

珠江口盆地深水区和浅水区古近系文昌组 烃源岩地球化学特征对比

袁丽平^{1,2,3}, 蒋文敏^{1,2}, 李芸^{1,2}, 张琳^{1,2,3}, 王建丰^{1,2,3}, 王伟^{1,2,3}, 熊永强^{1,2}

1. 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, 广州 510640;

2. 中国科学院 深地科学卓越创新中心, 广州 510640;

3. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要:珠江口盆地油气资源丰富,是我国海上油气勘探的热点区。古近系文昌组是盆内重要的烃源岩层之一,但对其地球化学特征研究还不够透彻,尤其是白云深水区文昌组烃源岩,因其埋藏深,岩心样品缺乏,目前研究大多基于易受钻井泥浆污染的岩屑样品,因而导致对其地球化学特征认识有限。因此,采用催化加氢热解技术从珠江口盆地深水区(主要来自珠二拗陷)和浅水区(主要来自珠一拗陷)文昌组的烃源岩干酪根结构中释放出键合烃,应用键合烃中生物标志化合物和单体烃碳同位素组成进行了精细的地球化学特征对比分析。研究表明,珠江口盆地文昌组烃源岩可划分为 3 种类型,包括中深湖相(WC-I)、浅湖相(WC-II)和藻类勃发的中深湖相(WC-III)。中深湖相烃源岩(WC-I)生物标志化合物组成具有低 C₃₀4-甲基甾烷(4-Me/C₂₉<0.2)和双杜松烷含量,较轻的正构烷烃单体烃碳同位素组成(-33‰~-31‰)特征;浅湖相烃源岩(WC-II)生物标志化合物特征表现为极低 C₃₀4-甲基甾烷含量(4-Me/C₂₉均值为 0.06),低至高丰度的双杜松烷(T/C₃₀H 均值为 1.04),较重的正构烷烃单体烃碳同位素组成(-30‰~-27‰)特征;藻类勃发的中深湖相烃源岩(WC-III)具有高 C₃₀4-甲基甾烷含量(4-Me/C₂₉=0.66),重的正构烷烃单体烃碳同位素组成(-25‰~-23‰)特征。其中深水区 and 浅水区文昌组烃源岩均发育中深湖相(WC-I)和浅湖相(WC-II),除此之外,浅水区文昌组还发育藻类勃发的中深湖相烃源岩(WC-III),而深水区尚未发现该类型烃源岩。通过对比珠江口盆地不同区域文昌组烃源岩键合烃的地球化学特征,发现浅水区文昌组中深湖相烃源岩可分为两种类型,为正确认识珠江口盆地不同区域文昌组烃源岩的地球化学特征提供科学依据,有助于对该区域进行油源对比。

关键词:催化加氢;碳同位素;文昌组;珠一拗陷;珠二拗陷;珠江口盆地

中图分类号:TE122.1

文献标识码:A

A comparison of geochemical features of source rocks of Eocene Wenchang Formation in the deep and shallow water zones of Pearl River Mouth Basin, SE China

YUAN Liping^{1,2,3}, JIANG Wenmin^{1,2}, LI Yun^{1,2}, ZHANG Lin^{1,2,3},

WANG Jianfeng^{1,2,3}, WANG Wei^{1,2,3}, XIONG Yongqiang^{1,2}

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry,
Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China;

2. CAS Center for Excellence in Deep Earth Science, Guangzhou, Guangdong 510640, China;

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The Pearl River Mouth Basin (PRMB) is one of the important offshore targets for oil and gas exploration in China and has great potential of oil and gas resources. The Eocene Wenchang Formation is one of the potential source rocks in the PRMB, but its geochemical characteristics are insufficiently studied, particularly for the Wenchang Formation source rocks in deep-water area of the PRMB. Due to the deep burial condition, core samples can rarely be obtained, and most samples are drilling cuttings which are easily to be contaminated by drilling mud, which makes it difficult to directly access the geochemical characteristics of Wenchang Formation source rocks. This paper aims to compare the geochemistry of the Wenchang Formation source rocks in the deep-

收稿日期:2022-03-21;修订日期:2022-07-05。

作者简介:袁丽平(1994—),博士研究生,从事油气地球化学研究。E-mail: yuanliping17@mails.ucas.edu.cn。

通信作者:蒋文敏(1990—),男,博士,副研究员,从事油气地球化学研究。E-mail: jiangwm@gig.ac.cn。

基金项目:广东省杰出青年基金(2018B030306006)和广东省自然科学基金面上项目(2019A1515011913)联合资助。

water and shallow-water areas of the PRMB with an improved catalytic hydrolysis method to release the bound hydrocarbons from kerogen macromolecules. Based on the biomarkers and carbon isotopic compositions of individual *n*-alkanes released, the geochemical characteristics of Wenchang Formation source rocks in deep-water (mainly from Zhu II Depression) and shallow water areas (mainly from Zhu I Depression) from PRMB are compared. Results indicate that the source rocks of Wenchang Formation in PRMB can be classified into three types including semi-deep to deep lacustrine (WC-I), shallow lacustrine (WC-II), and semi-deep to deep lacustrine with algal blooming (WC-III). The WC-I are characterized by low C_{30} 4-methylsteranes ($4\text{-Me}/C_{29} < 0.2$) and bicadinanes contents, and relatively light carbon isotopic composition of individual *n*-alkanes (-33% to -31%). The WC-II are characterized by low $4\text{-Me}/C_{29}$ ratios (average = 0.06), low to high T/ C_{30} H ratios (average = 1.04), and relatively heavier carbon isotope composition of individual *n*-alkanes (-30% to -27%). The WC-III are characterized by high content of C_{30} 4-methylsteranes ($4\text{-Me}/C_{29} = 0.66$) and heavy carbon isotope compositions of individual *n*-alkanes (-25% to -23%). The Wenchang Formation source rocks in deep-water and shallow-water areas have semi-deep to deep lacustrine facies (WC-I) and shallow lacustrine facies (WC-II). In addition, the semi-deep to deep lacustrine source rocks with algal blooming (WC-III) also developed in shallow-water areas, but no such type of source rocks were found in deep-water area. This study compared the geochemical characteristics of bound hydrocarbons in source rocks of Wenchang Formation in different regions of PRMB, and found that the semi-deep to deep lacustrine source rocks of Wenchang Formation in shallow-water area can be divided into two types. It provides a scientific basis for a better understanding of the geochemical features of source rocks in different areas of Wenchang Formation in PRMB, and is helpful for oil-source correlations in this area.

Key words: catalytic hydrolysis; carbon isotope; Wenchang Formation; Zhu I Depression; Zhu II Depression; Pearl River Mouth Basin

近三十多年来的海上油气勘探实践证实,珠江口盆地油气资源丰富,已发现 LW3-1、LH34-2 等数十个商业油气田,勘探前景广阔,已成为我国海上油气勘探的热点区^[1-6]。烃源岩作为油气的供应源,在油气勘探研究中占有重要地位。因此,对该区烃源岩进行研究有助于指导油气勘探开发工作的进行。珠江口盆地发育 3 套有效烃源岩,包括古近系文昌组、恩平组和珠海组,其中文昌组是该区最重要的烃源岩^[1,7-8]。一般根据水深程度的不同,将盆地内水深超过 500 m 的区域称为深水区,水深小于 200 m 的区域称为浅水区^[9]。前人已对该盆地烃源岩进行了大量研究,但很少对盆地深水区和浅水区的文昌组烃源岩进行精细对比分析,主要因为深水区文昌组烃源岩埋藏深,岩心样品缺乏,大多基于与邻近浅水区的层序地层、沉积相和地球化学特征等进行区域类比分析^[10-11];其次,珠江口盆地烃源岩分布具有较大的时空变异性,由于珠江口盆地经历多次构造事件,导致盆地沉积环境多变而形成多套烃源岩,即使分布在不同区域的同一套烃源岩也可能存在一定的差异性。

近年来,随着勘探程度不断加深,从研究区获得了大量的烃源岩样品,但大多为岩屑样品,且表

面被油基泥浆包裹,导致采用常规方法难以获取其中可靠的有机地球化学信息^[12-14],限制了对该区烃源岩地球化学特征的全面认识。催化加氢热解技术(HyPy)是 20 世纪 90 年代由英国思克莱德大学(University of Strathclyde)应用化学系研发的一种高效率的大分子热解技术^[15],可有效提取高成熟干酪根等大分子地质样品中的分子标志物信息^[16]。一系列研究表明,HyPy 技术释放的键合态生物标志物不受运移烃的影响,可有效去除岩屑样品中的泥浆污染^[12-13]。因此,本研究利用该技术获取珠江口盆地不同地区文昌组烃源岩的原始地球化学信息,并对其进行精细对比分析。

此外,单体烃碳同位素相对于干酪根、全油稳定碳同位素组成可提供更为直观的有机质来源和沉积环境的信息,在油/油、油/源精细对比研究中更具有优越性^[14,17-20]。目前,许多研究主要集中在游离态正构烷烃的碳同位素分布特征上,仅有少数研究对共价结合在干酪根大分子结构上的正构烷烃的碳同位素组成进行了研究^[21-23]。而且针对珠江口盆地不同地区烃源岩干酪根键合态正构烷烃的碳同位素组成特征的对比分析研究较少,有待深入研究。

本研究主要目的是利用催化加氢热解技术和气相色谱—同位素比值质谱技术(GC-IRMS)表征珠江口盆地深水区和浅水区文昌组烃源岩中原始生物标志化合物分布特征和正构烷烃的碳同位素组成特征,在有限的烃源岩样品条件下,探讨不同地区文昌组烃源岩的原始母质信息的异同,为进一步全面认识珠江口盆地不同地区文昌组烃源岩地球化学特征提供科学依据。

1 地质概况

珠江口盆地是我国重要的新生代近海含油气沉积盆地,由珠一坳陷、珠二坳陷和珠三坳陷所构成,其中珠二坳陷位于珠江口盆地深水区,珠一坳陷和珠三坳陷位于盆地浅水区(图1)。珠二坳陷主体位于该盆地东南部陆架到深海过渡的陆坡深水区,坳陷面积约 30 000 km²,呈北东走向,平面上呈南北分带、东西分块的构造格局,由 3 个次级构造单元组成,其中白云凹陷是珠江口盆地面积最大(2.5×10⁴ km²)、水深最深(深度 200~2 000 m)的新生代沉积凹陷^[9,25-27],也是珠江口盆地潜力巨大的油气资源勘探区。珠一坳陷位于盆地北部坳陷带内,呈北东—西南向,由多个次级构造单元组成,勘探面积可达 4.2×10⁴ km²^[28-29]。珠江口盆地先后经历了 3 个构造演化阶段,即断陷、断坳和坳陷阶段,形成“下断上坳、先陆后海”的双层结构。

珠二坳陷和珠一坳陷石油地质条件优越,均发育 3 套有效烃源岩:始新世文昌组、下渐新统恩平组和上渐新统珠海组,其中文昌组是主力烃源岩之

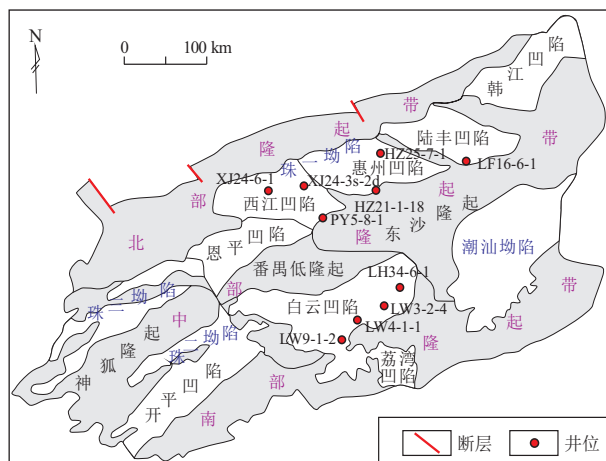


图 1 珠江口盆地古近系文昌组烃源岩采样井位置
据文献[24]修改。

Fig.1 Sampling wells of source rocks from Eocene Wenchang Formation, Pearl River Mouth Basin

一,以灰黑色湖相泥页岩为主,层间夹薄砂岩和粉砂岩^[1-2,30-31]。前人研究结果表明,珠二坳陷和珠一坳陷文昌组烃源岩均发育 2 种烃源岩类型,即浅湖相和中深湖相烃源岩^[24,29-32],其中两个地区文昌组浅湖相烃源岩整体的地球化学特征相似,表现为有机质丰度相对较低,生烃潜力中等,有机质类型以 II 和 III 型为主,具有高含量的双杜松烷、低至较低含量的 C₃₀4-甲基甾烷、干酪根总碳同位素较轻的地球化学特征^[25-26];两个地区文昌组中深湖相烃源岩有机质丰度明显高于浅湖相,生烃潜力较高,有机质类型以 II 型为主,但它们的生物标志化合物特征和碳同位素组成特征具有显著差异,其中珠二坳陷文昌组中深湖相烃源岩具有低 C₃₀4-甲基甾烷(4-Me/C₂₉<0.25)和双杜松烷、贫¹³C 的同位素特征^[24],珠一坳陷文昌组中深湖相烃源岩则具有丰富的 C₃₀4-甲基甾烷(4-Me/C₂₉>0.4)、低双杜松烷和较重的碳同位素特征^[27]。

2 样品与方法

本研究选取了 10 个文昌组烃源岩样品,其中 4 个来自深水区的珠二坳陷,6 个来自浅水区的珠一坳陷,样品的基本信息见表 1。

2.1 样品前处理

称取约 100 g 粉末样品,先用二氯甲烷(DCM)和甲醇(MeOH)的混合溶剂(93:7, V/V)索氏抽提 72 h,以去除泥浆污染物及可溶有机质,然后对抽提后的全岩样品进行岩石热解分析。采用常规的酸脱矿物法(盐酸—氢氟酸法)对索氏抽提后的样品残余物进行干酪根的制备与分离,然后将制备的干酪根用三元混合溶剂(5:5:2, V_苯/V_{丙酮}/V_{甲醇})索氏抽提 14 d,以充分去除吸附在干酪根基质上的可溶有机质。最后,将抽提后的干酪根粉末在 50 °C 真空烘箱中干燥 24 h 后备用。

2.2 催化加氢热解实验

油基泥浆污染物可能侵入岩屑内部,会对干酪根催化加氢热解产物产生干扰^[12],而离线真空脱气前处理步骤是低压气体吸附测量中常用的预处理方法,可以有效地去除地质样品中气体、水和任何挥发性碳氢化合物^[27]。利用 Micromeritics VacPrep 061 设备,在高真空(<10 mmHg)条件下对抽提后的干酪根进行离线真空脱气。首先将抽提后的干酪根粉末装入石英玻璃管中,并将其连接到 Micromeritics VacPrep 061 设备上,在 250 °C 下加热 24 h,冷却至室温。然后将离线真空脱气后的干酪根样品与催化剂二氧化二硫钼酸铵((NH₄)₂MoO₂S₂)按一定

表1 珠江口盆地文昌组烃源岩样品的基本信息

Table 1 Basic information of source rock samples from Eocene Wenchang Formation, Pearl River Mouth Basin

区域	编号	井号	岩性	深度/m	$\delta^{13}\text{C}_{\text{干酪根}}/\%$	$\omega(\text{TOC})/\%$	$S_1/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$S_2/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	$I_{\text{H}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
珠二 坳陷	1	LW4-1-1	泥岩岩屑	3 195~3 235	-29.2	1.15	0.12	3.31	440	288
	2	LW9-1-2	泥岩岩屑	3 560~3 605	-28.6	1.09	0.10	2.28	443	208
	3	LH34-6-1	泥岩岩屑	3 847~3 865	-27.4	1.12	1.37	1.82	428	163
	4	LW3-2-4	泥岩岩屑	4 704~4 719	-27.0	1.19	1.02	4.13	434	347
珠一 坳陷	5	LF16-6-1	泥岩岩屑	3 250~3 275	-26.0	1.51	0.60	9.00	434	596
	6	PY5-8-1	泥岩岩屑	3 678~3 694	-27.1	2.17	0.11	9.06	445	418
	7	HZ25-7-1	泥岩岩屑	3 855~3 865	-23.9	3.00	0.09	10.35	444	345
	8	HZ21-1-18	泥岩岩屑	4 220~4 250	-27.3	0.82	0.07	1.19	448	145
	9	XJ24-3s-2d	泥岩岩屑	4 444~4 450	-27.7	0.80	0.21	2.03	433	254
	10	XJ24-6-1	泥岩岩屑	4 550~4 580	-27.6	1.51	0.22	2.95	452	195

质量比(100:10)在体积比为4:1的水—甲醇混合溶液中充分混合,使得Mo的质量分数达到5%,冷冻干燥后备用。

催化加氢热解实验具体操作依照文献[21]中所述,主要包括3个操作步骤:(1)空白对照试验:反应管以50℃/min升温速率从室温升至550℃,恒温5min,空白产物由位于液氮冷阱中装有硅胶的收集装置所收集,此步骤的目的是为了排除反应管中可能存在的背景污染所带来的影响;(2)脱吸附热解实验:反应管以250℃/min从室温升至250℃,再以20℃/min升至300℃,恒温5min,此步骤是在确定反应体系无污染后,更换收集装置中的硅胶后才能进行,其目的是将吸附或以弱键结合在干酪根中的烃类化合物分离出来,作为吸附烃被收集;(3)催化加氢热解实验:更换收集装置中的硅胶后,反应管以300℃/min从室温升至250℃,再以8℃/min升至520℃,恒温5min,其目的是将更强的共价结合的化合物从干酪根大分子的网络结构中释放出来,作为原生烃被收集。在上述催化加氢热解过程中,均使用15MPa的恒定氢气压力,4L/min的氢气流速,以确保每个操作步骤中释放的产物能很快被气流吹扫至收集装置中被收集,可有效减少产物发生二次裂解和芳构化缩合反应。将上述三个步骤收集到的硅胶吸附产物利用混合溶剂($V_{\text{二氯甲烷}}:V_{\text{甲醇}}=93:7$)索氏抽提72h回收。利用硅胶/氧化铝柱(3:1,V/V)对催化加氢热解所得可溶有机质进行族组分分离,通过不同洗脱剂洗脱得到饱和烃、芳烃和非烃组分。对获得的饱和烃组分依次进行气相色谱(GC)、气相色谱—质谱联用仪(GC-MS)、气相色谱—同位素比值质谱(GC-IRMS)分析测试。

2.3 仪器分析

饱和烃GC分析采用Agilent 7890A色谱仪,色

谱条件为HP-1MS色谱柱(30m×0.25mm×0.25μm),初始温度80℃,恒温2min,以4℃/min升至290℃,保留15min,无分流进样,载气为99.999%氦气,载气流速为1.0mL/min。饱和烃GC-MS分析采用Agilent 7890A GC-5977MS质谱仪,色谱条件为HP-1MS色谱柱(60m×0.25mm×0.25μm),起始温度80℃,恒温2min,以4℃/min升至290℃,保留15min;无分流进样,载气为99.999%氦气,载气流速为1.2mL/min;质谱为离子化方式EI,70eV;数据采集方式为多离子检测(SIM)。

在GC-IRMS分析之前,首先对催化加氢热解产物的饱和烃进行尿素络合^[33]提取正构烷烃,然后采用Agilent 7890B色谱-Elementar isoprime visION同位素质谱仪对正构烷烃单体碳同位素组成进行分析测试,色谱条件为HP-1MS色谱柱(60m×0.25mm×0.25μm),起始温度60℃,恒温4min,以3℃/min升至290℃,保留20min,无分流,载气为99.999%氦气,载气流速为1.0mL/min;氧化炉温度为900℃。GC-IRMS测定的正构烷烃单体碳同位素值采用V-PDB标准,测定误差范围为±0.5‰,每个样品至少平行测定两次,最终结果取其平均值。

3 结果与讨论

3.1 加氢热解产率对比

珠二坳陷和珠一坳陷文昌组烃源岩干酪根的氢解产物产率分布范围较大,分别介于167~670和518~981mg/g之间,平均值分别为470和679mg/g(表2),前者产率明显低于后者,可能与有机质类型和热演化程度有关^[21-22]。两个地区文昌组氢解产物的族组成均以非烃为主,其次为芳烃和饱和烃,其中珠二坳陷文昌组氢解产物中饱和烃的相对百分含量为6.2%~16.9%,而珠一坳陷为6.2%~

表 2 珠江口盆地珠二坳陷和珠一坳陷古近系文昌组烃源岩氢解产物产率和生物标志化合物参数

Table 2 Yields and biomarker parameters of hydropyrolysis products from source rocks in Eocene Wenchang Formation, Zhu I and II depressions, Pearl River Mouth Basin

样品 编号	产率/ (mg·g ⁻¹)	饱和烃/ %	芳烃/ %	非烃/ %	$\delta^{13}\text{C}_{\text{AV-n-alkanes}}$ / ‰	CPI	$(nC_{21}+nC_{22})/(nC_{27}+nC_{28})$	$\text{C}_{23}\text{TT}/C_{30}\text{H}$	$\text{C}_{29}\text{H}/C_{30}\text{H}$	T/ $C_{30}\text{H}$	4-Me/ C_{29}	$\text{C}_{27}/%$	$\text{C}_{28}/%$	$\text{C}_{29}/%$	22S	20S	20 $\beta\beta$
1	670	16.9	29.0	54.1	-32.1	1.03	1.58	0.02	1.88	0.23	0.16	43	17	40	0.40	0.05	0.16
2	529	13.8	33.8	52.5	-31.7	1.03	2.34	0.04	1.08	0.13	0.14	42	19	39	0.49	0.34	0.23
3	514	9.1	21.2	69.7	-29.1	0.96	1.56	0.16	1.10	3.17		31	23	46	0.44	0.24	0.36
4	188	6.2	38.1	55.7	-29.4	0.94		0.18	0.84	1.20		17	19	64	0.29	0.19	0.29
5	981	20.7	34.4	44.9	-28.4	1.07	0.70	0.01	1.59	0.01	0.09	42	17	41	0.31	0.08	0.12
6	682	23.6	27.0	49.4	-31.6	1.02	0.95	0.24	1.69	0.04	0.20	38	27	35	0.45	0.33	0.14
7	540	24.5	31.6	43.9	-24.4	0.99	1.33	0.07	1.48	0.75	0.66	41	16	43	0.48	0.38	0.29
8	518	7.2	26.8	66.0	-28.5	1.18	2.86	0.13	1.11	1.01	0.04	13	23	63	0.37	0.21	0.36
9	773	6.2	29.8	64.0	-28.6	0.99	0.88	0.02	1.29	0.29	0.10	16	19	64	0.37	0.33	0.24
10	603	10.7	38.3	51.0	-28.3	0.93		0.07	0.86	0.61	0.02	16	11	73	0.27	0.47	0.47

注: CPI = $\frac{\sum_{i=n}^m C_{2i+1} + \sum_{i=n+1}^{m+1} C_{2i}}{2 \sum_{i=n}^{m+1} C_{2i}}$, $n=10, m=14$ (据文献[34]); T/C₃₀H = 双杜松烷-T/C₃₀藿烷 (计算自 m/z 412); C₂₃TT/C₃₀H = C₂₃三环萜烷/C₃₀藿烷 (计算自 m/z 191); C₂₉H/C₃₀H = C₂₉藿烷/C₃₀藿烷 (计算自 m/z 191); 4-Me/C₂₉ = C₃₀4-甲基萜烷/C₂₉萜烷 (计算自 m/z 217); C_i = C_i/(C₂₇+C₂₈+C₂₉) $\alpha\alpha\alpha$ 20R 萜烷; 22S = C₃₁H-22S/(22S+22R); 20S = C₂₉- $\alpha\alpha\alpha$ 20S/($\alpha\alpha\alpha$ 20S+ $\alpha\alpha\alpha$ 20R); 20 $\beta\beta$ = C₂₉- $\alpha\beta\beta$ /($\alpha\beta\beta$ + $\alpha\alpha\alpha$)。

27.7%。吴亮亮等^[35]曾对来自四川盆地广元地区处于成熟阶段的烃源岩和旺苍地区处于高一过成熟阶段的烃源岩进行催化加氢热解实验,实验结果表明广元地区氢解产物中饱和烃含量为 9.4%~27.9%,而旺苍地区则为 0.2%~2.7%,认为导致这一差异的原因是干酪根中脂族结构在高一过成熟阶段受严重热降解和缩合作用的影响而被大量消耗。根据岩石热解参数可知(表 1),珠二坳陷与珠一坳陷文昌组烃源岩的成熟度较为相近,因此,我们推测造成这两个地区文昌组氢解产物中饱和烃相对百分含量差异的原因可能是实验处理过程中自然挥发或样品转移时发生损耗导致的。

3.2 正构烷烃分布特征

饱和烃作为烃源岩中可溶有机质的主要组成部分,具有多种生源和成因,其正构烷烃的碳数分布和组成可反映母质类型、沉积环境和成熟度等地球化学信息^[36]。图 2 分别展示了典型的珠江口盆地珠二坳陷和珠一坳陷文昌组烃源岩的干酪根催化加氢热解产物饱和烃的气相色谱图。由图 2 可知,两个地区文昌组干酪根氢解产物中正构烷烃大多呈单峰分布,主峰碳数主要分布在 nC_{16} ~ nC_{18} 之间,表明具有低等水生生物和藻类的贡献^[37-38]。其中珠二坳陷文昌组干酪根催化加氢热解产物中正构烷烃碳数范围分布较广(nC_{14} ~ nC_{33}),碳优势指数(CPI)值介于 0.94~1.07 之间,无明显奇偶优势,表明为低熟—成熟烃源岩;珠一坳陷文昌组干酪根催化加氢热解产物中正构烷烃碳数范围主要分布在 nC_{14} ~ nC_{29} 之间,最高可到 nC_{36} ,CPI 值介于

0.99~1.18 之间,无明显奇偶优势,说明珠一坳陷文昌组烃源岩同样处于低熟—成熟阶段,与 T_{max} 结果较为一致(表 1)。此外,两个地区文昌组干酪根催化加氢热解产物中均未检测出姥鲛烷和植烷,可能与它们是晚期成岩作用的产物有关,或它们的前驱物在成岩作用过程中较少或没有以共价键的方式结合到干酪根大分子结构中^[39-40]。

3.3 甾萜类化合物分布特征

甾萜类生物标志化合物可提供母源输入、沉积环境及有机质成熟度等重要信息,广泛应用于油/源、油/油对比中^[41-42]。前人研究指出,游离态甾萜类化合物的相对含量不仅受成熟度控制,而且也受母质来源和沉积环境的影响^[42-43]。而与干酪根地质大分子以共价键相结合的键合态甾萜类化合物受大分子网络结构的保护,其异构化作用相对相应的游离烃表现出滞后现象,较少受到热演化和次生蚀变作用的影响,与生源相关的键合态生标参数对热演化不敏感,如常用的 C₂₇-C₂₉ 规则甾萜、C₃₀4-甲基甾萜、双杜松烷、C₂₃ 三环萜烷/C₃₀ 藿烷(C₂₃TT/C₃₀H)及 C₂₉ 藿烷/C₃₀ 藿烷(C₂₉H/C₃₀H)等仍具有良好的生源指示意义^[12,21-22],因此,通过催化加氢热解技术可从相对高熟烃源岩中恢复出相对低熟的烃类化合物,保留了其早期原始母质信息。

由图 2 可知,两个地区文昌组氢解产物中均含有丰富的甾萜类生物标志化合物,其中藿烷类化合物含量丰富,表明具有低等原核生物的贡献^[42,44-45];三环萜烷相对含量较低,部分样品以 C₂₃ 三环萜烷为主,指示湖相沉积环境^[46-47];C₂₇-

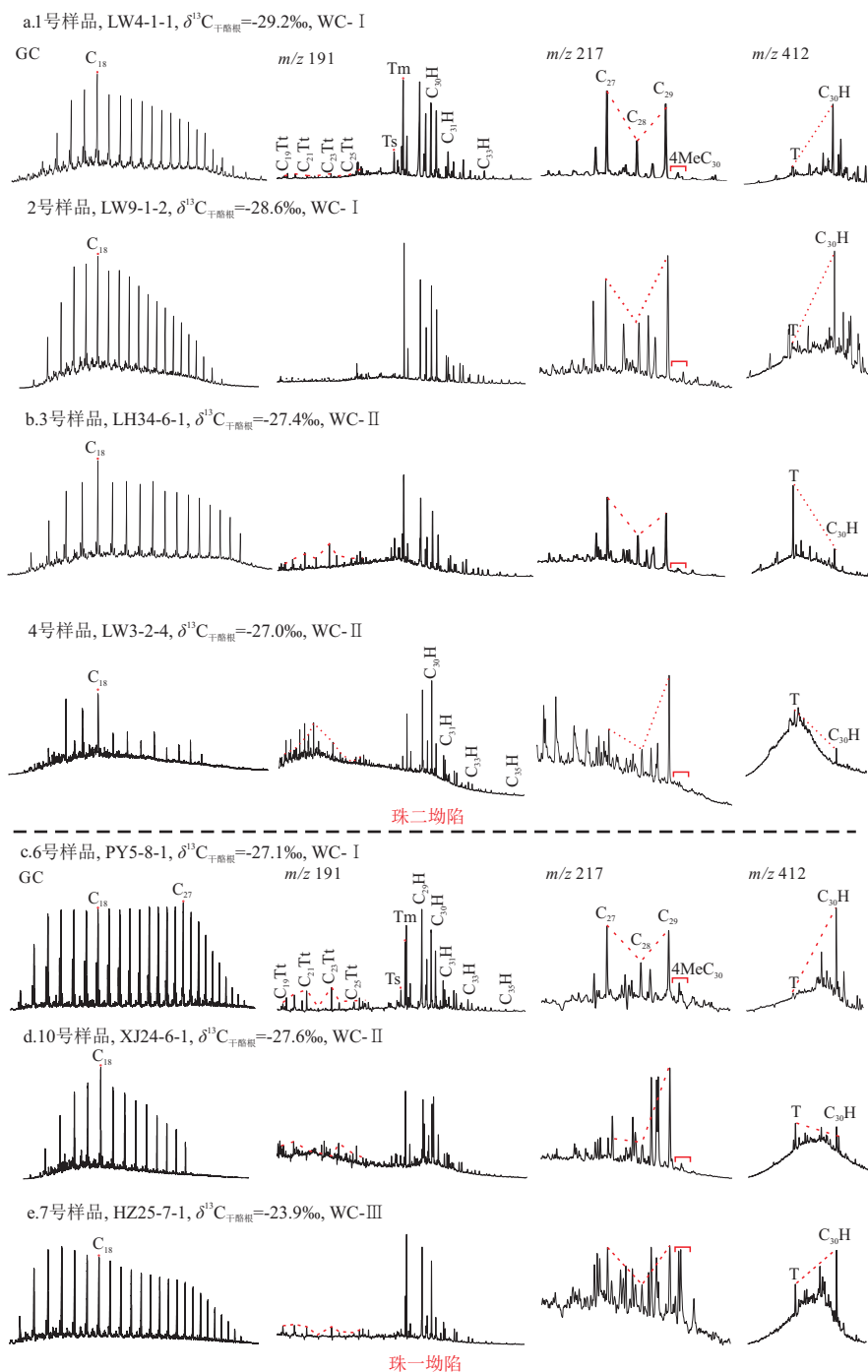


图 2 珠江口盆地珠二和珠一坳陷古近系文昌组氢解产物中饱和烃的气相色谱和质谱图

Fig.2 Gas chromatograms and mass chromatograms of saturated hydrocarbons in hydrolysis products of Eocene Wenchang Formation, Zhu I and II depressions, Pearl River Mouth Basin

C₂₉ 甾烷含量丰富, 表明具有混源输入的特征^[48]; C₃₀ 4-甲基甾烷被认为来自某些生活于淡水湖相中的沟鞭藻^[49]; 双杜松烷被认为是陆源高等植物中树脂化合物输入的诊断指标^[50]。另外, 在部分样品的氢解产物中检测到一定含量的 C₃₀ 4-甲基甾烷, 表明 C₃₀ 4-甲基甾烷的前驱物在沉积成岩过程中以共价键的方式结合在干酪根大分子结构中。

不同区域文昌组氢解产物的化学组成存在明

显差异。根据甾烷类生物标志化合物分布特征, 可将珠二坳陷文昌组烃源岩分为两类(图 2), 其中一类以来自 LW4-1-1 井为代表的样品(1 号), 其生标特征表现为三环甾烷含量低, 藿烷类化合物丰富, C₂₇-C₂₉ 规则甾烷呈以 C₂₇ 甾烷为优势的“V”型分布, 低 C₃₀ 4-甲基甾烷和双杜松烷的特征, 反映低等藻类贡献相对较高(图 2a); 另一类以来自 LH34-6-1 井为代表的样品(3 号)则具有较丰富的三环

萘烷和藿烷类化合物, C_{27} - C_{29} 规则甾烷呈以 C_{29} 甾烷占优势的“V”型分布, 双杜松烷含量丰富, 极低的 C_{30} 4-甲基甾烷, 表明陆源有机质输入较多 (图 2b)。由图 3 可知, 珠一坳陷文昌组烃源岩可分为 3 类 (即 WC-I、WC-II 和 WC-III), 其中 WC-I (6 号) 具有丰富的三环萘烷和藿烷类化合物, 以 C_{27} 甾烷为优势的“V”型分布, C_{30} 4-甲基甾烷和双杜松烷含量低, 表明低等水生生物和藻类输入较多 (图 2c); WC-II (8~10 号) 显示三环萘烷丰度较低, 藿烷类化合物丰富, C_{27} - C_{29} 规则甾烷呈以 C_{29} 甾烷为优势的“V”型分布, 双杜松烷含量丰富, 极低的 C_{30} 4-甲基甾烷, 表明陆源高等植物来源的有机质输入较多 (图 2d); WC-III (7 号) 表现为三环萘烷相对含量低, 藿烷类丰富, C_{27} - C_{29} 规则甾烷呈“V”型分布, 双杜松烷含量低, C_{30} 4-甲基甾烷含量丰富, 反映具有较多的沟鞭藻贡献 (图 2e)。

$C_{31}H-22S/(22S+22R)$ 、 $C_{29}-\alpha\alpha\alpha 20S/(\alpha\alpha\alpha 20S+\alpha\alpha\alpha 20R)$ 和 $C_{29}-\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ 等比值常用作成熟度指标^[51]。由表 2 可知, 上述三个成熟度指标表明两个地区文昌组烃源岩的干酪根催化加氢热解产物均表现为低熟—成熟阶段的特征, 其中它们的 C_{31} 升藿烷异构化指数分布范围较为相近, 而珠二坳陷的 C_{29} 甾烷的两个成熟度指标整体略低于珠一坳陷, 表明它们的成熟度较为相近, 或珠二坳陷文昌组成熟度略低于珠一坳陷。但上述结果明显与前人根据烃源岩游离烃的成熟度生标参数的研究结果不一致, 认为其处于成熟—高成熟阶段^[24,30-32], 这可能是由于氢解产物受大分子结构的保护作用, 在相同热演化条件下, 其异构化作用明显较游离态烃类迟滞^[21-22,35]。因此, 键合态生物标志化合物可以反映烃源岩早期相对低熟的有机质特征。

另外, 鉴于 C_{30} 4-甲基甾烷和双杜松烷化合物是研究区判识烃源岩母质来源和划分烃源岩类型

的重要指标^[52-53], 因此, 本研究根据 $4-Me/C_{29}$ 和 $T/C_{30}H$ 交会图对不同区域文昌组进行对比分析。由图 3a 和 3b 可知, 两个地区文昌组烃源岩可明显分为 3 类, 其中 WC-I 类以低—较低 $4-Me/C_{29}$ 比值、低 $T/C_{30}H$ 比值和低 $\delta^{13}C_{\text{干酪根}}$ 值为特征; WC-II 类以低 $4-Me/C_{29}$ 比值、低—高 $T/C_{30}H$ 比值和中等 $\delta^{13}C_{\text{干酪根}}$ 值为特征; WC-III 类则以高 $4-Me/C_{29}$ 比值、低 $T/C_{30}H$ 比值和高 $\delta^{13}C_{\text{干酪根}}$ 值为特征。上述结果与其他甾萘类化合物的综合判识结果一致, 说明 C_{30} 4-甲基甾烷和双杜松烷化合物具有很好的代表性。综上可知, 珠江口盆地深水区珠二坳陷和浅水区珠一坳陷文昌组氢解产物富含丰富的生物标志化合物, 能够反映母源和沉积环境, 可用于烃源岩有机地化特征研究。

3.4 正构烷烃碳同位素分布特征

烃源岩中正构烷烃碳同位素组成特征主要受母源类型、成熟度和沉积环境的影响^[14,54]。热成熟度对正构烷烃碳同位素的影响有限, 一般随着成熟度增加, 正构烷烃的碳同位素相对偏重 2‰~3‰左右^[54]。如前文所述, 文昌组烃源岩的干酪根催化加氢热解产物的热成熟度相对较低, 表明其单体烃碳同位素受成熟度的影响较小, 且催化加氢热解过程中不会发生显著的同位素分馏效应^[22]。因此, 珠江口盆地珠二坳陷和珠一坳陷烃源岩的干酪根催化加氢热解产物的单体烃碳同位素可以用来表征烃源岩的沉积环境和母质来源。根据碳同位素分布曲线形态和碳同位素值, 可将珠江口盆地文昌组烃源岩分为 3 种类型 (图 4), 与图 3 中根据生物标志化合物参数分类的结果相一致, 其中珠一坳陷文昌组除了发育与珠二坳陷相似的 WC-I 和 WC-II 类烃源岩外, 还存在 WC-III 类。

珠江口盆地文昌组 WC-I 类碳同位素变化范围为 -33‰~-31‰, 分布曲线呈下凹型, 具有两边重、中间轻的特征, nC_{19} - nC_{26} 存在明显贫 ^{13}C 的趋

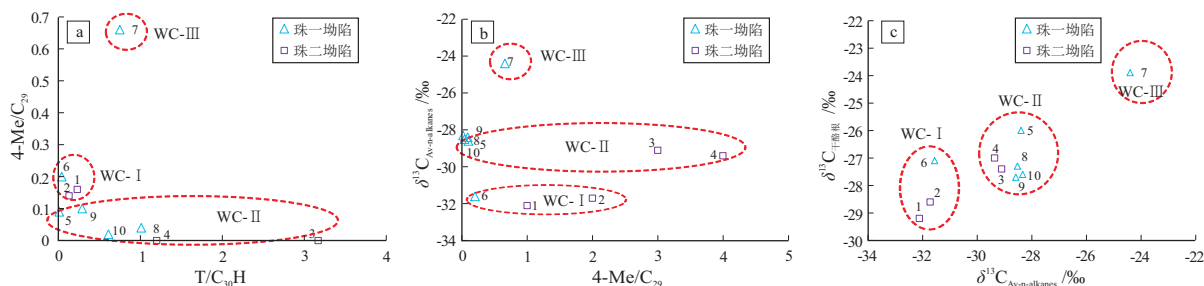


图 3 珠江口盆地古近系文昌组氢解产物中 $4-Me/C_{29}$ 与 $T/C_{30}H$ (a)、 $\delta^{13}C_{\text{Av-n-alkanes}}$ 与 $4-Me/C_{29}$ (b)、 $\delta^{13}C_{\text{干酪根}}$ 与 $\delta^{13}C_{\text{Av-n-alkanes}}$ (c) 交会图

Fig.3 Cross plots of $4-Me/C_{29}$ vs. $T/C_{30}H$ (a), $\delta^{13}C_{\text{Av-n-alkanes}}$ vs. $4-Me/C_{29}$ (b) and $\delta^{13}C_{\text{kerogen}}$ vs. $\delta^{13}C_{\text{Av-n-alkanes}}$ (c) in hydrolysis products from Eocene Wenchang Formation, Pearl River Mouth Basin

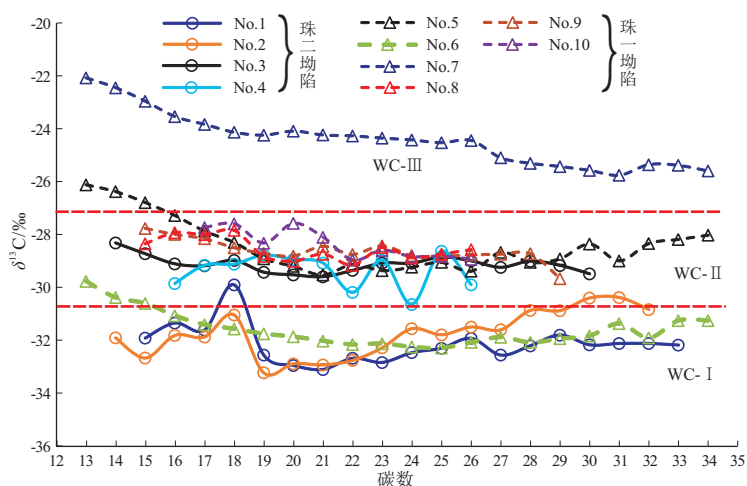


图4 珠江口盆地古近系文昌组氢解产物中正构烷烃碳同位素分布曲线

Fig.4 Carbon isotope profiles of individual *n*-alkane in hydropyrolysis products from Eocene Wenchang Formation, Pearl River Mouth Basin

势,变化可达3‰~4‰,反映其各链长的烃类化合物可能具有不同的母质生源特征。WC-II类键合态单体烃碳同位素主要分布在-30‰~-27‰之间,其中低碳数呈微负倾斜分布,即随着碳数增加($<n-C_{22}$), $\delta^{13}C$ 值减小,表明低碳数烷烃为混合有机质输入^[55-56],而高碳数碳同位素值变化趋势较为平稳,表明高碳数有机质来源相对较为单一。WC-III类正构烷烃碳同位素最重, $\delta^{13}C$ 值主要分布在-25‰~-23‰之间,呈负倾斜分布,反映了不同的母质来源^[57]。综上可知,两个地区文昌组干酪根氢解产物中的正构烷烃单体烃碳同位素可以很好地区分出不同类型的烃源岩。

3.5 不同地区文昌组烃源岩沉积环境及成因

根据键合烃中生物标志化合物和正构烷烃单体烃碳同位素组成特征,对珠江口盆地珠二坳陷和珠一坳陷文昌组烃源岩进行精细对比分析,可将本研究中的文昌组烃源岩样品划分为3类,即WC-I、WC-II和WC-III。其中珠二坳陷文昌组烃源岩发育WC-I和WC-II两类,珠一坳陷文昌组烃源岩发育WC-I、WC-II和WC-III三类。

WC-I类烃源岩生物标志化合物表现为较低丰度的三环萜烷,藿烷类丰富,较低含量的双杜松烷($T/C_{30}H < 0.23$),低 $C_{30}4$ -甲基甾烷含量($4-Me/C_{29} < 0.2$), C_{27} - C_{29} 规则甾烷呈以 C_{27} 甾烷为优势的“V”型分布,正构烷烃碳同位素组成最轻, $\delta^{13}C$ 值主要分布在-33‰~-31‰之间,与湖相原油的单体烃碳同位素组成相似^[56]。其中珠二坳陷以LW4-1-1井为代表的WC-I类富含丰富的淡水浮游藻类化石(含量为60.4%~90.7%),主要为盘星藻^[2];而珠一坳陷以来自番禺4洼PY5-8-1井为代表的

WC-I类形成于湖盆扩展、水体急剧加深中深湖—深湖沉积环境^[58],表明WC-I类是以水生藻类输入为主而高等植物输入较少的中深湖相烃源岩。

WC-II类烃源岩生物标志化合物表现为低—中等含量的三环萜烷,藿烷类化合物丰富,低至较高含量的双杜松烷($T/C_{30}H$ 均值为1.04), C_{29} 甾烷占优势,极低或几乎检测不到 $C_{30}4$ -甲基甾烷,正构烷烃碳同位素组成较重, $\delta^{13}C$ 值主要分布在-30‰~-27‰之间,呈轻微的负倾斜或近似水平分布,其平均值与来自珠三坳陷文昌组浅湖相烃源岩的干酪根稳定碳同位素组成相似($\delta^{13}C_{\text{干酪根}} = -28.8‰ \sim -27.1‰$)^[59],说明该类烃源岩为陆源高等植物输入较多的浅湖相烃源岩^[55-56]。

WC-III类烃源岩具有较高含量的 $C_{30}4$ -甲基甾烷,较低含量的双杜松烷, C_{27} - C_{29} 规则甾烷呈“V”型分布,正构烷烃碳同位素组成最重,主要介于-25‰~-23‰之间,与来自珠三坳陷中深湖相干酪根稳定碳同位素值较为一致(-25.82‰~-21.12‰),表明为水生藻类贡献较大的中深湖相环境。研究表明藻类的高生长速率产生高初级生产力,可能导致有机质脂质中富集 ^{13}C ^[60-61]。因此,WC-III类烃源岩很重的碳同位素组成可能与藻类勃发时的高初级生产力有关。

从图3和图4可知,珠江口盆地WC-I类中深湖相烃源岩和WC-III类藻类勃发的中深湖相烃源岩的生标特征和同位素组成明显不同,后者明显具有丰富的 $C_{30}4$ -甲基甾烷和很重的碳同位素组成,这可能与其高初级生产力和大量的沟鞭藻等低等藻类繁盛有关,推测WC-III类中深湖相烃源岩

形成于具有较高初级生产力、藻类勃发的沉积环境。综上可知,珠江口盆地文昌组中深湖相烃源岩存在 2 种类型,其中一类是正常的中深湖相烃源岩,在珠江口盆地浅水区和深水区均有分布,以轻的碳同位素组成和低含量的 $C_{30}4$ -甲基甾烷为特征;而另一类则是藻类勃发的中深湖相烃源岩,以高丰度的 $C_{30}4$ -甲基甾烷和较重的碳同位素组成为特征,发育于珠江口盆地浅水区,而深水区还未发现该类型的烃源岩。

4 结论

珠江口盆地深水区珠二和浅水区珠一坳陷文昌组烃源岩干酪根中键合烃产率分布范围较广,可能与它们的有机质类型和热演化程度有关。根据键合烃中生物标志化合物和单体烃碳同位素组成特征,文昌组划分 3 种类型,其中两个地区均发育了正常的中深湖相(WC-I)和浅湖相(WC-II)两类烃源岩,而浅水区珠一坳陷文昌组还普遍发育藻类勃发的中深湖相烃源岩(WC-III),以高含量的 $C_{30}4$ -甲基甾烷和异常重的碳同位素组成为典型特征,明显不同于正常的中深湖相烃源岩。该研究结果打破了我们对于珠江口盆地文昌组中深湖相烃源岩的传统认知,表明 $C_{30}4$ -甲基甾烷是文昌组中深湖相烃源岩的充分非必要条件。另外,催化加氢热解与 GC-IRMS 联合技术不仅有助于更好地认识烃源岩的地球化学信息,而且可为今后深水—超深水区油气勘探开发提供坚实的支撑。

参考文献:

- [1] 陈长民.珠江口盆地东部石油地质及油气藏形成条件初探[J].中国海上油气地质,2000,14(2):73-83.
CHEN Changmin.Petroleum geology and conditions for hydrocarbon accumulation in the eastern Pearl River Mouth Basin[J].China Offshore Oil and Gas (Geology),2000,14(2):73-83.
- [2] 米立军,柳保军,何敏,等.南海北部陆缘白云深水区油气地质特征与勘探方向[J].中国海上油气,2016,28(2):10-22.
MI Lijun,LIU Baojun,HE Min,et al.Petroleum geology characteristics and exploration direction in Baiyun deep water area,northern continental margin of the South China Sea[J].China Offshore Oil and Gas,2016,28(2):10-22.
- [3] 熊万林,龙祖烈,朱俊章,等.阳江凹陷恩平 21 洼不同沉积环境烃源岩发育特征及成藏贡献[J].油气地质与采收率,2021,28(5):50-56.
XIONG Wanlin, LONG Zulie, ZHU Junzhang, et al. Development characteristics and accumulation contribution of source rocks in different sedimentary environments in Enping 21 Subbasin of Yangjiang Sag[J].Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2021,28(5):50-56.
- [4] 龙祖烈,石创,朱俊章,等.珠江口盆地白云凹陷原油半开放条件下裂解成气模拟实验[J].石油实验地质,2021,43(3):507-512.
LONG Zulie, SHI Chuang, ZHU Junzhang, et al. Simulation of crude oil cracking and gas generation with semi-open condition, Baiyun Sag, Pearl River Mouth Basin[J].Petroleum Geology & Experiment, 2021,43(3):507-512.
- [5] 张文昭,张厚和,李春荣,等.珠江口盆地油气勘探历程与启示[J].新疆石油地质,2021,42(3):346-352.
ZHANG Wenzhao, ZHANG Houhe, LI Chunrong, et al. Petroleum exploration history and enlightenment in Pearl River Mouth Basin[J].Xinjiang Petroleum Geology, 2021,42(3):346-352.
- [6] 熊万林,龙祖烈,朱俊章,等.珠江口盆地阳江凹陷不同成藏期次原油成因及混源比例分析[J].石油实验地质,2021,43(2):315-324.
XIONG Wanlin, LONG Zulie, ZHU Junzhang, et al. Origin and mixing ratio of crude oils in different charging episodes of Yangjiang Sag of Pearl River Mouth Basin[J].Petroleum Geology & Experiment, 2021,43(2):315-324.
- [7] 王绪诚,陈维涛,何叶,等.珠江口盆地惠西南地区古新世火山机构对有利储层的控制作用[J].石油实验地质,2022,44(3):466-475.
WANG Xucheng, CHEN Weitao, HE Ye, et al. Control of Paleocene volcanic edifice on favorable reservoirs: a case study of the southwestern Huizhou Sag, Pearl River Mouth Basin[J].Petroleum Geology & Experiment, 2022,44(3):466-475.
- [8] 吴宇翔,柳保军,张春生,等.珠江口盆地白云凹陷古近纪挠曲缓坡带三角洲沉积过程响应水槽模拟[J].石油实验地质,2022,44(3):476-486.
WU Yuxiang, LIU Baojun, ZHANG Chunsheng, et al. Flume simulation of response of deltaic sedimentary process to Paleogene flexural gentle slope belt in Baiyun Sag, Pearl River Mouth Basin, northern South China Sea[J].Petroleum Geology & Experiment, 2022,44(3):476-486.
- [9] FU Jian, CHEN Cong, LI Meijun, et al. Petroleum charging history of Neogene reservoir in the Baiyun Sag, Pearl River Mouth Basin, South China Sea[J].Journal of Petroleum Science and Engineering, 2020,190:106945.
- [10] LI Wenhao, ZHANG Zhihuan, LI Youchuan, et al. The effect of river-delta system on the formation of the source rocks in the Baiyun Sag, Pearl River Mouth Basin[J].Marine and Petroleum Geology, 2016,76:279-289.
- [11] HE Dashuang, HOU Dujie, CHEN Tao. Geochemical characteristics and analysis of crude-oil source in the deep-water area of the Baiyun Sag, South China Sea [J]. Russian Geology and Geophysics, 2018,59(5):499-511.
- [12] MURRAY I P, LOVE G D, SNAPE C E, et al. Comparison of covalently-bound aliphatic biomarkers released via hydrolysis with their solvent-extractable counterparts for a suite of Kimmeridge clays[J].Organic Geochemistry, 1998,29(5/7):1487-1505.
- [13] PETERSEN H I, HERTLE M, SULSBRÜCK H. Upper Jurassic-lowermost Cretaceous marine shale source rocks (Farsund Formation), North Sea; kerogen composition and quality and the adverse

- effect of oil-based mud contamination on organic geochemical analyses[J].International Journal of Coal Geology,2017,173:26-39.
- [14] BJORØY M, HALL K, GILLYON P, et al. Carbon isotope variations in *n*-alkanes and isoprenoids of whole oils [J]. Chemical Geology, 1991, 93(1/2): 13-20.
- [15] LOVE G D, SNAPE C E, CARR A D, et al. Release of covalently-bound alkane biomarkers in high yields from kerogen via catalytic hydrolysis[J]. Organic Geochemistry, 1995, 23(10): 981-986.
- [16] LOCKHART R S, MEREDITH W, LOVE G D, et al. Release of bound aliphatic biomarkers via hydrolysis from type II kerogen at high maturity [J]. Organic Geochemistry, 2008, 39(8): 1119-1124.
- [17] 李二庭, 向宝力, 李际, 等. 甾烷和藿烷的国产 X 型分子筛分离制备实验研究[J]. 石油实验地质, 2021, 43(4): 713-720. LI Erting, XIANG Baoli, LI Ji, et al. Separation of steranes and hopanes by domestic X-type molecular sieves [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2021, 43(4): 713-720.
- [18] 王圣柱, 王千军, 张关龙, 等. 准噶尔盆地石炭系烃源岩发育模式及地球化学特征[J]. 油气地质与采收率, 2020, 27(4): 13-25. WANG Shengzhu, WANG Qianjun, ZHANG Guanlong, et al. Development mode and geochemical characteristics of Carboniferous source rocks in Junggar Basin [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2020, 27(4): 13-25.
- [19] 刁帆, 王建伟, 陈晓娜, 等. 渤海湾盆地南堡凹陷高尚堡地区油源对比及高蜡油成因[J]. 石油实验地质, 2020, 42(1): 117-125. DIAO Fan, WANG Jianwei, CHEN Xiaona, et al. Correlation of oils and source rocks and genesis of high wax oils in Gaoshangpu area, Nanpu Sag, Bohai Bay Basin [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2020, 42(1): 117-125.
- [20] 石正勇, 金芸芸, 李杭兵, 等. 春光区块白垩系稠油地球化学特征及成因分析[J]. 特种油气藏, 2020, 27(2): 37-44. SHI Zhengyong, JIN Yunyun, LI Hangbing, et al. Geochemical properties and genesis of Cretaceous heavy-oil in the block Chunguang [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2020, 27(2): 37-44.
- [21] LIAO Yuhong, FANG Yunxin, WU Liangliang, et al. The characteristics of the biomarkers and $\delta^{13}C$ of *n*-alkanes released from thermally altered solid bitumens at various maturities by catalytic hydrolysis[J]. Organic Geochemistry, 2012, 46: 56-65.
- [22] LOVE G D, SNAPE C E, FALLICK A E. Differences in the mode of incorporation and biogenicity of the principal aliphatic constituents of a type I oil shale [J]. Organic Geochemistry, 1998, 28(12): 797-811.
- [23] 朱信旭, 王秋玲, 陈键, 等. 塔里木盆地寒武系干酪根催化加氢热解产物中正构烷烃的分布与碳同位素组成特征[J]. 地球化学, 2019, 48(5): 447-457. ZHU Xinxu, WANG Qiuling, CHEN Jian, et al. Distribution and carbon isotopic compositions of *n*-alkanes from the catalytic hydrolysis of the Cambrian kerogen in the Tarim Basin [J]. Geochimica, 2019, 48(5): 447-457.
- [24] JIANG Wenmin, LI Yun, YANG Chao, et al. Organic geochemistry of source rocks in the Baiyun Sag of the Pearl River Mouth Basin, South China Sea [J]. Marine and Petroleum Geology, 2021, 124: 104836.
- [25] 龙祖烈, 陈聪, 马宁, 等. 珠江口盆地深水区白云凹陷油气成因来源与成藏特征[J]. 中国海上油气, 2020, 32(4): 36-45. LONG Zulie, CHEN Cong, MA Ning, et al. Geneses and accumulation characteristics of hydrocarbons in Baiyun Sag, deep water area of Pearl River Mouth Basin [J]. China Offshore Oil and Gas, 2020, 32(4): 36-45.
- [26] ZHANG Shuichang, LIANG Digang, GONG Zaisheng, et al. Geochemistry of petroleum systems in the eastern Pearl River Mouth Basin: evidence for mixed oils [J]. Organic Geochemistry, 2003, 34(7): 971-991.
- [27] ZHENG Yijun, LIAO Yuhong, WANG Yunpeng, et al. Organic geochemical characteristics, mineralogy, petrophysical properties, and shale gas prospects of the Wufeng-Longmaxi shales in Sanquan Town of the Nanchuan District, Chongqing [J]. AAPG Bulletin, 2018, 102(11): 2239-2265.
- [28] 傅宁, 朱雷. 珠一坳陷惠州西凹混源油研究[J]. 中国石油勘探, 2007, 12(2): 20-26. FU Ning, ZHU Lei. Research on mixed oil in western Huizhou Sag of Zhu I Depression [J]. China Petroleum Exploration, 2007, 12(2): 20-26.
- [29] 施和生, 朱俊章, 姜正龙, 等. 珠江口盆地珠一坳陷油气资源再评价[J]. 中国海上油气, 2009, 21(1): 9-14. SHI Hesheng, ZHU Junzhang, JIANG Zhenglong, et al. Hydrocarbon resources reassessment in Zhu I Depression, Pearl River Mouth Basin [J]. China Offshore Oil and Gas, 2009, 21(1): 9-14.
- [30] 朱俊章, 施和生, 何敏, 等. 珠江口盆地白云凹陷深水区 LW3-1-1 井天然气地球化学特征及成因探讨[J]. 天然气地球科学, 2008, 19(2): 229-233. ZHU Junzhang, SHI Hesheng, HE Min, et al. Origins and geochemical characteristics of gases in LW3-1-1 well in the deep sea region of Baiyun Sag, Pearl River Mouth Basin [J]. Natural Gas Geoscience, 2008, 19(2): 229-233.
- [31] 张功成, 杨海长, 陈莹, 等. 白云凹陷: 珠江口盆地深水区一个巨大的富生气凹陷[J]. 天然气工业, 2014, 34(11): 11-25. ZHANG Gongcheng, YANG Haichang, CHEN Ying, et al. The Baiyun Sag: a giant rich gas-generation sag in the deepwater area of the Pearl River Mouth Basin [J]. Natural Gas Industry, 2014, 34(11): 11-25.
- [32] 朱明, 张向涛, 黄玉平, 等. 珠江口盆地烃源岩特征及资源潜力[J]. 石油学报, 2019, 40(S1): 53-68. ZHU Ming, ZHANG Xiangtao, HUANG Yuping, et al. Source rock characteristics and resource potential in Pearl River Mouth Basin [J]. Acta Petrolei Sinica, 2019, 40(S1): 53-68.
- [33] 王宁, 朱庆增, 谢曼曼, 等. 尿素络合法分离一气相色谱/同位素质谱法分析土壤和植物中低含量(ppm级)正构烷烃的碳同位素[J]. 岩矿测试, 2015, 34(4): 471-479. WANG Ning, ZHU Qingzeng, XIE Manman, et al. An improved urea adduction method for analyzing carbon isotope of ppm-level *n*-alkanes in soil and plant samples [J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(4): 471-479.

- [34] MARZI R, TORKELSON B E, OLSON R K. A revised carbon preference index [J]. *Organic Geochemistry*, 1993, 20 (8): 1303-1306.
- [35] 吴亮亮, 廖玉宏, 方允鑫, 等. 不同成熟度烃源岩的催化加氢热解与索氏抽提在生物标志物特征上的对比 [J]. *科学通报*, 2012, 57 (32): 3067-3077.
WU Liangliang, LIAO Yuhong, FANG Yunxin, et al. The comparison of biomarkers released by hydropyrolysis and Soxhlet extraction from source rocks of different maturities [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58 (3): 373-383.
- [36] PETERS K E, MOLDOWAN J M. The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments [M]. New Jersey: Prentice Hall, 1993.
- [37] GELPI E, SCHNEIDER H, MANN J, et al. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae [J]. *Phytochemistry*, 1970, 9 (3): 603-612.
- [38] BRASELL S C, EGLINTON G, MAXWELL J R, et al. Natural background of alkanes in the aquatic environment [M]//HUTZINGER O, VAN LELYVELD I H, ZOETEMAN B C J. *Aquatic pollutants: transformation and biological effects*. New York: Pergamon, 1978: 69-86.
- [39] BLUMER M, THOMAS D W. Phytadienes in zooplankton [J]. *Science*, 1965, 147 (3662): 1148-1149.
- [40] BROOKS P W. Unusual biological marker geochemistry of oils and possible source rocks, offshore Beaufort-Mackenzie Delta, Canada [J]. *Organic Geochemistry*, 1986, 10 (1/3): 401-406.
- [41] VOLMAN J K, BANKS M R, DENWER K, et al. Biomarker composition and depositional setting of Tasmanite oil shale from northern Tasmania, Australia [C]//Proceedings of the 14th International Meeting on Organic Geochemistry. Paris; [s.n.], 1989.
- [42] MACKENZIE A S, LAMB N A, MAXWELL J R. Steroid hydrocarbons and the thermal history of sediments [J]. *Nature*, 1982, 295 (5846): 223-226.
- [43] FARRIMOND P, BEVAN J C, BISHOP A N. Hopanoid hydrocarbon maturation by an igneous intrusion [J]. *Organic Geochemistry*, 1996, 25 (3/4): 149-164.
- [44] BISHOP A N, LOVE G D, MCAULAY A D, et al. Release of kerogen-bound hopanoids by hydropyrolysis [J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 29 (4): 989-1001.
- [45] CLARK J P, PHILIP R P. Geochemical characterization of evaporite and carbonate depositional environments and correlation of associated crude oils in the Black Creek Basin, Alberta [J]. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 1989, 37 (4): 401-416.
- [46] EKWEZOR C M, STRAUSS O P. Tricyclic terpanes in the Athabasca oil sands: their geochemistry [M]//BJORØY M. *Advances in Organic Geochemistry 1981*. New York: Wiley, 1983: 746-766.
- [47] TAO Shizhen, WANG Chuanyuan, DU Jianguo, et al. Geochemical application of tricyclic and tetracyclic terpanes biomarkers in crude oils of NW China [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 67: 460-467.
- [48] GRANTHAM P J. The occurrence of unusual C₂₇ and C₂₉ sterane predominances in two types of Oman crude oil [J]. *Organic Geochemistry*, 1986, 9 (1): 1-10.
- [49] MOLDOWAN J M, SEIFERT W K, GALLEGOS E J. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks [J]. *AAPG Bulletin*, 1985, 69 (8): 1255-1268.
- [50] COX H C, DE LEEUW J W, SCHENCK P A, et al. Bicadinane, a C₃₀ pentacyclic isoprenoid hydrocarbon found in crude oil [J]. *Nature*, 1986, 319 (6051): 316-318.
- [51] SEIFERT W K, MOLDOWAN J M. Use of biological markers in petroleum exploration [J]. *Methods in Geochemistry and Geophysics*, 1986, 24: 261-290.
- [52] HUANG Baojia, XIAO Xianming, ZHANG Mingqiang. Geochemistry, grouping and origins of crude oils in the western Pearl River Mouth Basin, offshore South China Sea [J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34 (7): 993-1008.
- [53] HU Yue, HAO Fang, ZHU Junzhang, et al. Origin and occurrence of crude oils in the Zhu1 sub-basin, Pearl River Mouth Basin, China [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2015, 97: 24-37.
- [54] BJORØY M, HALL P B, HUSTAD E, et al. Variation in stable carbon isotope ratios of individual hydrocarbons as a function of artificial maturity [J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 19 (1/3): 89-105.
- [55] MONSON K D, HAYES J M. Biosynthetic control of the natural abundance of carbon 13 at specific positions within fatty acids in *Saccharomyces cerevisiae*. Isotopic fractionation in lipid synthesis as evidence for peroxisomal regulation [J]. *Journal of Biological Chemistry*, 1982, 257 (10): 5568-5575.
- [56] MURRAY A P, SUMMONS R E, BOREHAM C J, et al. Biomarker and n-alkane isotope profiles for Tertiary oils: relationship to source rock depositional setting [J]. *Organic Geochemistry*, 1994, 22 (3/5): 521-542, IN5-IN6.
- [57] SUMMONS R E, GROSJEAN E, LOVE G D, et al. Carbon and hydrogen isotopic analysis of hydrocarbons from the South Oman Salt Basin [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70 (18): A625-A625.
- [58] 张向涛, 朱俊章, 熊万林, 等. 番禺 4 洼文昌组烃源岩生物标志化合物特征与油源判别 [J]. *中国海上油气*, 2020, 32 (4): 12-23.
ZHANG Xiangtao, ZHU Junzhang, XIONG Wanlin, et al. Biomarker characteristics and oil-source discrimination of source rocks in Wenchang Formation of Panyu 4 sag [J]. *China Offshore Oil and Gas*, 2020, 32 (4): 12-23.
- [59] 李友川, 米立军, 张功成, 等. 南海北部深水区烃源岩形成和分布研究 [J]. *沉积学报*, 2011, 29 (5): 970-979.
LI Youchuan, MI Lijun, ZHANG Gongcheng, et al. The formation and distribution of source rocks for deep water area in the northern of South China Sea [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2011, 29 (5): 970-979.
- [60] GOERICKE R, MONTOYA J P, FRY B. Physiology of isotopic fractionation in algae and cyanobacteria [M]//LAJTHA K, MICHE-
NER R H. *Stable isotopes in ecology and environmental science*. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1994: 187-221.
- [61] GONÇALVES F T T. Organic and isotope geochemistry of the Early Cretaceous rift sequence in the Camamu Basin, Brazil: paleolimnological inferences and source rock models [J]. *Organic Geochemistry*, 2002, 33 (1): 67-80.