

文章编号: 1000-0550(2013)01-0176-08

# 珠江口盆地番禺低隆起—白云凹陷北坡 干酪根热演化模拟与生烃<sup>①</sup>

傅飘儿 李晓亚 汤庆艳 张铭杰 丛亚楠 张同伟

(兰州大学西部环境与气候变化教育部重点实验室 地质科学与矿产资源学院 兰州 730000)

**摘要** 通过密封金管—高压釜体系对珠江口盆地番禺低隆起—白云凹陷北坡恩平组炭质泥岩的干酪根(PY)在24.1 MPa压力、20℃/hr(373.5~526℃)和2℃/h(343~489.2℃)两个升温速率条件下进行热模拟生烃实验,分析气态烃(C<sub>1-5</sub>)和液态烃(C<sub>6-14</sub>和C<sub>14+</sub>)的产率,以及沥青质和残余有机质碳同位素组成。同时与Green River页岩(GR)和Woodford泥岩(WF)的干酪根,分别代表典型的I型和II型干酪根进行对比研究。结果显示PY热演化产物中总油气量明显低于GR和WF干酪根,且气态烃(C<sub>1-5</sub>)最高产率是液态烃的1.5倍,揭示恩平组炭质泥岩主要以形成气态烃为主。在热演化过程中,有机质成熟度和母质类型是控制油气比的主要因素,气态烃和轻烃的产率比值主要受热演化成熟度的影响。干酪根残余有机质碳同位素和沥青质碳同位素在热演化过程中受有机质成熟度的影响较小,δ<sup>13</sup>C<sub>残余</sub>和δ<sup>13</sup>C<sub>沥青质</sub>可以间接反映原始母质的特征,为高演化烃源岩油气生成提供依据。

**关键词** 珠江口盆地 干酪根 热模拟 热演化成熟度 碳同位素组成

**第一作者简介** 傅飘儿 女 1984年出生 博士研究生 同位素地球化学 E-mail: fupe09@lzu.edu.cn

**通讯作者** 李晓亚 女 E-mail: lixiaoya0587@126.com

**中图分类号** P593 **文献标志码** A

## 0 前言

珠江口盆地是中国南海大陆边缘盆地北部最大的中生代沉积盆地,具有丰富的石油和天然气资源。其中番禺低隆起—白云凹陷北坡已勘探出纯烃气藏、二氧化碳气藏和高氮气藏<sup>[1]</sup>,天然气及凝析油主要来自下渐新统恩平组河沼相煤系烃源岩<sup>[1~3]</sup>。

沉积盆地油气的形成过程是干酪根有机大分子在漫长的地质时间内缓慢热裂解生成石油和天然气的化学动力学过程,受地层温度、时间和压力等因素的综合影响。干酪根热演化模拟实验中温度和时间对反应速度的补偿关系可以使未熟或低熟有机质在高温高压条件下短时间热解生烃,从而再现地质条件下低温、长时间的有机质演化过程<sup>[4~9]</sup>。自上世纪90年代以来,在热演化模拟实验基础上,结合碳同位素分馏模型,发展了碳同位素动力学。烃类气体的碳同位素组成已被广泛应用于气源岩的有机质类型、成熟度判别对比,天然气的成因评价与成藏历史研究等方面,并取得了良好的效果<sup>[10~15]</sup>。但大量研究也已

认识到,诸多地质因素如细菌的降解作用、天然气运移及气藏形成后遭受的各种次生作用等都会明显影响并改变天然气中烃类气体的碳同位素组成<sup>[16~21]</sup>。因此,热演化过程中干酪根的碳同位素组成变化研究就显得尤为重要。

本文选择珠江口盆地PY33-1-1钻井岩芯中恩平组成熟度相对较低的全岩样品,对其分离的干酪根进行热模拟实验,并与典型的低成熟度的I型和II型干酪根进行对比。从分子级水平(C<sub>1-5</sub>, C<sub>6-14</sub>, C<sub>14+</sub>)对热演化过程中不同类型干酪根的成烃特征进行了讨论,分析了影响油气比的因素。同时结合热解产物中沥青质和残余有机质碳同位素组成的分布规律,探讨其对有机质母质类型的恢复与判别的重要意义。

## 1 地质概况

珠江口盆地处于太平洋、印度洋和欧亚三大板块交汇处,是在加里东、海西、燕山期褶皱基底上形成的含油气盆地<sup>[22]</sup>,形成时代为晚白垩世—古近纪,盆地基底为中生代火成岩和变质岩的复合体。盆地由北

①国家重点基础研究发展计划(973计划)(编号:2012CB214701)、教育部科学技术研究重大项目(编号:311010)、国家自然科学基金项目(批准号:41072056, 91014003, 40873005, 20100559和40772058)、国家科技重大专项(编号:2008ZX05025-006)和中国科学院广州地球化学研究所地球化学国家重点实验室开放基金( OGL-200919)资助。  
收稿日期:2011-12-12; 收修改稿日期:2012-03-15

表 1 全岩有机地球化学参数

Table 1 Geochemical characteristics for the studied source rock samples

岩石	TOC/	$S_1$ /	$S_2$ /	$S_3$ /	$T_{max}$ /	HI/	OI/	干酪根		
	wt. %	mg HC/g 岩石	mg HC/g 岩石	mg HC/g 岩石	°C	mg HC/g TOC	mg CO <sub>2</sub> /g TOC	编号	类型	TOC/wt. %
恩平组炭质泥岩	4.32	0.98	6.49	0.56	458	150	13	PY	Ⅲ	72.2
Woodford 泥岩	4.02	—	26.7	0.68	451	664	17	WF	Ⅱ	63.9
Green River 页岩	20.7	5.7	180.2	23.6	440	872	114	GR	Ⅰ	69.6

北向南分为北部隆起带、北部拗陷带、中央隆起带、南部拗陷带和南部隆起带 5 个构造单元, 各个构造单元又分为若干个凹陷和低隆起<sup>[1~3, 23]</sup>。

番禺低隆起—白云凹陷北坡位于南海北部大陆边缘陆坡深水区, 面积约 7 500 km<sup>2</sup>, 发育有始新统文昌组、下渐新统恩平组和上渐新统珠海组 3 套烃源岩, 其中恩平组煤系烃源岩是该区主要的油气来源<sup>[23]</sup>。烃源岩的演化程度均较高, 文昌组烃源岩现今处于高成熟—过成熟和成熟—高成熟阶段, 恩平组烃源岩为成熟—高成熟阶段。

## 2 样品与实验

### 2.1 样品

珠江口盆地番禺低隆起—白云凹陷北坡 PY33-1-1 钻井岩芯中恩平组灰色炭质泥岩 (4 296 ~ 4 297 m) 具有较高的有机质丰度。TOC = 4.32%,  $S_1$  = 0.98 mgHC/g 岩石,  $S_2$  = 6.49 mgHC/g 岩石,  $S_3$  = 0.56 mgCO<sub>2</sub>/g 岩石,  $T_{max}$  达 458°C, 氢指数 (HI) 和氧指数 (OI) 分别为 150 mgHC/gTOC 和 13 mgCO<sub>2</sub>/gTOC, 为Ⅲ型干酪根的特征。本文对恩平组样品分离所得的干酪根 (PY) 进行热模拟实验研究, 并与由 Green River 页岩及 Woodford 泥岩提取的Ⅰ型干酪根 (GR) 和Ⅱ型干酪根 (WF) 进行对比。GR 和 WF 的干酪根样品由美国联邦地质调查局提供。全岩有机地球化学参数见表 1。

### 2.2 实验

样品粉碎至 80 ~ 100 目, 用分析纯盐酸和蒸馏水以 1:1 的比例浸泡 4 h, 用盐酸和氢氟酸分别在水浴 (温度 ≤ 80°C) 上加热 8 h 后离析并用去离子水洗净, 经盐酸和氢氟酸反复多次处理后, 用蒸馏水冲洗至中性, 除去硅酸盐和碳酸盐类矿物, 烘干制备成干酪根。

#### 2.2.1 热模拟实验

密封金管—高压釜体系热模拟实验由中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室完成, 实验仪器组成及实验流程见文献<sup>[6, 24~26]</sup>。

将制备好的干酪根 (20 ~ 50 mg) 在氩气环境下

封装在金管反应器中, 恒压模式下 (24.1 MPa) 分别以 20°C/h 和 2°C/h 的升温速率进行加热。实验中选用 24.1 MPa 的围压主要由于该压力较接近有机质转化成烃的地质压力且可以确保金管反应器在干酪根热解过程中不会爆裂<sup>[27]</sup>。到达设定温度后, 取出相应的高压釜, 待冷却后取出金管。将金管置于真空系统中, 在封闭条件下用针扎破, 待气体从金管中释放出来并充分混合后 (约 30 s), 通过进样阀使气体自动进入 Agilent Technologies 6890N 气相色谱, 进行 C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> 气态烃组分分析, 采用外标法进行定量, 相对误差 < 0.5%<sup>[28]</sup>。

气态烃分析结束后, 将剩余气体用液氮杯冷凝收集于 4 ml 小瓶中, 迅速注入 2 ml 正戊烷溶剂, 并将金管剪开置于溶液中, 同时加入 50 μL 浓度为 0.51 mg/ml 的内标溶液 (氘代 C<sub>24</sub> 烷烃, 正戊烷溶解)。混合均匀后用 Agilent Technologies 6890N 气相色谱对 C<sub>6-14</sub> 进行定量分析。色谱条件: Quadax 色谱柱 (50 m × 0.25 mm), 初始温度 30°C, 恒温 5 min, 以 3°C/min 的升温速率升至 290°C, 恒温 30 min。

分析后的金管用二氯甲烷萃取 C<sub>14+</sub> 液态烃, 同时收集残余有机质。由称重法获得 C<sub>14+</sub> 液态烃的重量, 并通过离心分离法分离出沥青质。

#### 2.2.2 碳同位素分析

干酪根不同温度的裂解产物 (残余有机质和沥青质) 以及干酪根的碳同位素组成由中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室 Delta Plus XL 同位素比值质谱仪测定。每个样品重复测定两次以上, 取平均值。总碳同位素测定是用国家一级标样 (碳黑,  $\delta^{13}C = -36.91‰$ ) 来校准, 分析精度优于 ±0.2‰。

## 3 结果

### 3.1 气态烃 (C<sub>1-5</sub>) 和液态烃 (C<sub>6-14</sub> 和 C<sub>14+</sub>) 产率

干酪根 PY 热演化过程中 C<sub>1-5</sub>、C<sub>6-14</sub> 和 C<sub>14+</sub> 液态烃具有不同的变化趋势 (表 2)。

表2 干酪根热模拟成烃产率(产烃量按每克有机碳计算)

Table 2 Hydrocarbon yields from the kerogen pyrolysis

$T/^\circ\text{C}$	$R_o/\%$	$C_{1-5}/(\text{mg/g})$	$C_{6-14}/(\text{mg/g})$	$C_{14+}/(\text{mg/g})$	$T/^\circ\text{C}$	$R_o/\%$	$C_{1-5}/(\text{mg/g})$	$C_{6-14}/(\text{mg/g})$	$C_{14+}/(\text{mg/g})$
PY (20°C/h)					PY (2°C/h)				
373.5	0.7	1.19	6.11	30.76	343.0	0.7	1.42	6.24	36.86
387.3	0.8	2.42	8.73	42.66	359.0	0.8	3.50	7.66	45.68
401.0	0.9	4.34	11.72	39.20	375.9	1.0	7.01	10.47	41.81
416.5	1.0	9.30	17.60	33.12	389.0	1.1	22.14	17.18	36.30
433.2	1.2	19.55	13.84	26.55	405.7	1.3	29.09	13.78	30.16
448.9	1.4	30.66	10.87	20.74	425.1	1.6	42.51	11.07	21.39
464.5	1.6	44.68	9.13	14.41	440.7	1.8	59.86	9.03	14.67
479.8	1.8	57.34	7.20	13.36	457.1	2.1	73.55	6.76	12.96
495.2	2.1	63.49	5.14	12.48	473.4	2.5	82.08	5.12	13.06
510.8	2.4	67.42	4.42	13.18	489.2	2.9	82.86	4.06	15.02
526.0	2.7	87.97	4.25	13.97					
WF (20°C/h)					WF (2°C/h)				
373.5	0.7	7.37	19.01	236.88	343.0	0.7	11.67	21.32	301.75
387.3	0.8	16.44	28.23	387.96	359.0	0.8	25.83	32.60	541.48
401.0	0.9	31.09	36.58	342.80	375.9	1.0	41.14	49.30	395.26
416.5	1.0	41.09	56.57	267.33	390.1	1.1	64.19	72.44	298.52
433.2	1.2	77.57	78.87	191.05	405.7	1.3	111.18	97.86	220.22
448.9	1.4	114.56	60.55	108.26	425.1	1.6	179.22	58.75	140.13
464.5	1.6	163.53	40.36	72.68	440.7	1.8	217.73	37.03	82.48
479.8	1.8	202.55	27.93	63.16	457.1	2.1	270.81	19.61	43.54
495.2	2.1	255.80	27.39	56.58	473.5	2.5	294.24	9.10	23.53
510.8	2.4	274.70	24.96	52.00	489.2	2.9	282.26	9.91	32.14
525.0	2.7	289.88	24.05	63.67					
GR (20°C/h)					GR (2°C/h)				
373.5	0.7	11.34	22.53	468.51	343.0	0.7	15.46	32.74	487.31
387.3	0.8	20.16	36.03	532.30	359.0	0.8	30.38	47.03	525.35
401.0	0.9	36.58	49.56	607.97	375.9	1.0	49.73	64.09	633.42
416.5	1.0	50.19	67.11	456.65	390.1	1.1	70.57	83.35	334.99
435.1	1.2	138.56	85.67	294.05	405.7	1.3	149.50	93.27	171.19
448.9	1.4	171.04	92.85	181.13	440.7	1.8	325.22	37.99	39.43
464.5	1.6	239.81	47.31	111.73	457.1	2.1	377.18	33.40	38.08
479.8	1.8	313.97	36.27	53.16	473.5	2.5	387.02	32.83	36.03
495.2	2.1	356.81	31.20	37.93					
510.8	2.4	380.38	27.42	33.32					
526.0	2.7	390.35	27.99	36.69					

备注: 气态烃的产率由外标法进行定量, 为方便对比已经将单位 ml/g 换算为 mg/g, 以下同。

(1)  $C_{1-5}$  的产率随温度的升高逐渐增加(表2), 在高温阶段(457.1°C ~ 489.2°C, 2°C/hr; 495.2°C ~ 526°C, 20°C/h) 增加的趋势渐趋平缓, 基本保持在峰值不变。

(2)  $C_{6-14}$  在 20°C/h 的升温速率下的产率由 6.11 mg/g (373.5°C, EASY%  $R_o = 0.7\%$ , 以下简称为  $R_o$ ) 迅速增加到 17.60 mg/g (416.5°C,  $R_o = 1.0\%$ ) 随后迅速减少至 4.25 mg/g (526.0°C,  $R_o = 2.7\%$ ); 2°C/h 的升温速率下的产率变化与 20°C/h 类似, 但  $C_{6-14}$  获得最大产率且开始迅速减少的转折温度点(389.0°C,  $R_o = 1.1\%$ ) 较 20°C/h (416.5°C) 低(图 1a)。

(3)  $C_{14+}$  液态烃产率的变化趋势与  $C_{6-14}$  不同(图 1b) 20°C/h 的升温速率下其产率在低温段随温度升高由 30.76 mg/g (373.5°C,  $R_o = 0.7\%$ ) 增加为 42.66 mg/g (387.3°C,  $R_o = 0.8\%$ ), 随后迅速降至 14.41 mg/g (464.5°C,  $R_o = 1.6\%$ ) 并基本保持不变(13.97 ~ 12.48 mg/g); 2°C/h 的升温速率下, 其产率由 36.86 mg/g (343°C,  $R_o = 0.7\%$ ) 增加为 45.68 mg/g (359.0°C,  $R_o = 0.8\%$ ), 之后迅速减少至 14.67 mg/g (440.7°C,  $R_o = 1.8\%$ ), 并在 440.7°C ~ 489.2°C 温度范围内 ( $R_o = 1.8\% \sim 2.9\%$ ) 趋于稳定(15.02 ~ 12.96 mg/g)。

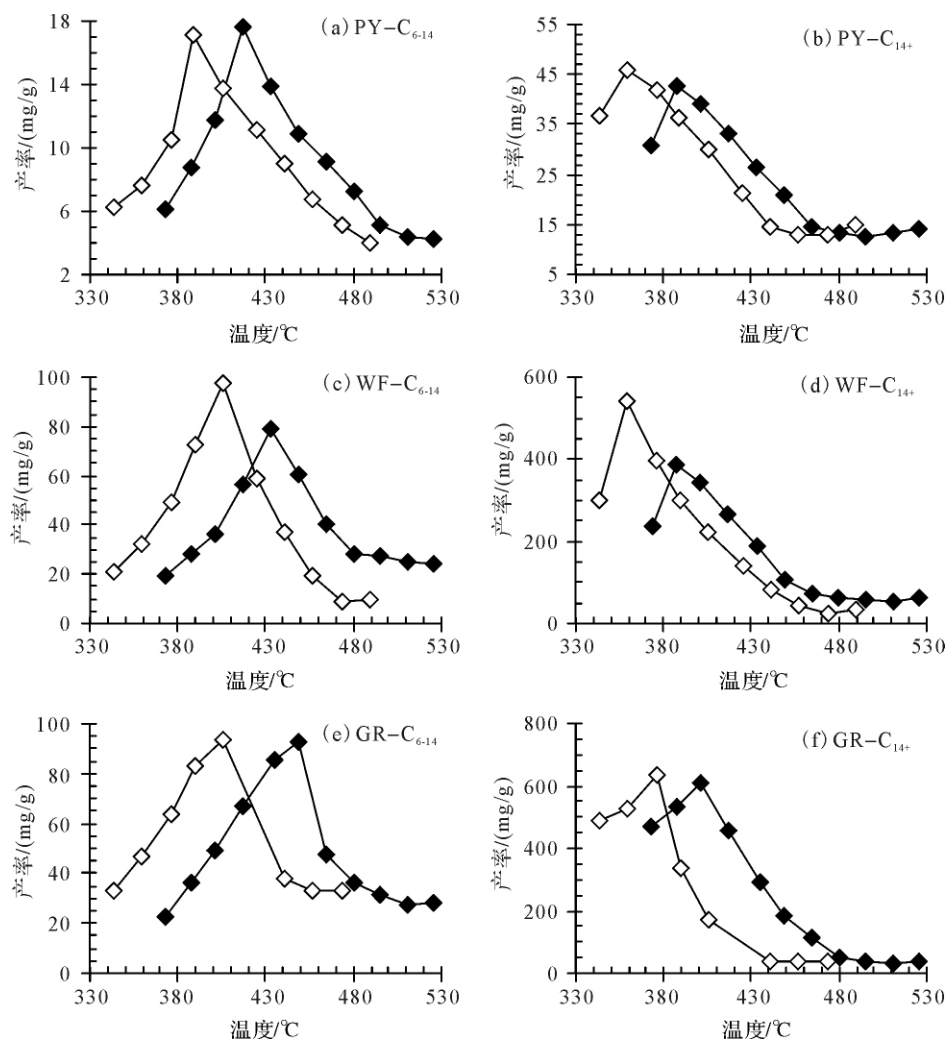


图 1 干酪根热解产物  $C_{6-14}$ 、 $C_{14+}$  液态烃产率随温度的变化关系图

Fig. 1 Changes in  $C_{6-14}$  and  $C_{14+}$  liquid hydrocarbon yields from kerogen pyrolysis as a function of temperature increase

干酪根 GR 和 WF 热模拟中,  $C_{1-5}$ 、 $C_{6-14}$  和  $C_{14+}$  热演化趋势与 PY 相似, 但产率明显较高, 且  $C_{6-14}$  和  $C_{14+}$  的最大产率的热解温度略高(图 1c~f, 表 2)。GR 中  $C_{6-14}$  最大产率为 92.85 mg/g (448.9°C,  $R_o = 1.4\%$  20°C/h) 和 93.27 mg/g (405.7°C,  $R_o = 1.3\%$ , 2°C/h)  $C_{14+}$  液态烃最大产率为 607.97 mg/g (401.0°C,  $R_o = 0.9\%$  20°C/h) 和 633.42 mg/g (375.9°C,  $R_o = 1.0\%$  2°C/h)。WF 中  $C_{6-14}$  最大产率为 78.87 mg/g (433.2°C,  $R_o = 1.2\%$ , 20°C/h) 和 97.86 mg/g (405.7°C,  $R_o = 1.3\%$  2°C/h),  $C_{14+}$  液态烃最大产率为 387.96 mg/g (387.3°C,  $R_o = 0.8\%$ , 20°C/h) 和 541.48 mg/g (359.0°C,  $R_o = 0.8\%$  2°C/h)。

GR、WF 和 PY 分别为三种类型的干酪根(I、II 和 III 型), 其热解产物在两种升温速率条件下各类组

分的产率具有相似的变化趋势, 但升温速率较小 (2°C/hr) 的条件下比在升温速率较大 (20°C/hr) 条件下产率高, 即快速升温比慢速升温的曲线相对滞后, 反映了化学反应过程中温度与时间的互补关系。

### 3.2 碳同位素组成

PY 干酪根碳(初始)同位素  $\delta^{13}C_{\text{初始}}$  为  $-27.27\%$ 。其裂解产物中残余有机质碳同位素组成 ( $\delta^{13}C_{\text{残余}}$ ) 随热演化程度增加变化较小, 当  $R_o$  从 0.7% 增长为 2.9% 的过程中,  $\delta^{13}C_{\text{残余}}$  介于  $-27.34\%$  ~  $-27.02\%$  (表 3), 与干酪根碳同位素组成 ( $\delta^{13}C_{\text{初始}}$ ) 相近。残余有机质与初始碳同位素组成的差值 ( $\Delta\delta^{13}C_{\text{残余-初始}}$ ) 平均值为 0.1‰。热演化过程中 GR 和 WF 干酪根的残余有机质碳同位素组成变化均较小 (表 3)  $\Delta\delta^{13}C_{\text{残余-初始}}$  分别约为 1.0‰ 和 0.7‰。

表 3 干酪根热解产物残余有机质和沥青质碳同位素组成(‰)

Table 3 Carbon isotopic composition of residual kerogen and asphalt fraction from kerogen pyrolysis (‰)

T/°C	R <sub>o</sub> /%	残余有机质			沥青质		T/°C	R <sub>o</sub> /%	残余有机质			沥青质	
		PY	WF	GR	WF	GR			PY	WF	GR	WF	GR
20°C/h							2°C/h						
初始		-27.27	-29.62	-28.91			初始		-27.27	-29.62	-28.91		
373.5	0.7	-27.34	-29.33	-28.20	-29.58	-28.32	343.0	0.7	-27.33	-28.99	-27.92	-29.77	-28.34
387.3	0.8	-27.24	-29.05	-27.74		-28.14	359.0	0.8	-27.30	-28.92	-28.06	-29.24	-27.85
401.0	0.9	-27.21	-28.73	-27.81	-29.31	-27.78	375.9	1.0	-27.27	-28.88	-28.02	-29.02	-27.69
416.5	1.0	-27.29	-28.87	-27.92	-28.84	-27.56	389.0	1.1	-27.37	-28.98	-27.74	-28.84	-27.55
433.2	1.2	-27.20	-28.84	-27.80	-28.11	-27.20	405.7	1.3	-27.15	-28.92	-27.92	-27.94	-27.39
448.9	1.4	-27.26	-28.95	-27.83	-28.18	-27.43	425.1	1.6	-27.21	-29.07	-27.91		
464.5	1.6	-27.09	-28.88	-27.94			440.7	1.8	-27.05	-29.01	-27.97		
479.8	1.8	-27.20	-29.03	-28.04			457.1	2.1	-27.05	-29.03	-28.06		
495.2	2.1	-27.09	-28.84	-27.86			473.4	2.5	-27.02	-28.90	-27.97		
510.8	2.4	-27.06	-29.28	-27.91			489.2	2.9	-27.16	-28.86			
$\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{残余-初始}}$		0.07	0.64	1.01			$\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{残余-初始}}$		0.08	0.67	0.96		

PY 干酪根热解产物中沥青质由于产量少,低于仪器分析的检测限,未对其进行碳同位素分析。

GR 和 WF 干酪根随热演化程度增高,沥青质碳同位素组成变化较小(表 3),其变化特征与残余有机质碳同位素组成变化相似。在 20°C/h 升温速率下,373.5~448.9°C 区间内,GR 和 WF 的沥青质碳同位素组成分别为 -28.32‰~-27.20‰和 -29.58‰~-28.11‰,其变化范围依次在 1.0‰和 1.5‰以内。在 2°C/h 升温速率下,343.0~405.7°C 之间,GR 和 WF 的沥青质碳同位素组成分别为 -28.34‰~-27.39‰和 -29.77‰~-27.94‰,其变化范围依次在 1.0‰和 1.8‰以内。

## 4 讨论

### 4.1 有机质转化机制

Ⅲ型干酪根(PY)的油气总产率低,随温度升高缓慢增大(图 2),高温段的油气总产率略高于低温段的油气总产率。其中液态烃随热演化程度增加(图 3a),产率在低温阶段(387.3~416.5°C,20°C/h;359.0~389°C,2°C/h)保持峰值不变,之后迅速减少,到高温阶段(495.2~526.0°C,20°C/h;457.1~489.2°C,2°C/h)渐趋平缓(约为 17.6 mg/g,20°C/h;19.7 mg/g,2°C/h)。气态烃(C<sub>1-5</sub>)的产率则不断增大,最大产率为 88.0 mg/g(20°C/h)和 82.9 mg/g(2°C/h),为液态烃最大产率的 1.5 倍。液态烃峰值出现平台,可能与 C<sub>14+</sub>液态烃裂解形成 C<sub>6-14</sub>小分子的平衡过程有关。

I 型和 II 型干酪根的油气总产率明显高于 III 型

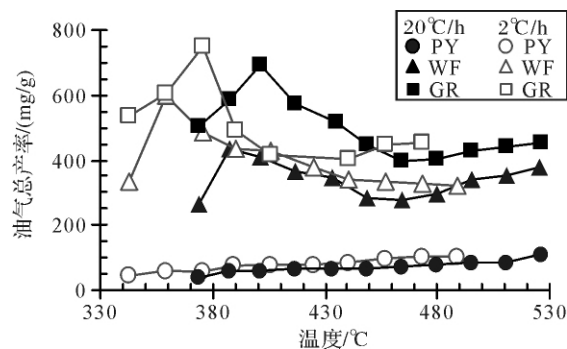


图 2 不同类型干酪根油气总产率与温度的关系图

Fig. 2 Changes in total hydrocarbon yields from kerogen pyrolysis as a function of temperature increase

干酪根(PY),但高温段(420~480°C,2°C/h;450~530°C,20°C/h)的油气总产率低于低温段(340~420°C,2°C/h;370~450°C,20°C/h)的产率。液态烃的产率在低温段达到峰值后迅速减少,并伴随气态烃产率的大量增加,气态烃的最大产率低于液态烃的最大产率(图 3b,c)。

干酪根热演化过程中油气总产率以及气态烃和液态烃的产率变化,表明 I 型和 II 型干酪根早期主要裂解生成液态烃,随演化程度的增高发生二次裂解形成大量的天然气。而 III 型干酪根在热演化过程中裂解生成少量的液态烃,大部分裂解生成天然气。

### 4.2 影响油气比的主要因素

干酪根的油气产率比值、气态烃与轻烃产率比值对油气来源、产油产气评价具有指示意义<sup>[6,8]</sup>。随热演化成熟度的提高,油气产率的比值,或称油气比

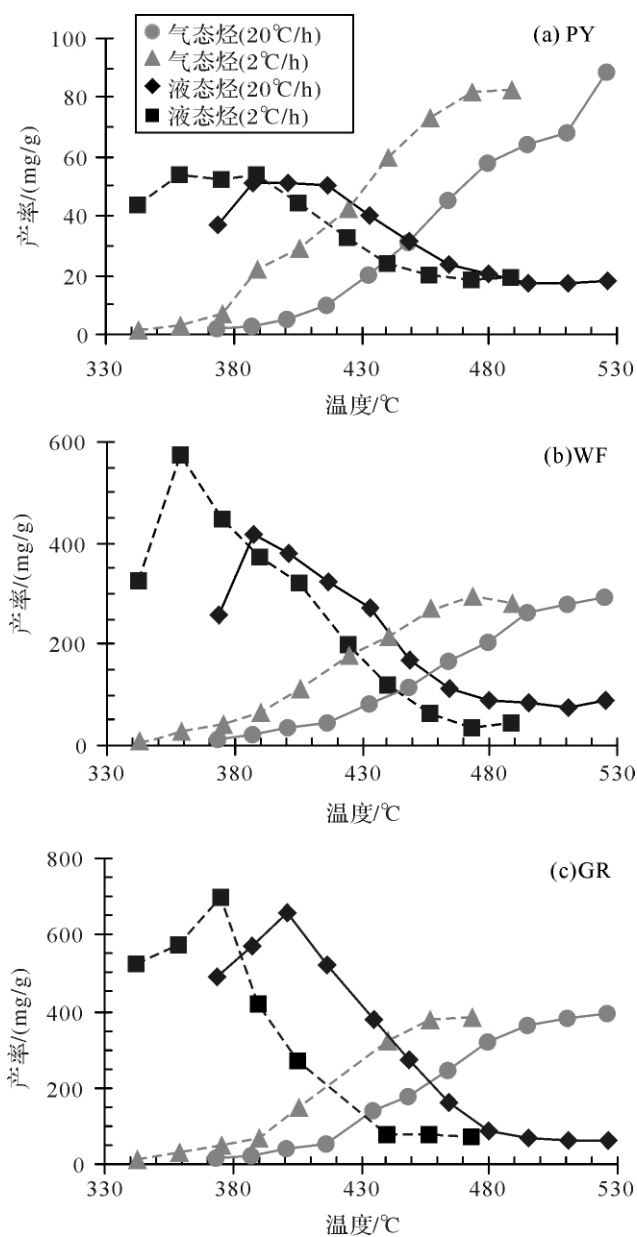


图 3 不同类型干酪根热解成烃油气产率随温度的变化关系图  
Fig. 3 Changes in gaseous and liquid hydrocarbon yields from kerogen pyrolysis as a function of temperature increase

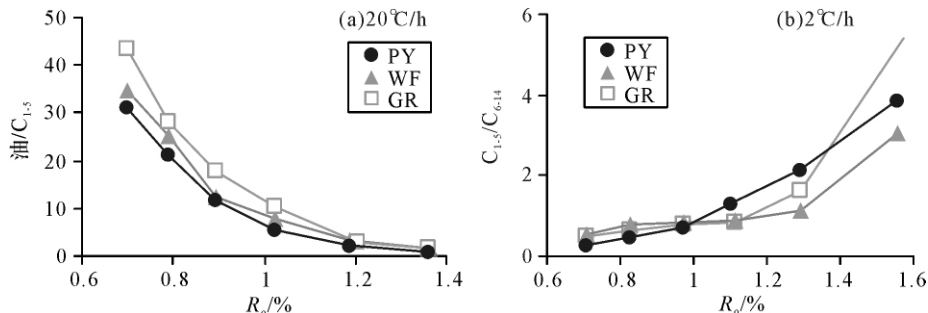


图 4 不同类型干酪根热解产物油/C<sub>1-5</sub>、C<sub>1-5</sub>/C<sub>6-44</sub>与热演化成熟度 R<sub>o</sub>的关系图

Fig. 4 Correlations of oil/C<sub>1-5</sub> ratios, C<sub>1-5</sub>/C<sub>6-44</sub> ratios and EASY R<sub>o</sub>(%)

(油/C<sub>1-5</sub>) 迅速减小, 气态烃与轻烃产率比值 (C<sub>1-5</sub>/C<sub>6-44</sub>) 逐渐增大(图 4)。不同类型的干酪根中, III 型干酪根 (PY) 的油气比最小, 依次小于 II 型干酪根 (WF) 和 I 型干酪根 (GR), 且具有较大差异 (R<sub>o</sub> = 0.7% 油/C<sub>1-5</sub> 值依次为 30.86、34.72、43.31)。而不同类型的干酪根 C<sub>1-5</sub>/C<sub>6-44</sub> 均较小, 没有明显差异。由此表明油气产率的比值(油/C<sub>1-5</sub>) 受干酪根类型和热演化成熟度 R<sub>o</sub> 的双重影响, 气态烃与轻烃产率比值 (C<sub>1-5</sub>/C<sub>6-44</sub>) 则主要受热演化成熟度 R<sub>o</sub> 的控制。

另外 C<sub>1-5</sub>/C<sub>6-44</sub> 与热演化成熟度 R<sub>o</sub> 的关系图显示, 当 R<sub>o</sub> > 1.0% 后, C<sub>1-5</sub>/C<sub>6-44</sub> 值呈上升趋势。R<sub>o</sub> 由 1.2% 到 1.6% 的过程中, GR、WF、PY 的 C<sub>1-5</sub>/C<sub>6-44</sub> 值分别由 1.62、0.98、1.41 上升为 5.07、4.05、4.89, 但与油气产率比值相比, 变化总体较小。所以在 R<sub>o</sub> 低于 1.6% 的范围内, 轻烃 C<sub>6-44</sub> 还没有开始大量裂解, 为气态烃和轻烃的形成过程, 且都来自于重烃部分 C<sub>14+</sub> 的裂解。

#### 4.3 残余有机质和沥青质碳同位素组成的意义

热演化过程中, I 型、II 型和 III 型干酪根热解产物中残余有机质与沥青质碳同位素组成变化很小, 表明其碳同位素组成受热演化成熟度影响较小。不同类型干酪根的残余有机质与初始有机碳碳同位素组成的差值小于 1‰, 揭示 Δδ<sup>13</sup>C<sub>残余-初始</sub> 受母质类型影响较小。

沥青质碳同位素组成与其残余有机质碳同位素组成关系图中(图 5), 样品均落于 δ<sup>13</sup>C<sub>沥青质</sub>/δ<sup>13</sup>C<sub>残余</sub> = 1 线附近, 表明沥青质碳同位素组成不仅随温度的变化关系与残余有机质碳同位素组成类似, 其数值范围也与残余有机质碳同位素组成接近。因而在生产研究工作中, 对于较难获取残余有机质碳同位素组成的样品(如海相原油), 可以用样品的沥青质碳同位素组成数据近似替代。由于残余有机质与干酪根初

始有机碳同位素组成的差值受母质和热演化成熟度影响较小,可近似估算干酪根初始有机碳同位素组成,间接反映原始母质的特征,为高成熟烃源岩油气生成量估算提供了依据。

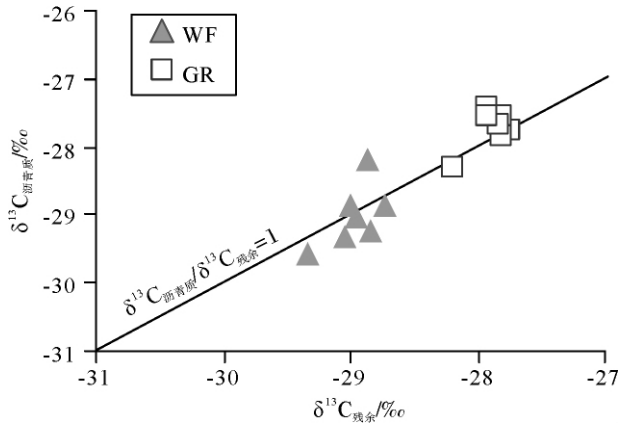


图5 沥青质和残余有机质碳同位素组成图

Fig. 5 The relationship between  $\delta^{13}\text{C}_{\text{asphalt}}$  and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{residual kerogen}}$  from kerogen pyrolysis

## 5 结论

(1) 恩平组泥岩中分离的干酪根 PY 属于 III 型干酪根,其裂解产物  $\text{C}_{1-5}$ 、 $\text{C}_{6-14}$  和  $\text{C}_{14+}$  的产率均较低,气态烃 ( $\text{C}_{1-5}$ ) 的最大产率明显高于液态烃的最大产率,且气态烃主要来自干酪根的裂解。干酪根初始的碳同位素组成为  $-27.27\text{‰}$ ,残余有机质的  $\delta^{13}\text{C}$  介于  $-27.34\text{‰} \sim -27.02\text{‰}$  之间。

(2) 不同类型干酪根的对比表明在热演化过程中 ( $R_o < 1.6\%$ ) 油气产率比值 ( $\text{油}/\text{C}_{1-5}$ ) 受有机质类型和热演化成熟度的双重影响,气态烃与轻烃产率比值 ( $\text{C}_{1-5}/\text{C}_{6-14}$ ) 主要受热演化成熟度的影响。

(3) 干酪根残余有机质和沥青质碳同位素组成受热演化成熟度影响较小,其与干酪根初始碳同位素组成的差值较小,可以间接反映原始母质特征。

致谢: 陈国俊、王琪、胡沛青、刘金钟等参与样品采集、模拟实验工作,在此表示感谢。

### 参考文献 (References)

- 朱俊章,施和生,庞雄,等. 珠江口盆地番禺低隆起天然气成因和气源分析[J]. 天然气地球科学, 2005, 16(4): 456-459 [Zhu Junzhang, Shi Hesheng, Pang Xiong, et al. Natural gas origins and gas source studies of Panyu low uplift in Pearl River Mouth basin[J]. Natural Gas Geoscience, 2005, 16(4): 456-459]
- 郭小文,何生. 珠江口盆地白云凹陷烃源岩热史及成熟史模拟[J]. 石油实验地质, 2007, 29(4): 420-425 [Guo Xiaowen, He

- Sheng. Source rock thermal and maturity history modeling in the Baiyun sag of the Pearl River Mouth basin [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2007, 29(4): 420-425]
- 米立军,张功成,傅宁,等. 珠江口盆地白云凹陷北坡—番禺低隆起油气来源及成藏分析[J]. 中国海上油气, 2006, 18(3): 161-168 [Mi Lijun, Zhang Gongcheng, Fu Ning, et al. An analysis of hydrocarbon source and accumulation in Panyu low-uplift and north slope of Baiyun sag, Pearl River Mouth basin [J]. China Offshore Oil and Gas, 2006, 18(3): 161-168]
- Tissot B P. Premières données sur les mécanismes et la cinétique de la formation du pétrole dans les bassins sédimentaires. Simulation d'un schéma réactionnel sur ordinateur [J]. Oil and Gas Science and Technology, 1969, 24: 470-501
- Ungerer P, Pelet R. Extrapolation of oil and gas formation kinetics from laboratory experiments to sedimentary basins [J]. Nature, 1987, 327: 52-54
- Behar F, Kressmann S, Vandenbroucke M, et al. Experimental simulation in a confined system and kinetic modeling of kerogen and oil cracking [J]. Organic Geochemistry, 1991, 19: 173-189
- Tang Y, Stauffer M. Multiple cold trap pyrolysis gas chromatography: a new technique for modeling hydrocarbon generation [J]. Organic Geochemistry, 1994, 22: 863-872
- Behar F, Vandenbroucke M, Tang Y, et al. Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: Determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation [J]. Organic Geochemistry, 1997, 26(5/6): 321-339
- Tissot B P, Welte D H. Petroleum Formation and Occurrence [M]. Springer-Verlag, 1984: 69-198
- Cramer B, Krooss B M, Litke R. Modeling isotope fractionation during primary cracking of natural gas: a reaction kinetic approach [J]. Chemical Geology, 1998, 149: 235-250
- Cramer B. Methane generation from coal during open system pyrolysis investigated by isotope specific, Gaussian distributed reaction kinetics [J]. Organic Geochemistry, 2004, 35(4): 379-392
- 熊永强,耿安松,刘金钟,等. 生烃动力学模拟实验结合 GC-IRMS 测定在有效气源岩认识中的应用[J]. 地球化学, 2002, 31: 22-26 [Xiong Yongqiang, Geng Ansong, Liu Jingzhong, et al. Kinetic simulating experiment combined with GC-IRMS analysis: Application to identification of effective gas source rock [J]. Geochemical, 2002, 31: 22-26]
- 帅燕华,邹艳荣,彭平安. 塔里木盆地库车坳陷煤成期甲烷碳同位素动力学研究及其成藏意义[J]. 地球化学, 2003, 32(5): 469-475 [Shuai Yanhua, Zhou Yanrong, Peng Pingan. Kinetics modeling of stable carbon isotopes of coal-generated methane and its significance for gases accumulation in the Kuqa Depression, Tarim Basin [J]. Geochemical, 2003, 32(5): 469-475]
- Huang Baojia, Xiao Xianming, Hu Zhongliang, et al. Geochemistry and episodic accumulation of natural gases from the Ledong gas field in the Yinggehai Basin, off shore South China Sea [J]. Organic Geochemistry, 2005, 36(12): 1689-1702
- Xiao Xianming, Xiong Ming, Tian Hu, et al. Determination of the

- source area of the Ya13-I gas pool in the Qiongdongnan Basin, South China Sea [J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(9): 990-1002
- 16 Prinzhofer A A, Huc A Y. Genetic and post genetic molecular and isotopic fractionations in natural gases [J]. *Chemical Geology*, 1995, 126(2): 281-290
- 17 Prinzhofer A A, Pernaton E. Isotopically light methane in natural gases: Bacterial imprint or segregate migration? [J]. *Chemical Geology*, 1997, 142: 193-200
- 18 Zhang Tongwei, Krooss B M. Experimental investigation on the carbon isotope fractionation of methane during gas migration by diffusion through sedimentary rocks at elevated temperature and pressure [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(16): 2723-2742
- 19 张铭杰, 唐俊红, 张同伟, 等. 流体包裹体在油气地质地球化学中的应用 [J]. *地质论评*, 2004, 50(4): 397-406 [Zhang Mingjie, Tang Yunhong, Zhang Tongwei, et al. Applications of fluid inclusions to petroleum and natural gas geology and geochemistry [J]. *Geological Review*, 2004, 50(4): 397-406]
- 20 贾元琴, 胡沛青, 张铭杰, 等. 琼东南盆地崖城地区油气充注期次流体包裹体分析 [J]. *沉积学报*, 2012, 30(1): 189-196 [Jia Yuanqin, Hu Peiqing, Zhang Mingjie, et al. Characteristics of fluid inclusions and their constraints on timing of hydrocarbon filling in the Yacheng Area of Qiongdongnan Basin, South China [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2012, 30(1): 189-196]
- 21 Zhang Tongwei, Zhang Mingjie, Bai Baojun, et al. Origin and accumulation of carbon dioxide in the Huanghua depression, Bohai Bay basin, China [J]. *AAPG Bulletin*, 2008, 92(3): 341-358
- 22 张树林, 陈多福, 黄君权. 白云凹陷天然气水合物成藏条件 [J]. *天然气工业*, 2007, 27(9): 7-10 [Zhang Shulin, Chen Duofu, Huang Junquan. Conditions of accumulation of gas hydrate in Baiyun sag [J]. *Natural Gas Industry*, 2007, 27(9): 7-10]
- 23 于水明, 梅廉夫, 施和生, 等. 珠江口盆地番禺低隆起—白云凹陷北坡断层与油气成藏关系 [J]. *石油勘探与开发*, 2007, 34(5): 562-565 [Yu Shuiming, Mei Lianfu, Shi Hesheng, et al. Relationship between faults and hydrocarbon accumulation in Panyu low massif and north slope of Baiyun Sag, Pearl River Mouth Basin [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2007, 34(5): 562-565]
- 24 刘金钟, 唐永春. 用干酪根生烃动力学方法预测甲烷生成量之一例 [J]. *科学通报*, 1998, 43(11): 1187-1191 [Liu Jinzhong, Tang Yongchun. Kinetics of early methane generation from Green River shale [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1998, 43(22): 1908-1912]
- 25 Shuai Y, Peng P, Zou Y, et al. Kinetic modeling of individual gaseous component formed from coal in a confined system [J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37: 932-943
- 26 熊永强, 耿安松, 王云鹏, 等. 干酪根二次生烃动力学模拟实验研究 [J]. *中国科学: D 辑*, 2001, 31(4): 315-320 [Xiong Yongqiang, Geng Ansong, Wang Yunpeng, et al. Kinetic simulating experiment on the secondary hydrocarbon generation of kerogen [J]. *Science in China: Series D*, 2002, 45(1): 13-20]
- 27 Zhang Tongwei, Ellis G S, Wang Kangshi, et al. Effect of hydrocarbon type on thermochemical sulfate reduction [J]. *Organic Geochemistry*, 2007, 38(6): 897-910
- 28 尹琴, 宋之光, 刘金钟. 硫对原油裂解气组成及碳同位素组成的影响 [J]. *石油与天然气地质*, 2010, 31(3): 309-314 [Yin Qin, Song Zhiguang, Liu Jinzhong. Influences of sulfur on composition of oil cracked gas and carbon isotopes [J]. *Oil and Gas Geology*, 2010, 31(3): 309-314]

## Hydrocarbon Geochemistry from Kerogen Pyrolysis in Panyu Low Massif and North Slope of Baiyun Sag in Pearl River Mouth Basin

FU Piao-er LI Xiao-ya TANG Qing-yan ZHANG Ming-jie CONG Ya-nan ZHANG Tong-wei  
(Key Laboratory of Western China's Environmental Systems (MOE), School of Earth Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

**Abstract:** A series of kerogen pyrolysis in gold tube reactors were conducted at two heating rates of 20 °C/h (from 373.5 to 526 °C) and 2 °C/h (from 343 to 489.2 °C) under a constant pressure of 24.1 MPa. The kerogen (PY) concentrated from Enping Formations immature carboniferous mudstone in the Panyu Low Massif and North Slope of Baiyun Sag in Pearl River Mouth Basin, China was used in this study. For comparison purpose, the isolated kerogens from Green River shale (GR) and Woodford mudstone (WF) representing typical type I and II kerogens were employed as well. The yields of C<sub>1-5</sub>, C<sub>6-14</sub> and C<sub>14+</sub> were quantified, and the carbon isotopic compositions of residual kerogens and asphalts were measured. The results show the total yield of hydrocarbons are low from PY kerogen pyrolysis, and the yield of gaseous hydrocarbons is 1.5 times to liquid hydrocarbons. In contrast, the total yields of hydrocarbons from GR and WF kerogen pyrolysis are apparently great, and are dominated by liquid hydrocarbons. This indicates PY kerogen thermal decomposition mainly forms natural gas. During kerogen thermal decomposition, the oil to gas ratio is controlled by both of organic matter thermal maturity and kerogen types, yet the ratio of gas and light hydrocarbons is mainly affected by thermal maturation. The carbon isotopic compositions of residual kerogens and asphalt fraction are almost identical, and less than 0.3‰ <sup>13</sup>C enrichment to original value of kerogen is observed from 0.7% to 2.7% R<sub>o</sub> during thermal maturation. This suggests that δ<sup>13</sup>C of residual kerogens or asphaltane could be used as an indicator to the reconstruction of organic matter type for high-mature source rock.

**Key words:** Pearl River Mouth Basin; kerogen; thermal simulation; EASY R<sub>o</sub> (%); carbon isotopic composition