

朱俊章, 黄玉平, 陈聪, 等. 珠江口盆地超深水区 LW21-A 井烃源岩分子地球化学特征与油气成因[J]. 海洋地质前沿, 2024, 40(5): 51-62.
ZHU Junzhang, HUANG Yuping, CHEN Cong, et al. Molecular geochemical characteristics and hydrocarbon genesis of source rocks in Well LW21-A in ultra-deep water area of Pearl River Mouth Basin[J]. Marine Geology Frontiers, 2024, 40(5): 51-62.

珠江口盆地超深水区 LW21-A 井烃源岩分子地球化学特征与油气成因

朱俊章, 黄玉平*, 陈聪, 翟普强, 张志琳, 韩晋阳

(中海石油(中国)有限公司深圳分公司, 深圳 518054)

摘要: 珠江口盆地超深水区勘探程度低, 珠四坳陷仅 LW21-A 井有油气发现, 通过对其进行系统地特征分子地球化学测试与分析, 揭示了所钻遇烃源岩的类型和发现油气的成因。该钻井揭示, 文昌组和恩平组发育海相(海侵)泥岩和微咸水浅湖相(近海湖盆)泥岩; LW21 构造气藏中存在海相(海侵)和湖相 2 类凝析油; LW21 构造气藏中天然气主要成分为 CO₂, 属于 CO₂ 气藏, 含一定量烷烃气; CO₂ 主要是无机幔源型成因气, 烷烃气主要是油型气与海相生物气的混合型干气。这一认识对珠江口盆地超深水区珠四坳陷带的进一步评价和勘探决策具有重要意义。

关键词: 珠江口盆地; 超深水区; 烃源岩; CO₂ 气藏; 分子地球化学; 油气成因

中图分类号: P744.4; P618.13

文献标识码: A

DOI: 10.16028/j.1009-2722.2023.062

0 引言

烃源岩类型和油气成因来源是油气勘探开发实践中重要的基础研究, 特别是对于南海北部深水-超深水油气勘探来说显得更为重要。已有研究认为, 南海北部陆架盆地发育 3 类烃源岩, 北部以湖相烃源岩为主, 往南的深水-超深水区以陆相和海陆过渡相烃源岩为主, 再往南超深水区则以海相烃源岩为主^[1-11]。米立军等^[12]通过对烃源岩和原油/凝析油中生物标志物和多环芳烃的系统分析, 以及对天然气组分和同位素的研究认为, 珠江口盆地深水白云凹陷发育古近系始新统文昌组半深湖相/浅湖相和恩平组浅湖相/三角洲相 2 套主力有效烃源

岩, 白云凹陷存在 5 类原油/凝析油和 2 类天然气。刘传联等^[13]通过有机地球化学和古生物学综合分析认为, 珠江口盆地超深水区珠四坳陷 U1501 站位始新统一渐新统样品有机质来源主要为海洋水生生物和藻类, 陆源高等植物的贡献相对较少, 由此推测南海北部深水白云凹陷始新统一渐新统具有海源海相烃源岩发育的可能。陶文芳等^[14]运用 2D move 软件及去压实技术恢复珠江口盆地超深水区珠四坳陷各个洼陷的沉降速率和伸展速率, 结合大量地震剖面深入研究, 提出珠四坳陷不同凹陷地质结构特征控制着各个凹陷沉积充填, 且其可容空间增长存在明显差异, 荔湾凹陷在强烈的断陷和拆离作用下, 形成下深上宽的凹陷结构, 沉降中心沿拆离断裂迁移, 易于沉积厚度大、分布广的中深湖泥岩。

珠江口盆地珠四坳陷位于超深水区, 勘探程度极低, 坳陷区文昌组和恩平组烃源岩类型一直存在很大争议和不确定性, 也是该区油气勘探首要研究的问题。LW21-A 井是珠四坳陷带仅有的一口含有油气发现的井, 该井钻遇珠江口盆地 2 套主力烃源岩层——文昌组和恩平组。本研究系统开展了烃源岩和油气特征分子地球化学实验, 首次采用饱和烃、芳烃和非烃中特征分子地球化学特征组合, 分

收稿日期: 2023-03-15

资助项目: “十四五”全国油气资源评价项目“中海油矿业权区及周边空白区油气资源评价”(QGYQZYPJ2022-3)课题四; 中国海洋石油集团总公司“十四五”重大科技项目“陆缘裂谷盆地深层/超深层油气成藏条件与成藏机制研究: 珠江口盆地珠四坳陷”(KJGG2022-0403)

第一作者: 朱俊章(1965—), 男, 硕士, 正高级工程师, 主要从事石油地质、油气地球化学及成藏方面的研究工作。E-mail: zhujz@cnooc.com.cn

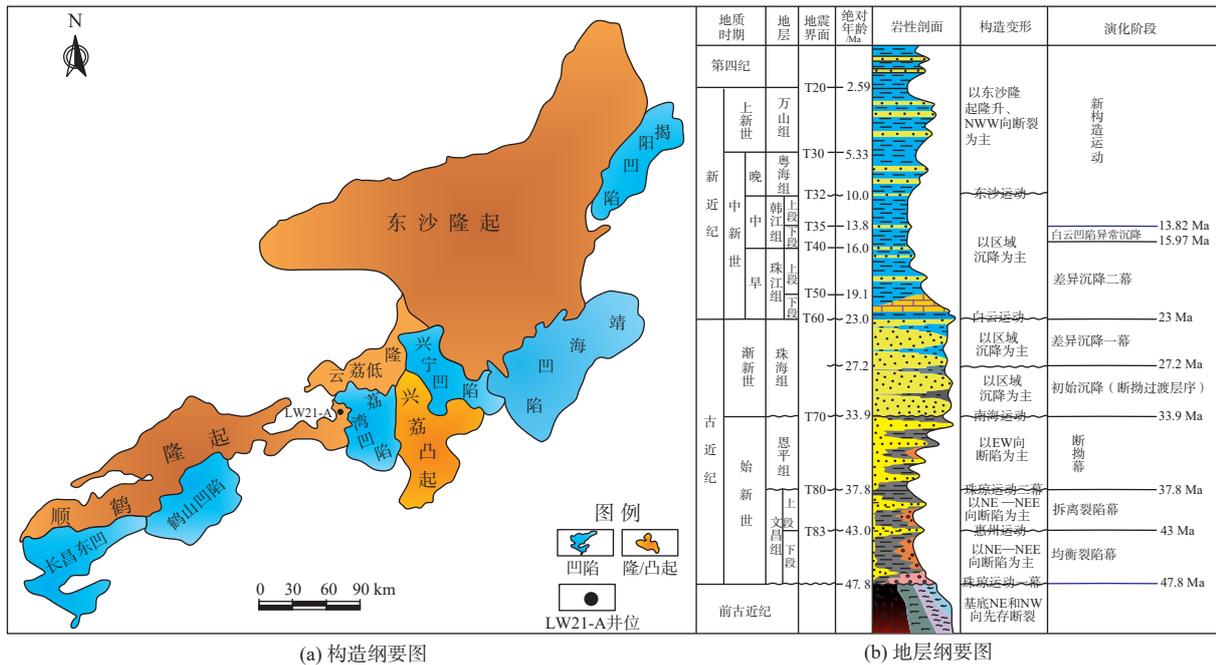
* 通讯作者: 黄玉平(1985—), 女, 硕士, 工程师, 主要从事油气成藏和资源评价方面的研究工作。E-mail: huangyp11@cnooc.com.cn

析珠江口盆地超深水区烃源岩(泥岩)沉积环境和生源构成;创新应用天然气组分、原油轻烃、饱和烃和芳烃分子地球化学系统分析,确定油气类型和成因,为珠江口盆地超深水区珠四拗陷带的进一步评价和勘探决策提供了重要基础成果认识。

1 地质背景

南海北部珠江口盆地是在周缘板块伸展应力

迁移与集中的基础上,由中生代主动陆缘发育而来的(准)被动陆缘。在中生代形成的“沟-弧-盆”体系中,超深水区珠四拗陷带位于弧前盆地位置,地壳结构不同于弧后的珠一、珠三拗陷,具有拆离薄化、莫霍面抬升、地温梯度增高显著等特点。珠四拗陷自北向南依次发育揭阳、靖海、兴宁、荔湾、鹤山等拗陷(图1a)^[14]。南海北部陆缘珠四拗陷整体可划分为同裂陷期和裂陷后期2大演化阶段(图1b)^[14]。



据文献 [14] 修改

图1 南海北部陆缘珠四拗陷构造-地层纲要图

Fig.1 The tectono-stratigraphic outline of Zhushi Depression in the northern continental margin of the South China Sea

LW21-A 井位于珠江口盆地超深水区荔湾拗陷和白云南洼之间的 LW21 凸起带构造(图1),水深 2 451 m,处在明显减薄的洋壳过渡带上,现今地温梯度 6.64 °C/100 m,受构造活动影响,LW21 构造为在基底隆起上发育的披覆构造,主要目的层为珠海组上段深水扇砂体,其构造面积由深到浅逐渐变大,幅度逐渐减小,且高点位置向物源方向(NW 向)偏移,并在物源供给方向上形成 4 个明显的高点,其中,由 1、2 和 3 号高点控制的圈闭为构造的主体。综合分析油气成藏的六要素,最终将 LW21-A 井位定于 LW21 构造的 1 号高点上。

LW21-A 井钻遇恩平组与文昌组地层 400 余米(文昌组地层未钻穿),主要以厚层泥岩为主,夹杂薄层砂岩,在珠海组上段钻遇 5 套含气砂体(图2),且储层物性好,岩性为中砂岩-含砾粗砂岩,孔隙度 19%~35%,渗透率 0.01~3.95 μm²。该井气测

录井有良好的油气显示,在 3 187~3 193 m 层段,总烃浓度峰值达 200 000 cm³/m³,录井监测 CO₂ 含

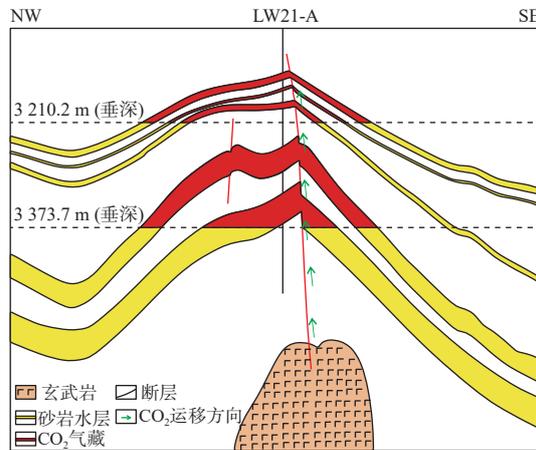


图2 LW21 构造含烃 CO₂ 气藏剖面示意图

Fig.2 Profile of hydrocarbon-bearing CO₂ gas reservoir in the LW21 Structure

量最高值为 0.2%, 但 PVT 流体取样组分中 CO₂ 含量高达 62.2%~91.8%。最终电缆测井解释出 5 个气层。测井及 PVT 流体分析表明, 该井钻遇了含烃的高含 CO₂ 的二氧化碳气层(二氧化碳含量占比 >90%)和亚二氧化碳(CO₂ 含量占比 60%~90%)气层, 该气层天然气中烃气含量为 5.81%~36.10%, 并且含有少量凝析油。由于该井钻遇高含 CO₂ 的二氧化碳气层和亚二氧化碳气层, 根据油气勘探目的之要求, 该井进行了 PVT 测压、取样等现场作业, 但没有做现场钻杆测试(DST)产能测试。

2 样品与实验

选取 LW21-A 井泥岩岩屑 14 个(恩平组 6 个,

文昌组 8 个); 保温保压(PVT)钢瓶样 3 个(天然气+凝析油)、2 个钢瓶转袋装气样; 录井气样 42 个(42 个管子气样), 具体取样井段见图 3。对岩石样品进行镜质体反射率(Ro)、饱和烃 GC-MS、芳烃 GC-MS 测试, 对天然气进行组分、同位素测试, 对凝析油样品进行轻烃组分、饱和烃 GC-MS、芳烃 GC-MS 测试等实验分析, 相关实验主要由长江大学分析测试中心完成。

凝析油样通过 PVT 钢瓶样常压放气富集得到, 通过柱色层分离得到饱和烃和芳烃组分, 饱和烃组分通过 5Å 分子筛络合得到支链烷烃和环烷烃组分, 用于开展生物标志物分析。饱和烃 GC-MS、芳烃 GC-MS 测试在同一仪器(HP-5890GC-6973MS)上进行。饱和烃 GC-MS 检测依据和实验误差范围见

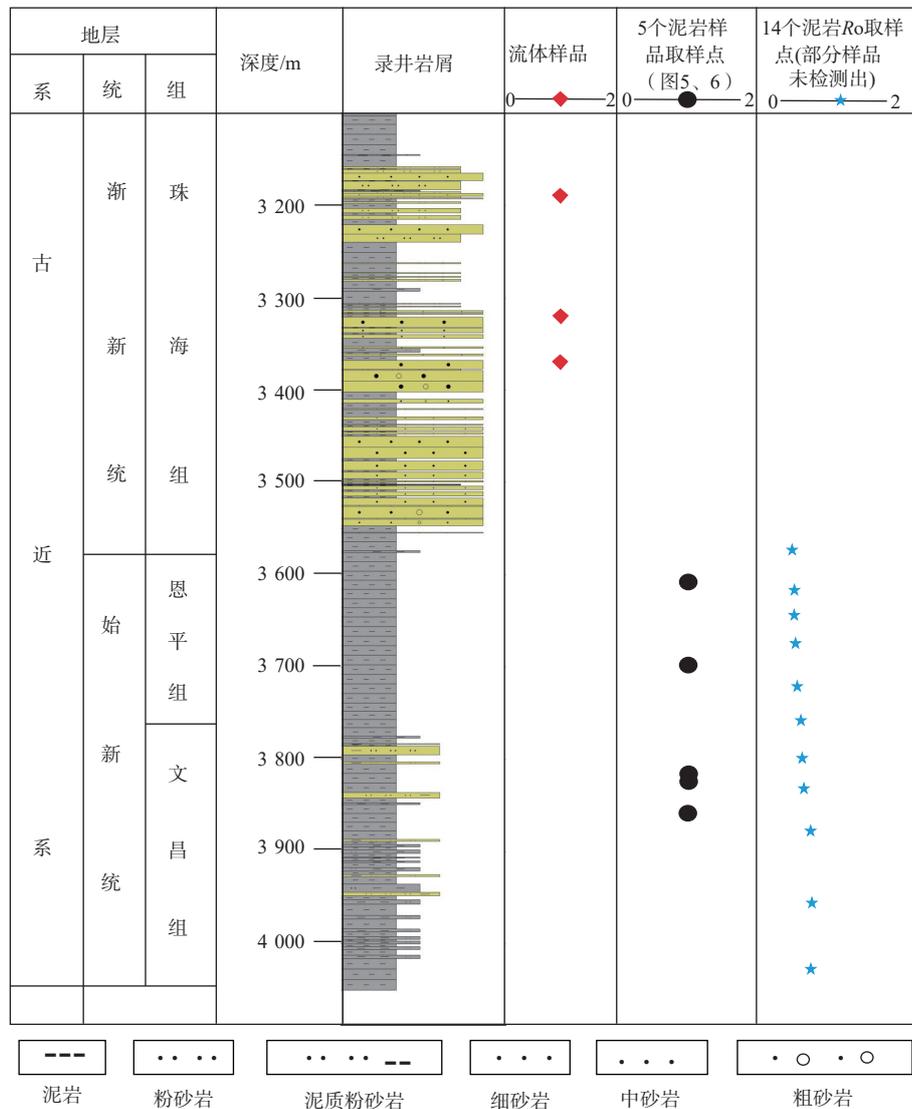


图 3 LW21-A 井泥岩和天然气样品取样位置

Fig.3 Sampling positions of mudstone and natural gas specimen from Well LW21-A

国家标准《气相色谱-质谱法测定沉积物和原油中生物标志物 GB/T 18606—2017》。

泥岩样品中烷烃和甘油双烷基甘油四醚(Glycerol Dialkyl Glycerol TetraEthers, 以下简称 GDGTs) 实验测试的有机质萃取方法步骤如下: 将冷冻干燥后的黏土矿物样品研磨后, 称量约 5 g 置于 30 mL Tlf 离心试管中, 加入与所称样品等体积的二氯甲烷: 甲醇(3:1)混合溶液, 15 μL 内标 C_{46} -GDGT(浓度为 6.446 ng/ μL) 和 30 μL 内标 GC($n\text{-C}_{24}\text{D}_{50}$, $n\text{-C}_{19}\text{H}_{39}\text{OH}$) 并振荡均匀。经超声仪超声 10 min, 2 000 rpm 离心分离 3 min 后, 收集上清液于 45 mL 玻璃瓶中, 在柔和的氮气流下(水域加热 $<40^\circ\text{C}$) 吹干。重复上述操作 6 次, 保证样品中有机质提取尽量完全。在已吹干的玻璃瓶中加入 2 mL 甲醇: 氢氧化钾(94:6)溶液碱水解, 超声 10 min 后, 室温放置过夜。次日超声后, 加入 2 mL 正己烷萃取, 取上清液置于氮吹仪下吹干。重复该过程 4 次。先用正己烷: 二氯甲烷(7:3)淋洗, 收集组分 1(烷烃)约 15 mL 后吹干; 再用二氯甲烷: 甲醇(1:1)淋洗收集组分 2(醇类、烯酮)20 mL, 加 5 mL 甲醇吹干。分别用二氯甲烷转移至 2 mL 细胞瓶中, 吹干后组分 1 加入 30 μL 正己烷, 超声 1 min 后上机, 该组分采用气相色谱分析。组分 2 先测试获得甘油双烷基甘油四醚(GDGTs)相关数据, 采用液相色谱-串联四级杆质谱分析。最后组分 2 需加入二氯甲烷和衍生化试剂(BSTFA)各 30 μL , 70°C 加热 1 h 进行衍生化反应, 再上机测试进行分析, 获得醇类与烯酮相关数据。

3 烃源岩地球化学特征

3.1 泥岩样品中正构烷烃组分与 GDGTs 地球化学特征

LW21-A 井恩平组泥岩样品镜质体反射率 R_o 介于 0.63%~0.74%, 文昌组泥岩样品 R_o 介于 0.77%~1.11%, 处于低成熟—成熟热演化阶段(图 3)。

烷烃中由不同正构烷烃组分计算得到的碳优势指数(carbon preference index, CPI)常用来作为叶蜡(一种高等陆源植物)成熟度指数, 用来区分陆相碳链奇偶优势^[15], 在此作为指示烷烃来源于高等植物或经过成岩后的化石烷烃。陆源高等植物 CPI 一般 >3 。该指数越小表示成熟度越高, 成岩作用

越强。烷烃相关数据根据峰面积的高低来判断沉积相, 低碳数含量高, 代表海相; 高碳数含量高, 代表陆相。本次样品 CPI 约为 1(表 1), 表明叶蜡已成熟, 经历中成岩作用, 同时说明产生叶蜡的陆生植物含量较低, 沉积相偏向于海相。

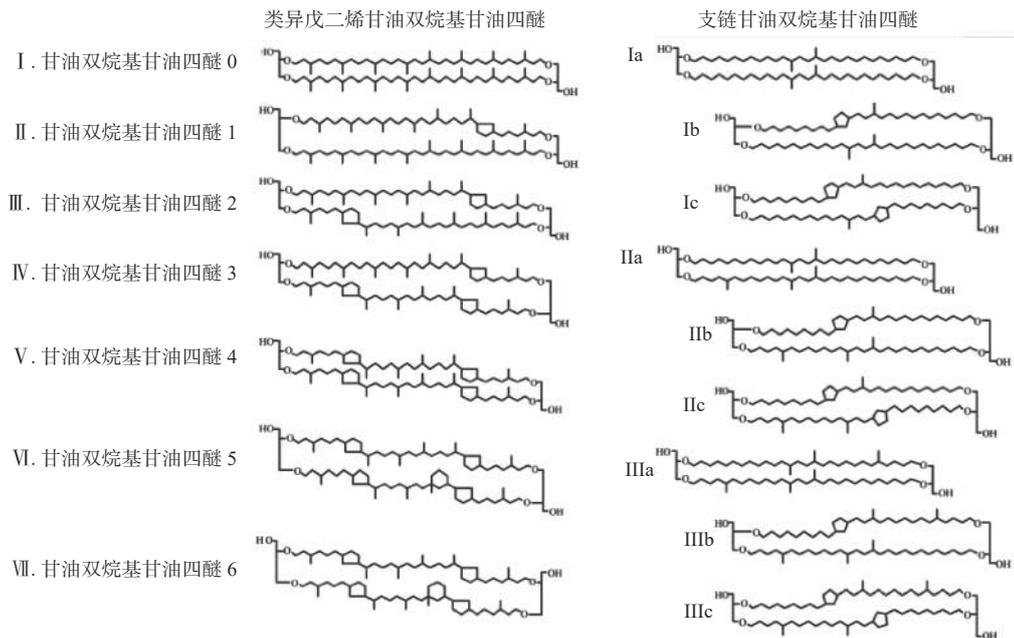
表 1 LW21-A 井泥岩样品 CPI 和 BIT 数据统计
Table 1 The CPI and BIT data of mudstone samples from Well LW21-A

层位	深度/m	CPI	BIT
恩平组	3 643~3 646	1.15	0.33
	3 673~3 676	1.21	0.23
	3 685~3 688	1.08	0.31
	3 712~3 715	1.09	0.34
	3 718~3 721	1.02	0.29
文昌组	3 790~3 793	1.06	0.32
	3 808~3 811	1.16	0.29
	3 838~3 841	1.08	0.34
	3 853~3 856	1.05	0.29
	3 868~3 871	0.98	0.14
	3 898~3 901	1.05	0.22
	3 910~3 913	1.02	0.24
	3 934~3 937	1.11	0.07
	3 964~3 967	1.02	0.29
	4 006~4 009	1.00	0.28

根据代表海洋环境的泉古菌醇与代表陆地环境的支链 GDGTs 的相对比值建立的支链类异戊二烯四醚指标(Branched Isoprenoid TetraEther, BIT)可以用来定量估算陆源和海源有机质的相对丰度^[16], GDGTs 中分子名称和结构见图 4 所示^[17]。BIT 计算公式为: $\text{BIT} = (\text{bGDGT-Ia} + \text{bGDGT-IIa} + \text{bGDGT-IIIa}) / (\text{bGDGT-Ia} + \text{bGDGT-IIa} + \text{bGDGT-IIIa} + \text{GDGT4})$ 。一般说来, BIT 指数越接近于 1, 沉积相偏向于陆相; 越接近于 0, 沉积相偏向于海相。在一些近岸海洋沉积物中也发现了支链 GDGTs, 这可能是陆地土壤有机质通过河流输送所致^[18-22]。本次样品 BIT 指数较低(表 1), 只有 5 个泥岩样品 $\text{BIT} > 0.3$, 其余 10 个泥岩样品 $\text{BIT} < 0.3$, 表明沉积相偏向海相。

3.2 泥岩样品中特征生物标志物与多环芳烃地球化学特征

对饱和烃生物标志化合物中的规则甾烷 C_{27} - C_{28} - C_{29} 分布、4-甲基甾烷、双杜松烷、三环萜烷、奥利烷和伽玛蜡烷以及多环芳烃中的三芳甲藻甾

图 4 甘油双烷基甘油四醚的分子结构式^[17]Fig.4 The molecular structural formulas of GDGTs^[17]

烷、三芳 4-甲基甾烷的综合分析,可揭示文昌组、恩平组泥岩的地球化学特征及沉积环境。

通过对 LW21-A 井文昌组和恩平组 14 个泥岩岩屑样品的饱和烃 GC-MS、芳烃 GC-MS 综合分析认为,该井钻遇的泥岩主要是海相(或海侵)和微咸水浅湖相的沉积产物,其中,文昌组和恩平组绝大多数泥岩样品属于海相(或海侵)沉积,文昌组和恩平组少量泥岩样品属于微咸水浅湖相(近海湖盆)沉积。文昌组泥岩海侵作用明显,后期过渡为微咸水浅湖相(近海湖盆)沉积;恩平组泥岩为海相(或海侵)及微咸水浅湖(近海湖盆)相交替沉积。

文昌组和恩平组海相(或海侵)泥岩具有以下共同分子地球化学特征(图 5):①三环萜烷是有机质的母源参数,一般来自于细菌、藻类等生物,分布特征不同,代表沉积环境不同。文昌组和恩平组海相(或海侵)泥岩中三环萜烷均分布齐全,从 C₁₉—C₂₉ 均有分布,且以 C₂₃ 为主峰。②伽玛蜡烷指示母质沉积的水介质环境,高含量的伽玛蜡烷指示有机质沉积时的强还原超盐度条件。文昌组和恩平组海相(或海侵)泥岩均含有一定丰度的伽玛蜡烷。③文昌组和恩平组海相(或海侵)泥岩中 C₂₇—C₂₈—C₂₉ 规则甾烷的分布特征主要是呈“L”型分布,且 C₂₇ 含量明显高于 C₂₉ 规则甾烷, C₂₇ 规则甾烷主要来源于水生生物和细菌, C₂₉ 规则甾烷则主要来源于陆源高等植物,表明泥岩中有机质主要为水生生物输入。丰富的 4-甲基甾烷指示湖泊相沉积,预

示湖泊高生产力^[23-25],文昌组和恩平组海相(或海侵)泥岩中 4-甲基甾烷丰度低,不是淡水湖盆相沉积产物。④双杜松烷是由龙脑香科被子植物的达玛树脂经过生物聚合形成的^[26],是一种非常特征的高等植物树脂输入的标志,在东南亚原油和沉积物中广泛存在,双杜松烷型五环三萜烷在广义上属于陆源高等植物输入的标志物,在狭义上可作为特定被子植物的生源标志。张金泉等^[27]对龙脑香科植物的地理分布研究认为,龙脑香科植物古新世开始出现,从始新世到中新世多数类群已出现,中新世末广泛分布于古热带地区。珠江口盆地沉积物中的双杜松烷与中国南海地区古近纪时期的某种被子植物树脂或某种被子植物群落树脂密切相关。文昌组和恩平组海相(或海侵)泥岩中双杜松烷和奥利烷含量低,而且几乎不含树脂化合物(W),由此推测文昌组泥岩陆源有机质贡献较少。⑤ SUMMONS 等^[28]、GOODMAN^[29]通过对原油和沉积物进行研究,发现具有海相成因的原油和沉积物包含有甲藻甾烷,而湖相原油和沉积物中甲藻甾烷缺少或丰度极低,因而认为甲藻甾烷和三芳甲藻甾烷可作为典型海相沉积环境的标志物。一般来说,三芳甲藻甾烷存在于海相沉积的生油岩和原油中,在陆相地层中出现三芳甲藻甾烷,推测为 2 种成因:①陆相半咸水-咸水环境具有与海相类似的生态环境;②受海侵的影响,文昌组和恩平组海相(或海侵)泥岩中富含三芳甲藻甾烷和三芳 4-甲基甾烷。

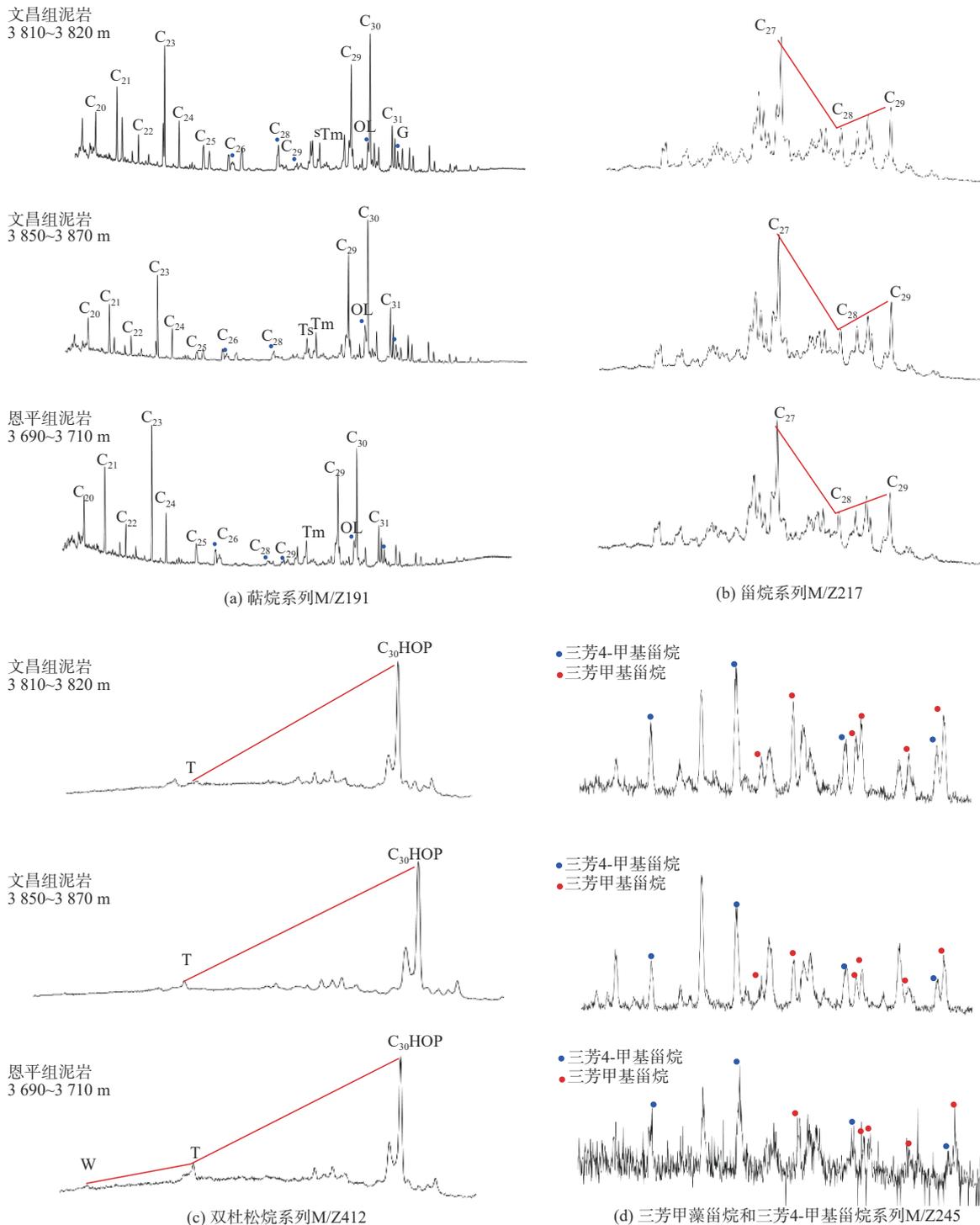


图5 文昌组与恩平组海相(或海侵)泥岩特征生物标志物和多环芳烃组成特征

Fig.5 Characteristics of biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbons in marine (or transgressive) mudstones of Wenchang Formation and Enping Formation

文昌组和恩平组微咸水浅湖相(近海湖盆)分子地球化学特征与海相(或海侵)泥岩不同,虽然同样具有高含量的C₂₇规则甾烷、三环萜烷等,但其三芳甲基甾烷和三芳4-甲基甾烷含量低(图6)。

4 凝析油地球化学特征及成因

对LW21构造二氧化碳气藏中3个凝析油样品轻烃组成、饱和烃生物标志化合物及多环芳烃组成特征分析表明,LW21-A井3个凝析油样可分为

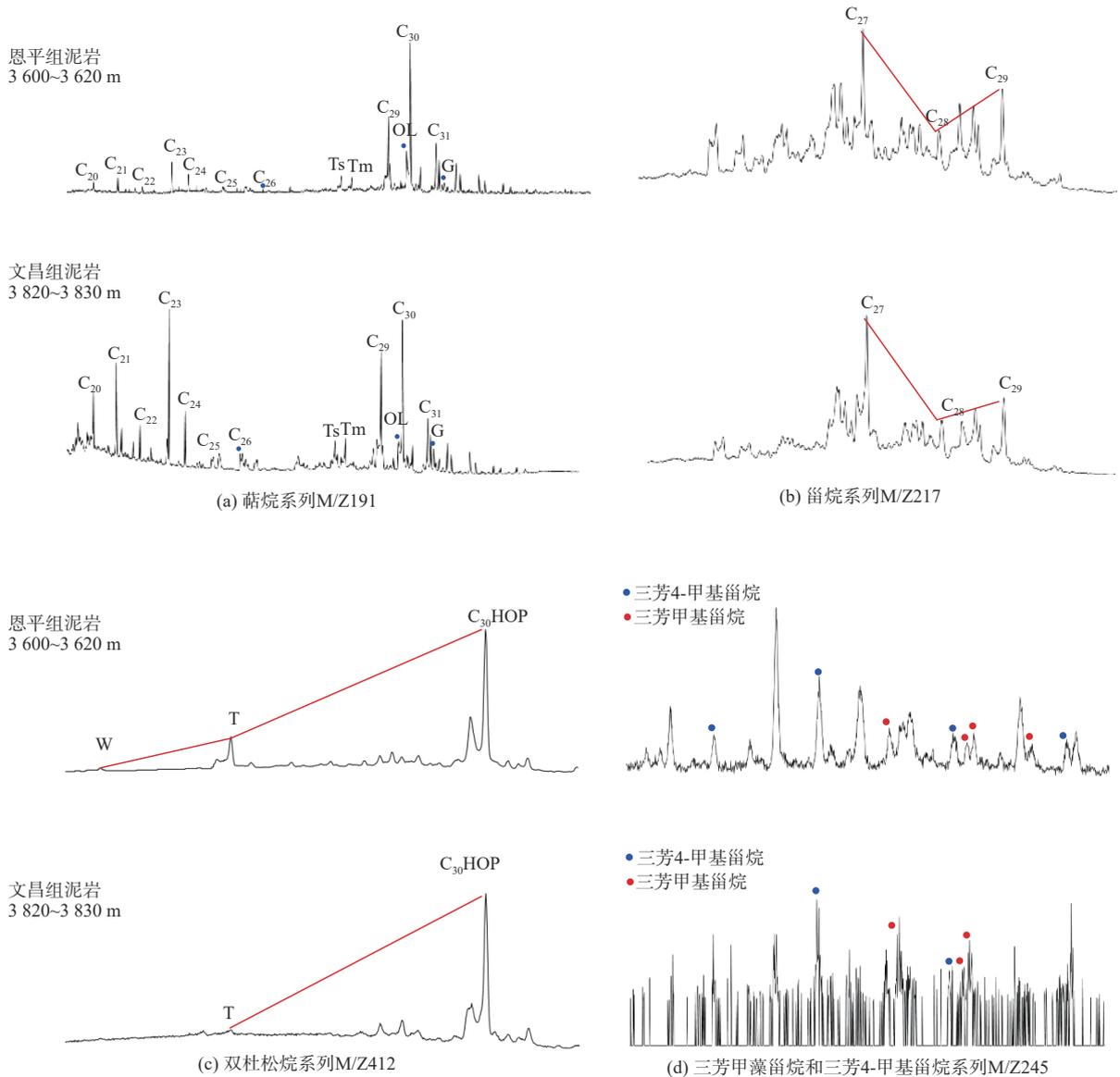


图 6 文昌组与恩平组微咸水浅湖相 (或近海湖盆) 泥岩特征生物标志物和多环芳烃组成特征

Fig.6 Characteristics of biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbons in brackish shallow lake facies (or offshore lake basin) mudstone of Wenchang Formation and Enping Formation

陆源海相(海侵)油和湖相油 2 类。

4.1 凝析油轻烃组成特征

人们普遍认为石油的轻烃是古代生物分子的衍生物,特别是石油中的甾萜烷类^[30]。PHILIPPI^[31]认为轻烃不是古代生物分子直接裂解的产物,而是一种副产物。TISSOT 和 WELTE^[32]认为轻烃是干酪根或相似的含碳物质通过热降解作用形成的。降解作用机制引起人们广泛注意^[33],并且轻烃的分布模式也被应用于很多方面,如扩散速率指数、时间、温度、类型等^[34-36]。凝析油轻烃中链烷烃、环烷烃和芳香烃的相对含量通常与其烃源岩有机质

类型相关,并受沉积环境和成熟度的影响。由图 7—9 可知,3 个凝析油中有 2 个凝析油样品轻烃组分完整,轻烃组分中以高含量的环烷烃和芳烃为特征,第 1 类油发生了生物降解作用,落在煤型气范围,结合地质背景推测为陆源海相(海侵)油;第 2 类油为正常油,落在油型气范围,结合地质背景推测为湖相油。

4.2 凝析油中特征生物标志物和多环芳烃组成特征

由于珠四坳陷钻遇烃源岩和发现油气极少, LW21-A 井处于凸起区,钻井揭示部分烃源岩的代

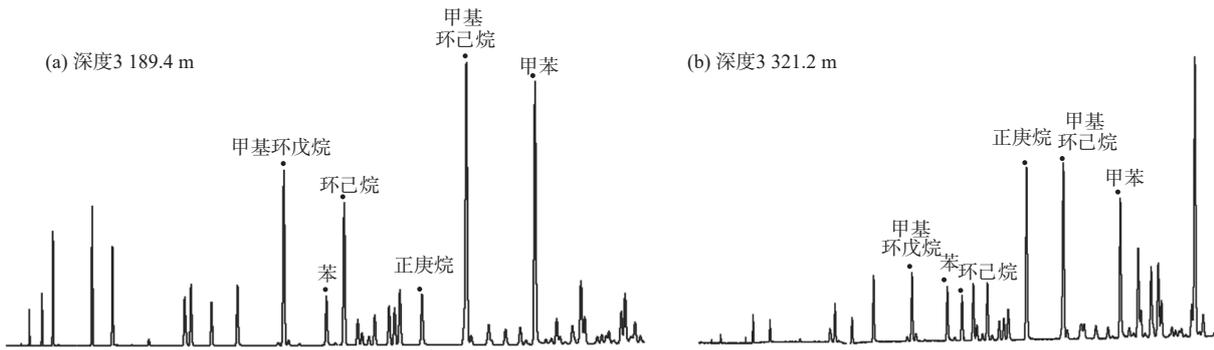


图7 第1类凝析油(a)和第2类凝析油(b)轻烃GC图

Fig.7 The light hydrocarbon GC chart of the first type of condensate oil (a) and the second type (b)

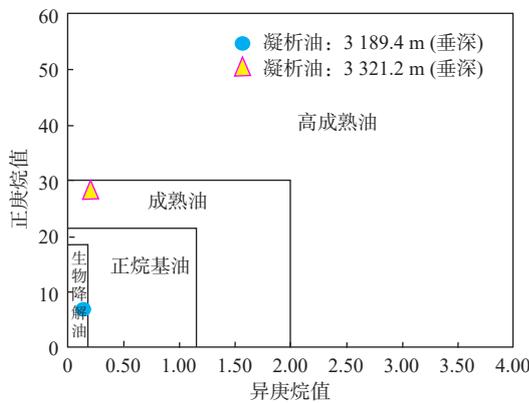


图8 凝析油轻烃组成中正庚烷值-异庚烷值特征

Fig.8 The characteristic diagram of n-heptane value-isoheptane value of light hydrocarbon composition in the condensate oil

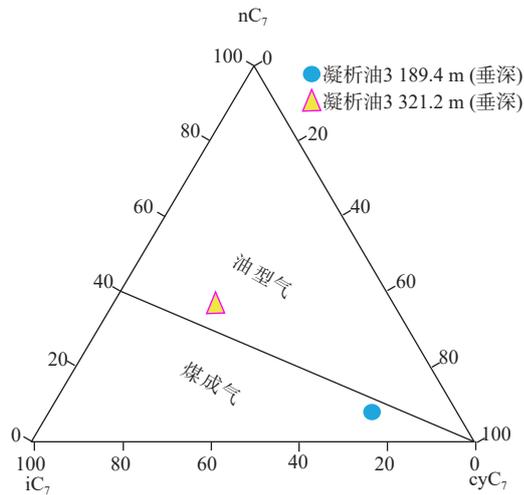


图9 凝析油轻烃组成 $nC_7-iC_7-CyC_7$ 特征图

Fig.9 The ternary plot of light hydrocarbon composition of $nC_7-iC_7-CyC_7$ in the condensate oil

表性有限,没有揭示文昌组半深湖相烃源岩,本研究结合珠江口盆地深水-超深水勘探程度较高的白云凹陷烃源岩和原油特征、类型、来源等已有研究成果^[12-14],分析该井油气来源。第1类陆源海相(海侵)凝析油中,姥植比(Pr/Ph)为2.13,显示其源

岩的沉积环境为还原环境;规则甾烷 $C_{27}-C_{28}-C_{29}$ 的分布特征呈不对称的“V”型分布, C_{30} 4-甲基甾烷含量极低;具有高含量的奥利烷,有明显的陆源有机质输入;萜烷类中三环萜烷分布齐全;有一定的伽玛蜡烷;三芳甲藻甾烷及三芳 4-甲基甾烷丰富; C_{25} 降藿烷含量高(图 10),在地质历史时期经历过强烈生物降解作用,这些特征指示该凝析油样为陆源海相(海侵)油,与白云凹陷恩平组陆源海相(海侵)泥岩具有可对比性。

第2类湖相凝析油中,姥植比(Pr/Ph)为1.7~2.2,指示源岩沉积环境为还原环境;规则甾烷 $C_{27}-C_{28}-C_{29}$ 呈不对称的“V”型分布,含有一定丰度的 C_{30} 4-甲基甾烷;双杜松烷含量中等—高;含奥利烷;三芳甲藻甾烷和三芳 4-甲基甾烷丰度低; C_{25} 降藿烷难于检测(图 11),在地质历史时期生物降解作用不明显,这些特征指示该凝析油样为湖相油,与白云凹陷文昌组半深湖相泥岩具有可对比性。

5 天然气地球化学特征及成因

5.1 天然气组成特征

天然气组分一般包括烃类气体和非烃气体 2 类,前者主要指甲烷、乙烷、丙烷等烷烃气,后者常见的有 CO_2 、 H_2S 、 N_2 及 He、Ar 等稀有气体。LW21-A 井天然气组分以 CO_2 为主(表 2),烷烃气中甲烷体积分数 2.92%~31.81%,干燥系数为 97.15%~99.34%,属于典型的干气。

5.2 烷烃气成因分析

天然气的地球化学特征主要取决于母质类型、成熟度和其他改造作用等因素,通过对天然气中烷烃气碳同位素和氢同位素组成特征的识别可以判

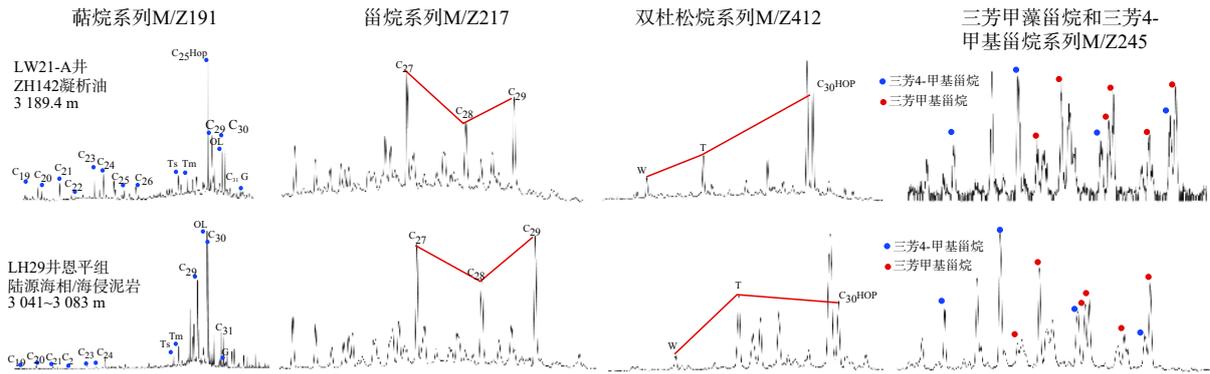


图 10 第 1 类陆源海相 (海侵) 凝析油及海侵泥岩生物标志物和多环芳烃组成特征

Fig.10 Characteristic biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbon composition of the first type of terrigenous marine (transgressive) condensate oil

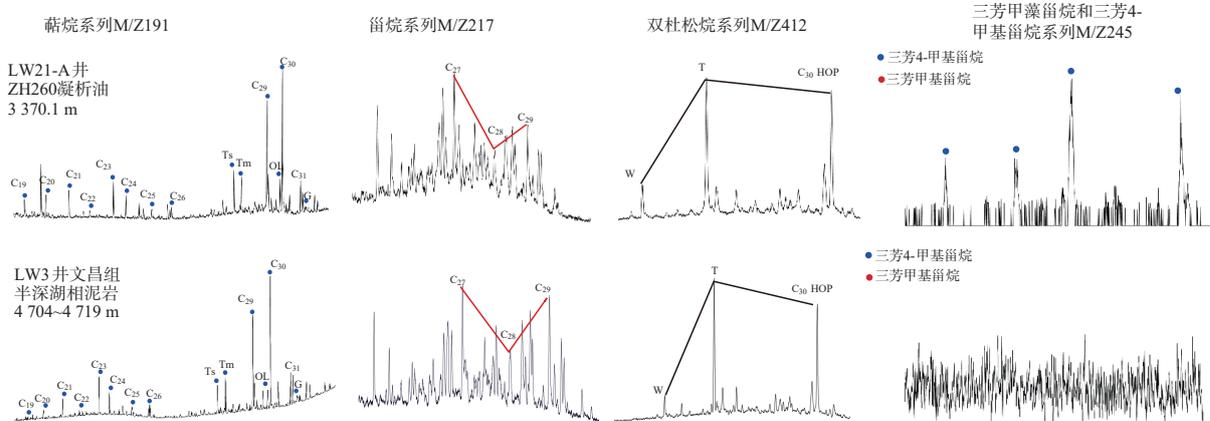


图 11 第 2 类湖相凝析油及湖相泥岩生物标志物和多环芳烃组成特征

Fig.11 Characteristics of biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbons in the second type of lacustrine condensate oil

表 2 LW21-A 井 PVT 样品天然气组成特征

Table 2 Natural gas compositions of the PVT samples from Well LW21-A

样品编号	气体含量/(%V/V)																	C ₁₋₇ /(%V/V)	干燥系数/%	
	甲烷	乙烷	乙烯	丙烷	丙烯	iC ₄	nC ₄	丁烯	iC ₅	nC ₅	C ₆	C ₇	H ₂	CO ₂	H ₂ S	O ₂	N ₂			CO
BAG-3189m	30.9	0.58	-	0.24	-	0.034	0.036	-	0.01	0.005	-	-	0.53	59.36	-	-	8.4	-	31.81	97.15
BAG-3321m	2.82	0.06	-	0.03	-	0.004	0.003	-	0.001	-	-	-	0.01	92.41	-	-	4.68	-	2.92	96.64
SC-3184.9m	35.04	0.68	-	0.28	-	0.042	0.043	-	0.012	0.004	-	-	0.01	62.16	-	-	1.73	-	36.1	97.06
SC-3321.2m	12.29	0.07	-	0.01	-	0.001	0.001	-	-	-	-	-	0.01	87.61	-	-	-	-	12.37	99.34
SC-3370.1m	5.74	0.06	-	0.01	-	0.002	0.001	-	-	-	-	-	0.14	91.77	-	-	2.27	-	5.81	98.74

注: “-” 为无数据。

别天然气成因类型。甲烷碳同位素值($\delta^{13}C_1$)主要是受母质类型和成熟度 2 个方面的影响, 而乙烷碳同位素值($\delta^{13}C_2$)受成熟度的影响较小, 能够更准确地反映成气母质的类型。氢同位素组成分布特征与碳同位素的相似, 同样是受沉积环境、成熟度和有机质类型影响。甲烷的氢同位素与气源岩沉积环境关系密切, 也受成熟度的影响。有机烷烃气中碳、氢同位素分布特征分别为: $\delta^{13}C_1 < \delta^{13}C_2 <$

$\delta^{13}C_3 < \delta^{13}C_4$ 和 $\delta D_1 < \delta D_2 < \delta D_3 < \delta D_4$, 随着成熟度的增加, $\delta^{13}C$ 、 δD 的值有增大的趋势。

LW21-A 井 PVT 样品烷烃气中, 甲烷碳同位素 $\delta^{13}C_1$ 分布于 $-48.5\% \sim -53.2\%$, 乙烷碳同位素 $\delta^{13}C_2$ 分布在 $-33.3\% \sim -35.1\%$, 丙烷碳同位素 $\delta^{13}C_3$ 分布在 $-29.5\% \sim -30.4\%$, 为有机成因气。由图 12 可见, LW21-A 井天然气为油型气和生物气的混合气。

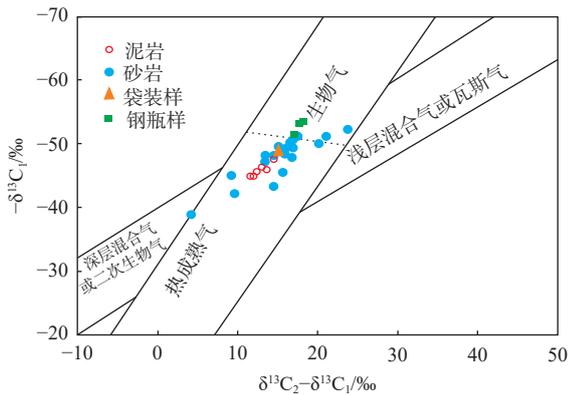


图 12 甲烷和乙烷碳同位素判断天然气成因图

Fig.12 Discrimination of the natural gas origin according to carbon isotope

同样, LW21-A 井烷烃气的氢同位素呈正常同位素序列分布, 没有发生倒转现象, 即 $\delta D_1 < \delta D_2 < \delta D_3 < \delta D_4$, 显示烷烃气为有机成因, 从甲烷碳同位素与氢同位素的相关图(图 13)中可以看出, 烷烃气为油型气和海相生物气的混合气。

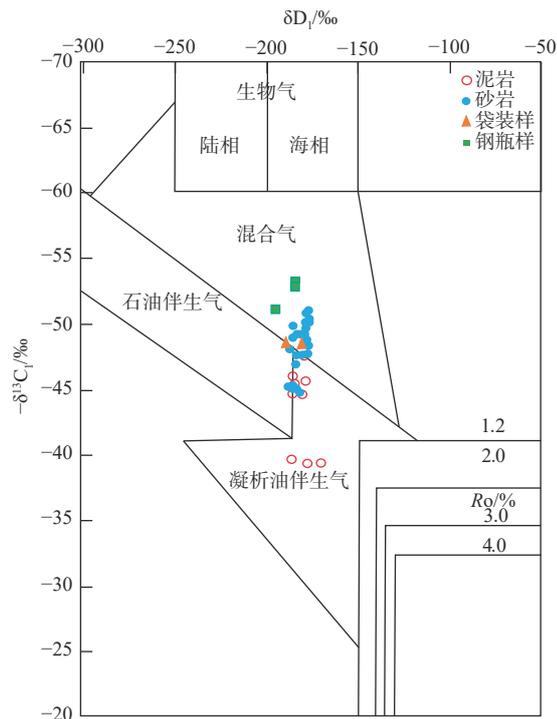


图 13 甲烷氢和碳同位素判断天然气成因图

Fig.13 Discrimination of the natural gas genesis based on hydrogen isotope

5.3 二氧化碳成因分析

二氧化碳成因类型一般可划分为无机成因和有机成因 2 大类, 有机成因是有机质在不同地球化学作用中形成的, 如热演化过程中富氧官能团的脱落、有机物氧化等; 而无机成因又可分为幔源型和

壳源型, 其中, 幔源型是地幔岩浆脱气作用形成的, 该成因中的二氧化碳气体在天然气中含量往往很高; 而壳源型是碳酸盐岩受热分解或变质作用形成的, 该成因的二氧化碳形成的速率相对较慢, 成气强度小, 往往出现在构造稳定区。

一般认为, 有机成因二氧化碳 $\delta^{13}C_{CO_2} \leq -10\%$, 主要分布在 $-10\% \sim -30\%$; 地幔-岩浆成因二氧化碳 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 为 $-3\% \sim -8\%$; 碳酸盐岩热变质成因二氧化碳 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 为 $-3\% \sim 3\%$ 。应用二氧化碳碳同位素值与含量, 可分析 LW21-A 构造二氧化碳成因类型, 该构造内 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 分布介于 $-4.8\% \sim -2.9\%$, 主要成因类型是幔源型二氧化碳(图 14)。LW21-A 井二氧化碳气样中, CO_2/He 介于 $(2.46 \sim 6.70) \times 10^8$, ${}^3He/{}^4He$ 介于 $(9.11 \sim 9.68) \times 10^{-6}$, 幔源 He 贡献率为 $81.30\% \sim 86.42\%$ 。这些特征均表明 CO_2 主要来源于地幔岩浆活动。

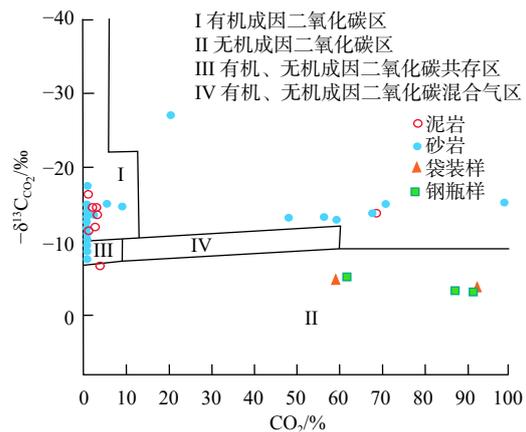


图 14 二氧化碳成因认识图

Fig.14 The discrimination of carbon dioxide genesis

6 结论

(1) 根据泥岩和凝析油中特征分子地球化学系统测试与分析, 可揭示珠江口盆地超深水区烃源岩类型和原油成因。分析表明, LW21-A 井文昌组和恩平组发育海相(海侵)泥岩和微咸水浅湖相(近海湖盆)泥岩, 文昌组泥岩海侵明显, 后期过渡为微咸水浅湖相(近海湖盆)沉积; 恩平组泥岩为海相(海侵)及微咸水浅湖相(近海湖盆)交替沉积。分析认为, LW21 构造气藏存在海相(海侵)油和湖相油 2 类凝析油。

(2) 根据天然气组分和同位素系统测试与分析, 揭示了珠江口盆地超深水区天然气成因类型。LW21 构造二氧化碳气藏中天然气主要成分为 CO_2 ,

含一定量烷烃气;CO₂主要是无机幔源型成因气,烷烃气为混合型干气,主要是油型气与海相生物气的混合气。

(3)珠江口盆地超深水区勘探程度低,珠四坳陷仅 LW21-A 井有油气发现,通过系统地特征分子地球化学测试和分析,揭示了钻遇烃源岩类型和发现油气的成因,为珠江口盆地超深水区珠四坳陷的进一步评价和勘探决策提供了重要基础成果认识。

参考文献:

- [1] 朱俊章,施和生,舒誉,等. 珠江口盆地烃源岩有机显微组分特征与生烃潜力分析[J]. 石油实验地质, 2007, 29(3): 301-306.
- [2] 朱俊章,施和生,庞雄,等. 珠江口盆地白云凹陷深水区珠海组烃源岩评价及储层烃来源分析[J]. 中国海上油气, 2008, 20(4): 223-227.
- [3] 张功成,王璞珺,吴景富,等. 边缘海构造旋回:南海演化的新模式[J]. 地学前缘, 2015, 22(3): 27-37
- [4] 张功成,屈红军,刘世翔,等. 边缘海构造旋回控制南海深水区油气成藏[J]. 石油学报, 2015, 36(5): 533-545.
- [5] 张功成,米立军,吴时国,等. 深水区:南海北部大陆边缘盆地油气勘探新领域[J]. 石油学报, 2007, 28(2): 15-21.
- [6] 戴娜,钟宁宇,邓运华,等. 中生代-新生代大陆边缘盆地海相烃源岩成因类型[J]. 石油学报, 2015, 36(8): 940-953.
- [7] 邓运华. 试论海湾对海相石油的控制作用[J]. 石油学报, 2018, 39(1): 1-11.
- [8] 张浩,邵磊,张功成,等. 南海始新世海相地层分布及油气地质意义[J]. 地球科学, 2015, 40(4): 660-670.
- [9] 苗顺德,张功成,梁建设,等. 南海北部超深水区荔湾凹陷恩平组三角洲沉积体系及其烃源岩特征[J]. 石油学报, 2013, 34(S2): 57-65.
- [10] 傅宁,米立军,张功成. 珠江口盆地白云凹陷烃源岩及北部油气成因[J]. 石油学报, 2007, 28(3): 32-38.
- [11] 李友川,张功成,傅宁. 珠江口盆地油气分带性及其控制因素[J]. 中国海上油气, 2014, 26(4): 8-14.
- [12] 米立军,何敏,翟普强,等. 珠江口盆地深水区白云凹陷高热流背景油气类型与成藏时期综合分析[J]. 中国海上油气, 2019, 31(1): 1-12.
- [13] 刘传联,陈莹,龚瑞雪,等. 南海 IODP U1501 站始新统一渐新统有机地球化学特征及烃源条件分析[J]. 中国海上油气, 2020, 32(5): 19-25.
- [14] 陶文芳,李洪博,郑金云,等. 南海北部陆缘超深水区珠四坳陷地质结构及其对烃源岩发育的控制[J]. 海洋地质前沿, 2023, 39(1): 40-48.
- [15] 侯读杰,冯子辉. 油气地球化学[M]. 北京:石油工业出版社, 2011.
- [16] HOPMANS E C, WEIJERS J W H, SCHEFU B E, et al. A novel proxy for terrestrial organic matter in sediments based on branched and isoprenoid tetraether lipids[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2004, 224: 107-116.
- [17] RUEDA G, ROSELL-MEL A, ESCALA M, et al. Comparison of instrumental and GDGT-based estimates of sea surface and air temperatures from the Skagerrak[J]. Organic Geochemistry, 2009, 40: 287-291.
- [18] WEIJERS J W H, SCHOUTEN S, SPAARGAREN O C, et al. Occurrence and distribution of tetraether membrane lipids in soils: implications for the use of the TEX86 proxy and the BIT index[J]. Organic Geochemistry, 2006, 37: 1680-1693.
- [19] SCHOUTEN S, HOPMANS E C, PANCOST R D, et al. Widespread occurrence of structurally diverse tetraether membrane lipids: evidence for the ubiquitous presence of low-temperature relatives of hyperthermophiles[J]. Proceedings of the National Academy Sciences of the United States of America, 2000, 97(26): 14421-14426.
- [20] HERFORT L, SCHOUTEN S, BOON J P, et al. Characterization of transport and deposition of terrestrial organic matter in the southern North Sea using the BIT index[J]. Limnology and Oceanography, 2006, 51: 2196-2205.
- [21] KIM J H, SCHOUTEN S, BUSCAIL R, et al. Origin and distribution of terrestrial organic matter in the NW Mediterranean (Gulf of Lions): exploring the newly developed BIT index[J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2006, 7: 1-20.
- [22] WALSH E M, INGALLS A E, KEIL R G. Sources and transport of terrestrial organic matter in Vancouver Island fjords and the Vancouver-Washington Margin: a multiproxy approach using $\delta^{13}\text{C}(\text{org})$, lignin phenols, and the ether lipid BIT index[J]. Limnology and Oceanography, 2008, 53: 1054-1063.
- [23] WOLFF G A, LAMB N A, MAXWELL J R. The origin and fate of 4-methyl steroid hydrocarbons I. diagenesis of 4-methyl sterenes[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1986, 50(3): 335-342.
- [24] 王培荣,张大江,宋孚庆,等. 区分渤中坳陷三套烃源岩的地球化学参数组合[J]. 中国海上油气, 2004, 16(3): 157-160.
- [25] 傅宁. 论 4-甲基 C30 甾烷丰度与烃源岩质量的关系:基于北部湾盆地勘探实践[J]. 中国海上油气, 2018, 30(5): 11-20.
- [26] VANAARSEN B G K, HESSELS J K C, ABBINK O A, et al. The occurrence of polycyclic sesqui-, tri-, and oligoterpenoids derived from a resinous polymeric cadinene in crude oils from Southeast Asia[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1992, 56(3): 1231-1246.
- [27] 张金泉,王兰州. 龙脑香科植物的地理分布[J]. 植物学通报, 1985, 3(5): 1-8.
- [28] SUMMONS R E, THOMAS J, MAXWELL J R, et al. Secular and environmental constraints on the occurrence of dinosterane in sediments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1992, 56: 2437-2444.
- [29] GOODMAN D K. Dinoflagellate cysts in ancient and modern sediments[J]. Biology of Dinoflagellates, 1987, 21: 649-722.
- [30] MACKENZIE A S. Advances in Petroleum Geochemistry[M]. Application of biological markers in petroleum geochemistry. Academic press, 1984: 115-206.

- [31] PHILIPPI G T. Preteris as a possible source material of low molecular weight petroleum hydrocarbons[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 41(2): 1083-1086.
- [32] TISSOT B P, WELTE D H. Petroleum formation and occurrence[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1984: 386-389.
- [33] HUNT J M. Generation and migration of light hydrocarbons[J]. *Science*, 1984, 226: 1265-1270.
- [34] LEYTHAEUSER D. Generation and migration of light hydrocarbons (C₂-C₇) in sedimentary basins[J]. *Org Geochem*, 1979, 1(4): 191-204.
- [35] YOUNG A. Calculation of ages of hydrabons in oils-physical chemistry applied to petroleum geochemistry[J]. *AAPG Bull*, 1997, 61: 573-600.
- [36] THOMPSON K F M. Classification and thermal history of petroleum based on light hydrocarbons[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1983, 47(2): 303-316.

Molecular geochemical characteristics and hydrocarbon genesis of source rocks in Well LW21-A in ultra-deep water area of Pearl River Mouth Basin

ZHU Junzhang, HUANG Yuping*, CHEN Cong, ZHAI Puqiang, ZHANG Zhilin, HAN Jinyang
(Shenzhen Branch of CNOOC (China) Ltd., Shenzhen 518054, China)

Abstract: The ultra-deep water area of the Pearl River Mouth Basin remains poorly explored, from which only LW21-A well in the Zhushi Depression has oil and gas discovered. Through systematic molecular geochemical testing and analysis, the types of hydrocarbon source rocks encountered were specified and the genesis of oil and gas discovered were revealed. Result shows that the Wenchang Formation and Enping Formation of the well developed marine (transgression) mudstone and brackish shallow lake (offshore lake basin) mudstone. There are two types of condensate in LW21 structural gas reservoir: marine (transgressive) and lacustrine. The main component of natural gas in LW21 structural gas reservoir is CO₂, which belongs to CO₂ gas reservoir and contains a certain amount of alkane gas. CO₂ is mainly inorganic mantle-derived genetic gas, alkane gas is mixed dry gas, mainly the mixture of oil-type gas and marine biogenic gas. This understanding is of great significance to the further evaluation and exploration decision of the Zhushi Depression zone in the ultra-deep water area of the Pearl River Mouth basin.

Key words: Pearl River Mouth Basin; ultra-deep water area; source rock; carbon dioxide gas reservoir; molecular geochemistry; hydrocarbon genesis