

在线裂解色谱—同位素比值质谱测定 天然气丙烷位碳同位素及其初步应用

马媛媛^{1,2}, 陶成^{1,2}, 把立强^{1,2}, 王杰^{1,2}, 李吉鹏^{1,2}, 李璐贇^{1,2}, 孙永革^{1,2,3}

1. 中国石化石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214126;

2. 中国石化油气成藏重点实验室, 江苏 无锡 214126;

3. 浙江大学地球科学学院 有机地球化学研究组, 杭州 310027

摘要: 遵循富集、色谱分离、瞬时裂解、同位素比值测试原则, 搭建了气相色谱—裂解—气相色谱同位素比值质谱(GC-Py-GC-IRMS)在线位碳同位素测试系统用以测定特定化合物位碳同位素组成。由于丙烷瞬时裂解严格受控于动力学过程, 因此, 以丙烷为例, 考察不同温度下丙烷裂解转化率以及裂解产物碳同位素组成, 获得该测试系统丙烷的最佳裂解温度为780~820℃, 并根据丙烷裂解动力学分馏模型, 计算获得丙烷位碳同位素组成。对鄂尔多斯盆地大牛地气田已知上古生界煤系成因两件天然气样品丙烷位碳同位素进行了测定, 结果表明, 奥陶系马家沟组五段气藏和石炭—二叠系气藏天然气丙烷中心碳相同的碳同位素组成可能指示二者具有相同的气源, 而石炭—二叠系气藏天然气丙烷端元碳同位素显著富集¹³C, 则指示了其高演化阶段成因特征。研究成果初步展示了丙烷位碳同位素组成在天然气成因研究中具有广阔应用前景。

关键词: 稳定同位素; 位碳同位素; 丙烷; 天然气; 鄂尔多斯盆地

中图分类号: TE135

文献标识码: A

Measurements of position-specific carbon isotopic compositions in propane by on-line Gas Chromatography–Pyrolysis–Gas Chromatography–Isotope Ratio Mass Spectrometer (GC–Py–GC–IRMS) and its preliminary application

MA Yuanyuan^{1,2}, TAO Cheng^{1,2}, BA Liqiang^{1,2}, WANG Jie^{1,2}, LI Jipeng^{1,2}, LI Luyun^{1,2}, SUN Yongge^{1,2,3}

1. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214126, China;

2. SINOPEC Key Laboratory of Petroleum Accumulation Mechanisms, Wuxi, Jiangsu 214126, China;

3. Organic Geochemistry Unit, School of Earth Sciences, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China

Abstract: In this study, an on-line Gas Chromatography–Pyrolysis–Gas Chromatography–Isotope Ratio Mass Spectrometer (GC–Py–GC–IRMS) was established to conduct position-specific isotope analysis (PSIA) by enrichment of compound interested, chromatographic separation, instantaneous pyrolysis and isotope ratio measurement. Propane, as its instantaneous pyrolysis can be kinetically controlled, was selected for tests. The molar conversion (mol%) of propane during pyrolysis and the carbon isotopic compositions of pyrolysis products upon temperature sequence show that the optimal pyrolysis temperature of propane is 780–820 °C for its position-specific carbon isotope analysis. Integrated with carbon isotopic fractionation during the propane pyrolysis, the carbon isotopes of central and terminal carbon were successfully calculated. Two natural gas samples from the Daniudi Gas Field, Ordos Basin were collected for central and terminal carbon isotope measurements in propane. Similar $\delta^{13}\text{C}$ values of central carbon of propane in natural gas from the Ordovician and Carboniferous–Permian reservoirs could be indicative of the same source strata. While ¹³C-enrichment in the terminal C-atom of propane in natural gas from the Carboniferous–Permian reservoirs probably indicates that natural gas accumulated in the Carboniferous–Permian reservoir maybe have experienced a higher thermal maturation compared to that from the Ordovician reservoirs. The results suggest that the PSIA in propane can be a potentially powerful tool to probe the mechanisms on natural gas generation.

Key words: stable isotope; position-specific carbon isotope; propane; natural gas; Ordos Basin

收稿日期: 2021-12-20; 修订日期: 2022-02-10。

作者简介: 马媛媛(1983—), 女, 高级工程师, 从事油气地球化学研究。E-mail: mayuanyuan.syky@sinopec.com。

通信作者: 孙永革(1969—), 男, 教授, 从事有机地球化学研究。E-mail: ygsun@zju.edu.cn。

基金项目: 国家自然科学基金(42030803)和中国石化科技部项目(P21035-1)联合资助。

1 研究现状

天然气分子稳定碳同位素组成本质上是有机母质与热成熟度的函数,尽管运移成藏过程中扩散、降解、阶段聚集等次生因素也对其产生显著影响。传统的天然气地球化学研究主要依据有机质生烃演化过程中 ^{12}C - ^{12}C 键优先断裂这一原则,通过测定整体分子碳链的平均稳定碳同位素组成建立各类判识图版^[1-7]。然而,对于一个给定天然气分子,其整体碳链平均碳同位素与有机质生源和成熟度并不是一个简单的——对应关系或线性关系,由此增加了结果的不确定性。以丙烷分子从干酪根大分子网络断裂为例,如果丙烷中间位碳键合于干酪根大分子,那么,断裂后丙烷端元位碳不发生碳同位素分馏,具有源指示意义,而中间位碳同位素随着成熟度增大而富集 ^{13}C ;反之则是中间位碳同位素具有源指示信息,而端元位碳同位素系热成熟度函数。因此,天然气分子位碳同位素在天然气成因研究中具有巨大应用潜力,已成为近年来天然气地球化学研究的前沿发展方向之一^[8-14]。

分子内特定位置碳同位素分析(position-specific isotope analysis,简称PSIA)是指“测定一个给定分子内特定位置原子的稳定碳同位素组成”。位碳同位素的分析可追溯至1961年,ABELSON和HOERING^[15]首次测定了氨基酸分子内的位碳同位素组成,但由于分析方法繁锁,一直发展较缓慢。直到1997年,THOMAS等^[16]通过搭建气相色谱—裂解—气相色谱同位素比值质谱(GC-Py-GC-IRMS)系统,成功实现了分子位碳同位素的在线测试,由此开始,PSIA进入快速发展阶段。目前,位碳同位素测定方法主要有基于 ^{13}C 定量NMR^[8-9,17-18]、离线化学/酶降解-GC-IRMS^[10,19-20]、Py-GC-IRMS^[11,21-25]以及近几年新发展起来的超高分辨质谱技术^[26-28]等,测定的化合物包括酯、酸、醇、长链烃(C_{11} - C_{31})以及丙烷等。相比较而言,实验室较易实现PSIA测定的方法首选在线裂解GC-IRMS技术,该技术具有分析速度快、操作简单(无特殊纯化、分解或化学转化过程)、需要样品量少等特点,已广泛应用于酯、

酸、醇、丙烷等化合物PSIA测定^[11,16,21-25]。

丙烷是天然气组分中具有特定位置碳同位素的最简单烃类分子。地质体中丙烷的碳同位素组成不仅是母质与热成熟度的函数,而且是油藏中天然气微生物降解的优先目标。已有研究发现原油热裂解^[10,12]和生物降解^[11]可使丙烷中间位碳和端位碳的同位素组成相差高达约19‰。基于CHUNG^[5]的理论模型,并根据丙烷分子在干酪根大分子中的键合状态,PIASECKI等^[28]提出了丙烷裂解的位碳同位素分馏理想模型。目前,丙烷位碳同位素的地质应用仍处于探索阶段,国际上相关应用案例主要出自美国得克萨斯农工大学HORITA所在团队,他们初步分析了美国Woodford和Eagle Ford页岩中天然气丙烷位碳和氢同位素组成,并结合常规天然气组分与同位素资料,提出丙烷位碳、位氢同位素组成可能指示了其干酪根裂解成因,且具有多有机质生源贡献^[8-9,13-14]。国内中科院广州地化所也进行了初步尝试^[25]。本文借用前人成功经验,搭建了一套针对低丙烷含量天然气在线位碳同位素测试装置,并在鄂尔多斯盆地明确气源的大牛地气田中选择了2个典型气藏,对其产出天然气丙烷的位碳同位素组成进行测定和初步地质解释。

2 样品与地质背景

选用标准天然气样品G用以确定系统各类参数和条件的优化,该标准气体是中国石油行业天然气碳同位素分析标准比对样品。在目前缺乏位碳同位素标样的情况下,本研究选择该气体作为间接标准,因为计算位碳同位素过程,丙烷碳同位素组成仍是关键。同时,有此标准,可以实现不同实验室之间,以及同一实验室不同时间段测试结果的对比性。研究最后对2个鄂尔多斯盆地天然气样品进行常规天然气组分、烷烃气碳同位素和丙烷位碳同位素的测定,并对结果进行了初步解释。鄂尔多斯盆地天然气样品分别选自大牛地气田DPF-305井下奥陶统马家沟组马五段储层和D12-8井石炭—二叠系储层,丙烷含量分别为0.37%和1.92%,样品基础分析数据见表1。

表1 天然气样品基础数据
Table 1 Basic data of natural gas samples

样品	层位	天然气组分含量/%										碳同位素 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}/\text{‰}$		
		H_2	N_2	CO_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	$i\text{C}_4\text{H}_{10}$	$n\text{C}_4\text{H}_{10}$	$i\text{C}_5\text{H}_{12}$	$n\text{C}_5\text{H}_{12}$	C_1	C_2	C_3
G		12.89	2.82	0.84	73.64	4.03	2.35	0.58	1.77	0.36	0.71	-44.3	-40.5	-34.3
DPF-305	O_1m^5	0.13	0.01	4.48	92.78	2.15	0.37		0.08			-37.5	-27.4	-27.5
D12-8	$\text{P}_{1s}^1 - \text{P}_{1x}^1$	0.33	0.14	2.18	87.81	6.72	1.92	0.30	0.45		0.15	-37.2	-25.6	-25.5

大牛地气田位于鄂尔多斯盆地北部,在上古生界致密碎屑岩储集层和下古生界奥陶系风化壳均发现高产工业气流。上古生界主要产气层自上而下为二叠系下石盒子组的盒 3 段(P_1x^3)、盒 2 段(P_1x^2)、盒 1 段(P_1x^1),二叠系山西组的山 2 段(P_1s^2)、山 1 段(P_1s^1),石炭系太原组的太 2 段(C_3t^2)、太 1 段(C_3t^1)^[29-31]。下古生界主要产气层位为奥陶系马家沟组马五 1-2 亚段($O_1m_1^1 - O_1m_2^2$)、马五 5 亚段($O_1m_5^5$)等,少数井在马五 7 亚段($O_1m_7^7$)以及马四段(O_1m^4)等盐下组合也见低产工业气流^[31-32]。前人针对大牛地上古生界天然气来源已开展了大量卓有成效的工作,普遍认为来自上古生界石炭—二叠系(C-P)煤系烃源岩(煤层、碳质泥岩、暗色泥岩)^[29-30,33-35],但对下古生界储层气源仍有较大分歧^[31-32,36-38]。一种观点是以上古生界煤系烃源岩来源为主的煤型气^[38];一种是以下古生界海相碳酸盐岩为主的油型气^[36]。较为被大家认可的观点为油型气和煤型气的混源气^[31-32,37],其中下古生界油型气属于原油二次裂解气,可能来源于奥陶系马家沟组(O_1m)盐下烃源岩;下古生界煤型气可能来自于上古生界石炭—二叠系煤系烃源岩^[32]。本文利用天然气中丙烷的位碳同位素技术进行分析研究。

3 分析系统及实验方法

遵循富集、色谱分离、裂解、同位素比值测试原则搭建气相色谱—裂解—气相色谱同位素比值质谱(GC-Py-GC-IRMS)在线位碳同位素测试系统(图 1),主要包括一个富集—色谱分离装置、一个裂解炉、气相色谱—同位素比值质谱仪和计算机控制系统。由图 1 可见,前端富集装置引入气相色谱 1,用于富集丙烷及分离天然气组分,通过四通阀时间切割获得丙烷组分进入裂解炉(CARBOLITE

EUROTHERM,英国,控温精度 $\pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$),并在设定的温度下对丙烷进行裂解,裂解管的出口端经一个超惰性 Y 型压合分流器分为两路,分别进入气相色谱 2 的柱 2 和柱 3,其中色谱柱 2 与 FID 检测器相连,用于检测裂解产物组成;色谱柱 3 进同位素比值质谱仪,用于测定裂解产物的碳同位素比值。通过色谱、裂解炉、色谱质谱各自功能的集成,联机实现了天然气中丙烷分离提取—高温裂解—产物分离—色谱 FID 与稳定碳同位素测试等一体化连续过程,并结合碳同位素分馏模型获得丙烷位碳同位素组成。

气相色谱分析在 Agilent 7890A 气相色谱仪上完成。色谱柱为 HP-PLOT-Q (30 m \times 0.32 mm \times 20 μm),色谱程序升温条件:始温 40 $^\circ\text{C}$,恒温 1 min,然后以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 150 $^\circ\text{C}$,保持 1 min,再以 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 250 $^\circ\text{C}$,保持 5 min;进样口温度 110 $^\circ\text{C}$,分流进样(分流比 2:1),高纯氦为载气,柱流速 1.0 mL/min, FID 检测器。化合物的定性依据 GBW 04480 标气出峰的保留时间并经文献[25]对比确定。碳同位素测定在连接 Agilent 7890A 气相色谱仪的热电 Delta V Advantage 同位素比值质谱仪上完成。色谱程序升温条件:始温 40 $^\circ\text{C}$,恒温 19 min,然后以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 150 $^\circ\text{C}$,保持 1 min,再以 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 250 $^\circ\text{C}$,保持 5 min;高纯氦为载气,柱流速 2.0 mL/min,分流进样(分流比 15:1)。经色谱分离后的丙烷首先进入 CARBOLITE EUROTHERM 裂解炉,分别在实验设定温度下进行裂解,裂解产物一部分进入气相色谱检测裂解产物组成,另一部分进入同位素质谱氧化炉(温度 960 $^\circ\text{C}$)被转化为 CO_2 ,测定裂解产物分子碳同位素组成。采用 VPDB 标准,每个样品至少获得 2 次平行测试,标准偏差一般小于 $\pm 0.2\%$ 。每天进行 9 组校准气测试,同时用标准气体 G 监控仪器的稳定性和分析精度。

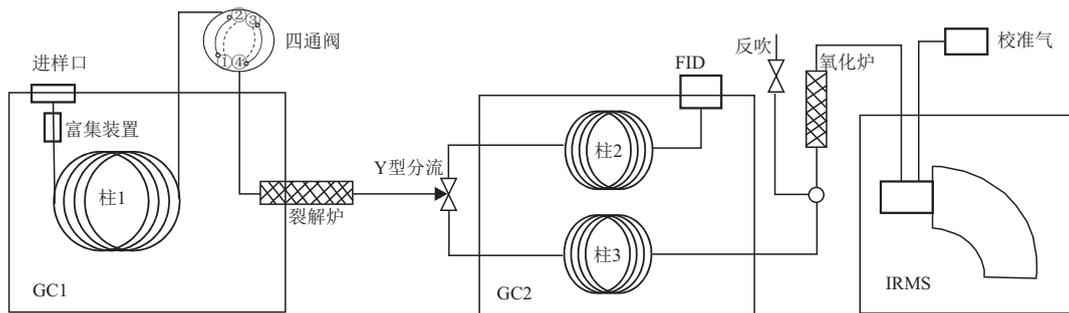


图 1 气相色谱—裂解—气相色谱同位素比值质谱(GC-Py-GC-IRMS)在线位碳同位素测试系统示意

Fig.1 On-line determination using Gas Chromatography-Pyrolysis-Gas Chromatography-Isotope Ratio Mass Spectrometer (GC-Py-GC-IRMS)

4 结果与讨论

4.1 丙烷裂解温度确定

丙烷裂解温度的确定需要综合考虑丙烷裂解转化率和仪器响应两方面因素,即既要满足在选定的裂解温度下尽量不发生二次裂解,又要有足够量的裂解碎片来满足 GC-IRMS 检测的需求。GILBERT 等^[24]的实验方案中确定为 850 °C,在此温度下丙烷摩尔转化率约为 30%,可忽略碳交换,裂解碎片生成量较大且 $\delta^{13}\text{C}$ 标准偏差小于 0.5‰。LI 等^[25]的实验过程确定为 800~840 °C,此温度范围内丙烷摩尔转化率约为 35%~65%,裂解碎片生成量既满足 IRMS 检测要求且二次裂解反应程度较低。因此,丙烷裂解温度在很大程度上依赖于不同实验室已有设备的特性。本研究通过标准天然气样品 G 在 620~900 °C 温度区间内,以间隔 20 °C 获得的丙烷摩尔转化率,确定本系统的最佳裂解温度为 780~820 °C。对丙烷裂解碎片的生成和丙烷裂解摩尔转化率计算结果表明(图 2),当裂解温度达到 700 °C 时,丙烷开始裂解(2.60%),产生较少的裂解碎片(3.70%),裂解产物主要有甲烷、乙烯、丙烯以及极少量的乙烷;随着温度的升高,丙烷裂解程度逐渐增大,残余丙烷相对摩尔含量降低,丙烷摩尔转化率显著提高。当裂解温度达到 820 °C,检测到的丙烷裂解产物主要有甲烷、乙烯、乙烷、丙烯和残余丙烷,微量乙炔的出现指示二次裂解反应的发生(图 3),此时,丙烯和乙烷的摩尔产率分别开始下降,说明两者在此温度下的降解速率大于生成速率或者反应机理发生了改变。至 840 °C 时,乙炔、丙二烯、丙炔以及其他长链烃类的广泛检出,指示丙烷在更高温度下裂解过程中发生显著的裂解—缩聚反应。因此,本研究以 820 °C 为丙烷裂解

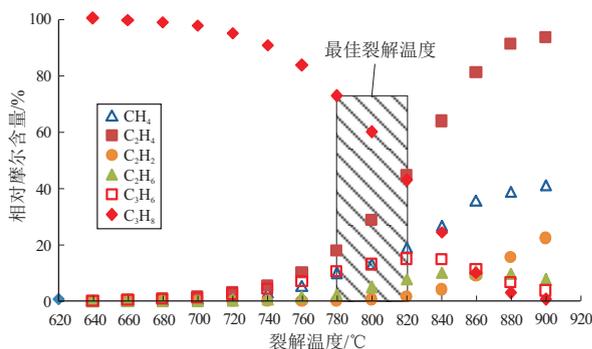


图 2 天然气样品 G 中丙烷在不同裂解温度下产物及残余丙烷的相对摩尔含量

Fig.2 Relative molar concentration (mol%) of fragments and residual propane from propane pyrolysis of natural gas sample G at different temperatures

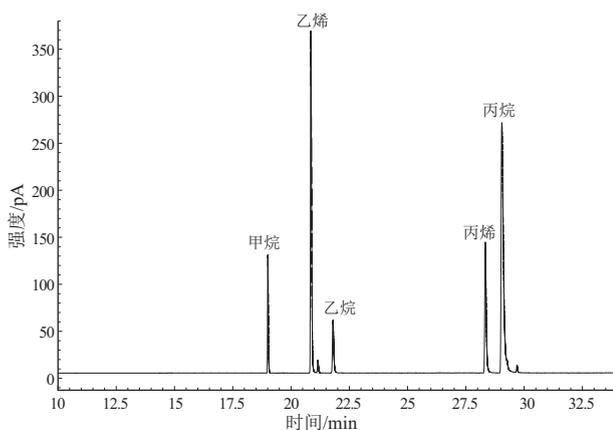


图 3 天然气样品 G 中丙烷在 820 °C 裂解产物的气相色谱图

Fig.3 Gas chromatogram of pyrolysis products from propane in natural gas sample G at 820 °C

发生最小二次裂解反应的最高温度。实验测得 780, 800, 820 °C 3 个温度点对应的丙烷摩尔转化率分别为 27.6%, 40.3%, 57.2%。

4.2 丙烷位碳同位素测定

理论与实验均已清晰揭示丙烷裂解产物与丙烷的关系,裂解产物中甲烷和乙烷均来自于丙烷端元碳,裂解过程的碳同位素分馏主要由丙烷裂解过程产生的甲基自由基加成反应引起^[24-25](图 4)。因此,定义丙烷生成裂解产物的分馏因子 ϵ_1 、 ϵ_2 、 ϵ_3 ,分别对应丙烷生成甲烷、乙烯以及由此产物分解产生的同位素分馏(ϵ_1),丙烷生成丙烯(ϵ_2)以及由端位甲基自由基生成乙烷产生的同位素分馏(ϵ_3),忽略达到一定高温乙烷脱氢形成丙烯反应,由此进行产物的碳同位素校正计算,并根据质量平衡原理获得的丙烷裂解产物摩尔产率,计算出丙烷端元碳和中间碳的碳同位素值^[24-25]。本研究不同温度下丙烷裂解产物及残余丙烷的碳同位素值见图 5,740 °C 以下由于裂解产物浓度低于同位素质谱仪的检测限,只有部分裂解产物获得碳同位

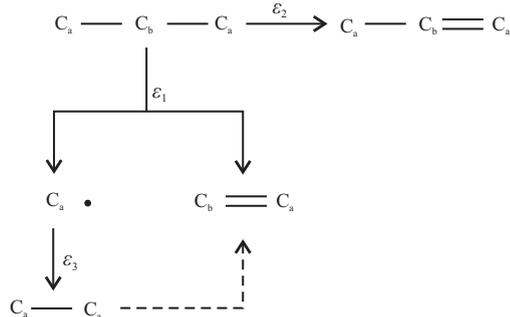


图 4 丙烷瞬时裂解反应过程与产物特征^[24-25]

Fig.4 Process and product characteristics of propane instantaneous pyrolytic reactions

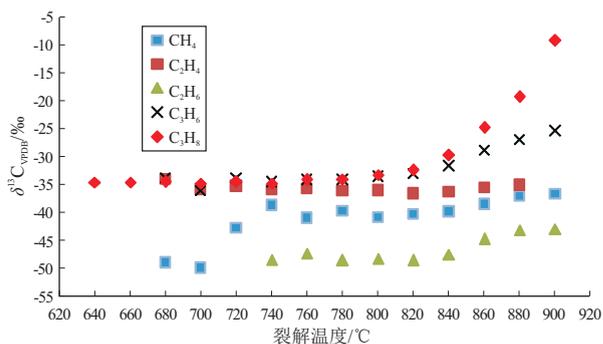


图 5 丙烷在不同裂解温度下产物及残余丙烷的碳同位素值

Fig.5 $\delta^{13}\text{C}$ values of residual propane and its pyrolytic fragments at different temperatures

素数据。因此,图 5 列出的主要是 740~900 °C 之间裂解产物与残余丙烷的碳同位素值。由图 5 可见,丙烷裂解产物及残余丙烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 变化趋势基本一致,即随着温度升高,裂解产物及残余丙烷倾向于富集¹³C,符合热解动力学同位素分馏机制。根据以上原理计算获得的标准天然气样 G 中丙烷位碳同位素组成见表 2,进一步利用位碳同位素值进行碳链平均后的丙烷碳同位素组成与常规测定的丙烷碳同位素值进行了比较,最佳裂解温度区间内二者碳同位素偏差小于 0.2‰,从一个侧面说明该系统和相应方法测定丙烷位碳同位素是可行的。高温阶段产生大的碳同位素偏差(900 °C 时达 0.4‰)可能与缩聚反应产生的碳丢失有关(表 2)。

4.3 丙烷位碳同位素组成的初步应用

大牛地气田奥陶系马家沟组气样的乙烷碳同位素分布范围较宽,根据传统判识,其中部分样品乙烷碳同位素值较高(>-28.0‰),具有上古生界煤成气特征;而另一部分样品的乙烷碳同位素值较低(<-28.0‰),具有油型气特征^[32]。本研究系统分析了大牛地气田 DPF-305 井奥陶系马五段碳酸

盐岩储层和 D12-8 井石炭—二叠系碎屑岩储层的天然气分子及其碳同位素组成,并测定了丙烷位碳同位素。相比较而言,奥陶系马五段储层天然气具有更高的干燥系数,甲烷含量达到 92.78%,干燥系数为 0.97(表 1)。如果是同源背景,且忽略次生改造作用,那么,根据干燥系数特征,奥陶系马五段储层天然气显然形成于更高的热演化阶段。然而,二者甲烷碳同位素组成十分一致,并没有体现成熟度差异(图 6)。DPF-305 井马五段天然气乙烷碳同位素显著轻于 D12-8 井石炭—二叠系储层天然气乙烷碳同位素组成,前者为 -27.4‰,显示倾向于油型气的贡献增大;而 D12-8 井石炭—二叠系储层天然气乙烷碳同位素值为 -25.6‰,可能属于典型煤成气成因天然气。因此,奥陶系马五段储层天然气高的干燥系数是否受其他次生作用或源的影响

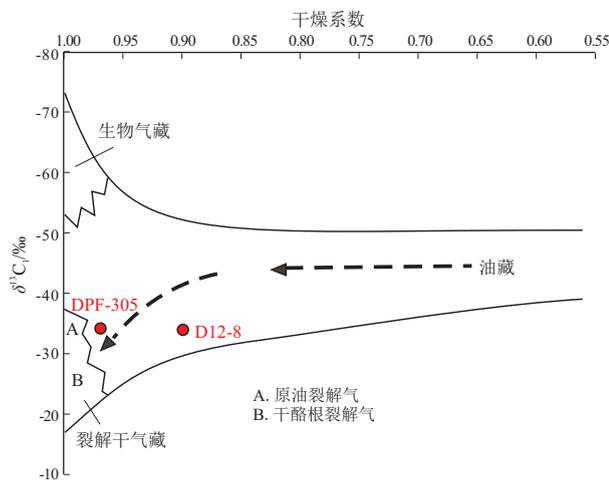


图 6 鄂尔多斯盆地大牛地气田奥陶系马五段与石炭—二叠系储集层天然气成因判识图^[39]

Fig.6 Genetic identification of natural gas in 5th member of Ordovician Majiagou Formation and Carboniferous-Permian reservoirs, Daniudi Gas Field, Ordos Basin

表 2 标准天然气样 G 中丙烷裂解分馏因子及位碳同位素组成
Table 2 Enrichment factors and absolute $\delta^{13}\text{C}$ values of position-specific carbons of propane pyrolysis in standard natural gas G %‰

裂解温度/°C	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3	$\delta^{13}\text{C}_a$	$\delta^{13}\text{C}_b$	计算值 $\delta^{13}\text{C}_{\text{丙烷}}$	实测值 $\delta^{13}\text{C}_{\text{丙烷}}$	偏差
740	-5.3	-0.1	-6.7	-36.5	-30.1	-34.4	-34.3	0.1
760	-5.7	0.3	-4.1	-37.5	-28.2	-34.4	-34.3	0.1
780	-5.9	0.2	-5.9	-36.9	-29.6	-34.4	-34.3	0.1
800	-6.3	0.9	-4.2	-37.7	-28.1	-34.3	-34.3	0.2
820	-6.9	1.4	-4.6	-37.1	-29.3	-34.5	-34.3	0.2
840	-6.1	2.8	-4.3	-37.0	-29.6	-34.5	-34.3	0.2
860	-4.2	5.7	-4.0	-36.6	-30.5	-34.5	-34.3	0.2
880	-2.8	7.5	-4.1	-36.3	-31.0	-34.6	-34.3	0.3
900	-1.2	9.3	-4.6	-37.1	-29.8	-34.7	-34.3	0.4

注: ϵ_1 、 ϵ_2 、 ϵ_3 分别为丙烷瞬时裂解的 3 个主要反应的分馏因子(见图 4); $\delta^{13}\text{C}_a$ 为丙烷端位碳同位素值; $\delta^{13}\text{C}_b$ 为丙烷中间位碳同位素值。

表3 鄂尔多斯盆地大牛地气田天然气样品丙烷位碳同位素组成

Table 3 Absolute $\delta^{13}\text{C}$ values of position-specific carbons of propane in Daniudi Gas Field, Ordos Basin

样品号	层位	$\delta^{13}\text{C}_a$	$\delta^{13}\text{C}_b$	$\delta^{13}\text{C}_a - \delta^{13}\text{C}_b$	计算值 $\delta^{13}\text{C}_{\text{丙烷}}$	实测值 $\delta^{13}\text{C}_{\text{丙烷}}$
DPF-305	O_1m^5	-27.1	-28.9	1.8	-27.7	-27.5
D12-8	$\text{P}_1\text{s}^1 - \text{P}_1\text{x}^1$	-23.4	-29.6	6.2	-25.4	-25.5

响,是一个值得深入研究的问题。

丙烷位碳同位素揭示 DPF-305 井马五段储层和 D12-8 井石炭—二叠系储层天然气丙烷中心碳同位素比较一致,分别为-28.9‰和-29.6‰;而端元碳同位素组成相差较大,DPF-305 井为-27.1‰,D12-8 井为-23.4‰,二者相差 3.7‰(表 3)。如果丙烷端位碳键合于干酪根大分子,那么,断裂后丙烷中间碳不发生碳同位素分馏,具有源指示意义,而端位碳在热演化进程中,由于遵循 $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$ 优先断裂原则, ^{13}C 随着成熟度增大趋向于相对富集 ^{13}C ;反之则是端位碳同位素具有源指示信息,而中间碳同位素系热成熟度函数。假设大牛地气田符合前者模型,那么,二者丙烷中心碳同位素组成的一致性揭示具有同源性,而端元碳同位素组成反映热演化进程。由表 3 可见,奥陶系马五段天然气丙烷端元碳同位素相对富集 ^{12}C ,石炭—二叠系储层天然气丙烷端元碳同位素则相对富集 ^{13}C ,可能指示奥陶系马五段天然气为煤系烃源岩早期演化阶段产物,而 D12-8 井石炭—二叠系天然气藏紧邻煤系烃源层,储集层中聚集的是热演化程度更高阶段的产物。反之,如果应用后者模型,那么,指示 DPF-305 井马五段储层和 D12-8 井石炭—二叠系储层天然气不同源。因此,结论性的认识需要通过更多的样品,并结合实际地质背景进行数据解释,以获得最终结果。然而,该初步研究结果从一个侧面反映了丙烷位碳同位素在有机质源与成熟度指示上,可能较传统天然气分子碳同位素具有更高的灵敏度和响应性,使其在复杂天然气的成因及来源判识上具有更大的优势。

5 结论

(1) 基于丙烷瞬时裂解的分子动力学过程,并借助前人研究成果,成功搭建了在线位碳同位素测试的气相色谱—裂解—气相色谱同位素比值质谱(GC-Py-GC-IRMS)系统。

(2) 以标准气体为基础,优化了该系统丙烷位碳同位素测试的实验条件,提出 780~820 °C 为该系系统丙烷最佳裂解温度。该温度既确保二次裂解

发生概率的最小性,又满足 GC-IRMS 检测限。

(3) 对鄂尔多斯盆地大牛地气田 2 个典型天然气藏天然气丙烷位碳同位素组成进行了测定和初步解释。研究结果表明,丙烷位碳同位素在有机质源与成熟度指示上可能较传统天然气分子碳同位素具有更高的灵敏度和响应性,在复杂含油气盆地天然气成因成藏过程研究中具有巨大应用前景。

参考文献:

- [1] GALIMOV E M, IVLEV A A, KUZNETSOVA N G. Carbon isotope composition of gaseous hydrocarbons in petroleum and the problem of their origin[J]. *Geochem Int*, 1970, 7: 594-603.
- [2] STAHL W, CAREY B D. Source-rock identification by isotope analyses of natural gases from fields in the Val Verde and Delaware basins, West Texas[J]. *Chemical Geology*, 1975, 16(4): 257-267.
- [3] SCHOELL M. The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44(5): 649-661.
- [4] 戴金星, 戚厚发, 宋岩. 鉴别煤成气和油型气若干指标的初步探讨[J]. *石油学报*, 1985, 6(2): 31-38.
DAI Jinxing, QI Houfa, SONG Yan. On the indicators for identifying gas from oil and gas from coal measure[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 1985, 6(2): 31-38.
- [5] CHUNG H M, GORMLY J R, SQUIRES R M. Origin of gaseous hydrocarbons in subsurface environments: theoretical considerations of carbon isotope distribution[J]. *Chemical Geology*, 1988, 71(1/3): 97-104.
- [6] WHITICAR M J. Correlation of natural gases with their sources [M]//MAGOON L B, DOW W G. AAPG memoir 60, the petroleum system—from source to trap. Tulsa: American Association of Petroleum Geologists, 1994: 261-283.
- [7] 宋岩, 徐永昌. 天然气成因类型及其鉴别[J]. *石油勘探与开发*, 2005, 32(4): 24-29.
SONG Yan, XU Yongchang. Origin and identification of natural gases [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2005, 32(4): 24-29.
- [8] LIU Changjie, MCGOVERN G P, LIU Peng, et al. Position-specific carbon and hydrogen isotopic compositions of propane from natural gases with quantitative NMR[J]. *Chemical Geology*, 2018, 491: 14-26.
- [9] LI Xiaoqiang, MCGOVERN G P, HORITA J. Kinetics of propane cracking and position-specific isotope fractionation: insights into the origins of natural gases [J]. *Organic Geochemistry*, 2021,

- 155;104234.
- [10] GAO Li, HE Panqing, JIN Yanqi, et al. Determination of position-specific carbon isotope ratios in propane from hydrocarbon gas mixtures [J]. *Chemical Geology*, 2016, 435: 1–9.
- [11] GILBERT A, LOLLAR B S, MUSAT F, et al. Intramolecular isotopic evidence for bacterial oxidation of propane in subsurface natural gas reservoirs [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2019, 116 (14): 6653–6658.
- [12] PETERSON B K, FORMOLO M J, LAWSON M. Molecular and detailed isotopic structures of petroleum; kinetic Monte Carlo analysis of alkane cracking [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 243: 169–185.
- [13] LIU Changjie, LIU Peng, MCGOVERN G P, et al. Molecular and intramolecular isotope geochemistry of natural gases from the Woodford shale, Arkoma Basin, Oklahoma [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 255: 188–204.
- [14] ZHAO Heng, LIU Changjie, LARSON T E, et al. Bulk and position-specific isotope geochemistry of natural gases from the Late Cretaceous Eagle Ford shale, south Texas [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2020, 122: 104659.
- [15] ABELSON P H, HOERING T C. Carbon isotope fractionation in formation of amino acids by photosynthetic organisms [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1961, 47(5): 623–632.
- [16] CORSO T N, BRENNAN J T. High-precision position-specific isotope analysis [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1997, 94(4): 1049–1053.
- [17] GILBERT A, HATTORI R, SILVESTRE V, et al. Comparison of IRMS and NMR spectrometry for the determination of intramolecular ^{13}C isotope composition: application to ethanol [J]. *Talanta*, 2012, 99: 1035–1039.
- [18] GILBERT A, YAMADA K, YOSHIDA N. Exploration of intramolecular ^{13}C isotope distribution in long chain *n*-alkanes (C_{11} – C_{31}) using isotopic ^{13}C NMR [J]. *Organic Geochemistry*, 2013, 62: 56–61.
- [19] ROSSMANN A, BUTZENLECHNER M, SCHMIDT H L. Evidence for a nonstatistical carbon isotope distribution in natural glucose [J]. *Plant Physiology*, 1991, 96: 609–614.
- [20] HUANG D S, WU S H, WANG Y S, et al. Determination of the carbon kinetic isotope effects on propane hydroxylation mediated by the methane monooxygenases from *Methylococcus capsulatus* (Bath) by using stable carbon isotopic analysis [J]. *ChemBioChem*, 2002, 3(8): 760–765.
- [21] CORSO T N, LEWIS B A, BRENNAN J T. Reduction of fatty acid methyl esters to fatty alcohols to improve volatility for isotopic analysis without extraneous carbon [J]. *Analytical Chemistry*, 1998, 70(18): 3752–3756.
- [22] HATTORI R, YAMADA K, KIKUCHI M, et al. Intramolecular carbon isotope distribution of acetic acid in vinegar [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59 (17): 9049–9053.
- [23] GILBERT A, YAMADA K, YOSHIDA N. Accurate method for the determination of intramolecular ^{13}C isotope composition of ethanol from aqueous solutions [J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85: 6566–6570.
- [24] GILBERT A, YAMADA K, SUDA K, et al. Measurement of position-specific ^{13}C isotopic composition of propane at the nanomole level [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 177: 205–216.
- [25] LI Yun, ZHANG Lin, XIONG Yongqiang, et al. Determination of position-specific carbon isotope ratios of propane from natural gas [J]. *Organic Geochemistry*, 2018, 119: 11–21.
- [26] PIASECKI A, SESSIONS A L, LAWSON M, et al. Analysis of the site-specific carbon isotope composition of propane by gas source isotope ratio mass spectrometer [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 188: 58–72.
- [27] PIASECKI A, SESSIONS A, PETERSON B, et al. Prediction of equilibrium distributions of isotopologues for methane, ethane and propane using density functional theory [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 190: 1–12.
- [28] PIASECKI A, SESSIONS A, LAWSON M, et al. Position-specific ^{13}C distributions within propane from experiments and natural gas samples [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 220: 110–124.
- [29] LIU Quanyou, JIN Zhijun, MENG Qingqiang, et al. Genetic types of natural gas and filling patterns in Daniudi gas field, Ordos Basin, China [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2015, 107: 1–11.
- [30] WU Xiaoqi, LIU Quanyou, ZHU Jianhui, et al. Geochemical characteristics of tight gas and gas-source correlation in the Daniudi gas field, the Ordos Basin, China [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2017, 79: 412–425.
- [31] 孙晓, 王杰, 陶成, 等. 鄂尔多斯盆地大牛地地下古生界天然气地球化学特征及其来源综合判识 [J]. *石油实验地质*, 2021, 43(2): 307–314.
- SUN Xiao, WANG Jie, TAO Cheng, et al. Evaluation of geochemical characteristics and source of natural gas in Lower Paleozoic, Daniudi area, Ordos Basin [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2021, 43(2): 307–314.
- [32] WU Xiaoqi, ZHU Jianhui, NI Chunhua, et al. Genetic types and sources of Lower Paleozoic natural gas in the Daniudi gas field, Ordos Basin, China [J]. *Energy Exploration & Exploitation*, 2017, 35(2): 218–236.
- [33] 戴金星, 邹才能, 陶士振, 等. 中国大气田形成条件和主控因素 [J]. *天然气地球科学*, 2007, 18(4): 473–484.
- DAI Jinxing, ZOU Caineng, TAO Shizhen, et al. Formation conditions and main controlling factors of large gas fields in China [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2007, 18(4): 473–484.
- [34] 杨华, 刘新社. 鄂尔多斯盆地古生界煤成气勘探进展 [J]. *石油勘探与开发*, 2014, 41(2): 129–137.
- YANG Hua, LIU Xinshe. Progress of Paleozoic coal-derived gas exploration in Ordos Basin, West China [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2014, 41(2): 129–137.

- JIN Li, MISHARA R K, KUBIC R. In-situ EBSD analysis on the microstructures during deformation [J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2008, 27(6): 439-442.
- [26] NOWELL M M, WRIGHT S L. Phase differentiation via combined EBSD and XEDS [J]. Journal of Microscopy, 2005, 213(3): 296-305.
- [27] ASPIROZ M D, LLOYD G E, FERNÁNDEZ C. Development of lattice preferred orientation in clinoamphiboles deformed under low-pressure metamorphic conditions. A SEM/EBSD study of metabasites from the Aracena metamorphic belt (SW Spain) [J]. Journal of Structural Geology, 2007, 29(4): 629-645.
- [28] ZAEFFERER S, WRIGHT S L. 3D characterization of crystallographic orientation in polycrystals via EBSD [J]. Chinese Journal of Stereology and Image Analysis, 2007, 12(4): 233-238.
- [29] 刘俊来, 曹淑云, 邹运鑫, 等. 岩石电子背散射衍射 (EBSD) 组构分析及应用 [J]. 地质通报, 2008, 27(10): 1638-1645. LIU Junlai, CAO Shuyun, ZOU Yunxin, et al. EBSD analysis of rock fabrics and its application [J]. Geological Bulletin of China, 2008, 27(10): 1638-1645.
- [30] HEIDELBACH F, KUNZE K, WENK H R. Texture analysis of a recrystallized quartzite using electron diffraction in the scanning electron microscope [J]. Journal of Structural Geology, 2000, 22(1): 91-104.
- [31] LLOYD G E. Grain boundary contact effects during faulting of quartzite: an SEM/EBSD analysis [J]. Journal of Structural Geology, 2000, 22(11/12): 1675-1693.
- [32] MAINPRICE D, BASCOU J, CORDIER P, et al. Crystal preferred orientations of garnet; comparison between numerical simulations and electron back-scattered diffraction (EBSD) measurements in naturally deformed eclogites [J]. Journal of Structural Geology, 2004, 26(11): 2089-2102.
- [33] TOY V G, PRIOR D J, NORRIS R J. Quartz fabrics in the Alpine Fault mylonites: influence of pre-existing preferred orientations on fabric development during progressive uplift [J]. Journal of Structural Geology, 2008, 30(5): 602-621.
- [34] 许志琴, 王勤, 梁凤华, 等. 电子背散射衍射 (EBSD) 技术在大陆动力学研究中的应用 [J]. 岩石学报, 2009, 25(7): 1721-1736. XU Zhiqin, WANG Qin, LIANG Fenghua, et al. Electron backscatter diffraction (EBSD) technique and its application to study of continental dynamics [J]. Acta Petrologica Sinica, 2009, 25(7): 1721-1736.
- [35] MICHAEL J, SCHISCHKA J, ALTMANN F. HKL technology EBSD application catalogue [M]. Hobro, Denmark: HKL Technology, 2003.
- [36] BURKHARD M. Calcite twins, their geometry, appearance and significance as stress-strain markers and indicators of tectonic regime: a review [J]. Journal of Structural Geology, 1993, 15(3/5): 351-368.
- [37] 陈世悦. 矿物岩石学 [M]. 东营: 中国石油大学出版社, 2002. CHEN Shiyue. Mineralogy petrology [M]. Dongying: China University of Petroleum Press, 2002.
- [38] 戴俊生. 构造地质学及大地构造 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2006. DAI Junsheng. Structural geology and tectonics [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2006.
- [39] 董大忠, 施振生, 孙莎莎, 等. 黑色页岩微裂缝发育控制因素: 以长宁双河剖面五峰组—龙马溪组为例 [J]. 石油勘探与开发, 2018, 45(5): 763-774. DONG Dazhong, SHI Zhensheng, SUN Shasha, et al. Factors controlling microfractures in black shale: a case study of Ordovician Wufeng Formation Silurian Longmaxi Formation in Shuanghe profile, Changning area, Sichuan Basin, SW China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2018, 45(5): 763-774.
- [40] 梁峰, 邱岫晰, 戴赟, 等. 四川盆地志留统龙马溪组页岩纳米孔隙发育特征及主控因素 [J]. 石油实验地质, 2020, 42(3): 451-458. LIANG Feng, QIU Xunxi, DAI Yun, et al. Characteristics and main controls of nano-pores in the Lower Silurian Longmaxi shale, Sichuan Basin [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2020, 42(3): 451-458.

(编辑 徐文明)

(上接第 356 页)

- [35] 杨智, 何生, 邹才能, 等. 鄂尔多斯盆地北部大牛地气田成岩成藏耦合关系 [J]. 石油学报, 2010, 31(3): 373-378. YANG Zhi, HE Sheng, ZOU Caineng, et al. Coupling relationship between reservoir diagenesis and natural gas accumulation of Daniudi Gas Field in North Ordos Basin [J]. Acta Petrologica Sinica, 2010, 31(3): 373-378.
- [36] 黄第藩, 熊传武, 杨俊杰, 等. 鄂尔多斯盆地中部气田气源识别和天然气成因类型 [J]. 天然气工业, 1996, 16(6): 1-5. HUANG Difan, XIONG Chuanwu, YANG Junjie, et al. Gas source discrimination and natural gas genetic types of Central Gas Field in E' Erduosi Basin [J]. Natural Gas Industry, 1996, 16(6): 1-5.
- [37] 李贤庆, 胡国艺, 李剑, 等. 鄂尔多斯盆地中部气田天然气混源的地球化学标志与评价 [J]. 地球化学, 2003, 32(3): 282-290. LI Xianqing, HU Guoyi, LI Jian, et al. Geochemical indexes and evaluation of mixed origin natural gases from Central Gas Field in the Ordos Basin [J]. Geochimica, 2003, 32(3): 282-290.
- [38] DAI Jinxing, LI Jian, LUO Xia, et al. Stable carbon isotope compositions and source rock geochemistry of the giant gas accumulations in the Ordos Basin, China [J]. Organic Geochemistry, 2005, 36(12): 1617-1635.
- [39] TISSOT B P, WELTE D H. Petroleum formation and occurrence [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1984.

(编辑 徐文明)