

文章编号: 1001-6112(2007)06-0583-06

煤生烃过程中成熟度引起的碳同位素分馏效应

廖玉宏, 耿安松, 刘德汉, 卢家烂

(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)

摘要: 通过半封闭体系下的生排烃热模拟实验研究了 3 种煤在不同热解温度下的碳同位素分馏效应。研究表明, 煤的有机质类型不同, 成熟度造成的热解烃的碳同位素分馏效应也有差别, 腐植煤的热解烃基于成熟度的碳同位素分馏效应大, 而煤本身的碳同位素值随成熟度的变化不大。在较高成熟度时, 二次裂解的概率大大增加, 导致热解烃尤其是残留烃的正构烷烃单体碳同位素组成明显变重。同一烃源岩在不同温度下的热解烃正构烷烃单体的碳同位素组成曲线具有很大的相似性, 说明在油源对比中正构烷烃单体碳同位素值曲线的形状和其数值一样都是重要的对比依据。

关键词: 成熟度; 碳同位素; 生排烃; 油源对比; 模拟实验

中图分类号: P595

文献标识码: A

CARBON ISOTOPIC FRACTIONATION EFFECT CAUSED BY MATURITY DURING THE GENERATION OF COAL-PYROLYSIS HYDROCARBONS

Liao Yuhong, Geng Ansong, Liu Dehan, Lu Jialan

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

Abstract: The carbon isotopic fractionation effect of 3 types of coal under different pyrolysis temperatures has been studied through the hydrocarbon generation-expulsion pyrolysis simulation experiment in a semiclosed system. The results indicate that the carbon isotopic fractionation effect caused by the maturity differences changes with the different organic types of the coal. The fractionation effect of the pyrolysis hydrocarbons from the humous coal is significant, whereas the carbon isotope of the coal itself changes little with maturity. The possibility of the secondary cracking of the pyrolysis hydrocarbons increases greatly under a higher maturity level, resulting in the significant increase of the carbon isotopic compositions of the individual *n*-alkanes, especially the residual hydrocarbons. The isotopic distribution curves of the individual *n*-alkanes from the same source rock under different temperatures are very similar, indicating that, alike the value, the curve shape of the isotope may also provide a very important basis for oil-source correlation.

Key Words: maturity; carbon isotope; hydrocarbon generation and expulsion simulation; oil-source correlation; pyrolysis simulation experiment

石油中各组分的碳同位素值主要取决于烃源岩的母质类型, 具有继承性, 因此碳同位素方法被广泛应用于古环境恢复和油源对比中^[1,2]。除了母质继承性之外, 石油中各组分的碳同位素值还可能受到成熟度以及生物降解、运移等因素的影响。一般情况下, 成熟度对石油中各组分的碳同位素值

的影响比源岩母质类型的影响要小, 所以碳同位素方法是油—源对比的重要手段。Tissot 和 Welte^[3] 等认为, 与干酪根相比, 裂解所产烃类的碳同位素 ($\delta^{13}\text{C}$) 往往比干酪根的碳同位素要轻。Bjorøy^[1] 等的热解实验证明, 石油中单体化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 随成熟度升高而变重; Clayton^[4,5] 认为, 液

收稿日期: 2006-11-01; 修订日期: 2007-10-10。

作者简介: 廖玉宏 (1977—), 男 (汉族), 湖南宁乡人, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为油气地球化学。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (40739902)。

态烃类的生成只会对石油的 $\delta^{13}\text{C}$ 造成比较微弱的影响(接近 1‰),对石油的 $\delta^{13}\text{C}$ 值产生比较显著影响的是随成熟度进一步增加而导致的二次裂解。这种裂解过程可导致 $\delta^{13}\text{C}$ 变重 3.5‰,这是因为 ^{12}C 优先进入气体分子而 ^{13}C 优先保留在残留油中。因此,当烃源岩的沉积环境相似、母质类型差别不大而成熟度存在显著差别时,进行精确的油源对比时必须考虑两者间成熟度差异可能对碳同位素组成造成的影响。

本研究采用高温高压半开放体系对几种典型的煤进行热模拟实验,来探讨煤的热解烃正构烷烃和固体残留物随成熟度变化而发生碳同位素分馏的情况,研究其碳同位素分馏机理。

1 样品和方法

1.1 样品

模拟实验中采用的抚顺烛煤和基质亮煤均来自抚顺盆地,烛煤的显微组分以腐泥基质和藻类体为主,具有较好的生烃能力;基质亮煤的显微组分主要为基质镜质体。伊敏褐煤的层位为上白垩统,采自内蒙伊敏,该样品显微组分主要为丝炭。以上各样品的成熟度都比较低,适合生排烃模拟实验。各样品的详细数据见表 1。

1.2 实验方法

生排烃模拟实验装置为中科院广州地球化学研究所自行设计研制的高温高压半开放热模拟实验系统。将本实验中所有样品都粉碎到 80 目进行模拟实验,粉碎的煤被压入到圆筒形的模具中。在样品下面垫一层厚约 1 cm 的石英砂,流体可以通过砂层脱离加热体系排到接收容器内,模拟实验装置的详细情况参见廖玉宏等的介绍^[6,7]。实验采用的加热方式为恒温恒压模式,压力约为 81 MPa (800 个大气压),加热时间为 72 h。烛煤和伊敏褐煤的热模拟实验的温度点为 320, 350, 380,

410 °C,基质亮煤模拟实验的温度点为 350, 380, 410 °C。实验完毕后取出固体残留物和石英砂分别抽提,固体残留物的抽提物记为残留烃;为方便起见,这里将石英砂抽提物记作排出烃 1,将排出到接收容器的烃记作排出烃 2。下面分别对这 3 部分烃类进行研究。

为减少共溢出和峰与峰之间的干扰,通过尿素络合从饱和烃中分离出正构烷烃。正构烷烃的单体碳同位素组成在 GC-IR-MS 上进行测试,干酪根的碳同位素值则通过燃烧法生成二氧化碳然后再测试碳同位素组成。所有的碳同位素值均相对于 PDB 标准。每个样品的碳同位素值都经过两次以上平行测试并取平均值,仪器的误差在 0.3‰ 以内。

2 热解烃、干酪根碳同位素的变化

2.1 残留烃正构烷烃单体碳同位素组成的变化

从图 1 可以看出,成熟度对 3 种煤的残留烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值具有明显的影响,但碳同位素分馏的大小各有不同。从 320 °C 到 410 °C,烛煤残留烃正构烷烃单体的 $\delta^{13}\text{C}$ 值只有轻微的变重(图 1a),这说明在以 II 型有机质为主的烛煤的生烃过程中成熟度对碳同位素的分馏效应不明显。基质亮煤残留烃正构烷烃单体的 $\delta^{13}\text{C}$ 值从 350 °C 到 380 °C 约变重 1‰;在热解温度达到 410 °C 之后,热解烃中的正构烷烃单体的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相对 380 °C 变重了近 3‰,幅度比较大(图 1b)。410 °C 时比较明显的碳同位素分馏效应与烃类的二次裂解有关。从 320 °C 到 380 °C,伊敏褐煤残留烃的正构烷烃单体碳同位素组成一直都在变重(图 1c);在 350~380 °C 区间内, $n\text{C}_{15-25}$ 碳数范围内正构烷烃单体的碳同位素值从 -25‰ 左右变重到 -23‰,变重了约 2‰;在 350~380 °C 区间内,伊敏褐煤的碳同位素分馏效应最大。以上分析表明,对于热解烃的残留烃部分而言,成熟度对碳同位素的分馏效应与干酪根类型具有良好的相关性,II 型有机质为主的烛煤碳同位素分馏最小,III 型的基质亮煤分馏次之,IV 型的伊敏褐煤分馏最大。

烛煤的显微组分以腐泥基质和藻类体为主,干酪根中可裂解部分以长链结构居多,短支链比较少,气体产率比较低,因此生烃过程中的碳同位素分馏较小。基质镜质体和伊敏褐煤的有机质为腐殖型,显微组分分别为基质镜质体和丝炭,干酪根结构中含有大量的短支链,在较高温度下这些支链中大量的甲基断裂下来而产生了大量的甲烷。在此过程中因为 $\text{C}^{12}-\text{C}^{12}$ 键的键能较低,所以

表 1 模拟实验样品的基本数据

Table 1 Basic data of the samples used in the simulation experiment

样品名	R_o , %	$S_1/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$S_2/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	TOC, %	$I_H/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
抚顺烛煤	0.54	3.3	219.2	424	67.1	327.0
基质亮煤	0.44	1.4	125.1	419	70.0	179.0
伊敏褐煤	0.40	0.4	31.1	417	61.0	51.0

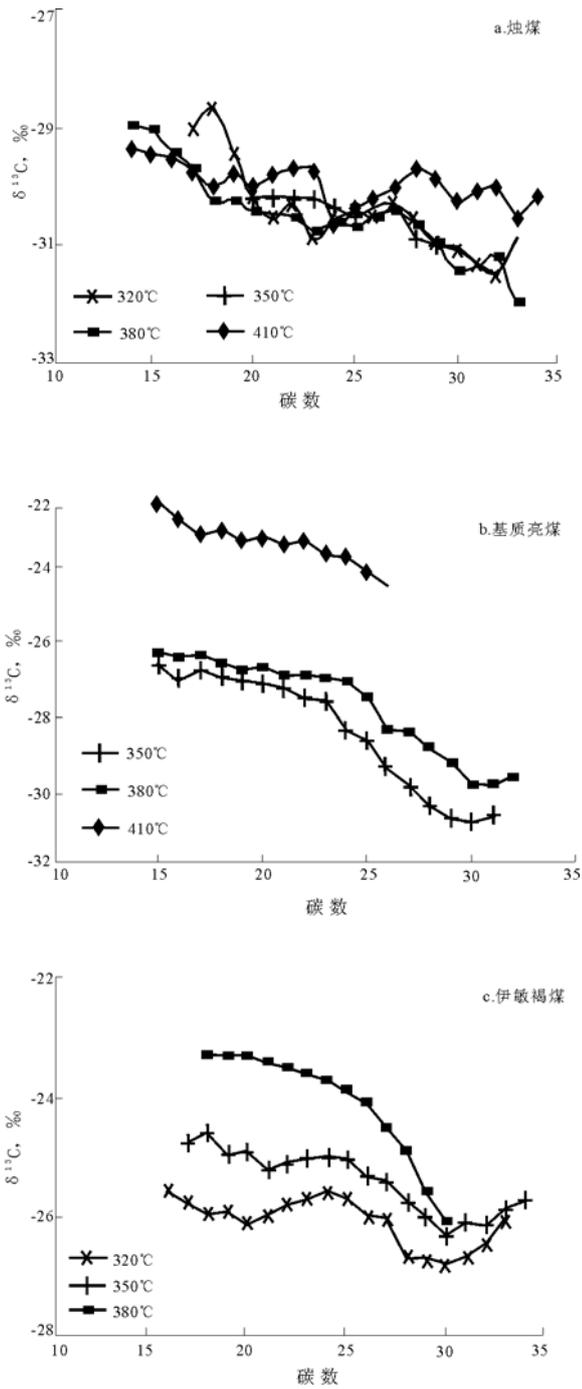


图 1 各样品残留烃正构烷烃单体碳同位素组成

Fig. 1 Stable carbon isotopic composition of the individual *n*-alkanes in the residual hydrocarbons from different types of coal samples

C¹²—C¹²键优先于 C¹²—C¹³键断裂。这种选择性的 C—C 键断裂使残余干酪根变重,进而使干酪根热解产生的液态烃也不断变重,这与傅家谟等^[8]的结论是完全吻合的。在 410 °C,所有煤的气体产率大大增加,这表明较高成熟度下热解烃的二次裂解增加,生成大量的气体,导致在较高温度下碳同位素分馏效应变大。

2.2 排出烃正构烷烃单体碳同位素的变化

与残留烃和排出烃 1 不同,排出烃 2 排到了常温下的接收容器,即脱离了加热体系后就不再经历二次裂解,成熟度的碳同位素分馏效应比较小。焯煤排出烃 2 正构烷烃的 δ¹³C 值的变化与排出烃 1 正构烷烃的 δ¹³C 值的变化类似,从 320 °C 到 410 °C,δ¹³C 值的差别在 1‰ 以内,变化比较小(图 2a,图 3a)。基质亮煤和伊敏褐煤在不同温度下的排出烃 1 和排出烃 2 的正构烷烃单体碳同位素组

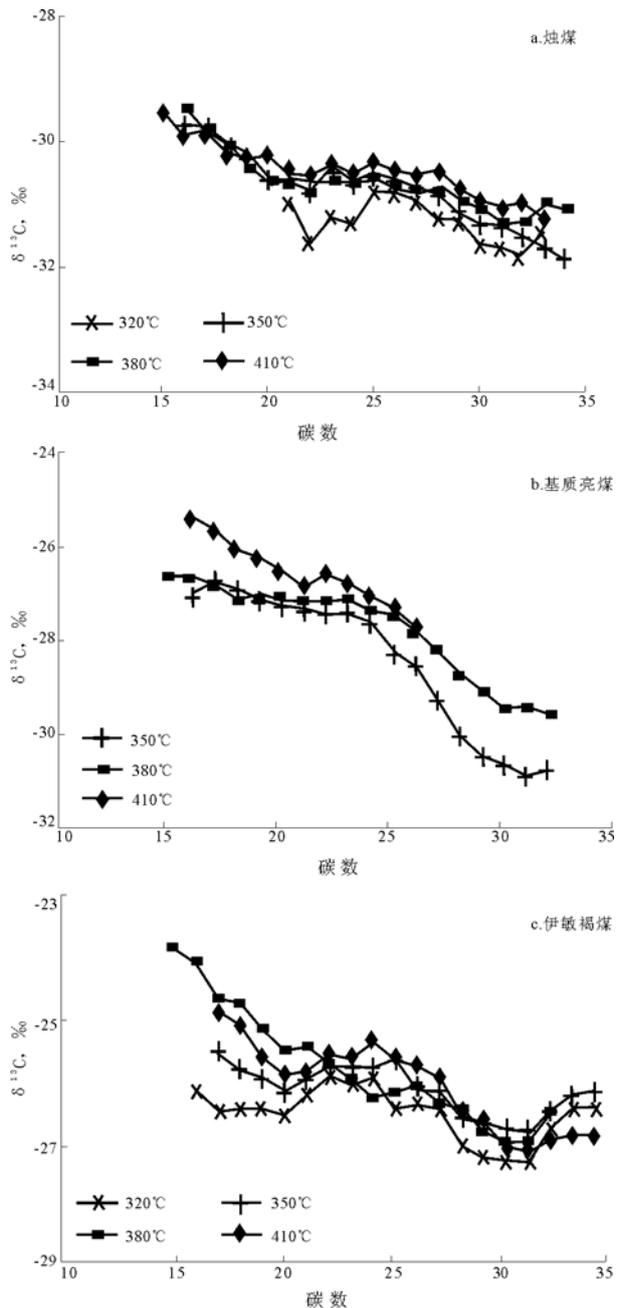


图 2 各样品排出烃 1 正构烷烃单体碳同位素组成

Fig. 2 Stable carbon isotopic composition of the individual *n*-alkanes in the Group 1 expelled hydrocarbons from different types of coal samples

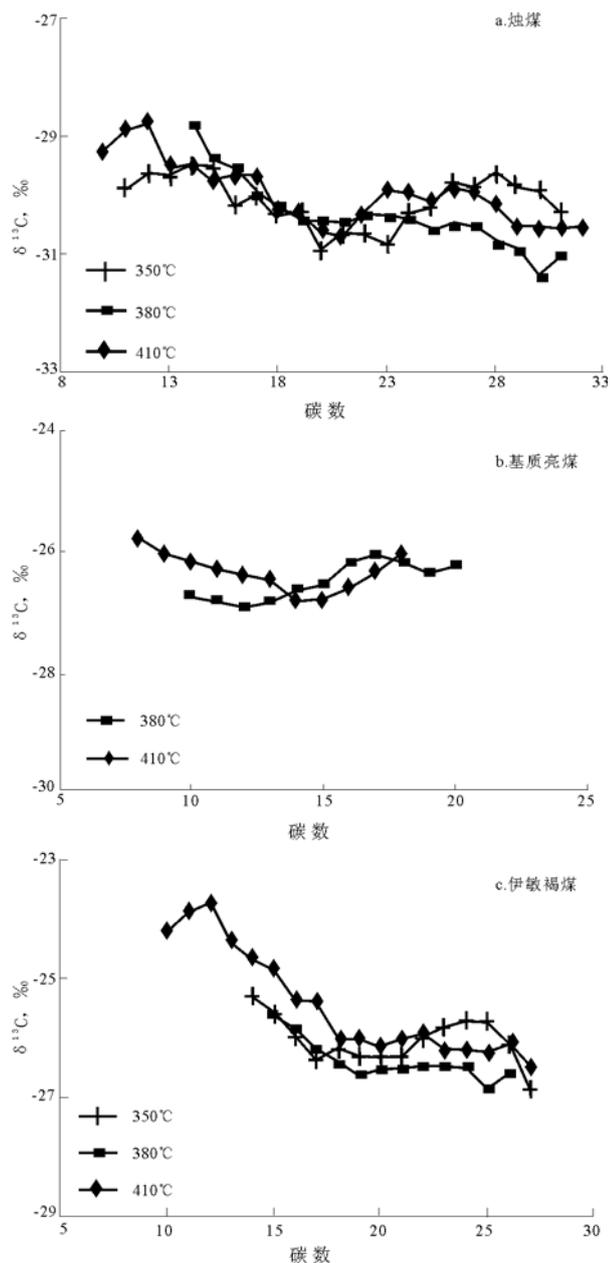


图 3 各样品排出烃 2 正构烷烃单体碳同位素组成
Fig. 3 Stable carbon isotopic composition of the individual *n*-alkanes in the Group 2 expelled hydrocarbons from different types of coal samples

成曲线(图 2, 3)具有与残留烃抽提物的正构烷烃单体碳同位素组成曲线类似的变重趋势,这可能与干酪根初次裂解过程中的碳同位素分馏效应有关;在较高温下,尤其是 410 °C 时的热解烃正构烷烃单体碳同位素组成出现明显变重现象,这时烃类二次裂解的碳同位素分馏效应变大。

在 3 种煤的模拟实验中,从 320 °C 到 410 °C,无论残留烃、排出烃 1 还是排出烃 2,各热解温度下的正构烷烃单体碳同位素组成的曲线形状都非常相似(图 1—3),这说明同一烃源岩在不同生烃

阶段生成的石油的正构烷烃单体碳同位素组成曲线具有相似性。煤的排烃过程中往往存在比较强的色层效应,导致残留烃和排出烃的化学组成存在差别。这种色层效应也可以造成碳同位素分馏^[7],但是不会改变正构烷烃单体碳同位素组成曲线的基本形状。因此,在油—源对比中,正构烷烃单体碳同位素组成曲线的形状也可以作为亲缘关系鉴定的重要依据。

相同温度下的残留烃往往比排出烃偏重,这种差异跟排烃作用有关。在这种边生边排的半封闭热模拟体系中,生排烃过程是在一个系统内发生的,只有当生成的液态烃量达到一定的积累,饱和了干酪根网状结构上的吸附活性中心时排烃才有可能大量发生。与此同时存在着烃类的扩散作用,这种沿孔隙、裂隙和干酪根表面发生的扩散作用一直伴随着生烃过程。在这种边生边排模式下,生成的部分烃类能够在发生二次裂解之前排出热解体系,而残留在干酪根中的烃类就可能发生二次裂解,温度越高,滞留时间越长,二次裂解就越可能发生。所以这种与排烃作用相关的碳同位素分馏效应与煤的排烃效率低有很大关系,同时也可能与排烃过程中扩散作用导致的同位素分馏有关^[9,10]。

2.3 干酪根碳同位素组成的变化

本模拟实验中,以上 3 种煤的干酪根热解后的固体的干酪根 $\delta^{13}\text{C}$ 值随热解温度的变化曲线表明,基质亮煤和伊敏褐煤干酪根的 $\delta^{13}\text{C}$ 值随热解温度升高几乎没有变化;无烟煤干酪根的 $\delta^{13}\text{C}$ 值有约 0.3‰ 的变重,幅度也比较小。这说明煤裂解释放的液态烃和和气态烃只占总有机碳的很小一部分,对干酪根的 $\delta^{13}\text{C}$ 值影响很小(图 4)。

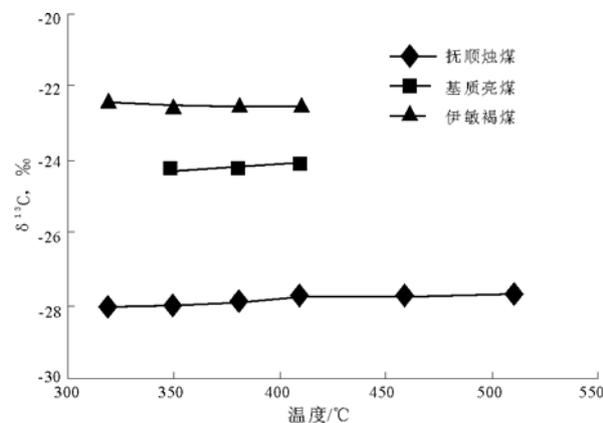


图 4 各种煤的碳同位素值随热解温度变化曲线
Fig. 4 Distribution curves showing the stable carbon isotopic values of different types of coal samples as a function of pyrolysis temperature

3 讨论

黄第藩^[8]认为,在成熟度比较低的情况下,源岩抽提物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值比干酪根要轻约3.5‰;当烃源岩的 R_o 达到1.5%~1.8%时,在烃源岩生排烃作用影响下,源岩抽提物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值会变得越来重,会很接近甚至比同成熟度水平的干酪根的 $\delta^{13}\text{C}$ 值还要重。本生排烃模拟实验结果证实了这种观点。前一部分的实验结果已经表明,基质亮煤在410℃时残留烃正构烷烃单体的 $\delta^{13}\text{C}$ 值约为-22‰,比干酪根固体的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(-24‰)还要重约2‰,成熟度对液态烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的影响非常明显。本模拟实验中,在320℃和350℃2个温度点,热解后几种煤的成熟度根据Easy R_o 计算得到的 R_o 约为0.8%和1.1%,此时成熟度不太高,干酪根的 $\delta^{13}\text{C}$ 值一般比液态烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值要重得多(图1,4)。在380℃和410℃2个温度点,热解后煤的成熟度根据Easy R_o 计算得到 R_o 约为1.4%和1.8%,热解烃正构烷烃单体的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变重非常明显。

傅家谟等^[9]认为,不同类型的干酪根在热转化期间有完全不同的行为,这是造成干酪根演化过程中同位素分馏的原因,I型和II型干酪根在生烃过程中以释放轻烃和液态烃为主,I型干酪根转化的间隔小,最大丢失温度比较高,这种集中的生排烃行为不容易产生同位素分馏。III型干酪根在生烃过程中通过断裂干酪根中C—C键或者石油中的C—C键释放大量的 CO_2 和 CH_4 ,干酪根的转化是连续的过程,并延伸到一个很宽的温度范围,在这个过程中液态烃的碳同位素值不断变重。Stevenson的研究^[10]表明, $\text{C}^{12}-\text{C}^{12}$ 比 $\text{C}^{12}-\text{C}^{13}$ 断裂所需的键能要少,因而 $\text{C}^{12}-\text{C}^{12}$ 断裂的几率多8%,因此在生成 CO_2 和 CH_4 过程中易于发生碳同位素分馏。

Ungerer^[11]在前人工作的基础上提出干酪根演化成烃的2种途径,即以I型干酪根为代表的“解聚”型演化模式和以煤与III型干酪根为代表的“官能团脱除”型演化模式。干酪根中的芳构碳在热解过程中基本上保留在固体残留有机质中,基本上不参与干酪根的裂解生烃。这部分碳对油气的生成贡献甚微,实际上能成为油气生成母质的是干酪根中的脂族结构。干酪根中芳构化的惰性骨架结构碳在热演化过程中基本保持稳定,这是干酪根在热演化过程中 $\delta^{13}\text{C}$ 值基本保持不变的重要原因。干酪根中芳构化的惰性结构比例越高,干酪根在热演化过程中的碳同位素值变化就越小。I型

干酪根先热解成沥青质和胶质等大分子中间产物,然后进一步裂解生成油和气;I型干酪根中脂构碳占有相当高的比例,因此转化率很高。煤和III型干酪根以芳构碳为主,脂构碳很少,干酪根具有很大部分的惰性骨架结构,只有一部分官能团能在热演化过程中依次脱除,直接成为油和气。

本实验中的烛煤属II型干酪根,兼有“解聚”型演化特征和“官能团脱除”型演化特征;而本实验中的基质亮煤和伊敏褐煤则属于芳构碳占绝对优势的类型,遵循“官能团脱除”型演化模式。烛煤干酪根残渣的 $\delta^{13}\text{C}$ 值随生烃而有所变重主要是因为干酪根中占有较高比例的脂族结构参与了干酪根的裂解生烃,释放出大量的液态烃和气体。随着这部分相对富含 ^{12}C 的脂族结构被消耗,烛煤干酪根残渣中惰性的芳构碳的比重变大,因此表现出越来越富集 ^{13}C 的特征。熊永强等^[12]的研究表明,具有更高转化率的I型干酪根在生烃过程中发生的碳同位素分馏效应更大,干酪根的碳同位素值的变重幅度可达到3.8‰。I型和II型干酪根的“解聚”过程对液态烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值的影响比较小,因此在类型好的干酪根生烃过程中,液态烃的碳同位素值变化比较小而干酪根本身的碳同位素值变化比较大。

在腐植煤和III型干酪根的热解生烃过程中,干酪根热解首先是官能团脱除,其生成物中有较多的大分子化合物和生物合成物,这类直接来源于生物的组分较其他化合物富含 ^{12}C ,因而具较低的碳同位素比值。随着这些富含 ^{12}C 生物合成物的释放和生烃过程的进行,裂解下来的基团越来越接近干酪根的核心,所以热解烃会越来越富集 ^{13}C 。因为干酪根的转化率低,干酪根本身的碳同位素值变化较小。

除了生烃特征的差异会导致碳同位素分馏之外,排烃特征差异而致的液态烃二次裂解程度的差异也是导致液态烃发生碳同位素分馏的重要原因。烛煤和伊敏褐煤的排烃效率高,干酪根生烃之后能较快发生排烃,二次裂解的程度低一些,残留烃和排出烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的差别也小一些;而基质亮煤的排烃效率比较低,因此相同温度下的烛煤和伊敏褐煤生排烃中二次裂解产生的碳同位素分馏效应比基质亮煤要小。

4 结论

1) 在煤的生排烃过程中,成熟度对碳同位素分馏有明显影响;有机质的类型越好,成熟度对液态烃的碳同位素组成的影响越小;干酪根类型越

差,成熟度对液态烃的碳同位素组成的影响越大;不同成熟度下的热解烃正构烷烃单体碳同位素组成曲线具有相似的形状。

2) 干酪根的碳同位素值随成熟度变化很小,小于液态烃的变化,有机质类型差的干酪根的碳同位素值更加稳定。

3) 在液态烃窗(本模拟实验中为 320 ~ 350 ℃),生烃以干酪根初次裂解为主,二次裂解的比例较低,碳同位素分馏效应较小;在成熟度更高阶段,烃类发生二次裂解的比例增加,热解烃变得越来越富集¹³C,有向干酪根靠近的趋势。

参考文献:

- 1 Bjorøy M, Hall P B, Hustad E, et al. Variation in stable isotope ratios of individual hydrocarbons as a function of artificial maturity[J]. Organic Geochemistry, 1992, 19: 89~105
- 2 Freeman K H, Hayes J M, Trendel J M, et al. Evidence from carbon isotope measurements from diverse origins of sedimentary hydrocarbons[J]. Nature, 1990, 343: 254~256
- 3 Tissot B P, Welte D H. Petroleum formation and occurrence: a new approach to oil and gas exploration [M]. Berlin:Springer, 1978. 526~527

- 4 Clayton C J, Bjorøy M. Effect of maturity on ¹³C/¹²C ratios of individual compounds in North Sea oils[J]. Organic Geochemistry, 1994, 21: 737~750
- 5 Clayton C J. Effect of maturity on carbon isotope ratios of oils and condensates[J]. Organic Geochemistry, 1991, 17: 887~899
- 6 Liao Y, Geng A, Xiong Y, et al. The influence of hydrocarbon expulsion on carbon isotopic compositions of individual n-alkanes in pyrolysates of selected terrestrial kerogens [J]. Organic Geochemistry, 2004, 35(11): 1479~1488
- 7 廖玉宏,耿安松,卢家烂. 初次运移中的同位素分馏效应[J]. 沉积学报, 2006, 24(5): 756~762
- 8 黄第藩. 陆相烃源岩有机质中碳同位素组成的分布特征[J]. 中国海上油气(地质), 1993, 7(4): 1~5
- 9 傅家谟,秦匡宗. 干酪根地球化学[M]. 广州: 广东科技出版社, 1995. 284~292, 449~467, 476~482
- 10 Stevenson D P, Wagner C D, Beeck O, et al. Isotope effect in the thermal cracking of propane-1-C¹³[J]. Journal of Chemical Physics, 1948, 16: 993~994
- 11 Ungerer P. State of the art of research in kinetic modelling of oil formation and expulsion[J]. Organic Geochemistry, 1990, 16(1-3): 1~25
- 12 熊永强,张海祖,耿安松. 热演化过程中干酪根碳同位素组成的变化[J]. 石油实验地质, 2004, 26(5): 484~487

欢迎订阅 2008 年《油气地质与采收率》

《油气地质与采收率》是经新闻出版总署批准,由中国石油化工集团公司主管,胜利油田分公司主办,面向国内外公开发行的国家级石油类技术期刊。中国标准连续出版物号:CN37-1359/TE,国际标准连续出版物号:ISSN1009-9603。该刊为山东省优秀期刊、华东地区优秀期刊、中国石油和化工行业优秀期刊、中国石化集团公司核心科技期刊、全国中文核心期刊和中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊)。《油气地质与采收率》以讨论“油气勘探开发新理论、新方法”和“提高油气采收率技术”为主题,报道内容涵盖了油田勘探开发主业的各个专业。设有“油气地质”、“勘探技术”、“油气藏工程”、“油气采收率”、“油气钻采工程”、“油气藏经营管理”、“专家论坛”等栏目。

《油气地质与采收率》为双月刊,大 16 开本,110 页,逢单月 25 日出版,每期定价 16 元,全年 96 元。欢迎广大读者直接从本期刊社订阅。在校学生半价优惠。

订刊汇款方式

1. 邮局汇款:(257015)山东省东营市聊城路 3 号期刊社
 联系人:左 萍
 订刊电话:(0546)8715240 传真:(0546)8715261
 电子邮件:pgre@slof.com ,pgre@vip.163.com

2. 银行汇款:中国石化股份胜利油田分公司地质科学研究院
 开户行:工商行东营区支行
 帐号:1615002109022100494