

文章编号: 1000-0550(2006)05-0756-07

初次运移中的同位素分馏效应^①

廖玉宏 耿安松 卢家烂

(中国科学院广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室 广州 510640)

摘要 在陆相干酪根生排烃过程中, 烃类可能会发生同位素分馏效应。干酪根的热降解过程、烃类的二次裂解以及初次运移过程中的扩散都可能发生同位素分馏。下面的初次运移模拟实验通过在源岩中加入氘代的正构十五烷($n\text{-C}_{15}\text{D}_{32}$)来研究初次运移中的同位素分馏。实验结果表明, 烃类在富镜质体煤中初次运移会发生比较强的同位素分馏(在不到 10 cm 距离里发生了约 3‰ 的同位素分馏), 而在丝炭和暗色泥岩的初次运移中的同位素分馏不明显。

富镜质体煤有复杂的孔隙结构和较大的比表面积, III型干酪根的热降解的区间比较宽, 因此生排烃过程比较复杂, 比较容易产生同位素分馏。鉴于煤系排烃的这些特点, 在油—源对比中, 应该考虑生排烃中可能发生的同位素分馏效应。

关键词 初次运移 生排烃 同位素分馏 油—源对比

第一作者简介 廖玉宏 男 1977 年出生 在读博士研究生 有机地球化学

中图分类号 P593 **文献标识码** A

1 引言

页岩的排烃过程通常会有比较强的地质色层效应, 这种地质色层效应跟石油中的各组分的极性不同有关^[1-2]。Leythaeuser 等^[3]对发生了初次运移的岩层的考察表明, 北海油田斜坡带的上侏罗系 Kimmeridge Clay 的成熟油源岩中, 源岩中的可抽提物的含量、组成及 C_{15+} 饱和烃的碳数分布, 都受到初次运移中的排烃作用的控制。

大多数煤的显微组分以镜质体为主, 镜质体的孔隙以微孔和超微孔为主, 其孔隙直径通常小于 5Å ^[4], 因此镜质体具有非常大的比表面积, 镜质体的孔隙结构也非常复杂。与页岩相比, 煤通常具有更强的吸附能力, 在排烃中能够吸附大量生成的烃类, 因此表现出来的地质色层效应也更强。煤成油与普通原油相比, 往往含有更少的非烃和沥青质, 以轻质油居多, 饱和烃含量比较高。如吐哈盆地的煤成油中轻组分含量很高, 饱和烃含量一般在 69%~96% 之间, 芳烃约 3%~8%, 非烃和沥青质一般在 4%~6% 之间^[7]。煤的氯仿抽提物则与之相反, 以极性的非烃和沥青质为主, 排烃的地质色层效应非常明显, 因此大多数煤只能排出气体和少量的凝析油(气)^[5-7]。

单体烃碳同位素方法是油—源对比与判识中广泛使用的有效方法。用单体烃碳同位素组成进行油

源对比的依据是, 原油中的化合物和它对应的母岩中的同一化合物具有相似的碳同位素组成。利用原油和潜在烃源岩抽提物的碳同位素组成进行油源对比必须满足下面两个条件: 首先是原油和潜在烃源岩有相似的成熟度; 其次是生物降解、排烃、运移等二次作用没有对残留烃和排出烃的碳同位素产生明显的影响^[8]。

熊永强^[8]和廖玉宏^[9]分别使用半封闭生、排烃热模拟实验装置研究了不同类型陆相烃源岩的生排烃过程, 这些烃源岩的生、排烃过程中存在着不同程度的同位素分馏, II型辽盆地暗色泥岩和抚顺烛煤的生排烃过程中的同位素分馏不明显, 而在 II型的吐哈盆地煤和泥岩中存在比较明显的同位素分馏。

干酪根的初次裂解能够产生一定的同位素分馏, 通常 II型干酪根初次裂解的同位素分馏效应要大于 I型和 II型干酪根初次裂解产生的同位素分馏效应^[10]。在地质条件下, 烃类在形成之后如果滞留在源岩中的时间很长, 随着埋藏深度继续加大, 烃类在排烃之前可能发生二次裂解。许多模拟实验以及地质观察的数据表明, 烃类从生成到排烃的时间越长, 地层温度越高, 发生二次裂解的可能性就越大。廖玉宏等^[9]的生、排烃模拟实验也表明, 如果源岩的吸附能力比较强, 大量的烃类将被吸附在干酪根和矿物表面, 残留烃和排出后被吸附在石英砂中的烃类相对于

① 中国科学院重大项目(编号 KZCX1-SW-18-03)和中国科学院知识创新工程项目(编号 KZCX2-110)资助。

收稿日期: 2005-01-21; 收修稿日期: 2006-03-03

排出到加热系统之外的烃类将经历更多的二次裂解。因此残留烃的同位素组成会比较重。一些研究表明, 烃类如甲烷、凝析油等在运移过程中可以导致同位素分馏^[11~13]。这种运移中发生的同位素动力学分馏是一种物理分馏模式。同位素的物理分馏是在物质运输过程中发生的同位素分馏, 物理分馏有两类, 一类伴随有相变过程, 如蒸发作用; 另一类则没有相变过程, 如烃类运移中的扩散作用^[14]。

初次裂解、二次裂解造成的同位素分馏效应以及初次运移中的同位素分馏效应具有相同的分馏趋势, 即使源岩中的残留烃比排出烃要重。仅仅从残留烃和排出烃的同位素组成的差别很难区分, 排烃过程中发生的同位素分馏是由初次裂解或二次裂解造成的, 还是由初次运移中的扩散作用造成的, 并且哪一种作用的贡献是主要的。用下面的模拟实验可研究烃类在几种陆相烃源岩中初次运移所产生的同位素分馏效应的大小, 并跟热作用造成的同位素分馏的大小进行对比。氘代的正十五烷标样 ($n\text{-C}_{15}\text{D}_{32}$) 被添加到烃源岩中来研究初次运移中的同位素分馏。初次运移后的各层被分层抽提, 分别测定各层中的 $n\text{-C}_{15}\text{D}_{32}$ 和正构烷烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 并对各层中的相应化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 进行比较。

2 实验方法

2.1 样品

初次运移模拟实验选取了三个样品, 即吐哈盆地西山窑组的煤窑沟煤矿的亮煤 (TH), 基质镜质体约占 87%, 壳质体和惰质体各占约 6%; 吐哈盆地西山窑组的暗色泥岩 (S38); 内蒙伊敏的丝炭 (ST), 丝质体约占 94%, 壳质体约占 2%。

2.2 方法

模拟实验使用的实验装置是中国科学院广州地球化学研究所自行设计研制的半封闭系统^[10], 与熊永强^[8]和廖玉宏^[9]文章中所使用的系统是同一系统。实验中一定量的烃源岩被填入圆柱形模具中作为发生初次运移的源岩层来研究。这个模拟实验的目的是研究烃类在初次运移中的同位素分馏效应, 因此根据这个实验目的对系统做了改进, 适当增加模具的长度来增加运移距离。

所有的源岩都粉碎到 80 目, 每种源岩取约 100~150 g 用氯仿抽提 72 小时以便除去吸附烃。抽提后的岩样放到烘箱中 100℃ 烘 24 小时以上以除去有机溶剂。称取每个样品 5 g 分别加入到烧杯中, 在每

个样品中加入用 5 ml 石油醚溶解的 25 mg 的氘代 $n\text{-C}_{15}\text{D}_{32}$, 充分搅拌均匀调成糊状, 把烧杯口扎严静置 24 小时以上, 使 $n\text{-C}_{15}\text{D}_{32}$ 充分吸附到源岩的干酪根结构和矿物表面。然后打开烧杯并置于通风厨中晾干, 把晾干后的源岩摊开在锡箔纸上置于烘箱中在 50℃ 温度下静置 8 小时以去除吸附的石油醚, 然后把这 5 g 岩样充填到圆柱形模具中作为初次运移模拟实验的层 0 (源岩层)。

用抽提后的源岩填充模具作为初次运移的距离, 因为在各实验中使用的是同一套模具, 所以充填的源岩被压缩后的厚度是比较接近的, 均为 8~9 cm, $n\text{-C}_{15}\text{D}_{32}$ 在各源岩的初次运移距离也是比较接近的。在初次运移模拟实验中, 系统保持 700 个大气压的垂向骨架压力。为便于比较和分析, 用做初次运移距离的源岩被分隔成几层 (运移层), 运移层之间用布满小孔的薄的圆铁片隔开, 流体可以不受限制的通过。同一种源岩每一运移层的厚度是相同的, 即在装填之前每层的重量都是相同的。对于煤样 TH 和 ST 来说, 运移层有 4 层 (层 1~层 4), 每层重 20 g 实验结束后柱状的源岩层被推出模具, 量得每层厚约 2.0 cm; 对泥岩 S38 来说, 共有 6 各运移层 (依次为层 1~层 6), 每层也是 20 g 实验结束后量得每层厚约 1.5 cm。在这个实验系统中, $n\text{-C}_{15}\text{D}_{32}$ 以及源岩本身生成的烃类都只能单方向运移, 即从层 0 依次往层序号增加的方向运移。在实验结束后, 粉碎样品并分别抽提源岩层和各个运移层, 然后在 GC-C-IRMS 上分析 $n\text{-C}_{15}\text{D}_{32}$ 及源岩生成的正构烷烃的单体烃碳同位素值。

单体烃的碳同位素值是在 VG GC-C-IRMS 上完成的。仪器的精度每天通过分析标样来测试, 标样的重复测试结果的偏差控制在 $\pm 0.3\%$ 以内。每个单个烃类化合物的碳同位素值通过与一同分析的 CO_2 标气的比较而计算得到, 同位素数据采用 PDB 标准。

3 初次运移中的同位素分馏效应

3.1 陆相烃源岩生排烃过程中的同位素分馏

造成生排烃过程中产生同位素分馏效应的主要因素包括干酪根的初次裂解, 烃类的二次裂解, 以及初次运移过程。在同一系统中进行的陆相烃源岩的生排烃模拟实验表明, 以 II 型干酪根为主的烃源岩, 即实验中的吐哈盆地煤窑沟组的亮煤 TH, 以及台北坳陷西山窑组暗色泥岩 S38 排出烃中的正构烷烃单体碳同位素组成比热解后残留在源岩中的正构烷烃

单体碳同位素组成要贫¹³C(偏轻),这说明在这些烃源岩的生排烃过程中存在比较明显的同位素分馏(图1图2)^[9];在以II型有机质为主的抚顺烛煤和辽河泥岩中(图3),不存在明显的同位素分馏^[8,9]。图1~4中,TH380L、TH410L为380和410℃下的排出烃,TH380C和TH410C为380和410℃下的残留烃;S38-350L和S38-380L为350和380℃下的排出烃,S38-350C和S38-380C为350和380℃下的残留烃;ZM350L、ZM380L、ZM410L为350、380和410℃下的排出烃,ZM350C、ZM380C和ZM410C为350、380和410℃下的残留烃;ST350L、ST380L、ST410L为350、380和410℃下的排出烃,ST350C、ST380C和ST410C为350、380和410℃下的残留烃。

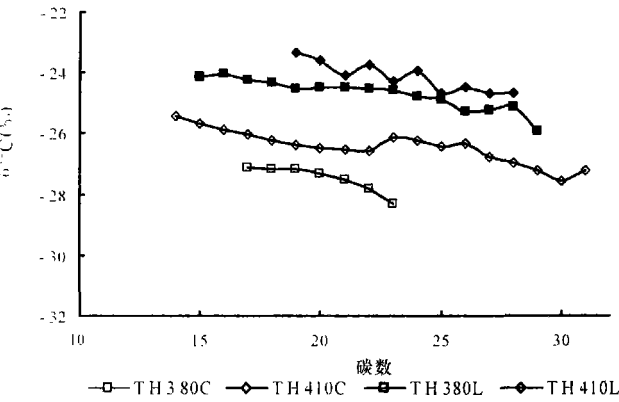


图1 亮煤 TH 在 380-410℃ 的残留烃和排出烃的正构烷烃单体的 δ¹³C

Fig 1 δ¹³C of individual n-alkanes in extractable and expelled pyrolysates of TH at 380 and 410°C

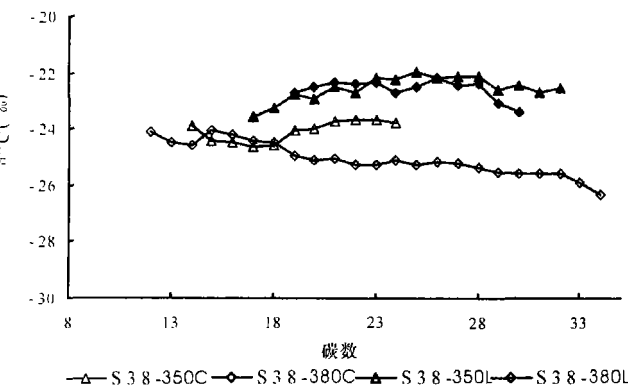


图2 泥岩 S38 在 350-380℃ 的残留烃和排出烃的正构烷烃单体的 δ¹³C

Fig 2 δ¹³C of individual n-alkanes in extractable and expelled pyrolysates of S38 at 350 and 380°C

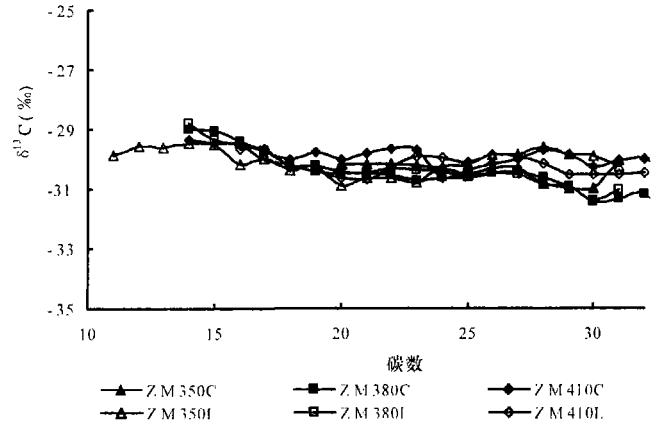


图3 烛煤 ZM 在 350-380 和 410℃ 的残留烃和排出烃的正构烷烃单体的 δ¹³C

Fig 3 δ¹³C of individual n-alkanes in extractable and expelled pyrolysates of ZM at 380 and 410°C

丝炭在生排烃过程中表现出生烃能力比较差、吸附非常弱的特征,生烃能力以产气为主,这跟丝炭的干酪根的类型比较差有关。从图4可以看出,即使在350℃,丝炭在生排烃过程中的同位素分馏还是比较大的,残留烃比排出烃要明显偏重,这应该与干酪根的初次裂解有关,丝炭的干酪根类型比较差,干酪根初次裂解的同位素分馏也就比较大。干酪根的类型越差,初次裂解时的同位素分馏往往就越明显^[10]。

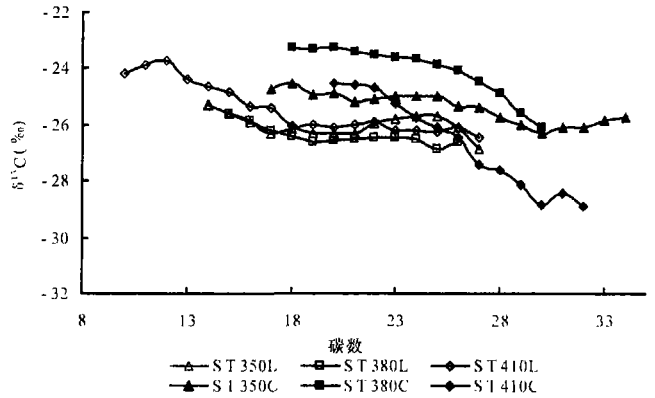


图4 丝炭 ST 在 350-380 和 410℃ 的残留烃和排出烃的正构烷烃单体的 δ¹³C

Fig 4 δ¹³C of individual n-alkanes in extractable and expelled pyrolysates of ST at 380 and 410°C

3.2 初次运移模拟实验中的同位素分馏效应

泥岩 S38 的初次运移模拟实验在 320℃ 进行了 36 个小时,从色谱图的峰高来估计,大约一半的 n-C₁₅D₃₂ 得以排出实验系统进入收集排出烃的冷阱中,其余的分布在各层中。泥岩各层中 n-C₁₅D₃₂ 的 δ¹³C

值波动的幅度在 $-30.0\% \sim -30.2\%$ 之间(表 2), 处于仪器的误差范围内, 因此可以认为泥岩在初次运移过程中没有发生明显的碳同位素分馏(图 1)。

表 1 实验中样品的基本数据

Table 1 Basic data of the samples in the experiments

样品	岩相	R_o %	S_1 (mg/g)	S_2 (mg/g)	T_{max} /°C	S_1+S_2 (mg/g)	$T^\circ C$ %	HI (mg/g)
TH	亮煤	0.50	1.22	117.1	432	118.3	93.8	125
ST	褐煤	0.40	2.50	29.4	420	31.9	68.1	43
S38	泥岩	0.58	0.31	7.84	441	8.15	2.91	269

表 2 各样品初次运移实验后各层中的 $n-C_{15}D_{32}$ 的 $\delta^{13}C$ (‰)

Table 2 $\delta^{13}C$ (‰) of $n-C_{15}D_{32}$ in each layer after primary migration

层序号	S38	TH	ST
0	-30.1	-28.4	-30.4
1	-30.1	-27.3	-30.1
2	-30.1	-27.2	-30.0
3	-30.2	-28.9	-30.2
4	-30.1	-30.1	-30.4
5	-30.2		
6	-30.0		
排出部分	-30.2	-30.2	-30.2

基质镜质煤 TH 在 $320^\circ C$ 加热了 168 小时后被取出来, 分别抽提各层, 发现 $n-C_{15}D_{32}$ 在各层中都没有出现, 即没有开始发生初次运移, 仍全部被吸附在煤层中。升高温度可以降低烃类的粘度, 增加流体压力, 促进排烃^[15], 因此初次运移模拟实验的温度提高到 $350^\circ C$ 。在 $350^\circ C$ 下 96 小时的重复实验表明, 提高温度确实加快了烃类的扩散, 色谱分析显示有大量 $n-C_{15}D_{32}$ 运移出了热模拟装置进入冷阱中。各层中 $n-C_{15}D_{32}$ 和生成的正构烷烃的 $\delta^{13}C$ 均有明显的差异(图 5 图 6), 层 0 的 $\delta^{13}C$ 处于中间位置, 这是因为层 0 中部分烃类被牢固的吸附在源岩内部, 没有发生初次运移也就没有发生同位素分馏, 这部分烃类和发生了同位素分馏的烃类混合在一起, 因此层 0 的碳同位素值比层 1 和层 2 都要轻。从层 1 到层 4 以及排出部分, 无论是 $n-C_{15}D_{32}$ 还是源岩生成的烃类, 其 $\delta^{13}C$ 都表现出非常相似的分馏趋势, 层 1 与层 2 比较接近, $\delta^{13}C$ 都比较重; 层 4 以及排出烃的 $\delta^{13}C$ 都比较轻, 层 3 的 $\delta^{13}C$ 则处于中间。在 TH 的初次运移中, $n-C_{15}D_{32}$ 和烃类表现出的由重变轻的趋势, 与运移距离具有良好的相关性, 运移距离越大, 碳同位素值越轻。各层中的 $n-C_{15}D_{32}$ 表现出的最大的 $\delta^{13}C$ 差异约为 2.9% , 源岩本身热解产生的烃类的最大的 $\delta^{13}C$ 差

异约为 2% 弱, 这是由于层 0~层 4 各层都有一定的生烃能力。跟 $n-C_{15}D_{32}$ 不同, 对于源岩本身生成的烃类来说, 低序号层生成的烃类会依次运移到高序号层并跟该层生成的烃类混合在一起往序号更高的层运移, 直到排出加热系统并最终完全混合在一起。因此层 1 的残留烃的同位素值会受到层 0 运移出来的同位素值相对较轻的烃类的混合而有所缩小, 而层 2 残留烃的同位素值同样会受到层 0 和层 1 运移出来的同位素值较轻的烃类的影响。总之, 无论是源岩本身热解产生的烃类还是加入的 $n-C_{15}D_{32}$, 同位素分馏的大小与运移距离具有良好的相关性。

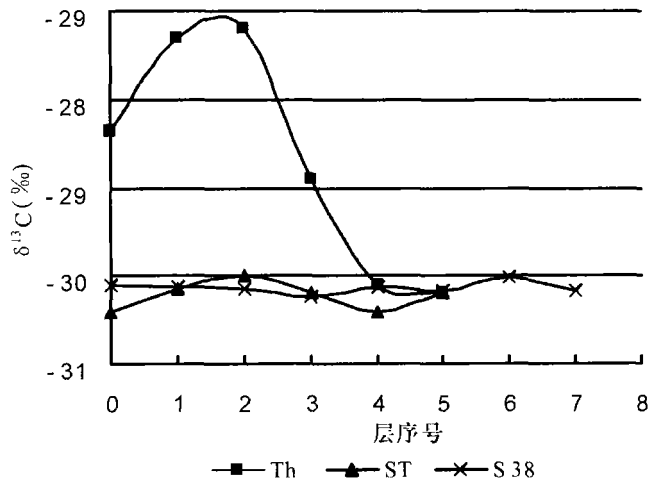


图 5 初次运移各层中 $n-C_{15}D_{32}$ 的 $\delta^{13}C$
Fig 5 $\delta^{13}C$ of $n-C_{15}D_{32}$ in each layer after primary migration

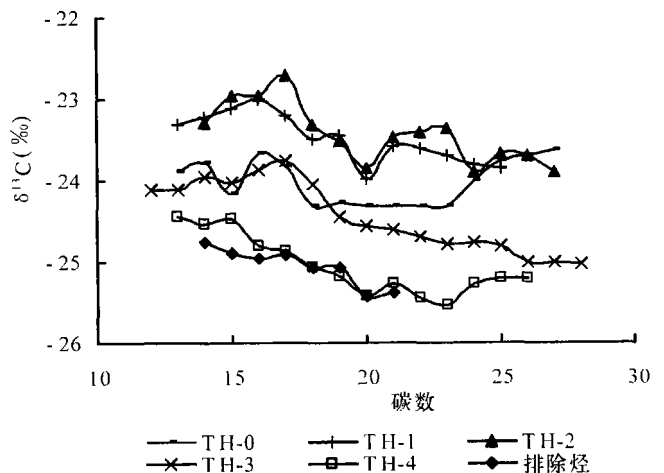


图 6 初次运移模拟实验后 TH 各层中正构烷烃单体的 $\delta^{13}C$
Fig 6 $\delta^{13}C$ of individual n alkanes of TH in each layer after primary migration

丝炭在生排烃过程中表现出非常高的排烃效率。在 $320^\circ C$ 加热, 72 小时后在运移层中几乎没有发现任

何残留的 $n\text{-C}_{15}\text{D}_{32}$ 全部进入了收集排出烃的冷阱中,在 315°C 加热 36 小时的重复实验表明仅在层 4 有少许残留的 $n\text{-C}_{15}\text{D}_{32}$ 大部分仍排出到冷阱中。第三次重复实验的时间缩短至 8 个小时,温度为 315°C ,此时刚开始有部分 $n\text{-C}_{15}\text{D}_{32}$ 进入冷阱中。分别粉碎抽提各层中的正构烷烃并分析其碳同位素组成,结果表明,在丝炭的初次运移中没有发生明显的同位素分馏(图 5 图 7)。 $n\text{-C}_{15}\text{D}_{32}$ 同位素值的最大的差异存在于层 2 和层 4 间,约为 0.4% 。从源岩本身生成的烃类来看,各层中的正构烷烃碳同位素组成非常接近,没有明显的同位素分馏。

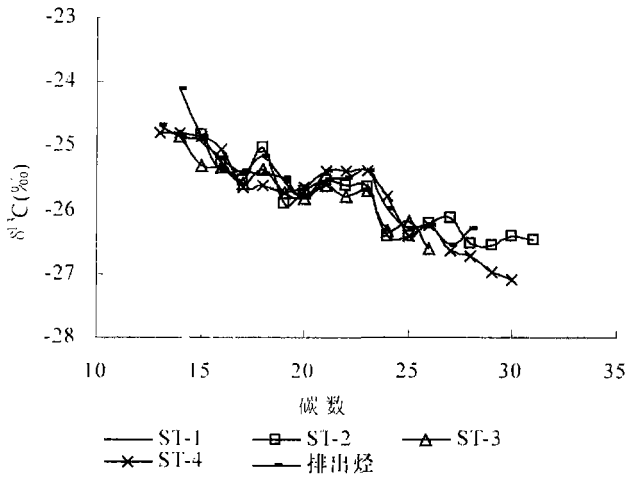


图 7 初次运移模拟实验后 ST 各层中正构烷烃单体的 $\delta^{13}\text{C}$

Fig 7 $\delta^{13}\text{C}$ of individual n alkanes of ST in each layer after primary migration

在初次运移模拟实验中,为使源岩本身有一定程度的生烃,这需要模拟实验在干酪根能够发生初次裂解的温度进行,升高温度也能加速烃源岩的初次运移过程,从而使初次运移模拟实验能够在可行的时间里得以完成。在本实验中模拟实验的温度在 $315 \sim 350^\circ\text{C}$,属于正构烷烃有一定程度二次裂解的温度范围。为了搞清楚正构烷烃在此范围内的二次裂解导致的同位素分馏的大小,一定量的 $n\text{-C}_{15}\text{D}_{32}$ 被分别加入到三个石英玻璃管中,通入纯氩气一段时间以赶走空气,然后在封闭的石英玻璃管中分别恒温热解 72 小时,同位素分析的结果表明各玻璃管中的 $n\text{-C}_{15}\text{D}_{32}$ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值随热解温度的上升有一定程度的变重(表 3),在 320°C 和 350°C 时相对初始值变重了约 $0.5\% \sim 0.6\%$,这说明二次裂解对 $n\text{-C}_{15}\text{D}_{32}$ 造成了一定的同位素变重。

表 3 $n\text{-C}_{15}\text{D}_{32}$ 在不同温度下封闭加热 72 小时后的 $\delta^{13}\text{C}$
Table 3 $\delta^{13}\text{C}$ of $n\text{-C}_{15}\text{D}_{32}$ after heating 72 hours
in closed system

T / $^\circ\text{C}$	初始值	320	350	370
$\delta^{13}\text{C}$ / ‰	-30.5	-30.0	-29.9	-29.1

4 讨论

烃类初次运移过程中发生的同位素分馏,是一种物理动力学分馏模式。在单一相内造成同位素的物理分馏的过程如扩散过程,在相变时造成同位素分馏的如挥发等都是物理动力学分馏^[14]。利用同位素的物理分馏的一个经典的例子就是利用在气体中的扩散来分离同位素。在单原子分子的气体中,两种同位素原子的扩散率之比 $D_1/D_2 = (m_2/m_1)^{1/2}$,即与质量的二次方根成反比。更加普遍的情况是伴随化合物的扩散的同位素分馏,如含不同氢原子的水(H_2O 和 HDO) 在介质(如大气,假设其分子量为 M) 中扩散会产生同位素分馏,其扩散率 $D_1/D_2 = [m_2(m_1+M)/m_1(m_2+M)]^{1/2}$ 。同位素的物理动力学分馏的一个重要特征是跟温度无关,即使在非常高的温度下也能发生,而此时同位素的平衡分馏往往已经可以忽略不计^[14],如蒸发造成的同位素分馏非常广泛,从水到熔融硅酸盐的蒸发都会产生同位素分馏^[16-17]。

Curiale 等^[11] 对美国路易斯安那州墨西哥湾的 Vermilion 39 油田的 31 个油样进行了分子地球化学和同位素组成的研究,研究结果表明运移造成原油的化学组分发生了变化,如姥植比、硫氮比等与来源有关的改变,以及跟成熟度有关的参数如 $n\text{-C}_{15}$ 含量、 $\text{C}_{12}/\text{C}_{21+20R}/\text{C}_{28}$ 三芳甾烷、 C_{23} -三环萜藿烷比等的改变,同时还造成了超过大于 1% 的同位素分馏。因此 Curiale 认为在解释地化数据时应该考虑到运移对化学组成和同位素组成的影响。

Dzou 等^[12] 对台湾地区凝析油的运移的研究也表明,运移过程中的挥发作用会对原油和凝析油中大量的饱和烃、芳烃生物标志物产生影响,同时挥发作用还会影响单体烃的碳同位素组成。同位素分馏和运移距离存在相关关系,同位素组成较轻的烃类分子相对于同位素组成较重的分子往往更容易挥发,这也是一种基于扩散速率不同的物理同位素分馏。

Bonilla 等^[18] 在实验室里进行了运移模拟实验,该模拟实验表明运移过程中发生了相当大的烃类化学组成上的分馏,低分子量的化合物更容易运移更大的距离。随着运移距离的增加,芳烃组分的 $\delta^{13}\text{C}$ 值

基本上没有什么变化, 饱和烃和非烃组分的 $\delta^{13}\text{C}$ 随着运移距离的增加而逐渐偏重, Bonilla 把这归功于饱和烃在运移中发生的亚组分分异, 即正构烷烃运移速度比较快, $\delta^{13}\text{C}$ 值也比较轻, 因为当时的条件不允许进行分子级碳同位素值的测定, 所以无法进行单体碳同位素的比较。Bonilla 指出, 这种化学组分的分馏和同位素值的差异在实际的地质条件下, 可能随着运移距离的增加而变得更加明显, 在油源对比时应该考虑到这种因素。该实验中还使用了 HPLC 来模拟石油的运移, 模拟实验结果表明, HPLC 中使用的颗粒越小, 这种分馏效应就越大, 在 HPLC 的运移模拟实验中, 运移前后的组分 $\delta^{13}\text{C}$ 值的差别达到了 2.26‰。

张同伟等^[13] 模拟甲烷在不同 TOC 的含水页岩中的运移的模拟实验结果表明, 甲烷的同位素分馏程度跟不同页岩的 TOC 值成相关关系, TOC 越高, 页岩的厚度越厚, 甲烷的碳同位素分馏越明显, 在这个实验中, 没有明显的基于甲烷在水中溶解能力的差异的同位素分馏。张同伟认为这是一种基于具有不同质量数的甲烷分子在扩散速度上的不同而产生的同位素分馏。 $^{12}\text{CH}_4$ 分子的扩散速度要快于 $^{13}\text{CH}_4$ 分子的扩散速度, 因而运移距离越长分子扩散的距离越大, 同位素分馏就越明显。笔者认为, TOC 高的烃源岩往往具有比较大的比表面积和复杂的孔隙结构, 导致分子扩散的距离大大增加, 从而会放大这种扩散速率的细微差别而导致同位素分馏; 此外 $^{12}\text{CH}_4$ 分子与干酪根和矿物表面的范德华力也比 $^{13}\text{CH}_4$ 的要小, $^{12}\text{CH}_4$ 在运移中受到的吸附比较弱, 也可能是导致烃类在运移时发生同位素分馏的原因。

在本初次运移模拟实验中, $n\text{-C}_{15}\text{D}_{32}$ 在三种烃源岩中经过相似的初次运移距离, 表现出的运移效率有非常明显的差异。与吐哈盆地西山窑组暗色泥岩 S38 相比, 吐哈盆地亮煤 TH 的排烃效率要低得多, $n\text{-C}_{15}\text{D}_{32}$ 在丝炭 ST 中的初次运移也表现出较高的运移效率。同样在约 315~320℃ 的范围内, 丝炭能够在 8 小时内有部分 $n\text{-C}_{15}\text{D}_{32}$ 运移出煤层, 36 小时内大部分 $n\text{-C}_{15}\text{D}_{32}$ 能够运移到最后一层, 并且在 72 小时内几乎完全运移出煤层, 显示了非常高的运移效率。在亮煤 TH 的初次运移模拟实验中, 在 320℃ 加热 168 小时绝大部分的 $n\text{-C}_{15}\text{D}_{32}$ 仍被牢牢吸附住没有发生运移, 直到将温度升高到 350℃ 加热 96 小时才有约一半的 $n\text{-C}_{15}\text{D}_{32}$ 运移出煤层进入接收装置。烃类在源岩中初次运移时需要克服与干酪根和矿物间的作用力, 镜质体具有很大的比表面积^[4] 和复杂的孔隙

结构, 这大大增加了烃类在煤中初次运移的难度和实际距离, 所以富镜质体煤的排烃比其他源岩要困难得多, 这种运移的困难也使得基于分子扩散速率不同和范德华力的细微差别而产生的碳同位素分馏效应被放大, 使烃类在初次运移中产生明显的化学分馏和同位素分馏成为可能。

甲烷在不同 TOC 页岩中的扩散造成的同位素分馏, 凝析油在储层中的挥发运移造成的同位素分馏以及 HPLC 中的同位素分馏跟本实验中液态烃在初次运移中发生的同位素分馏的机理应该是非常相似的, 即这些都是由于具有不同碳同位素组成的烃类分子的扩散效率的差异引起的, 如果烃类经过的媒介具有比较复杂的孔隙结构和较大的比表面积, 扩散和挥发等物理动力学过程就能够产生明显的同位素分馏。

前面所列举的在同一系统中的陆相干酪根生排烃模拟实验的结果表明, 在陆相干酪根的生排烃过程中存在一定程度的同位素分馏效应, 特别是富镜质体煤表现出的同位素分馏效应比较大, 残留烃明显要比排出烃偏重, 而在 II 型的烛煤和辽河泥岩中不存在明显的同位素分馏。本模拟实验进一步证明在富镜质体煤中, 干酪根的初次裂解、烃类的二次裂解和石油的初次运移都可能产生明显的同位素分馏。在研究泥岩、碳酸盐以及其他吸附能力比较弱的烃源岩时, 初次运移的同位素分馏效应不明显, 同位素分馏主要来自干酪根的初次裂解和烃类的二次裂解。在富镜质体煤系作为烃源岩进行油一源对比时, 适当的考虑煤系在初次运移时可能的同位素分馏效应是必要的。

5 结论

综合以上分析可以看出, 对于大多数源岩来说, 生排烃过程中发生的同位素分馏主要是热成熟作用的不同造成的, 干酪根类型越差这种干酪根热裂解造成的同位素分馏越明显, 二次裂解程度越高, 同位素分馏越明显。烃类的二次裂解与排烃之间存在竞争, 排烃越集中, 排烃效率越高, 二次裂解程度越低, 二次裂解产生的同位素分馏越不明显, 在排烃效率比较低的富镜质体煤中, 二次裂解可能造成非常明显的同位素分馏。镜质体因为具有复杂的孔隙结构和较强的吸附能力, 烃源岩排烃效率低, 烃类扩散比较慢, 初次运移的同位素分馏效应也比较明显。在地质条件下, 能够形成商业价值油藏的烃源岩类型大都比较好, 在发生排烃之前往往先有大量的生烃, 排烃比较集中效率也比较高, 初次运移往往是独立油相运移, 扩散不

是主要的排烃方式,这时的地质色层效应和同位素分馏效应会比模拟实验中的要小。

参考文献 (References)

- Leythaeuser D, Mackenzie A, Schaefer R G, Bjoroy M. A novel approach for recognition and quantification of hydrocarbon migration effects in shale sandstone sequences. AAPG Bulletin, 1984, 196~219
- Baker G, Wang L, and Butler E B. Distribution of bitumens in shales and its significance for petroleum migration. Presented at the 14th International Meeting on Organic Geochemistry, Paris, France, 1989
- Leythaeuser D, Schaefer R G, Radke M. Geochemical effects of primary migration of petroleum in Kimmeridge source rocks from Brae field area, North Sea: gross composition and C₁₅₊-soluble organic matter and molecular composition of C₁₅₊-saturated hydrocarbons. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1988, 52, 701~713
- Van Krevelen D W. Coal Typology Chemistry Physics Constitution. Amsterdam: Elsevier, 1961, 514
- Hunt J. Generation of gas and oil from coal and other terrestrial organic matter. Organic Geochemistry, 1991, 17(6): 673~680
- 黄第藩. 煤成油地球化学新进展. 北京: 石油工业出版社, 1992 [Huang Difan. New Progresses on Coal Formed Oil Geochemistry. Beijing: Petroleum Industry Press, 1992]
- 程克明. 吐哈盆地油气生成. 北京: 石油工业出版社, 1994, 89~100 [Cheng Keming. Oil and Gas Formation in Tu Ha Basin. Beijing: Petroleum Industry Press, 1994, 89~100]
- Xiong Yongqiang, Geng Ansong. Carbon isotopic composition of individual *n*-alkanes in asphaltene pyrolysates of biodegraded crude oils from the Liaohe Basin, China. Organic Geochemistry, 2000, 34, 1441~1449
- Liao Yuhong, Geng Ansong, Xiong Yongqiang, et al. The influence of hydrocarbon expulsion on carbon isotopic compositions of individual *n*-alkanes in pyrolysates of selected terrestrial kerogens. Organic Geochemistry, 2004, 35, 1479~1488
- 傅家谟, 秦匡宗主编. 干酪根地球化学. 广州: 广东科技出版社, 1995, 449~467 [Fu Jiemo, Qin Kuangzong. Kerogen Geochemistry. Guangzhou: Guangdong Science and Technology Press, 1995, 449~467]
- Curiale J A, and Brimley B W. Migration induced compositional changes in oils and condensates of a single field. Organic Geochemistry, 1996, 24, 1097~1113
- Dzou L I P, and Hughes W B. Geochemistry of oils and condensates, K Field, offshore Taiwan: a case study in migration fractionation. Organic Geochemistry, 1993, 20, 437~462.
- Zhang Tongwei. Experimental investigation on the carbon isotope fractionation of methane during gas migration by diffusion through sedimentary rocks at elevated temperature and pressure. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, 65(16): 2723~2742
- Richter F M, Davis A M, Depaolo D J, and Watson E B. Isotope fractionation by chemical diffusion between molten basalt and rhyolite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003, 67(20): 3905~3923
- Lafargue E, Espitalie J, Brooks T M, Nyland B. Experimental simulation of primary migration. Organic Geochemistry, 1994, 22, 575~586
- Craig H, Gordon L J, and Horibe Y. Isotopic exchange effects in the evaporation of water. Journal of Geophysical Research, 1963, 68, 5079~5087
- Davis A M, Hashimoto A, Clayton R N, and Mayeda T K. Isotope mass fractionation during evaporation of Mg₂SiO₄. Nature, 1990, 347, 655~658
- Bonilla J V, and Engel M H. Chemical and isotopic redistribution of hydrocarbons during migration: Laboratory simulation experiments. In: Advances in Organic Geochemistry, 1985, 10, 181~190

Isotopic Fractionation Effect in Primary Migration

LIAO Yuhong GENG Ansong LU Jialan

(State Key Lab of Organic Geochemistry, Institute of Guangzhou Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510640)

Abstract There exist possible isotopic fractionation effects in generation-expulsion process of terrestrial source rocks. Primary cracking of kerogens, secondary cracking of hydrocarbons and primary migration of hydrocarbons can lead to possible isotopic fractionations. In the following primary migration simulation, deuterated normal C₁₅ (*n*-C₁₅D₃₂) was added into different source rocks to study the isotopic fractionation in primary migration. The results of simulation experiment showed that there are differences between $\delta^{13}\text{C}$ values of expelled *n*-C₁₅D₃₂ and extractable *n*-C₁₅D₃₂ from different layers of desmocollinite-rich coal (about 3‰ in less than 10cm distance), but there is no obvious isotopic fractionation in primary migration of fusinite-rich brown coal and mudstone.

Specific surface area in desmocollinite-rich coals is large and the pore structures are very complex, furthermore, oil window of type III kerogens is wide, all these factors make the generation-expulsion process of desmocollinite-rich coals very complicated and it is easier to have isotopic fractionation. Thus, isotopic fractionation effects should be considered in oil source correlation of coal-sourced oil.

Key words primary migration, generation and expulsion of hydrocarbon, isotopic fractionation, oil source correlation