

文章编号:1000-0550(2001)03-0469-05

生排烃过程中正构烷烃单体碳同位素组成的变化特征及其研究意义^①

熊永强 耿安松 盛国英 傅家谟

(中国科学院广州地球化学研究所 广州 510640)

摘要 通过对生排烃模拟实验产物(残留油和排出油)中正构烷烃单体碳同位素组成的测定,揭示出生排烃过程中正构烷烃碳同位素组成的变化特征。研究表明,生烃初期,液态正构烷烃主要来自干酪根的初次裂解,它们的碳同位素组成不论是在排出油中还是在残留油中,随温度的变化都不明显,呈现较相似分布特征;在生烃高峰期,早期形成的沥青质和非烃等组分的二次裂解以及高碳数正构烷烃可能存在的裂解,使得正构烷烃单体碳同位素组成明显富集¹³C,尤其在低碳数部分呈现出较大的差异。另外,实验结果显示排烃作用对液态正构烷烃单体碳同位素组成的影响不太显著。

关键词 生排烃作用 残留油 排出油 正构烷烃 GC-IRMS

第一作者简介 熊永强 男 1967年出生 助理研究员 有机地球化学

中图分类号 P593 **文献标识码** A

九十年代以来,GC-IRMS技术已广泛应用于有机地球化学的各个研究领域^[1~3]。其中正构烷烃单体碳同位素组成的测定比较成熟,在油气地球化学研究中发挥了重要的作用^[4~6]。在母质来源的判识和原油对比(包括油/油和油/源对比)过程中,正构烷烃碳同位素分布曲线的应用主要是依据“相似性”原则而展开的,即认为来自相同源岩的油气中正构烷烃具有相似的碳同位素分布曲线;不同来源的油气在单体碳同位素组成方面则呈现出明显的差异。前人的研究^[7~9]以及我们以前的实验^[10]都表明,生排烃作用对不同碳数正构烷烃的分布以及生物标志物的组成都具有明显的影响,但对其单体碳同位素组成是否产生影响则缺少实验依据。本文通过对生排烃模拟实验产物(残留油和排出油)中正构烷烃单体碳同位素组成的测定,试图揭示生排烃过程中正构烷烃单体碳同位素组成的变化情况,从而为油/油、油/源对比提供可靠的实验依据。

1 实验方法

本实验选取的样品来自辽河油田,基本情况如表1所示。

所采用的实验装置为高温高压干体系^[11]。生排烃实验过程简述如下:实验样品采用烃源岩全岩,粉碎至过80目筛,压入到圆形模具中,样品下面垫一层约

0.5 cm厚的石英砂层,流体可通过砂层和下面的小孔排出。在恒定的压力条件下(本实验中选用80 MPa),分别从室温快速升温到所设温度,恒温72 h。模拟实验后的残样经粉碎后进行索氏抽提,抽提物定义为残留油;离开源岩进入砂层和排出到管道以及收集器内的液态烃合并为排出油。将残留油和排出油分别进行族组分分离,对其饱和烃组分进行GC、GC-MS以及GC-IRMS分析。本文主要探讨其中涉及正构烷烃单体碳同位素组成的部分。

GC-IRMS测定采用VG公司生产的ISOCHROM II型色谱-同位素比值质谱,HP-5弹性毛细管色谱柱(50 m×0.32 mm),升温程度为起始温度70℃,恒温5分钟,再以3℃/min的速率升至290℃,恒温40分钟。一个同位素混合标样(由M. Ejlertsen提供)被用来检查该仪器每天的运行状况,碳同位素测定的标准偏差<0.3‰。

2 结果和讨论

熊永强等的生排烃模拟实验表明,250~400℃是这两个源岩的主要生排烃阶段^[10],温度低于250℃,基本上没有排出烃;高于400℃时,源岩中残留的烃含量太低。因此在本文的研究中也主要是涉及250~400℃这一温度区间。

2.1 热解产物中饱和烃产率的变化特征

根据饱和烃组分的色谱图可知,正构烷烃是其中

^① 国家自然科学基金项目(批准号:49972039)资助

收稿日期:2000-07-03 收修改稿日期:2000-07-29

表1 生排烃模拟实验样品概况

Table 1 General features of the samples for the simulating experiment

井号	井深/m	层位	岩性	TOC/%	沥青 A/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R_o /%	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	$S_1 + S_2/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	HI/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
盘1	2 741	E _{s3}	褐灰色页岩	2.98	2.4	0.32	435	14.0	461
杜22	1 340	E _{s4}	褐灰色页岩	5.83	1.8	0.21	439	33.2	561

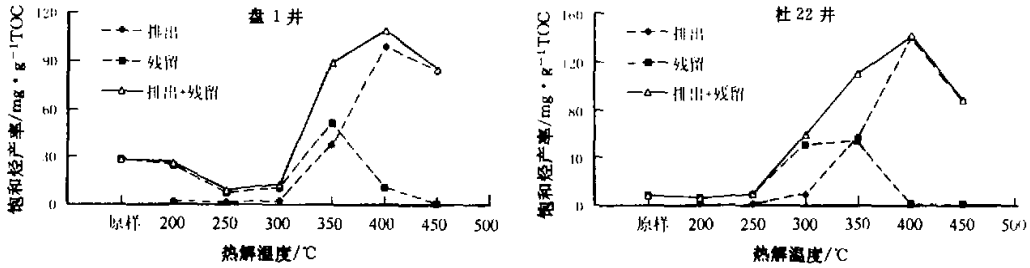
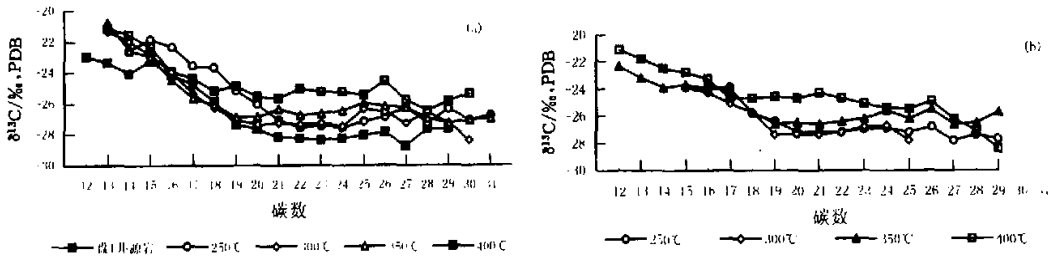


图1 生排烃模拟实验中饱和烃产量随热解温度的变化

Fig. 1 Variations of the yields of the saturated hydrocarbons with increasing temperature in the simulating experiment on hydrocarbon generation and expulsion



a. 残留的正构烷烃部分; b. 排出的正构烷烃部分

图2 盘1井样品热解产物中正构烷烃组分的碳同位素组成

Fig. 2 Carbon isotopic compositions of the n-alkanes in the Pan1 pyrolysates

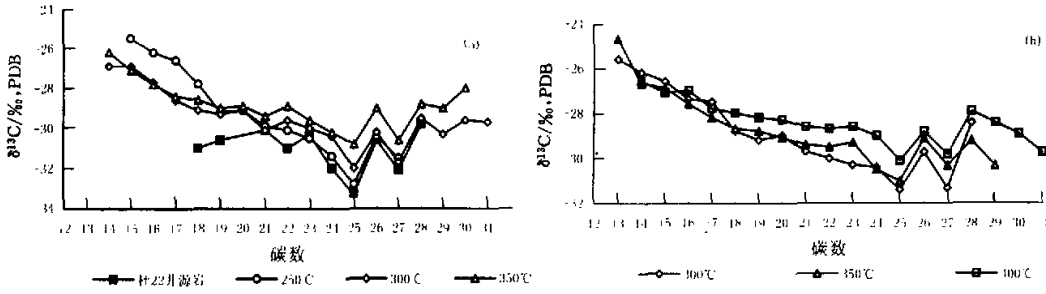
a. residual n-alkanes; b. expelled n-alkanes

的主要成分。因此我们可以通过饱和烃产量随热解温度的变化特征来了解正构烷烃组分的演化规律。图1分别显示了两个源岩模拟实验的饱和烃产量(mg/gTOC)随热解温度的变化情况。从图中可看出, 250°C之前, 饱和烃组分基本上没有排出, 残留的饱和烃产量变化也不大或稍有减少; 250~400°C, 排出的饱和烃和总饱和烃(排出的饱和烃+残留的饱和烃)的产量都显著地增加, 源岩中残留的饱和烃产量从350°C以后开始减少。此时残留饱和烃的减少可能主要有两方面原因: (1)在热力驱使下, 饱和烃的大量排出所造成的。因为350°C以后饱和烃的排出率(排出的饱和烃量和总饱和烃量的比值)在显著地增加, 同时总饱和烃产量继续在增加, 表明此时饱和烃组分仍以生成为主, 并且生成的饱和烃组分大都排出; (2)饱和烃组分在高温下可能发生的裂解作用所造成的。因为烃类气体

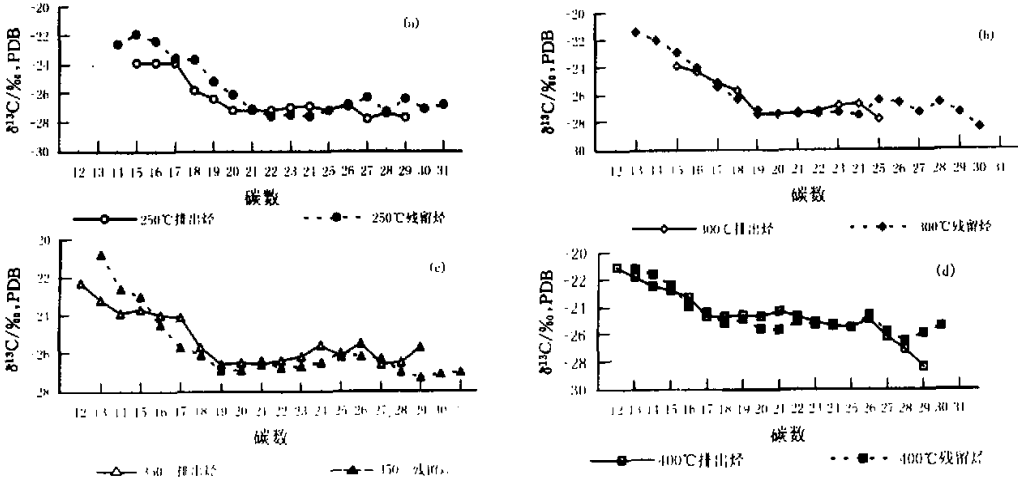
($C_1 \sim C_4$)的产量在350~400°C已开始显著增加^[10], 并且气相色谱分析也表明此阶段低碳数的正构烷烃相对高碳数的正构烷烃含量有所增加。400°C之后, 排出的饱和烃、残留的饱和烃和总饱和烃的产量都呈现下降的趋势, 表明此时饱和烃组分以裂解为主。

2.2 热解产物中饱和烃碳同位素组成的变化特征

图2和图3给出了盘1井和杜22井源岩生排烃热模拟实验过程中, 排出油和残留油中正构烷烃组分的碳同位素分布曲线。无论是在排出油, 还是残留油中, 随热解温度的升高, 正构烷烃碳同位素组成呈现富集 ^{13}C 的趋势。350°C之前, 它们的 $\delta^{13}\text{C}$ 变化范围不太大, 相对各自源岩抽提物中正构烷烃富集 ^{13}C 1‰~2‰左右, 并且具有非常相似的分布特征。这与Bjørøy等加水热解实验的结果相一致^[12]。400°C时, 变化较明显, 与源岩抽提物之间的同位素组成差异达到3‰。



a. 残留的正构烷烃部分; b. 排出的正构烷烃部分
 图3 杜22井样品热解产物中正构烷烃组分的碳同位素组成
 Fig.3 Carbon isotopic compositions of the n-alkanes in the Du22 pyrolysates



a. 250 °C; b. 300 °C; c. 350 °C; d. 400 °C
 图4 盘1井样品热解产物中排出和残留正构烷烃组分的碳同位素组成对比图
 Fig.4 Correlation carbon isotopic compositions of the expelled n-alkanes with the residual n-alkanes from the Pan 1 pyrolysis products

~4‰,并且在碳数大于18的部分变化相对要大。结合上一部分讨论的饱和烃产率变化特征,我们认为400 °C时正构烷烃碳同位素组成出现明显贫¹²C的主要原因可能为:(1)干酪根的进一步裂解以及沥青质、非烃等组分的二次裂解产生大量富¹³C的正构烷烃;(2)高碳数正烷烃在高温下裂解成低碳数化合物,¹²C~¹²C键的优先断裂造成残留的部分贫¹²C。

以上结果表明,生烃初期,液态正构烷烃的产生主要以干酪根的初次裂解为主,它们的碳同位素组成在排出油和残留油中变化不十分显著(δ¹³C的变化范围小于2‰),并且都呈现较相似的分佈特征,因此可用于油/油的对比;生烃后期,液态正构烷烃除继续来自干酪根外,沥青质、非烃等早期形成的组分的二次裂解也是其主要来源,另外高演化阶段,正烷烃可能发生裂

解,这些因素都有可能成为正构烷烃单体碳同位素组成显著贫¹²C的原因。由于这一演化阶段,残留油或排出油与前一阶段产生的正构烷烃碳同位素组成差别可达1‰~4‰,因此在油/油、油/源对比中遇到同位素组成差别较大时,除了考虑母质来源外,还应该注意热演化过程中,不同阶段可能存在不同的生烃机理,从而对正构烷烃碳同位素组成分布曲线产生较大的影响,不要轻易地作出异源的结论。

图4进一步给出了不同热解温度下,盘1井排出油与残留油中正构烷烃碳同位素组成的对比图。结果清楚地表明在本实验中不同的热解温度下,排烃作用未对液态正构烷烃的单体碳同位素组成产生明显的分馏。杜22井也存在这一规律。实验结果表明原油最初生成时其正构烷烃组分与其源岩中残留的正构烷烃

具有相似的碳同位素分布曲线, 这为液态正构烷烃的碳同位素分布曲线在油/源对比中的应用提供了实验依据。但后期的各种作用, 如热成熟作用、生物降解作用和混源等都可能造成原油和源岩抽提物中正构烷烃碳同位素分布曲线之间的差异, 在实际应用中应特别注意, 具体情况具体分析。

3 结论

本文通过对生排烃模拟实验产物(残留油和排出油)中正构烷烃单体碳同位素组成的测定, 揭示出生排烃过程中正构烷烃碳同位素组成的变化特征。研究表明, 生烃初期, 液态正构烷烃主要来自干酪根的初次裂解, 它们的碳同位素组成不论是在排出油中还是在残留油中, 随温度的变化都不明显, 呈现较相似的分布特征; 在生烃高峰期, 早期形成的沥青质和非烃等组分的二次裂解以及高碳数正构烷烃可能存在的裂解, 使得正构烷烃单体碳同位素组成明显富集 ^{13}C , 尤其在高碳数部分呈现出较大的差异。另外, 实验结果显示排烃作用对液态正烷烃单体碳同位素组成的影响不太显著。

参 考 文 献

- Freeman K H, Hayes J M, Trendel J M, Albrecht P. Evidence from carbon isotope measurements from diverse origins of sedimentary hydrocarbons[J]. *Nature*, 1990, 343: 254~256
- Hayes J M, Freeman K H, Popp B N, Hoham C H. Compound-specific isotopic analyses: a novel tool for reconstruction of ancient biochemical processes[J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16: 1115~1128
- Schoell M, Schouten S, Sinninghe Damsté J S, de Leeuw J W, Summons R E. A molecular organic carbon isotope record of Miocene climate changes[J]. *Science*, 1994, 263: 1122~1125
- Bjørøy M, Hall K, Gillyon P, Jumeau J. Carbon isotope variations in n-alkanes and isoprenoids of whole oils[J]. *Chemical Geology*, 1991, 93: 13~20
- Collister J W, Lichtfouse E, Hieshima G, Hayes J M. Partial resolution of sources of n-alkanes in the saline portion of the Parachute Creek Member, Green River Formation (Piceance Creek Basin, Colorado) [J]. *Organic Geochemistry*, 1994, 21: 645~659
- Bjørøy M, Hall P B, Moe R P. Variation in the isotopic composition of single components in the C4-C20 fraction of oils and condensates[J]. *Organic Geochemistry*, 1994, 21: 761~776
- 张丽洁, 汪本善, 史继扬等. 从模拟实验结果讨论石油地球化学中几个重要问题[J]. *地球化学*, 1987, (2): 113~122
- 耿安松, 傅家谟, 盛国英等. 排烃对原油成分分异作用的实验研究[J]. *自然科学进展*, 1993, 3(4): 377~380
- 汪本善, 史继扬, 张丽洁等. 东濮盆地生油层排烃过程中某些生物标志化合物的特征[A]. 见: 史继扬主编. 中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放研究实验室研究年报[C]. 1986. 162~171
- 熊永强, 耿安松, 王春江等. 辽河油田曙光-欢喜岭潜山带烃源岩生排烃模拟实验研究[J]. *地球化学*, 1999, (3): 257~264
- 傅家谟, 刘德汉, 盛国英. 煤成烃地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1990. 43
- Bjørøy M, Hall P B, Hirstad E, Williams J A. Variation in stable carbon isotope ratios of individual hydrocarbons as a function of artificial maturity[J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 19: 89~105

Characteristics of Carbon Isotopic Composition of N-alkanes during Hydrocarbon Generation and Expulsion and Its Significance

XIONG Yong-qiang GENG An-song SHENG Guo-ying FU Jia-mo

(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

Abstract

Gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry (GC-IRMS) has been widely applied in the various fields of organic geochemistry, e. g. identifying organic source, correlating oil with possible source rocks, and reconstructing paleoenvironment and paleoclimate. The carbon isotopic composition of n-alkanes from oils and extracts has played an important role in oil and natural gas geochemistry. Previous studies indicate that the hydrocarbon generation and expulsion has obvious effects on the distribution of n-alkanes and other biomarkers, e. g. steranes and terpanes. This paper tries to reveal the characteristics of carbon isotopic composition of n-alkanes during hydrocarbon generation and expulsion by determining the $\delta^{13}\text{C}$ values of the n-alkanes in the pyrolysates (residual oils and expelled oils). The results indicate that the liquid n-alkanes are mainly derived from the primary cracking of kerosene during the early hydrocarbon generation, so, whether in the expelled oils or in the residual oils, their isotopic compositions have no obvious variation (less than 2‰) with increasing temperature, and display a similar distribution. It suggests that they can be used in oil/oil correlation. However, at the peak of hydrocarbon generation, the

second cracking of those heavy hydrocarbons formed at the early stage, such as asphaltene, NSO fraction, and n-alkanes with high carbon number, makes the remaining n-alkanes markedly riched ^{13}C in carbon isotope, especially for the heavily weighed fraction. Significant differences (1 to 4‰) in the carbon isotopic compositions are observed between the n-alkanes in the residual oils or the expelled oils generated at this stage and those formed at the former stage. Since thermal maturation has effects on the carbon isotopic compositions of n-alkanes due to different generation mechanisms may occur at the different stages, therefore, to explain the significant difference when taking the oil/oil and oil/source correlations, we also need consider thermal maturation other than organic source. The conclusion of heterogeneity should not be made easily. In addition, the experimental results show that the hydrocarbon expulsion has no considerable effect on the carbon isotopic composition of the liquid n-alkanes.

Key words hydrocarbon generation expulsion expelled oil residual oil n-alkane GC-IRMS

(Continued from page 458)

Estimation of the Multi-component Fission Track Age Data and Its Application in the Provenance Study of Sedimentary Basins

ZHOU Zu-yi¹ MAO Feng-ming² LIAO Zong-ting¹ GUO Tong-lou²

¹(MOE Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092)

²(Geology Research Institute, Jiangsu Bureau of Petroleum Exploration, Yangzhou Jiangsu 225261)

Abstract

A common problem in single grain fission track analysis by the external method is the detection of component ages when a sample contains grains with several different true ages. Further analysis is required if the ages failed to pass the χ^2 test. This paper introduces the maximum likelihood method for the estimation of proportions and ages of age components. The method is applied to three core samples from Subei basin. The 144 single grain ages from these samples failed to pass the χ^2 test and our analysis yields two true age components for these grains (70 Ma and 167 Ma). This result shows that there exist two different provenances for the sediments from Subei basin, which is in line with the previous sedimentological studies.

Key words fission track analysis multi-component separation sedimentary basin provenance Subei basin