

文章编号: 1000-0550(2003)01-0183-08

# 煤岩及其主显微组份热解气碳同位素组成的演化<sup>①</sup>

刘文汇<sup>1</sup> 宋 岩<sup>2</sup> 刘全有<sup>1</sup> 秦胜飞<sup>2</sup> 王晓锋<sup>1</sup>

1(中科院兰州地质所气体地球化学国家重点实验室 兰州 730000)

2(石油天然气集团公司石油勘探开发科学研究院 北京 100083)

**摘 要** 模拟实验是有机地球化学研究的重要组成部分,也是油气地球化学研究的重要手段。本文通过煤岩及其主要显微组份的热解成气模拟实验产物的组分和同位素组成分析,补充和完善了前人对煤岩热解气同位素组成分布的一些认识。同时,对比研究了煤型气与煤岩热解气的碳同位素分馏特征,结果表明两者具有良好的一致性,认为可以通过精细的热解模拟来提供不同含煤沉积盆地煤型气的判识指标,而模拟气与天然气碳同位素组成的对比,关键是对同位素分析资料的处理。在模拟系列产物碳同位素分析基础上,获得了单一成因来源天然气甲烷、乙烷碳同位素组成与演化程度之间的关系式以及演化过程中甲烷碳同位素之间的关系式,这些结果会对混源气的判识有重要意义。

**关键词** 成烃模拟 碳同位素 显微组分 气源对比 煤岩演化

**第一作者简介** 刘文汇 1957年出生 研究员 油气地质学、地球化学

**中图分类号** P593 **文献标识码** A

天然气碳同位素特征在地球化学研究中占有重要的地位,碳同位素已被作为一种重要的示踪同位素而加以应用。通过天然气碳同位素研究可划分天然气成因类型<sup>[1~9]</sup>,确定天然气的成熟度和进行气-源对比。有机质模拟气体的碳同位素组成变化,可以反推自然界天然气形成特征<sup>[9~12]</sup>。因天然气中的碳同位素组成主要反映母质类型及其演化程度<sup>[9,13~15]</sup>,因此,在天然气研究中,碳同位素组成的研究一直是备受关注的研究对象。大量实践表明,随着母质演化程度的增加,天然气中甲烷碳同位素组成明显变重<sup>[3,16]</sup>,重烃也有相似趋势,但变化幅度要小一些。因此,模拟气体的碳同位素组成研究,有助于认识该类母质在自然界演化成气的同位素组成,相应地可以作为天然气母质类型和演化程度判识的指标。

模拟实验研究已成为有机地球化学研究的一个重要组成部分,煤岩热模拟是含煤沉积盆地成烃演化和资源预测的主要手段和依据。有机质的热解实验广泛用于模拟不同条件下的烃类生成过程,评价不同类型有机质的产烃潜力,研究矿物基质对有机质演化成烃过程的影响等。到目前为止,国内外温压成烃热模拟实验方面的工作积累甚丰,主要以干酪根晚期成烃理论作为模拟实验的理论基础,模拟沉积有机质受温度作用的演化趋势,包括不同地质条件参数的模拟——加压、加水、加矿物及催化剂<sup>[12,17~24]</sup>。对煤岩成烃的模

拟,以往只侧重低煤化作用全煤的产气率、产烃率和产物的地球化学特征模拟研究,而且模拟方式多种多样。同时,已通过 Rock Eval等手段,研究成烃的热力学特征。由于煤形成地质条件的千差万别,全煤的成烃模拟仅有理论意义,而且组成煤岩的各显微组分对其产气的影响以及它们各自的产气特征如何还没有系统地研究和对比,仅是对单个不同有机质的不同显微组分有过研究<sup>[25,26]</sup>。对应于具体沉积盆地煤成烃的演化特征上有一定距离,因此,人们力图模拟组成煤岩的单独显微组分的成烃特征。

## 1 样品及实验

为此,对塔里木盆地侏罗系煤化强度较低的钻井岩芯煤岩样品(表 1)进行显微组分分离,然后对全煤、煤+水及煤中的镜质组和稳定组(类脂族)等 4 个系列的热模拟气体的碳同位素组成作了系统分析,以此来确定塔里木盆地侏罗系煤型气演化程度与甲烷同位素组成之间的关系,以及同一气体中系列烃类的同位素组成分布特征。

表 1 模拟样品基础特征

井号	深度 / m	层位	岩性	$R_o$ / %	$\delta^{13}C$ / ‰	TOC / %	$T_{max}$ / °C
华英参 1 井	3075	3077	J 煤	0.4	-24.2	67.41	436

实验方法参照文献<sup>[27]</sup>

① 由国家自然科学基金(批准号:49973010)和中国科学院重点方向(KZCX2-111)联合资助  
收稿日期:2002-12-26 收修稿日期:2003-01-10

热模拟气体的碳同位素分析包括烃类系列碳同位素和二氧化碳碳同位素分析。样品经色谱分离制备,得到  $\text{CO}_2$  送 MAT-251 质谱计分析,分析误差  $< 0.3\text{‰}$ 。

## 2 分析结果及资料处理

由于模拟样品的组分丰度变化较大,低温模拟气以  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  为主,烷烃丰度特别低,有些难以达到分析下限,故未能测试其烃类同位素。另一方面,在色谱分离单组分时,对  $\text{CO}$  和  $\text{CH}_4$  难以明显分开。因此,  $\text{CH}_4$  碳同位素组成在一定程度上受  $\text{CO}$  丰度的影响。在历来的模拟气体甲烷同位素组成分析结果中,总出现在低温阶的碳同位素组成先重后轻,随温度增加,碳同位素组成进一步变重。这一模拟结果一直与自然界天然气随母质演化程度增加,碳同位素组成变重的规律相矛盾。通常总以模拟原样中有残留吸附原始同位素组成较重的烷烃在热模拟初期阶段脱附而导致其同位素组成较重来解释。本次实验在未经处理的数据中,亦出现如此分布特征。由于本次模拟的原样品演化程度非常低 ( $R_o \approx 0.4\%$ ),故其残留吸附气亦不能使同位素组成如此重。因此,可能是其它因素影响的结果。而分析过程中,  $\text{CO}$  与  $\text{CH}_4$  色谱峰难以分开为解决这一问题提供了思路。

在天然气中,  $\text{CO}$  的丰度甚微,甚至不含  $\text{CO}$ 。因此,分析了  $\text{CH}_4$  碳同位素是其真实的碳同位素组成,而模拟气中  $\text{CO}$  的丰度较高,特别是低温阶段,  $\text{CO}$  的丰度远高于  $\text{CH}_4$ 。因此,这时的  $\text{CO}$  对  $\text{CH}_4$  测定碳同位素值的影响是异常明显的,而温度愈低,这种影响愈明显。随着热解温度的升高,一方面  $\text{CO}$  产率降低,另一方面  $\text{CH}_4$  的丰度显著增加。因此,温度愈高,  $\text{CO}$  对  $\text{CH}_4$  同位素组成的影响愈低,这就是以前工作中,在高温演化阶段自然界天然气与热解气同位素组成一致的真实原因之一。因此,在我们分析的碳同位素中,以排除上述原因为思路,对其烃类气体同位素组成(主要是甲烷)数据进行了处理,获得了良好的、可以反映热解气真值的同位素组成数据(表 2)。

在天然气研究中,气体同位素组成不仅与母质类型有关,更主要的是与演化程度有关。而反映有机质演化程度的经典指标是镜质体反射率 ( $R_o$ )。因此,我们对模拟残余样品中的全煤样和镜质组显微组分样品进行了  $R_o$  测定,测定结果列于表(表 3),并将其与温度之间的关系绘于图 1。在后文中碳同位素组成与演化程度之间的关系,我们就用该资料进行数学处理。

从表中看出,在同等温度模拟条件下,两者具有相似的  $R_o$  值,证明同等演化条件下  $R_o$  是可以代表其演化程度的。为获得较为有代表性的温阶与  $R_o$  之间的对

表 2 模拟气体碳同位素 ( $\text{‰}$ )

Table 2 The isotopic composition ( $\text{‰}$ ) of the simulated gases

系列	温度 / $^{\circ}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}_1$	$\delta^{13}\text{C}_2$	$\delta^{13}\text{C}_3$	$\delta^{13}\text{C}_4$
全煤	250	-	-	-	-
	300	-	-	-	-
	350	- 35.1	- 26.7	-	-
	400	- 34.2	- 25.4	- 23.9	- 24.4
	450	- 32.4	- 23.8	- 23.5	- 24.6
	500	- 29.7	- 22.9	- 22.6	-
煤+水	550	- 28.6	- 21.3	-	-
	300	- 30.0	-	-	-
	350	- 31.7	- 26.2	-	-
	400	- 34.3	-	-	-
	450	- 33.8	- 25.1	- 24.0	- 24.7
	500	- 29.8	- 22.9	- 22.1	- 23.4
镜质组	550	- 26.8	- 22.6	- 18.7	- 16.9
	250	-	-	-	-
	300	- 39.8	-	-	-
	350	- 37.1	-	-	-
	400	- 35.5	-	-	-
	450	- 34.7	-	-	-
稳定组	500	- 32.4	-	-	-
	550	- 29.3	-	-	-
	250	-	-	-	-
	300	-	-	-	-
	350	- 34.6	- 27.0	- 25.7	-
	400	- 37.2	- 28.0	- 25.5	- 24.6
全煤	450	- 36.2	- 27.2	- 24.5	- 23.1
	500	- 35.2	- 26.0	- 22.9	- 20.1
	550	- 31.2	- 24.1	- 18.9	- 17.1

表 3 模拟样品镜质体反射率 ( $R_o$ )

Table 3 The vitrinite reflectance ( $R_o$ ) of the simulated sample

样品	温度 / $^{\circ}\text{C}$	$R_o$ /%	样品	温度 / $^{\circ}\text{C}$	$R_o$ /%	计算 $R_e$ /%
原样		0.40	原样		0.41	
全煤	250	0.46	镜质组	250	0.47	0.41
	300	0.55		300	0.52	0.55
	350	0.61		350	0.60	0.74
	400	1.07		400	1.13	1.00
	450	1.41		450	1.25	1.33
	500	1.85		500	1.93	1.79
550	2.16	550	2.79	2.40		

应关系,我们对实测资料中  $R_o$  与温度之间进行了数学处理,回归出它们之间的数学表达式(图 1):

$$R_o = 0.0935e^{(0.00597T)}$$

$$\forall \geq 0.9639 \quad n = 14$$

并利用该式计算了不同温阶所代表的演化程度 ( $R_e$ )。在后文中我们对非实测  $R_o$  的系列进行与演化程度有关的讨论时,利用  $R_e$  表达其演化程度。

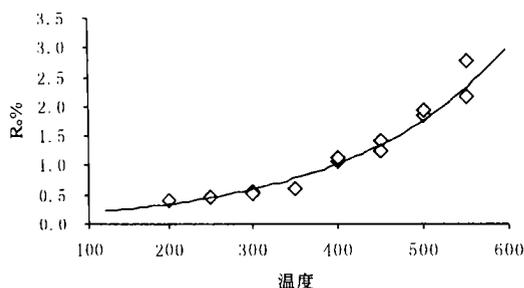


图 1 模拟温阶与  $R_m$  关系图

Fig. 1 The relationship between simulation temperature-step and  $R_m$ .

### 3 烃类气体同位素地球化学

从表中的分析资料中可以看出气态烃的下述同位素地球化学特征:

(1) 模拟气体中,重烃主要出现在中温阶段,低温和高温阶段主要是低碳数的气态烃。在分析的样品中,  $\delta^3 C_1$  分布范围在  $-39.8\text{‰} \sim -26.0\text{‰}$ ,  $\delta^3 C_2$  在  $-28.0\text{‰} \sim -21.3\text{‰}$ ,  $\delta^3 C_3$  在  $-25.5\text{‰} \sim -18.0\text{‰}$ 。同一温阶产生的甲烷及其同系物,具有  $\delta^3 C_1 < \delta^3 C_2 < \delta^3 C_3$  的特征,这些特征与天然气的一致。

(2) 同一系列的有机质形成的热解气,随温阶增加,甲烷碳同位素组成具变重的趋势(图 2),特别是全煤和占煤岩中比例最大的镜质组样。而稳定组和全煤加水的模拟气在低温阶时具有  $\delta^3 C_1$  重  $\rightarrow$  轻  $\rightarrow$  重的趋势。这一趋势可能与煤中加水的成气特征有关。而稳定组的成气特征类似现代松粉成气热模拟<sup>[28]</sup>的特征。

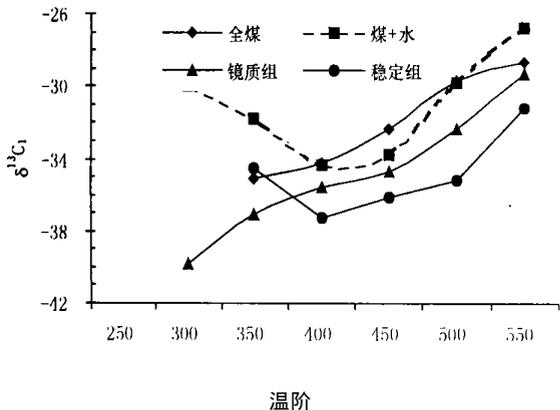


图 2 不同温阶甲烷同位素演化

Fig. 2 The methane isotopic evolution with different temperature-step

(3) 从产气率与  $\delta^3 C_1$  的关系可以看到,单一系列中的产甲烷率与  $\delta^3 C_1$  有明显的对应关系(图 3),全煤和镜质组样随甲烷产率增加,  $\delta^3 C_1$  变重,全煤加水也有此趋势,而稳定组随甲烷产率增加,同位素组成由重变轻,再变重。在甲烷产率高于 20 ml/g 时,无论是何

系列,随演化程度增加,甲烷产率增大,相应的甲烷碳同位素组成变重(图 3)。这一结果与 Chung<sup>[21]</sup>通过模拟获得的在  $C_{H_4}/(\text{源岩碳})$  比达 5% 时,  $\delta^3 C_1$  最轻随后便重的结果一致。而不同系列中所产的甲烷碳同位素组成是系统的同位素组成差异。在所有系列中,稳定组的同位素组成最轻,镜质组介于全煤样和稳定组之间,从而可以看出甲烷同位素组成明显的母质继承效应。

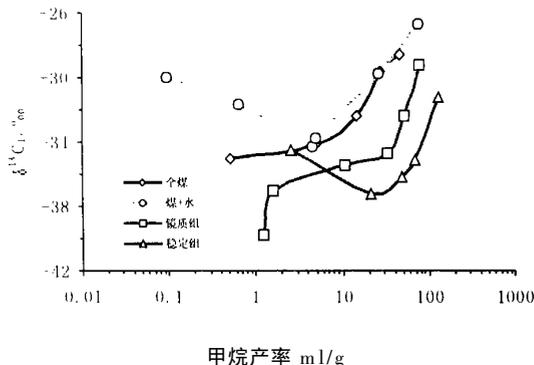


图 3 不同系列甲烷同位素组成与产率的关系

Fig. 3 The relationship between isotopic composition and production rate of different methane series

(4) 同一系列不同温阶气态烃系列碳同位素组成具明显的同位素分馏特征,包括随温度增加,  $\delta^3 C_1$ ,  $\delta^3 C_2$ ,  $\delta^3 C_3$  值相应变重(图 4 图 5),同时,全煤样中  $C_3$

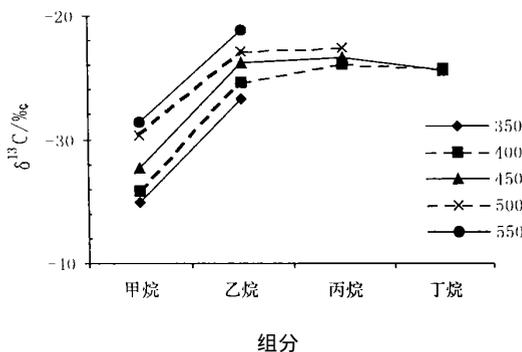


图 4 全煤模拟气体不同温阶甲烷系列同位素分布

Fig. 4 The methane series isotopic composition distribution of simulated gases of coal with different temperature-step

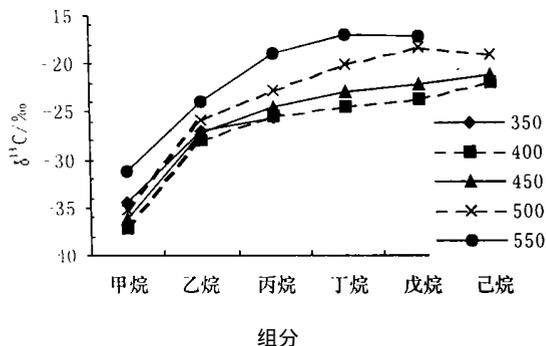


图 5 稳定组模拟气体不同温阶甲烷系列同位素分布

Fig. 5 The methane series isotopic composition distribution of simulated gases of liptinite with different temperature-step

之前和稳定组中  $\delta^{13}C_1$  之前的碳同位素组成,都具有随碳数增加,同位素组成变重的规律,这些规律与单一有机成因来源的天然气完全一致,说明模拟气体在高温阶段基本上重出了自然界天然气的形成特征。这一变化与模拟过程中甲烷或烃类气体的产率有关。在同一温阶,有谁模拟一般产率高于无水模拟,从而导致重同位素较早出现在低温阶。

(5)  $\delta^{13}C_1$  和  $\delta^{13}C_2$  均具有随温阶增加,同位素组成变重的趋势(图 6 图 7)。同一温阶中,  $\delta^{13}C_1$  的变化与母质有直接联系。全煤及煤+水系列中,甲烷  $\delta^{13}C_1$  的变化表现为加水后  $\delta^{13}C_1$  变重(图 6),同一温阶稳定组的  $\delta^{13}C_1$  比全煤及煤+水系列的要轻,特别是 400°C 温阶稳定组的  $\delta^{13}C_1$  最轻。这种特征在同一温阶乙烷的同位素组成中表现更为明显(图 7) 由于乙烷同位素组成在演化过程中分馏相对小,但组成较为稳定,所以同一温阶的变化更为明显。一般情况下, 350°C 时产生的乙烷在全煤系列中最轻,而在稳定组系列中 400°C 时产生的乙烷同位素最轻。而这一温阶正是乙烷及其重烃丰度产率最高阶段。因此,气态烃的同位素组成与

原始有机质结构和演化程度均有联系

### 4 煤系热解气的碳同位素分馏模式

长期以来,天然气中的甲烷及其系列碳同位素作为重要的煤系演化程度的指标,而这一指标的应用在天然气,特别是煤型气勘探中取得的重要意义。由于各沉积盆地煤系沉积和演化过程中的地球化学差别,大量采用的  $\delta^{13}C_1$  与  $R_o$  之间的关系式在客观上有一定指导意义。但具体盆地中,由于其特殊性而应具备各自的  $\delta^{13}C_1$  与演化模式,而盆地中这一演化模式可能受构成煤系的有机质中各显微组分的丰度和特征的控制。为此,我们对煤岩及其主要显微组分的热解气的甲烷系列进行碳同位素分析,取得了塔里木盆地煤型气的  $\delta^{13}C_1$  与  $R_o$  之间的演化模式。

#### 4.1 同一样品模拟气 $\delta^{13}C_1$ 随 $R_o$ 的变化

全煤及其不同显微组分模拟气体甲烷同位素组成与残余物镜质体反射率之间具有良好的相关性。将单一样品的  $\delta^{13}C_1$  与实测  $R_o$  数据进行作图可以发现,全煤(图 8a)和镜质组(图 8b)具有良好的  $\delta^{13}C_1$  与  $R_o$  之间的关系,经回归,得出其数学表达式为:

$$\begin{aligned} \text{全煤 } \delta^{13}C_1 (\text{‰}) &= 12.108 \log(R_o) - 33.4 \\ V_2 &= 0.8824 \\ \text{a} \end{aligned}$$

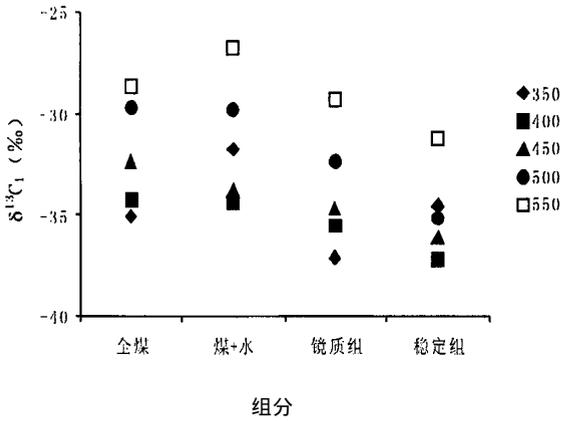


图 6 不同系列模拟气中甲烷同位素组成变化

Fig. 6 The varieties of methane isotopic composition in different series of simulated gases

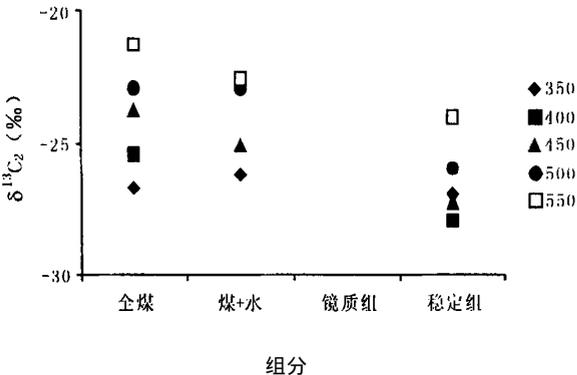


图 7 不同系列模拟气中乙烷同位素组成变化

Fig. 7 The varieties of ethane isotopic composition in different series of simulated gases

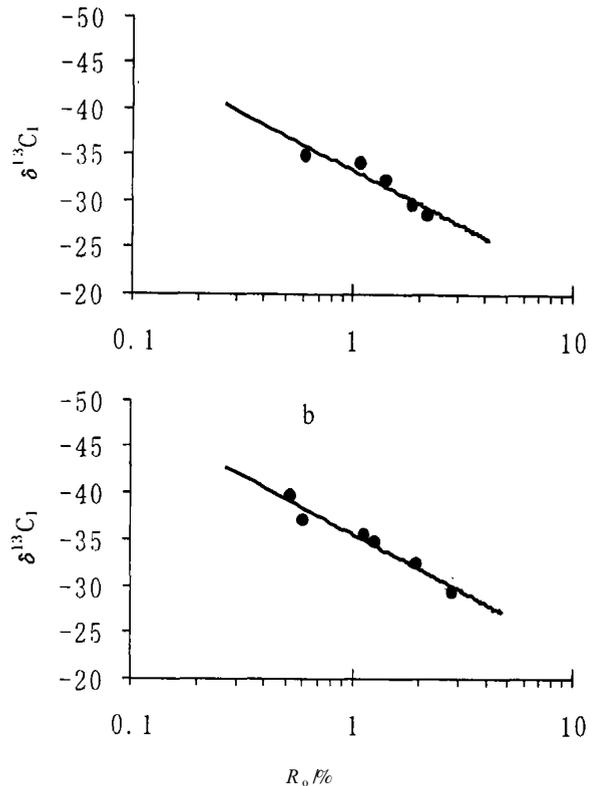


图 8 全煤 (a) 和镜质组 (b) 模拟气体甲烷同位素组成与  $R_o$  之间关系

Fig. 8 The relationship between  $R_o$  and methane isotopic composition of simulated gases coal (a) and vitrinite (b)

占煤样中绝大多数组分的镜质组的模拟产物和演化特征,能对煤型气的研究对比具有良好的代表性 因此,从某种程度上讲,镜质组显微组分的变化可以代表煤系成气的演化,同时反映煤岩中天然气主要直接母质是镜质组 其热解气的  $\delta^{13}C_1$  与  $R_o$  之间关系式为:

$$\begin{aligned} \text{镜质组 } \delta^{13}C_1(\text{‰}) &= 12.625 \log(R_o) - 35.6 \\ V_2 &= 0.9524 \end{aligned}$$

全煤和镜质组模拟气体甲烷同位素组成与镜质体反射率之间均具有良好的相关性 将全煤和镜质组的模拟气体甲烷碳同位素与实测残余物镜质体反射率同时绘在模式图中(图 9)可以获得具有代表性的模式分布。对数据进行回归处理,得到的数学表达式为:

$$\begin{aligned} \delta^{13}C_1(\text{‰}) &= 12.97 \log R_o - 34.64 \\ V_2 &= 0.8352 \end{aligned}$$

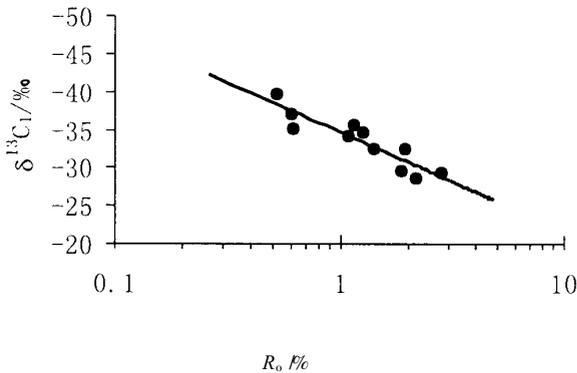


图 9 塔里木盆地侏罗系热解煤型气同位素组成模式  
Fig. 9 The isotopic composition model of pyrolytic gas in Jurassic of Tarim Basin

将这一表达式与前人的下式进行对比:

$$\begin{aligned} \delta^{13}C_1(\text{‰}) &= 14.12 \log R_o - 34.39 \quad (\text{戴金星, 1987}) \\ \delta^{13}C_1(\text{‰}) &= 8.61 \log R_o - 32.8 \quad (\text{沈平等, 1987}) \\ \delta^{13}C_1(\text{‰}) &= 22.42 \log R_o - 34.8 \quad (R_o > 0.8\%, \text{刘文汇等, 1999}) \end{aligned}$$

可以发现,具有良好的对应关系。一方面,在  $R_o$  相当于 1% 时,其  $\delta^{13}C_1$  在 (-32 ‰ ~ -34 ‰ 范围),而其斜率的变化亦在相对小的范围 因此,上述数学表达式能够代表侏罗系煤系成烃中以热解为主(即中高温阶段)形成天然气的同位素分馏模式

尽管在煤岩中丰度较低,但对成烃成气最有利的有机显微组分——稳定组的成气,特别是重烃气体是煤型气研究的重要内容。由于其结构组成与镜质组和丝质组之间较大的差别,其热解气的  $\delta^{13}C_1$  与  $R_o$  的关系式与前者有一定区别。作为单一显微组分的稳定组,除在  $R_o$  相当于 0.74% 时  $\delta^{13}C_1$  偏重外,从 1.0% 以后仍然具明显的变化规律(图 10),但其整体上比全煤样要偏轻。在  $R_o$  相当 1.0% 时,其  $\delta^{13}C_1$  为 -37.6 ‰,轻

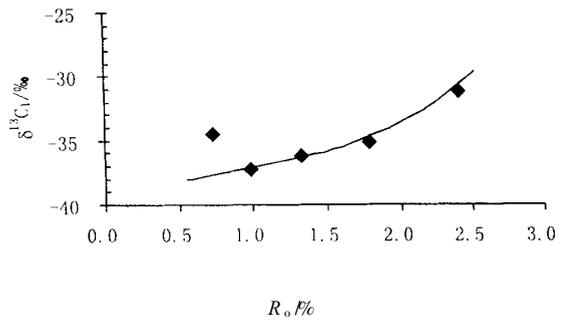


图 10 稳定组模拟气体甲烷同位素组成与  $R_o$  之间关系  
Fig. 10 The relationship between  $R_o$  and methane isotopic composition of simulated gases of liptinite

于全煤系列而重于油型气的  $\delta^{13}C_1$

从上述镜质组和稳定组的  $\delta^{13}C_1$  与  $R_o$  关系式和全煤  $R_o$  与  $\delta^{13}C_1$  关系式的对比中可以看出:所有组分的模拟气都具有随演化程度增加,甲烷碳同位素组成变重的特征,但显微组分不同,同一演化阶段形成气体的  $\delta^{13}C_1$  有区别 比较而言,稳定组的最轻,镜质组介中,而全煤样品的相对较重,这从某些侧面反映了煤系中惰质组对甲烷的贡献是同位素组成相对较重的,同时除明显显微组分外,还存在部分过渡有机质,可能会产生同位素组成相对较重的甲烷 因此,全煤的热解气  $\delta^{13}C_1$  与  $R_o$  之间的关系能够代表盆地煤型气(天然气)的同位素地球化学特征

#### 4.2 重烃的碳同位素演化及甲、乙烷碳同位素的演化关系

重烃碳同位素组成常作为判识母质类型的标志<sup>[9,29]</sup>。在自然界的天然气中,因多源复合等特征而难以得到反映单一来源、单一成烃演化动力机制的重轻碳同位素演化,而热模拟气体在这方面有其优势 而模拟气体能够最有效地反映同源同阶天然气的碳同位素组成之间的关系。

(1) 甲、乙烷碳同位素演化趋势:图 11 是全煤、煤

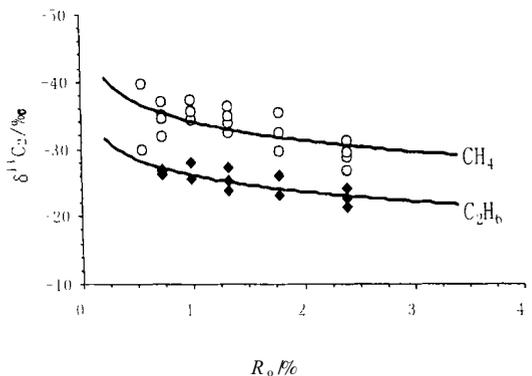


图 11 模拟气体甲烷与乙烷同位素组成随  $R_o$  变化的演化关系

Fig. 11 The evolution relationship between isotopic composition of methane and that of ethane with the varieties of  $R_o$

+ 水以及镜质组和稳定组模拟产物甲、乙烷碳同位素组成随演化程度增加而变化的趋势图。可以看出,在演化过程中,甲、乙烷碳同位素具有相似的演化规律,且随  $R_0$  增加演化曲线近平行分布,事实上这是单一类型母质生气的特征,这与 James 等<sup>[16]</sup>研究的理论成果基本一致。因此,这一趋势可作为混源气中同源同阶天然气同位素组成的计算依据

(2) 乙烷  $\delta^3\text{C}$  与  $R_0$  的关系: 从图 11 模拟气体乙烷  $\delta^3\text{C}$  与  $R_0$  之间的关系可以明显看出,随  $R_0$  变大,  $\delta^3\text{C}_2$  明显变重,反映了单一母质中同位素的热动力分馏,对其进行数学处理,回归出  $\delta^3\text{C}_2$  与  $R_0$  的关系式:

$$\delta^3\text{C}_2(\text{‰}) = 9.149\log R_0 - 26.03$$

这一数学表达式与戴金星等<sup>[30]</sup>回归的天然气乙烷碳同位素组成与  $R_0$  的关系式:

$$\delta^3\text{C}_2(\text{‰}) = 8.16\log R_0 - 25.71$$

在误差范围内,可以说是完全吻合的,因此,它代表了煤型气的重烃碳同位素分馏特征,可以作为其地球化学指标

(3)  $\delta^3\text{C}_1$  与  $\delta^3\text{C}_2$  的关系: 由于热模拟样品的一性,使得热解气中的甲烷和乙烷同位素组成的变化主要反映其演化特征。图 12 为热解气甲、乙烷碳同位素组成之间的关系图,可以明显看出两者的正相关性。对其进行回归获得煤型热解气中甲、乙烷碳同位素组成之间的数学表达式:

$$\delta^3\text{C}_1(\text{‰}) = 1.38\delta^3\text{C}_2 + 1.83$$

这一关系意味着成气过程中甲、乙烷的同位素构成均遵循热力学分馏机制,并非传统的重烃变化无规律的特征。同时,在热解气中,由于测试过程中乙烷不受  $\text{CO}$  丰度的影响,可以用来校验甲烷的同位素组成,从而使其代表真正的天然气中的同位素分馏。在地质实践中,可以将乙烷碳同位素作为热解甲烷碳同位素组成校对指标。

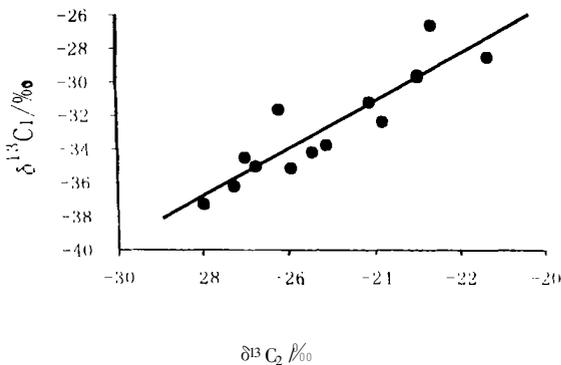


图 12 模拟气体甲烷与乙烷碳同位素组成之间的关系

Fig. 12 The relationship of isotopic composition between methane and ethane of simulated gases

总之,热解气的同位素组成特征,使我们获得了煤型气的同位素判识标志,无论甲烷,还是乙烷的  $\delta^3\text{C}$  与  $R_0$  的关系式以及它们两者之间的关系式,都能作为盆地重要的天然气判识指标,提供重要的勘探信息。

## 5 结语

煤岩有机质及其不同显微组分在温度条件下的成烃模拟,基本揭示了煤系有机质的成烃特征及产物的地球化学特征。通过系统全面的模拟及产物碳同位素分析,不仅从机理上揭示了煤系成烃的碳同位素特征,煤系成烃的直接母质以及不同显微组分产烃过程的碳同位素演化,而且从方法上探索从对地质实际与模拟条件下,烃类气体产物的同位素分馏特征的可比性这一长期围绕煤型气的关键问题。通过分析,获得以下认识:

(1) 通过精细的组分和同位素分析,完善了前人模拟结果模式,即随演化程度的增加同位素组分变重的演化特征,而这一特征与相当吻合。通过全煤和镜质组实测的甲烷碳同位素组成与  $R_0$  资料回归处理,获得了煤型气  $\delta^3\text{C}_1$  与  $R_0$  之间的关系式:

$$\delta^3\text{C}_1(\text{‰}) = 12.97\log R_0 - 34.6$$

这一数学表达式与前人用天然气分析资料统计处理获得的煤型气经验模型研究结果相当吻合,可以作为天然气演化程度的判识指标。

(2) 重烃碳同位素组成常作为判识母质类型的标志,模拟气体碳同位素组成与  $R_0$  良好的相关性以及与天然气中相应关系的一致性,显示了热解乙烷碳同位素与源岩密切的母质继承效应。其数学表达式为:

$$\delta^3\text{C}_2(\text{‰}) = 9.149\log R_0 - 26.03$$

(3) 甲、乙烷碳同位素组成与  $R_0$  关系演化曲线的相似性,体现了同源同阶天然气同位素组成的特征,随演化程度增加,甲、乙烷同位素组成之间良好的相关性,可作为混源气同一来源天然气份额的计算依据。甲、乙烷碳同位素之间的关系式为:

$$\delta^3\text{C}_1(\text{‰}) = 1.38\delta^3\text{C}_2 + 1.83$$

上述三个关系式对累积局及天然气藏气体地球化学研究有实际意义。

## 参考文献 (References)

- 1 Stahl J W. 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, Biener F, ed. Advances in Organic Geochemistry [C]. Technip Paris, 1973. 453-462
- 2 Schoell M. The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origin [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1980, 44: 649-662

- 3 Schoell M. Genetic characterization of natural gases [J]. AAPG Bulletin, 1983, 67: 2225~ 2238
- 4 Schoell M. Multiple origins of methane in the Earth [J]. Chem Geol, 1988, 71: 1~ 10
- 5 Jenden P D, Drazan D J, Kaplan I R. Mixing of thermogenic natural gases in northern Appalachian basin [J]. AAPG Bulletin, 1993, 77: 980~ 998
- 6 戴金星,戚厚发等. 鉴别煤成气和油型气等指标的初步探讨 [J]. 石油学报, 1985, 6(2): 31~ 38 [Dai Jinxing, Qi Houfa, *et al.* Preliminary studies on index to distinguish coal-genetic gas and oil-type gas [J]. Acta Petrolei Sinica, 1985, 6(2): 31~ 38]
- 7 戴金星,裴锡古,戚厚发. 中国天然气地质学 [M].北京:石油工业出版社, 1992 [Dai Jinxing, Pei Xigu, Qi Houfa. Natural gas geology in China [M]. Beijing Petroleum Industry Press, 1992]
- 8 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 [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]
- 9 徐永昌等著. 天然气成因理论及应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1994. 24~ 25 [Xu Yongchang, *et al.* eds. Genetic theory of natural gases and its application [M]. Beijing Science Press, 1994. 24~ 25]
- 10 傅家谟,刘德汉,盛国英主编. 煤成烃地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1992. 46~ 47 [Fu Jiamo, Liu Dehan, Sheng Guoying. Geochemistry of coal-generated hydrocarbons [M]. Beijing: Science Press, 1992. 46~ 47]
- 11 黄第藩,秦匡宗,王铁冠等. 煤成油的形成和成烃机理 [M]. 北京: 石油工业出版社 [Huang Difan, Qin Kuangzong, Wang Tieguan, *et al.* The formation and mechanism of coal-derived oil [M]. Petroleum Industry Press, 1995]
- 12 Tang Y, Perry J K, Jenden P D, Schoell M. Mathematical modeling of stable isotope ratio in natural gases [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2000, 64(15): 2673~ 2687
- 13 Galimov E M. Sources and Mechanisms of Formation of Gaseous Hydrocarbons in Sedimentary Rock [J]. Chem Geol, 1988, 71: 77~ 96
- 14 Clayton C. Carbon isotope fractionation during natural gas generation from kerogen [J]. Mar Pet Geol, 1991, 8: 232~ 240
- 15 刘文汇,徐永昌. 煤型气碳同位素演化二阶段分馏模式及机理 [J]. 地球化学, 1999, 28(4): 359~ 366 [Liu Wenhui, Xu Yongchang. A two-stage model of carbon isotopic fractionation in coal-gas [J]. Geochimica, 1999, 28(4): 359~ 366]
- 16 James A T. Correlation of natural gas by use of carbon isotopic distribution between hydrocarbon components [J]. AAPG Bulletin, 1983, 67: 1176~ 1191
- 17 杨天宇,王涵云. 褐煤干酪根煤化作用成气的模拟实验及其地质意义 [J]. 石油勘探与开发, 1983, 6: 30~ 36 [Yang Tianyu, Wang Hanyun. Simulation experiment and geological meaning of the coalification of brown coal [J]. Petroleum Exploration and Development, 1983, 6: 30~ 36]
- 18 Saxby J D, Riley K W. Petroleum generation by laboratory-scale pyrolysis over six years simulating conditions in a subsiding basin [J]. Nature, 1984, 308, 175~ 177
- 19 Eli Tannenbaum and Isaac R Kaplan. Low-Mr hydrocarbons generated during hydrous and dry pyrolysis of Kerogen [J]. Nature, 1985, 1317(24): 708~ 709
- 20 Espitalie J, Ungerer P, Irwin I, Marquis F. Primary cracking of kerogens. Experimenting and modeling C<sub>1</sub>, C<sub>2-5</sub>, C<sub>6-15</sub> and C<sub>15+</sub> classes of hydrocarbons formed [J]. Organic Geochemistry, 1987, 13: 893~ 899
- 21 Chung H M, Gormly J R, Squires R. M. Origin of gaseous hydrocarbons in subsurface environment theoretical considerations of carbon isotope distribution [J]. Chem Geol, 1988, 71: 97~ 104
- 22 Berner U, Eckhard Faber. Empirical carbon isotope/maturity relationships for gases from algal kerogens and terrigenous organic matter, based on dry, open-system pyrolysis [J]. Org Geochem, 1996, 24(10/11): 947~ 955
- 23 高岗. 油气生成模拟方法及其石油地质意义 [J]. 天然气地球科学, 2000, 11(2): 25~ 29 [Gao Gang. Method of Petroleum-Generating Simulation and Its Petroleum Geological Significance [J]. Natural Gas Geoscience, 2000, 11(2): 25~ 29]
- 24 李丽. 褐煤煤化作用的模拟实验 [J]. 石油与天然气地质, 1985, 6(2): 121~ 126 [Li Li. Simulation experiment on the coalification of brown coal [J]. Oil & Gas Geology, 1985, 6(2): 121~ 126]
- 25 William H, Orem, Sandra G, Neazil, Harry E, Lerch, Blaine Cecil C. Experimental early-stage coalification of a peat sample and a peatified wood sample from Indonesia [J]. Org Geochem, 1996, 24(2): 111~ 125
- 26 Ganjavar Khavari Khorasani and Johan K. Michelsen, Geological and laboratory evidence for early generation of large amount of liquid hydrocarbons from suberinite and suberous components [J]. Org Geochem, 1991, 17(6): 849~ 863
- 27 刘全有,刘文汇,秦胜飞,孟仟祥,王万春. 煤岩及煤岩加不同介质的热模拟地球化学实验——气态和液态产物的产率以及演化特征 [J]. 沉积学报, 2001, 19(3): 465~ 468 [Liu Quanyou, Liu Wenhui, Qin Shengfei, Meng Qianxiang, Wang Wanchun. Geochemical Study of Thermal Simulation of Coal and Coal Adding Different Mediums—Rate of Gaseous and Organic Liquid Products and the Evolution Characteristics [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2001, 19(3): 465~ 468]
- 28 王万春,吉利民. 现代松粉热模拟产物的碳、氢同位素特征及其地质意义 [J]. 地球化学, 1998, 27(5): 507~ 513 [Wang Wanchun, Ji Liming. The Carbon and Hydrogen isotope Characteristics and Geological Meaning of Gases Produced by Thermal Pyrolysis of Modern Pineal Pollens [J]. Geochimica, 1998, 27(5): 507~ 513]
- 29 张士亚,郝建军,蒋泰然. 利用甲、乙烷碳同位素判别天然气类型的一种新方法 [A]. 石油天然气地质文集. 第一集《中国煤成气研究》地矿部石油地质所编 [C]. 北京:地质出版社, 1988 [Zhang Shiya, Gao Jianjun, Jang Tairan. A new means to distinguish types of natural gas applying methane and ethane carbon isotopic [A]. Selected Papers on Petroleum and Natural Gas Geology, Volume 1, Edited by Institute of Petroleum Geology, Ministry of Geology and Mineral Sources [C]. Beijing Geological Publishing House, 1988]
- 30 戴金星,宋岩. 鉴别煤成气的指标 [A]. 见:煤成气地质研究 [C]. 北京:石油工业出版社, 1987. 156~ 170 [Dai Jinxing, Songyan. The

index to distinguish coal-genetic gas [A]. In: The geological re-  
searches of coal-genetic gas [C]. Beijing: Petroleum Industry

Press, 1987. 156-170]

## Evolution of Carbon Isotopic Composition in Pyrolytic Gases Generated from Coal and Its Main Macerals

LIU Wen-hui<sup>1</sup> SONG Yan<sup>2</sup> LIU Quan-you<sup>1</sup>  
QIN Sheng-fei<sup>2</sup> WANG Xiao-feng<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(State Key Laboratory of Gas Geochemistry, Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

<sup>2</sup>(Research Institute of Petroleum Exploration and Development, CNPC, Beijing 100083)

**Abstract** Simulation experiment is an important part in the study on organic geochemistry. It is also an important means for the research of oil and gas geochemistry. According to the analysis of component and isotope composition of pyrolytic gases generated from simulation of coal and its main macerals, we replenish and perfect the predecessor's cognition of isotopic composition in pyrolytic gases generated from simulation in this paper. Moreover, we contrastively study the fractional characteristics of carbon isotope in coal-type gases and pyrolytic gases, and the result shows that they have favourable consistency. Basing on careful simulation, we can gain the decisive index of coal-type gases generated from different coal-bearing sedimentary basin. To the contrast of carbon isotopic composition between natural gases and simulation gases, what the most important is how to deal with the isotopic analysis data. According to the carbon isotope analysis of the simulation series products, we obtain the relationship between methane, ethane carbon isotopic composition and evolution stage in natural gas with single source, and the relationship between methane carbon isotope and ethane carbon isotope in evolution process. All of these results have an important significance to judge gases of mixed sources.

**Key words** simulation of genetic hydrocarbon, carbon isotope, macerals, gas-resource correlation, coal evolution