

文章编号: 1001-6112(2009)01-0101-04

# 塔里木盆地库车坳陷烃源岩 热模拟实验中甲烷碳同位素的二阶分馏

承秋泉, 范明, 黄继文, 陈正辅

(中国石油化工股份有限公司 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:** 选用塔里木盆地库车坳陷三叠系和侏罗系的煤、黑色泥岩及碳质泥岩等样品进行了 260~540 °C 之间的生烃热模拟实验, 模拟温阶为 40 °C, 并对产物中天然气的碳同位素和实验后的固态产物的镜质体反射率进行了测定, 得到了模拟气态烃产物中甲烷的碳同位素与模拟产物成熟度  $R_o$  的关系。实验表明, 在烃源岩由未成熟到过成熟的演化过程中, 甲烷碳同位素存在二阶分馏, 在未熟到成熟 ( $R_o < 1.5\%$ ) 阶段, 甲烷碳同位素随温度(成熟度)的增加由重变轻, 而在成熟到过熟阶段, 甲烷碳同位素随温度(成熟度)的增加由轻变重, 在这 2 个演化阶段甲烷碳同位素与  $R_o$  均呈线性相关。

**关键词:** 碳同位素; 模拟实验; 二阶分馏; 甲烷; 气源对比; 库车坳陷; 塔里木盆地

**中图分类号:** TE135

**文献标识码:** A

## THE TWO-STAGE FRACTIONATION MODEL OF METHANE CARBON ISOTOPE FROM THE THERMAL SIMULATION EXPERIMENTS OF SOURCE ROCKS IN THE KUQA DEPRESSION OF THE TARIM BASIN

Cheng Qiuquan, Fan Ming, Huang Jiwen, Chen Zhengfu

(Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214151, China)

**Abstract:** Thermal simulation experiments of hydrocarbon generation on coal, mudstone and carbargilite samples of Triassic and Jurassic from the Kuqa Depression in the Tarim Basin were carried out through the temperature from 260 to 540 °C with 40 °C as increment. Carbon isotope of the generated gas and vitrinite reflectance ( $R_o$ ) of post-experiment solid product were measured. The relationship between carbon isotopic values of methane in gaseous hydrocarbon and maturity of solid products was also obtained. The results of the experiment showed that there is two-stage model of isotopic fractionation during source rock evolution. During immature to mature phase ( $R_o < 1.5\%$ ), carbon isotopic values of methane became lighter with the increase of temperature (maturity). On the contrary, during mature to overmature phase, it became heavier with the increase of temperature (maturity). However, both in the above two phases, carbon isotopic values of methane and maturity were in linear relation.

**Key words:** carbon isotope; thermal simulation experiment; two-stage fractionation; methane; gas source correlation; the Kuqa Depression; the Tarim Basin

### 1 天然气碳同位素分馏的研究现状

对于煤系烃源岩生烃过程中碳同位素的分馏模式, 前人做过大量工作。徐永昌、刘文汇等<sup>[1]</sup>在总结含油气盆地同位素地球化学特征时, 对甲烷碳同位素的二阶分布进行了阐述。认为甲烷碳同位

素与成熟度的对应关系( $\delta^{13}C_1 - R_o$ )只在低演化阶段和高演化阶段呈半对数( $R_o$  为对数横坐标)直线分布, 而 2 个不同阶段的区别在于直线斜率的不同, 在低演化阶段, 斜率大, 高演化阶段斜率低, 低演化阶段的同位素的热动力分馏效应要明显大于中、高演化阶段; 并推测这是由于在不同温度下同

收稿日期: 2008-04-28; 修订日期: 2009-01-14。

作者简介: 承秋泉(1964—), 男, 工程师, 主要从事石油地质方面的研究工作。E-mail: cq@mail.wuxisuo.com。

基金项目: 国家自然科学基金委员会—中国石油化工股份有限公司联合研究基金(40739904)。

位素分馏系数的不同所造成的由于在地质条件下,热成因气是在低温条件下生成的,温度范围 200~300 °C,其比实验室温度要低,因此热模拟实验资料校正的模型不能忽略这个问题。戴金星等<sup>[2]</sup>对我国塔里木、准噶尔、鄂尔多斯、四川、东海等盆地及 14 个煤矿煤成气甲烷及其同系物碳同位素与其气源岩成熟度的关系进行了研究,建立了我国煤成气  $\delta^{13}C_1$  与  $R_o$  的回归方程: $\delta^{13}C_1 = 14.12\log R_o - 34.39$  (煤型气),  $\delta^{13}C_1 = 15.80\log R_o - 42.20$  (油型气)。Stahl<sup>[3]</sup>提出的回归方程为: $\delta^{13}C_1 = 14\log R_o - 28$  (煤型气),  $\delta^{13}C_1 = 17\log R_o - 42$  (油型气)。

Berner<sup>[4]</sup>, Rooney<sup>[5]</sup>, Lorant<sup>[6]</sup>, Tang<sup>[7]</sup> 等分别建立了不同的甲烷同位素分馏模型。Sackett<sup>[8]</sup>在对封闭体系十八烷的裂解实验中测出在 350 °C 时,首先生成的甲烷碳同位素比母质分子负 30%,但在 600 °C 时仅负 11%<sup>[8]</sup>。帅燕华等<sup>[9]</sup>用限定体系,对我国南海 DF1-1-1 井 III 型干酪根,以 20 °C/h 的升温速率进行了热模拟试验,甲烷碳同位素随温度的变化趋势,在 520 °C 左右出现一个最重的点,然后又开始变轻。Rohrback 等<sup>[10]</sup>,在封闭体系恒温热解实验中也得出了相似的规律;Cramer 等<sup>[11]</sup>在开放体系的生烃热模拟实验中也得出类似的变化趋势,而且高温阶段的变化更为复杂。

上述天然气甲烷碳同位素分馏模型中,有些是基于数据统计的结果,有些是基于模拟实验的结果。将大量数据进行统计得到拟合公式虽然具有普遍意义,但是对某个地区、某类样品而言,其统计规律可能就会不适用。所以,众多学者才会分别建立了各自的适应于某一地区的拟合关系式。本文对塔里木盆地库车坳陷烃源岩进行了模拟实验,得出的结论与上述成果均有不同之处,本实验得到的是一个二段式线性分馏模型。

## 2 样品与实验

为了研究塔里木盆地库车坳陷的烃源岩特征,笔者分别在库车河剖面、阳霞河剖面和它什店(位于阳霞凹陷以东)剖面采集了三叠系、侏罗系碳质泥岩、泥岩和煤等 3 种类型的烃源岩样品,并进行了生烃热模拟实验。实测了各温度点模拟残渣的镜质体反射率( $R_o$ ),并对热模拟气态烃产物的甲烷碳同位素与镜质体反射率进行了拟合,得到了该区煤系烃源岩的甲烷碳同位素分馏模型。

热模拟实验由中国石化无锡石油地质研究所测试中心完成,模拟实验设计为拉管封闭体系,设计 8 个温度点(260, 300, 340, 380, 420, 460, 500, 540 °C),快速升温,每个温度点恒温 24 h。模拟气态烃产物采用排水集气法收集于盐水瓶中待分析。实验数据见表 1。

## 3 甲烷碳同位素特征

根据生烃模拟实验中  $\delta^{13}C_1$  与模拟实验残渣测得的  $R_o$  数据(表 1),采用线性坐标作图(图 1),并由此得到如下分馏模型:

低温阶分馏模型(温度小于等于 380 °C,  $R_o$  小于 1.5%):

$$\delta^{13}C_1 = -3.6834R_o - 34.467 \quad (R^2 = 0.9999) \dots YM-1$$

$$\delta^{13}C_1 = -3.9170R_o - 32.682 \quad (R^2 = 0.9335) \dots YM-2$$

$$\delta^{13}C_1 = -4.9244R_o - 29.338 \quad (R^2 = 0.8034) \dots YM-3$$

$$\delta^{13}C_1 = -4.6062R_o - 28.903 \quad (R^2 = 0.8846) \dots YM-4$$

高温阶分馏模型:(温度大于 380 °C,  $R_o$  大于 1.5%):

$$\delta^{13}C_1 = 4.1753R_o - 44.918 \quad (R^2 = 0.9971) \dots YM-1$$

$$\delta^{13}C_1 = 4.0698R_o - 44.041 \quad (R^2 = 0.9915) \dots YM-2$$

$$\delta^{13}C_1 = 3.5883R_o - 40.559 \quad (R^2 = 0.9544) \dots YM-3$$

$$\delta^{13}C_1 = 4.5667R_o - 41.581 \quad (R^2 = 0.9952) \dots YM-4$$

表 1 塔里木盆地库车坳陷烃源岩热模拟实验中甲烷碳同位素与残渣  $R_o$  值

Table 1 Isotope and  $R_o$  of thermal-simulating production of source rocks in the Kuqa Depression of the Traim Basin

模拟温度/ °C	YM-1( $T_3t$ 黑色泥岩)		YM-2( $T_3t$ 煤)		YM-3( $J_2kz$ 碳质泥岩)		YM-4( $J_2kz$ 煤)	
	$\delta^{13}C_1, \%$	$R_o, \%$	$\delta^{13}C_1, \%$	$R_o, \%$	$\delta^{13}C_1, \%$	$R_o, \%$	$\delta^{13}C_1, \%$	$R_o, \%$
260	-36.9	0.67	-34.7	0.62	-33.0	0.58	-31.1	0.56
300		0.76		0.71	-32.1	0.66	-31.6	0.65
340	-38.4	1.06	-36.5	0.85	-32.8	0.85	-33.8	0.85
380	-39.3	1.31	-38.3	1.48	-35.8	1.24	-35.6	1.42
420		1.76		1.98	-34.7	1.83	-33.3	1.80
460	-35.5	2.32	-34.1	2.33	-33.0	2.15	-30.7	2.43
500		2.84		3.10	-29.5	2.81	-27.7	2.94
540	-30.3	3.46	-28.7	3.81	-28.4	3.52	-25.7	3.52

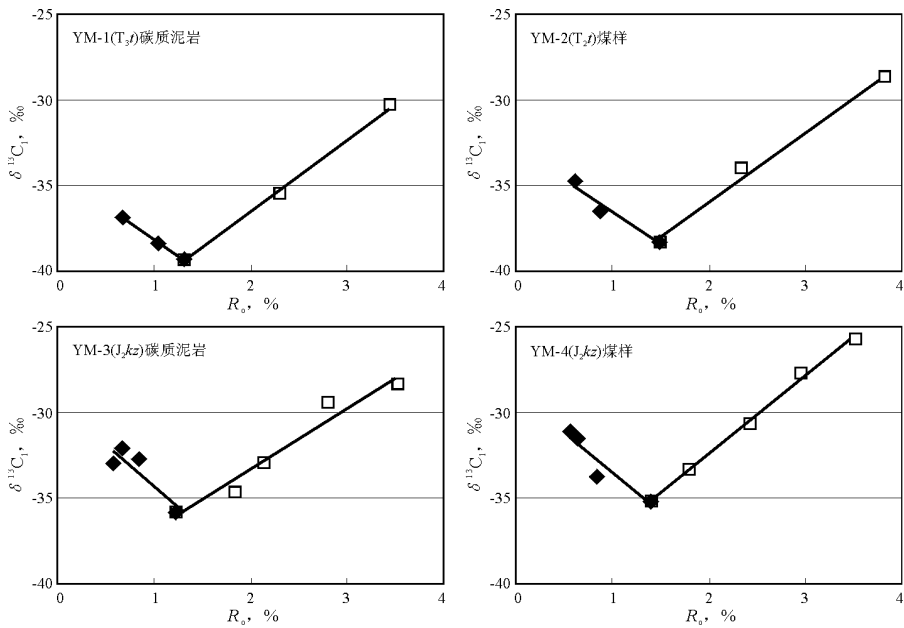


图 1 塔里木盆地库车坳陷烃源岩热模拟产物甲烷碳同位素与  $R_o$  关系

Fig. 1 The relationship between methane carbon isotope and  $R_o$  of thermal-simulating production of Source rocks in the Kuqa Depression of the Tarim Basin

从图中可以看出,当模拟温度小于等于  $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $R_o$  小于  $1.5\%$  时,  $\delta^{13}\text{C}_1$  随  $R_o$  增加由重变轻,得到的 4 个线性拟公式中有 3 个公式  $R^2$  大于 0.85;当模拟温度大于  $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $R_o$  大于  $1.5\%$  时,随  $R_o$  增加,  $\delta^{13}\text{C}_1$  由轻变重,4 个线性拟合公式的  $R^2$  均大于 0.95,且有 3 个大于 0.99,表明线性关系非常好。

### 3.1 低温阶分馏模型

在模拟温度相对低的演化阶段,由于受重杂原子(O, N 等)拉电子作用的影响,重杂原子官能团与脂链相联的 C—C 键键能相对较弱,这些官能团首先脱落,如羧基、羰基等,根据化合物的同位素热力学交换特性,这些杂原子  $^{13}\text{C}$  浓度相对较高。所以在早期阶段,随着演化程度的增高,甲烷碳同位素会越来越重。

上述低温阶分馏模型中,  $\delta^{13}\text{C}_1$  与  $R_o$  的拟合直线的相关系数均大于 0.8,表明二者线性相关性较好,差别在于直线的斜率和截距各有不同。YM-1, YM-2, YM-3, YM-4 样品起始点的甲烷碳同位值分别为:  $-39.94\%$ ,  $-34.73\%$ ,  $-33.03\%$ ,  $-31.11\%$ , 而斜率分别为  $-3.6834$ ,  $-3.9170$ ,  $-4.9244$ ,  $-4.6062$ , 总体表明初始甲烷碳同位较轻的样品,在热模拟过程中变轻的速率要小于初始甲烷碳同位素较重的样品。

### 3.2 高温阶分馏模型

生油高峰以后( $R_o$  大于  $1.5\%$ ),气态烃的脱附和干酪根降解过程均已结束,产气母质主要以液

态烃和干酪根的裂解为主。根据 Tang(2002) 研究,由于  $^{12}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  键比  $^{12}\text{C}$ — $^{12}\text{C}$  键的键能稍高,所以  $^{12}\text{C}$ — $^{12}\text{C}$  键比  $^{12}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  易于断裂,所以在成油高峰以后,甲烷分子中首先富集的  $^{12}\text{C}$ — $^{12}\text{C}$  键甲烷,同位素相对较轻,随着温度的不断升高,  $^{12}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$  键开始断裂,甲烷碳同位素也就变得越来越重。

从模拟实验的结果看,所有高温阶分馏模型的斜率均在  $3.5\sim 4.2$  左右,截距在  $-40\sim -44$  之间,相关系数  $R^2$  均大于 0.95。表明在高温阶阶段,甲烷碳同位素值与成熟度  $R_o$  成线性相关。综合所有样品的高温阶分馏模型,可得下式:

$$\delta^{13}\text{C}_1 = 4.0364R_o - 42.193$$

从相关系数看,低温阶比高温阶要差一些,可能是由于样品本身的一些因素造成的。煤样中含有大量原始吸附气,也有原始吸附液态烃的裂解,还有部分干酪根的降解,不同的烃源岩中,这些产气母质相对含量也各不相同,使得同位素分馏变得较为复杂,所以拟合公式中的相关系数  $R^2$  相对较小。尽管如此,仍改变不了甲烷碳同位素由轻变重再变轻的变化趋势。廖玉宏等<sup>[12]</sup>对煤生烃过程中成熟度引起的碳同位素分馏效应进行了研究,母质的同位素变化佐证了本实验模拟产物中天然气同位素的这种分馏现象。

## 4 结论

1) 热模拟实验中气态烃产物中甲烷碳同位素

存在由轻变重再变轻的趋势,其转折点在生油高峰后,镜质体反射率  $R_o$  在 1.3%~1.5% 左右。

2) 在低温演化阶段,镜质体反射率  $R_o$  与甲烷碳同位素呈线性负相关;在高温演化阶段,镜质体反射率  $R_o$  与甲烷碳同位素呈线性正相关,前者的相关系数小于后者,截距的不同则可能反映样品原始演化程度的差异。

3) 上述模拟实验所得到的  $R_o$  与甲烷碳同位素变化规律对气源追踪、确定烃源岩成熟度方面有指导作用,当已知天然气的甲烷碳同位素时,可根据地质背景进行气—源对比和追踪,确定烃源岩成熟度。

参考文献:

- 1 徐永昌,刘文汇,沈平等. 含油气盆地油气同位素地球化学研究概述[J]. 沉积学报,2001,19(2):161~168
- 2 戴金星,戚厚发,宋岩. 鉴别煤成气和油型气的若干指标的初步探讨[J]. 石油学报,1985,6(2):31~38
- 3 Stalh W J, Carey Jr B D. Source rock identification by isotope analyses of natural gases from fields in the Vol Verde and Delaware basins, west Texas[J]. Chemical Geology,1975,16:257~268
- 4 Berner U, Faber E, Stahl W. Mathematical simulation of the

- carbon isotopic fractionation between huminitic coals and related methane [J]. Chemical Geology,1992,94:315~319
- 5 Rooney M A, Claypool G E, Chung H M. Modeling thermogenic gas generation using carbon isotope ratios of natural gas hydrocarbons [J]. Chemical Geology,1995,126:219~232
- 6 Lorant F, Prinzhofer A. Carbon isotopic and molecular constraints on the formation and the expulsion of thermogenic hydrocarbon gases[J]. Chemical Geology,1998,147:249~264
- 7 Tang Y, Perry J K, Jenden P D, et al. Mathematical modeling of stable carbon isotope ratios in mature gases[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,2000,64(5):2673~2687
- 8 Sackett W M, Nakaparksin S, Dalrymple D. Carbon isotope effects in methane production by thermal cracking [A]. In: Hobson G D, Speers G C, eds. Advances in organic geochemistry [C],1970. 37~53
- 9 帅燕华,邹艳荣,彭平安. 天然气甲烷碳同位素动力学模型与地质应用新进展[J]. 地球科学进展,2003,18(3):405~411
- 10 Rohrback B G, Peters K E, Kaplan I R. Geochemistry of artificially heated humic and sapropelic sediments (II): Oil and gas generation[J]. AAPG Bulletin, 1984, 68: 961~970
- 11 Cramer B, Kross B M, Littke R. Modeling isotope fractionation during primary cracking of natural gas: A reaction kinetic approach[J]. Chemical Geology, 1998 149:235~250
- 12 廖玉宏,耿安松,刘德汉等. 煤生烃过程中成熟度引起的碳同位素分馏效应[J]. 石油实验地质, 2007, 29(6):583~588

(编辑 徐文明)



### 《石油实验地质》期刊再次入编《中文核心期刊要目总览》

2008 年 12 月 30 日,《石油实验地质》编辑部收到北京大学图书馆通知,该刊再次入编《中文核心期刊要目总览》2008 年版(即第五版)之石油、天然气工业类核心期刊。这是该刊继 2004 年之后,再次入编该工具书。

《石油实验地质》是我国油气普查、勘探及开发领域的一份学术性、技术性刊物,主要报道与石油地质及实验有关的新理论、新方法、新技术、新成果等,是江苏省一级期刊,中国石化集团优秀期刊。近几年来,该刊影响因子、总被引频次不断攀升,办刊水平日益提高,越来越受到广大读者的喜爱。该刊由中国石化石油勘探开发研究院、中国地质学会石油地质专业委员会主办,中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所承办。

核心期刊的评选工作,是运用科学方法对各种刊物在一定时期内所刊载论文的学术水平和学术影响力进行综合评价的一种科研活动,研究工作量大。北京地区十几所高校图书馆、中国科学院国家科学图书馆、中国社会科学院文献信息中心、中国人民大学书报资料中心、中国学术期刊(光盘版)电子杂志社、中国农业科学院农业信息研究所等相关单位的百余名专家和期刊工作者参加了研究。

《中文核心期刊要目总览》课题组采用定量评价和定性评审相结合的方法对核心期刊进行了综合评价。定量评价指标体系采用了被引量、被摘量、被引量、他引量、被摘率、影响因子、获国家奖或被国内外重要检索工具收录、基金论文比、Web 下载量等 9 个评价指标。选作评价指标统计源的数据库及文摘刊物达 80 余种,统计到的文献数量共计 32400 余万篇次,涉及期刊 12400 余种。参加核心期刊评审的学科专家达 5500 多位。经过定量筛选和专家定性评审,从我国正在出版的中文期刊中评选出 1980 余种核心期刊。

(杨建超)