

# 硫对甲烷碳同位素分馏的影响

雷天柱<sup>1,2</sup>, 张更新<sup>1</sup>, 邱军利<sup>1,2</sup>, 夏燕青<sup>1</sup>, 南青云<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院 地质与地球物理研究所 气体地球化学重点实验室, 兰州 730000;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

**摘要:** 通过热模拟实验, 系统研究了单质硫在有机质生成甲烷过程中对其碳同位素分馏的影响。结果表明, 在低—中温条件下, 对于产自假干酪根和全岩的甲烷来说, 单质硫的存在, 总体上使其碳同位素值变轻, 但在不同温度段对不同母质的影响程度不同。单质硫的存在会导致普遍出现假干酪根甲烷碳同位素值轻于全岩甲烷碳同位素值; 单质硫的存在可使全岩系列甲烷碳同位素值随有机质成熟度的增加反而变轻。研究还显示, 单质硫主要是作为反应物参与反应从而影响甲烷碳同位素分馏。

**关键词:** 单质硫; 碳同位素分馏; 甲烷; 热模拟实验

中图分类号: TE135

文献标识码: A

天然气成因与来源的有效鉴别, 对天然气资源评价及勘探具有重要意义。而天然气中甲烷及其同系物的碳同位素组成特征无疑是鉴别天然气成因类型<sup>[1-5]</sup>、评价潜在源岩热成熟度、识别天然气运移途径、判定混源天然气、进行气源对比以及追溯有争议气藏的聚集史和散失史的有效地球化学指标。自然界有机质的演化是在温度、压力等物理化学条件下有机质与无机物共同作用的过程, 因而许多学者针对自然环境对有机质生烃的影响做了大量的研究工作, 如粘土矿物、金属元素、盐度以及其它无机矿物等在油气形成中的作用<sup>[6-10]</sup>, 但对单质硫在有机质成烃演化中的作用却关注较少<sup>[11]</sup>。然而单质硫在源岩以及油气赋存的环境中普遍存在, 尤其在膏盐相沉积岩中含量较高<sup>[12]</sup>。硫元素与氧元素同属氧族, 具有很强的电负性, 且在还原性的沉积环境中常以单质硫的形式存在, 化学性质非常活泼, 其作用就更不应忽略。本文研究了单质硫在有机质生成甲烷过程中对其碳同位素分馏的影响, 并探讨了单质硫存在情况下甲烷碳同位素的独特变化规律。

## 1 实验

### 1.1 实验样品

选用样品为抚顺煤田第三系低成熟油页岩, 总有机碳含量(TOC)为 9.37%, 有机质为Ⅱ型干酪根( $R_o = 0.33\%$ ,  $H/C = 1.44$ ), 将其粉碎至 80 目以下。由于不同母质来源的甲烷碳同位素值一般

会有所差异, 而对相同的岩样, 可溶有机质和干酪根之间性质差异较大, 因此进行了硫分别对可溶有机质和干酪根影响的对比实验。在自然界, 有机质向烃类的转化不是一个纯化的过程, 始终离不开所处环境的影响, 因此, 干酪根样品为未剔除其它矿物质、仅岩样用氯仿经索式抽提 96 h 后的残留物, 这种干酪根有别于原来概念上的干酪根, 所以称之为假干酪根以示区别。

### 1.2 实验过程

模拟实验分 4 个系列进行, 分别为: 1) 抚顺油页岩全岩; 2) 抚顺油页岩假干酪根; 3) 抚顺油页岩全岩加占其有机碳总重 20% 的硫; 4) 抚顺油页岩假干酪根加占其有机碳总重 20% 的硫。4 类样品编号分别为 T, K, TS, KS。样品中加硫的方法是先把岩样精确称重后装入玻璃管中, 然后按上述比例将溶解在氯仿中的硫滴入试管, 以便硫能充分分散到样品中, 可更好地模拟自然条件下硫在有机质中的状态。静置待溶剂、样品自然凉干, 用氮气和氦气分别置换 2 次后抽真空并封口。对未加硫样品则称重后装入玻璃管, 再直接用氮气、氦气置换后抽真空并封口。尔后把它们置于马弗炉内加热, 加热点选择 200, 250, 300, 350, 400, 450 °C 6 个温度点, 每个温度点恒温 72 h。加热完毕, 取出冷却至室温, 然后在真空装置中将其各个击碎并收集气体进行分析。

### 1.3 仪器分析

$\delta^{13}C$  分析在美国 Finnigan-MAT 公司生产的 MAT-252 同位素质谱仪上完成。质谱工作条

件:高真空  $3 \times 10^{-7}$  Pa, 发射电流 1.4 mA, 灯丝电流 5.4 A, 高压 8 GV, 碳同位素精度为 0.1‰, 灵敏度为 800 个分子/离子。 $\delta^{13}\text{C}$  值相对于 PDB 标准报道。

S/C 分析在美国 LECO 公司生产的 CS-344 碳硫分析仪上完成。

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 不同系列样品甲烷碳同位素特征及差异

模拟实验结果(图 1)显示,在整个模拟温度区间,TS 系列样品甲烷碳同位素都轻于 T 系列,但在不同的温度段差异大小不同。在 200 °C 时,它们之间出现了最大的分异,  $\Delta\delta^{13}\text{C}$  为 - 8.0‰; 随后随着温度的升高, T 系列迅速变轻, 而 TS 系列几乎保持不变, 在 250 °C 时, 它们之间差异最小,  $\Delta\delta^{13}\text{C}$  为 - 0.1‰; 随着温度的进一步升高, T 系列的变化幅度不大, 而 TS 系列则缓慢变轻, 在 350 °C 后, TS 系列加速变轻, 且在 400 °C 时, 出现最轻值,  $\delta^{13}\text{C}$  为 - 45.7‰, 两系列分异也出现第二个高点,  $\Delta\delta^{13}\text{C}$  为 - 6.4‰; 而后 TS 系列发生反转开始迅速变重, 差异也开始缩小, 在 450 °C 时,  $\Delta\delta^{13}\text{C}$  为 - 3.5‰。

KS 和 K 两系列样品与 TS 和 T 系列特征一样, 在整个模拟温度区间, KS 系列样品甲烷碳同位素都轻于 K 系列, 但它们之间的差异大小及所处的温度段却有所不同。在 200 °C 时, KS 系列样品的甲烷碳同位素轻于 K 系列,  $\Delta\delta^{13}\text{C}$  为 - 4.5‰; 随着温度的升高, K 系列迅速变重, 而 KS 系列则缓慢变轻, 在 250 °C 时, K 系列样品的甲烷碳同位素最重,  $\delta^{13}\text{C}$  为 - 33.3‰, 同时 KS 和 K 两系列之间的分异也出现最大值,  $\Delta\delta^{13}\text{C}$  为 - 10.5‰; 随后随着温度的进一步升高, K 系列迅速变轻, 而 KS 系列则依然保持缓慢变轻, 二者之间的分异逐渐缩小; 在 300 °C 后, KS 系

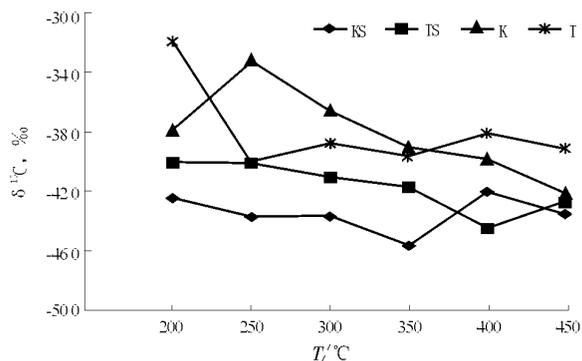


图 1 模拟实验中抚顺油页岩各系列样品甲烷碳同位素变化

Fig. 1 Changes of methane carbon isotope for different Fushun oil shale samples in thermal simulation experiment

列亦开始加速变轻, 到 400 °C 时, KS 系列达到最轻,  $\delta^{13}\text{C}$  为 - 45.7‰, 随后发生反转开始迅速变重, 而 K 系列依然保持变轻趋势, 二者之间  $\Delta\delta^{13}\text{C}$  为 - 6.6‰; 400 °C 后, KS 系列又发生反转开始变轻, 而 K 系列依然保持变轻趋势, 到达 450 °C 时, 二者之间出现最小差异,  $\Delta\delta^{13}\text{C}$  为 - 1.4‰。

对于 KS 和 TS 两系列样品, 在整个模拟温度区间, 总体上 KS 系列都轻于 TS 系列, 且在 350 °C 以前(包括 350 °C), 二者差值基本一致,  $\Delta\delta^{13}\text{C}$  为 - 2.4‰~ - 3.9‰, 只有在 350 °C 以后才出现明显不一致, 到 400 °C 时出现了 KS 系列重于 TS 系列, 且差异随温度升高而缩小(400 °C 时,  $\Delta\delta^{13}\text{C}$  为 2.4‰; 450 °C 时,  $\Delta\delta^{13}\text{C}$  为 - 0.9‰)。这与未加硫的 K 和 T 两系列相比显示出极大差异, K 和 T 两系列只有在偏向低温(200 °C 以下)或偏向高温(400 °C 以上)时才会出现 K 系列重于 T 系列, 在 250~350 °C 都是 K 系列轻于 T 系列。

总体而言, 在低温段, 单质硫对全岩甲烷碳同位素值的影响强于对假干酪根甲烷碳同位素的影响; 在中低温段, 单质硫对假干酪根甲烷碳同位素值的影响强于对全岩甲烷碳同位素的影响; 随着温度的继续升高, 对假干酪根的影响变弱, 而对全岩却恰好相反, 开始增强, 即在中高温段, 单质硫对全岩甲烷碳同位素值的影响开始强于对假干酪根甲烷碳同位素的影响; 而到了高温段, 单质硫对假干酪根甲烷碳同位素值的影响变得很弱, 对全岩甲烷碳同位素的影响亦有逐渐变弱趋势, 说明高温时单质硫的作用已不太明显。

### 2.2 样品残渣中有机碳与有机硫相对丰度变化

模拟实验后样品残渣中有机硫与有机碳之比( $S_{\text{org}}/C_{\text{org}}$ )与温度变化关系(图 2)显示, 实验后的全岩和假干酪根样品残渣, 只要加硫都产生高硫干

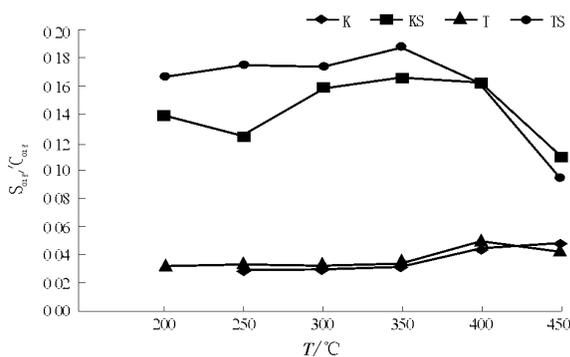


图 2 模拟实验后样品残渣中有机硫与有机碳之比与温度变化关系

Fig. 2 The ratio of  $S_{\text{org}}$  to  $C_{\text{org}}$  in pyrolysis residuals varies with temperatures

酪根, 即  $S_{org}/C_{org}$  值由未加硫的 0.03~0.05 升高到加硫时的 0.10~0.19。在 150~400 °C 的热解实验后, 全岩残余物中  $S_{org}/C_{org}$  值比干酪根中的相对高, 这说明油页岩中的可溶有机质易跟硫发生反应而形成“干酪根”<sup>[13]</sup>。干酪根和全岩热解残余物中有机硫的一些属性也说明了干酪根中的原始有机硫很难从干酪根中释放出来, 在热解过程中留在残留物中, 另一方面也说明了单质硫可以结合进干酪根, 证明硫不仅仅是一种催化剂, 更重要的是可以作为反应物参与反应。

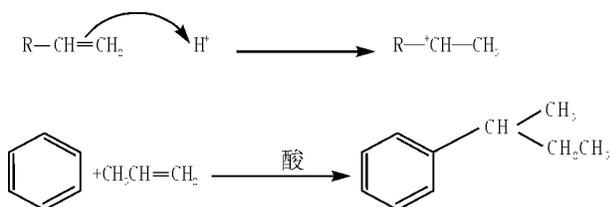
### 3 硫对甲烷碳同位素分馏影响的机理分析

一般认为, 单质硫主要从 4 个方面影响有机质生烃的过程: 1) 降低反应活化能; 2) 作为引发剂; 3) 消耗氢; 4) 连接小分子。这 4 种作用往往同时存在, 只是在不同的温度段各自的作用程度不同。这里主要从共同作用后键能的角度剖析。

干酪根主要是由许多网状有机大分子构成<sup>[14]</sup>, 当有单质硫加入时, 由于硫的电负性较强, 可影响其电子云分布状态, 从而降低某些分子片段断裂的能量, 使它们容易在中低温度下脱落。同时, 硫还会加剧它们侧链的环化或断裂, 即硫的加入会加剧热解和缩聚的两极分化<sup>[15]</sup>。从化学键键能的角度考虑, 有  $^{12}C-^{12}C < ^{12}C-^{13}C < ^{13}C-^{13}C$ , 因此, 在热解过程中,  $^{12}C-^{12}C$  键较  $^{12}C-^{13}C$  和  $^{13}C-^{13}C$  键易断裂, 结果造成  $^{13}C$  碳原子相对较多地滞留在网状不溶有机质中, 而  $^{12}C$  碳原子相对较多地进入气态烃中, 致使加硫干酪根气态烃碳同位素值相对较轻于未加硫干酪根气态烃碳同位素。

加硫的抚顺油页岩样品不仅含有干酪根, 而且含有可溶有机质。因可溶有机质含大量的链状烷烃和带烷基侧链的环烷烃或芳烃, 在有硫环境中, 硫会发生夺氢作用导致饱和烃转化为烯烃或桥联作用加速进一步发生环化或芳构化<sup>[16,17]</sup>。但它们常常带有烷基侧链, 这里的  $\alpha$  碳位与  $\beta$  碳位之间的  $C-C$  键较链状烷烃的  $C-C$  键容易断裂, 因此, 导致气态烃产量增加。但同时, 在饱和烃转化为烯烃的过程中, 由于氢原子与  $^{13}C$  碳原子相连接合较牢, 而与  $^{12}C$  碳原子相连接合较弱, 即从键能有  $^{13}C-H > ^{12}C-H$ 。因此, 硫在与有机质发生反应夺氢时优先夺取与  $^{12}C$  碳原子相连的氢, 导致双键多产生在  $^{12}C$  碳原子之间。这样  $^{12}C$  碳原子就较多地处在双键位, 因此, 热解过程中发生环化或芳构

化时有更多  $^{12}C$  碳原子进入环或芳环, 结果使可溶有机质产生的烃类气体碳同位素值偏重。另一方面, 在还原条件和有有机质存在情况下, 硫易形成硫化氢, 而根据 Friedel-Crafts 反应, 在酸催化下, 烯烃能与芳环发生反应形成烷基化的芳烃化合物, 反应模式和机理如下<sup>[18]</sup>:



在这一过程中, 原烯烃双键位有一个碳原子就处在了  $\alpha$  碳位。由于原形成的烯烃双键位有较多  $^{12}C$  碳原子, 这样就有更多的  $^{12}C$  碳原子处在  $\alpha$  碳位。因这时易发生  $\alpha$  碳位与  $\beta$  碳位之间的  $C-C$  键断裂, 结果断裂下来的断片就相对富集  $^{13}C$  碳原子。同时, 这样就会有一部分可溶有机质与干酪根发生反应形成不溶有机质, 再加上硫原子的桥联作用使更多可溶有机质与干酪根发生反应形成不溶有机质, 结果这一系列作用又导致 TS 系列甲烷产量往往小于 KS 系列的甲烷产量(图 3), TS 系列的甲烷碳同位素重于 KS 系列的甲烷碳同位素。

### 4 结论

通过模拟实验可以看出, 单质硫的存在会极大地影响有机质生成甲烷过程中碳同位素的分馏, 在该过程中, 单质硫并非仅以催化剂的形式去影响, 更重要的是作为反应物参与反应去实现影响。其对甲烷碳同位素值的影响基本上有以下几点规律:

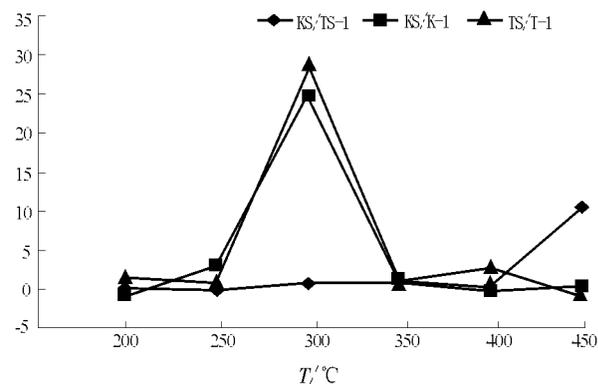


图 3 抚顺油页岩模拟实验中不同系列样品甲烷产量相对增长变化

Fig. 3 The increasing ratio of generated methane between different series in thermal simulation experiment for Fushun oil shale

1) 在低—中温条件下,对产自假干酪根和全岩的甲烷来说,单质硫的存在总体上使其碳同位素值变轻,但在不同的温度段对不同类型母质的影响程度不同。在低温段,单质硫对甲烷碳同位素值的影响主要通过对可溶有机质的影响而实现;在中低温段,单质硫对假干酪根生成的甲烷碳同位素影响较强,而对依然有可溶有机质的母质生成的甲烷碳同位素影响较弱;在中高温段,单质硫对假干酪根生成的甲烷碳同位素影响变弱,而对依然有可溶有机质的母质生成的甲烷碳同位素影响相对较强。

2) 单质硫的存在导致普遍出现假干酪根甲烷碳同位素值轻于全岩的甲烷碳同位素值。

3) 单质硫的存在会使全岩系列甲烷碳同位素值随有机质成熟度的增加反而变轻。

总之,单质硫主要是在与有机质发生反应的过程中造成了甲烷碳同位素分馏,这是继母质和成熟度之后所知的第三个影响因素,在高硫环境(如蒸发岩沉积生储层)下应用天然气甲烷碳同位素指标探讨地质问题时应考虑这一影响因素。

#### 参考文献:

- 1 Schoell M. The hydrogen carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origin [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44: 649~ 662
- 2 徐永昌. 天然气成因理论与应用[M]. 北京: 科学出版社, 1994. 24~ 25
- 3 刘光祥, 陶静源, 潘文蕾等. 川东北及川东区天然气成因类型探讨[J]. *石油实验地质*, 2002, 24(6): 512~ 516
- 4 戴金星. 威远气田成藏期及气源[J]. *石油实验地质*, 2003, 25(5): 473~ 480

- 5 孟卫工. 碳同位素组成异常的天然气成因探讨——以辽河坳陷东部凹陷为例[J]. *石油实验地质*, 2004, 26(6): 583~ 589
- 6 Bradley J H, Huizinga, Tannenbaum Eli, Kaplan I R. The role of minerals in the thermal alteration of organic matter. Generation of bitumen in laboratory experiments [J]. *Organic Geochemistry*, 1987, 11: 591~ 604
- 7 Li Shuyuan, Guo Shaohui, Tan Xuefei. Characteristics and kinetics of catalytic degeradation of immature kerogen in the pre sence of mineral and salt [J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 29: 1 431~ 1 439
- 8 Espitale J, Madec M, Tissot B. Role of mineral matrix in kerogen pyrolysis: influence on petroleum generation and migration [J]. *AAPG*, 1980, 64: 59~ 66
- 9 Mango Frank D. Transition metal catalysis in the generation of petroleum and natural gas [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56: 553~ 555
- 10 张晓宝, 马立元, 孟自芳等. 柴达木盆地西部第三系盐湖相天然气碳同位素特征、成因与分布[J]. *中国科学 D 辑*, 2002, 32(7): 598~ 608
- 11 Sassen Roger, Chinn E W. Effects of elemental sulfur during programmed pyrolysis of kerogen [J]. *Organic Geochemistry*, 1989, 14: 475~ 477
- 12 彭平安, 傅家谟, 盛国英. 膏盐沉积环境浅成烃类的有机地球化学特征[J]. *中国科学 B 辑*, 1989, (1): 83~ 93
- 13 张更新. 单质硫对有机质演化成烃的影响: [学位论文]. 兰州: 中国科学院兰州地质研究所, 2001
- 14 秦匡宗, 郭绍辉, 李术元. 有机地质大分子结构与未熟油生成[J]. *石油勘探与开发*, 1997, 24(5): 1~ 6
- 15 王培荣, 陈奇, 何文祥等. 未熟—低熟阶段有机质的“两极分化”作用——低熟低压加水热模拟实验[J]. *科学通报*, 1999, 44(2): 208~ 211
- 16 夏燕青, 王春江, 孟仟祥等. 硫芴和氧芴成因模拟[J]. *科学通报*, 1998, 43(15): 1 661~ 1 663
- 17 夏燕青, 王春江, 孟仟祥等. 联苯系列化合物与苯并蒽噻吩系列化合物的形成机制[J]. *中国科学 D 辑*, 1999, 29(3): 257~ 262
- 18 倪沛洲. 有机化学[M]. 北京: 人民出版社, 2003. 167~ 168

## EFFECTS OF ELEMENT SULFUR ON CARBON ISOTOPIC FRACTIONATION OF METHANE

Lei Tianzhu<sup>1,2</sup>, Zhang Gengxin<sup>1</sup>, Qiu Junli<sup>1,2</sup>, Xia Yanqing<sup>1</sup>, Nan Q Ingyun<sup>1,2</sup>

(1. Key laboratory of Gas Geochemistry, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of sciences, Lanzhou, Gansu 730000, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China)

**Abstract:** The effects of element sulfur on carbon isotopic fractionation of methane have been systematically studied by the simulation experiments of thermal transformed methane from organic matter. The results show that during the low to middle temperature, the values of methane carbon isotope from similitude kerogen and total rock are lighter in the presence of element sulfur than in the absence of element sulfur. The changing extent of carbon isotope is different at different temperatures and the organic type by effects of element sulfur. Carbon isotopic value of methane from similitude kerogen is lighter  
(to be continued on page 181)

- 版), 2004, 19(6): 5~ 9
- 12 许卫平, 田海芹. 东营凹陷—惠民凹陷孔店组层序地层学研究  
与油气勘探[J]. 石油勘探与开发, 2000, 27(6): 28~ 30
- 13 许建华, 肖焕钦, 黄梦云. 盘河地区深层孔店组石油地质特  
征[J]. 特种油气藏, 2001, 8(4): 8~ 12
- 14 陈广军, 张林晔. 胜利油区孤北洼陷孔店组生烃潜力探讨[J].  
断块油气田, 2002, 9(6): 9~ 12
- 15 林会喜. 渤海湾盆地东营凹陷古近系沙河街组三段沉积相  
类型及平面分布特征[J]. 石油实验地质, 2005, 27(1):  
55~ 61

## CHARACTERISTICS OF SOURCE ROCK OF THE KONGDIAN FORMATION IN SOUTH SLOPE OF THE DONGYING SAG, THE BOHAIWAN BASIN

Yuan Caiping<sup>1</sup>, Xu Sihuang<sup>1</sup>, Jia Huofu<sup>1</sup>, Wang Xinzhen<sup>2</sup>, Han Zhongyi<sup>2</sup>

(1. Faculty of Resources, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074, China;

2. Xianhe Oil Production Plant, Shengli Oilfield, SINOPEC, Dongying, Shandong 257068, China)

**Abstract:** The source rocks of lower Es<sup>3</sup> and upper Es<sup>4</sup> are high quality source rock in the Dongying Sag of the Bohaiwan Basin. It was considered that the crude oil on south slope of the Dongying Sag mainly came from Es<sup>4</sup> source rock; while it was argued that whether Ek<sup>2</sup> can generate hydrocarbon. The correlation between oil and source rock shows that Ek<sup>2</sup> source rock differs from Es<sup>3</sup> source rock with higher gammacerane and differs from Es<sup>4</sup> source rock with higher trishomohopane and S configuration of C<sub>29</sub> sterane. There is consanguinity between crude oil in deeper layers and Ek<sup>2</sup> source rock. Although Ek<sup>2</sup> source rock was found belongs to bad source rock with lower organic carbon, poorer type of kerogen and higher maturity, it optimizes toward the sag center based on biomarkers. So it is presumed that there would be good source rock of Ek<sup>2</sup> in its sedimentary center, and the genetic potential of Ek<sup>2</sup> would be large.

**Key words:** source rock; correlation of oil-source rock; biomarkers; the Kongdian Formation; the Dongying Sag; the Bohaiwan Basin

(continued from page 176)

than that from total rock in the presence of element sulfur. Carbon isotopic values of methane from total rock series are lightening with the increasing maturity of organic matter in the presence of element sulfur. Mechanics analysis revealed that element sulfur is mostly effect carbon isotopic values of methane as a reactant.

**Key words:** sulfur; carbon isotopic fractionation; methane; thermal simulation experiment