

文章编号: 1000-0550(2003)01-0175-08

热成因甲烷碳同位素分布的形成机制

关 平 伍天洪

(北京大学地球与空间科学学院 北京 100871)

摘 要 很多学者从不同的角度用不同的方法模拟了从有机母质(包括煤和干酪根等气源)形成天然气(甲烷)时的碳同位素分馏效应,建立了碳同位素分馏效应的很多模型,同时也讨论了催化作用和成烃后作用对天然气碳同位素的影响。但这些理论模型和模拟实验结果都还不能完全地拟合自然界中热成因甲烷碳同位素的分布,也未能从本质上完全阐明其碳同位素的分馏机制。其原因是各种模型的前提假设都未能完全满足复杂的自然界条件。今后工作的重点应放在用化学动力学的方法建立更完善的模型上,同时也应当重点考虑催化作用和成烃后作用对天然气同位素的影响。

关键词 热成因甲烷 碳同位素分馏 化学热力学 化学动力学 催化作用

第一作者简介 关平 男 1960年出生 博士 教授 沉积地球化学

中图分类号 P593 **文献标识码** A

由于可燃天然气以少数低分子量的烃类为主,其重要的成因信息通常是从同位素值获得。C₁~C₅烃类的稳定同位素测量提供了重要的“指纹”信息。这种“指纹”信息可以用来评价潜在烃源岩的性质和热成熟度,可判断天然气运移途径,可研究天然气是否具多源复合特征以及气藏的聚集和散失历史等。

1 干酪根和气源(先质)

沉积物中的有机质是天然气(甲烷)的直接或者间接来源。一般认为,I型干酪根为腐泥质,富含脂类和类脂化合物。它在有机质的演化过程中易于生油,而生气则主要发生在生油达到最大值之后,其成油、成气的机制以脂类和类脂化合物的断裂为主;III型干酪根为腐殖质,含大量的芳香族化合物,相对含有许多不同种类的官能团(侧链),结构复杂,在有机质演化过程中易于生气,其生气机制受其结构控制,早期以侧链的断裂为主,晚期(高成熟阶段)以芳化、环化和芳环解体为主^[1];II型干酪根介于二者之间。上述三种干酪根分别对应着水生、陆生以及两者混杂三种成因。

在发展天然气同位素模型时,遇到的一个主要的问题是天然气生成的机制不清楚。为了解决这个问题,一个简化的办法是假定气源是均一的,这在很多模型中都是这样处理的^[2~4]。但是,实际上可能存在几种不同的生成历史:天然气直接来自干酪根中先质的裂解,先形成的油的二次裂解以及二者的混合。对这三种情况形成的天然气的相对数量很难估计。若只考虑化

学计量的关系,也许油裂解所生成的天然气的量是直接来自干酪根生成的天然气的量的两倍^[2]。一些关于烃类生成动力学的模型认为天然气直接从干酪根生成需要很高的活化能,这也意味着在这样高的温度下油会裂解^[5~8];与此相对,Galimov^[3]在研究西西伯利亚地区的天然气(占世界天然气总储量的三分之一)的气源时,提出腐殖型干酪根在低成熟阶段可以产生足够的甲烷而形成超大气藏。

天然气和油是否同时从干酪根形成可能依赖于干酪根的类型。腐殖型干酪根形成的天然气比腐泥型干酪根形成的天然气更干(即甲烷的含量更高)^[9]。III型干酪根的结构中含有更多的不规则分子单元^[10],因此相对于脂肪链(I或II型干酪根的情况)而言,III型干酪根在天然气的生成过程中有更多的官能团生气。Galimov^[3]和 James^[11]都已经强调干酪根的组成对天然气的生成和同位素组成具有明显的控制作用。对于II和III型干酪根来说,Stahl^[12]认为非海相源岩生成的天然气比较干,这也许反映了在有机质的成熟作用阶段,非海相比海相的捕获效率低,而生气过程中的差别则不是主要的;或者是较干的天然气是由于从三角洲相或者富煤的源岩中排出的晚(即成熟度更高),即先形成的烃类的不完全捕获所形成的。

2 干酪根和先质的碳同位素组成

干酪根是一系列有机质碎片的集合体,每一碎片都有自己的同位素的和化学的特征^[13]。先质的碳同位

素组成与干酪根平均值并不等同^[14,15]。每一种烃类气体(C₁到C₅)是干酪根的一个特定部分(对应于特定的母质结构群)所生成的。气源(形成天然气的那一部分干酪根)有其自己的同位素特征,而不同于干酪根的总同位素组成,并且它还随着有机质类型的变化而变化^[16]。刘文汇等^[1]对III型干酪根的碳同位素进行了分析,其样品的碳同位素组成有这样的特征:(1)具干酪根>芳香核>类脂的分布趋势;(2)与干酪根和类脂碳同位素组成相比,芳核同位素组成绝对值变化较小。这说明干酪根中芳核和其侧链中的¹³C分布是不均匀的,芳核富¹³C,而类脂侧链则相对富¹²C。

3 实验模拟

很多模型都要通过气藏的数据和实验数据来校正和验证。在实验室里模拟干酪根的热解过程可以获得很多关于干酪根生气和生油机制的信息,利用实验获得的数据还可以获得一些建模所需要的参数。样品的有机质类型及成熟度、加热的方式即加热的速度和时间、等温还是变温、实验的初始和结束温度、实验在封闭还是开放的条件下进行、加热过程中无水还是有水,以及是否加入了催化剂,催化剂是什么等一系列的实验条件的差别,使得实验模拟的结果有很大的不同。

较早的研究人员^[17-22]在对烷烃的热解实验中,发现封闭条件下产生的累积甲烷的碳同位素随着热解实验时间的增加变得愈来愈重。他们在实验中还发现原油中的脂肪族比芳香族有更大的同位素分馏效应,随着样品煤阶的升高,同位素分馏效应加强。Burwood等^[13]通过对干酪根的热解产物的碳同位素分析,发现干酪根是很多有机碎片组成的,每一种碎片都有自己的同位素和化学特征,他们的实验结果被后来的很多实验所证实。

Berner等^[14]对一个富海藻的干酪根和木质煤在开放条件下进行了热解实验。两个样品的实验结果相似,随着温度的增加,所产生的甲烷、乙烷和丙烷的同位素比值增加。他们认为气体生成曲线在低温和高温时的异常是因为有两个额外的反应组(相对于生气的主要反应组而言)存在的原因。实验的数据被用来推导了一个动力学模型,该模型结合了瑞利模型来模拟干酪根和轻烃之间的同位素分馏效应。由于该模型模拟的结果和Val Verde/Delaware盆地的天然气数据吻合得很好,因此他们认为该盆地的生气过程近于瞬间模型(即开放模拟实验的条件)。热成因甲烷的产量可以间接的通过不同煤阶的平均元素组成来评估,或者从煤的热解实验的结果得出来。由于没有考虑氢会以水的形式从煤中损失掉,很多理论模型往往过高地估

计了甲烷的产量。为了更好地限定低成熟煤形成甲烷的经济潜力,Tang等^[23]用褐煤做了无水封闭的热解实验,并用实验结果对甲烷的产量加以限定。Cramer等^[15]用低成熟的腐殖煤加砂岩在无水的条件下做了开放的模拟实验,他们认为开放系统模拟实验可以连续地纪录烃类的形成速率与温度的关系,而这构成了对非等温模拟实验进行动力模拟所需要的最普遍的数据基础。他们同时认为虽然在开放条件下,由于原生断裂和次生断裂有一定程度的重叠,开放条件下的实验仍然是模拟原生断裂反应的最接近的途径。他们的实验结果与Berner等^[14]的开放实验结果因加热的速率不同而不能直接对比,但是可以通过碳同位素随温度和甲烷的生成量的变化进行对比。Berner等^[14]和Cramer等^[15]的实验数据都表明生气先质的碳同位素组成不同于全部干酪根的同位素组成。Gaveau等^[24]在真空条件下对褐煤进行了热解,并用实验数据估计了动力学建模需要的参数(活化能和指前频率因子)。在他们的模型里建立了一氧化碳和甲烷的碳同位素值和温度之间的关系。Cramer等^[15]用Gaveau等^[24]提出的同位素分馏和生成温度的关系建立了天然气生成模型,模拟的结果和他们的实验结果吻合的程度很好。Tang等^[25]进一步建议对Gaveau等提出的关系式插入气体同位素分馏的焓效应,从而使相关模型得到很大改进。在他们的模型里使用了Sackett^[22]和Jeffrey^[26]的烷烃热解实验数据。Lorant等^[27]在无水封闭的条件下对II型干酪根进行了热解实验,并在此基础上提出的模型里考虑了源岩的排驱效率对天然气中各种气体碳同位素的影响。

Behar^[28]在对褐煤的封闭热解实验中发现,这样的实验模拟只能部分的模拟自然条件下的煤化过程:封闭条件下的模拟实验能够很好的再现自然过程中芳环的转化过程,但是对于脂类结构(主要源自木质素的侧链碳)的反应则不能够被这样的实验所模拟。为了定出在开放和封闭系统中II型和III型干酪根的生油和生气潜力,Behar等^[29]用煤和干酪根进行了开放的和封闭的热解实验。他们发现在封闭系统中煤主要生气,而产生的甲烷是通过在高温下的煤脱烃作用生成的。海相的II型干酪根同样也可以产生相当数量的甲烷,但主要是通过油的二次裂解生成。在开封系统中甲烷的产量比封闭系统低很多,这意味着在两种实验中甲烷的生成机制并不相同。因此生气潜力的评估主要依赖于选择哪一种实验方式来模拟干酪根的成熟过程。为了定出油和天然气生成过程中的动力学参数,Behar等^[30]在开放和无水封闭的条件下对干酪根的主要类型(I型、II型、II-S型和III型)进行了热解实验,并

对不同实验条件下得到的有关结果进行了对比。Behar 等^[31]在封闭和开放条件下对各种类型的干酪根进行了热解实验,他们发现,在两种条件下从 I 型和 II 型干酪根生成烷烃的反应都遵从一级反应动力学机制,但对 III 型干酪根而言则不遵从一级反应的的动力学机制。在对煤的封闭热解实验中,反应产生的中间产物和反应介质对煤的裂解作用有很深刻的影响^[32]。

Andresen 等^[33]为了研究烃类气体的生成和同位素组成进行了一系列的含水的热解实验。他们发现含水热解实验能够很好的模拟天然气的同位素组成。最大的偏离发生在甲烷上,热解产生的甲烷比天然气中的甲烷重,并且不管是在实验中还是在天然过程中甲烷对分馏的效应反应最敏感,随着烃类气体分子量的增加同位素分馏效应逐渐减弱。他们的实验证明了很多关于天然气生成理论模型的基本假设是正确的。

因为粘土矿物是自然界沉积物中广泛与有机质伴生的矿物,Sackett^[22]在实验中考虑了它的催化作用,并在模拟实验中加入了粘土矿物。实验结果表明,在热解实验中初始形成的甲烷基本上没有或者很少发生同位素分馏。这种现象显然是因为加入粘土矿物以后,催化作用使甲烷的形成机制发生了改变,从而导致其同位素的改变。Mango^[34-36]探讨了过渡金属元素在石油和天然气的形成过程中的催化作用。

一般认为开放的实验条件对应了自然界中天然气在形成时发生的气源与储层分离的情况,即天然气形成后立即被排出到储层。在这种情况下应该考虑迁移过程中的同位素分馏作用。封闭的实验条件则对应了天然气自生自储的情况。至于加热速率则和天然气生成过程中盆地的古地热梯度相对应^[15]。当然,由于时间的限制,实验模拟的局限性不言自明。由于自然界的生气过程时间漫长,因此在实验室里模拟自然界在比较低的温度下发生的反应就必须要把温度提到相对高的状态。不管是经验模型还是数理模型(见本文 6 部分),如果用模拟实验数据进行推导或者校正的话,都有这方面的局限性。

4 同位素分馏建模理论基础

对烃类气体的同位素分馏建模可以从两个方面进行:(1)热力学方法,假定同位素分馏是确定的同位素交换反应,并且已达到热力学平衡,在这个基础上从热力学的角度出发可以建立热力学模型;(2)动力学方法,该方法假定同位素分馏是由有机质分子内部¹²C-¹²C键、¹²C-¹³C键的断裂速度不同造成的。

热力学方法 在一个给定的温度下,两个反应物之间的平衡同位素分馏因子可以通过分配函数进行计

算,分配函数则用统计学(波兹曼统计学)的方法计算^[37,38]。两个分配函数的比值通常记作 β ^[39]。

利用 Gamlimov 和 Ivlev^[40]发表的可以用在一些烃类气体上的 β 因子表,James^[41]计算出了一个图,该图是关于天然气 $\delta^{13}\text{C}$ 和一个热成熟度指标——有机质的变质等级(the Level of Organic Metamorphism, LOM^[42])的一个图表。后一个参数(LOM)已经被 Hood 等定义为时间和温度的函数,但 James 在计算时只考虑了 LOM 对温度的依赖性。

James 的方法被普遍用于石油和天然气的勘探,虽然其可靠性有时颇受争论^[43,44]。一些学者认为关于同位素反应达到平衡的假定在热裂解过程中是不适合的^[3,45]。

实际上,由于对时间的依赖,LOM 值对不同温度段的积分可能反映了重要的同位素组成的变化。另外,热力学的方法没有考虑气体和气体之间 $\delta^{13}\text{C}$ 的非常微小的差别(只在非常高的温度情况下有例外)例如,在 Gippsland Basin(Australia)^[41],丙烷和丁烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值差别低于 $1/100$,从 Galimov^[39]发表的表中,我们可以计算出,这样的细小差别要求天然气的生成温度在 400°C 以上,而这是不现实的。

动力学方法。与热力学方法相反,许多学者认为气体间的同位素分馏在本质上是由动力学的效果造成的^[46]。最简单的方法是建立在瑞利蒸发理论之上的^[45,47]。对于一个反应,例如:AB,其中 A 和 B 是有机组分, k 是速率系数,反映物 A 的同位素比值为:

$$R_A = R_A^0 F(T-1)$$

其中: R_A^0 是 A 的初始同位素比值; R_A 是 A 的同位素比值; F 是 A 的剩余分数(介于 0-1 之间); T 是 A 和 B 之间的同位素分馏因子。

物质 B 的瞬时同位素组成由下面的关系式决定:

$$R_B = TR_A$$

因此,干酪根 \rightarrow 天然气的反应可以用瑞利公式来建模,并要求有三个参数:(1)母质的同位素组成;(2)转换比率(F)和(3)天然气和其母质之间的同位素分馏因子。

其他基于一级反应的的动力学方法对于一个化学反应而言,在本质上与瑞利蒸发理论等同。而两个原因可以使这样的模型很精确:(1)模型关于石油和天然气的形成机制一目了然;(2)¹²C和¹³C的平衡可以通过离散方程来进行计算,这就为模拟原生断裂和二次断裂创造了条件。

为了模拟同位素分馏,Waples 和 Tornheim^[48]提出了一个统计学的方法,认为同位素之间的分馏效应可以按照化学键的断裂概率来描述。根据泊松统计理

论,化学键随时间断裂的概率是:

$$q = 1 - e^{-k_i t}$$

其中 k_i 是断裂的速度常数 ($i=1$ 时对应于 $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$ 键, $i=2$ 对应于 $^{12}\text{C}-^{13}\text{C}$ 键, $i=3$ 对应于 $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ 键)。Waples 和 Tornheim^[49] 利用一个简单的烃断裂模型和 Franck 等^[20] 发表的热模拟数据校准了速度常数

5 甲烷、乙烷和丙烷间碳同位素值随成熟度的增加而变化的趋势

甲烷、乙烷和丙烷间碳同位素的变化能很好地反应重要的成因信息,因此,很多模型都很重视这三种气体间的碳同位素值随成熟度增加的演化趋势。

Berner 等^[47] 直接将瑞利方程用于对煤化过程中产生的甲烷的同位素建模。其中建模需要的参数(煤的初始同位素组成,煤和甲烷之间的分馏因子)通过拟和 Chung 和 Sackett^[16] 的实验数据——不同成熟度煤的同位素组成数据获得。因为质量守恒原理,这个模型意味着如果原始干酪根全部转化成天然气,那么生成的累积天然气将获得与干酪根相同的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。这是不现实的,因为焦炭同样是干酪根裂解而形成的,而它也进行了同位素分馏。在这样一个基于瑞利理论并且用 Chung 和 Sackett^[16] 的数据进行校正的模型里,最后天然气的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与源的同位素组成相对应。该模型得出结论:不同气体间的 $\delta^{13}\text{C}$ 值随着成熟度的增加而收敛。

Rooney 等^[2] 建议通过融合瑞利方程和 Burnham^[50] 提出的天然气和石油生成动力模型来模拟甲烷、乙烷、丙烷在有机成熟过程中同位素组成的变化。在该模型中,他们发展了一个方法来估计天然气的成熟度,该方法从甲烷和乙烷、甲烷和丙烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的差别入手,定出天然气的形成温度,从而估计出天然气的成熟度。为了模拟在开放系统(即瞬时模型)下 II 型和 III 型干酪根生成的甲烷、乙烷、丙烷的同位素组成, Berner 等^[14] 也把瑞利方程应用在平行反应的动力图表上。这两个模型都得出了甲烷、乙烷、丙烷同位素组成随着成熟度增加而收敛的结论。

在 Smith 等^[51] 的模型里, T 被当成常数,但在 Sundberg 和 Bennett^[52] 的模型里, T 则被当成一个依赖于温度的函数。这种区别使得后者的模型提供了一种方法来估计生成的相关气体的形成温度。而两种模型都得出了烃类气体的同位素组成随着成熟度增加而收敛的结论。

Galimov^[3] 建立了一个更复杂的模型。他假定天然气是源内部一系列的平行反应生成的,对应不同的活

化能。另外, C_2 烃类气体的分解也被模型考虑到了。但是 Galimov 的模型不适合于非等温的条件(没有考虑反应速率和温度的关系), T 也被当成常数。与前面的模型相反,计算出来的气体间的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在高成熟度下发散。

与上面这些模型相近,为了模拟同位素分馏, Waples 和 Tornheim^[48] 提出了一个统计学的方法,认为同位素之间的分馏效应可以按照化学键的断裂概率来描述。模拟的结果表明在成熟过程中不同气体的同位素比值是发散的。

上面讨论的模型根据气体间(甲烷、乙烷、丙烷)的 $\delta^{13}\text{C}$ 值随着成熟度增加的变化趋势可以分为两类:(1)收敛型的^[2, 41, 45, 51, 52]; (2)发散型的^[3, 48, 49]。这两种同位素演化的形式都已经在自然界里观察到了。例如, Faber^[53] 建立的甲烷、乙烷、丙烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值和镜质反射率的经验关系式表现出发散的性质。另一方面,在 Schoell^[54] 的计算中, $\delta^{13}\text{C}_2$ 对 $\delta^{13}\text{C}_1$ 的值随成熟度增加而表现为收敛,如在 Kansas^[43] 和 Western Canada^[11] 的例子。

6 热成因天然气(甲烷)碳同位素模型和讨论

最近 20~30 年,国内外学者基于来自油气勘探的实际资料,回归出了天然气甲烷碳同位素与源岩成熟度的经验模式^[12, 41, 55~61]。这些模式对多数天然气的成因提出了基本的解释,对判识勘探区天然气可能的源岩、源岩的成熟度和勘探目的层的埋深^[12, 59, 60, 62],乃至了解埋藏史的信息等^[63, 64] 都具有重要的实际意义。

上述经验模型由于缺乏深层次的理化本质的剖析,未进行数理的综合归纳并上升到数理模型的高度,从而出现一些不足,如对不同盆地的适应性差,同一数据的多解性等。这样自然产生了将成烃和成烃后天然气同位素特征从成烃动力学的高度提升为数理模型的要求。

近 10 多年来,人们开始关注建立天然气同位素分馏的数学模型的问题。这方面的研究可追溯到 Gaveau 等^[24] 和 Galimov^[3] 介绍的新概念。虽然他们的数学太复杂,但这些研究将同位素分馏理论和迅速发展的烃类生成动力学领域的原理融合起来了。作为结果,他们揭示出怎样把同位素组成与天然气生成速率、净气产率及气藏聚集历史联系起来。他们提出,这种“综合”的模型在石油勘探上将具有巨大的价值,因为它们能将沉积埋藏史和古热流再造联合起来,从而给出关于烃类在盆地中分布状况的有用预测。

许多新的数学模型紧跟着出现,其中多数是建立

在瑞利蒸发理论之上的^[2, 14, 45, 65]。与传统的较笼统的经验模式相比,这些模型提供的解释表现出了一个明显的飞跃。Rooney等人的模型很好地阐明了在累积的和瞬时的气藏充注情况下的同位素差异。关平等^[65]的模型还计算了天然气生成的初始温度和深度,探讨了甲烷生成反应的速度及甲烷与母质之间的碳同位素分馏系数,评价了不同成熟阶段天然气的生成量,刘金钟等人^[4]在研究美国某地第三纪绿河岩组的油气勘探中,运用干酪根成烃动力学的方法,通过热解实验数据推导出动力学参数,结合地层的沉积埋藏史,恢复了地层的古地热史,从生烃动力学的角度计算了甲烷的产量。

然而,某些问题还是存在的。第一,关于甲烷和更高碳数的烃类可以用单一的反应参数范围来建模的假设显然是不对的。众所周知, C_2 以上的烃类与甲烷的比值在天然气生成过程中不是常数,而是在生油窗快结束的时候达到最大。第二,每一个化合物的瞬时同位素分馏系数在天然气生成过程中是一个常数的假设也是错误的。Galimov在1974年就指出,在一系列平行的气体生成反应中,有效的同位素分馏是活化能分布宽度的函数。因此,瞬时分馏系数在天然气生成这么复杂的过程中会发生变化。

Lorant等^[28]在瑞利单向分馏理论的基础上,用多组分反应网络图解模拟了 C_1 至 C_6 烃气的同位素组成。他们在由干酪根模拟实验所获得的实验数据的基础上建立的模型揭示出源岩的排驱效率对同位素组成的深刻影响,特别是对 C_2 以上烃气的影响。但他们注意到,其模型在对地质环境的应用方面因缺乏合适的校验资料而受到限制。这对数学模型来说是一个普遍的问题。这些建构于广泛的室内实验基础上的模型可以拟合到很高的精度,但在推广到自然系统时就会出现较多的问题,因为它们没有考虑分馏系数会受温度的影响。用野外资料校正可以缩小温度影响带来的问题,但会由于因天然气的生成、运移和储集的不确定性而复杂化。

天然气生成温度对碳同位素分馏的影响在很早以前就被揭示出来了。例如,在一个对等温封闭体系中十八烷的裂解实验里,Sackett等^[18]测定出在 350°C 时首先形成的甲烷比母质分子负 30% ,但在 600°C 时仅负 11% 。徐永昌等在研究中国东部渤海湾盆地时发现了天然气碳同位素随成熟度分布的“二阶段模式”,推测这是因为在不同温度下同位素分馏系数的不同所造成的。由于沉积盆地里的热成因气是在 200 到 300°C 的低温下生成的,这温度要比通常的室内实验低,因此用热模拟资料校正的模型不能忽略这个问题。在这个方

向上的一个重要进步是Cramer等^[15]用Gaveau等^[24]提出的同位素分馏和生成温度的关系建立了天然气生成模型。Tang等^[25]进一步建议对Gaveau等提出的关系式插入气体同位素分馏的焓效应,从而使相关模型得到很大改进。

综上所述,天然气同位素组成首先由成烃母质的同位素组成和成烃温度而决定,其后在排烃、运移和聚集的过程中还会发生变化。只有从理论上了解到天然气生成时的同位素值,才可以考察天然气同位素在“成烃后作用”(排烃、运移和聚集)中的变化,即可以通过天然气同位素的变化来反演“成烃后作用”。因此,要建立天然气同位素的数理模型需考虑两方面的问题:即成气作用和“成烃后作用”。

对于成气过程,要考虑母质和成熟度的影响。母质的影响通常比较简单,成熟度的影分馏模型,即瞬时模型,它认为,早先的甲烷生成后立刻被排出,由于甲烷的同位素比母质轻很多,就导致母质的同位素变重,从而使后形成的甲烷同位素变重。该模型基本不考虑甲烷与母质的分馏系数随温度的变化。另一种是累积模型,它认为在不同温度下,母质与甲烷的同位素分馏系数不同,从而导致了甲烷同位素随温度的变化。目前对后者的讨论尚不充分。

上述两种模型代表了两种极端的例子。由于甲烷在烃类产物中所占的质量比较小,同时能转化成烃类的母质占总母质的比例不大,使得母质同位素因生成甲烷而改变的幅度很小,它对甲烷同位素随深度而变化的贡献是有限的。这就限制了瑞利分馏模型的应用范围。对于累积模型,目前尚没有较完美的方法去建模。尽管Lorant等^[28]和Tang等^[25]试图通过理论计算来推导烃气同位素随温度的变化,但基于分子反应动力学的这种计算遇到的最大困难是怎样确定天然条件下实际生气母质的分子组成。这就影响了这类模型的地质应用。Cramer等^[15]则试图将由实验室所得的高温时的同位素分馏曲线延伸到符合地质情况的低温区域,但这种延伸是否可行仍需进行验证。同时,自然界也很少能找到完全符合累积模型的例子,因为生成的天然气迟早是要运移出去的,而且是分步运移的。另外,催化作用对成烃作用也有很大的影响^[35-37, 66, 67],乃至也可以改变生成的天然气的同位素组成^[22]。因此,自然界中天然气的生成过程往往是介于这两种模型描述的状况之间。

在天然气中 C_2 烃类气体的含量很低,因此用它们的同位素值来解释天然气的成因非常困难,Prinzhofer等^[68]用了一种方法来分离实验产生的气体,获得了比较精确的同位素数值。在他们的模型里,

利用自己的实验数据和文献中的数据,提出了两个图表来区分原生和次生气体(乙烷和丙烷系统)、热成因气体和生物成因气体(甲烷和已烷系统)。他们同时讨论了热成因气体的成熟度和扩散效应。他们认为气体的分馏效应主要是形成过程中引起的,但是成烃后的作用(扩散和氧化等)也应该注意,并且在模拟一些气田的地化数据时应该考虑这方面的因素

关于“成烃后作用”对天然气同位素的影响的研究尚处于萌芽阶段,尽管有一些对天然气运移的定量研究^[69],但很少有人涉及到“成烃后作用”对天然气同位素的确切影响。如前所述,有一些研究已经涉及到成藏史对天然气甲烷同位素的影响^[70]。但仍需进行理论上的推导,以使问题更加明确并达到量化。

7 今后的发展趋势

综上所述,我们认为今后应该在下面几个方面进一步开展工作:

1) 进一步加强通过实验模拟来获得理论建模所需参数的工作,探索如何设计新的实验以满足理论建模的要求。提高实验测试同位素的精度。将实验所得的数据来更新、校正和充实已有的数据库。

2) 进一步解决理论模型和实际地质过程之间的联系中存在的种种问题,从不同的角度探讨理论模型在地质环境中的应用问题,从而为理论模型的应用开辟根广阔的天地。

3) 除甲烷以外的轻烃和非烃的同位素数据在理论模型中的应用有待进一步加强,或者用这些数据建立新的模型,扩大理论模型的应用范围,为解决天然气勘探过程中存在的种种问题提供强有力的工具。

4) 从不同的角度和方位加强对成烃后作用对同位素值变化的影响的研究。为解决实验模拟和地质实际过程的误差问题提供理论上的解释,对成烃后作用的影响给出量的限制。

参考文献 (References)

- 刘文汇,余心科,张柏生等. 沉积有机质芳核与侧链碳同位素组成分布特征[J]. 科学通报, 1995, 40(2): 145~ 147 [Liu Wenhui, Yu Xinke, Zhang Baisheng, Carbon isotope distribution in aromatic and aliphatic side chains of sedimentary organic matter[J]. Chinese Science Bulletin, 1995, 40(9): 753~ 757]
- Rooney M A, Claypool G E, Chung H M. Modeling thermogenic gas generation using carbon isotope ratios of natural gas hydrocarbons[A]. In Rice D D and Schoell M, eds. Processes of natural gas formation[C]. Chemical Geology, 1995, 126(3- 4): 219~ 232
- Galimov E M. Sources and mechanisms of formation of gaseous hydrocarbons in sedimentary rocks[A]. In Schoell M, ed. Origins of methane in the Earth[C]. Chemical Geology, 1988, 71(1- 3):

77~ 95

- 刘金钟,唐永春. 用干酪根生烃动力学方法预测甲烷生成量之一例[J]. 科学通报, 1998, 43(11): 1187~ 1191 [Liu Jinzhong, Tang Yongchun. Kinetics of early methane generation from Green River shale[J]. Chinese Science Bulletin, 1998, 43(22): 1908~ 1913]
- Hunt J M. Petroleum geochemistry and geology[M]. Freeman W H, San Francisco, Calif, 1979, 617
- Parpanova G M, Neruchev S G, Shukova A B, et al. Katagenesis and oil and gas bearing capacity[M]. Nedn. Leningrad, 1981. 240
- Rogozina E A. Gas formation during katagenesis of organic matter in sedimentary rocks[M]. Nedra Leningrad, 1983. 164
- Trofimuk A A, et al. stages and zonality of oil and gas formation in basins of different types [R]. Proc 27th Int Geol Congr, Moscow, 1984, 13 81~ 88
- Rice D D. Relation of natural gas composition to thermal maturity and source rock type in San Juan Basin, northwestern New Mexico and southwestern Colorado[J]. AAPG Bull, 1983, 67 1199~ 1218
- Tissot B P, Welte D H. petroleum formation and occurrence[M]. Springer Berlin, 2nd ed., 1984, 699
- James A T. Correlation of reservoir gases using the carbon isotopic compositions of wet gas components [J]. AAPG Bull, 1990, 74(9): 1441~ 1458
- Stahl W J. carbon isotope ratios of German natural gases in comparison with isotopic data of gaseous hydrocarbons from other parts of the world[A]. In Tissot B and Biener F, eds. Advances in Organic Geochemistry, Technique[C]. Paris, 1973. 453~ 462
- Burwood R, Drozd R J, Halpern H I, Sedivy R A. Carbon isotopic variations of kerogen pyrolyzates[J]. Org Geochem, 1988, 12(2): 195~ 205
- Berner U, Faber E, Scheeder G, Panten D. Primary cracking of algal and landplant kerogens: kinetic models of isotope variations in methane, ethane and propane[A]. In Rice D D and Schoell M, eds. Processes of natural gas formation [C]. Chemical Geology, 1995, 126(3- 4): 233~ 245
- Cramer B, Krooss B M, Littke R. Modelling isotope fractionation during primary cracking of natural gas: a reaction kinetic approach [J]. Chemical Geology, 1998, 149(3- 4): 235~ 250
- Chung H M, Sackett W M. Use of stable isotope compositions of pyrolytically derived methane as maturity indices for carbonaceous materials [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1979, 43: 1979~ 1988
- Sackett W M. Carbon isotope composition of natural methane occurrences [J]. AAPG Bull, 1968, 52 853~ 857
- Sackett W M, Nakaparksin S, Dalrymple D. Carbon isotope effects in methane production by thermal cracking[A]. In Hobson G D and Speers G C, eds. Advances in organic geochemistry [C]. 1970. 37~ 53
- Franck D J, Sackett W M. Kinetic isotope effects in the thermal cracking of neopentane[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1969, 33 811~ 820
- Franck D J, Smith J O, Sackett W M. Reevaluation of carbon-isotope compositions of natural methanes [J]. AAPG Bull, 1974, 58 2319~ 2325
- Chung H M, Sackett W M. Carbon isotope fractionation during

- methane generation from coal [J]. Soc. Am. Annual Mtng. (Abs), 1975.
- 22 Sackett W M. Carbon and hydrogen isotope effects during the thermocatalytic production of hydrocarbons in laboratory simulation experiments [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1978, 42(6B): 571~ 580
- 23 Tang Y, Jenden P D, Nigrini A, Teerman S C. Modeling early methane generation in coal [J]. *Energy & Fuels*, 1996, 10: 659~ 671
- 24 Gaveau B, Letolle R, Monthieux M. Evaluation of kinetic parameters from ^{13}C isotopic effect during coal pyrolysis [J]. *Fuel*, 1987, 66: 228~ 231
- 25 Tang Y, Perry J K, Jenden P D, Schoell M. Mathematical modeling of stable carbon isotope ratios in natural gases [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(15): 2673~ 2687
- 26 Jeffrey A W A. Thermal and clay catalysed cracking in the formation of natural gas [D]. 1989, Ph. D. dissertation. Texas A & M University, 100~ 107
- 27 Behar F. Artificial coalification of a fossil wood from brown coal by confined system pyrolysis [J]. *Energy & Fuels*, 1995, 9: 984~ 994
- 28 Lorant F, Prinzhofer A, Behar F, Huc A Y. Carbon isotopic and molecular constraints on the formation and the expulsion of thermogenic hydrocarbon gases [J]. *Chemical Geology*, 1998, 147(3~4): 249~ 264
- 29 Behar F, Vandenbroucke M, Teermann S C, Hatcher P G, Leblond C. Experimental simulation of gas generation from coals and a marine kerogen [J]. *Chemical Geology*, 1995, 126: 247~ 260
- 30 Behar F, Vandenbroucke M, Tang Y, Marquis F. Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation [J]. *Org Geochem*, 1997a, 26(5/6): 321~ 339
- 31 Behar F, Tang Y, Liu J. Comparison of rate constants for some molecular tracers generated during artificial maturation of kerogens: influence of kerogen type [J]. *Org Geochem*, 1997b, No. 3/4: 281~ 287
- 32 Mansuy L, Landais P, Ruau O. Importance of the reacting medium in artificial maturation of a coal by confined pyrolysis. I. hydrocarbons and polar compounds [J]. *Energy & Fuels*, 1995: 691~ 703
- 33 Andresen B, Thøndsen T, Rheim A, Bolstad J. A comparison of pyrolysis products with models for natural gas generation [J]. *Chemical Geology*, 1995, 126: 261~ 280
- 34 Mango F D. Transition metal catalysis in the generation of petroleum and natural gas [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1992, 56: 553~ 555
- 35 Mango F D, *et al.* Role of transition-metal catalysis in the formation of natural gas [J]. *Nature*, 1994, 368: 536~ 538
- 36 Mango F D. Transition metal catalysis in the generation of natural gas [A]. In: Horsfield B, Claypool G, Telnaes N, *et al.*, eds. Proceedings of the 17th international meeting on Organic chemistry. Part III, Origin of natural gases: petroleum geochemistry, impact of organic geochemistry on exploration, migration and expulsion of oil and gas [C]. *Organic Geochemistry*, 1996, 24(10~11): 977~ 984
- 37 Urey H C. The thermodynamic properties of isotopic substances [J]. *J Am Chem Soc*, 1947, 57: 562~ 581
- 38 Botao G, Casanova G. Separation factors in isotopic phase equilibria. In: *Isotopic and Cosmic Chemistry* [A]. In: Craig H, Miller S L and Wasserburg G J, eds. North-Holland Publishing [C]. Amsterdam, 1964. 16~ 33
- 39 Galimov E M. Carbon isotope in oil-gas geology [R]. NASA Technical Translation. NASA TT F- 682, Washington. D. C. June 1975: 395
- 40 Galimov E M, *et al.* on the conditions of formation of gas deposits in the eastern part of the Turan Plate as revealed by the carbon isotopic composition of the gases [J]. *Geochim. Int.*, 1973, 10(6): 1259~ 1271
- 41 James A T. Correlation of natural gas by use of carbon isotopic distribution between hydrocarbon components [J]. *AAPG Bull*, 1983, 67(7): 1176~ 1191
- 42 Hood A, Gutjahr C C M, Heacock R L. Organic metamorphism and generation of petroleum [J]. *AAPG Bull*, 1975, 59(6): 986~ 996
- 43 Jenden P D, Kaplan I R. Origin of natural gas in the Sacramento Basin, California [J]. *AAPG Bull*, 1988, 73: 431~ 453
- 44 Jenden P D, Newell K D, Kaplan I R, Watney W L. Composition and stable-isotope geochemistry of natural gases from Kansas, Midcontinent U. S. A [J]. *Chemical Geology*, 1988, 71: 117~ 147
- 45 Clayton C. Carbon isotope fractionation during natural gas generation from kerogen [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 1991, 8(2): 232~ 240
- 46 Galimov E M, Posyagin V I, Prokhorov V S. Carbon isotope fractionation as a function of temperature in the CH_4 - C_2H_6 - C_3H_8 - C_4H_{10} system [J]. *Geokhimiya*, 1972, 8: 977~ 987
- 47 Berner U, Faber E, Stahl W J. Mathematical simulation of the carbon isotopic fractionation coals and related methane [J]. *Chemical Geology*, 1992, 94: 315~ 319
- 48 Waples D W, Tornheim L. Mathematical models for petroleum-forming processes: carbon isotope fractionation [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1978b, 42: 467~ 472
- 49 Waples D W, Tornheim L. Mathematical model for petroleum-forming process: *n*-paraffins and isoprenoid hydrocarbon [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1978a, 42: 457~ 465
- 50 Burnham A K. A simple kinetic model of petroleum formation and cracking [R]. Lawrence Livermore Natl. Lab., Livermore, Calif., Intern. Publ. UCID-21665, 1989. 11
- 51 Smith J E, Erdman J G, Morris D A. Migration accumulation and retention of petroleum in the earth [R]. 8th World Pet Cong Proc, 1971, 2: 13~ 26
- 52 Sundberg K R and Bennett C R. Carbon isotope paleothermometry of natural gas. In: Bjoroy M, *et al.*, eds. *Advances in Organic Geochemistry* [C]. Wiley Chichester, 1981. 769~ 774
- 53 Faber I. Zur Isotopengeochemie gasformiger Kohlenwasserstoffe [J]. *Erdl Edgas Kohle*, 1987, 103: 210~ 218
- 54 Schoell M. Genetic characterization of natural gases [J]. *AAPG Bull*, 1983, 67(12): 2225~ 2238

- 55 Bernard B B. Light hydrocarbons in marine sediments [D]. Doctoral, Texas A&M University, 1978, 154
- 56 Whiticar M J, Faber E, Schoell M. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments; CO₂ reduction vs. acetate fermentation: isotope evidence [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1986, 50(5): 693~ 709
- 57 Chung H M, Gomly J R, Squires R M. Origin of gaseous hydrocarbons in subsurface environments; theoretical considerations of carbon isotope distribution [A]. In Schoell M, ed. *Origins of methane in the Earth* [C]. *Chemical Geology*, 1988, 71(1~ 3): 97~ 103
- 58 戴金星等. 我国煤成烃气的 $\delta^{13}\text{C}-R_o$ 关系 [J]. *科学通报*, 1989, 34(9): 690~ 692 [Dai Jinxing, et al. The $\delta^{13}\text{C}-R_o$ relationship of coal source hydrocarbon gases in China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1989, 34(9): 690~ 692]
- 59 戴金星. 各类烷烃气的鉴别 [J]. *中国科学 (B 辑)*, 1992, B(2): 185~ 193 [Dai Jinxing, Identification of various hydrocarbon gases [J]. *Science in China (series B)*, 1992, B(2): 185~ 193]
- 60 徐永昌, 沈平. 中原、华北油气区煤型气地化特征初探 [J]. *沉积学报*, 1985, 3(2): 37~ 46 [Xu Yongchang, Shen Ping. A preliminary study on geochemical characteristics of coal-type gas in Zhongyuan-huabei oil-gas area [J]. *Acta sedimentologica sinica*, 1985, 3(2): 37~ 46]
- 61 徐永昌等. 中国化石燃料的同位素地球化学 [J]. *中国科学 (B 辑)*, 1990, 22(4): 409~ 418 [Xu Yongchang, et al. Isotope geochemistry of fossil fuels of China [J]. *Science in China (series B)*, 1990, 22(4): 409~ 418]
- 62 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 in coal measure [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 1985, 6(2): 31~ 38]
- 63 徐永昌等. 天然气成因及大中型气田形成的地学基础 [M]. 北京: 科学出版社, 2000 [Xu Yongchang, et al. Origin of natural gases and geological basis of generation of large-middle scale gas field [M]. Beijing: Science Press, 2000]
- 64 徐永昌等. 辽河盆地天然气的形成与演化 [M]. 北京: 科学出版社, 1993 [Xu Yongchang, et al. Generation and evolution of natural gases in Liaohe Basin [M]. Beijing: Science Press, 1993]
- 65 关平, 徐永昌, 刘文汇等. 甲烷碳同位素分布数理模型的探讨 [J]. *科学通报*, 1998, 43: 576~ 578 [Guan Ping, Xu Yongchang, Liu Wenhui, Wang Dan. A model for carbon isotope distribution of methane during diagenesis [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1998, 43(7): 576~ 578]
- 66 任磊夫, 关平. 油气生成过程中的微粒质点矿物 [M]. 北京: 地质出版社, 1992 [Ren Leifu, Guan Ping. Micrograin-particle minerals in genesis of oil and gas [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1992]
- 67 关平等. 烃源岩有机质的不同赋存状态及定量估算 [J]. *科学通报*, 1998, 43: 1~ 4 [Guan Ping, et al. Different occurrences of organic matter in source rocks and their quantitative estimate [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1998, 43: 1~ 4]
- 68 Prinzhofer A A, Huc A Y. Genetic and post-genetic molecular and isotopic fractions in natural gases [J]. *Chemical Geology*, 1995, 126: 281~ 290
- 69 关平等. 辽河盆地泥岩成岩作用过程中天然气的初次运移和排气量计算 [J]. *石油勘探与开发*, 1992, 19: 48~ 54 [Guan Ping, et al. Diagenesis of mudstone and a model of gas primary migration in Liaohe basin [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 1992, 19: 48~ 54]
- 70 徐永昌等. 天然气成因新模式——II: 多阶连续, 主阶定名 [J]. *中国科学 (B 辑)*, 1993, 23(7): 751~ 755 [Xu Yongchang, et al. A new model of natural gas origin—II: several stages develop continuously and major stage determines the name [J]. *Science in China (series B)*, 1993, 23(7): 751~ 755]

The Mechanism of Carbon Isotope Fractionation During Thermogenic Methane Generation

GUAN Ping WU Tian-hong

(School of the Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871)

Abstract Many authors, from different aspects, have modeled the carbon isotope fractionation effect during gas (methane) generation from organic matters (coals and kerogens) through different approaches. Many models about carbon isotope fractionation have been proposed. At the same time, the effects of catalysis and post-genetic process on gas carbon isotope have also been discussed. But the models can not describe carbon isotopic behavior of thermogenic methane in natural system completely, nor explain the mechanism of its fractionation perfectly. The reason is that the assumptions of the models are not completely suitable to the complexity of natural system. Furthermore, pyrolysis results are used as data source of many models. It is well known that pyrolysis has still a distance with natural process, so that the models, sometimes, can not be applied to real case successfully. To establish more perfect model with chemical kinetic approaches may be a focus in further work. And the effects of catalysis and post-genetic process on carbon isotope fractionation should also be considered.

Key words thermogenic methane, carbon isotope fractionation, chemical thermodynamics, chemical kinetics, catalysis