

文章编号: 0253-9985(2004)01-0021-05

库车坳陷煤成甲烷碳同位素动力学研究

李贤庆^{1,2}, 肖贤明², Tang Y³, 米敬奎^{2,4}, 申家贵², 肖中尧⁵, 包建平¹, 熊波¹

(1. 长江大学地球化学系, 湖北荆州 434023; 2. 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, 广东广州 510640; 3. 美国加州理工学院石油能源与环境研究中心, 美国加州 91789;

4. 湖南科技大学土木工程系, 湖南湘潭 411201; 5. 中国石油塔里木油田分公司勘探开发研究院, 新疆库尔勒 841000)

摘要: 应用黄金管封闭体系热解实验, 结合 GC-IRMS 同位素质谱仪的甲烷碳同位素分析, 研究了塔里木盆地库车坳陷侏罗系煤生成甲烷的碳同位素特征及其动力学模拟。结果表明, 库车坳陷侏罗系煤热解气甲烷碳同位素介于 -3.6% ~ -2.5% ; 碳同位素与热解温度(或 R_o)、升温速率密切相关; 煤成甲烷的碳同位素动力学模拟结果与热解实验数据吻合较好, 表明可以用动力学方法将实验数据外推, 并应用于地质实际中。模拟结果显示, 库车坳陷克拉 2 气田天然气主要经历了 10 Ma(尤其是 5 Ma) 以来的阶段性聚集。

关键词: 煤成甲烷; 热解实验; 碳同位素; 动力学模拟; 天然气成因; 库车坳陷

中图分类号: TE112.1 文献标识码: A

Kinetic study of carbon isotope in humic gas methane in Kuqa depression

Li Xianqing^{1,2} Xiao Xianming² Tang Y³ Mi Jingkui² Shen Jiagui²Xiao Zhongyao⁴ Bao Jianping¹ Xiong Bo¹

(1. Jiangnan Petroleum University, Jingzhou, Hubei; 2. Guangzhou Institute of Geochemistry of Chinese

Academy of Sciences, Guangzhou; 3. California Institute of Technology, California, USA;

4. Exploration and Development Research Institute of Tarim Oil Field Company, CNPC, Korla, Xinjiang)

Abstract: The characteristics and kinetic modeling of carbon isotope of methane in Jurassic humic gas in Kuqa depression in Tarim basin have been studied by combining pyrolysis experiment in closed gold tube system and analysis of methane isotope with GC-IRMS isotope mass spectrograph. The carbon isotope ranges between -3.6% ~ -2.5% and is closely related to pyrolysis temperature (or vitrinite reflectance R_o) and heating rate. Kinetic simulation results of carbon isotope in humic gas methane are in good agreement with the experimental data, thus the experimental data can be extrapolated through kinetic modeling and applied to actual geological conditions. Simulation results show that natural gas in Kela 2 gas field in Kuqa depression has mainly experienced episodic accumulation since 10 Ma (especially 5 Ma).

Key words: humic gas methane; pyrolysis experiment; carbon isotope; kinetic modeling; origin of natural gas; Kuqa depression

天然气中甲烷碳同位素($\delta^{13}C_1$)与镜质组反射率(R_o)之间的关系, 早为国内外许多学者所认识, 不同学者基于油气田实际资料建立起了各自的 $\delta^{13}C_1$ 与 R_o 之间的关系模型^[1~5]。这些关系模型是确定天然气成熟度和气源的常用方法之一, 曾在天然气地球化学研究中发挥了十分重要的作

用。然而, 这些关系模型往往带有经验统计性, 无法动态地再现天然气形成过程中碳同位素的演化历程。

20 世纪 80 年代末至 90 年代初, 国际上开始注意天然气形成过程与同位素分馏的结合, 提出了基于 Rayleigh 方程的碳同位素分馏模型^[6~8]。

基金项目: 中国博士后科学基金(2002031282)、国家“十五”重点科技攻关项目(2001BA605A02-03-01)和中国科学院知识创新工程项目(KZCX 2-110)联合资助

第一作者简介: 李贤庆, 男, 36 岁, 教授(博士), 有机地球化学、成藏动力学与有机岩石学

收稿日期: 2003-12-05

20 世纪 90 年代中期以来,随着生烃动力学研究的逐步深入,国外学者更加重视碳同位素变化与盆地受热史、天然气运聚史的结合,建立了一些甲烷碳同位素动力学模型^[9~13],为天然气甲烷碳同位素动力学的研究与应用提供了理论基础。

本文拟以黄金管封闭体系热解实验和 GC-IRMS 分析为基础,利用 Kinetics 专用模拟软件,对塔里木盆地库车坳陷侏罗系煤成甲烷的碳同位素特征及其动力学模拟进行研究,并初步探讨克拉 2 气田天然气的成因。

1 样品与实验方法

由于库车坳陷中生界大多埋深较大,热演化程度较高^[14,15],难以找到低演化程度的烃源岩样品。而依南 3 井是库车坳陷中生界揭露最完整的一口探井,热演化程度适中^[14],因此选择该井源岩样品做热模拟实验有一定的代表性。

表 1 研究样品的基本地球化学分析结果

Table 1 Basic geochemical analysis of the selected samples

样品号	埋深/m	层位	岩性	源岩		干 酪 根						
				TOC/%	R_o /%	TOC/%	$T_{max}/^{\circ}\text{C}$	$S_1/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$S_2/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$HI/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	H/C	O/C
yn2-4k	4 316.8	J ₂ k	煤	76.53	0.88	82.17	444	5.01	117.53	143.03	0.67	0.05

(1) 控温精度高,温度控制误差在 1℃ 范围以内;

(2) 升温速率自动控制,连续可调,可满足不同实验条件;

(3) 黄金管在水压下产生变形,对样品施加一定压力,运用压力并联方式,确保各实验点压力一致(压力误差< 0.1 MPa),可较好地模拟地质条件下的生烃过程;

(4) 高压釜可同时放入多组样品,可对实验结果进行校正,保证实验结果的可靠性,并可满足多项分析项目。

干酪根样(30~50 mg)在氩气保护下封入黄金管(长 40 mm,直径 4.5 mm),黄金管分别放置于不同的高压釜。通过高压泵对高压釜充水,从而对样品施加压力。利用压力传感器调节,使热解生烃实验的压力维持在 50 MPa。利用程序升温对高压釜加热,分别用 20℃/h 和 2℃/h 的升温速率,加热到事先设定的温度点。热解完成后,取出黄金管,对黄金管中的气体进行分析。热解残渣样磨制成光片,在 MPV-3 型显微光度计上进行镜质组反射率(R_o)测定。

研究样品为依南 2 井侏罗系煤(表 1),有机质类型为典型的 II 型, R_o 为 0.88%。煤样粉碎至 80~100 目,经 HCl 和 HF 处理、蒸馏水清洗等,制备成干酪根。干酪根样品再经 MAB(甲醇:丙酮:苯=1:2.5:2.5)三元溶剂进行抽提,除去可溶有机质部分,烘干备用。

因库车坳陷天然气成熟度高,明显存在二次裂解生成的天然气^[16,17],故生烃模拟实验选择封闭体系^[12]。本研究采用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与美国加州理工学院石油能源与环境研究中心合作开发的黄金管封闭体系热解生烃实验装置。该装置吸收了美国 Chevron 石油公司与法国石油学院(IFP)两家之所长,结合国内所具备的条件而研制完成的,具备了 20 世纪 90 年代后期美国同类设备的性能。须指出的是,与国内外传统的热模拟实验装置相比,其优点体现在以下几方面:

热解气体由真空集气泵收集,在英国 VG 公司产的 Isochrom II 型 GC-IRMS 同位素质谱仪,进行甲烷碳同位素分析。重复进行碳同位素分析,直到至少 2~3 次的分析误差小于 $\pm 0.03\%$ (PDB)。

2 结果与讨论

2.1 煤热解生成甲烷的碳同位素演化特征

在实验条件下,对库车坳陷侏罗系煤热解生成气体中的甲烷进行了碳同位素测定,分析结果见图 1。从图中可看出:热解气甲烷碳同位素与热解温度(或 R_o)、升温速率有关。①不论慢速(2℃/h),还是快速(20℃/h)升温速率,库车坳陷侏罗系煤热解生成甲烷的碳同位素大致分布在 -3.6‰~ -2.5‰ 范围内。②随热解温度的升高(或热演化程度增高),侏罗系煤生成甲烷的碳同位素值先逐渐降低,大约在热解温度 400~440℃ (R_o = 1.9%~2.0%) 时达到最低值($\delta^{13}\text{C}_1$ 约为 -3.6‰ 左右),此后又逐渐增高,这与国外学者所报道的甲烷碳同位素变化规律^[9~13] 基本一致。③不同升温速率条件下,热解气甲烷碳同位素显示

出各自的演化轨迹。在热解温度小于 400 °C 时,快速(20 °C/h)条件下甲烷碳同位素要比慢速(2 °C/h)重约 0.1%~0.2%;热解温度大于 440 °C 之后,快速(20 °C/h)甲烷碳同位素反而比慢速(2 °C/h)轻,约轻 0.2%~0.3%。④在热解温度 400~440 °C ($R_o = 1.9\% \sim 2.0\%$) 之后,热解气甲烷碳同位素与热解温度之间呈良好的相关性。

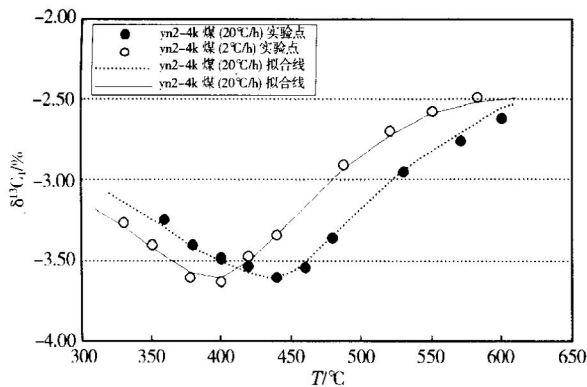


图1 库车坳陷侏罗系煤热解气实验室测定和拟合的甲烷碳同位素演化

Fig. 1 Evolution of methane carbon isotopes measured and calculated from pyrolysis gas experiment of Jurassic coal in Kuqa depression

煤干酪根热解生成的甲烷碳同位素随热解温度的变化趋势是比较复杂的。由实验结果(图1)来看,低温(300~400 °C)阶段,存在一个甲烷碳同位素变轻的过程,尔后随热解温度的升高而变重。这种变化的原因可能与热解过程中干酪根结构重排与裂解、煤干酪根组成的非均质性及碳同位素分馏作用等有关。300~400 °C低温阶段,甲烷碳同位素显示出变轻的趋势,可能反映的主要是吸附气与热解气混合的特征;热解温度大于 400~440 °C 之后,甲烷碳同位素不断变重,主要反映了煤干酪根真正热解气的特征。

2.2 煤成甲烷的碳同位素动力学模拟及其应用

由于热解实验条件下,煤成甲烷碳同位素与热解温度(或 R_o)、升温速率有关(图1),一般不能直接应用于地质条件,这就需要进行碳同位素动力学模拟计算^[10~13],方能将实验结果外推,然后应用于地质条件。

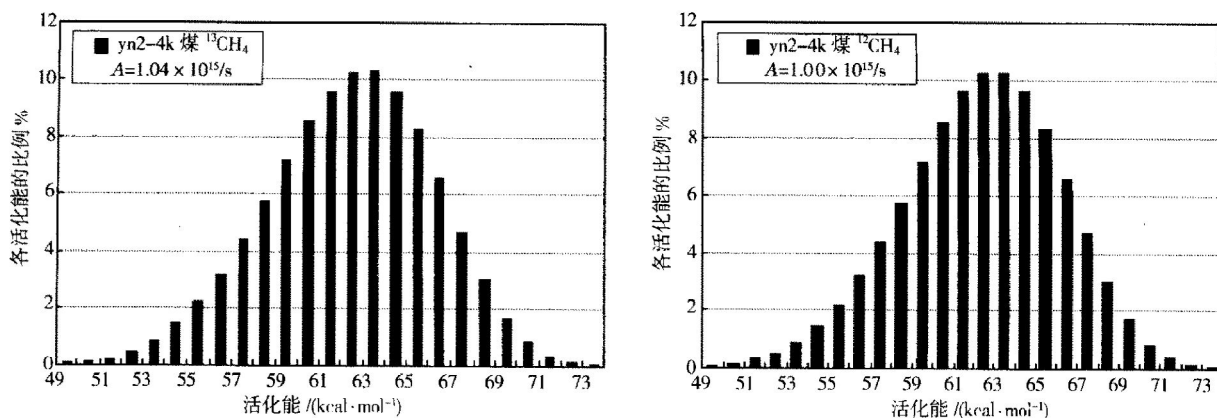
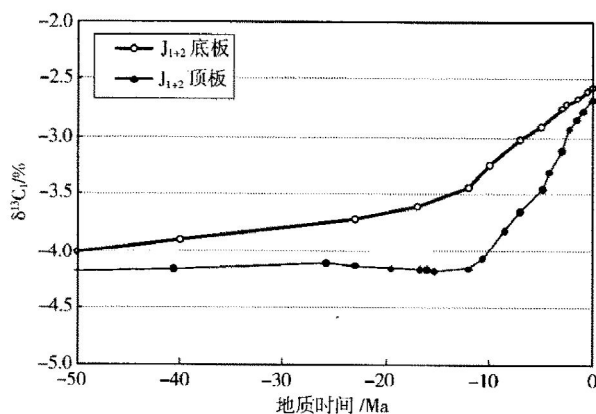
本研究采用 Tang 等^[12]建立的碳同位素动力学新模型,将重碳甲烷($^{13}\text{CH}_4$)和正常甲烷($^{12}\text{CH}_4$)视为两个不同的产物,分别计算各自的反应速率和产率。 $^{13}\text{CH}_4$ 和 $^{12}\text{CH}_4$ 的反应速率和产率的差异主要体现了活化能的不同。在碳同位素动力学模拟研究过程中,活化能采用 Weibull 分布,用连续的 S 形函数描述 $^{13}\text{CH}_4$ 和 $^{12}\text{CH}_4$ 的活化能差(ΔE_a)。该模型的关键在于如何求取 ΔE_a 值,再由它对不同时刻的甲烷碳同位素值进行模拟,模拟计算过程较为复杂,具体计算方法参见文献[12]。值得指出的是,在动力学模拟计算过程中,应根据样品性质、热解特征,选择合适的模拟计算参数。

利用 Tang 等^[12]的碳同位素 Kinetics 专用软件,对库车坳陷侏罗系煤成甲烷的碳同位素演化进行了动力学模拟计算(图1),获得了相应的动力学参数(图2)。从图1可知,库车坳陷侏罗系煤热解生成甲烷的碳同位素动力学拟合结果与实验数据吻合较好,说明热解实验数据可以用动力学方法外推到地质实际中。重碳甲烷($^{13}\text{CH}_4$)和正常甲烷($^{12}\text{CH}_4$)在活化能分布和频率因子上的差异(图2),也为应用动力学方法模拟地质条件下天然气中甲烷碳同位素的演化提供了保证。

根据库车坳陷中心沉积埋藏史、受热史资料^[14,15],应用碳同位素 Kinetics 专用软件,初步模拟计算了侏罗系煤在库车坳陷中心生成甲烷的碳同位素随地质时间的演化(图3)。可见,在库车坳陷中心 J_{1+2} 底板 J_{1+2} 顶板条件下,侏罗系煤生成甲烷的碳同位素有不同演化特征。自 10 Ma 以来,库车坳陷中心煤成甲烷碳同位素变化主要在 -4.0‰~-2.6‰。尤其是 5 Ma 以来,库车坳陷中心煤成气的甲烷碳同位素不断变重,可达到 -2.8‰~-2.6‰。

已有研究^[15]表明,进入晚第三纪(23 Ma)以来,库车坳陷强烈下沉,侏罗系和三叠系源岩快速深埋,急剧演化,特别在短短的 5~7 Ma 以来,侏罗系底部的 R_o 从 1.0% 增加到 2.0%,现今达 2.5% 以上,造成这两套源岩的成烃高峰期和生干气期都很晚。我们的研究*也证实了这一点,克拉 2 气田主要捕获的是 $R_o = 1.5\% \sim 3.0\%$ 阶段形成的天然气,在晚期(10 Ma 以来)聚集成藏的。

* 肖贤明,李贤庆,刘德汉,等.塔里木盆地前陆区天然气生烃运移动力学研究(国家“十五”重点科技攻关专题的研究成果报告).中国科学院广州地球化学研究所,2003

图 2 重碳甲烷($^{13}\text{CH}_4$)和正常甲烷($^{12}\text{CH}_4$)的活化能分布Fig. 2 Distribution of activation energy of ^{13}C methane and ^{12}C methane图 3 库车坳陷中心煤成甲烷碳同位素($\delta^{13}\text{C}_1$)
随地质时间的演化Fig. 3 Evolution of carbon isotope of humic gas methane
in geological history in the center of Kuqa depression

烷的碳同位素特征。库车坳陷侏罗系煤热解气甲烷碳同位素介于 -3.6% ~ -2.5% ,与热解温度(或 R_o)、升温速率密切相关。

(2) 运用同位素动力学专用软件,模拟研究了库车坳陷侏罗系煤成甲烷的碳同位素动力学,获得了相应的动力学参数。煤成甲烷的碳同位素动力学模拟结果与热解实验数据吻合较好,表明可以用动力学方法将实验数据外推,并应用于地质实际中。

(3) 结合沉积埋藏史、热史资料,应用所得到的动力学参数,模拟计算了侏罗系煤在库车坳陷中心生成天然气的甲烷碳同位素随地质时间的演化,指出克拉 2 气田天然气主要经历了 10 Ma(尤其是 5 Ma) 以来的阶段性累积聚集,使其呈现富重碳同位素特征(甲烷碳同位素可达到 -2.6%)。

致谢: 本研究工作得到张启明教授级高级工程师、刘德汉研究员、刘金钟研究员、王招明教授级高级工程师、胡国艺高级工程师、熊永强研究员、刘德勇博士和帅燕华博士的大力支持与热情帮助,在此表示诚挚的谢意!

参 考 文 献

- 1 Stahl J 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]. Chem Geol, 1975, 16: 257~ 267
- 2 Stahl J W, Boigk H, Wollanke G. Carbon and nitrogen isotope data of Upper Carboniferous and Rotliegend natural gases from North Germany and their relationship to the maturity of the organic source material [J]. Advances in Organic Geochemistry, 1977, 3: 539~ 559
- 3 戴金星, 戚厚发. 我国煤成气的 $\delta^{13}\text{C}$ - R_o 关系[J]. 科学通报, 1989, 34(9): 690~ 692

克拉 2 气田是库车坳陷克- 依构造带上发现的一个特大型天然气田, 天然气具有甲烷含量高(96%~ 99%)、干燥系数特高($C_1/C_{1+5} > 0.98$)、甲烷和乙烷碳同位素偏重($\delta^{13}\text{C}_1 \approx -2.8\%$ ~ -2.6% , $\delta^{13}\text{C}_2 \approx -1.9\%$ ~ -1.7%)等特征^[17, 18]。结合前人研究工作^[14~ 20], 我们认为, 克拉 2 气田天然气富重碳同位素确与侏罗- 三叠系源岩高演化阶段天然气生成及聚集成藏过程有关, 初步解释是该气田天然气主要经历了 10 Ma(尤其是 5 Ma) 以来的阶段性累积聚集, 使 $\delta^{13}\text{C}_1$ 变得很重, 可达到 -2.6% 。

3 结论

(1) 采用黄金管封闭体系热解实验和 GC-IRMS 分析, 研究了库车坳陷侏罗系煤热解生成甲

- 4 戴金星. 各类烷烃气的鉴别[J]. 中国科学(B 辑), 1992, 34(2): 185~ 193
- 5 徐永昌, 沈平. 中原- 华北油气区“煤型气”地球化学特征初探[J]. 沉积学报, 1985, 3(2): 37~ 46
- 6 Galimov E. Sources and mechanisms of formation of gaseous hydrocarbons in sedimentary rocks[J]. Chem Geol, 1988, 71: 77~ 95
- 7 Clayton C. Carbon isotope fractionation during natural gas generation from kerogen[J]. Mar Petrol Geol, 1991, 8: 232~ 240
- 8 Berner U, Faber E, Stahl W. Mathematical simulation of the carbon isotopic fractionation between huminitic coals and related methane[J]. Chem Geol, 1992, 94: 315~ 319
- 9 Berner U, Faber E, Scheeder G, et al. Primary cracking of algal and land plant kerogens: kinetic modeling of kerogen and oil cracking[J]. Chem Geol, 1995, 126: 233~ 245
- 10 Rooney M A, Claypool G E, Chung H M. Modeling thermogenic gas generation using carbon isotope ratios of natural gas hydrocarbons[J]. Chem Geol, 1995, 126: 219~ 232
- 11 Cramer B, Krooss B M, Littke R. Modeling isotope fractionation during primary cracking of natural gas: a reaction kinetic approach[J]. Chem Geol, 1998, 149: 235~ 250
- 12 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): 2 673~ 2 687
- 13 Cramer B, Faber E, Gerling P, et al. Reaction kinetics of stable carbon isotopes in natural gas —insights from dry, open system pyrolysis experiments[J]. Energy & Fuels, 2001, 15: 517~ 532
- 14 王飞宇, 张水昌, 张宝民, 等. 塔里木盆地库车坳陷中生界源岩有机质成熟度[J]. 新疆石油地质, 1999, 20(3): 221~ 224
- 15 梁狄刚, 张水昌, 陈建平, 等. 库车坳陷成藏地球化学[A]. 见: 梁狄刚, 黄第藩, 马新华, 等. 有机地球化学研究新进展: 第八届全国有机地球化学学术会议论文集[C]. 北京: 石油工业出版社, 2002. 22~ 39
- 16 贾承造, 秦胜飞, 李启明. 塔里木盆地库车坳陷油气的形成与分布[A]. 见: 戴金星, 傅诚德. 煤成烃国际学术研讨会论文集[C]. 北京: 石油工业出版社, 2000. 176~ 190
- 17 赵孟军, 卢双舫, 李剑. 库车油气系统天然气地球化学特征及气源探讨[J]. 石油勘探与开发, 2002, 29(6): 4~ 7
- 18 赵孟军, 卢双舫, 王庭栋, 等. 克拉 2 气田天然气地球化学特征与成藏过程[J]. 科学通报, 2002, 47(增刊): 109~ 115
- 19 汪新文, 陈发景, 李光. 塔北库车坳陷的变形特征及其与油气关系[J]. 石油与天然气地质, 1994, 15(1): 40~ 50
- 20 刘志宏, 卢华复, 贾承造, 等. 库车再生前陆盆地的构造与油气[J]. 石油与天然气地质, 2001, 22(4): 297~ 303

《石油与天然气地质》2002 年的被引半衰期 及其在全国和同类科技期刊中的位置

期刊的被引半衰期是指该刊自创刊以来所发表的论文在某一年内被来源期刊引用的总次数中, 较新的一半是在最近多长的一段时间内发表的平均年数。通常, 此值越大表明该刊上所发表的论文时效性较长, 即多年前所发表的论文仍在被大量引用, 从而也说明该刊的影响也更为深远。因此, 被引半衰期是衡量期刊老化速度的重要指标。它与期刊的总被引频次、影响因子和即年指标, 都是被有关科技期刊引证报告用作评价期刊质量的 4 项重要指标。

现据中国科技信息研究所 2003 年 10 月公布的统计数据表明, 继续入选为该所中国科技论文统计源刊的《石油与天然气地质》, 2002 年的被引半衰期为 6.33 年, 位居入选当年该所 1534 种科技论文统计源期刊(又称核心期刊) 的第 160 位, 而在 38 种能源科技类专业的统计源期刊中名列第 2 位

(范文田)