

文章编号: 1001- 6112(2004) 05- 0484- 04

热演化过程中干酪根碳同位素组成的变化

熊永强, 张海祖, 耿安松

(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, 广东 广州 510640)

摘要: 通过测定一个 iv 型干酪根在不同热演化阶段的残余率和残余部分的碳同位素组成, 揭示其在热演化过程中的变化规律, 从而为有效气源岩的定量判识与评价提供同位素方面的依据。研究表明, 在产甲烷早期 ($R_o < 1.5\%$), 干酪根的碳同位素组成变化较明显, 可达 3.8% ; 当 R_o 达到 $1.5\% \sim 2\%$ 时, 随着热演化程度的增加, 残余干酪根的 $\delta^{13}C$ 略微呈现出逐渐贫 ^{13}C 的趋势, 变化幅度约为 2% ; 当热演化程度较高 ($R_o > 2\%$) 时, 干酪根的碳同位素组成则变化不大, 变化幅度小于 0.8% 。

关键词: 甲烷生成率; 碳同位素组成; iv 型干酪根

中图分类号: TE135

文献标识码: A

烃源岩一直是控制油气藏能否存在的重要因素之一。随着研究程度的深入, 以及定量化的需要, 不仅在气/源对比方面, 而且在有效气源岩的评价方面都不应只是简单地找寻一些静态的参数或指标, 过分地相信和依赖它们; 而应结合实际地质情况, 从动态的角度出发, 最理想的目标是通过建立一系列数学模型来对整个气源岩的生烃演化过程进行准确和可靠的恢复, 从而实现有效烃源岩的定量判识与评价。例如我们曾尝试通过干酪根生烃动力学模拟实验来实现有效气源岩的定量评价^[1]; 同时结合 GC-IRMS 测定可以建立气态烃碳同位素组成与甲烷生成率之间的关系, 从而实现有效气源岩的定量判识^[2]。本文的主要目的则是通过揭示热演化过程中干酪根碳同位素组成的变化特征, 以及与甲烷碳同位素组成之间的联系, 来探讨干酪根碳同位素组成在有效气源岩的定量判识与评价中的一些应用。

1 研究现状

烃类气体的碳同位素组成已被广泛用于气源岩的有机质类型、成熟度等方面的研究。影响天然气中烃类气体碳同位素组成的主要因素包括: 母质类型、热成熟作用、成藏作用以及气藏形成后遭受的各种次生作用等, 其中母质类型和热成熟作用对烃类气体碳同位素组成的影响最基本, 也是定量模拟探

讨的主要方面。Lorant 等(2000) 将它们分别定义为母质效应(precursor effect) 和动力学效应(kinetic effect)^[3]。但在以往的研究中, 上述两因素(母质效应和动力学效应) 往往被割裂开, 如气源判识中强调母质类型对气体同位素组成的决定作用; 气源岩成熟度探讨中则强调生气过程中的动力学分馏, 并从气体同位素组成中解析出气源岩的成熟度信息。目前关于热成熟作用对烃类气体碳同位素组成影响的研究较多, 近一二十年来已先后提出了许多数理模型和经验关系式来进行探讨; 而生烃母质对烃类气体碳同位素组成影响的研究则相对较少, 且这方面已有的认识大多是定性的, 主要基于有机母质(干酪根) 与其衍生物——油气之间存在着明显的碳同位素继承效应, 如由腐泥型母质生成的油型气富 ^{12}C , 反之由腐殖型母质生成的煤成气富 ^{13}C 。

近年来人们已逐渐认识到干酪根中产甲烷前驱物最初的碳同位素值与最初总有机质的碳同位素值存在明显的差异^[4,5], 如西西伯利亚北部 Pokur 地层两者之间的差异达 $9\% \sim 10\%$ 。Lorant 等(1998) 指出, 干酪根裂解过程中焦炭的生成会引起同位素分馏, 从而使得当转化率达到 100% 时, 累积产生气体的同位素组成并不与干酪根初始同位素组成一致^[6]。因此, 仅根据干酪根的类型及其碳同位素特征对天然气类型进行划分已不能满足气体碳同位素组成定量模拟的需要。

收稿日期: 2004- 01- 18; 修订日期: 2004- 07- 26.

基金项目: 国家“十五”科技攻关项目(2001BA605A- 04- 04); 中国科学院知识创新工程重大项目(KCZX1- SW- 18- 03).

作者简介: 熊永强(1967-), 男(汉族), 江西南昌人, 研究员, 主要从事油气地球化学研究。

2 模拟实验结果

为了揭示热演化过程中干酪根碳同位素组成的变化特征, 我们采用封闭体系、恒定升温速率的热模拟实验体系进行干酪根的生气热模拟实验。实验样品为取自乌鲁木齐妖魔山组的油页岩(P_2l), 属于典型的 iv 型干酪根。有关该干酪根的生烃动力学模拟实验过程、各种组分的组成以及气、液态组分的碳同位素组成分析在以前的文章中已作了描述^[1,2]。残余干酪根固体碳同位素组成测定采用的是 Delta Plus XL 型色谱-同位素比值质谱仪, 所有碳同位素分别重复测定两次以上。分析结果如表 1 和图 1 所示。

图 1 显示出了干酪根碳同位素组成随热演化程度增加的变化特征。模拟实验前的初始干酪根碳同位素值为 -27.4‰ 在 $R_o < 1.5\%$ 的演化阶段, 由于贫¹³C 重烃组分的产生^[2], 使得随着热演化程度的增加, 残余干酪根的碳同位素组成逐渐富¹³C, 变化最大可达 3.8‰ 但当 $R_o > 1.5\%$ 之后, 随着热演化程度的增加, 残余干酪根的 $\delta^{13}\text{C}$ 略微呈现出逐渐贫¹³C 的趋势, 变化幅度约为 2‰ , 尤其当 $R_o > 2\%$ 之后, 变化小于 0.8‰ 推测可能是由于早期生成的贫¹³C 重烃晚期裂解产生的残余物所造成的。本次热模拟实验最高热演化阶段(570 °C) 残余干酪根的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -25.23‰ 此时, 气体组分的组成和干酪根量的变化特征都表明该干酪根基本上已处于甲烷生成率达到最大的阶段。

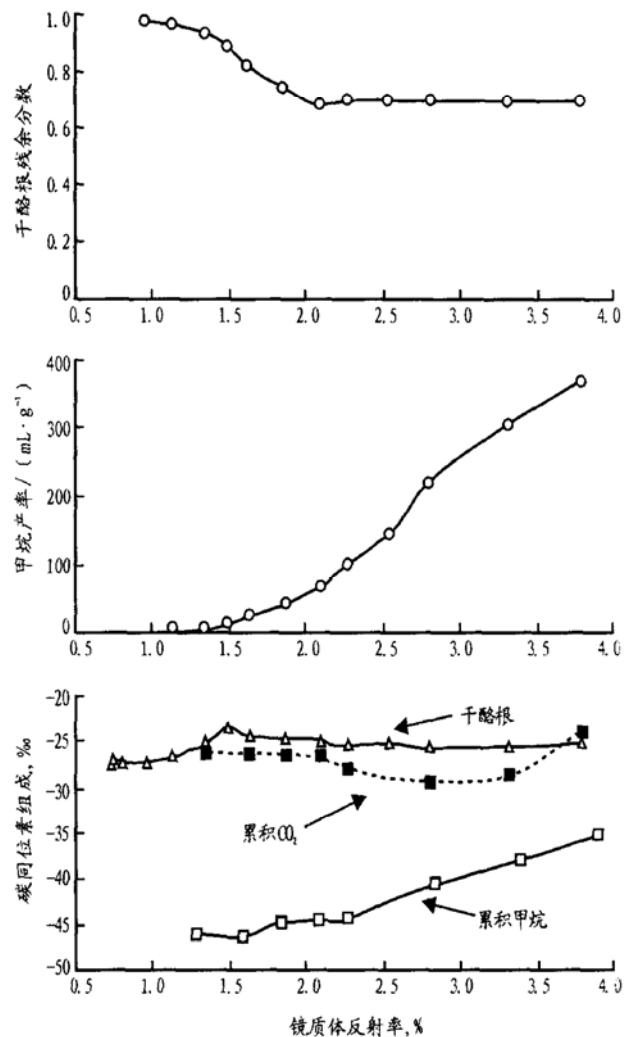


图 1 热演化过程中干酪根和甲烷数量及碳同位素组成的变化特征

Fig. 1 Variation characteristics of yield and carbon isotopic composition for kerogen and methane during thermal evolution

表 1 在 2 °C/h 升温速率下模拟实验的分析结果

Table 1 Analytical data of simulation at the heating rate of 2 °C/h

温度, $^{\circ}\text{C}$	$R_o, \%$	干酪根 残余分数	干酪根 $\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$	气体总产率/ ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	甲烷产率/ ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	C_2-C_5 产率/ ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	累积甲烷 $\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$	累积 CO_2 $\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$
原样	0.73	1	-27.4					
266	0.74		-27.08 ± 0.03					
288	0.80		-27.16 ± 0.06					
313	0.96	0.984	-27.32 ± 0.05					
346	1.13	0.971	-26.50 ± 0.04	21.82	2.72	1.54		
365	1.35	0.942	-25.06 ± 0.03	36.02	6.90	7.83	-44.20 ± 0.34	-26.35 ± 0.57
380	1.49	0.895	-23.62 ± 0.07	65.81	14.57	16.56		
396	1.63	0.823	-24.54 ± 0.08	106.02	26.83	30.44	-44.30 ± 0.07	-26.22 ± 0.29
420	1.86	0.747	-24.64 ± 0.11	152.73	44.93	49.91	-42.94 ± 0.06	-26.68 ± 0.16
439	2.09	0.688	-24.88 ± 0.13	200.46	67.53	81.96	-42.63 ± 0.18	-26.58 ± 0.00
459	2.27	0.698	-25.37 ± 0.27	261.49	101.99	110.26	-42.38 ± 0.05	-27.93 ± 0.09
481	2.54	0.703	-25.24 ± 0.10	305.05	145.49	110.87	—	—
509	2.81	0.703	-25.60 ± 0.33	374.30	222.63	79.57	-38.88 ± 0.12	-29.32 ± 0.04
538	3.32	0.701	-25.67 ± 0.09	423.26	304.91	38.24	-36.54 ± 0.30	-28.70 ± 0.24
570	3.79	0.702	-25.23 ± 0.17	460.09	368.42	6.81	-34.15 ± 0.04	-24.10 ± 0.05

从干酪根残余分数(残余的干酪根量/干酪根总量)的变化情况看,干酪根的直接生烃过程主要发生在 $R_o < 2.0\%$ 的阶段;当 $R_o > 2.0\%$ 时,干酪根的残余分数保持在 0.7,此后的甲烷气体主要产自重烃的进一步裂解。在本次实验干酪根的最高演化阶段,主要产物为气体,达到 460.09 mL/g,其中甲烷为 368.42 mL/g, C_2-C_5 气态烃仅有 6.81 mL/g,其余为二氧化碳等其它气体组分。

在整个热演化过程中,累积甲烷气体的碳同位素组成则呈现出逐渐富 ^{13}C 的趋势,变化范围为 $-44.2\text{‰} \sim -34.2\text{‰}$ 并且累积甲烷的产率变化特征表明其主要生成于 $R_o > 2.0\%$ 的演化阶段。因此,对于 I 型干酪根,晚期油类的进一步裂解将是甲烷气体的重要来源。

3 讨论

3.1 干酪根的可产气部分

以往认为干酪根热解生气过程中,随着成熟度的增加,干酪根的残留分数 f 将趋向于 0。并由此根据瑞利分馏方程,可推知最终累积产生的气体(以甲烷为主)碳同位素值将逼近初始干酪根母质的碳同位素组成^[7]。然而,由于干酪根演化最终结果必将导致残留碳(焦炭或焦沥青)的生成,因此干酪根中的有机碳不可能完全转化到油气中去。大量的研究表明干酪根中能成为油气生成母质的,主要是其中的脂族碳,而干酪根中的芳构碳在热解过程中基本上均保留在固体残留有机质中,对油气的生成贡献甚微,并且脂族碳中也有相当一部分在热解过程中会发生芳构化而成为无生烃潜力的残留碳^[8,9]。本实验结果表明,对于该 iv 型干酪根的最大转化率仅有 30%,由于大量残留干酪根($\delta^{13}C$ 为 -25.23‰)的存在,使得最终累积产生的甲烷 $\delta^{13}C$ 为 -34.2‰ 并不等同于整个干酪根的初始 $\delta^{13}C$ (-27.4‰),两者相差达 6.8‰。因此,当用瑞利分馏方程来描述干酪根生气过程中的碳同位素分馏时,干酪根的残余分数 f 不可能达到 0,并且最终累积产生的气体碳同位素值也不一定会与初始干酪根母质的碳同位素组成相同。

3.2 干酪根的甲烷转化率

在油裂解成气的过程中,Clayton(1991)引入了一个参数 λ (气体产生量/已裂解的原油量)来校正原油的残留分数 f ,即 $f = 1 - \epsilon\lambda$ ^[10]。这样消除了油裂解后期原油组分的碳同位素值趋向于无穷大的问题。参照 Clayton 的方法,我们也采用类似参数校

正的方法来探讨干酪根生气过程中的同位素分馏。

从上面的讨论可知,干酪根也类似于原油,在产气过程中不可能完全转变为气体组分,因此,采用 Clayton(1991)^[10]的方法,引入参数 λ_k (甲烷生成量/已裂解的干酪根量),同时定义 ϵ 为干酪根中的裂解分数(即已裂解的干酪根/干酪根总量)。

以干酪根生气为例,当 C_2^+ 烃类完成裂解为甲烷时,根据质量守恒可知:

$$f_k \delta^{13}C_k + \epsilon \lambda_k \delta^{13}C_1 + (1 - f_k - \epsilon \lambda_k) \delta^{13}C_{CO_2} = \delta^{13}C_{k,0}$$

其中, f_k 为干酪根的残余分数; $\delta^{13}C_k$, $\delta^{13}C_1$ 和 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 分别表示此阶段的干酪根、相应累积甲烷和累积 CO_2 的碳同位素组成; $\delta^{13}C_{k,0}$ 则为初始干酪根的碳同位素组成。该模拟实验结果表明,在热解温度达 570 °C 时, C_2^+ 烃类的含量已很低,可忽略不计,此时 $f_k = 0.7$, $\epsilon = 0.3$, 将实验中测定的 $\delta^{13}C_{k,0}$, $\delta^{13}C_k$, $\delta^{13}C_1$ 和 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 代入上式,可求出, $\delta_k = 0.83$ 。由此可知,该干酪根的最大甲烷转化率为 $0.83 \times 0.3 \times 100\% = 24.9\%$,即在初始干酪根中只有 30% 能够裂解生气,且在已裂解的干酪根中最终形成甲烷的量最多占 83%。

3.3 $\delta^{13}C_k$ 和 $\delta^{13}C_1$ 之间的关系

如图 2 所示,残余干酪根的 $\delta^{13}C_k$ 和相应累积甲烷气体 $\delta^{13}C_1$ 之间的差值 ($\delta^{13}C_k - \delta^{13}C_1$) 与甲烷生成率 (F_{CH_4}) 呈较好的线性关系,拟合式为: $\delta^{13}C_k - \delta^{13}C_1 = -10.87F_{CH_4} + 19.85$ 。这样当通过动力学方法获得有效气源岩的甲烷生成率以及测定出其干酪根的碳同位素值后,可以推算出相应累积甲烷气体的碳同位素组成。从表 1 中的数据可知,当 $R_o > 2\%$ 时, $\delta^{13}C_k$ 的变化小于 0.8‰ 因此,不同演化阶段的干酪根碳同位素值可用高过成熟阶段的残余干酪根的 $\delta^{13}C$ 来代替。

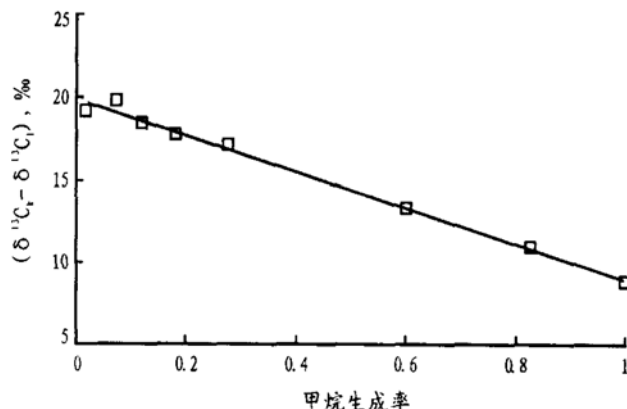


图 2 $\delta^{13}C_k - \delta^{13}C_1$ 随甲烷生成率的变化关系

Fig. 2 Variation relationship between $\delta^{13}C_k - \delta^{13}C_1$ and methane yield

4 结论

研究表明,在产甲烷早期干酪根的碳同位素组成变化较明显,可达 3.8‰,但当热演化程度较高 ($R_o > 2\%$) 时,干酪根的碳同位素组成则变化不大,小于 0.8‰。在生气过程中由于大量残余干酪根组分的存在,使得干酪根中产甲烷部分的初始碳同位素组成明显不同于整个干酪根的初始碳同位素值,且该 I 型干酪根的最大甲烷转化率仅有 24.9%;另外,实验结果表明 $\delta^{13}C_k - \delta^{13}C_1$ 与甲烷生成率之间存在较好的线性关系,可用于热演化过程中甲烷碳同位素组成的预测。

致谢:本工作中的碳同位素测定得到了刘金钟研究员和李超博士的帮助,在此致以诚挚的谢意!

参考文献:

1 熊永强,耿安松,王云鹏等. 干酪根二次生烃动力学模拟实验研究[J]. 中国科学(D辑), 2001, 31(4): 315~ 320

2 熊永强,耿安松,刘金钟等. 生烃动力学模拟实验结合 GC-IRMS 测定在有效气源岩判识中的应用[J]. 地球化学, 2002, 31(1): 21~ 25

3 Lorant F, Behar F, Vandenbroucke M. Methane generation from methylated aromatics: kinetic study and carbon isotope modeling[J]. Energy and Fuels, 2000, 14(6): 1 143~ 1 155

4 Rooney M A, Claypool G E, Chung H M. Modeling thermogenic gas generation using carbon isotope ratios of natural gas hydrocarbons [J]. Chem Geol, 1995, 126(3~ 4): 219~ 232

5 Cramer B, Krooss B M, Littke R. Modelling isotope fractionation during primary cracking of natural gas: a reaction kinetic approach [J]. Chem Geol, 1998, 149(3~ 4): 235~ 250

6 Lorant F, Prinzhofer A, Behar F, et al. Carbon isotopic and molecular constrains on the formation and the expulsion of thermogenic hydrocarbon gases[J]. Chem Geol, 1998, 147(3~ 4): 249~ 264

7 陈红汉,孙永传,张启明. 应用 $\delta^{13}C$ 瑞利分馏模型判断气藏运聚过程[J]. 石油勘探与开发, 1995, 22(2): 29~ 33

8 傅家谟,秦匡宗. 干酪根地球化学[M]. 广州: 广东科技出版社, 1995. 251~ 295

9 Qin K Z, Chen D Y, Li Z G. A new method to estimate the oil and gas potentials of coals and kerogens by solid state ^{13}C NMR spectroscopy[J]. Org Geochem, 1991, 17(6): 865~ 872

10 Clayton C J. Effect of maturity on carbon isotope ratios of oils and condensates[J]. Org Geochem, 1991, 17(6): 887~ 899

VARIATION OF CARBON ISOTOPIC COMPOSITION OF KEROGEN DURING THERMAL EVOLUTION

XIONG Yong-qiang, ZHANG Hai-zu, GENG An-song

(State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China)

Abstract: Purpose of this study is to reveal the variation characteristics of kerogen during thermal evolution by determining the residual rate of kerogen and the carbon isotopic composition of residual kerogen at different thermal evolution stages, thus providing evidence of carbon isotope for quantitative identification and assessment of effective gas source rock. The result indicates that, at the early stage of methane generation ($R_o < 1.5\%$), kerogen obviously enriches in ^{13}C with the increasing of thermal evolution, up to 3.8‰. However, when R_o reaches 1.5%-2%, $\delta^{13}C$ values of residual kerogen display a trend of slight depletion in ^{13}C , varying within about 2‰. When the thermal maturity is higher ($R_o > 2\%$), the variation of carbon isotopic composition is less than 0.8‰ for residual kerogen.

Key words: methane generating yield; carbon isotopic composition; type I kerogen