

正烷烃单个化合物碳同位素分布初探

盛国英 耿安松 赵必强 傅家谟

(中国科学院地球化学研究所广州分部)

提要 本文采用气相色谱—碳同位素比值质谱仪研究了生油岩热模拟液体产物等样品中正烷烃的单个化合物碳同位素分布与特征,初步探讨了此项新技术在石油有机地球化学研究中的应用前景。

关键词 气相色谱—碳同位素比值质谱仪 单个化合物的碳同位素 热模拟产物

第一作者简介 盛国英 女 55岁 研究员 有机地球化学

沉积有机质的碳同位素研究表明,生油岩抽提物、原油及其族组分的稳定碳同位素比值可以用于判识有机质的类型、成熟度以及进行油/油和油/源对比。这方面已有不少文献报道,如 Sofer.Z (1984) 采用原油的碳同位素组成研究石油的变质作用及其生油岩的沉积环境。Sofer.Z 等 (1986) 通过原油族组成碳同位素与生物标志化合物分布等综合研究了秘鲁北部 Oriente 盆地原油的成熟度、生物降解以及运移等过程间的相互关系。廖永胜 (1988) 应用族组成碳同位素类型曲线法研究了我国胜利油田的油原。

近几年发展起来的气相色谱—碳同位素比值质谱联用仪 (GC/IRMS) 为研究单个有机化合物的碳同位素比值提供了新技术,能够为有机地球化学研究提供更详细的信息与参数这方面的研究刚刚开始。Dennicutt 和 Brooks (1990) 报道了新西兰近岸沉积物中正烷烃单个化合物的碳同位素分布,研究发现,该地区不论是具有高奇偶优势 (CPI=5) 还是具有高偶奇优势 (CPI=0.1) 的沉积物正烷烃样品,其碳同位素均呈现偶数碳同位素比值重于奇数正烷烃的特征。且两个样品的碳同位素分布曲线十分相似,其机理尚待进一步研究。Hages (1990) 采用生物标志化合物单个化合物碳同位素比值分析重建古生物化学过程。

本文报道了第三系生油岩样排烃热模拟研究的三个样品,以及一个古生界碳酸岩及其盐酸释放有机质的正烷烃单个化合物碳同位素分布的初步结果。

一、样品及实验

本文研究了两组共五个样品,其中三个为一个第三系生油岩样的 250℃ 排烃热模拟产物的不同部分。生油岩样之上为细粒硅胶,之下为石英砂,在高压干体系内经 250℃, 50hr. 热模拟实验后,分别获得石英砂的 P_S 、硅胶 P_I 和生油岩残留样的 P_Y , 三者分别代表了排出烃 (P_S 和 P_I) 和残留烃 (P_Y) 样品。另两个样品是古生界碳酸岩 (L) 及经彻底抽提出可溶有机质后,该残留岩石再经盐酸释放出的沥青 C (L-HCl)。

样品分别经抽提、分离成各族组份。本研究取烷烃留份进行单个化合物的碳同位素分析。

单个化合物的碳同位素分析是在 VCT 公司生产的 ISOCHrom II 型气相色谱—碳同位素

比值质谱联用仪 (GC/IRMS) 上进行的。气相色谱条件: FID 检测器; 柱型: 25m, OV-1 硅毛细管柱。烷烃经气相色谱分离后呈单个化合物从色谱柱中逸出, 进入氧化炉 (30cm, 900℃) 被彻底燃烧成 CO₂ 气体, 再进入质谱仪测定其碳同位素比值, 用标准 CO₂ 气体 (99.999%) 校正为 PDB 值, 实验精度为 ±0.1‰。

二、结果与讨论

表 1 和图 1 列出了第三系生油岩 250℃ 排烃热模拟试验所得三个样品的正烷烃单个化合物的碳同位素比值 ($\delta^{13}\text{C}\text{‰}$)。由表 1 图 1 可见: (1) 排出烃 P_J 和 P_S 以及残留烃 P_Y 三者正

1. 排烃热模拟样品:

表 1 样品中烷烃单个化合物的碳同位素比值 ($\delta^{13}\text{C}\text{‰}$)

Table 1 The stable carbon isotope ($\delta^{13}\text{C}\text{‰}$) composition of n-alkanes from the samples

化 合 物	排烃热模拟			碳酸岩样	
	P _J	P _S	P _Y	L	L-HCl
nC ₁₃			-29.19		
nC ₁₄		-28.13	-29.61		
nC ₁₅		-29.67	-30.20		
nC ₁₆	-32.04	-29.63	-30.33	-33.58	-32.5
nC ₁₇	-31.15	-29.89	-30.34	-33.03	32.9
nC ₁₈	-31.96	-30.28	-30.41	-33.44	-33.0
nC ₁₉	-32.34	-30.27	-30.82	-32.40	-32.0
nC ₂₀	-32.11	-30.18	-30.66	-32.77	-32.6
nC ₂₁	-33.86	-30.32	-31.04	-32.51	-33.3
nC ₂₂	-31.24	-30.05	-30.72	-31.98	-32.3
nC ₂₃		-30.16	-30.72	-31.35	-32.2
nC ₂₄			-30.60	-30.79	-32.0
nC ₂₅			-30.50	-29.72	-31.4
nC ₂₆			-31.04	-31.51	-32.7
nC ₂₇			-30.38	-32.15	-33.3
nC ₂₈			-31.02	-31.73	-34.7
nC ₂₉			-30.36	-31.25	-33.3
nC ₃₀			-30.98	-31.28	
nC ₃₁			-29.72		
nC ₃₂			-32.12		
正烷烃平均值	-32.1	-29.8	-30.37	-31.93	-32.78
降姥鲛烷			-26.88		
姥 鲛 烷		-29.40	-29.44	-32.60	
植 烷	-31.94	-29.89	-30.41	-32.40	-32.3
C ₂₉ 藿烷			-43.04		-35.2
C ₃₀ 藿烷			-43.45		-37.3
C ₃₁ 藿烷 (S)			-38.84		-31.7
(R)			-36.33		-32.0
C ₃₂ 藿烷 (S)			-40.94		-30.7
(R)			-38.65		-29.0

P_J: 硅胶层; P_S: 石英砂层; P_Y: 残留层; L: 灰岩原样; L-HCl: 灰岩盐酸释放后。

烷烃各单个化合物 $\delta^{13}\text{C}$ 值存在着 $P_S > P_Y > P_J$ 的关系，三个样品正烷烃单个化合物平均值分别为 P_S : -29.7% ， P_J : -32.1% ， P_Y : -30.7% ，亦即具有 $P_S > P_Y > P_J$ 的次序。三个样植烷碳同位素值亦呈 $P_S > P_Y > P_J$ 分布。(2) 正烷烃单个化合物系列间 $\delta^{13}\text{C}$ 最高值与最低值的差值， P_S ， P_Y ， P_J 分别为 2.19% ， 2.93% ， 2.19% 。(3) 残留烃中正烷烃高碳数部分具有 $\delta^{13}\text{C}\%$ 奇碳优势 ($C_{25}-C_{32}$)，最大相差 2.4% 。(4) P_Y 样品中藿烷类单个化合物之间 $\delta^{13}\text{C}$ 值差别较大，最高值 -36.33% ，最低值 -43.45% 。升藿烷呈 S 构型 $\delta^{13}\text{C}$ 轻于 R 构型现象。藿烷类与正烷烃之间 $\delta^{13}\text{C}$ 值差别较大。

上述研究结果至少可以表明，有机质在 250°C 热演化过程中存在着碳同位素的分异现象，排出烃亦因介质不同而有分异，吸附性能较强、活性高的细粒硅胶相对富集 ^{12}C ，而颗粒较粗的砂岩则吸附的组分相对富集 ^{13}C 。样品中所显示的正烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 呈奇碳数重于偶碳数化合物的现象正好与 Kennicutt 和 Brooks (1990) 在新西兰沉积物中发现的情况相反，其原因尚不能解释。

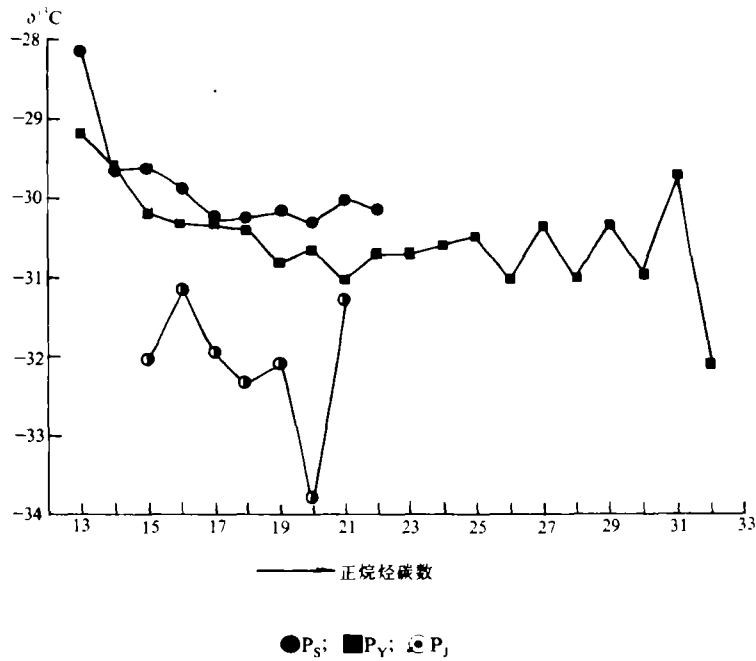


图 1 排烃热模拟试验样的正烷烃单个化合物碳同位素组成。

Fig.1 The stable carbon isotope composition of the residul and the explled n-alkanes of the products by thermal modelling

表 1 和图 2 表明，碳酸盐岩 (L) 及其盐酸释放烃 (L-HCl) 中正烷烃单个化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值具有下列特征：(1) 两者 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 C_{20}^- 和 C_{20}^+ 的两个轻、重组分中变化不一致，L 中 C_{20}^- $\delta^{13}\text{C}$ 平均为 -33.04% ，单个化合物之间最大相差 1.18% ，而 C_{20}^+ $\delta^{13}\text{C}$ 平均为 -31.41% ，最大差值为 2.79% 。 C_{20}^- 和 C_{20}^+ 平均值间相差 1.63% 。而盐酸释放烃 C_{20}^- 和 C_{20}^+ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值分别为 -32.66% 和 -32.83% ，两者相似，表明为同一来源。(2) L-HCl 和 L 正

烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值分别为 -32.78 和 -31.93% ，即原样正烷烃碳同位素与碳酸盐岩包裹烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 仅相差 0.85% ，两者 $\delta^{13}\text{C}$ 值相近。(3) L 和 L-HCl 两样品植烷 $\delta^{13}\text{C}$ 分别为 -32.40% 和 -33.33% 亦较相近。

从上述 L 和 L-HCl 样品正烷烃单个化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 分布曲线 (图 2)，正烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值以及植烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值三者的相似性可以认为，L 和 L-HCl 样品中的烃类可能是同源的，即碳酸盐岩包裹烃同源原样中的烃类。而图 2 中正烷烃在 C_{20} 组分 $\delta^{13}\text{C}$ 分布表现出 L 样品略轻于 L-HCl 样的现象，可能揭示了烃类被碳酸盐岩包裹之后未发生碳同位素分馏，而原样中分散有机质正烷烃在碳酸盐岩包裹烃类过程发生之后，还继续发生碳同位素的分馏。

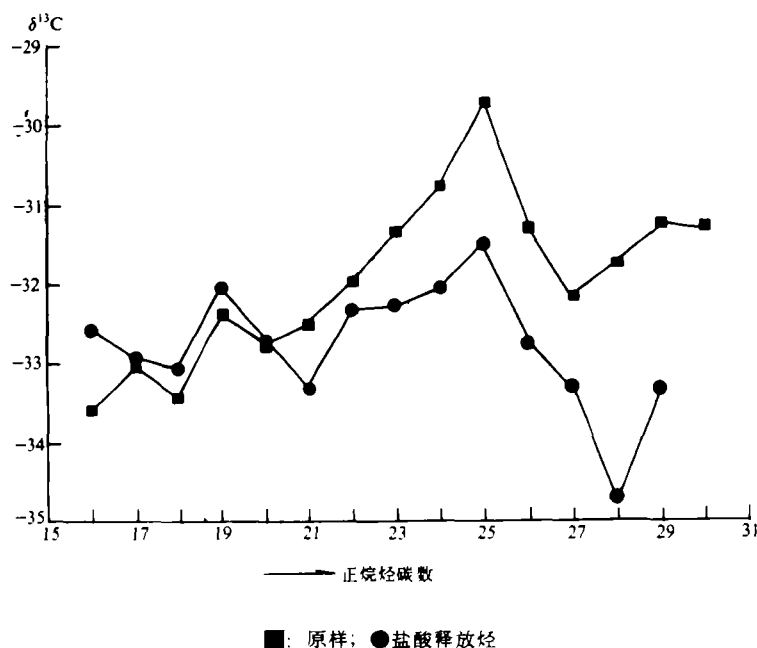


图 2 碳酸盐岩样原样及盐酸释放烃中正烷烃单个化合物碳同位素组成

Fig. 2 The stable carbon isotope composition of n-alkanes extracted and released by hydrochloric acid from the carbonate rock samples

本研究仅对单个化合物的碳同位素分析在有机地球化学中的应用作了极初浅的探讨，对所揭示的一些现象的讨论亦属初试，这些现象是否具有普遍意义尚等进一步验证。

作者特别感谢英国维吉公司 Keith Hall 博士和 David Bell 博士帮助完成了单个化合物的碳同位素分析。张鸿斌、陈军红审阅了全文并提了宝贵意见，作者在此一并致谢。

参 考 文 献

- (1) 廖永胜 (1988), 有机地球化学论文集, 中国地质学会石油地质专业委员会编, 地质出版社, 141-147页。
- (2) Hayes J.M., Freeman K.H., Popp B.N. and Hohan C.H., 1991. In *Advances in Organic Geochemistry 1989*

- (Edited by Durand B Behar F), *Org. Geochemi.* Vol 16, Nos 4-6, p.1115-1128.
- (3) Kennicutt M.C. and Brooks J.M., 1990. *Org. Geochemi.* Vol 15, No.2, p.193-197.
- (4) Sofer Z., 1984. *AAPG Bull.* Vol.68, p 31-49.
- (5) Sofer Z., John E., Zumberge and Victor Lay, 1986. *Advances in Organic Geochemistry 1985* (Edited by Leythaeuser D. and Rullkotter J.) *Org. Geochemi.* Vol.10, p.377-389.

Preliminary Study of Stable Carbon Isotope Composition of Individual n-alkanes

Sheng Guoying Geng Ansong Zhang Biqiang Fu Jiamo

(Guangzhou Branch of Insutute of Geochemistry, Chinese Academy of Scinces)

Abstract

In this paper, distribution of the stable carbon isotope composition of individual n-alkanes, that analysed by GC/IRMS, was studied preliminary. There are five type of samples, P_J, P_S and P_V expelled by thermal modelling; L extracted and L-HCl released by hydrochloric acid from the carbonate rock (In Table 1). And the Authors explored the uses of GC/IRMS for correlation, migration, thermal history analysing and sedimentary environment of source rocks.