

文章编号: 1000-0550(2012)03-0588-06

# 有机质碳同位素热力学分馏与天然气碳同位素组成<sup>①</sup>

王晓锋<sup>1</sup> 刘文汇<sup>2</sup> 徐永昌<sup>1</sup> 郑建京<sup>1</sup> 张殿伟<sup>3</sup>

(1. 中国科学院油气资源研究重点实验室 兰州 730000;

2. 中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所 江苏无锡 214151;

3. 中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院 北京 100083)

**摘要** 干酪根中不同结构和官能团具有不同的碳同位素组成,这种差异可以用有机质碳同位素热力学同位素因子( $\beta$ 因子)进行预测。煤岩模拟实验产物中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 相对烃类气体而言明显偏重,这与干酪根中羧基的 $\beta^{13}\text{C}$ 较大有关。含水实验产物的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 轻于无水实验产物的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 是由于含水实验中所增加 $\text{CO}_2$ 的碳同位素组成相对较轻造成的,含水实验增加的 $\text{CO}_2$ 产率是由 $\beta^{13}\text{C}$ 相对较小的部分亚甲基碳通过断裂、氢转移、以及与水反应转变而来。模拟实验低温阶段( $\leq 300^\circ\text{C}$ )甲氧基中的甲基断裂可能的甲烷形成的主要方式。而甲氧基的 $\beta^{13}\text{C}$ 大于甲基,所以低温阶段出现了甲烷碳同位素组成先较重后变轻的现象。

**关键词** 碳同位素 热力学分馏 天然气  $\beta$ 因子 甲氧基

**第一作者简介** 王晓锋 男 1979年出生 副研究员 博士 油气地球化学 E-mail: wangxf@lzb.ac.cn

**中图分类号** P593 **文献标识码** A

石油、天然气的碳、氢同位素组成是研究有机质成烃过程、成烃后的历程以及进行油、气源对比最重要的方法,特别是对于元素组成相对单一的烃类天然气,碳、氢同位素组成示踪研究至关重要。目前,对于天然气碳同位素组成演化的研究主要强调同位素动力学分馏<sup>[1-3]</sup>,一般认为 $^{12}\text{C}$ — $^{12}\text{C}$ 键能较小,在低演化阶段就能大量断裂,而 $^{13}\text{C}$ — $^{12}\text{C}$ 与 $^{13}\text{C}$ — $^{13}\text{C}$ 需要更强的热能才能断裂,所以随着热演化程度增高,烷烃气体的碳同位素组成逐渐变重。

另一方面,有机体在合成不同结构的生物化学组分时存在碳同位素分馏,例如类脂化合物相对富集 $^{12}\text{C}$ ,而蛋白质和碳水化合物相对富集 $^{13}\text{C}$ <sup>[4,5]</sup>。干酪根、石油、天然气的不同组分之间同样存在着这种同位素组成差异,例如Ⅲ型干酪根的碳同位素组成具有 $\delta^{13}\text{C}_{\text{干酪根}} > \delta^{13}\text{C}_{\text{芳香核}} > \delta^{13}\text{C}_{\text{类脂侧链}}$ 特征<sup>[6,7]</sup>;石油中不同结构族组分碳同位素组成存在 $\delta^{13}\text{C}_{\text{干酪根}} > \delta^{13}\text{C}_{\text{非烃}} > \delta^{13}\text{C}_{\text{芳烃}} > \delta^{13}\text{C}_{\text{饱和烃}}$ 特征<sup>[8]</sup>;天然气中烷烃组分的碳同位素组成存在 $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$ 特征<sup>[9,10]</sup>。这种观察到的天然发生的同位素分馏特征常常与基于热力学原理所期待的结果一致,称之为有机质的同位素热力学分馏<sup>[11,12]</sup>。

有机质成烃演化过程中产物的同位素分馏,不仅是动力学同位素分馏效应的体现,也与母质同位素热

力学继承效应有关,但是目前对有机质同位素热力学分馏往往没有被足够的重视。

## 1 实验与结果

模拟实验样品选用鄂尔多斯盆地神山煤矿侏罗系褐煤,样品的镜质体反射率为0.33%,有机碳含量为63.2%。样品粉碎至200目,根据温度取2~12g装入不锈钢制的样品仓内,加水或不加水,加水实验进行两组,包括去离子水和标准海水,标准海水采用中国地质科学院矿产资源研究所的氢氧同位素标准物质,编号GBW(E)070016,加水量与样品量比例均为1ml:1g。不锈钢样品仓经抽真空,充入He气,密封,放入高压釜。模拟实验采用封闭体系,从250℃开始,最高点温度为550℃,以50℃为一温阶,共计七个温阶,每次实验从室温加热到设定温度,恒温72h。气体收集采用排饱和食盐水取气法,取气同时对气体进行计量。气体分析在中国科学院气体地球化学重点实验室完成(表1)。碳同位素分析采用DELTA<sup>plus</sup>质谱计,该方法对碳同位素的分析精度为0.3‰,气体组分分析采用MAT271质谱计。

两组加水实验与无水实验相比,气态产物的总产率明显增加。加水实验甲烷的产率在450℃之前与无水实验基本保持一致,但是450℃之后,加水实验

<sup>①</sup>石油化工联合基金项目(批准号:40739902)、国家自然科学基金项目(批准号:40703001)与中科院"西部之光"西部博士项目联合资助。  
收稿日期:2011-02-23;收修稿日期:2011-06-03

表1 模拟实验气态产物组分含量及碳同位素组成

Table 1 Component content &amp; carbon isotopic compositions of gaseous products in the simulation experiments

系列	温阶	总产气率 /( ml/g. TOC)	主要组分含量数据 /%					碳同位素 /‰ PDB			
			H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CO <sub>2</sub>	δ <sup>13</sup> C <sub>1</sub>	δ <sup>13</sup> C <sub>2</sub>	δ <sup>13</sup> C <sub>3</sub>	δ <sup>13</sup> C <sub>CO<sub>2</sub></sub>
无水系列	250℃	46.7	2.02	1.38	0.16	0.56	83.00	-31.9	-28.7	-25.7	-24.6
	300℃	97.2	1.44	10.95	3.21	1.16	73.46	-34.8	-27.2	-25.7	-21.0
	350℃	150.8	5.52	34.60	3.47	0.31	50.34	-30.4	-23.5	-20.8	-21.2
	400℃	287.5	3.51	39.03	1.94	0.04	50.60	-27.9	-16.6	-	-21.8
	450℃	383.9	8.99	45.65	0.15	0.00	43.35	-25.9	-	-	-22.3
	500℃	524.8	10.23	44.71	0.04	0.00	41.66	-24.6	-	-	-21.7
	550℃	627.8	13.16	43.89	0.04	0.00	37.56	-24.2	-	-	-19.4
加去离子水系列	250℃	66.8	2.30	1.41	0.12	0.11	82.50	-29.1	-28.1	-26.0	-24.3
	300℃	105.5	4.52	4.15	1.24	1.63	72.51	-33.1	-28.0	-27.1	-23.6
	350℃	202.2	8.96	15.41	4.62	1.96	58.75	-33.9	-25.7	-25.1	-22.4
	400℃	301.6	6.39	39.86	3.18	0.24	45.07	-27.9	-19.7	-	-22.1
	450℃	441.5	9.29	38.45	1.05	0.00	46.05	-26.8	-12.4	-	-22.3
	500℃	662.0	16.60	45.49	0.04	0.00	35.22	-23.8	-	-	-24.2
	550℃	835.6	22.74	39.19	0.03	0.01	37.00	-23.8	-	-	-23.3
加海水系列	250℃	69.9	1.47	1.10	0.15	0.09	81.78	-30.4	-26.0	-25.4	-21.3
	300℃	107.4	3.04	2.26	0.40	0.38	82.86	-31.9	-27.8	-25.1	-23.4
	350℃	184.7	9.25	18.75	3.73	1.55	63.05	-34.1	-26.2	-25.3	-22.7
	400℃	338.4	10.02	31.68	4.06	1.37	50.01	-29.1	-25.3	-24.6	-22.3
	450℃	525.0	13.05	30.33	4.00	0.45	43.51	-27.6	-17.3	-	-22.2
	500℃	658.6	15.32	41.21	0.42	0.01	38.65	-24.1	-	-	-23.3
	550℃	994.0	21.07	38.80	0.04	0.00	37.26	-23.9	-	-	-23.2

甲烷的产率得到明显的增加。与无水实验相比,两组加水实验中 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>的产率无论在低温还是高温阶段都得到了明显的增加,特别是 H<sub>2</sub>的产率,除个别点以外,基本增加了一倍以上。由于无水实验中只产出微量的 CO,因此 CO 和 H<sub>2</sub>O 发生水煤气反应形成 CO<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>不可能是含水实验中 CO<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>产率增加的主要原因。因此,CO<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>产率的增加说明,水可能参与了成烃演化的化学反应。

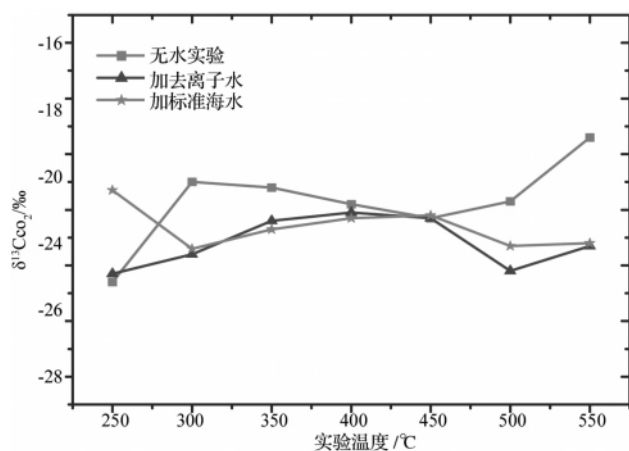


图1 实验产物中二氧化碳碳同位素组成演化特征

Fig. 1 Characteristics of the carbon isotopic compositions of CO<sub>2</sub> in the products of the experiments

实验中 CO<sub>2</sub>的碳同位素组成随温度的升高基本无变化(表1,图1),而且除 250℃之外,两组加水实验的 δ<sup>13</sup>C<sub>CO<sub>2</sub></sub>平均轻于无水实验约 1.7‰,特别在 CO<sub>2</sub>产率最高的 500℃、550℃,分别平均偏轻 2.1‰和 3.9‰。

甲烷的碳同位素组成在两种实验中的低温阶段都出现先较重后变轻的现象(图2),这与前人的实验结果基本相似。两组加水实验与无水实验相比,甲烷碳同位素组成在 350℃之前相差较大,其余各点较为接近。两组加水实验的产率和碳同位素组成特征差别较小。

## 2 结果讨论

### 2.1 有机质碳原子的热力学同位素因子

干酪根中不同官能团、不同结构、不同位置的碳同位素组成是不同的<sup>[13]</sup>,它的同位素组成取决于生物先质的碳同位素组成以及在干酪根形成和化学演化过程的同位素分异<sup>[11,12,14]</sup>。这种差异是由于在生物系统中存在着分子内和分子间碳同位素有序分布,这种分布特征通常可借助于同位素热力学来预测<sup>[11,12]</sup>。

化合物的同位素热力学交换特性可以用 Urey'

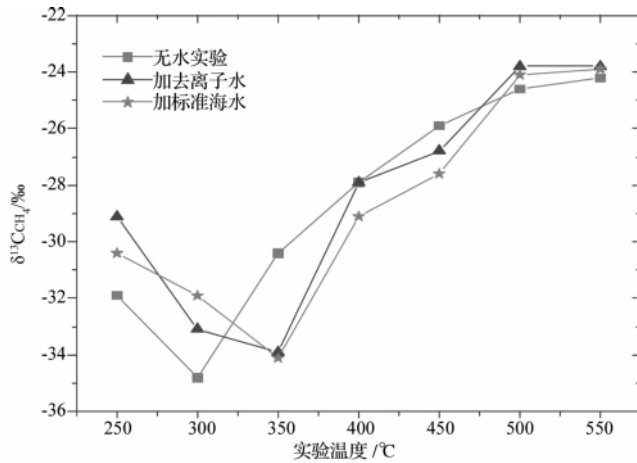


图2 实验产物中甲烷碳同位素组成演化特征

Fig. 2 Evolution characteristics of the carbon isotopic compositions of methane in the products of the experiments

$s^{[15]}$  的同位素形成分配函数比(即所谓的  $\beta$  因子) 计算(式1)。 $\beta$  因子的值越大,对应的结构或者官能团的中重同位素的浓度就越高,其同位素组成就越重。地质体中的有机化合物结构复杂,精确的计算  $\beta$  因子是不可能的,但是可以根据估算得出某个分子或者官能团  $\beta$  因子的相对大小<sup>[11]</sup>。表2列出了有机组份中某些结构位置碳原子的  $\beta$  因子( $\beta^{13}C$ )。

$$\beta = \frac{\prod_i^{3n-6} v_i^* \exp\left(-\frac{hv_i^*}{2kT}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{hv_i}{kT}\right)\right]}{\prod_i v_i \exp\left(-\frac{hv_i}{2kT}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{hv_i^*}{kT}\right)\right]} \quad (1)$$

方程式中  $v_i$  和  $v_i^*$  代表同位素种类的振荡频率(这里\*代表重同位素)  $h$  是布朗克常数  $k$  是波尔兹曼常数  $T$  是绝对温度 K,而  $n$  是分子中的原子数。

表2 有机组份中某些结构位置碳原子的热力学同位素因子( $\beta^{13}C$ )<sup>[11]</sup>

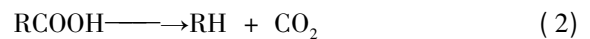
Table 2 Thermodynamic isotope factors ( $\beta$ -factor) of carbon atoms in some structural positions in organic compounds<sup>[11]</sup>

结构	基团结构式	$\beta^{13}C$
甲基	—CH <sub>3</sub>	1.131
腈	—C≡N	1.137
甲氧基	—OCH <sub>3</sub>	1.141
亚甲基	—CH <sub>2</sub> —	1.149
次甲基	>CH—	1.166
氨基	>CH—N	1.172
酚	≥C—OH	1.179
羰基	>C=O	1.187
羧基	—COOH	1.197

## 2.2 $\beta^{13}C$ 与 CO<sub>2</sub> 碳同位素组成演化

CO<sub>2</sub> 主要是干酪根裂解过程中羧基的脱落形成的。泥炭与褐煤中还有大量的羧基,当褐煤的有机碳含量为 65.5%、72%、76% 和 80% 时,羧基氧的含量分别为 8.0%、5.1%、1.6% 与 0.3%<sup>[8]</sup>。羧基被认为是煤热演化过程中最早分解的含氧官能团之一。

干酪根脱羧的反应机理属于非自由基型,它的分解按氢转移或者离子反应机理进行:



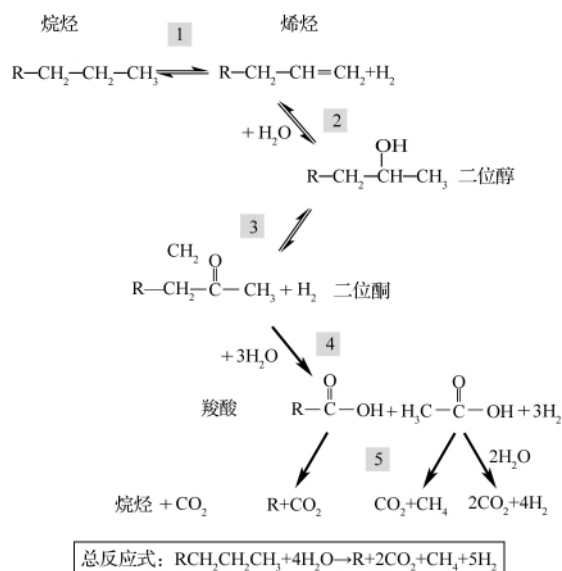
随着实验温度的升高,CO<sub>2</sub> 的产率逐渐增大,但是 CO<sub>2</sub> 的碳同位素组成并没有出现逐渐变重的趋势(图1) 这种特征可能与脱羧反应属于非自由基型有关。另一方面,干酪根中羧基碳的  $\beta^{13}C$  较大(表2),说明其碳同位素组成相对较重,甲基、甲氧基、亚甲基的  $\beta^{13}C$  相对较小,相应的其碳同位素组成相对较轻,这些官能团的裂解产物同样继承了这种同位素组成特征。实验产物中,CO<sub>2</sub> 的碳同位素组成相对甲烷而言明显偏重,即使在最高温度点,其甲烷的碳同位素组成仍然轻于 CO<sub>2</sub> 的碳同位素组成。乙烷、丙烷在其产率最高时的碳同位素组成也要明显轻于 CO<sub>2</sub> 的碳同位素组成(表1) 高温阶段重烃气体碳同位素组成较重可能与其二次裂解有关。

两组含水实验中 CO<sub>2</sub> 的碳同位素组成与无水实验相比具有明显偏轻的现象,这种趋势与 CO<sub>2</sub> 形成途径的转变有关。

加水实验中,亚甲基碳通过断裂、氢转移、以及与水反应最终转变为羧基碳<sup>[16]</sup>(图3),而羧基的断裂能较低,继续发生断裂,形成 CO<sub>2</sub>,增加了 CO<sub>2</sub> 的产率<sup>[17]</sup>。由表2可知,亚甲基的  $\beta^{13}C$  为 1.149,羧基的  $\beta^{13}C$  为 1.197。因此干酪根中亚甲基的碳同位素组成要轻于羧基,同样,由干酪根中亚甲基转变而来的裂解产物,其碳同位素组成相对要轻于干酪根中羧基转变而来的裂解产物。因此,加水实验中增加的 CO<sub>2</sub> 的碳同位素组成与无水实验中形成的 CO<sub>2</sub> 相比,碳同位素组成相对较轻,因此造成了加水实验中 CO<sub>2</sub> 碳同位素组成的变轻。两组加水实验的 CO<sub>2</sub> 碳同位素组成明显轻于无水实验,从另一个方面也验证了水介质参与了成烃演化的化学反应。

## 2.3 $\beta^{13}C$ 与 烷烃 气体碳同位素组成演化

在很多的成烃热模拟实验中,甲烷的碳同位素组成在低温阶段均出现了先较重后变轻的现象,此次实验结果也不例外(图2)。这一现象与自然界观察到的天然气随母质演化程度增加,碳同位素组成变重的

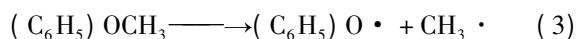
图3 水参与气态烃形成演化模式图<sup>[16]</sup>ig. 3 Involvement of water in the process of hydrocarbon generation and evolution<sup>[16]</sup>

规律相矛盾。通常认为这是由于煤中吸附了同位素组成较重的甲烷在低温阶段释放; 或者认为低演化阶段, 同位素组成较重的 CO 的产率相对较大, 而且其与 CH<sub>4</sub> 在色谱中难以完全分开, 造成低温阶段甲烷碳同位素先较重后变轻的现象<sup>[18]</sup>。

此次实验煤样 R<sub>0</sub> 为 0.33%, 不可能吸附同位素组成较重的甲烷, 而且低温阶段的氢同位素组成并没有出现先较重后变轻的现象。另一方面, 此次三组实验产物用质谱计检测均只有微量的 CO, 而且同位素测定时 CO 和甲烷的出峰位置可以明显分开。

从表 2 得知, 甲基和甲氧基的 β<sup>13</sup>C 相对较小, 说明其碳同位素组成相对较轻。干酪根及其热解产物中的甲基断裂加氢是形成甲烷最终途径, 同时, 甲氧基也是干酪根低演化阶段形成甲烷的重要官能团<sup>[19]</sup>。

煤主要由木质素转化而来, 它的基本结构单元如松柏醇、芥子醇中均富含甲氧基<sup>[19]</sup>。Hatcher<sup>[20]</sup> 用固体核磁共振法对木质素、两种褐煤和次烟煤的木化石中的甲氧基进行测定, 发现每一个芳环平均含甲氧基数 (OCH<sub>3</sub>/R) 从 0.84 依次递降为 0.40、0.22 与 < 0.01, 即甲氧基至次烟煤阶段已接近完全消失。Schlosberg 等<sup>[21]</sup> 曾详细的研究了芳环上甲氧基的热解机理, 认为主要为自由基反应, 引发反应首先是 β 位的甲基碳与氧键断裂:



该断裂反应的所需分解能为 255 kJ/mol, 而芳环上连接的甲基断裂所需的分解能为 381 kJ/mol。

以上分析说明, 在干酪根裂解的早期阶段甲氧基非常丰富<sup>[22]</sup>, 而且甲氧基是易于热解的含氧官能团, 在热演化的早期阶段就能断裂形成甲基, 进而与氢原子结合形成甲烷。

另一方面, 干酪根中甲氧基的 β<sup>13</sup>C 为 1.141, 而甲基的 β<sup>13</sup>C 为 1.131, 说明干酪根中甲氧基的碳同位素组成重于甲基。在模拟实验中干酪根裂解的低温阶段, 芳环上的甲氧基首先大量裂解出甲基形成甲烷, 此时其他位置的甲基断裂还没有大规模开始, 随着温度的升高, 甲氧基逐渐完全消耗, 其他位置的甲基断裂逐渐成为形成甲烷的主要方式。所以, 成烃模拟实验中出现的低温阶段甲烷碳同位素组成较重的现象很可能就与甲氧基或者与甲氧基类似的基团断裂有关。

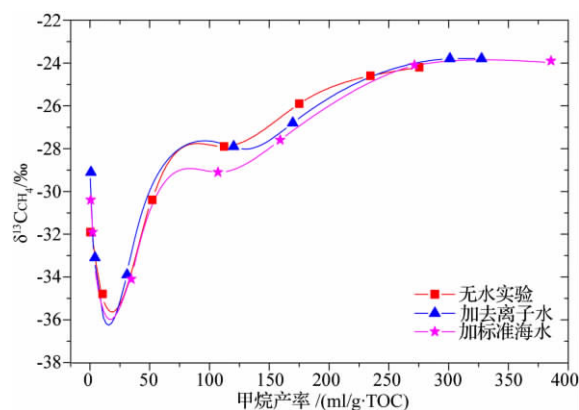


图4 甲烷碳同位素组成与甲烷产率关系图

Fig. 4 Carbon isotopic compositions and productivities of methane

虽然加水与无水实验在不同温度甲烷的碳同位素组成存在一定的差异(图 2), 但是将甲烷碳同位素组成与甲烷产率结合起来, 三组实验的差别非常小(图 4), 说明甲烷碳同位素组成与甲烷产率密切相关。随着干酪根生成甲烷产率的增加, 甲烷的碳同位素组成更趋向于干酪根的碳同位素组成。同时, 低演化阶段甲烷碳同位素组成由重变轻的趋势非常迅速, 在甲烷产率变化很小的情况下, 其碳同位素组成迅速变轻。

干酪根中甲氧基的含量是有限的, 所以甲氧基产生甲烷的量同样非常有限, 不可能单独成藏而被我们发现。对于低演化阶段已经成藏的天然气而言, 甲氧

基产生的气体所占比例较低,不可能对气体的同位素组成造成影响。因此,自然界没有出现低演化阶段甲烷碳同位素组成由重变轻的现象。

### 3 结论

模拟实验中二氧化碳的碳同位素组成较重与干酪根中羧基的热力学碳同位素因子( $\beta^{13}\text{C}$ )较大有关。含水实验中,部分亚甲基碳通过断裂、氢转移、以及与水反应最终转变为 $\text{CO}_2$ ,由于亚甲基的热力学碳同位素因子( $\beta^{13}\text{C}$ )相对较小,因此含水实验中增加的 $\text{CO}_2$ 的碳同位素组成相对较轻,所以两组含水实验 $\text{CO}_2$ 碳同位素组成略轻于无水实验。这一现象从另一个方面也验证了水介质参与了成烃演化的化学反应。三组实验甲烷的碳同位素组成在低温阶段( $\leq 300^\circ\text{C}$ )较重的现象可能与干酪根在低演化阶段形成甲烷的官能团以甲氧基或者与甲氧基类似的基团为主有关,而甲氧基的热力学碳同位素因子( $\beta^{13}\text{C}$ )相对较大,造成了低演化阶段甲烷碳同位素组成较重。在目前同位素动力学分馏理论飞速发展的同时,我们仍然不能忽略同位素的热力学分馏,它对我们更深层次的研究成烃机理大有帮助。

致谢 本文实验和样品分析工作分别得到中国科学院油气资源研究重点实验室夏燕青研究员和李立武研究员的支持和帮助,在此表示衷心感谢。

### 参考文献(References)

- Barner U, Faber E, Scheeder G, *et al.* Primary cracking of algal and landplant kerogens: kinetic models of isotope variations in methane, ethane and propane [J]. *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
- 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
- Park R and Epstein S. Metabolic fractionation of  $\text{C}^{13}$  and  $\text{C}^{12}$  in plants [J]. *Plant Physiology*, 1961, 36(2): 133-138
- Paker P L. The biogeochemistry of the stable isotopes of carbon in a marine bay [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1964, 28(7): 1155-1164
- Liu W H, Yu X K, Zhang B S. Carbon isotope distribution in aromatic and aliphatic side chains of sedimentary organic matter [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1995, 40(9): 753-757
- 关平 伍天洪. 热成因甲烷碳同位素分布的形成机理 [J]. *沉积学报* 2003, 21(1): 175-182 [Guan Ping, Wu Tianhong. The mechanism of carbon isotopic fractionation during thermogenic methane generation [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2003, 21(1): 175-182]
- 傅家谟 秦匡宗. 干酪根地球化学 [M]. 广州: 广东科技出版社, 1995: 443-468 [Fu Jiemo, Qin Kuangzong. *Kerogen Geochemistry* [M]. Guangzhou: Guangdong Science & Technology Press, 1995: 443-468]
- James A T. Correlation of natural gas by use of carbon isotopic distribution between hydrocarbon components [J]. *AAPG Bulletin*, 1983, 67(7): 1176-1191
- Galimov E M, Posyagin V L, Prokhorov V S. Carbon isotope fractionation as a function of temperature in the  $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6\text{-C}_3\text{H}_8\text{-C}_4\text{H}_{10}$  system [J]. *Geokhimiya*, 1972, 8: 977-987
- Galimov E M.  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  in kerogen [C]//Durand B, ed. *Kerogen: insoluble organic matter from sedimentary rocks*. Paris: Editions Techniq, 1980: 271-300
- Galimov E M. Isotope organic geochemistry [J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(10): 1200-1262
- Burwood R, Drozd R J, Halpern H I, *et al.* Carbon isotopic variations of kerogen pyrolyzates [J]. *Organic Geochemistry*, 1988, 12(2): 195-205
- Galimov E M. *The Biological Fractionation of Isotopes* [M]. Orlando: Academic Press, 1981: 113-116
- Urey H C. The thermodynamic properties of isotopic substances [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1947, 57: 562-581
- Seewald J S. Organic-inorganic interactions in petroleum-producing sedimentary basins [J]. *Nature*, 2003, 426: 327-323
- 王晓锋, 刘文汇, 徐永昌, 等. 水在有机质形成气态烃演化中作用的热模拟实验研究 [J]. *自然科学进展* 2006, 16(10): 1275-1281 [Wang Xiaofeng, Liu Wenhui, Xu Yongchang, *et al.* Pyrolytic simulation experiments on the role of water in natural gas generation [J]. *Progress in Natural Science*, 2006, 16(10): 1275-1281]
- 刘文汇, 宋岩, 刘全有, 等. 煤岩及其主显微组份热解气碳同位素组成的演化 [J]. *沉积学报* 2003, 21(1): 183-190 [Liu Wenhui, Sun Yan, Liu Quanyou, *et al.* Evolution of carbon isotopic composition in pyrolytic gases generated from coal and its main macerals [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2003, 21: 183-190]
- 黄第藩, 秦匡宗, 王铁冠, 等. 煤成油的形成与成烃机理 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1995: 1-82 [Huang Difan, Qin Kuangzong, Wang Tieguan, *et al.* *Generation Mechanism of Coal-Generated Oil* [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1995: 1-82]
- Hatcher P G. Chemical structure models for coalified wood in low rank [J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16: 959-968
- Schlossberg R H. Pyrolysis studies of organic oxygenates [J]. *Fuel*, 1983, 62: 690-694
- Artok L, Schobert H H, Nomura M. Effects of water and molecular hydrogen on heat treatment of Turkish Low-Rank Coals [J]. *Energy & Fuels*, 1998, 12: 1200-1211

## Carbon Isotopic Thermodynamic Fractionation of Organic Matter and Carbon Isotopic Composition of Natural Gases

WANG Xiao-feng<sup>1</sup> LIU Wen-hui<sup>2</sup> XU Yong-chang<sup>1</sup> ZHENG Jian-jing<sup>1</sup> ZHANG Dian-wei<sup>3</sup>

(1. Key Laboratory of Oil and Gas Resources, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000;

2. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi Jiangsu 214151;

3. Research Institute of Petroleum Exploration and Production, SINOPEC, Beijing 100083)

**Abstract:** Different structures and functional groups in organic matter have different carbon isotopic compositions. This kind of difference can be predicted by carbon isotopic thermodynamic factor ( $\beta$ -factor) of organic matter. In the simulation experiments, the carbon isotopic composition of  $\text{CO}_2$  is relatively heavy, which is related to that the thermodynamic carbon isotopic factor ( $\beta^{13}\text{C}$ ) of carboxyl is relatively large in kerogen. In hydrous experiments, part of methylene finally changes into  $\text{CO}_2$  by way of cleavage, hydrogen transfer and reaction with water. Because the  $\beta^{13}\text{C}$  of methylene is relatively small, correspondingly the carbon isotopic composition of the increased  $\text{CO}_2$  is relatively light in hydrous experiments, so the carbon isotopic composition of  $\text{CO}_2$  in the two series of hydrous experiments is slightly lighter than that in anhydrous experiments. This phenomenon proves that water medium is involved in the chemical reaction of hydrocarbon generation. In the three series of experiments, the carbon isotopic composition of methane is relatively heavy in the low temperature phase ( $\leq 300^\circ\text{C}$ ), which may be related to that the carbon isotopic composition of methane precursor is heavier in this early-mature stage, such as methoxy group. The thermodynamic carbon isotopic factor of methoxy is relatively heavy, which causes that the isotopic composition of methane is relatively heavy in the low evolution stage. While the theory of isotope kinetic fractionation is developing at a high speed at present, we still can not neglect the isotope thermodynamic fractionation, which will be a great help to us in the further study on the mechanism of hydrocarbon generation.

**Key words:** carbon isotope; thermodynamics isotopic fractionation; natural gas;  $\beta$ -factor; methoxy