

文章编号: 1000-0747(2020)05-0000-12 DOI: 10.11698/PED.2020.05.00

# 天然气形成过程中碳同位素分馏机理 ——来自热模拟实验的地球化学证据

彭威龙<sup>1,2,3</sup>, 刘全有<sup>2</sup>, 胡国艺<sup>3</sup>, 吕玥<sup>3</sup>, 朱东亚<sup>2</sup>, 孟庆强<sup>2</sup>, 郭丰涛<sup>2</sup>, 王若丽<sup>4</sup>

(1. 页岩油气富集机理与有效开发国家重点实验室, 北京 100083; 2. 中国石化石油勘探开发研究院, 北京 100083; 3. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083; 4. 中国石油天然气股份有限公司长庆油田公司第十一采油厂, 甘肃庆阳 745000)

基金项目: 国家自然科学基金(41902160, 41625009); 国家重大科技专项(2016ZX05007-001); 国家重点研发计划(2017YFC0603102); 中国博士后科学基金项目(2019M650967); 中国科学院A类战略先导科技专项(XDA14010404)

**摘要:** 选取鄂尔多斯盆地低成熟煤样品开展封闭体系黄金管热模拟实验, 分析产物特征, 从实验角度探讨天然碳同位素分馏机理, 分析天然气碳同位素组成“异常”地球化学特征。鄂尔多斯盆地低成熟煤 2 °C/h (慢速) 和 20 °C/h (快速) 升温的烷烃气最大产率分别为 320.74 mL/g 和 230.16 mL/g; 低成熟煤快速升温 and 慢速升温的  $\delta^{13}\text{C}_1$  值分别为 -34.8‰~-23.6‰和 -35.5‰~-24.0‰,  $\delta^{13}\text{C}_2$  值分别为 -28.0‰~-9.0‰和 -28.9‰~-8.3‰,  $\delta^{13}\text{C}_3$  值分别为 -25.8‰~-14.7‰和 -26.4‰~-13.2‰。实验产物中烷烃气在快速升温 550 °C 出现了明显的碳同位素组成系列部分倒转, 其他温度都表现为正碳同位素组成系列。升温系列中  $\delta^{13}\text{C}_1$  表现为先变轻后变重的演化规律,  $\delta^{13}\text{C}_1$  值的非单调性变化是由于早期  $\text{CH}_4$  来源并非单一所致, 可能是有机质的非均质性或者早期富集  $^{12}\text{C}$  和富集  $^{13}\text{C}$  活化能差值的变化形成的同位素分馏效应所致。重烃气碳同位素值的反转既可以发生在高过成熟的页岩气(油型气)中, 也可以发生在煤成气中。结合甲苯热模拟实验, 明确烷烃气在高过成熟阶段重烃气碳同位素值可发生反转和倒转现象。芳香烃脱甲基以及甲基链接所产生的同位素分馏效应可能是高过成熟烷烃气碳同位素组成反转、倒转的重要原因。图 6 表 4 参 56

**关键词:** 热模拟实验; 天然气; 碳同位素组成; 地球化学特征; 低成熟煤; 芳香烃裂解

中图分类号: TE122.2 文献标识码: A

## Mechanism of carbon isotope fractionation in the process of natural gas generation: Geochemical evidence from thermal simulation experiment

PENG Weilong<sup>1,2,3</sup>, LIU Quanyou<sup>2</sup>, HU Guoyi<sup>3</sup>, LYU Yue<sup>3</sup>, ZHU Dongya<sup>2</sup>,  
MENG Qingqiang<sup>2</sup>, GUO Fengtao<sup>2</sup>, WANG Ruoli<sup>4</sup>

(1. State Key Laboratory of Shale Oil and Gas Enrichment Mechanisms and Effective Development, SINOPEC, Beijing 100083, China; 2. Petroleum Exploration and Production Research Institute, SINOPEC, Beijing 100083, China; 3. PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Beijing 100083, China; 4. The Eleventh Oil Extraction Plant, PetroChina Changqing Oilfield Company, Qingyang 745000, China)

**Abstract:** Low maturity coal samples were taken from the Ordos Basin to conduct gold tube thermal simulation experiment in a closed system, and the characteristics of the products were analyzed to find out the fractionation mechanism of carbon isotopes and the causes of abnormal carbon isotopic composition of natural gas. At the heating rates of 2 °C/h (slow) and 20 °C/h (fast), the low maturity coal samples of the Ordos Basin had a maximum yield of alkane gas of 320.74 ml/g and 230.16 ml/g,  $\delta^{13}\text{C}_1$  range of -34.8‰ to -23.6‰ and -35.5‰ to -24.0‰;  $\delta^{13}\text{C}_2$  range of -28.0‰ to -9.0‰ and -28.9‰ to -8.3‰; and  $\delta^{13}\text{C}_3$  range of -25.8‰ to -14.7‰ and -26.4‰ to -13.2‰ respectively. Alkane gas in the thermal simulation products of fast temperature rise process showed obvious partial reversal of carbon isotope series ( $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$ ) at 550 °C, and at other temperatures showed positive carbon isotope series ( $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3$ ). In the two heating processes, the  $\delta^{13}\text{C}_1$  turned lighter first and then heavier, and the non-monotonic variation of the  $\delta^{13}\text{C}_1$  values is because the early  $\text{CH}_4$  is from different parent materials resulted from heterogeneity of organic matter or the activation energy difference of early enriched  $^{12}\text{C}$  and late enriched  $^{13}\text{C}$  (carbon isotope fractionation). The reversal of carbon isotope values of heavy hydrocarbon gas can occur not only in high to over mature shale gas (oil-type gas), but also in coal-derived gas. Through thermal simulation experiment of toluene, it is confirmed that the carbon isotope value of heavy hydrocarbon gas can be reversed in high-over mature stage. The isotope fractionation effect caused by demethylation and methyl linkage of aromatic hydrocarbons may be an important reason for carbon isotope inversion and reversal of alkane gas in the high-over mature stage.

**Key words:** thermal simulation experiment; natural gas; carbon isotope composition; geochemical characteristics; low maturity coal; aromatic hydrocarbon pyrolysis

引用: 彭威龙, 刘全有, 胡国艺, 等. 天然气形成过程中碳同位素分馏机理: 来自热模拟实验的地球化学证据[J]. 石油勘探与开发, 2020, 47(5): 1-12.

PENG Weilong, LIU Quanyou, HU Guoyi, et al. Mechanism of carbon isotope fractionation in the process of natural gas generation: Geochemical evidence from thermal simulation experiment[J]. Petroleum Exploration and Development, 2020, 47(5): 1-12.

## 0 引言

天然气的生成贯穿整个有机质热演化过程, 其形成的深度和温度范围要远大于石油<sup>[1-6]</sup>。尽管经过多年的研究, 天然气形成理论已经取得较大进展, 成因判断得到进一步完善<sup>[7-11]</sup>, 但随着勘探目标逐渐转向深层、非常规油气及构造热液活动复杂区, 新的问题又不断出现<sup>[12]</sup>。例如在高过成熟阶段天然气中常出现地球化学特征“异常”现象, 包括烷烃气碳同位素组成的反转、碳同位素组成系列的倒转, 甚至出现有机成因的负碳同位素组成系列等现象<sup>[13-17]</sup>。国内外学者也对天然气“异常”地球化学现象做了很多探索, 取得了系列成果, 同时也还存在一些争论<sup>[15-19]</sup>, 有学者认为是水岩反应导致的烷烃气碳同位素组成“异常”<sup>[15, 19]</sup>, 也有学者认为是不同来源天然气的混合导致的烷烃气碳同位素组成“异常”<sup>[15]</sup>。鉴于现阶段国内外发现的气藏主要是有机质热演化成因, 而热模拟实验可动态地研究有机质热演化生气的全过程, 即可动态解析天然气形成过程中的同位素组成特征, 因此热模拟实验被认为是研究天然气形成过程中同位素分馏机理研究最为有效的手段之一<sup>[20-28]</sup>。本文主要采用煤的热模拟生气实验分析天然气组分、产率及碳同

位素组成等参数特征, 同时结合前人研究成果探讨天然气形成过程中碳同位素组成分馏机理, 以期进一步深入认识天然气的形成机理, 为天然气勘探提供理论依据。

## 1 实验样品与分析方法

在众多热模拟实验仪器中, 黄金管热模拟体系可以同时模拟温度和压力对有机质热演化的影响, 而且黄金具有化学惰性, 可以防止反应装置对生烃的催化影响, 在高温下黄金亦具有较好的延展性, 因此被认为是目前模拟有机质生气特征最合适的体系之一<sup>[22-28]</sup>。综合考虑后, 笔者选用低成熟煤的黄金管热模拟实验研究天然气形成过程中碳同位素组成分馏机理。

### 1.1 实验样品

实验样品取自鄂尔多斯盆地东部沙坪煤矿下二叠统山西组, 该样品热解参数游离烃 ( $S_1$ )、热解烃 ( $S_2$ )、氢指数 ( $HI$ ) 和氧指数 ( $OI$ ) 等参数见表 1。样品的氢指数为 167 mg/g, 表明该样品有机质类型为倾气型的腐殖型烃源岩。按照黄第藩等煤生烃潜力指数 ( $S_1+S_2$ ) 大于 60 mg/g 是优质气源岩<sup>[3]</sup>标准, 本次研究的低成熟煤样品生烃潜力指数远高于该值, 具有很好的生气潜力。

表 1 鄂尔多斯盆地东部下二叠统山西组低成熟煤样品成熟度、有机碳含量以及热解参数

样品来源	岩性	$R_o/\%$	$TOC/\%$	$T_{max}/^\circ\text{C}$	$S_1/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$S_2/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$HI/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$OI/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
鄂尔多斯盆地	煤	0.55	58.3	424	0.66	97.18	167	2

### 1.2 实验方法

模拟实验装置为黄金管封闭实验体系, 具体实验方法参见文献<sup>[24-25, 29]</sup>。考虑到高过成熟阶段油气系统常产生较大压力, 因此本次实验的设计压力较大, 利用压力传感器调节, 使热模拟实验体系的压力维持在 50 MPa。为了更加全面研究煤的生气过程, 实验设计的温度点较多, 以 320 °C 为第 1 个温度点, 650 °C 为最高温度点, 共设计温度点 16 个。升温程序设定为快速升温 (20 °C/h) 和慢速 (2 °C/h) 升温两种。热模拟实验以及产物分析均在中国石油勘探开发研究院油气地球化学重点实验室完成。

## 2 实验结果

模拟实验气体产率、组分、碳同位素组成等参数如表 2 和表 3 所示。

### 2.1 模拟气体的产率特征

通过对模拟气体的各组分相对含量、总气体含量、进样量及有机质丰度等的地球化学参数的计算, 可以得到样品热模拟气体产物的产率, 进行产率计算可以研究煤样品的生气潜力, 便于对烃源岩进行评价。通过计算, 热模拟煤样品的气体产率见表 2。

该样品在快速升温 and 慢速升温实验中  $\text{CH}_4$  最大产

表2 鄂尔多斯盆地东部下二叠统山西组低成熟煤样品快速升温 and 慢速升温模拟实验气体产物产率特征

升温方式	温度/ °C	气体组分产率/(mL·g <sup>-1</sup> )										烷烃气产率/ (mL·g <sup>-1</sup> )	重烃气产率/ (mL·g <sup>-1</sup> )
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	nC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S		
快速升温	320	0.21								3.37		0.21	
	340	0.62	0.02							3.68		0.64	0.02
	360	1.04	0.08	0.02						4.95		1.13	0.09
	380	2.29	0.42	0.11	0.02	0.02	0.01			15.88	0.03	2.87	0.58
	400	4.52	0.99	0.17	0.01	0.01				14.93		5.70	1.18
	420	11.02	3.34	0.75	0.04	0.06				26.41		15.20	4.18
	440	22.53	6.41	1.58	0.09	0.14	0.01	0.01		30.31		30.78	8.25
	460	36.31	8.48	1.94	0.13	0.16	0.02	0.01		28.30		47.04	10.73
	480	50.80	9.70	1.99	0.10	0.14			0.62	34.86		62.73	11.93
	500	64.36	10.27	1.60	0.07	0.07			1.06	41.15		76.38	12.02
	525	93.92	9.38	0.69	0.02	0				40.87		104.01	10.09
	550	135.4	6.49	0.33	0.06	0.10	0.04	0.04	1.50	51.01		142.44	7.04
	575	167.14	2.27						1.83	54.51		169.40	2.27
	600	194.15	1.08						2.10	49.31		195.24	1.08
625	229.41	0.75	0					2.59	48.27		230.16	0.75	
慢速升温	320	0.45	0.04	0.01					6.22		0.50	0.05	
	340	1.22	0.15	0.02					9.65		1.40	0.18	
	360	3.93	0.93	0.17	0.01	0.01			16.31		5.05	1.11	
	380	8.27	2.47	0.56	0.03	0.06			25.28		11.39	3.13	
	400	20.89	5.41	1.14	0.05	0.10	0.01	0.01	28.11		27.61	6.71	
	420	31.76	7.15	1.55	0.08	0.14	0.01	0.01	34.28		40.70	8.94	
	440	44.67	7.72	1.35	0.08	0.09			0.42	36.69		53.91	9.24
	460	69.41	8.62	1.01	0.06	0.04			0.54	42.48		79.15	9.73
	480	89.91	6.98	0.38	0.02				1.36	43.69		97.28	7.37
	500	118.7	4.58	0.07					1.13	46.80		123.34	4.65
	525	150.6	1.86	0.02					1.39	37.17		152.48	1.88
	550	199.4	0.78	0.05					2.38	40.24		200.22	0.82
	575	236.3	0.77						3.75	35.21	0.34	237.07	0.77
	600	287.12	0.76						5.64	34.12	0.47	287.89	0.76
625	302.26	0.48						6.81	29.05		302.74	0.48	

表3 鄂尔多斯盆地东部下二叠统山西组低成熟煤样品快速和慢速升温模拟实验气体产物相对含量以及碳同位素组成特征

升温方式	温度/°C	气体产物组成特征/%										干燥 系数/%	$\delta^{13}C/\text{‰}$				
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	nC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
快速升温	320	5.95								94.05		100.00					
	340	14.27	0.52							85.21		96.47					
	360	17.07	1.25	0.29						81.39		91.75					
	380	12.18	2.26	0.60	0.08	0.11	0.03	0.02		84.54	0.17	79.66	-32.9				
	400	21.89	4.80	0.84	0.05	0.06				72.37		79.22	-33.5	-28.0	-25.8		
	420	26.48	8.02	1.79	0.09	0.14				63.48		72.49	-34.8	-27.5	-25.4	-25.3	-25.4
	440	36.88	10.50	2.58	0.15	0.23	0.02	0.02		49.61		73.20	-34.8	-26.2	-24.8	-25.8	-25.1
	460	48.19	11.25	2.58	0.17	0.21	0.02	0.01		37.56		77.19	-33.9	-25.5	-23.9	-25.1	-24.0
	480	51.72	9.88	2.02	0.11	0.14			0.64	35.49		80.97	-32.2	-24.6	-23.0	-23.6	-21.8
	500	54.27	8.66	1.35	0.06	0.06			0.89	34.70		84.26	-31.2	-23.5	-20.9		
	525	64.82	6.47	0.47	0.02					28.21		90.30	-30.2	-20.3	-14.7		
	550	69.45	3.33	0.17	0.03	0.05	0.02	0.02	0.77	26.16		95.06	-27.9	-15.6	-18.8		
	575	74.04	1.00						0.81	24.15		98.66	-26.3	-9.0			
	600	78.72	0.44						0.85	19.99		99.45	-24.6	-12.4			
625	81.64	0.27						0.92	17.18		99.67	-24.0	-14.9				
650												-23.6	-17.5				
慢速升温	320	6.68	0.63	0.14						92.55		89.67					
	340	11.07	1.37	0.22						87.34		87.43	-32.7	-28.9	-26.4		
	360	18.42	4.34	0.78	0.03	0.06				76.36		77.92	-34.8	-28.3	-25.4		
	380	22.55	6.74	1.53	0.07	0.15	0.01	0.02		68.93		72.57	-34.8	-27.5	-25.2		
	400	37.49	9.71	2.05	0.09	0.17	0.01	0.01		50.45		75.68	-35.5	-25.8	-24.1		
	420	42.35	9.54	2.06	0.11	0.19	0.02	0.01		45.72		78.03	-34.5	-24.7	-23.4	-25.3	-23.8
	440	49.07	8.48	1.48	0.08	0.10			0.46	40.31		82.86	-32.5	-24.1	-23.2		
	460	56.82	7.06	0.83	0.05	0.03			0.45	34.77		87.70	-31.3	-22.5	-19.5		
	480	63.17	4.90	0.26	0.01				0.95	30.70		92.42	-29.6	-19.2	-13.2		
	500	69.30	2.67	0.04					0.66	27.32		96.23	-28.4	-14.1			
	525	78.83	0.97	0.01					0.73	19.46		98.77	-26.4	-8.3			
	550	82.11	0.32	0.02					0.98	16.57		99.59	-25.8	-13.0			
	575	85.50	0.28						1.36	12.74	0.12	99.68	-24.2	-14.9			
	600	87.51	0.23						1.72	10.40	0.14	99.73	-23.6	-16.0			
625	89.27	0.14						2.01	8.58		99.84	-24.1	-18.9				
650												-24.0	-23.7				

率分别为 229.41 mL/g 和 302.26 mL/g, 烷烃气最大产率分别为 230.16 mL/g 和 320.74 mL/g (见图 1、表 2)。在相同温度下, 慢速升温实验体系的烷烃气产率明显高于快速升温实验体系。因此, 慢速升温条件下时, 反应物反应可能更加充分, 从而利于有机大分子裂解为小分子,  $\text{CH}_4$  产率明显增加。

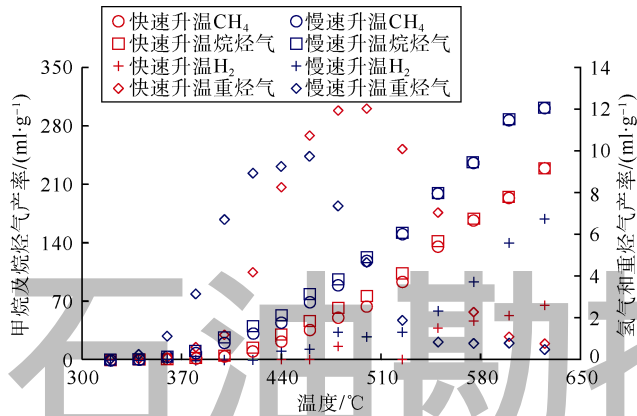
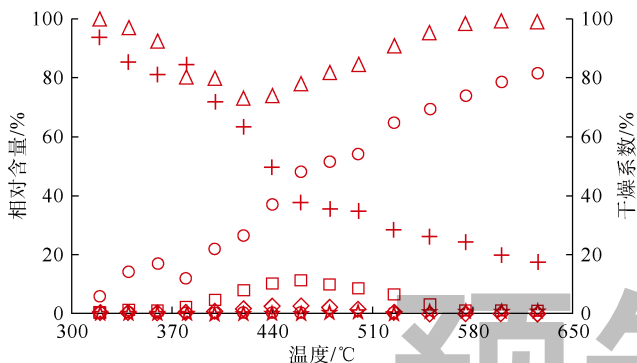


图 1 鄂尔多斯盆地低成熟煤  $\text{CH}_4$ 、烷烃气、重烃气和  $\text{H}_2$  产率

两组模拟实验中重烃气的产率都不高, 最大值分别为 9.73 mL/g 和 12.02 mL/g, 对应的温度为 460 °C 和 500 °C (见图 1、表 2)。本次实验中在较高温度点



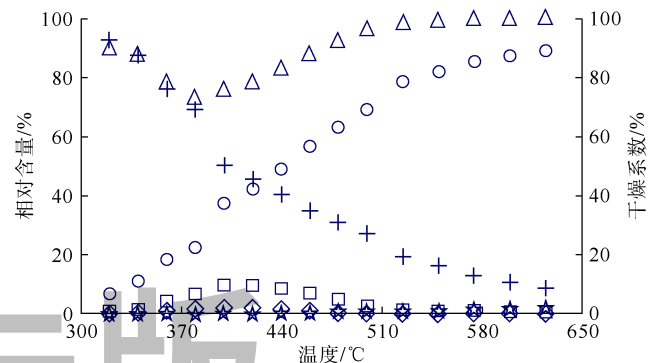
(a) 快速升温产物组分特征

检测到少量  $\text{H}_2$ , 并且产率随着热模拟实验温度增高而增大 (见图 1)。此外, 在热模拟气体产物中还检测到少量  $\text{H}_2\text{S}$  气体, 由于含量较低以及仪器对  $\text{H}_2\text{S}$  分析精度较差致使  $\text{H}_2\text{S}$  产率随温度变化关系不明显;  $\text{CO}_2$  产率随着温度增加总体呈增大趋势, 但是其相对体积含量随烷烃气的增加而逐渐减少 (见表 2)。

## 2.2 模拟气体的组分特征

分别对不同温度点模拟产物中的烃类气体 ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $i\text{C}_4\text{H}_{10}$ ,  $n\text{C}_4\text{H}_{10}$ ,  $i\text{C}_5\text{H}_{12}$ ,  $n\text{C}_5\text{H}_{12}$ ) 和非烃气体 ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$ ) 组分进行分析, 结果如表 3 所示。

在本次研究中, 样品在 650 °C 时没有气体产物数据, 这是由于同位素组成分析后气体泄漏所致, 因为不影响数据的整体性没有重新补充该温度点数据。快速升温 and 慢速升温实验中,  $\text{CH}_4$  的相对含量都表现为随温度增加而不断上升, 并且在相同温度点上, 一样品快速升温比慢速升温条件下  $\text{CH}_4$  的相对含量要低。快速升温 and 慢速升温实验中  $\text{CH}_4$  最高含量分别为 81.64% 和 89.72%, 对应的模拟温度为 625 °C。两组实验中气体产物的干燥系数 ( $C_1/C_{1-5}$ ) 也都表现出相同的变化趋势, 并且慢速升温系列的干燥系数在拐点处的温度要低于快速升温的拐点温度 (见图 2)。



(b) 慢速升温产物组分特征

图 2 鄂尔多斯盆地低成熟煤快速升温产物组分特征 (a) 及慢速升温产物组分特征 (b)

重烃气含量的先增大后降低说明在煤的热演化过程中, 重烃气既有生成又有裂解, 在早期以生成作用为主, 后期以裂解作用为主, 当二者达到平衡时即为重烃气相对含量达到最高值。重烃气含量最高对应的温度点一般为 400~500 °C, 在实验过程中也形成了少量的正丁烷 ( $n\text{C}_4\text{H}_{10}$ ), 异丁烷 ( $i\text{C}_4\text{H}_{10}$ ), 正戊烷 ( $n\text{C}_5\text{H}_{12}$ ), 异戊烷 ( $i\text{C}_5\text{H}_{12}$ , 见表 3)。由于重烃含量呈先增大后降低的变化趋势, 使得模拟气的干燥系数

先减小后增大, 早期模拟气主要表现为干气或湿气特征 (样品慢速升温早期表现为干气, 快速升温早期表现为湿气), 在后期都表现为干气特征 (见图 2)。在热模拟实验中形成了大量的非烃气体, 尤其是  $\text{CO}_2$  气体, 在低温实验条件下其相对含量占绝对优势。自然条件下气藏中  $\text{CO}_2$  气体相对含量一般较低, 可能是因为  $\text{CO}_2$  在水中的溶解度较大, 在其形成过程中被地层水带走了很大一部分<sup>[6]</sup>, 另外  $\text{CO}_2$  还可能参与了成岩作用而

进入各种成岩矿物中<sup>[30]</sup>。

### 2.3 模拟气体的碳同位素组成特征

天然气碳同位素组成是研究天然气地球化学特征的重要参数<sup>[11-12]</sup>，本文对热模拟气体产物的碳同位素组成进行了测定，部分温度点由于气体组分含量太低，不在仪器分析精度范围内，故没有同位素值，详细的碳同位素值见表3。

快速升温 and 慢速升温系列实验中，碳同位素组成总体上具有类似的演化趋势（见表3）。快速升温 and 慢速升温实验产物的  $\delta^{13}\text{C}_1$  值分别为  $-34.8\%$ ~ $-23.6\%$ 和

$-35.5\%$ ~ $-24.0\%$ ， $\delta^{13}\text{C}_2$  值分别为  $-28.0\%$ ~ $-9.0\%$ 和  $-28.9\%$ ~ $-8.3\%$ ， $\delta^{13}\text{C}_3$  值分别为  $-25.8\%$ ~ $-14.7\%$ 和  $-26.4\%$ ~ $-13.2\%$ （见图3）。这与前人<sup>[27, 31-32]</sup>针对烃源岩或有机质热模拟实验结果类似。值得注意的是，本次实验发现的  $\delta^{13}\text{C}_2$  值和  $\delta^{13}\text{C}_3$  值在高温阶段的反转现象（ $\delta^{13}\text{C}_2$  值和  $\delta^{13}\text{C}_3$  值在高温阶段出现极大值后同位素值变轻），早期对这一现象并没有报道，最近才有少量学者在模拟实验中发现了  $\delta^{13}\text{C}_2$  值在高温下的反转现象<sup>[22, 26-27]</sup>。总体而言，在慢速升温系列中烷烃气碳同位素组成的分馏效应明显强于快速升温系列。

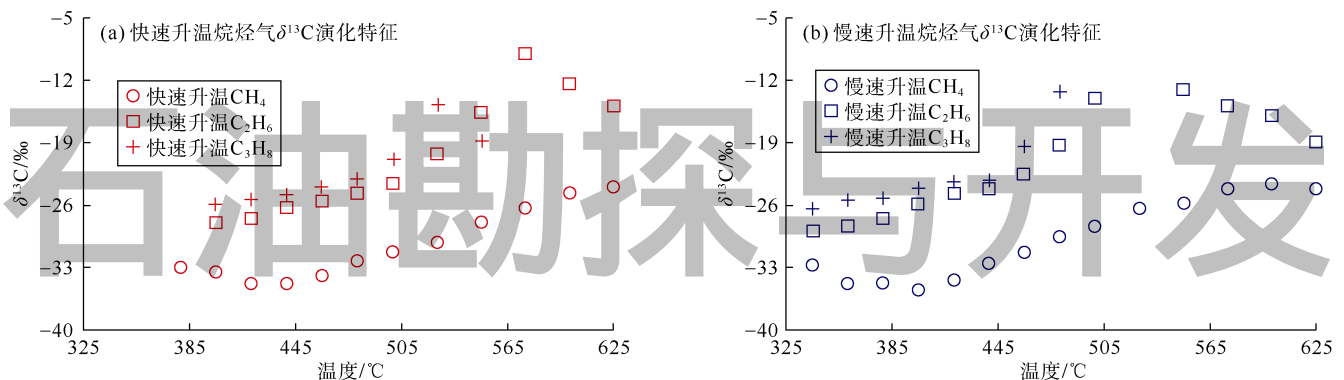


图3 鄂尔多斯盆地低成熟煤样品快速升温烷烃气  $\delta^{13}\text{C}$  演化特征 (a) 及慢速升温烷烃气  $\delta^{13}\text{C}$  演化特征 (b)

## 3 不同热演化阶段天然气的碳同位素分馏机理

前人已经通过模拟实验结合油气藏实例建立了有机质热演化生烃模式<sup>[5]</sup>，调研前人研究可知，在有机质相对低演化阶段存在  $\delta^{13}\text{C}_1$  值非单调变化以及高过成熟阶段烷烃气碳同位素组成“异常”，这两个现象的解释在学术界还存在争议。本次模拟实验烷烃气中也出现了这两种现象（见图3、表3），以下笔者将着重探讨。

### 3.1 相对低演化阶段天然气的碳同位素分馏作用

在实际地质体中，烃源岩经历的地层温度升高速率比任何热模拟实验所设计的升温程序都要慢，因此实际地质体中烃源岩热演化形成天然气的同位素分馏应相对于热模拟实验产物同位素分馏的滞后性更加明显。在本次模拟实验中，重烃气大量裂解对应的温度为  $440\sim 480\text{ }^\circ\text{C}$ 。本文将重烃气大量裂解以前定为相对低演化阶段。在相对低演化阶段， $\text{CH}_4$  和重烃气的产率随烃源岩成熟度的增加而增加，达到重烃气裂解温度点后，重烃气产率开始减少，然而  $\text{CH}_4$  产率持续增加（见表2）。

大量的前人研究表明，无论是烃源岩，干酪根或者是原油的热模拟实验，在相对低温阶段生成烷烃气

中， $\delta^{13}\text{C}_1$  值都具有先减小后增大的演化趋势<sup>[22, 27, 31-32]</sup>。本次热模拟产物中也出现了  $\delta^{13}\text{C}_1$  值先减小后增大现象。快速升温时， $\delta^{13}\text{C}_1$  在  $440\text{ }^\circ\text{C}$  达到最小值  $-34.8\%$ ，然后随着模拟温度的增加其碳同位素值逐渐增大；慢速升温时， $\delta^{13}\text{C}_1$  在  $400\text{ }^\circ\text{C}$  达到最小值  $-35.5\%$ ，然后随着模拟温度的增加其碳同位素值逐渐增大（见图3、表3）。 $\delta^{13}\text{C}_1$  值发生反转对应的温度为  $400\sim 440\text{ }^\circ\text{C}$ 。田辉等<sup>[31]</sup>对海相干酪根和原油开展的热模拟实验同样出现了  $\delta^{13}\text{C}_1$  值在低温阶段的反转现象，在高于  $\delta^{13}\text{C}_1$  拐点值之后，同一样品在不同升温速率下所对应的  $\delta^{13}\text{C}_1$  差值逐渐减小。

对于  $\delta^{13}\text{C}_1$  值在相对低温阶段先减小后增大现象，许多学者提出了自己的观点，帅燕华等<sup>[32]</sup>认为不论是在封闭体系还是开放体系的热模拟实验都出现  $\delta^{13}\text{C}_1$  值在相对低温时的反转现象，反应物中有机质的结构复杂性与非均质性是其根本原因；Lorant等<sup>[33]</sup>和 Hill等<sup>[34]</sup>认为是未熟或者低成熟干酪根中复杂的前驱物所引起的；Galimov等<sup>[35]</sup>认为所有实验样品中的有机质都具有以前的转化历史，来自上一阶段的残余有机质相对富集  $^{13}\text{C}$ ，新的裂解产物相对富集  $^{12}\text{C}$ ，初始时残余有机质对  $\text{CH}_4$  的贡献较大，随着反应的进行新裂解的产物中也逐渐富集  $^{13}\text{C}$ ，从而造成了  $\delta^{13}\text{C}_1$  值反转现象。

无论是腐殖型有机质还是腐泥型有机质,在相对低演化阶段中由于热力作用相对弱,首先生成的物质必定是由活化能相对低、稳定性相对差的支链结构断裂所形成。He等<sup>[29]</sup>对褐煤生烃后的残余物元素分析发现,早期有机质中减少了大量的氧元素,从而认为早期有机质裂解产物多为杂原子官能团脱落形成;在相对低演化阶段含氧等杂原子的官能团首先脱落,杂原子官能团中容易富集<sup>12</sup>C,因此刚开始生成的CH<sub>4</sub>中富集<sup>12</sup>C,所以初期 $\delta^{12}\text{C}_1$ 值较轻,并且随着热演化进行 $\delta^{12}\text{C}_1$ 值在初期逐渐变轻,当杂原子官能团被消耗后, $\delta^{13}\text{C}_1$ 值开始逐渐变重,这是由于受到热力作用同位素分馏所致。值得注意的是,热模拟实验中CH<sub>4</sub>在低温阶段的碳同位素值反转现象同样也出现在了某些纯物质的热模拟实验中,Tang等<sup>[36]</sup>、张海祖等<sup>[37]</sup>使用正十八烷进行了热模拟实验,模拟气体中 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值在低温阶段也出现了反转,说明杂原子官能团并不是模拟实验中低温阶段 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值反转的必要条件。Tang等<sup>[36]</sup>认为是富集<sup>12</sup>C的CH<sub>4</sub>和富集<sup>13</sup>C的CH<sub>4</sub>活化能差值变化形成的同位素分馏效应造成早期 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值的非单调变化。熊永强等<sup>[38]</sup>通过对正十八烷的热模拟实验认为,热演化过程中歧化反应形成了一些同位素组成较轻的未知物质,这种新物质裂解造成了 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值初期的反转。在正十八烷的热模拟实验中,同样发现了 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值反转,这说明杂原子官能团的脱落不是早期<sup>13</sup>C<sub>1</sub>值反转的本质原因,无论是有机质的非均质性,还是富集<sup>13</sup>C的CH<sub>4</sub>和富集<sup>12</sup>C的CH<sub>4</sub>的同位素分馏效应,都具有一定的说服力,在本质上都是形成早期CH<sub>4</sub>的来源具有差异。

笔者认为,在相对低演化阶段,如果有有机质成熟度恰当,且模拟实验的温度较低,在 $\delta^{13}\text{C}_2$ 值和 $\delta^{13}\text{C}_3$ 值中同样可能出现类似 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值在低温阶段的反转现象,但因为低温阶段重烃气的量有限,使得重烃气碳

同位素值很难被准确检测,造成了低温阶段碳同位素值反转现象只在CH<sub>4</sub>中普遍被发现。在相对低演化阶段模拟气体产物中主要是CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>以及很少量的重烃气(见表2、图1、图2)。CH<sub>4</sub>和重烃气主要是干酪根降解所形成,可能也包含少量的轻质油裂解,由于CH<sub>4</sub>在早期来源的复杂性造成了其碳同位素值非单调性变化。

### 3.2 高过成熟阶段天然气的碳同位素分馏作用

在本次黄金管热模拟实验中,烷烃气碳同位素组成“异常”有两种表现,一种是初期 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值的非单调性变化,另外就是在高过成熟阶段重烃气碳同位素值的反转现象以及有一个温度点的碳同位素组成系列部分倒转(快速升温550℃)。

自然演化原生的有机成因烷烃气一般具有正碳同位素组成系列(随碳数增加,烷烃气碳同位素值逐渐增大)<sup>[12, 17]</sup>,然而近几年在国内外许多气藏中发现在高过成熟阶段大量出现了烷烃气同位素组成“异常”现象,如同位素组成系列部分倒转<sup>[13-14]</sup>,负碳同位素组成系列<sup>[17]</sup>,烷烃气同位素组成反转<sup>[13-14]</sup>等现象。这些同位素组成“异常”现象多出现在高过成熟阶段,体现了高过成熟阶段天然气形成机理的复杂性。

在热模拟实验中烷烃气碳同位素组成总体表现为正系列,但在快速升温至550℃时出现了烷烃气碳同位素组成系列部分倒转(见图3a、图4a),调研前人热模拟实验研究成果可以发现,前人在热模拟实验中分析较多、研究较深入的是烷烃气组分和产率特征<sup>[39]</sup>,对于高过成熟阶段天然气形成机理以及同位素特征研究相对较少,大部分学者<sup>[36]</sup>对烷烃气同位素组成的研究也仅限于 $\delta^{13}\text{C}_1$ ,对于重烃的研究相对薄弱<sup>[40]</sup>。部分学者研究了烷烃气碳同位素组成特征,但模拟实验的温度较低(有机质演化程度不够高),这其中大部分的

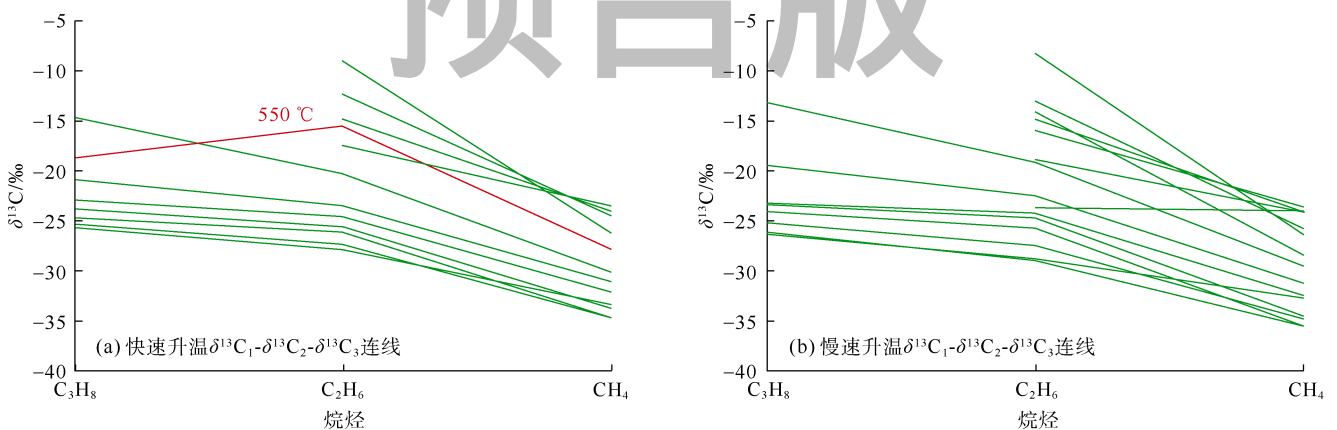


图4 鄂尔多斯盆地东部下二叠统山西组低成熟煤快速升温 $\delta^{13}\text{C}_1$ - $\delta^{13}\text{C}_2$ - $\delta^{13}\text{C}_3$ 连线(a)及慢速升温 $\delta^{13}\text{C}_1$ - $\delta^{13}\text{C}_2$ - $\delta^{13}\text{C}_3$ 连线(b)

烷烃气都表现为正碳同位素组成系列<sup>[41]</sup>。少数学者通过热模拟实验得到的负碳同位素组成系列或碳同位素组成部分倒转,如 Du 等<sup>[21]</sup>通过 1~3 GPa 的超高压对褐煤开展了封闭体系热模拟实验(模拟温度为 500~700 °C),烷烃气产物中出现负碳同位素组成系列和碳同位素组成系列部分倒转,可是有机质热演化体系压力一般在 20~60 MPa,因此在超高压体系下的热模拟实验不能代表实际烃源岩热演化形成天然气的过程; Zhang 等<sup>[23]</sup>通过 3 种不同碳源的无机物与氢气开展热模拟实验进行了费托合成反应,模拟产物出现了正碳同位素组成系列、碳同位素组成系列部分倒转及负碳同位素组成系列,然而实际烃源岩的热演化主要是复杂有机大分子向小分子的转化,因此这种费托合成实验可能与地质体中有机质热演化生烃也存在较大差异。Du 等<sup>[21]</sup>、Zhang 等<sup>[23]</sup>设计的模拟实验并不能很好的代表实际气藏中烷烃气的形成机理。

笔者在热模拟实验中仅出现了一个温度点碳同位

素组成系列发生部分倒转(见图 4a 中红色连线),但在高温阶段中出现了  $C_2H_6$  和  $C_3H_8$  的碳同位素组成反转现象(见图 3)。毛榕等<sup>[22]</sup>、He 等<sup>[26]</sup>、Gao 等<sup>[27]</sup>近年来通过热模拟实验观察到了  $\delta^{13}C_2$  值在高温阶段的反转,但本文是首次对热模拟实验中  $\delta^{13}C_3$  高温阶段反转研究的报道。值得注意的是,同位素组成系列倒转、负同位素组成系列以及重烃气( $C_2H_6$  和  $C_3H_8$ )碳同位素组成反转已经在多个气藏中被学者所证实<sup>[12-17]</sup>,通过调研前人<sup>[17, 42-48]</sup>研究数据,笔者分别做出了煤成气(见图 5a)和页岩气(油型气)(见图 5b)的  $\delta^{13}C_1$  与  $\delta^{13}C_2$  相关关系图,发现无论是煤成气还是油型气,演化到一定程度都可以出现同位素组成的反转以及倒转现象。通过本次模拟实验分析表明,可能碳同位素组成的反转及倒转是有机质演化到一定程度的一种普遍现象,只是模拟实验可以动态地研究天然气形成过程,因此这种现象可以很好的在实验分析中体现。

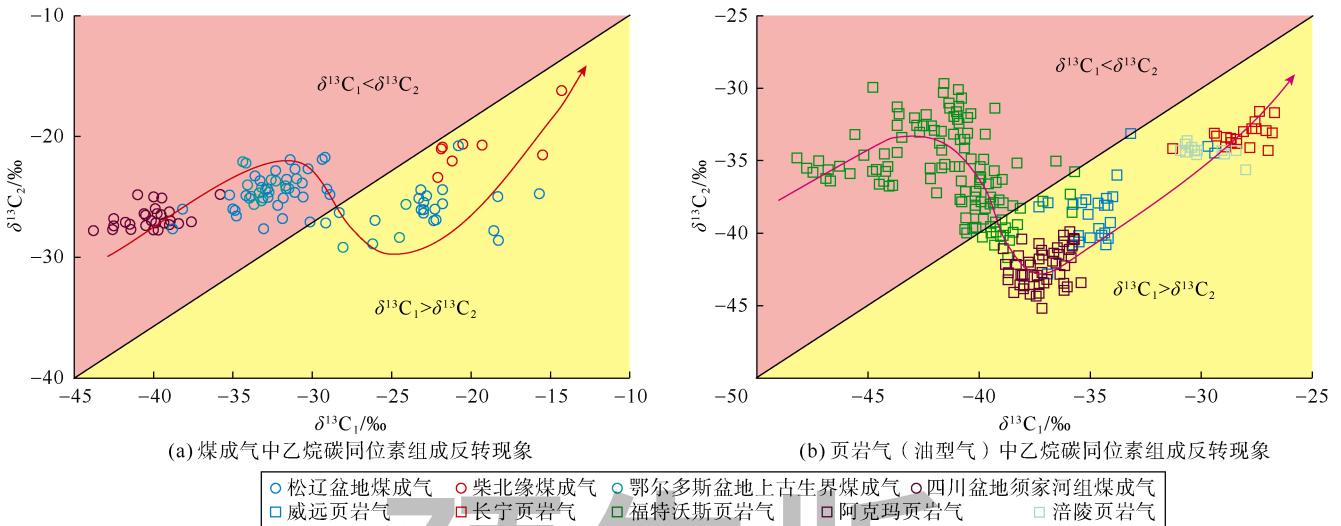


图5 煤成气中乙烷碳同位素组成反转现象 (a) 及页岩气(油型气)中乙烷碳同位素组成反转现象 (b)

在同位素组成异常的页岩气大量发现以前,关于天然气同位素组成系列倒转成因解释最常见的有 4 种观点<sup>[49]</sup>: ①不同来源或相同来源不同成熟度的有机成因气相互混合; ②有机成因气与无机成因气的混合; ③天然气运移分馏; ④微生物作用。最近几年随着同位素异常页岩气的大量发现,不少学者对页岩气同位素组成反转和倒转的成因进行了探讨,观点可归纳为 2 类: ①在过成熟阶段,水与已生成的  $CH_4$  发生反应生成碳同位素组成轻的  $CO_2$  和  $H_2$ ,  $CO_2$  和  $H_2$  再发生反应生成轻碳同位素组成的重烃气体<sup>[14, 19]</sup>,从而出现同位素组成的反转和倒转现象; ②干酪根初次裂解气、滞

留烃二次裂解气混合的结果<sup>[15]</sup>。

反应生成的  $CO_2$  和  $H_2$  再次发生反应生成碳同位素组成较轻的重烃气体,从而形成同位素组成系列的倒转,  $CO_2$  和  $H_2$  在高温下反应属于费托合成,笔者认为这只是一理论模型或者假设。从费托反应发生需要的反应物 ( $CO_2$  和  $H_2$ ) 角度来考虑<sup>[50-51]</sup>,其反应物根本不需要通过  $CH_4$  的氧化还原反应来形成。无论是本次热模拟实验,还是前人的研究都表明烃源岩(包括煤)在演化过程中一直有  $CO_2$  形成,而且在有机质石墨化过程中也会有  $H_2$  生成,问题是在地层体系内这种反应能否发生。实验室的费托反应一般都是在过渡金

属作为催化剂的条件下发生的,且费托合成反应温度不是很高(200~400 °C)<sup>[50-51]</sup>。与实验室条件相比,地层中的过渡金属较少<sup>[52]</sup>,非常少量的过渡金属能否使费托合成反应在地层条件下发生需要更多的证据支撑。催化剂的主要功能是降低反应活化能,如果地层没有足够的过渡金属,相对低温下的费托合成就不能顺利发生。虽然 CO<sub>2</sub> 在烃源岩整个演化过程中都会生成,但是有机质演化过程中 H<sub>2</sub> 的形成主要发生在石墨化过程中,即高过成熟阶段。烃源岩中是否存在足够的过渡金属来催化费托合成反应的进行也需要更多的论据支持。因此笔者认为,用 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 发生反应生成轻碳同位素的重烃气体这一观点解释碳同位素组成倒转或者反转并不具有普适性。在本次研究中没有微生物的参与,没有水的参与,没有运移分馏作用,模拟气体为单一烃源岩生成的有机成因气。封闭体系下的烃源岩热模拟实验表征的是一个连续累计的天然气形成与聚集过程,确实有不同时期有机质热演化所形成天然气的混合。在高温阶段,重烃气都已经开始逐渐裂解,烃源岩中滞留烃(主要指氯仿沥青“A”)的二次裂解应该早于重烃气的裂解,所以笼统的认为滞留烃二次裂解是高过成熟阶段天然气“异常”地球化学特征的原因可能欠妥。

在本次研究中烷烃气的反转和碳同位素组成系列部分倒转发生在较高温度阶段,值得注意的是,实际气藏中碳同位素组成的反转和倒转等“异常”现象一般也都发生在高过成熟阶段<sup>[15-17]</sup>,这说明了高过成熟阶段天然气可能是引起“异常”地球化学特征的关键因素,也进一步表明高过成熟天然气形成机理的复杂性。本文认为在高过成熟阶段重烃气碳同位素值的反转(碳同位素值变轻),可能预示着重烃气在高过成熟阶段的来源发生了变化,即在高过成熟阶段重烃气有新的物质来源,这一现象可能与低演化阶段甲烷碳同位素组成的反转具有一定类似性。

在重烃气碳同位素组成达到极大值后,重烃气碳同位素值发生了反转,开始逐渐变轻(见图3)。为了进一步分析该现象,笔者认为有必要从有机质的热演化结构分析着手。随着烃源岩的热演化进行,无论是腐泥型有机质还是腐殖型有机质都会出现不断地富集碳而脱氢,有机质芳构化或石墨化<sup>[25, 39]</sup>。因此对有机质高演化阶段结构的研究将有助于认识天然气形成及同位素分馏机理。Mi等<sup>[39]</sup>对不同成熟度的煤进行过核磁共振分析,煤的结构分析表明,在 R<sub>o</sub> 值大于 3.0%时,煤包含的主要是大量的芳环结构,并且包含的侧链主

要是甲基。因此,在高过成熟阶段(特别是过成熟阶段),烃源岩中包含大量的环状结构和芳香核脱甲基应该是有机质生气的主要方式<sup>[25, 38, 53]</sup>。从芳香烃热模拟实验着手应该是研究高过成熟阶段天然气形成及同位素分馏机理的良好出发点。由于腐殖型有机质包含更多的芳核结构,在过成熟阶段腐殖型有机质芳香核脱甲基作用生气的贡献可能比腐泥型有机质贡献大<sup>[25, 38, 53]</sup>。无论是腐泥型有机质还是腐殖型有机质,到了高过成熟阶段,理论上有机质结构中含有甲基侧链脱落加氢时其生成的气体都应该是 CH<sub>4</sub>。但实际的勘探成果和热模拟实验证实,高过成熟阶段模拟气,不论是页岩气还是煤层气都含有一定量的重烃气体<sup>[46-48]</sup>,这些重烃气可能包含早期有机质热演化所形成的未完全裂解的重烃气,但由于重烃气的碳同位素组成发生了反转,这说明肯定有碳同位素值更轻的重烃气形成。虽然本次热模拟实验中仅有一个温度点存在明显的烷烃气碳同位素组成系列部分倒转(见图4a),但是有不少已发现的天然气在高过成熟阶段确实有碳同位素组成系列呈现倒转特征<sup>[48]</sup>。Fusetti等<sup>[54]</sup>在黄金管模拟体系对1,2,4-三甲基苯在裂解生气的模拟实验中发现,三甲基苯裂解过程中可以形成大量的 CH<sub>4</sub>。有机质到高过成熟阶段生气方式可能主要是芳香族脱侧链。遗憾的是 Fusetti等<sup>[55]</sup>并没有对烷烃气碳同位素组成进行深入分析。

芳香烃化合物是有机质到高过成熟阶段的主要产物之一。为进一步探讨高过成熟阶段天然气的形成机理,本文以甲苯为例探讨芳香烃裂解产物特征,以此对比研究烃源岩高过成熟阶段产物的地球化学特征。对甲苯开展不同温度条件的热模拟实验,实验产物中烷烃气碳同位素值见表4。

表4 甲苯热模拟实验烷烃气碳同位素组成特征

温度/°C	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$		
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
450	-27.7	-28.1	-23.5
475	-31.8	-31.0	-23.1
500	-30.5	-28.8	-19.3
525	-29.9	-24.4	-15.1
550	-29.5	-20.4	-16.9

对甲苯开展黄金管热模拟实验,由于芳香族化合物稳定性较高,故采取温控程序时以 20 °C/h 快速升温到目标温度,然后恒温 72 h。发现甲苯热模拟实验中不但形成了 CH<sub>4</sub>,还形成了少量重烃气,而且甲苯热模拟产物中形成了烷烃气碳同位素组成系列部分倒转(见表4)。该实验设定的初始温度为 325 °C,可是模拟温度低于 450 °C 时气体产物非常少,即在 450 °C 之



前甲苯几乎不裂解成气, 450 °C 之后才开始检测到气体产物。结合煤在高过成熟阶段结构特征以及甲苯裂解实验可以认为, 有机质高过成熟阶段形成的烷烃气可能主要来自于芳香族化合物的脱侧链作用(见图6)。笔者认为在高过演化阶段一方面脱落的甲基加氢可以形成  $\text{CH}_4$ ; 另一方面甲基与甲基的连接可以形成少量  $\text{C}_2\text{H}_6$ , 此外芳香化合物的聚合可以形成乙基, 乙基通过氢转移(加氢)也可以形成少量的乙烷(见图6); 在高过成熟演化阶段烷烃气以脱甲基作用形成甲烷为主。在 550 °C 甲苯裂解实验中可以发现,  $\text{C}_3\text{H}_8$  也出现了碳同位素值反转现象, 而且在甲苯的裂解产物中确实出现了碳同位素组成系列的部分倒转现象(450 °C, 见表4)。随着模拟温度的增加, 甲苯裂解产物碳同位素组成也呈现明显的分馏效应。作者认为在有机质演化到后期,  $\text{CH}_4$  的形成来自于干酪根中芳环脱甲基作用, 重烃气主要来自于甲基的聚合(见图6)。由于芳香族化合物较稳定, 因此干酪根中芳香结构的短侧链脱落较晚<sup>[38, 53]</sup>。芳香族化合物同位素分馏效应要滞后于早期的干酪根降解气和滞留烃裂解气。在高温阶段重烃气的形成与裂解作用是处于一个动态状态。有在高温作用下裂解的重烃气, 也有在高温作用下干酪根中芳环脱侧链所形成的极少量重烃气。早期形成的天然气与晚期形成的天然气在同位素分馏效应上存在不一致性, 即晚期形成的天然气碳同位素分馏存在滞后现象。

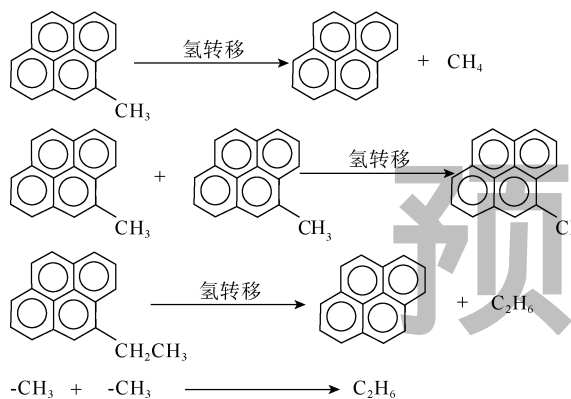


图6 芳香族化合物脱侧链形成  $\text{CH}_4$  和  $\text{C}_2\text{H}_6$  示意图

当有机质演化到其结构中主要是芳核甲基侧链时, 此时脱落下来的甲基碳同位素组成通常比相对低演化阶段脱落下来的甲基碳同位素组成重。但这并不意味着此时从煤结构中脱落下来的甲基全部为  $^{-13}\text{CH}_3$ , 还含有大量的  $^{-12}\text{CH}_3$ <sup>[36]</sup>, 只不过相对于较低成熟度时从煤结构中脱落下来的甲基中含有更多的  $^{-13}\text{CH}_3$ 。即从煤结

构上脱落的甲基既有  $^{-12}\text{CH}_3$ , 又有  $^{-13}\text{CH}_3$ 。从煤结构上脱落的甲基进一步连接形成  $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$  (量很少) 的过程中, 由于  $^{-12}\text{CH}_3$  比  $^{-13}\text{CH}_3$  轻, 其能量与化学活性更强, 所以  $^{-12}\text{CH}_3$  与  $^{-12}\text{CH}_3$  连接的概率要大于  $^{-12}\text{CH}_3$  与  $^{-13}\text{CH}_3$  及  $^{-13}\text{CH}_3$  与  $^{-13}\text{CH}_3$  连接的概率, 导致通过甲基连接生成的  $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$  中可能富集了更多的  $^{12}\text{C}$ , 因此  $\delta^{13}\text{C}_2$  有可能比  $\delta^{13}\text{C}_1$  更轻(见表4)  $\delta^{13}\text{C}_3$  有可能比  $\delta^{13}\text{C}_2$  更轻(见表3)。过成熟阶段此时形成的极少量  $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$  完全可能造成同位素组成的异常现象, 例如碳同位素组成反转(见表3)。如果反转到一定程度造成了  $\delta^{13}\text{C}_2$  大于  $\delta^{13}\text{C}_3$ (见图4a), 这样就形成了  $\text{C}_2\text{H}_6$  和  $\text{C}_3\text{H}_8$  碳同位素组成的部分倒转; 如果  $\delta^{13}\text{C}_1$  大于  $\delta^{13}\text{C}_2$  就形成了  $\text{CH}_4$  和  $\text{C}_2\text{H}_6$  碳同位素组成的部分倒转(见表4)。因此, 有机质在高过成熟阶段的芳核脱甲基作用以及甲基连接形成重烃气体过程中的碳同位素分馏效应可能是高过熟阶段天然气(包括页岩气)碳同位素组成倒转或者反转等异常现象的一个重要原因。

有机质热演化生气是一个非常复杂的过程, 天然气来源复杂<sup>[5, 32, 35, 38, 53]</sup>。不同时期不同母质形成天然气碳同位素组成都存在分馏效应, 特别是晚期富含芳香结构的有机质可以形成碳同位素组成较轻的烷烃气, 因为重烃气含量较低, 即使晚期形成的重烃气较少, 也可能对重烃气的  $\delta^{13}\text{C}$  产生重要影响。 $\delta^{13}\text{C}_1$ 、 $\delta^{13}\text{C}_2$  和  $\delta^{13}\text{C}_3$  的分馏效应存在差异性, 这种差异性与烷烃气的量具有重要关系, 早期形成的烷烃气量越多, 晚期形成的烷烃气对其同位素组成产生影响就越难, 从而形成了晚期  $\delta^{13}\text{C}_1$  分馏效应要慢于  $\delta^{13}\text{C}_2$ ,  $\delta^{13}\text{C}_2$  分馏效应要慢于  $\delta^{13}\text{C}_3$  的现象。一方面晚期形成的  $\delta^{13}\text{C}$  较轻的烷烃气可以形成重烃气  $\delta^{13}\text{C}$  反转现象, 另一方面晚期干酪根中芳香结构脱侧链初期确实可以形成烷烃气  $\delta^{13}\text{C}$  系列的倒转现象。

#### 4 热模拟实验对实际地质条件下天然气同位素组成系列异常的启示

自从天然气地质与地球化学成为独立学科以来, 对于烷烃气同位素组成系列特征分析就成为开展天然气研究的主要手段之一<sup>[5-6]</sup>。在早期一般认为有机成因烷烃气具有正碳同位素组成系列, 而无机成因烷烃气具有负碳同位素组成系列<sup>[12]</sup>。随着天然气地质与地球化学研究的深入, 烷烃气碳同位素组成系列部分倒转以及负碳同位素组成系列的有机成因烷烃气在国内外含油气盆地中出现<sup>[16-17]</sup>。负碳同位素组成系列天然气

也可以是有机成因被广泛接受认可,但是对于烷烃气碳同位素组成系列倒转或者异常的解释也多基于理论推测<sup>[17]</sup>。热模拟生烃实验可以从烃类气体形成的角度探讨气体地球化学特征内在联系,有利于从机理角度开展研究<sup>[28]</sup>。通过对低成熟煤以及甲苯的热模拟实验,笔者尝试从烷烃气形成机理方面探索同位素组成系列特征“异常”的成因。煤成气和油型气中都有烷烃气碳同位素组成系列异常现象(见图5),而且还主要表现在高过成熟阶段,而芳香烃侧链或者甲基作用是有机质在高过演化阶段的主要产气方式。笔者推测芳香烃侧链或者侧链是烷烃气在高过成熟阶段碳同位素组成系列“异常”形成的一个重要原因。这一推测并不是对前人观点的全然否定,而是从一个新的角度开展探索。Li等<sup>[56]</sup>发现页岩气生产过程中 $\delta^{13}C_1$ 分馏存在4个阶段,提出页岩气碳同位素分馏主要受到吸附-解吸附以及扩散作用控制,各阶段中 $\delta^{13}C_1$ 值主要是受到富集 $^{13}C$ 与 $^{12}C$ 甲烷分馏影响,并通过动力学计算进一步论证了该观点, Li等<sup>[56]</sup>所提出的观点与本文通过热模拟实验得出的观点具有一定相同点。热模拟实验形成的气体只是经历了烃类的生成,并没有经历地质体气藏中聚集成藏过程,并且实际地质体中有机质受热升温速率较慢,现有实验技术条件不可能完全模拟实际地质条件对有机质慢速升温加热,因此热模拟实验具有一定局限性,但并不影响热模拟实验是现今条件下烃类气体形成分析最为有效的手段之一。

## 5 结论

通过黄金管封闭体系对鄂尔多斯盆地东部下二叠统山西组低成熟煤样品开展慢速升温 and 快速升温热模拟实验,烷烃气最大产率分别为320.74 mL/g和230.16 mL/g;慢速升温有机质反应会更加充分, $\delta^{13}C$ 分馏效应更加明显。低成熟煤快速升温 and 慢速升温的 $\delta^{13}C_1$ 值分别为-34.8‰~-23.6‰和-35.5‰~-24.0‰, $\delta^{13}C_2$ 值分别为-28.0‰~-9.0‰和-28.9‰~-8.3‰, $\delta^{13}C_3$ 值分别为-25.8‰~-14.7‰和-26.4‰~-13.2‰。

两个升温系列中 $\delta^{13}C_1$ 都表现为先变轻后变重, $\delta^{13}C_1$ 值的非单调性变化是由于早期 $CH_4$ 的来源并非单一,可能是有机质的非均质性或者早期富集 $^{12}C$ 的 $CH_4$ 和富集 $^{13}C$ 的 $CH_4$ 活化能差值的变化形成的同位素分馏效应所致。

重烃气 $\delta^{13}C$ 的反转既可发生在高过成熟的页岩气(油型气)中,也可发生在煤成气中。通过热模拟实验进一步明确在高过成熟阶段重烃气 $\delta^{13}C$ 可发生反

转, $\delta^{13}C$ 的反转表明高过成熟阶段重烃气来源的复杂性,不同来源的重烃气 $\delta^{13}C$ 分馏效应有先后。结合甲苯的热模拟实验认为,芳香烃侧链以及甲基链接所产生的 $\delta^{13}C$ 分馏效应可能是高过成熟阶段烷烃气 $\delta^{13}C$ 反转、倒转的一个重要原因。

致谢:感谢中国石油勘探开发研究院戴金星院士、米敬奎教授在本文研究中的帮助。

### 参考文献:

- [1] 戴金星. 油气地质学的若干问题[J]. 地球科学进展, 2001, 16(5): 710-718.  
DAI Jinxing. Some problems in the study of petroleum geology[J]. Advance in Earth Sciences, 2001, 16(5): 710-718.
- [2] 张水昌, 胡国艺, 米敬奎, 等. 三种成因天然气生成时限与生成量及其对深部油气资源预测的影响[J]. 石油学报, 2013, 34(S1): 41-50.  
ZHANG Shuichang, HU Guoyi, MI Jingkui, et al. Time-limit and yield of natural gas generation from different origins and their effects on forecast of deep oil and gas resource[J]. Acta Petrolei Sinica, 2013, 34(S1): 41-50.
- [3] 黄第藩, 秦匡宗, 王铁冠, 等. 煤成油的形成和成烃机理[M]. 北京: 石油工业出版社, 1995.  
HUANG Difan, QIN Kuangzong, WANG Tieguan, et al. Formation and hydrocarbon generation mechanism of coal-derived oil[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1995.
- [4] 陈建平, 赵文智, 王招明, 等. 海相干酪根天然生成成熟度上限与生气潜力极限探讨: 以塔里木盆地研究为例[J]. 科学通报, 2007, 52(S1): 95-100.  
CHEN Jianping, ZHAO Wenzhi, WANG Zhaoming, et al. Discussion on the upper maturity limit and gas potential limit of marine kerogen: A case study of the Tarim Basin[J]. Chinese Science Bulletin, 2007, 52(S1): 95-100.
- [5] 戴金星, 裴锡古, 戚厚发. 中国天然气地质学(卷一)[M]. 北京: 石油工业出版社, 1992: 116-129.  
DAI Jinxing, PEI Xigu, QI Houfa. Natural gas geology in China(Vol.1)[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1992: 116-129.
- [6] 赵靖舟. 天然气地质学[M]. 北京: 石油工业出版社, 2013.  
ZHAO Jingzhou. Natural gas geology[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2013.
- [7] 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.
- [8] THOMPSON K F M. Classification and thermal history of petroleum based on light hydrocarbons[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1983, 47(2): 303-316.
- [9] SCHOELL M. Genetic characterization of natural gas[J]. AAPG Bulletin, 1983, 67: 2225-2238.
- [10] JENDEN P D, KAPLAN I R, POREDA R, et al. Origin of nitrogen-rich natural gases in the California Great Valley: Evidence from helium, carbon and nitrogen isotope ratios[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1988, 52(4): 851-861.

- [11] 刘文汇, 王晓锋, 腾格尔, 等. 中国近十年来天然气示踪地球化学研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2013, 32(3): 279-289.  
LIU Wenhui, WANG Xiaofeng, TENGGER, et al. Research progress of gas geochemistry during the past decade in China[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2013, 32(3): 279-289.
- [12] LIU Quanyou, WU Xiaoqi, WANG Xiaofeng et al. Carbon and hydrogen isotopes of methane, ethane, and propane: A review of genetic identification of natural gas[J]. Earth-Science Reviews, 2019, 190: 247-272.
- [13] TILLEY B, MCLELLAN S, HIEBERT S, et al. Gas isotope reversals in fractured gas reservoirs of the western Canadian Foothills: Mature shale gases in disguise[J]. AAPG Bulletin, 2011, 95(8): 1399-1422.
- [14] ZUMBERGE J, FERWORN K, BROWN S. Isotopic reversal ('rollover') in shale gases produced from the Mississippian Barnett and Fayetteville formations[J]. Marine and Petroleum Geology, 2012, 31(1): 43-52.
- [15] XIA X, CHEN J, BRAUN R, et al. Isotopic reversals with respect to maturity trends due to mixing of primary and secondary products in source rocks[J]. Chemical Geology, 2013, 339(2): 205-212.
- [16] TILLEY B, MUEHLENBACHS K. Isotope reversals and universal stages and trends of gas maturation in sealed, self-contained petroleum systems[J]. Chemical Geology, 2013, 339: 194-204.
- [17] DAI J, NI Y, HUANG S, et al. Secondary origin of negative carbon isotopic series in natural gas[J]. Journal of Natural Gas Geoscience, 2016, 1(1): 1-7.
- [18] MI J, WANG H, HE K, et al. Demethylation as a mechanism for isotopic reversals of shale gas generated at over maturity[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018, 135: 361-368.
- [19] BURRUSS R C, LAUGHREY C D. Carbon and hydrogen isotopic reversals in deep basin gas: Evidence for limits to the stability of hydrocarbons[J]. Organic Geochemistry, 2010, 41(12): 1285-1296.
- [20] CRAMER B, FABER E, GERLING D, et al. Reaction kinetics of stable carbon isotope in natural gas—insights from dry, open system pyrolysis experiments[J]. Energy and Fuels, 2001, 15(3): 517-532.
- [21] DU J, JIN Z, XIE H, et al. Stable carbon isotope compositions of gaseous hydrocarbons produced from high pressure and high temperature pyrolysis of lignite [J]. Organic Geochemistry, 2003, 34: 97-104.
- [22] 毛榕, 米敬奎, 张水昌, 等. 不同煤系源岩生烃特征的黄金管热模拟实验对比研究[J]. 天然气地球科学, 2012, 23(6): 1127-1134.  
MAO Rong, MI Jingkui, ZHANG Shuichang, et al. Study on the hydrocarbon generation characteristics of different coaly source rocks by gold-tube pyrolysis experiments[J]. Natural Gas Geoscience, 2012, 23(6): 1127-1134.
- [23] ZHANG S, MI J, HE K, et al. Synthesis of hydrocarbon gases from four different carbon sources and hydrogen gas using a gold-tube system by Fischer-Tropsch method[J]. Chemical Geology, 2013, 349/350: 27-35.
- [24] MI J, ZHANG S, HE K. Experimental investigations about the effect of pressure on gas generation from coal[J]. Organic Geochemistry, 2014, 74: 116-122.
- [25] MI J, ZHANG S, SU J, et al. The upper thermal maturity limit of primary gas generated from marine organic matters[J]. Marine and Petroleum Geology, 2018, 89: 120-129.
- [26] HE K, ZHANG S, MI J, et al. Pyrolysis involving n-hexadecane, water and minerals: Insight into the mechanisms and isotope fractionation for water-hydrocarbon reaction[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018, 130: 198-208.
- [27] GAO J, LIU J, NI Y. Gas generation and its isotope composition during coal pyrolysis: The catalytic effect of nickel and magnetite[J]. Fuel, 2018, 222: 74-82.
- [28] PENG W L, HU G Y, LIU Q Y, et al. Research status on thermal simulation experiment and several issues of concern[J]. Journal of Natural Gas Geoscience, 2018, 3(5): 283-293.
- [29] HE K, ZHANG S, MI J, et al. The evolution of chemical groups and isotopic fractionation at different maturation stages during lignite pyrolysis[J]. Fuel, 2018, 211: 492-506.
- [30] SHUAI Y H, ZHANG S C, GAO Y, et al. Effect and quantitative evaluation of CO<sub>2</sub> derived from organic matter in coal on the formation of tight sandstone reservoirs[J]. SCIENCE CHINA Earth Sciences, 2013, 56(5): 756-762.
- [31] 田辉, 肖贤明, 李贤庆, 等. 海相干酪根与原油裂解气甲烷生成及碳同位素分馏的差异研究[J]. 地球化学, 2007, 36(1): 71-77.  
TIAN Hui, XIAO Xianming, LI Xianqing, et al. Comparison of gas generation and carbon isotope fraction of methane from marine kerogen and crude oil-cracking gases[J]. Geochimica, 2007, 36(1): 71-77.
- [32] 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.  
SHUAI Yanhua, ZOU Yanrong, PENG Ping'an. Kinetic model for the stable carbon isotope of methane: the state of the art[J]. Advance in Earth Sciences, 2003, 18(3): 405-411.
- [33] LORANT F, PRINZHOFFER A, BEHAR F, et al. Carbon isotopic and molecular constraints on the formation and the expulsion of thermogenic hydrocarbon gases[J]. Chemical Geology, 1998, 147(3/4): 249-264.
- [34] HILL R J, TANG Y, KAPLAN I. Insight into cracking based on laboratory experiments[J]. Organic Geochemistry, 2003, 34(12): 1651-1672.
- [35] GALIMOV E M. Isotope organic geochemistry[J]. Organic Geochemistry, 2006, 37(10): 1200-1262.
- [36] TANG Y, PERRY J K, JENDEN P D, et al. Mathematical modeling of stable carbon isotope ratios in natural gases[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2000, 64(15): 2673-2687.
- [37] 张海祖, 熊永强, 刘金钟, 等. 正十八烷的裂解动力学研究(I): 气态烃组分及其碳同位素演化特征[J]. 地质学报, 2005, 79(4): 569-574.  
ZHANG Zhuhai, XIONG Yongqiang, LIU Jinzhong, et al. Pyrolysis kinetics of pure n-C<sub>18</sub>H<sub>38</sub> (I): Gaseous hydrocarbon and carbon isotope evolution[J]. Acta Geologica Sinica, 2005, 79(4): 569-574.
- [38] 熊永强, 张祖海, 耿新华, 等. 正十八烷裂解及其地球化学意义[J]. 科学通报, 2004, 49(S1): 72-75.  
XIONG Yongqiang, ZHANG Haizhu, GENG Xinhua, et al. N-octadecane pyrolysis and its geochemical significance[J]. Chinese Science Bulletin, 2004, 49(S1): 72-75.
- [39] MI J, ZHANG S, CHEN J, et al. Upper thermal maturity limit for gas generation from humic coal[J]. International Journal of Coal Geology, 2015, 152: 123-131.

- [40] BERNER U, FABER E. Empirical carbon isotope maturity relationships for gases from algal kerogens and terrigenous organic matter, based on dry, open-system pyrolysis[J]. *Organic Geochemistry*, 1996, 24: 947-955.
- [41] 唐小强, 黄光辉, 张敏, 等. 裂解热模拟实验中碳同位素变化特征及其地球化学意义[J]. *天然气地球科学*, 2010, 21(6): 1029-1035.  
TANG Xiaoqiang, HUANG Guanghui, ZHANG Min, et al. Stable carbon isotope compositions of gaseous hydrocarbons in pyrolysis experiment and geochemical significance[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2010, 21(6): 1029-1035.
- [42] 汤国民, 罗群, 庞雄奇, 等. 柴北缘鄂博梁号构造天然气成因类型及其成藏特征[J]. *新疆石油地质*, 2014, 35(2): 17-22.  
TANG Guomin, LUO Qun, PANG Xiongqi. Natural gas genetic type and accumulation characteristics in Erboliang III Structure in north margin of Qaidam Basin[J]. *Xinjiang Petroleum Geology*, 2014, 35(2): 17-22.
- [43] 赵力彬, 黄志龙, 马玉杰, 等. 松辽盆地南部德惠断陷深层天然气地球化学特征及成因[J]. *天然气地球科学*, 2006, 17(2): 177-182.  
ZHAO Libin, HUANG Zhilong, MA Yujie, et al. A study on geochemical character and origin of natural gas in Dehui Fault Depression of the southern Songliao Basin[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2006, 17(2): 177-182.
- [44] 王杰, 陈践发, 王铁冠, 等. 松辽盆地双城—太平川地区天然气成因类型及气源[J]. *石油学报*, 2006, 27(3): 16-21.  
ZHANG Jie, CHEN Jianfa, WANG Tieguan, et al. A gas source rocks and gas genetic type in Shuangcheng-Taipingchuan area of Songliao Basin[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2006, 27(3): 16-21.
- [45] 宋振响, 顾忆, 路清华, 等. 松辽盆地梨树断陷天然气成因类型及勘探方向[J]. *石油学报*, 2016, 37(5): 22-30.  
SONG Zhenxiang, GU Yi, LU Qinghua, et al. Genetic types of natural gas and its exploration direction in Lishu Fault Sag, Songliao Basin[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2016, 37(5): 22-30.
- [46] LI J, LI J, LI Z et al. The hydrogen isotopic characteristics of the Upper Paleozoic natural gas in Ordos Basin[J]. *Organic Geochemistry*, 2014, 74: 66-75.
- [47] 翟丽娜, 倪云燕, 吴朝东, 等. 川中地区须家河组天然气地球化学特征[J]. *天然气地球科学*, 2017, 28(4): 539-549.  
ZHAI Li'na, NI Yunyan, WU Chaodong, et al. Geochemical characteristics of the natural gas from Xujiahe Formation in the central Sichuan Basin, China[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2017, 28(4): 539-549.
- [48] DAI J, ZOU C, DONG D, et al. Geochemical characteristics of marine and terrestrial shale gas in China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2016, 76: 444-463.
- [49] DAI J, XIA X, QIN S, et al. Origins of partially reversed alkane  $\delta^{13}\text{C}$  values for biogenic gases in China[J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35(4): 405-411.
- [50] 杨春, 王京红, 米敬奎, 等. 费-托合成实验中烷烃气碳同位素分馏机理[J]. *天然气地球科学*, 2011, 22(2): 206-210.  
YANG Chun, WANG Jinghong, MI Jingkui, et al. Carbon isotope fractionation mechanism of alkane gases in Fischer-Tropsch synthesis experiments [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2011, 22(2): 206-210.
- [51] LANCET M S, ANDERS E. Carbon isotope fractionation in the Fischer-Tropsch synthesis and in meteorites[J]. *Science*, 1970, 170(3961): 980-982.
- [52] 任德贻, 赵峰华, 代世峰, 等. 煤的微量元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2006.  
REN Deyi, ZHAO Fenghua, DAI Shifeng. *Geochemistry of trace elements in coal*[M]. Beijing: Science Press, 2006.
- [53] 王东良, 张英, 卢双舫, 等. 烃源岩过成熟阶段生气潜力的实验室模拟[J]. *沉积学报*, 2012, 30(6): 1172-1179.  
WANG Dongliang, ZHANG Ying, LU Shuangfang, et al. The simulation experiment on gas-generating potential of over mature source rocks[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2012, 30(6): 1172-1179.
- [54] FUSETTI L, BEHAR F, BOUNACEUR R, et al. New insights into secondary gas generation from the thermal cracking of oil: Methylated monoaromatics. A kinetic approach using 1, 2, 4-trimethylbenzene. Part I: A mechanistic kinetic model[J]. *Organic Geochemistry*, 2010, 41: 146-167.
- [55] FUSETTI L, BEHAR F, LORANT F, et al. New insights into secondary gas generation from the thermal cracking of oil: Methylated monoaromatics. A kinetic approach using 1, 2, 4-trimethylbenzene. Part III: An isotopic fractionation model[J]. *Organic Geochemistry*, 2010, 41: 431-436.
- [56] LI W, LU S, LI J, et al. Carbon isotope fractionation during shale gas transport: mechanism, characterization and significance[J]. *Science China Earth Sciences*, 2020, 63: 674-689.

第一作者简介: 彭威龙(1988-), 男, 湖北武汉人, 博士, 中国石化石油勘探开发研究院工程师, 主要从事热模拟实验和天然气地质与地球化学方面的研究。地址: 北京市海淀区北四环中路 267 号奥运大厦 803 室, 中国石化石油勘探开发研究院, 邮政编码: 100083。E-mail: pengwl26@yeah.net  
收稿日期: 2019-12-01 修回日期: 2020-06-26

(编辑 黄昌武)