

南方海相层系不同类型烃源(岩)生烃模拟实验 及其产物同位素演化规律

王 杰^{1,2}, 刘文汇^{1,2}, 腾格尔^{1,2}, 秦建中^{1,2}, 郑伦举^{1,2}

(1. 中国石油化工集团公司油气成藏重点实验室, 江苏 无锡 214151;

2. 中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214151)

摘要:利用常规高压釜热压模拟仪和仿真地层热压生排烃模拟仪对南方海相不同类型烃源进行生烃模拟实验, 研究发现不同类型原油烃气产率最高, 分散可溶有机质烃气产率次之, 产率最低的为不同类型干酪根。不同类型烃源烃气产率与烃源的有机碳含量、可溶有机质含量高低、有机质类型有密切关系, 与烃源原始成熟度具有较好负相关性。烃源碳同位素组成决定产物甲烷碳同位素组成的演化规律, 碳同位素组成较轻的烃源其产物甲烷碳同位素组成总体上要轻于碳同位素组成较重烃源的甲烷碳同位素组成。不同类型烃源产物甲烷碳同位素组成随热模拟温度增高具有先变轻再变重的演化特征, 但不会重于其烃源的碳同位素组成。乙烷等碳同位素组成也随着热模拟温度增高逐渐变重, 演化至生烃高峰时, 碳同位素组成接近于其烃源碳同位素组成, 可以示踪烃源。当演化至高过成熟阶段, 乙烷等 $\delta^{13}\text{C}$ 值大于其烃源碳同位素值, 故不能仅用重烃碳同位素组成判断天然气母质类型。不同类型干酪根与可溶有机质 CO_2 组分和同位素组成演化规律具有明显区别, 可溶有机质生成的 CO_2 和甲烷之间同位素分馏程度要比不同类型干酪根的大。在不同类型烃源生烃过程中, 干酪根和液态烃碳同位素组成主要受母质类型控制, 继承效应强, 同位素分馏程度较小, 具有很好的示踪意义, 可以用于油源对比和烃源示踪研究。

关键词:南方海相; 不同类型烃源; 热模拟实验; 产率变化特征; 碳同位素组成; 烃源示踪

中图分类号: TE122.1⁺13

文献标识码: A

文章编号: 1672-1926(2011)04-0684-08

引用格式: 王杰, 刘文汇, 腾格尔, 等. 南方海相层系不同类型烃源(岩)生烃模拟实验及其产物同位素演化规律[J]. 天然气地球科学, 2011, 22(4): 684-691.

0 引言

地质条件下的源岩生成油气是一个漫长而又复杂的地质过程, 在实验室条件下不可能重现这个过程。自从 Connan 等^[1-2] 提出温度可以补偿时间对源岩生烃的地质效应后, 出现了多种通过快速升温来模拟源岩生烃过程的实验方法, 这些方法被广泛应用于油气资源评价、油气源对比、油气地球化学特征演化、成烃过程及其示踪等研究中, 理论基础是随着模拟温度升高, 有机大分子经历与地质过程相似的逐步分解成小分子的过程。根据动力学原理用温

度来弥补时间对源岩生烃的地质效应, 最初的模拟实验基本上只考虑温度对生烃过程的影响, 为了更全面考虑多种因素对生烃过程的影响与接近实际地质情况, 此后进行的模拟实验相继考虑有机质类型、温度、时间、压力、催化剂和介质对产物特征的影响。按照实验体系的封闭程度, 生烃模拟实验分为开放体系^[3]、半开放体系^[4]及封闭体系^[5-6] 3 类, 不同的实验体系具有不同的优缺点, 通常根据不同的研究目的和对象, 采用不同的生烃模拟实验方法。本研究采用常规高压釜热压模拟和仿真地层温压生烃模拟对不同类型烃源进行生烃模拟试验, 系统研究不

收稿日期: 2011-04-15; 修回日期: 2011-07-16.

基金项目: 中国石油化工联合基金(编号: 40739902); 国家“973”项目(编号: 2005CB422102)联合资助.

作者简介: 王杰(1975-), 男, 河南郸城人, 高级工程师, 博士, 主要从事油气地质及有机地球化学研究. E-mail: wangjiez@126.com.

同类型生烃母质成烃过程中高演化阶段天然气地球化学基本特征及其演化规律,探讨成烃过程中液态产物同位素变化规律。

1 样品选择

传统的生烃母质是按照不溶有机质干酪根的性质划分的,分为Ⅰ型干酪根、Ⅱ型干酪根和Ⅲ型干酪根。目前这种母质类型划分已无法满足海相多元烃源生烃研究的需要。根据成烃母质性质、成因类型和演化程度等将多元烃源划分为不溶、可溶以及酸溶有机质。根据有机质赋存形式又可划分为分散型、聚集型、化学型,其中煤和油页岩为聚集型不溶有机质,聚集型和分散型不溶有机质是传统意义上的烃源岩;源内、源外分散可溶有机质和聚集型可溶有机质构成了再生烃源^[7-9],即残留在烃源岩、储集岩或运移途径岩石中的固体沥青、稠油沥青、运移沥青或可溶有机质等分散型可溶有机质可以再次生排

烃^[10-11]。分散型和聚集型可溶有机质经历后生化或氧化改造,形成改造型可溶有机质,是另一重要的再生烃源。另外,有机质在成岩演化过程中,伴随着有机—无机的相互作用,形成有机—无机的复合体——有机酸盐,可能是一种重要的化学烃源类型^[12]。南方海相层系存在多种烃源(岩)共存且相互转化、连续或叠置生烃特征,尤其在南方海相烃源岩普遍存在生气母质的物质状态转换和生烃过程与贡献的接替,呈现出“多源复合、多阶连续”的天然气形成演化特点。

针对南方海相不同类型烃源共存的实际情况,为了系统研究不同类型烃源的模拟产物的地球化学特征演化规律,综合选取了不同类型烃源(Ⅰ型干酪根、Ⅱ型干酪根、Ⅲ型干酪根、凝析油、轻质油、重质油、原生沥青、沥青砂岩)9件优质烃源岩和可溶有机质开展从250℃到550℃共7个温度点的密闭体系热压模拟实验。

表 1 进行模拟实验的不同类型烃源的地球化学基础数据

样品位置	样品编号	样品类型	层位	TOC/%	氯仿沥青	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$		I_{H}	$R_{\text{O}}/R_{\text{b}}$
					“A”/($\times 10^{-6}$)	干酪根	氯仿沥青“A”/原油		
普光东岳寨构造	川岳 84 井	凝析油	T_1f				-29.6		—
凯里虎庄构造	虎 47 井	轻质油	S_{1wn}				-31.7		—
西加拿大盆地	Jnd-2	稠油油砂	D	10.59	147 800		-30.0	673	—
青川县火石村沥青矿	GY-07-24	固体沥青	∈	78.67	229 109		-35.8	510	0.5*
青川县河家沟	GY-07-28	沥青砂岩	∈	2.11	6 531.3		-35.4	547	—
广元长江沟	GY-07-16	黑色泥岩/Ⅱ型	P_2d	7.32	3 027.1	-26.0	-27.1	365	0.7
城口庙坝	CK-06-02	黑色页岩/Ⅰ型	S_{1lm}	6.02	960.4	-29.8	-28.7		1.7*
丹寨南皋	Ng-06	黑色页岩/Ⅰ型	∈ _{1j}	4.25	10.04		-29.1		3.1*
凯里渔洞大坡煤矿	YD-4	煤/Ⅲ型	P_2l	81.46	710.5	-23.5	-24.5	233	0.86

注:“*”表示沥青反射率

2 模拟实验及条件

为了对比研究孔隙流体压力、生烃空间及高温高压液态水对成烃有机质生烃过程以及产物地球化学特征的影响,生烃模拟实验分别在自行研制的常规高压釜热压模拟仪和仿真地层热压生烃模拟仪上开展。常规高压釜热压模拟实验在常压到25MPa压力和室温到600℃温度范围内,在特制的高压釜内加入一定量的样品,按设定的控温程序再现烃源在地质条件下的热演化过程。而仿真地层热压生烃模拟实验是在保留样品的原始孔隙、有限的生烃空间里、与地质条件相近的地层流体压力、上覆静岩压力条件下进行烃源岩的加温加压密闭生烃模拟

实验。

为了尽可能接近地下实际地质条件,实验条件应结合研究区烃源的构造史、热史、埋藏史以及研究目的与仪器特点进行选定。本模拟实验条件如下:①模拟温度:为了研究烃源从低成熟→成熟→高成熟→过成熟整个演化阶段的气态烃演化规律,选择200~550℃不同温度点,具体温度点设置与原始样品起始成熟度有关。②加温时间:升温速率1℃/min,恒温48~96h。③加水量:常规热压模拟加入样品重量10%~50%的水,加热后为水蒸气状态;仿真地层模拟用水完全充满样品孔隙与反应釜空间,水为高压液态。④体系流体压力:常规热压模拟为常压到25MPa(不可控),仿真地层模拟为 $n\sim$

150MPa(可控),具体大小依据烃源埋深设置。⑤上覆静岩压力:常规热压模拟不能施加,仿真地层模拟为 $n\times 10\sim 200$ MPa。⑥样品状态:常规热压模拟为粉碎样品;仿真地层模拟采用原始岩心样品,保留了样品的原始孔隙与结构。原油样中均加入了经过氯仿抽提与高温密封处理的空白灰岩介质。

3 结果与讨论

3.1 模拟产物气产率及其演化特征

3.1.1 模拟产物总气体产率及其演化特征

模拟实验产物气主要有烃气、CO₂,还有一定量的 H₂、N₂ 以及微量的 CO。不同类型烃源模拟产物总产气率随着热模拟温度增加逐渐增大,但不同类型烃源之间的总产气率差异较大(图 1)。除广元寒武系沥青砂岩外,在 400℃之前,不同类型烃源的总产气率较低,到 450℃之后,总产气率快速增加。分散可溶有机质(重质油、固体沥青和沥青砂,下同)总气体产率要高于不同类型的干酪根,其中沥青砂岩的总产气率最高,煤和高演化的 I 型干酪根总产气率最低。在不同类型干酪根中,总产气率与有机碳含量以及原始热演化程度具有密切关系,有机碳含量越高,原始热演化程度越低,总产气率越高。对于高演化的 I 型干酪根和煤来说,随着热演化程度的

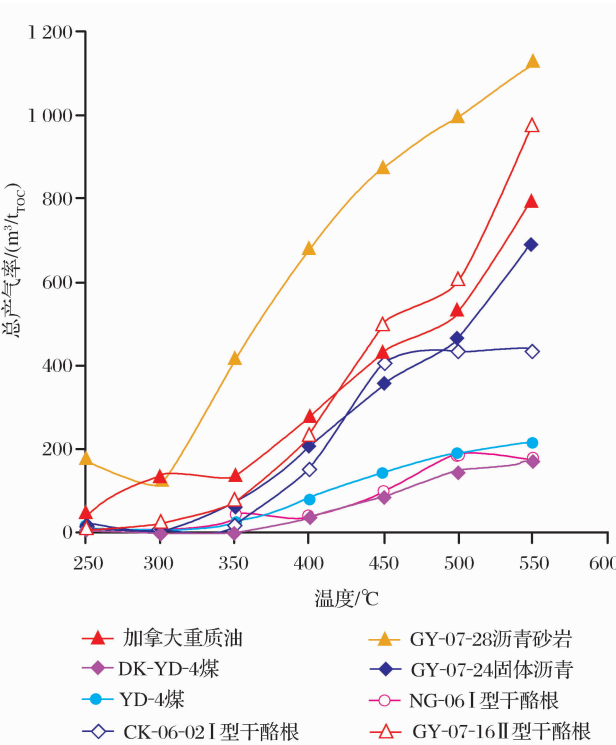


图 1 不同类型烃源(岩)生烃模拟实验总产气率变化特征
注:本文中图带“DK”的样品为仿真地层热压模拟实验,
不带“DK”的为常规热压模拟实验

增加,总产气率增加趋势较缓。在相同温度条件下,仿真地层热压模拟总气体产率要低于常规热压模拟的总气体产率。

3.1.2 模拟产物烃气产率及其演化特征

不同类型烃源模拟产物烃气产率随着热模拟温度增加逐渐增大。从图 2 中可以发现,不同类型原油(轻质油、凝析油)的模拟烃气产率最高,达到 727 m³/t_{TOC},尤其在 400℃以后烃气产率快速增加,到 500℃以后烃气产率增长趋势变缓。分散可溶有机质烃气产率次之,产率最低的为不同类型干酪根,在相同温度下烃气产率高低依次为:轻质油(凝析油)>固体沥青>重质油>干酪根。不同类型烃源模拟产物烃气产率与烃源本身的可溶有机质含量高低有密切关系,烃源可溶有机质含量越高,相同温度下模拟产物烃气产率越高。烃源岩模拟产物烃气产率与其有机碳含量具有较好的正相关性,与烃源岩成熟度具有较好负相关性。在有机碳含量、可溶有机质含量以及成熟度相当条件下,烃源有机质类型越好,产率相对越高。对于 2 种不同模拟方式,在相同温度条件下,仿真地层热压模拟烃气产率要低于常规热压模拟,主要是加压造成的,但随着模拟温度的增加,二者之间的差异逐渐变小。

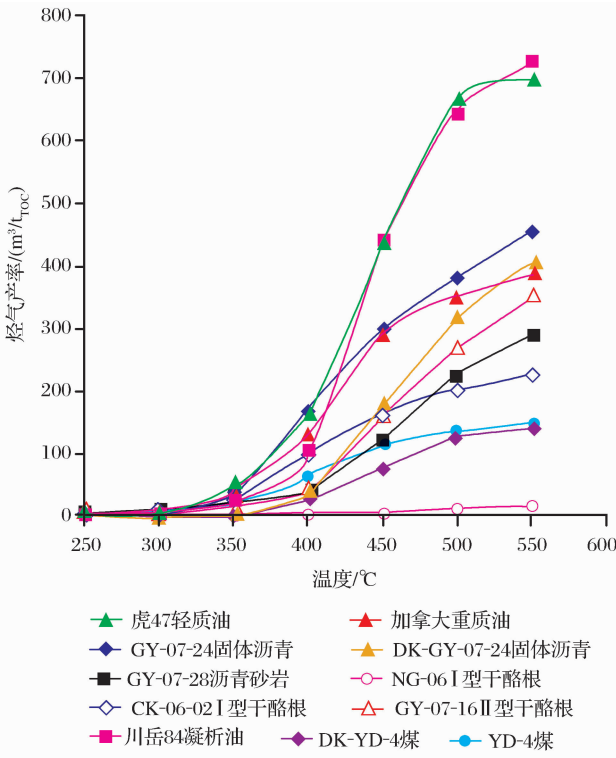


图 2 不同类型烃源生烃模拟实验烃类气产率的变化特征

3.1.3 模拟产物非烃气产率及其演化特征

不同类型烃源模拟实验生成 CO₂ 产率与总产

气率变化趋势较为一致,随着热模拟温度升高,CO₂产率也逐渐增加(图3)。广元沥青砂岩CO₂产率最高,可能与含碳酸盐岩的热水解有关;广元Ⅱ型干酪根CO₂产率也较高,这与含有碳酸盐生屑有关;其他类型的烃源CO₂产率很低。

H₂在天然气藏中一般含量很低,多为微量,但在热模拟实验中常可以检测到一定量的H₂。在400℃之前,不同类型烃源热模拟产物H₂产率都较低,但在400℃之后,随着热模拟温度的增加,聚集可溶有机质和分散可溶有机质模拟产物H₂产率逐渐增加,但不同类型干酪根热模拟产物H₂产率的大小和变化规律差异较大,泥页岩的热模拟产物H₂产率较高,煤的H₂产率很低,这方面的研究工作有待于进一步深入。

3.2 模拟产物气组成及碳同位素演化规律

模拟产物烃气组成以甲烷为主,随模拟温度增加甲烷相对含量逐渐增加,但到500℃之后,甲烷相对含量逐渐降低。重烃气相对含量也随着模拟温度增加而逐渐增加,但到了400℃或500℃之后,重烃气相对含量逐渐降低,重烃气相对含量变化的拐点温度与烃源类型有关,有机质类型越好,拐点温度越滞后。甲烷相对含量降低的拐点温度要高于乙烷等重烃,表现出一定的迟滞效应,可能与重烃在450~500℃出现快速热裂解成甲烷有关。

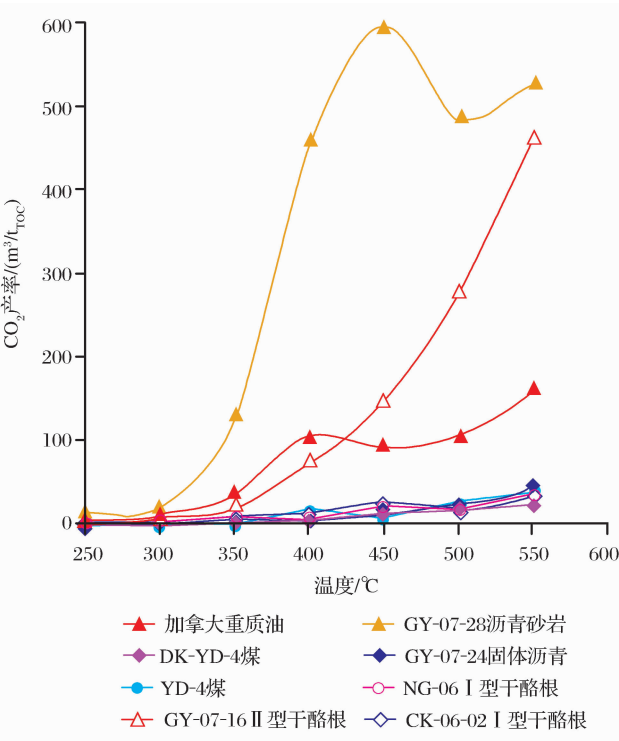


图3 不同类型烃源生烃模拟实验产物CO₂产率变化特征

由图4可见,不同类型干酪根与分散可溶有机质CO₂组分和同位素演化规律具有明显区别。分散可溶有机质模拟产物气的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - \delta^{13}\text{C}_1$ 值大于20‰,而不同类型干酪根模拟产物气 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - \delta^{13}\text{C}_1$ 值小于20‰,二者具有明显的差异,说明了在热裂解成气过程中,随着CO₂和甲烷的大量生成,分散可溶有机质生成的CO₂和CH₄之间同位素分馏程度要比不同类型干酪根的大。除广元沥青砂岩和加拿大重质油砂外,随模拟产物气中CO₂含量增加,CO₂碳同位素组成总体上有变轻的趋势。广元沥青和加拿大重质油随着模拟产物气中CO₂含量增加,

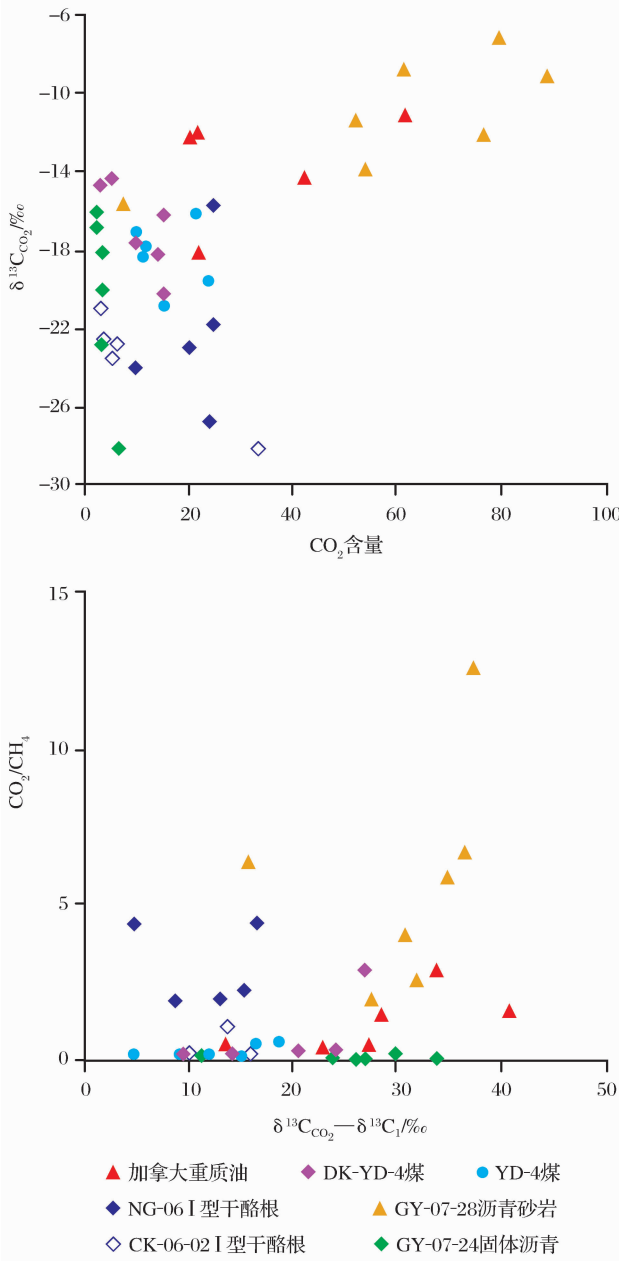


图4 不同形式烃源模拟气中CO₂含量与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 以及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - \delta^{13}\text{C}_1$ 与CO₂/CH₄关系

CO₂ 碳同位素组成总体上逐渐变重,可能与其高含量的碳酸盐岩热水解有关。

原油和分散可溶有机质产物甲烷碳同位素组成均呈现出先变轻再变重的演化特征。在裂解早期,甲烷碳同位素组成出现先变轻后变重的“倒转”现象,低温阶段烃类的裂解和聚合作用可能是造成这种现象的原因^[13]。产物甲烷碳同位素组成随着热演化程度的增加逐渐变重,且呈现单一曲线变化,但不会重于其烃源的干酪根或氯仿沥青“A”碳同位素组成。碳同位素组成较轻的烃源其产物甲烷碳同位素演化总体上要轻于碳同位素组成较重烃源的甲烷碳同位素组成(图5),模拟产物气甲烷碳同位素组成越轻,其母质碳同位素组成也越轻,但由于甲烷碳同位素受热演化程度的影响较大,所以只有在热演化程度相当的情况下,甲烷碳同位素组成可以在一定程度上示踪其来源。

由图5可见,随着热演化程度的增加,乙烷和丙烷碳同位素组成逐渐变重,当达到高成熟期(450~500℃)时,即烃源处在生烃气高峰时,重烃气碳同位素组成接近母质碳同位素组成,可以代表母质碳同位素组成,具有烃源示踪意义,可以作为气源对比指标。另外,不同类型干酪根模拟产物重烃气碳同位素组成接近其母质碳同位素组成所需要的模拟温度(450℃)要小于分散可溶有机质模拟产物重烃气碳同位素组成接近其母质碳同位素组成所需要的模拟温度(500℃)。说明干酪根大量降解生成烃气所需要的活化能比原油和分散可溶有机质大量裂解成烃气所需要的活化能低,同位素逐渐演化至接近母质碳同位素组成要比原油和分散可溶有机质要快,但生气量远小于原油和分散可溶有机质裂解气。造成原油裂解气甲烷碳同位素偏轻的原因是从干酪根到油的转化过程中已发生了一定程度的碳同位素分馏。同时,由于大部分甲烷来自C₂等重烃的裂解,并且在裂解阶段C₂等重烃的碳同位素值都要小于原油全油碳同位素值,因此其生成的甲烷碳同位素值必然偏低。在相同温度条件下,仿真地层热压模拟甲烷碳同位素组成比常规热压模拟甲烷碳同位素组成轻,可能与压力造成同位素分馏效应差异有关。

无论是不同类型干酪根还是原油、分散可溶有机质,均随着热演化程度的增加,模拟产物气甲烷和乙烷碳同位素组成逐渐变重,且二者呈较好的线性关系。当达到较高热演化程度时,原油、分散可溶有机质以及I型干酪根、II型干酪根产物气乙烷碳同位素值都大于目前大多数学者所用煤型气和油型气

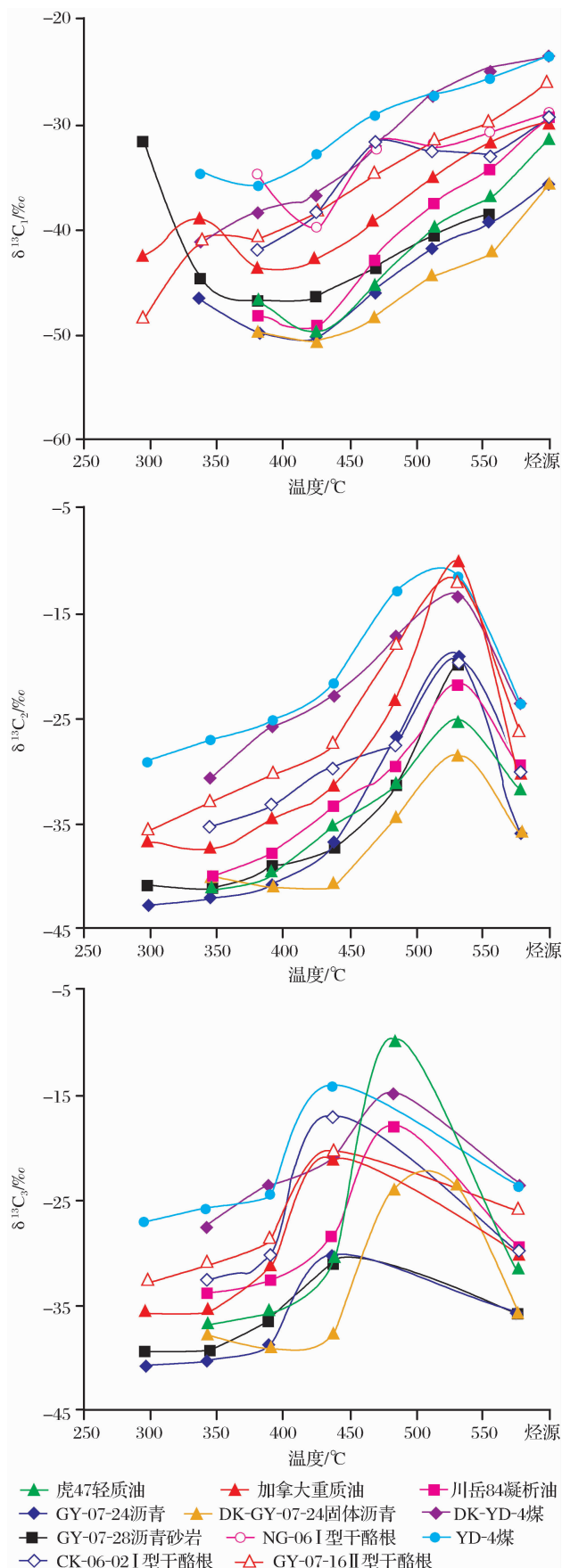


图5 不同类型烃源模拟产物烷烃气碳同位素组成演化规律

的界限值(−28‰或−29‰)^[14-15]。另外,在高过成熟阶段(>400~500℃,即 $R_o>1.5\%$),不同烃源模拟气乙烷、丙烷的 $\delta^{13}C$ 值大于其烃源的碳同位素值(图5),所以不能仅用重烃碳同位素组成判断天然气母质类型,应该结合其他指标综合判断。

3.3 模拟实验液态和固态产物碳同位素演化规律

不同类型可溶有机质(轻质油、凝析油、重质油、

固体沥青)在热模拟实验过程中残余氯仿沥青“A”和排出油的碳同位素组成总体上具有随着热模拟温度增加逐渐变重的趋势,但变重的趋势比较平缓(图6)。在不同热演化阶段,不论是残余氯仿沥青“A”,还是排出油,其碳同位素组成与其母源的碳同位素组成分馏程度都小于2.0‰,所以现今烃源的抽提物/氯仿沥青“A” $\delta^{13}C$ 值基本代表了原始母质的碳

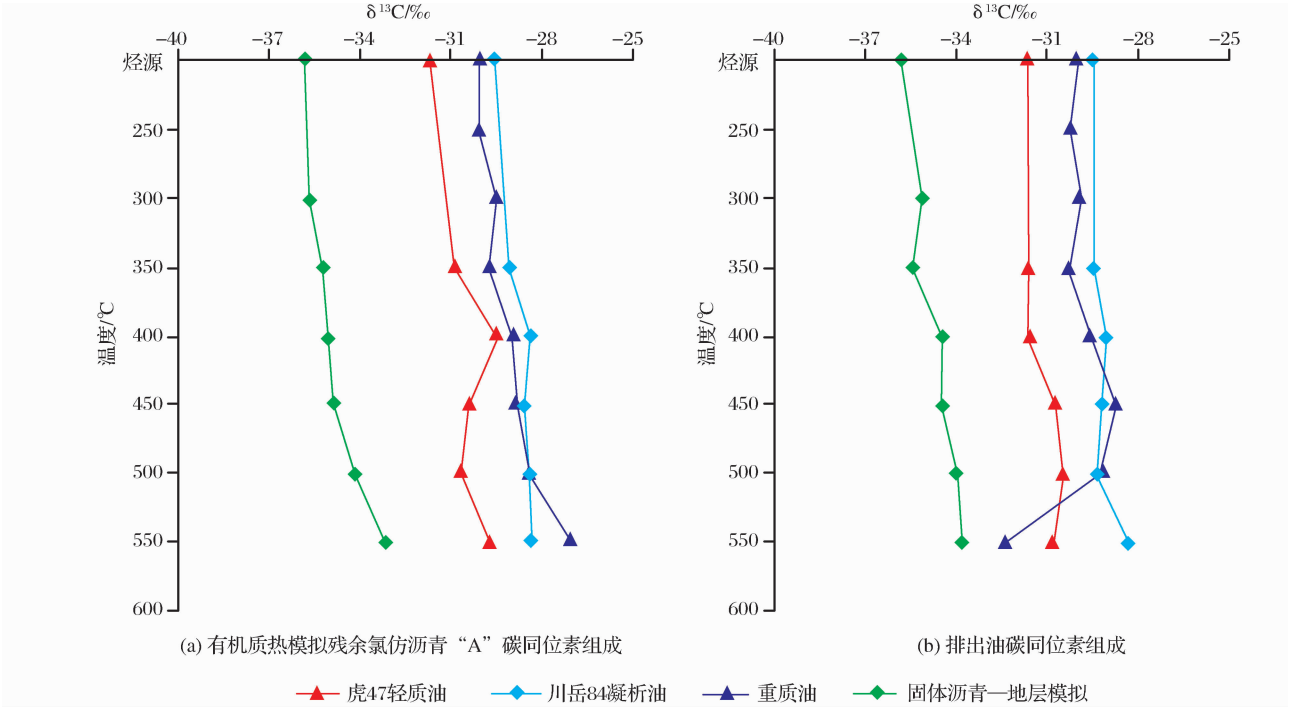


图6 不同形式可溶有机质热模拟残余氯仿沥青“A”和排出油碳同位素组成变化特征

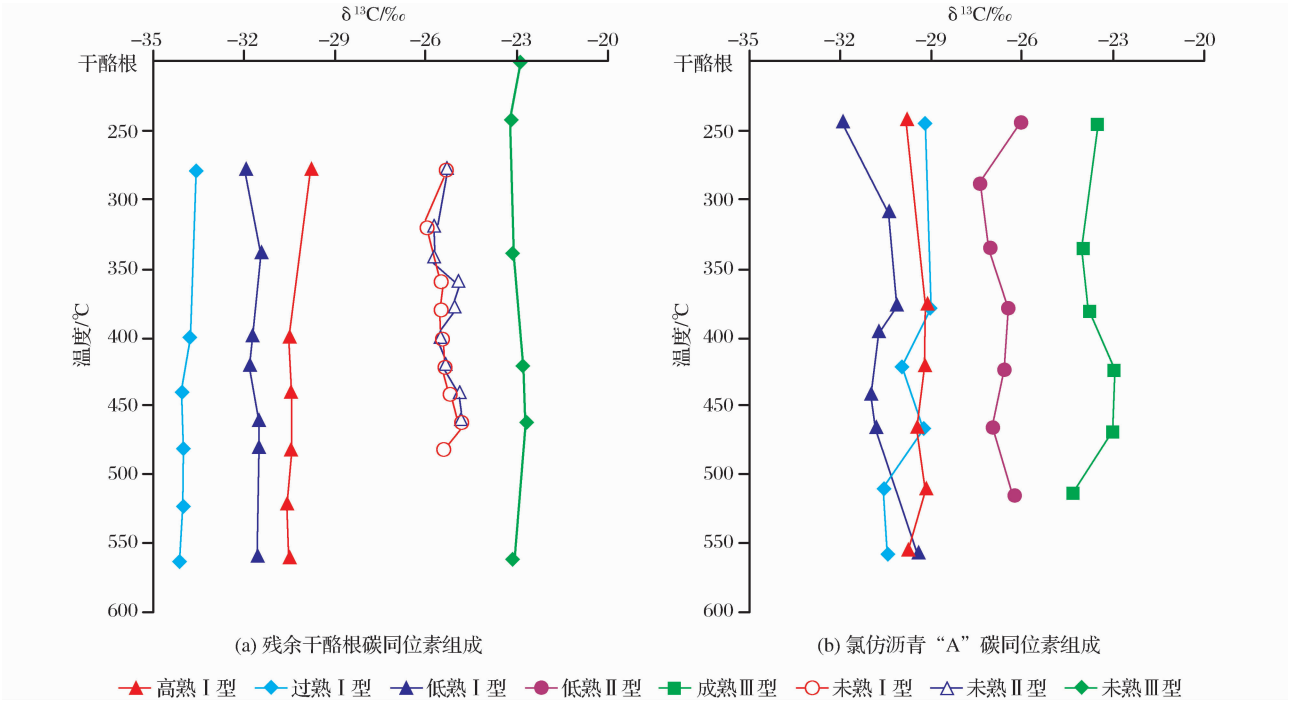


图7 不同类型干酪根热模拟实验产物残余干酪根和氯仿沥青“A”碳同位素组成变化特征

同位素组成特征,可以用来示踪烃源和油源对比研究。

不同类型干酪根(I型干酪根、II型干酪根、III型干酪根)热模拟实验产物残余干酪根和氯仿沥青“A”的碳同位素组成与其母源的碳同位素组成分馏程度分别小于1.0‰和2.0‰(图7),所以现今烃源干酪根或抽提物/沥青氯仿“A” $\delta^{13}\text{C}$ 值基本代表了原始母质的碳同位素组成特征,可以用来示踪烃源和进行油源对比。

在不同类型烃源(岩)生烃过程中,干酪根和液态烃 $\delta^{13}\text{C}$ 主要受母质类型控制,继承效应强,同位素分馏程度较小,具有很好的示踪意义,可以用于油源对比和烃源示踪。

4 结论

(1)不同类型原油(轻质油、凝析油)的模拟烃气产率最高,分散可溶有机质(固体沥青、重质油、沥青砂)烃气产率次之,产率最低的为不同类型干酪根。不同类型烃源模拟产物烃气产率与烃源本身的有机碳含量、可溶有机质含量高低有密切关系,与烃源原始成熟度具有较好负相关性。在有机碳含量、可溶有机质含量以及成熟度相当的条件下,烃源有机质类型越好,产率相对越高。

(2)不同类型干酪根与可溶有机质 CO_2 组分和同位素组成演化规律具有明显区别,在热解成气过程中,随着 CO_2 和甲烷的大量生成,可溶有机质生成的 CO_2 和甲烷之间同位素分馏程度要比不同类型干酪根的大。

(3)不同类型烃源产物气甲烷碳同位素组成随热模拟温度增高具有先变轻再变重的演化特征,但都不会重于其烃源碳同位素组成。乙烷等重烃气碳同位素组成随热模拟温度增高逐渐变重,当达到生烃高峰阶段时,碳同位素组成接近其烃源碳同位素组成,具有烃源示踪意义。当演化至高过成熟阶段,乙烷等 $\delta^{13}\text{C}$ 值大于其烃源碳同位素值,故不能简单地用重烃碳同位素组成判断天然气母质类型,应该结合其他指标综合判断。

(4)在生烃演化过程中,不同类型干酪根的重烃气碳同位素组成接近其母质碳同位素组成所需要的模拟温度要小于不同类型可溶有机质的重烃气碳同位素组成接近其母质碳同位素组成的模拟温度,说明干酪根大量降解成烃气所需要的活化能比可溶有机质大量裂解成烃气所需要的活化能低。烃源碳同位素组成决定产物甲烷碳同位素组成的演化规律,

碳同位素组成较轻的烃源其产物甲烷碳同位素演化总体上要轻于碳同位素组成较重烃源的甲烷碳同位素组成。

(5)不同类型烃源(岩)生烃过程中,干酪根和液态烃碳同位素组成与其母源的碳同位素组成分馏程度较小,主要受母质类型控制,继承效应强,具有很好的示踪意义,可以用于油源对比和烃源示踪研究。

参考文献(References):

- [1] Connan J. Time-temperature relation in oil genesis[J]. AAPG Bulletin, 1974, 58: 2516-2521.
- [2] Waples D. Time and temperature in petroleum formation: Application of Lopatin's method to petroleum exploration[J]. AAPG Bulletin, 1980, 64(7): 916-926.
- [3] Cramer B, Faber E, Gerling P, *et al.* Reaction kinetics of stable carbon isotopes in natural gas-insights from dry, open system pyrolysis experiments[J]. Energy & Fuel, 2001, 15: 517-532.
- [4] Mi Jingkui, Dai Jinxing, Zhang Shuichang, *et al.* Study on the gas generating ability of coal in different systems[J]. Natural Gas Geoscience, 2007, 18(2): 245-249. [米敬奎, 戴金星, 张水昌, 等. 煤在2种不同体系的生气能力研究[J]. 天然气地球科学, 2007, 18(2): 245-249.]
- [5] Xiao Zhihua, Hu Guoyi, Li Zhisheng. Effect of pressure on hydrocarbon generation of source rock in close system[J]. Natural Gas Geoscience, 2007, 18(2): 284-288. [肖芝华, 胡国艺, 李志生. 封闭体系下压力变化对烃源岩产气率的影响[J]. 天然气地球科学, 2007, 18(2): 284-288.]
- [6] Zheng Lunju, Qin Jianzhong, He Sheng, *et al.* Preliminary study of formation porosity thermocompression simulation experiment of hydrocarbon generation and expulsion[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2009, 31(3): 296-304. [郑伦举, 秦建中, 何生, 等. 地层孔隙热压生排烃模拟实验初步研究[J]. 石油实验地质, 2009, 31(3): 296-304.]
- [7] Liu Wenhui. Research progress on manifold hydrocarbon source and its trace system in marine strata[J]. Natural Gas Geoscience, 2009, 20(1): 1-7. [刘文汇. 海相层系多种烃源及其示踪体系研究进展[J]. 天然气地球科学, 2009, 20(1): 1-7.]
- [8] Dai Jinxing. Pool-forming periods and gas sources of Wei yuan gas field[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2003, 25(5): 473-479. [戴金星. 威远气田成藏期及气源[J]. 石油实验地质, 2003, 25(5): 473-479.]
- [9] Cai Xunyu, Zhu Yangming, Huang Renchun. Geochemical behaviors and origin of reservoir bitumen in Puguang gas pool[J]. Oil & Gas Geology, 2006, 27(3): 340-348. [蔡勋育, 朱扬明, 黄仁春. 普光气田沥青地球化学特征及成因[J]. 石油与天然气地质, 2006, 27(3): 340-348.]
- [10] Qin Jianzhong, Fu Xiaodong, Liu Xiaozeng. Solid bitumens in the marine carbonate reservoir of gas field in the northeast area of the Sichuan basin[J]. Acta Geologica Sinica, 2007, 81

- (8):1065-1071. [秦建中,付小东,刘效曾. 四川盆地东北部气田海相碳酸盐岩储层固体沥青研究[J]. 地质学报,2007,81(8):1065-1071.]
- [11] Zheng Lunju, Qin Jianzhong, Zhang Qu, *et al.* Gas generation potentiality of various marine crude oil and bitumen in China [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2008, 82(3):360-365. [郑伦举, 秦建中, 张渠, 等. 中国海相不同类型原油与沥青生气潜力研究[J]. 地质学报, 2008, 82(3):360-365.]
- [12] Lei Tianzhu, Xia Yanqing, Zheng Jianjing, *et al.* Ketones: An important product during hydrocarbon formation of organic acid salt [J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2009, 29(2):84-87. [雷天柱, 夏燕青, 郑建京, 等. 酮——有机酸盐生烃过程中的重要产物[J]. 矿物岩石, 2009, 29(2):84-87.]
- [13] Xiong Yongqiang, Zhang Haizu, Geng Xinhua, *et al.* N-octadecane cracking and its geochemical significance [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2004, 49(supplement 1):72-75. [熊永强, 张海祖, 耿新华, 等. 正十八烷的裂解及其地球化学意义[J]. 科学通报, 2004, 49(增刊 1):72-75.]
- [14] Xu Yongchang. The Natural Gas Origin Theory and Application [M]. Beijing: Science Press, 1994:97-106. [徐永昌. 天然气成因理论及应用[M]. 北京: 科学出版社, 1994:97-106.]
- [15] Wang Jie, Chen Jianfa, Wang Tieguan, *et al.* Gas source rocks and gas genetic type in Shuangcheng-Taipingchuan area of Songliao basin [J]. *Acta Petroli Sinica*, 2006, 27(3):16-21. [王杰, 陈践发, 王铁冠, 等. 松辽盆地双城—太平川地区天然气成因类型及气源[J]. 石油学报, 2006, 27(3):16-21.]

Thermal Pyrolysis of Hydrocarbon Generation for Marine Hydrocarbon Sources in Marine Sequence of South China and Stable Carbon Isotopes of Gas Products

WANG Jie^{1,2}, LIU Wen-hui^{1,2}, TENGGER^{1,2}, QIN Jian-zhong^{1,2}, ZHENG Lun-ju^{1,2}

(1. SINOPEC Key Laboratory of Petroleum Accumulation Mechanisms, Wuxi 214151, China;

2. Wuxi Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi 214151, China)

Abstract: The hydrous pyrolysis experiments for potential hydrocarbon sources in the marine sequence of south China were subjected in the high pressure and geological condition simulation vessels. The results indicate that the productivity of hydrocarbon gas generation for hydrocarbon sources is various, the highest productivity for crude oil (light oil and condensate), the secondary productivity for the dispersed soluble organic matter (solid bitumen and heavy oil), and the poor productivity for kerogen. The yield of hydrocarbon gas products for hydrocarbon sources is positively related with total organic carbon, soluble organic matter and organic matter type, but negatively with thermal maturity. The carbon isotopes of hydrocarbon sources inhibit the tendency of methane carbon isotopes. The carbon isotopic composition of methane derived from the hydrocarbon source with the lighter carbon isotope is lighter than that of methane from the hydrocarbon sources having the heavier carbon isotope. With thermal maturity increase, $\delta^{13}\text{C}$ value of methane increases but is less than that of its hydrocarbon sources. The $\delta^{13}\text{C}$ values of ethane and propane in the pyrolysate products also increase with pyrolysis temperature increase, gradually approaching of the carbon isotope of their sources at the peak stage of hydrocarbon generation. At high-over mature stages, the $\delta^{13}\text{C}$ values of ethane and propane are often more than that of their sources. Thus the carbon isotope of heavy hydrocarbon gases would be ineffective as gas genetic indicators. The contents and isotope compositions of carbon dioxide are different between kerogens and dispersed soluble organic matter. The carbon isotope fractionation between carbon dioxide and methane derived from soluble organic matter is greater than that from kerogen. During the process of hydrocarbon generating for hydrocarbon sources, the carbon isotope compositions of kerogen and liquid hydrocarbons are mainly controlled by precursor type, tracing their sources. Therefore, the carbon isotope compositions of kerogen and liquid hydrocarbons can be used to perform oil-source correlation and tracing hydrocarbon sources.

Key words: Southern China marine sequence; Hydrocarbon source; Hydrous pyrolysis; Gaseous hydrocarbon productivity; Carbon isotopic composition; Hydrocarbon source tracing.