布研究虽然不能完全解决生物气和低熟气的鉴别问题,但对识别这两种成因天然气将会发挥一定作用,在 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值 $<-60\%$ 的涩北1号气田和葡浅气藏,天然气甲烷碳同位素很轻,与微生物作用有关的异构烷烃含量很高,反映天然气成因以微生物作用为主,而在 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值 $>-60\%$ 的阿拉新气田和敖南气藏,与催化作用有关的环烷烃含量很高,反映这些气田天然气除微生物作用之外,还有热催化过渡带气的混合.保山气田天然气轻烃中的环烷烃含量很高,可能有低温热催化过渡带气的混合,这一观点在刘树根等^[42]和徐永昌等^[43]的著作中已有论述.因此,通过轻烃成因和分布的研究可以为判识低演化阶段天然气来源提供依据.

7 结论

(1) 5 个气田(藏)天然气甲烷碳、氢同位素均比较

轻,具有生物气地球化学特征,根据 Whiticar 生物气成因分类,涩北1号气田生物气为 CO_2 还原生物化学作用形成,保山气田、葡浅气藏生物气为乙酸发酵和 CO_2 还原成气两种作用的混合成因,阿拉新气田和敖南气藏天然气主要为二氧化碳还原作用,可能有少量热成因气的混合.

(2) 生物气中轻烃异构烷烃含量与 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值呈负相关关系,在涩北1号气田、葡浅气藏和保山气田均较高;环烷烃含量与 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值呈正相关关系,在阿拉新气田、敖南气藏和保山气田中含量较高.

(3) 低演化阶段生物气轻烃成因主要有微生物作用和低温催化作用两种机制,在涩北1号、葡浅气藏可能以微生物作用为主,阿拉新、敖南气田可能以低温催化作用为主.保山气田为两种成因作用.

(4) 生物气轻烃成因可以为完善轻烃生成的演化序列和鉴别低演化阶段天然气成因类型提供依据.

致谢 戴金星院士和审稿人提出建设性意见,孙庆伍技术员为本文实验分析提供了帮助,在此表示衷心感谢.

参考文献

- Martini A M, Budai J M, Walter L M, et al. Microbial generation of economic accumulations of methane within a shallow organic-rich shale. *Nature*, 1996, 383: 155—158
- Lin C M, Gu L X, Li G Y, et al. Geology and formation mechanism of late Quaternary shallow biogenic gas reservoirs in the Hangzhou Bay area, eastern China. *AAPG Bull*, 2004, 88: 613—625
- Stadnitskaia A, Ivanov M K, Poludetkina E N, et al. Sources of hydrocarbon gases in mud volcanoes from the Sorokin Trough, NE Black Sea, based on molecular and carbon isotopic compositions. *Mar Petrol Geol*, 2008, 25: 1040—1057
- 徐永昌, 王志勇, 王晓锋, 等. 低熟气及我国典型低熟气. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2008, 38: 87—93
- 张水昌, 赵文智, 李先奇, 等. 生物气研究新进展与勘探策略. *石油勘探与开发*, 2005, 32: 90—96
- 帅燕华, 张水昌, 赵文智, 等. 陆相生物气纵向分布特征及形成机理研究——以柴达木盆地涩北1号为例. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2007, 37: 46—51
- 刘文汇, 徐永昌, 史继扬, 等. 生物-热催化过渡带气形成机制及演化模式. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 1996, 26: 511—517
- 戴金星, 陈英. 中国生物气中烷烃组分的碳同位素特征及其鉴别标志. *中国科学 B 辑*, 1993, 23: 303—310
- 刘文汇, 徐永昌, 雷怀彦. 生物-热催化过渡带气及其综合判识标志. *矿物岩石地球化学通报*, 1997, 16: 51—54
- 徐永昌, 刘文汇, 沈平. 陆良、保山气藏碳、氢同位素特征及纯生物乙烷发现. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2005, 35: 758—764
- 肖芝华, 胡国艺, 李剑, 等. 云南保山、陆良和曲靖盆地低演化天然气轻烃分布特征及其意义. *天然气地球科学*, 2006, 17: 173—176
- 胡国艺, 单秀琴, 李志生, 等. 流体包裹体烃类组成特征及对天然气成藏示踪作用——以鄂尔多斯盆地西北部奥陶系为例. *岩石学报*, 2005, 25: 1461—1466
- 王嫩范. 陆良与保山盆地第三系浅层气田开发规律探讨. *西南石油学院学报*, 2004, 26: 29—33
- 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
- 顾树松, 周嘉红. 柴达木盆地东部第四系天然气地化特征与分类. *天然气工业*, 1993, 13: 1—6
- Gutsalo L K, Plotnikov A M. The origin identification of methane and carbon dioxide by the carbon isotope system of CH_4 and CO_2 in the earth. *Bull Soviet Acad Sci*, 1981, 259: 470—473
- Schoell M. The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins. *Geochim Cosmochim Acta*, 1980, 44: 649—661

- 18 Rice D D, Claypool G E. Generation, accumulation and resource potential of biogenic gas. AAPG Bull, 1981, 65: 5—25
- 19 Whiticar M J, Faber E, Schoell M. “Biogenic” methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation-isotopic evidence. Geochim Cosmochim Acta, 1986, 50: 693—709
- 20 Whiticar M J. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. Chem Geol, 1999, 161: 291—314
- 21 Tissot B P, Welte D H. Petroleum Formation and Occurrence: A New Approach to Oil and Gas Exploration. New York: Springer Verlag, 1978. 50—70
- 22 Leythaeuser D, Schaefer R G, Cornford C. Generation and migration of light hydrocarbon (C₂—C₇) in sedimentary basin. Org Geochem, 1979, 1: 191—204
- 23 Thompson K F M. Classification and thermal history of petroleum based on light hydrocarbons. Geochim Cosmochim Acta, 1983, 47: 303—316
- 24 Kissin Y V. Catagenesis and composition of light cycloalkanes in petroleum. Org Geochem, 1990, 15: 575—594
- 25 Mango F D. The origin of light hydrocarbon in petroleum: A kinetic test of the steady state catalytic hypothesis. Geochim Cosmochim Acta, 1990, 54: 1315—1323
- 26 Mango F D. The origin of light hydrocarbons in petroleum——Ring preference in the closure of carbocyclic rings. Geochim Cosmochim Acta, 1994, 58: 895—901
- 27 Mango F D. The light hydrocarbons in petroleum: A critical review. Org Geochem, 1997, 26: 417—440
- 28 Mango F D. The origin of light hydrocarbons. Geochim Cosmochim Acta, 2000, 64: 1265—1277
- 29 Hunt J M. Origin of gasoline range alkanes in the deep sea. Nature, 1975, 254: 411
- 30 Hunt J M, Huc A Y, Whelan J K. Generation of light hydrocarbons in sedimentary rocks. Nature, 1980, 288: 688—690
- 31 Whelan J K, Hunt J M. C₁—C₈ hydrocarbons in Leg 64 sediments, Gulf of California. In: Curray J, Moore D G, eds. Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. Washington: Gort Printing Office, 1982. 763—779
- 32 Schaefer R G. C₂—C₈ hydrocarbons in sediments from Deep Sea Drilling Project, Leg71, Site 5511, Falkland plateau, South Atlantic. In: Ludcuig W J, Krashennnikow V A, eds. Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. Washington: Gort. Printing Office, 1983. 1033—1043
- 33 Kaneda T. Fatty acids in the genus *Bacillus*: An example of branched-chain preference. Bacteriol Rev, 1977, 41: 371—418
- 34 Hartgers W A, Damste J S, Requejo A G, et al. Evidence for only minor contributions from bacteria to sedimentary organic carbon. Nature, 1994, 369: 6477
- 35 王铁冠, 钟宁宁, 侯读杰, 等. 细菌在板桥凹陷生烃机制中的作用. 中国科学 B 辑, 1995, 25: 882—889
- 36 钱贻伯, 连莉文, 陈文正, 等. 生物气形成过程中 CH₄ 碳同位素变化规律的研究. 石油学报, 1998, 19: 29—33
- 37 Mango F D. Transition metal catalysis in the generation of petroleum and natural gas. Geochim Cosmochim Acta, 1992, 56: 553—555
- 38 Thompson K F M. Light hydrocarbons in subsurface sediments. Geochim Cosmochim Acta, 1979, 43: 657—672
- 39 陈义才, 罗小平, 沈忠民, 等. 保山盆地新近系生物气资源及勘探前景. 天然气地球科学, 2008, 19: 618—622
- 40 胡国艺, 李剑, 李谨, 等. 判识天然气成因的轻烃指标探讨. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2007, 37(增刊 II): 111—117
- 41 徐永昌, 沈平, 刘文汇, 等. 一种新的天然气成因类型——生物-热催化过渡带气. 中国科学 B 辑, 1990, 20: 975—980
- 42 刘树根, 戴苏兰, 赵永胜, 等. 云南保山盆地烃源岩及天然气生成特征. 天然气工业, 1998, 18: 18—24
- 43 徐永昌, 沈平, 郑建京, 等. 云南中-小盆地低演化天然气地球化学特征. 科学通报, 1999, 44: 887—890