

王宁, 张铜耀, 明承栋, 等. 珠江口盆地东部珠一坳陷古近系不同类型烃源岩和原油热裂解生气特征[J]. 海洋地质前沿, 2022, 38(8): 67-76.

WANG Ning, ZHANG Tongyao, MING Chengdong, et al. Different types of Paleogene source rocks and characteristics of pyrolysis gas generation of crude oil in Zhuoyi Depression, Pearl River Mouth Basin[J]. Marine Geology Frontiers, 2022, 38(8): 67-76.

# 珠江口盆地东部珠一坳陷古近系不同类型烃源岩和原油热裂解生气特征

王宁, 张铜耀, 明承栋\*, 杨晨艺, 郑志乐, 黄兆才, 陈瑶

(中海油能源发展股份有限公司工程技术分公司, 深圳 518054)

**摘要:** HZ26-6 凝析气田为珠江口盆地东部珠一坳陷首次获得重大发现的凝析气藏, 打破了近 40 年来珠一坳陷围绕原油展开勘探的传统局面, 揭示了该区富油洼陷巨大的天然气勘探潜力。然而, 对于珠一坳陷文昌组中深湖相泥岩这一主力油源岩的生气潜力以及生气特征, 以及恩平组河沼相煤系烃源岩供气能力的认识则较为模糊, 缺乏系统的生气机制研究。此类问题则可直接确定珠一坳陷天然气成因归属及勘探潜力。针对该问题, 采用黄金管-高压釜封闭体系热模拟实验, 对珠一坳陷典型文昌组和恩平组不同类型烃源岩和原油热裂解生成天然气过程及天然气碳同位素演化特征进行系统分析, 并探讨惠州凹陷 HZ26-6 凝析气田天然气成因及主力气源岩。研究认为, 珠一坳陷恩平组湖沼相煤系泥岩最大累积烃类气体产率为 230.8 mL/g.TOC, 甲烷产气率在  $R_0$  为 1.1% 之后呈指数增长, 呈现出持续生气特征, 且以干酪根裂解气为主; 文昌组中深湖相泥岩最大累积烃类气体产率达 428.30 mL/g.TOC, 在  $\sim 1.6\%$   $R_0$  阶段后开始大量产气, 且高产气率实际上主要由油的二次裂解贡献为主; 原油裂解气最大产率达 693.6 mL/g.TOC, 远高于文昌组及恩平组泥岩最大产气率, 不同类型烃源岩及原油样品生成天然气组分碳同位素演化特征差异性明显; 珠一坳陷文昌组偏腐泥型泥岩在 1.3%~1.6%  $R_0$  阶段所生天然气甲烷及乙烷碳同位素组成与 HZ26-6 凝析气藏天然气具有较好的匹配性, 为 HZ26-6 凝析气藏天然气的主力气源岩, 恩平组湖沼相煤系泥岩及原油裂解气对该气藏未见明显成藏贡献。

**关键词:** 珠一坳陷; HZ26-6; 生气机制; 中深湖相烃源岩; 煤系烃源岩

中图分类号: P593; P744.4

文献标识码: A

DOI: 10.16028/j.1009-2722.2022.044

## 0 引言

随着中国近海海域油气勘探程度提高, 油气勘探逐渐向深层及非常规等新领域拓展, 陆续斩获了

诸如渤中凹陷 BZ19-6 及惠州凹陷 HZ26-6 等大中型凝析气田<sup>[1-2]</sup>, 开创了油型盆地油气并举的勘探新局面。特别是 HZ26-6 凝析气田为珠江口盆地东部珠一坳陷首次获得凝析气藏的重大发现, 打破了近 40 年来珠一坳陷局限于原油勘探的传统局面, 揭示了该区富油洼陷巨大的天然气勘探潜力。众多学者就 HZ26-6 烃源条件及珠一坳陷湖相烃源岩品质、成烃母质类型等开展了深入研究<sup>[2-4]</sup>, 认为珠一坳陷早文昌期湖盆水体富营养, 存在藻类勃发, 湖盆生产力较高, 该时期沉积烃源岩具有高有机碳含量, 母质类型以 I—II<sub>1</sub> 型为主, 该类泥岩进入高成熟阶段大规模产气, 烃源岩熟化率较高, 具有晚期高成

收稿日期: 2022-02-17

资助项目: 中国海洋石油集团有限公司科研平台建设项目“生烃热模拟实验平台建设”(CNOOC-KJ GCJS 2020-01)

作者简介: 王宁(1987—), 男, 硕士, 工程师, 主要从事油气地球化学研究及实验工作. E-mail: wangning23@cnooc.com.cn

\* 通讯作者: 明承栋(1987—), 男, 硕士, 工程师, 主要从事油气地球化学实验及油气成藏研究. E-mail: mingchd@cnooc.com.cn

熟快速生气能力。然而,对于研究区内发育的文昌组中深湖相泥岩生烃潜力方面的研究,则基本聚焦于生油能力方面,认为具有极高的生油潜力,为珠一坳陷主力油源岩。而对于该套泥岩生气潜力及生气特征的研究则较为薄弱,未见相关公开文献报道。另一方面,对于恩平组这套河沼相煤系地层的倾气型烃源岩研究亦较为薄弱,认为热演化程度相对偏低,生气能力较为有限,对于其生气特征的研究也极为匮乏<sup>[5]</sup>,然而该套河沼相烃源岩作为珠一坳陷临区白云凹陷的可能气源岩<sup>[6]</sup>,证实其具有较好的生气潜力。这可能受制于前期珠一坳陷主要聚焦于原油勘探,天然气勘探程度相对偏低,对于文昌组及恩平组这2两套烃源岩生气机制及生气潜力与生气特征未予以深入研究。另外,值得注意的是,油型盆地中原油裂解生气亦为重要天然气来源<sup>[7]</sup>,而珠一坳陷原油裂解气的相关研究基本未涉及。此类问题的准确认识对天然气藏的成因成藏研究及珠一坳陷天然气勘探潜力具有重要意义。

针对上述问题,笔者采用黄金管-高压釜封闭体系热模拟实验,各选取珠一坳陷文昌组中深湖相泥岩和恩平组河沼相煤系泥岩样品1个,通过模拟不同温度条件下2类泥岩产气率、天然气组分及碳同位素演化特征,匹配HZ26-6凝析气藏天然气甲烷及乙烷碳同位素组成,探讨了HZ26-6凝析气田天然气成因及主力气源岩。并结合珠一坳陷优质湖相泥岩及煤系泥岩分布特征及热演化条件,进一步探讨了该区天然气勘探潜力。

## 1 样品与实验

### 1.1 样品选取

因珠一坳陷已钻遇文昌组的探井均集中于隆起区或洼陷斜坡区,综合对比该区已钻文昌组烃源岩品质及探井构造位置(图1),选取了番禺4洼近洼区的P4井文昌组3514~3658 m泥岩岩屑代表珠一坳陷文昌组藻类勃发湖盆类型的半深湖-深湖相泥岩,该套泥岩热演化程度较低, $R_o$ 约0.6%,有机碳含量(TOC)为2.9%,氢指数(HI)为568 mg/g,干酪根元素组成中氢碳比(H/C)为1.55,氧碳比(O/C)为0.18,为I-II<sub>1</sub>型有机质,泥岩抽提烃生标特征则以丰富的C<sub>30</sub>4-甲基甾烷为特征,而代表珠江口盆地特征的陆源高等植物生标指示物如奥利烷(OL)、双杜松烷(T)含量极低(图2),姥植比

Pr/Ph为2.1,指示生源构成以藻类等水生生物贡献为主,且泥岩干酪根碳同位素为-24.7‰,也与国内学者研究认为的中国近海海域藻类勃发湖盆半深湖相烃源岩干酪根碳同位素偏重的观点具有一致性<sup>[8]</sup>。恩平组泥岩则选取惠州凹陷钻遇的HZ5井恩平组3975.4 m炭质泥岩岩芯样品,代表湖沼相煤系泥岩。该样品 $R_o$ 为0.72%,TOC为13.7%,HI为186 mg/g,干酪根元素组成中H/C为0.8, O/C为0.09,为II<sub>2</sub>-III型偏腐型有机质,泥岩抽提烃生标特征则以高奥利烷(OL)及双杜松烷(T)为特征,不含C<sub>30</sub>4-甲基甾烷,Pr/Ph为4.3,为典型的倾气型源岩。原油样品选自珠一坳陷惠州凹陷H6井3747.8~3766.4 m油样及恩平凹陷E23井2033~2039 m油样,整体均为典型半深湖相成因原油,但陆源输入量略有差异,其中H6井原油地化特征以富C<sub>30</sub>4-甲基甾烷,低陆源生标指示物奥利烷(OL)及双杜松烷(T)为特征,Pr/Ph为2.1,具有重的全油碳同位素组成特征, $\delta^{13}C$ 值为-25.5‰,依据甲基菲指数推算的成熟度 $R_c$ 为0.86%;而E23井原油样品与E23井相比,仍具有富C<sub>30</sub>4-甲基甾特征,但奥利烷(OL)及双杜松烷(T)量略有增加,Pr/Ph为2.7, $\delta^{13}C$ 值为-26.3‰,仍为藻类勃发湖盆成因原油。

### 1.2 实验方法

首先,取自研究区的泥岩样品受泥浆包裹严重,首先对岩屑样品进行水洗以去除表面泥浆,待样品自然风干后粉碎至100目,使用二氯甲烷与甲醇混合试剂( $v:v=93:7$ )作为溶剂,在水浴锅中50℃恒温抽提72 h,再对抽提泥岩残渣用盐酸和氢氟酸去除无机矿物,并通过浮选去除黄铁矿,用去离子水将残余不溶部分洗至中性,将残渣在60℃烘箱干燥,制备得干酪根样品,为保证干酪根样品纯度,再使用二氯甲烷与甲醇混合试剂( $v:v=93:7$ )混合溶剂抽提72 h,以脱掉吸附于干酪根基质上的烃类。

而后,将制备的干酪根样品或原油样品装入黄金管(长:40 mm,外径:4.2 mm,厚:0.25 mm)中,并在氩气氛围下焊接封闭两端。样品热模拟实验采用的装置为中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学重点实验室自主研发的黄金管-高压釜模拟实验装置<sup>[9]</sup>,该装置由热解炉、钢制高压釜、加压系统、温控系统等组成。

由加压系统控制高压釜内压力,每个高压釜都是连通的,确保压力一致,压力可达100 MPa,加热温度可达600℃。每个热解系列设置12个温度点,

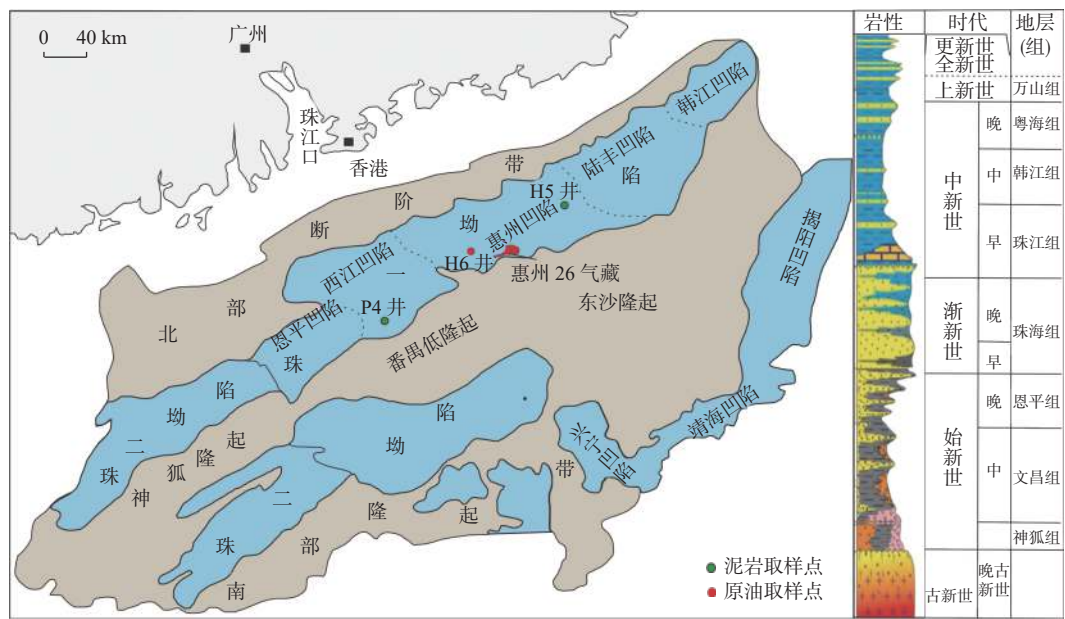


图 1 珠江口盆地坳陷结构及模拟实验样品分布

Fig.1 Depression structure of the Pearl River Mouth Basin and the distribution of simulated experimental samples

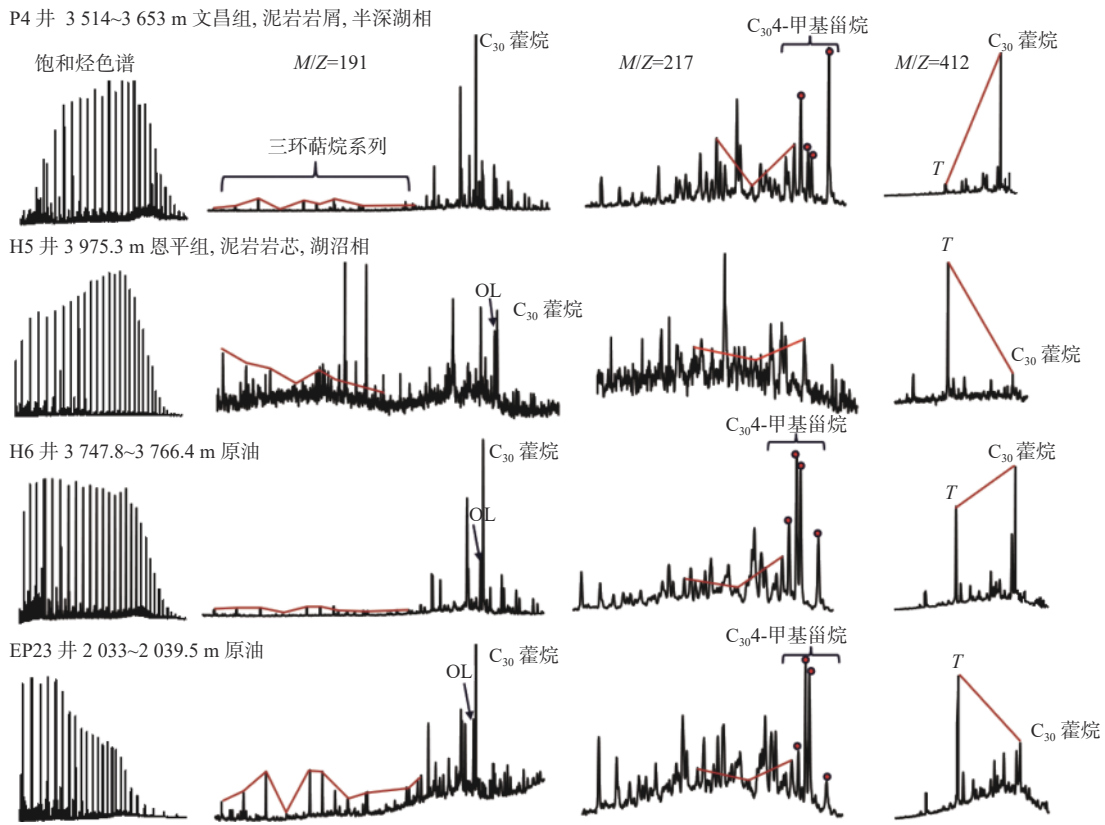


图 2 模拟实验样品生物标志物指纹信息

Fig.2 Geochemical characteristics of extracted hydrocarbons in simulated experimental samples

每个温度点放置 2 个平行样。将装好样品的黄金管分别放到 12 个高压釜中并放置到热解炉中, 通过压力控制系统给高压釜加压, 压力设置为 50 MPa ( $\pm 0.2$  MPa), 热解炉按照设置的升温程序升温加热。采用了快速(20  $^{\circ}$ C/h)和慢速(2  $^{\circ}$ C/h)2 套升温速率、12 个温度点: A、热解炉温度先用 10 h 从室温升到 250  $^{\circ}$ C, 然后分别以 20  $^{\circ}$ C/h(快速升温)或 2  $^{\circ}$ C/h(慢速升温)升温到 600  $^{\circ}$ C, 在 320  $^{\circ}$ C 到 600  $^{\circ}$ C 之间设置 12 个取样温度点。

热模拟实验过程中每个取样点(温度点或时

间点)对应的热成熟度按照 Easy% $R_o$  计算公式 (Sweeney and Burnham, 1990) 转换成相应的等效镜质体反射率 (Easy  $R_o$ %), 用于样品热成熟度的确定, 具体模拟温度与理论计算成熟度对应关系见图 3。

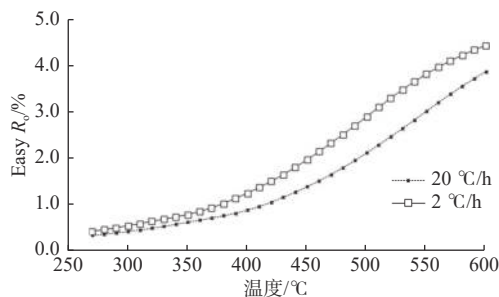


图 3 实验室热模拟实验中各温度点与 Easy $R_o$  的关系

Fig.3 The relationship between each temperature and Easy $R_o$  in laboratory thermal simulation experiment

热模式实验产物气体组分分析采用 Agilent 7890B GC 色谱仪, 经过改装, 带 3 个通道和检测器, 1 通道检测有机气体, 2 通道检测无机气体, 3 通道检测氢气。由外标法进行定量; 使用 Poraplot Q 型色谱柱 (30 m×0.32 mm×20  $\mu$ m)。用 99.999% 氦气作载气; 进样口: 300  $^{\circ}$ C; 柱温: 初温 50  $^{\circ}$ C, 保持 5 min, 以 15  $^{\circ}$ C/min 升温至 190  $^{\circ}$ C, 保持 2 min; 载气流速: 恒流 1 mL/min; 分流比 30:1。

热模式实验产物气体组分碳同位素质谱仪为 Agilent 7890B GC, Elementar GC5 氧化炉, Biovision 同位素质谱仪, 测试条件为 GC 炉温 50  $^{\circ}$ C 保持 2 min, 以 25  $^{\circ}$ C/min 的速率升温至 210  $^{\circ}$ C, 保持 5 min, 进行至少 2 次测试, 取平均值, 采用 PDB 标准, 测定标准偏差为 0.5‰。

## 2 结果及讨论

### 2.1 恩平组及文昌组泥岩生气机理

#### 2.1.1 恩平组泥岩模拟实验产气率及天然气组分演化特征

对所选文昌组及恩平组泥岩干酪根黄金管封闭体系热压模拟实验结果分析可见(图 4), H5 井 3 975.3 m 恩平组浅湖相泥岩干酪根 2  $^{\circ}$ C/h 升温速率条件下, 到达 580  $^{\circ}$ C ( $\sim 2.5R_o$ ) 最大累积烃类气体产率为 230.8 mL/g.TOC, 而原油产率较低, 在 360~380  $^{\circ}$ C 达到生油高峰, 对应的  $R_o$ % 约 0.9~1.0, 该阶段气油比 (GOR) 为 1.2, 油的最大产率仅 30

mg/g.TOC, 显示出倾气型母质的生烃特征, 同时也意味着在高演化阶段原油的二次裂解气贡献相对较小。

此外, 对比不同阶段下甲烷 ( $C_1$ ) 及重烃气 ( $C_{2-5}$ ) 产气特征可见, 在 440  $^{\circ}$ C ( $\sim 1.1\% R_o$ ) 之前, 烃气产气率虽有增长, 但产气率整体较低,  $C_1$  产气率最高仅 70 mL/g.TOC,  $C_{2-5}$  产气率最高为 12 mL/g.TOC, 生成的烃气组分相对偏湿, 干燥系数介于 0.72~0.85; 此外, 在该阶段重烃气产率增长幅度明显高于甲烷, 并在 440  $^{\circ}$ C 位置产气率达到峰值。反观在 440  $^{\circ}$ C 之后 ( $> 1.1\% R_o$ ), 甲烷气产率快速增加, 基本呈现出指数增长模式, 直至达到模拟实验温度末端, 呈现出持续生气特征; 然而, 在该阶段重烃气  $C_{2-5}$  产率曲线在 440  $^{\circ}$ C 之后出现明显拐点, 指示重烃气开始裂解, 但由于其产率过低, 其对于总气贡献微乎其微, 主要仍以干酪根裂解气为主。

#### 2.1.2 恩平组泥岩模拟实验天然气组分碳同位素演化特征

由于  $^{13}C$ - $^{13}C$  和  $^{12}C$ - $^{12}C$  在键能上的差异, 热演化过程中  $^{12}C$ - $^{12}C$  优先断裂, 因此, 理论上, 随着热演化程度的增加, 生成天然气分子碳同位素趋于富集  $^{13}C$ 。但事实上, 国内外大量黄金管封闭体系热压实验结果显示, 甲烷碳同位素在这样一个实验室体系中并未服从上述规律, 而呈现一个先降低后增加的“二阶分馏”现象<sup>[10-11]</sup>。

如图 4 所示, 恩平组烃源岩干酪根甲烷碳同位素在热模过程中亦存在先降低后增加的现象, 整体呈现“三段式”演化特征, 甲烷碳同位素值  $\delta^{13}C_1$  变化区间 -41.5‰~-30.9‰, 最大分馏值为 10.6‰。在 400  $^{\circ}$ C 之前 ( $< 0.9\% R_o$ ) 甲烷碳同位素值  $\delta^{13}C_1$  由初始的 -39.5‰变轻至 -41.5‰, 这可能由于干酪根裂解过程中歧化反应形成某些碳同位素组成较轻的新物质释放<sup>[9]</sup>, 或重碳同位素与轻碳同位素活化能差值的变化所致<sup>[11]</sup>; 在 400~520  $^{\circ}$ C ( $0.9\% \sim 2.5\% R_o$ ) 阶段甲烷碳同位素快速增加, 也对应于甲烷产持续快速生成增加阶段,  $\delta^{13}C_1$  由 -41.5‰增至 -31‰, 而 520  $^{\circ}$ C 之后,  $\delta^{13}C_1$  则基本稳定在 -31‰左右。然而, 在整个模拟过程, 乙烷及丙烷碳同位素则基本均呈现持续变重的规律, 乙烷碳同位素  $\delta^{13}C_2$  由 -30.7‰增至 -17.1‰, 最大分馏值为 13.6‰, 在 420  $^{\circ}$ C 之前, 即生油高峰阶段前, 乙烷碳同位素值由初始的 -30.7‰持续增加至 -27.5‰, 接近其母源干酪根的碳同位素组成; 当演化至高一过成熟阶

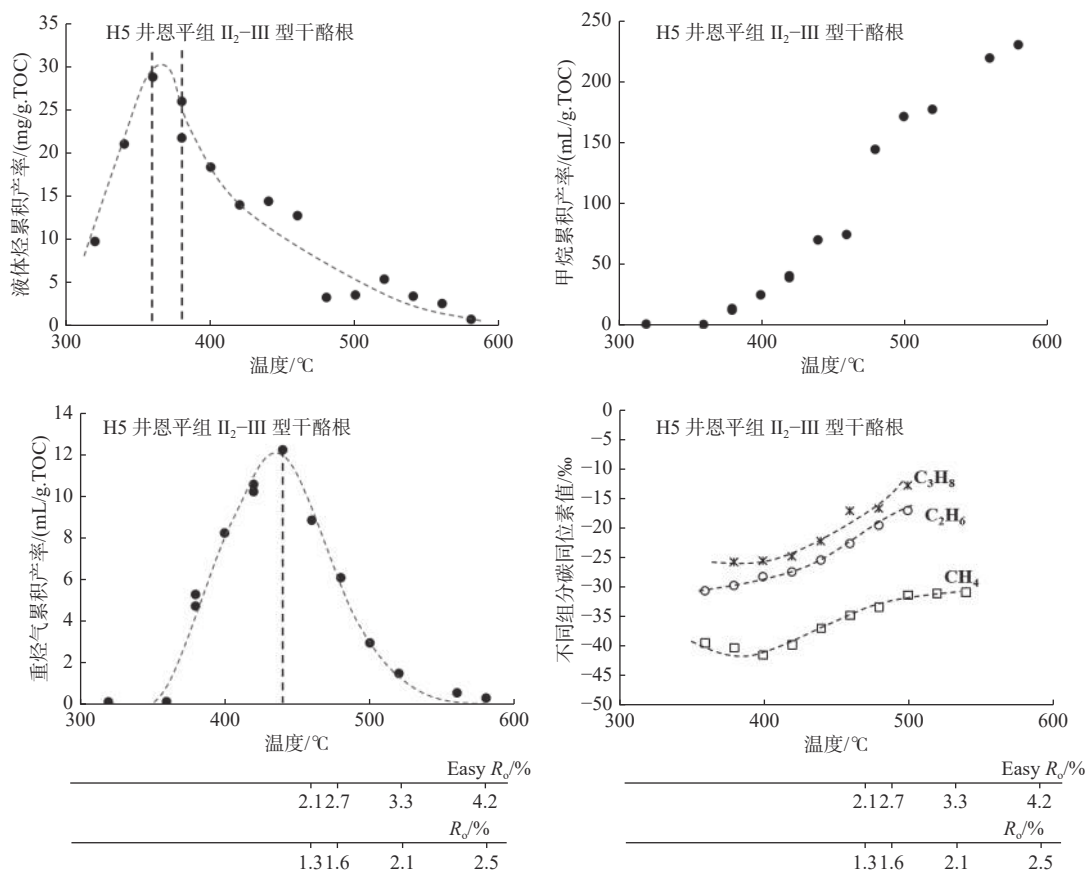


图 4 H5 井恩平组煤系泥岩不同热演化阶段产气特征

Fig.4 Gas production characteristics of the Enping Formation mudstone in well H5 in different thermal evolution stages

段, 乙烷碳同位素值则会重于其烃源的碳同位素组成。丙烷碳同位素则由 $-25.8\%$ 增至 $-12.8\%$ , 最大分馏值为 $13\%$ , 甲烷-乙烷-丙烷分馏值呈现出随碳数增加分馏效应增强的趋势, 这与人研究认为的随着热演化程度升高, 干酪根不同部位碳原子按一定规律脱落生气, 致使同位素的分馏值差异明显相一致<sup>[12]</sup>。此外, 由恩平组烃源岩样品生成天然气碳同位素演化特征可知, 随成熟度递增气态烷烃碳同位素增重幅度很大, 特别是应用乙烷碳同位素值与干酪根碳同位素值进行气源分析时需谨慎。

#### 2.1.3 文昌组泥岩模拟实验产气特征分析

与恩平组泥岩干酪根裂解生气特征相比, P4 井 3 514~3 658 m 文昌组中深湖相泥岩干酪根同样在 $2\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ 升温速率条件下, 到达 $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ 最大累积烃类气体产率达 $433.1\text{ mL/g TOC}$ (图 5), 且其干酪根更为富氢, 油的最大产率可达 $621\text{ mg/g TOC}$ , 在主生油窗阶段产气率较低, 而 $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ ( $\sim 1.6\%R_0$ )以后, 即高热演化阶段, 文昌组开始大量产气, 且对应于 $\text{C}_2$ +重烃气开始大量裂解消失阶段, 这也意味着文昌组最终高产气率实际上主要由油的二次裂解

贡献为主。且在实验温度至 $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ ( $\sim 2.3\%R_0$ )后, 重烃气基本裂解殆尽, 甲烷产率也基本停滞。

与恩平组泥岩干酪根碳同位素演化特征相同, 文昌组烃源岩干酪根在生油峰期开始亦发生甲烷碳同位素由负向正的方向转变。我们认为造成这种现象的可能主要与早期演化阶段天然气的来源有关, 不外乎以下几种情形: 一是干酪根网络中包裹的气态烃, 往往具有重碳同位素, 优先释放; 二是由于实验用样品演化程度低, 一些遗存于干酪根大分子网络中的生物型大分子裂解所致, 这部分气体往往具有轻碳同位素特征, 且晚于包裹气态烃释放。

此外, 由于文昌组烃源岩以生油为主, 重烃气碳同位素在高演化阶段存油裂解生成与自身裂解两种同位素效应叠加, 同时叠合干酪根裂解形成重烃气的碳同位素效应, 由图 5 可知, 自 $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ ( $1.6\%R_0$ )开始, 油二次裂解生成的重烃气急剧减少, 乙烷及丙烷碳同位素分馏效应迅速增大, 碳同位素和产率上有较好的对应关系。在此, 我们假设, 如果乙烷等重烃气仅来源于干酪根裂解, 则乙烷同位素虽热演化增加, 为一个始终富集 $^{13}\text{C}$ 的过程, 然而, 在

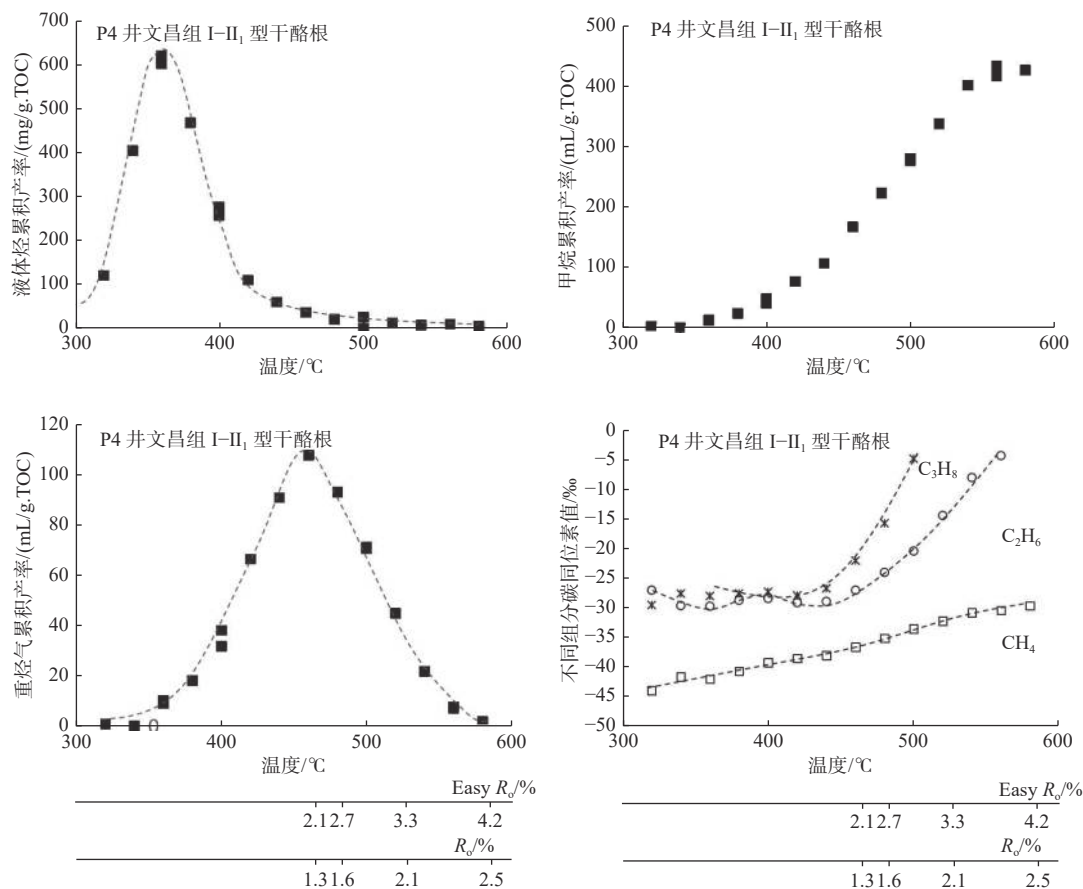


图5 P4井文昌组半深湖相泥岩不同热演化阶段产气特征

Fig.5 Gas production characteristics of semi-deep lacustrine mudstone in the Wenchang Formation of well P4 in different thermal evolution stages

1.5% $R_0$ 之前,乙烷碳同位素存在一个明显的弧形分布,即在此过程存在着一个显著的油裂解贡献(如果油裂解对乙烷产率贡献很小,则在同位素分布上是一个相对平缓的上升趋势,与H5恩平组泥岩干酪根乙烷碳同位素演化特征),基于此,我们认为在440℃(1.3% $R_0$ )之前,干酪根裂解生成重烃气已基本结束,乙烷等重烃气主体为油裂解所生成,这也为后续研究干酪根裂解气与原油裂解气判识奠定了理论基础。

## 2.2 原油裂解生气机理

同烃源岩干酪根相比,原油是一类高度富氢的有机质,因此,裂解产气量往往很大<sup>[10]</sup>。对于原油的裂解极限产气量(即为本实验高温阶段获得的平衡值),则主要取决于原油的性质,原油碳氢化合物含量越高,产气潜力越大。图6展示了珠一坳陷半深湖相成因的H6井及E23井原油不同温度下产气率,在2℃升温速率条件下,此类原油样品到达600℃最大累积烃类气体产率达628.9~682.7 mL/g.TOC,E23井原油产气率略高于H6井。与前

述泥岩裂解产气率相比,原油极限产气率远高于恩平组煤系泥岩及文昌组半深湖相泥岩。这种产气率上的差异性事实上是其生油干酪根母质的反映,H6井及E23井原油均来源于半深湖相的文昌组烃源岩,具有富氢特征,本研究所选择的P4井文昌组半深湖相烃源岩干酪根H/C原子比达到1.55,而H5井恩平组烃源岩形成于湖沼相沉积环境,干酪根H/C原子比仅为0.80,富含杂原子化合物,相对贫氢,这与三者实验过程中烃类气体的产出特征相一致。

另外,在碳同位素演化特征上,2个原油样品裂解生成的烷烃气碳同位素整体上随成熟度升高而变重,且演化特征具有一致性。在整个模拟成熟度范围内(1.0%~4.0% Easy  $R_0$ )均未出现反转,即均表现为 $\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 < \delta^{13}C_3$ 。H6井 $\delta^{13}C_1$ 从-46‰变重到-29‰; $\delta^{13}C_2$ 从-36‰变重到-5‰; $\delta^{13}C_3$ 从-32‰变重到-1‰;E23井 $\delta^{13}C_1$ 从-49‰变重到-30‰; $\delta^{13}C_2$ 从-38‰变重到-7‰; $\delta^{13}C_3$ 从-34‰变重到-2‰。在相同热模拟温度条件下,2个原油裂解生成的体碳同位素差别很小。这说明不同类型的原油

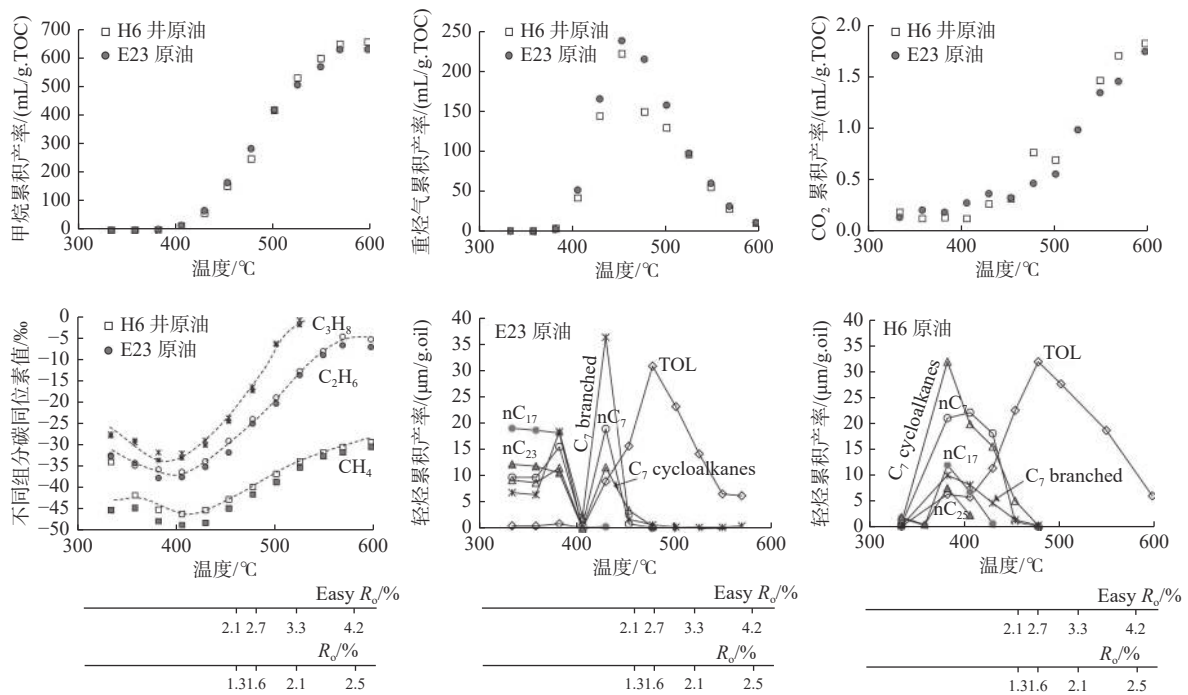


图 6 H6 及 E23 井半深湖成因原油不同热演化阶段产气特征

Fig.6 Gas production characteristics of semi-deep lacustrine crude oil in well H6 in different thermal evolution stages

其裂解生气过程以及碳同位素分馏机制是基本相似的。

原油的裂解实质上是一个由大分子热降解成小分子的过程, 这个过程的具体体现则与原油性质密切相关, 特别是原油胶质、沥青的含量水平。图 6 展示了 H6 井及 E23 井原油黄金管封闭体系 2 °C/h 程序升温气态烃  $C_{1-5}$ 、 $C_7$  轻烃、 $nC_{17}$  和  $nC_{25}$  含量的动态演化特征。由图可见, E23 井及 H6 井原油裂解过程可明显地划分出 3 个阶段, 分别对应于大分子裂解阶段, 环化-芳构化阶段, 以及开环-缩聚阶段, E23 井表现的尤为突出。在 400 °C 之前 ( $R_o < 1.0\%$ ), 主要为大分子裂解阶段, 不同碳数化合物产率呈现出以  $nC_{17}$  和  $nC_{25}$  为代表的链烷烃大分子化合物开始迅速降低, 而小分子化合物  $nC_7$  和  $C_7$  支链烷烃产率随之增加, 体现为大分子高碳数化合物往小分子化合物裂解转化的特征, 该阶段气态烃产率相对较低, 未发生大幅度增加, 甲烷产率基本处于 20 mL/g.TOC,  $CO_2$  产率也未发生显著增加, 基本处于 0.2 mL/g.TOC。并且甲烷、乙烷及丙烷系列碳同位素均呈现出降低的趋势, 这与前人开展原油裂解模拟实验碳同位素演化规律具有一致性<sup>[11]</sup>。

然而, 而在 400~460 °C ( $R_o$  介于 1.0%~1.3%), 一方面小分子化合物  $nC_7$  和  $C_7$  支链烷烃产率基本呈指数形式快速增加, 说明大分子化合物快速裂解, 并且在该阶段以甲苯(TOL)为代表的芳烃类化合物

以及  $C_7$  环烷烃系列快速增加, 轻烃分子环化、芳构化作用开始突现。并且在该阶段甲烷及重烃气产率显著增加, 甲烷、乙烷及丙烷系列碳同位素随演化程度增高开始富集  $^{13}C$ , 气态烃组分碳同位素快速增加变重。 $CO_2$  产率虽有相应的增加, 但累计产率仍低于 0.5 mL/g.TOC。

在 460~480 °C 后 ( $R_o$  介于 1.3%~1.6%), 一方面继续呈现出芳构化加强的特征, 链烷烃和环烷烃继续裂解, 并伴随甲苯含量的显著升高。在气体产率上一方面甲烷气产率持续快速增加, 但值得注意的是在  $C_2 \sim C_5$  重烃气产率开始逐渐降低, 表现为湿气开始裂解, 并且重烃气碳同位素组成开始接近其母质碳同位素组成接近母质碳同位素组成, 之后阶段则因湿气的二次裂解持续加剧, 重烃气碳同位素组成反超其母质碳同位素组成。在 480 °C ( $R_o > 1.6\%$ ), 缩聚所致的石墨化进程开始, 以芳环的开环为标志, 轻烃组分中甲苯类化合物开始迅速锐减, 甲烷气产率持续快速增加, 重烃气继续裂解, 产率继续降低直至最终裂解殆尽, 苯系物的含量亦急剧减少, 体系内最终为甲烷气和石墨碳(焦沥青), 达到能量稳定态。另外, 在该开环-缩聚阶段, 石油体系内含氧化合物的裂解产生  $CO_2$  气体, 使得  $CO_2$  产率急速增加, 以碳氢原子组成的石墨化过程使得含氧杂原子化合物彻底裂解形成  $CO_2$ ,  $CO_2$  最大产率可达 2 mL/g.TOC。

### 2.3 珠二坳陷天然气成因及气源探讨

HZ26-6 凝析气田气层垂向上分布于恩平组、文昌组和古潜山 3 个层段,凝析气藏气油比约  $1\ 400\text{ cm}^3/\text{cm}^3$ ,为高含凝析油的凝析气藏<sup>[3]</sup>。对取自上述气层段的 9 个气样品组分统计分析,认为天然气主体为烃气, $\text{N}_2$  及  $\text{CO}_2$  含量均  $<1\%$ ,  $\text{CH}_4$  含量介于  $81\%\sim 87\%$ ,重烃气含量为  $13\%\sim 19\%$ ,干燥系数为  $0.82\sim 0.88$ ,为湿气。此外,从烃气碳同位素组成特征看,该气田天然气甲烷碳同位素值  $\delta^{13}\text{C}_1$  为  $-40.8\%\sim -36.5\%$ ,其中 8 个样品  $\delta^{13}\text{C}_1$  为  $-40.8\%\sim -38.7\%$ ,仅潜山最底部 1 个样品  $\delta^{13}\text{C}_1$  为  $-36.5\%$ ,呈现深部古潜山段同位素值偏重,恩平组碳同位素值偏轻的垂向运移分馏效应特征,乙烷碳同位素组成则较为稳定,  $\delta^{13}\text{C}_2$  为  $-28.5\%\sim -27.1\%$ ,丙烷碳同位素值  $\delta^{13}\text{C}_3$  为  $-26.4\%\sim -24.8\%$ ,整体呈现随碳数增加碳同位素值变重的有机成因气的正碳同位素序列。如图 7 所示,根据天然气成因判识图版认为该类天然气为性质介于油型气与煤型气之间的混合成因气<sup>[13]</sup>,如按照戴金星油型气计算天然气成熟度公式<sup>[14]</sup>,计算该类天然气  $R_o$  为  $1.2\%\sim 2.3\%$ ,主体为  $1.2\%\sim 1.6\%R_o$ ,为高成熟阶段天然气,而如按照煤型气公式<sup>[14]</sup>,计算该类天然气  $R_o$  则仅  $0.4\%\sim 0.7\%$ ,明显与该区地质背景不相符,据此推断该气田天然气可能主体为文昌组混合型有机质高成熟阶段所生。

此外,根据选取的恩平组、文昌组不同母质类型泥岩干酪根及原油样品黄金管高温高压生气模拟实验产物天然气组分碳同位素演化特征,匹配 HZ26-6 凝析气藏天然气甲烷及乙烷碳同位素组成,如图 8 所见, H5 井恩平组偏腐殖型泥岩所生天然气在  $1.3\%R_o$  前与气藏天然气甲烷及乙烷碳同位素

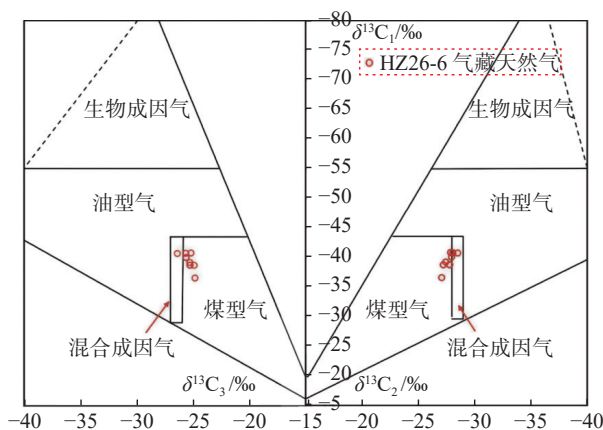


图 7 HZ26-6 气藏天然气成因判识<sup>[13]</sup>

Fig.7 The identification of origination of natural gas in Huizhou 26 gas reservoir<sup>[13]</sup>

组成具有较好的匹配性,然而在该阶段此类泥岩产气率较低,甲烷产率仅  $70\text{ mL/g.TOC}$ ,难以形成规模性气藏。反观 P4 井文昌组偏腐泥型泥岩在  $1.3\%\sim 1.6\%R_o$  阶段与 HZ26-6 凝析气藏天然气甲烷及乙烷碳同位素组成具有较好的匹配性,并且与前述天然气成熟度具有一致性。另外,该阶段此类泥岩产气率高达  $200\text{ mL/g.TOC}$ ,且在该模拟演化阶段乙烷碳同位素值仍低于母源干酪根碳同位素值,指示整体仍以干酪根裂解气为主,原油裂解并未见显著供给。另外,从前述天然气成因判识图版分析可知,该凝析气藏以混合成因气为主,这与偏腐泥型源岩在热力作用增强及排油之后,干酪根不断降解、脱氢、脱氧及碳的相对富集而发生“降解”观点具有一致性<sup>[15]</sup>。H6 井原油裂解生气产物中甲烷虽在  $1.6\sim 2.0\%R_o$  阶段与气藏天然气具有较好的匹配性,但热演化阶段与计算的天然气成熟度不相符,且乙烷则仅  $1.5\%R_o$  左右与气藏天然气具有匹配性,甲烷及乙烷匹配的阶段差异明显,整体匹配性相对较差。故整体而言, HZ26-6 气藏天然气主体可能为文

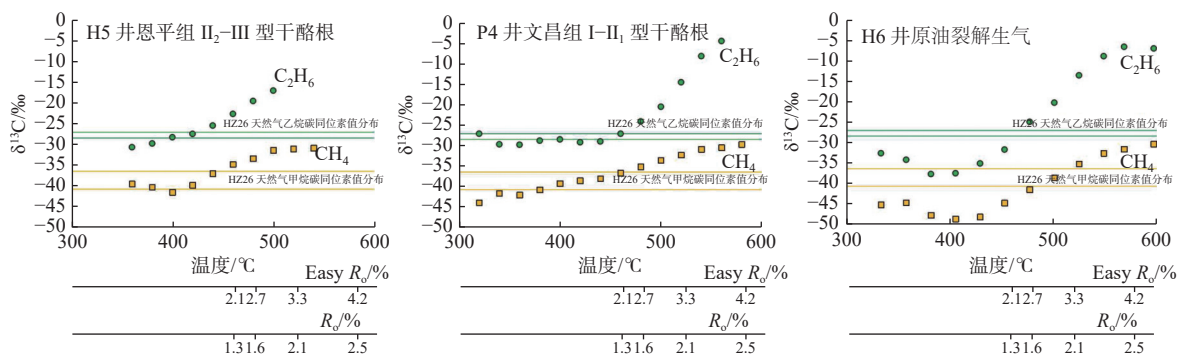


图 8 不同类型源岩及原油热裂解生气特征及与 HZ26-6 气藏匹配性分析

Fig.8 Characteristics of pyrolysis gas generation in different types of source rocks and crude oil and its matching with Huizhou 26 gas reservoir

昌组偏腐泥型湖相源岩  $1.3\sim 1.6\%R_o$  阶段所生,且从产气率及烃源岩分布特征看,珠一坳陷文昌组优质湖相源岩分布范围极广,但仅在恩平凹陷、西江凹陷及惠州凹陷满足高一过成熟热演化条件<sup>[16]</sup>,此类区域具有规模生气潜力,勘探前景极大。

### 3 结论

(1)珠一坳陷恩平组湖沼相煤系泥岩最大累积烃类气体产率为  $230.8\text{ mL/g.TOC}$ ,最大产油率较低,甲烷产气率在  $1.1\%R_o$  之后呈指数增长,呈现出持续生气特征,且以干酪根裂解气为主;文昌组中深湖相泥岩最大累积烃类气体产率达  $428.30\text{ mL/g.TOC}$ ,最大产油率较高,在  $\sim 1.6\%R_o$  阶段后开始大量产气,且最终高产气率实际上主要为油的二次裂解,原油裂解气最大产率达  $693.6\text{ mL/g.TOC}$ ,远高于文昌组及恩平组泥岩最大产气率,且产气特征可划分出3个阶段,分别对应于大分子裂解阶段,环化-芳构化阶段,以及开环-缩聚阶段。整体而言,不同类型烃源岩及原油样品生成天然气组分碳同位素演化特征差异性明显。

(2)珠一坳陷文昌组偏腐泥型泥岩在  $1.3\%\sim 1.6\%R_o$  阶段所生天然气甲烷及乙烷碳同位素组成与 HZ26-6 凝析气藏天然气具有较好的匹配性,且该阶段此类源岩产气率高,文昌组中深湖相优质烃源岩为 HZ26-6 凝析气藏天然气的主力气源岩,恩平组湖沼相煤系泥岩及原油裂解气对该气藏未见明显成藏贡献;此外,在恩平凹陷、西江凹陷及惠州凹陷存在规模性优质湖相烃源岩分布,且满足高一过成熟热演化条件,此类区域具有规模生气潜力,勘探前景极大。

#### 参考文献:

[1] 谢玉洪. 渤海湾盆地渤中凹陷太古界潜山气藏BZ19-6的气源条

件与成藏模式[J]. 石油实验地质, 2020, 42(5): 858-866.

- [2] 田立新, 施和生, 刘杰, 等. 珠江口盆地惠州凹陷新领域勘探重大发现及意义[J]. 中国石油勘探, 2020, 25(4): 22-30.
- [3] 田立新, 刘杰, 张向涛, 等. 珠江口盆地惠州26-6大中型泛潜山油气田勘探发现及成藏模式[J]. 中国海上油气, 2020, 32(4): 1-11.
- [4] 施和生. 论油气资源不均匀分布于分带差异富集: 以珠江口盆地珠一坳陷为例[J]. 中国海上油气, 2013, 25(5): 1-9.
- [5] 马宁, 候读杰, 施和生, 等. 珠江口盆地惠州凹陷烃源岩发育的主控因素分析[J]. 大庆石油学院学报, 2012, 36(3): 19-24.
- [6] 谢玉洪, 张功成, 唐武. 南海北部深水油气成藏理论技术创新与勘探重大突破[J]. 天然气工业, 2020, 40(12): 1-11.
- [7] SCHENK H J, PRIMIO R D, HORSFIELD B. The Conversion of Oil into Gas in Petroleum Reservoirs, Part 1: Comparative Kinetic Investigation of Gas Generation from Crude Oils of Lacustrine, Marine and Fluvio-deltaic Origin by Programmed-temperature Closed-system Pyrolysis[J]. Organic Geochemistry, 1997, 26(1): 467-481.
- [8] 孙玉梅, 李友川, 黄正吉. 部分近海湖相烃源岩有机质异常碳同位素组成[J]. 石油勘探与开发, 2009, 36(5): 609-616.
- [9] 熊永强, 耿安松, 王云鹏. 干酪根二次生烃动力学模拟实验研究[J]. 中国科学(D辑: 地球科学), 2001, 31(4): 315-320.
- [10] 张敏, 黄光辉, 胡国艺. 原油裂解气和干酪根裂解气的地球化学研究(I): 模拟实验和产物分析[J]. 中国科学(D辑: 地球科学), 2008, 38(2): 1-8.
- [11] TANG Y, PERRY J K, JORDEN P D, et al. Mathematical modeling of stable carbon isotope ratios in natural gases[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2000, 64(15): 2673-2687.
- [12] 刘虎, 廖泽文, 戚明辉. 受生烃母质控制的干酪根及其热解产物稳定碳同位素分布模式[J]. 石油实验地质, 2016, 38(5): 652-658.
- [13] 戴金星. 各类烷烃气的鉴别[J]. 中国科学(D辑: 地球科学), 1992, 1(2): 183-193.
- [14] 戴金星, 戚厚发, 宋岩. 鉴别煤成气和油型气若干指标的初步探讨[J]. 石油学报, 1985, 6(2): 31-38.
- [15] 梁狄刚, 郭彤楼, 陈建平. 中国南海相生成藏研究的若干新进展(二): 南方四套区域性海相烃源岩的地球化学特征[J]. 海相石油地质, 2009, 14(1): 1-14.
- [16] 朱明, 张向涛, 黄玉平. 珠江口盆地烃源岩特征及资源潜力[J]. 石油学报, 2019, 40(1): 53-67.

## Different types of Paleogene source rocks and characteristics of pyrolysis gas generation of crude oil in Zhuyi Depression, Pearl River Mouth Basin

WANG Ning, ZHANG Tongyao, MING Chengdong\*, YANG Chenyi,

ZHENG Zhile, HUANG Zhaocai, CHEN Yao

(CNOOC EnerTech-Drilling & Production Co. Shenzhen 518054, China)

**Abstract:** HZ26-6 condensate gas field is the first major discovery of condensate gas reservoir in Zhu I Depression in the Pearl River Mouth Basin (East), breaking the traditional situation of exploration around crude oil in Zhuyi depression in recent 40 years, and revealing the huge natural gas exploration potential of oil-rich depression in this area. However, systematic research on the gas generation mechanism and gas generation potential of deep lacustrine source rocks in Wenchang Formation (Fm) and river biogas coal-bearing source rocks in Enping Fm are scarce. Therefore, we conducted a thermal simulation experiment of gold-tube-autoclave closed system to analyze systematically the process of natural gas generation from different types hydrocarbon sources in typical Wenchang Fm and Enping Fm in Zhu I depression and the evolution characteristics of carbon isotopes of natural gas, to explore the genesis of natural gas and main source rocks in Huizhou 26-6 condensate field. Results shows that the maximum cumulative hydrocarbon gas yield of lacustrine coal-bearing mudstone of Enping Fm in Zhu I depression is 230.8 mL/g.TOC, and the methane gas production rate increases exponentially after 1.1% Ro, being characteristic of continuous gas generation, mainly kerogen pyrolysis gas; The maximum cumulative hydrocarbon gas yield of deep lacustrine mudstone in Wenchang Fm is 428.30 mL/g.TOC. A large amount of gas is produced after the ~ 1.6% Ro stage, and the high gas yield is actually mainly contributed by the secondary cracking of oil; The maximum yield of crude oil cracked gas is 693.6 mL/g.TOC, which is much higher than that of mudstone in Wenchang Fm and Enping Fm. In addition, differences are obvious in the evolution characteristics in carbon isotopes of natural gas components generated by different types of source rocks and crude oil samples. The carbon isotopic compositions of methane and ethane of the natural gas generated by the partial sapropelic mudstone of Wenchang Fm in Zhu I depression in the stage of 1.3%~1.6%  $R_o$  are well matched with the natural gas of Huizhou 26 condensate gas reservoir, the main gas source rock of Huizhou 26 condensate gas reservoir. The lacustrine coal-bearing mudstone and raw oil pyrolysis gas of Enping Fm have no obvious contribution to the gas reservoir formation.

**Key words:** Zhu I Depression; HZ26-6; gas generating mechanism; semi-deep lacustrine source rocks; coal-bearing source rock