

文章编号: 1000-0550(2009) 03-0537-09

# 正构二十四烷裂解成气碳同位素动力学模拟及其地质意义<sup>1</sup>

靳永斌<sup>1, 2</sup> 肖贤明<sup>1</sup> 唐永春<sup>3</sup> 田 辉<sup>1</sup> 张同伟<sup>3</sup>

(1. 中国科学院广州地球化学研究所 广州 510640 2 中国科学院研究生院 北京 100049 3. 美国加州理工学院 美国加州 91722)

**摘 要** 以甲烷的量子化模型及正构二十四烷 ( $n\text{-C}_{24}$ ) 金管限定体系裂解成气实验为基础, 从理论上进一步论述了量子化模型应用于重烃气体 (乙烷和丙烷) 碳同位素动力学模拟的适应性, 计算了甲烷、乙烷及丙烷生成动力学与碳同位素动力学参数, 重点探讨了  $\delta^{13}\text{C}_2$  与  $\delta^{13}\text{C}_3$  变化的主控因素。研究结果表明,  $n\text{-C}_{24}$  裂解生成的气态烃碳同位素与早期报道的  $n\text{-C}_{18}$ 、 $n\text{-C}_{25}$  及原油裂解生成的气态烃碳同位素具有可比性, 可应用于地质条件下解释原油裂解气的某些地球化学特征。 $n\text{-C}_{24}$  生烃地质模型表明, 其在 150~160℃ 是稳定的, 主要裂解温度介于 180~200℃ 之间, 与目前所报道的原油裂解地质模型吻合。随热解程度的增加,  $\delta^{13}\text{C}_2$  与  $\delta^{13}\text{C}_3$  体现了比  $\delta^{13}\text{C}_1$  更明显的变化。气藏充注历史控制的同位素累积效应对天然气碳同位素有很大的影响, 与累积聚集气相比, 阶段聚集气的  $\delta^{13}\text{C}$  变重, 并在更大程度上影响了演化曲线的分异。在此基础上, 应用  $n\text{-C}_{24}$  裂解成气碳同位素分馏地质模型探讨了塔里木盆地某些油气藏天然气碳同位素值变化的原因。

**关键词** 正构二十四烷 裂解成气 重烃气体 碳同位素动力学

**第一作者简介** 靳永斌 男 1976 年出生 博士研究生 油气地球化学 E-mail: jingeyl@gmail.com

**通讯作者** 肖贤明 E-mail: xmxiat@gig.ac.cn

**中图分类号** P593 **文献标识码** A

近年来, 甲烷碳同位素分馏动力学的原理与方法已被广泛接受, 应用于天然气的成因评价与成藏历史研究取得了良好的效果<sup>[1~8]</sup>。大量研究也已经认识到, 诸多地质因素如细菌的降解作用、天然气运移、无机气体的混入都会明显影响并改变天然气的甲烷碳同位素组成<sup>[9~15]</sup>。因此, 单纯依赖甲烷碳同位素动力学模型确定气藏的形成和演化显然不够。事实上, 乙烷及丙烷碳同位素对生母质的继承性要高于甲烷, 并且受次生改造作用较弱, 具有良好的成因意义<sup>[16~20]</sup>。然而, 目前的研究还很少涉及到乙烷和丙烷的碳同位素分馏动力学。虽然 Rooney 模型<sup>[21]</sup>讨论了  $\text{C}_{2+}$  的碳同位素分馏, 但很少实际应用, 主要原因是该模型的错误地假定甲烷和  $\text{C}_{2+}$  的相对生成速率为常数<sup>[22, 23]</sup>。帅燕华等<sup>[24]</sup>模拟了限定体系下的  $\text{C}_{2+}$  的碳同位素动力学, 但是假定生成  $\text{C}_{2+}$  的反应物的量是可变的, 这会导致外推到地质条件下的  $T_{\text{max}}$  不固定<sup>[24, 25]</sup>。Cramer 等<sup>[26]</sup>提出了开放体系下的  $\text{C}_{2+}$  的碳同位素动力学, 尽管该模型比较合理的解释了  $\text{C}_{2+}$  碳同位素变化规律, 但是实际地质条件下天然气形成更可能在封闭或者半封闭体系中进行<sup>[27, 28]</sup>。本研究利用封闭金管高压釜体系对正构二十四烷

( $n\text{C}_{24}$ ) 进行了热解实验, 获取了可靠的气体组分与碳同位素分析数据, 量子化模型与理论, 模拟计算了  $\text{C}_1$ 、 $\text{C}_2$ 、 $\text{C}_3$  同位素分馏的动力学参数, 并将这三种气态烃的动力学模型外推到地质条件下, 以塔里木盆地某些油气藏为例, 探讨了其地质意义。

## 1 实验和方法

### 1.1 样品

所用正构二十四烷产自 Sigma Alich 公司, 纯度为 99%, 其碳同位素值为  $-31.99\text{‰}$ 。

### 1.2 实验方法

$n\text{-C}_{24}$  的裂解实验在封闭金管高压釜体系中进行。实验条件为: 压力 50 Ma 升温速率为  $2^\circ\text{C}/\text{h}$  和  $20^\circ\text{C}/\text{h}$  分别升温到  $500^\circ\text{C}$  与  $520^\circ\text{C}$ , 取样每隔  $20^\circ\text{C}$ 。实验方法见 Tang 等<sup>[29]</sup>。

甲烷、乙烷和丙烷的产率分析在 W assonECE 模式化的 Agilent Technologies 6890N 的 GC 上进行。实验条件为: Poraplot Q 型色谱柱 (30 m × 0.32 mm × 20  $\mu\text{m}$ ); 氦气作载气; 初始温度  $50^\circ\text{C}$ , 恒温 2 min, 再以  $4^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升至  $180^\circ\text{C}$ , 恒温 15 min, 采用外标法定量。

<sup>1</sup> 国家杰出青年基金项目 (批准号: 40625011)、中国科学院知识创新项目 (编号: kzx2-yw-114) 共同资助。

收稿日期: 2008-06-04 收修修改稿日期: 2008-09-10

甲烷、乙烷和丙烷的碳同位素分析仪器为 VG Isochrom 型 GC-IRMS 同位素质谱仪。实验条件为: Poraplot Q 柱 (30 m × 0.32 mm × 20 μm), 氦气作为载气; 连接质谱仪的 HP5890 GC 加热炉的升温程序是: 以 40°C 为起始温度, 并保留 3 min, 然后以 20°C/min 的升温速率升到 180°C, 并在 180°C 保留 5 min, 用标准气体检测仪器碳同位素测量标准, 要求 2~3 次的分析误差不大于 ±0.3(‰, PDB); 为保证数据重现性和准确性, 每个温度点的三种气态烃碳同位素至少分析两次。

### 1.3 模拟方法

甲烷、乙烷和丙烷生烃动力学参数采用 Burnham 和 Sweeney<sup>[30]</sup> 开发的 Kinetics 2000 软件模拟。采用固定频率因子与 Weibull 活化能分布模式, 其理论基础与模拟方法已有文献报道<sup>[4, 31, 32]</sup>, 对此本文不作论述。需要说明的是, 本研究为了尽量避免乙烷和丙烷的二次裂解的复杂性, 模拟温度控制在 520°C (20°C/h) 和 500°C (2°C/h), 在这种温度条件下乙烷和丙烷达到其最大产率 (纯乙烷和丙烷裂解实验验证在同样的实验条件下裂解量分别远低于 3% 和 8%, 碳同位素不受裂解的影响, 未发表数据)。为排除升温速率对 C<sub>2+</sub> 产率的影响<sup>[24, 25, 33, 34]</sup>, 采用产率的转化率对数据进行标准化。按此方法处理后, 乙烷和丙烷就可以采用与甲烷完全相同的方法来模拟其生成活化能分布。

Tang 等<sup>[4]</sup> 基于量子理论建立起来针对甲烷的碳同位素动力学和计算方法, 经过论证, 该模型同样适用乙烷和丙烷的碳同位素动力学模拟, 其理论依据是: 在干酪根或者原油裂解形成天然气的过程中, 尽管乙烷 (<sup>13</sup>CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>13</sup>CH<sub>3</sub><sup>13</sup>CH<sub>3</sub>) 和丙烷 (<sup>13</sup>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>13</sup>CH<sub>3</sub><sup>13</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 和 <sup>13</sup>CH<sub>3</sub><sup>13</sup>CH<sub>2</sub><sup>13</sup>CH<sub>3</sub>) 都有几种含重碳的分子组成形式, 但是经过活化能和断裂能理论计算发现, 乙烷和丙烷的碳同位素组成与甲烷碳同位素一样, 仅受一种重碳分子含量影响: 甲烷的重碳分子是 <sup>13</sup>CH<sub>4</sub>; 乙烷的重碳分子是 <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> 和丙烷的重碳分子是 <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; 并且乙烷和丙烷的这两种重碳分子在原油或者干酪根的裂解反应过程中也主要分别来自于两种自由基: 乙基 (<sup>13</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 和丙基 (<sup>13</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)。因此, 乙烷和丙烷的碳同位素动力学也可以用 Tang 等<sup>[4]</sup> 建立起来的甲烷的碳同位素动力学方法来模拟。本文报道的甲烷、乙烷和丙烷的碳同位素动力学参数借助于计算机程序 GOR-iso<sup>[35]</sup> 进行。

## 2 结果

### 2.1 甲烷、乙烷和丙烷的生成动力学

nC<sub>2+</sub> 在两种升温速率下裂解生成的甲烷、乙烷和丙烷的气态烃产见表 1 与图 1。可见乙烷和丙烷达到最大累积产率的温度分别为: 517.5°C (20°C/h) 与 499.7(2°C/h); nC<sub>24</sub> 裂解生成的气态烃非常湿, 当温度达到 517.5°C 时 (EasyR<sub>0</sub> 为 2.43%), 气体干系数仅为 0.57, 由正构烃通过自由基裂解形成。通过实验数据的拟合和理论计算, 甲烷、乙烷和丙烷的频率因子为单一值  $1 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ , 它们的 Weibull 分布<sup>[36]</sup> 的活化能分布分别为: 60~68, 60~67, 59~65 kcal/mol 平均活化能分别为 65, 64 和 62 kcal/mol 平均活化能随碳数增加而降低。

表 1 正构二十四烷在 20°C/h 和 2°C/h 升温速率下热裂解生成气态烃产率

Table 1 Gas yields from thermal cracking of nC<sub>24</sub> at two heating rates

升温速率	温度 / °C	气体产率 / (mL/g)		
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
20°C/h	397.3	0.0	0.0	0.0
	420.2	0.7	1.8	1.3
	441.6	11.0	18.8	17.3
	456.8	42.9	57.0	54.1
	477.5	129.7	126.4	99.5
	497.9	240.7	170.0	110.0
	517.5	275.0	190.0	112.0
2°C/h	399.4	1.8	2.6	1.2
	419.3	28.0	42.3	39.8
	439.4	96.2	104.6	89.4
	459.1	214.0	165.5	110.5
	479.5	270.0	185.5	112.0
	499.7	270.0	190.0	ND

ND: 没有数据

### 2.2 甲烷、乙烷和丙烷碳同位素动力学

nC<sub>2+</sub> 在两种不同升温速率下裂解生成的甲烷、乙烷和丙烷的碳同位素数据见表 2。随裂解温度升高, 甲烷、乙烷和丙烷的 δ<sup>13</sup>C 值越来越重。从 397 到 518°C, δ<sup>13</sup>C 值变化区间为 -59‰ ~ -43‰, δ<sup>13</sup>C<sub>2</sub> 值变化区间为 -44‰ ~ -31‰, 丙烷的 δ<sup>13</sup>C<sub>3</sub> 值变化区间为 -41‰ ~ -28‰。图 2 为甲烷、乙烷和丙烷碳同位素值的实验分析数据和理论计算结果。从图上看, 两者拟合很好。表 3 总结了应用本研究方法模拟计算的 nC<sub>24</sub> 裂解生成的甲烷、乙烷和丙烷的碳同位素动力学参数。

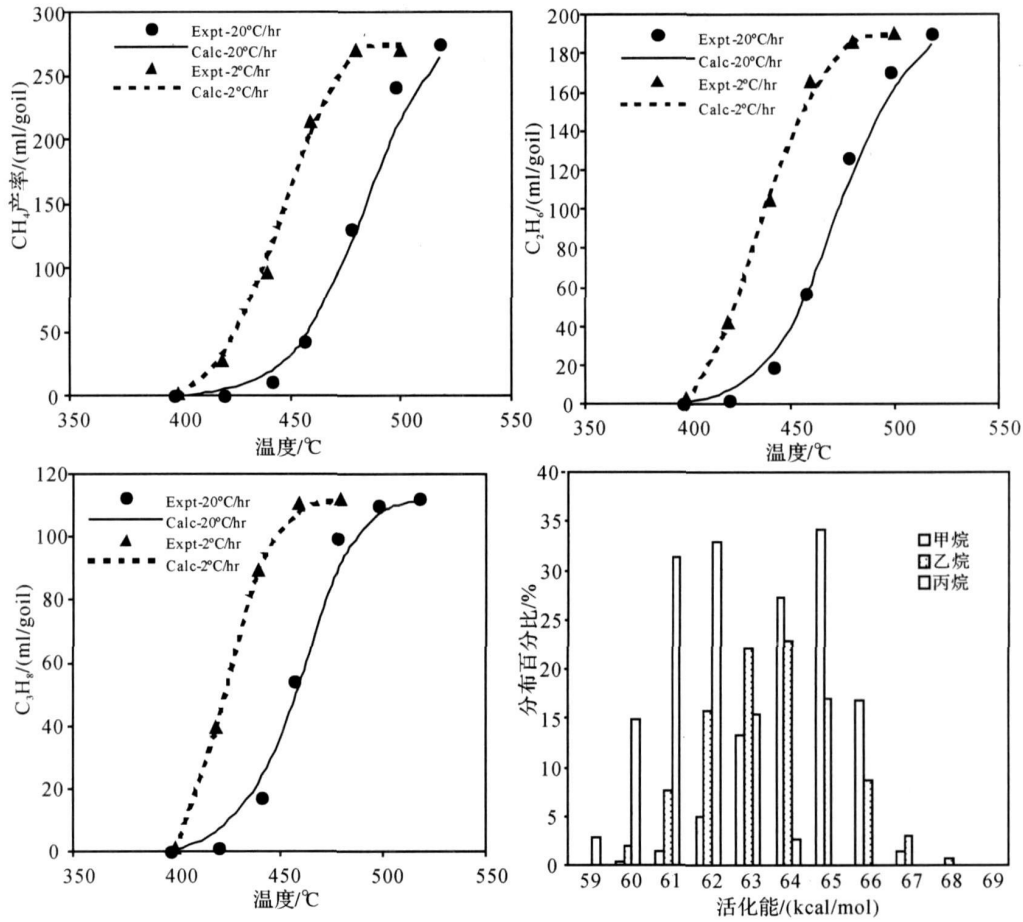


图 1 实验测量 (Expt) 和理论计算 (Calc) 的正构二十四烷在两种加热速率条件下裂解生成的  $C_1 \sim C_3$  气体产率以及它们的活化能 Weibull 分布

Fig 1 Experimentally measured (Expt) and theoretically calculated (Calc) gas yields of  $C_1 \sim C_3$  from thermal cracking of *n*-tetracosane at two heating rates and Weibull activation energy distribution

表 2 正构二十四烷在两种升温速率条件下裂解生成的甲烷、乙烷和丙烷碳同位素组成

Table 2 Carbon isotopic compositions of  $C_1$ ,  $C_2$  and  $C_3$  from thermal cracking of  $nC_{24}$  at two heating rates

20°C/h 升温速率				2°C/h 升温速率			
温度 /°C	CH <sub>4</sub> ‰	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ‰	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ‰	温度 /°C	CH <sub>4</sub> ‰	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ‰	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ‰
397.3	ND	-43.79	-40.59	399.4	-58.82	-43.21	-39.81
397.3	ND	-43.01	-40.39	399.4	-58.76	-43.36	-39.75
420.2	-57.59	-42.58	-39.31	419.3	-56.35	-42.23	-38.04
420.2	-57.39	-42.69	-39.36	419.3	-56.62	-41.89	-37.96
441.6	-58.48	-42.42	-38.49	439.4	-53.18	-38.68	-33.86
441.6	-58.30	-42.63	-38.29	439.4	-52.79	-38.68	-33.69
441.6	-58.61	-42.93	-38.58	459.1	-49.25	-34.32	-28.82
456.8	-54.32	-40.16	-36.13	459.1	-49.08	-34.05	-28.94
456.8	-54.16	-39.74	-35.83	459.1	-49.00	-34.15	-28.76
477.5	-51.35	-36.95	-32.83	479.5	-47.01	-31.13	ND
477.5	-51.01	-36.77	-32.41	479.5	-46.88	-31.02	ND
497.9	-47.71	-33.10	ND	479.5	-47.03	ND	ND
497.9	-47.66	-33.05	ND	499.7	-44.70	ND	ND
517.5	-45.45	ND	ND	499.7	-44.12	ND	ND
517.5	-45.34	ND	ND				

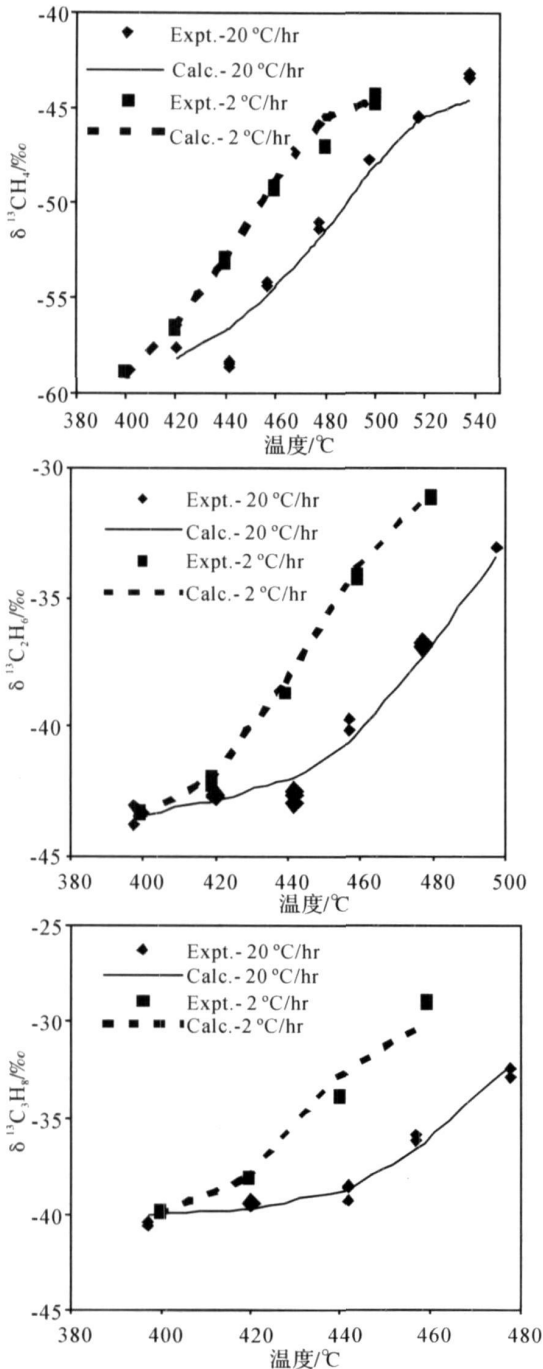


图 2 正构二十四烷在 20 °C/h 和 2 °C/h 两种升温速率下生成的甲烷、乙烷和丙烷的实验测量 (Expt) 和理论计算 (Calc.) 的碳同位素值  
Fig. 2 Experimentally measured (Expt) and theoretically calculated (Calc.) carbon isotope compositions of methane, ethane and propane generated from the thermal cracking of *n*-tetracosane at the heating rates of 20 °C/h and 2 °C/h

从  $nC_{24}$  裂解生成的甲烷、乙烷和丙烷活化能差值  $\Delta E_a$  (生成  $^{13}C$  和  $^{12}C$  的活化能差值) 对各自  $E$  (生成气态烃的活化能) 关系 (图 3) 可见, 甲烷的  $\Delta E_a$  随其  $E$  值的增加仅略有增加, 在活化能比较低的情况下, 甲烷的  $\Delta E_a$  远远高于乙烷和丙烷的  $\Delta E_a$ 。但乙烷和丙烷的  $\Delta E_a$  随着其  $E$  值的增加明显增大, 并很快超过甲烷。这说明在裂解早期 (较低的活化能), 甲烷碳同位素分异远远高于乙烷和丙烷的碳同位素分异; 在裂解后期 (较高的活化能), 乙烷和丙烷甲烷同位素分异明显增大。

表 3 正构二十四烷裂解生成的甲烷、乙烷和丙烷的碳同位素动力学模拟参数

Table 3 Derived modeling parameters for  $C_1$ ,  $C_2$  and  $C_3$  carbon isotope fractionation from thermal cracking of  $nC_{24}$

参数	$C_1$	$C_2$	$C_3$
$A^* f/Af$	1.02	1.02	1.02
$\beta L$ (cal/mol)	38.5	1.0	1.0
$\beta H$ (cal/mol)	55.8	58.6	58.7
$\mu$ (kcal/mol)	62.9	60.2	59.7
$\sigma$ (kcal/mol)	24.1	2.99	2.54
$\delta^{13}C_{init}$ (‰)	-44.5	-29.9	-29.8

$\beta L$  - 最低活化能差;  $\beta H$  - 最高活化能差;  $\mu$  - 西格马方程<sup>[4]</sup>的平均活化能;  $\sigma$  - 西格马方程的宽度;  $\delta^{13}C_{init}$  - 气态烃初始碳同位素值<sup>[4]</sup>。

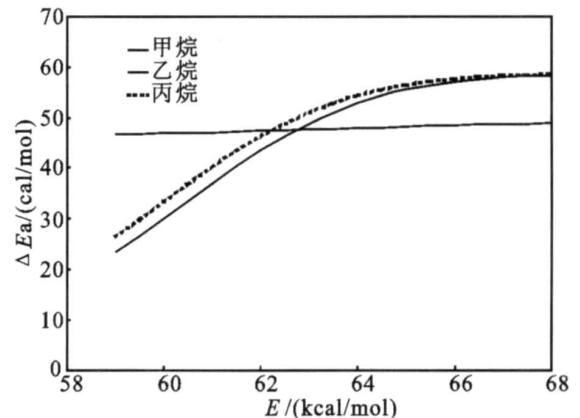


图 3 正构二十四烷裂解生成的甲烷、乙烷和丙烷  $\Delta E_a$  (活化能差) 与  $E$  (活化能) 关系图

Fig. 3 Plot of  $\Delta E_a$  (the difference of activation energy between  $^{13}C$  and  $^{12}C$  gas generation) against  $E$  (activation energy) for  $C_1 \sim C_3$  generated from thermal cracking of  $nC_{24}$

### 3 讨论

#### 3.1 碳同位素和生烃模型结果的合理性

在外推到地质条件之前, 有必要评价本模拟结果的合理性, 以确定其是否具有普遍应用价值。本研究

$nC_{24}$ 裂解生成的甲烷  $\delta^{13}C$  值变化范围为  $-59\% \sim -44\%$ 。与  $\delta^{13}C$  值相近原油 ( $\delta^{13}C$  值 =  $-32\%$ ) 比较,  $nC_{24}$ 裂解生成的甲烷  $\delta^{13}C_1$  值仅略轻于原油在同一温度区间裂解的甲烷  $\delta^{13}C$  值 ( $-53\% \sim -44\%$ )<sup>[37]</sup>。原油裂解生成甲烷的  $\delta^{13}C$  值较重可能是原油在裂解早期释放出一些含碳同位素组成较重的不稳定成分<sup>[38]</sup>。因此, 有理由认为  $nC_{24}$ 纯烃裂解虽不能完全反映原油裂解过程中所发生的化学反应, 但仍然能为认识原油在地质条件下的裂解规律提供信息。

### 3.2 碳同位素组成变化的主控因素

图 4 显示了  $nC_{24}$ 裂解生烃和同位素动力学外推到升温速率为  $2^\circ C/Ma$  地质条件下的地质模型。可见, 在  $160 \sim 170^\circ C$  以后, 随裂解温度的增大, 气体产率增加非常快, 生烃曲线呈 S 型; 最大生成速率的温度 (或  $E_{asyR_0}$ ) 出现在:  $190 \sim 215^\circ C$  之间 (或  $E_{asyR_0} = 1.8\% \sim 2.5\%$ )。由于裂解早期气体产率低, 累积和即时  $\delta^{13}C$  值之间的差别不明显。随着温度升高, 即时与累积  $\delta^{13}C$  曲线开始明显分离, 分离的温度为  $170 \sim 185^\circ C$  ( $E_{asyR_0} = 1.4\% \sim 1.7\%$ ), 与  $nC_{24}$ 开始大量裂解生气相对应。该结果与文献中所报道的原油裂解规律相似。原油在  $150^\circ C$  之前 ( $E_{asyR_0} \geq 1\%$ ) 是稳定的<sup>[39]</sup>, 当温度超过  $170 \sim 180^\circ C$  ( $E_{asyR_0} > 1.4\% \sim 1.6\%$ ) 时, 开始明显裂解生成天然气, 当温度达  $210^\circ C$  左右时 ( $E_{asyR_0} = 2.4\%$ ) 完全裂解为天然气。

天然气气藏的充注历史会在很大程度上导致气藏中的甲烷碳同位素的变化, 阶段聚集气比累积聚集气的甲烷碳同位素值要明显重<sup>[4, 40]</sup>。从图 5 的模拟结果可见, 累积效应对乙烷和丙烷碳同位素值影响更大。如图中所示, 在地质升温速率  $2^\circ C/Ma$  的条件下, 一个储层被  $nC_{24}$ 裂解生成的天然气分别在  $100 Ma$  和  $30 Ma$  时开始充注, 其累积碳同位素明显不同。从  $40 Ma$  开始充注的气体累积碳同位素与从  $100 Ma$  开始充注的气体累积碳同位素非常接近。从  $30 Ma$  开始充注的情况则完全不同, 与从  $40 Ma$  开始充注的天然气相比, 其累积气  $\delta^{13}C_1$  重  $1\% \sim 2\%$ ,  $\delta^{13}C_2$  重  $2\% \sim 3\%$ ,  $\delta^{13}C_3$  重  $8\% \sim 10\%$ 。这是因为  $nC_{24}$ 在  $40 Ma$  开始才大量裂解生成天然气, 在此之前几乎没有明显的气体损失; 在  $40 \sim 30 Ma$  期间是  $nC_{24}$ 裂解成气的主要时期, 从  $30 Ma$  开始充注的气藏不同程度丢失了含大量  $^{12}C$  的甲烷、乙烷和丙烷, 导致

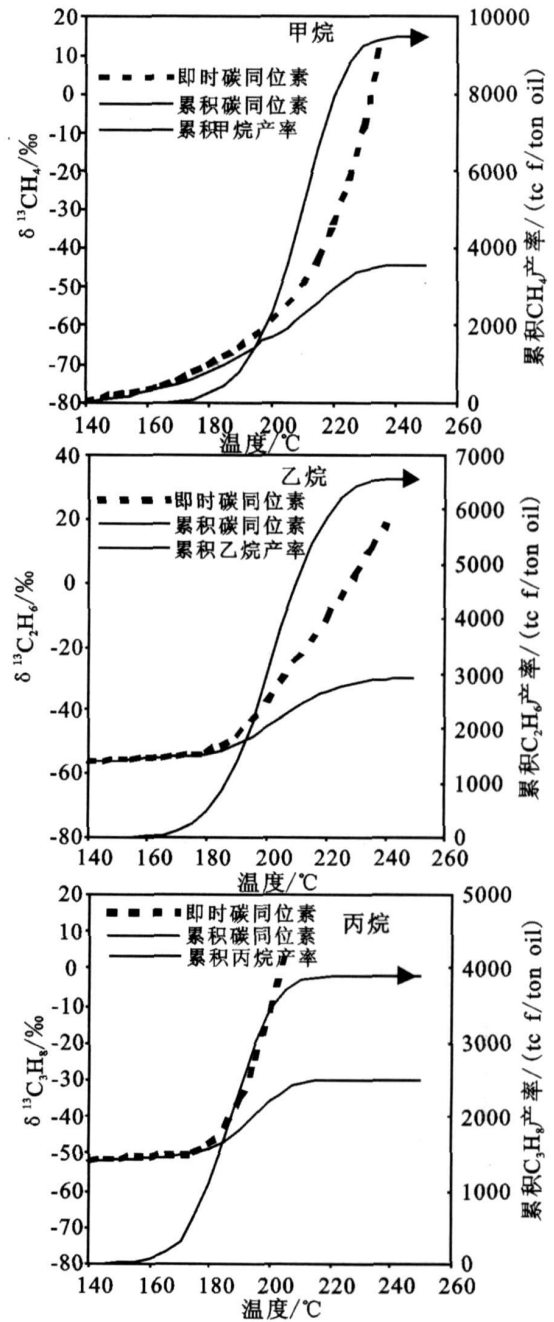


图 4 在  $2^\circ C/Ma$  的地质升温速率条件下正构二十四烷裂解生成的  $C_1 \sim C_3$  的产率和碳同位素变化图

Fig. 4 Gas yields and carbon isotope patterns of  $C_1 \sim C_3$  from crude oil cracking at  $2^\circ C/Ma$  geological heating rate

它们的碳同位素明显变重。

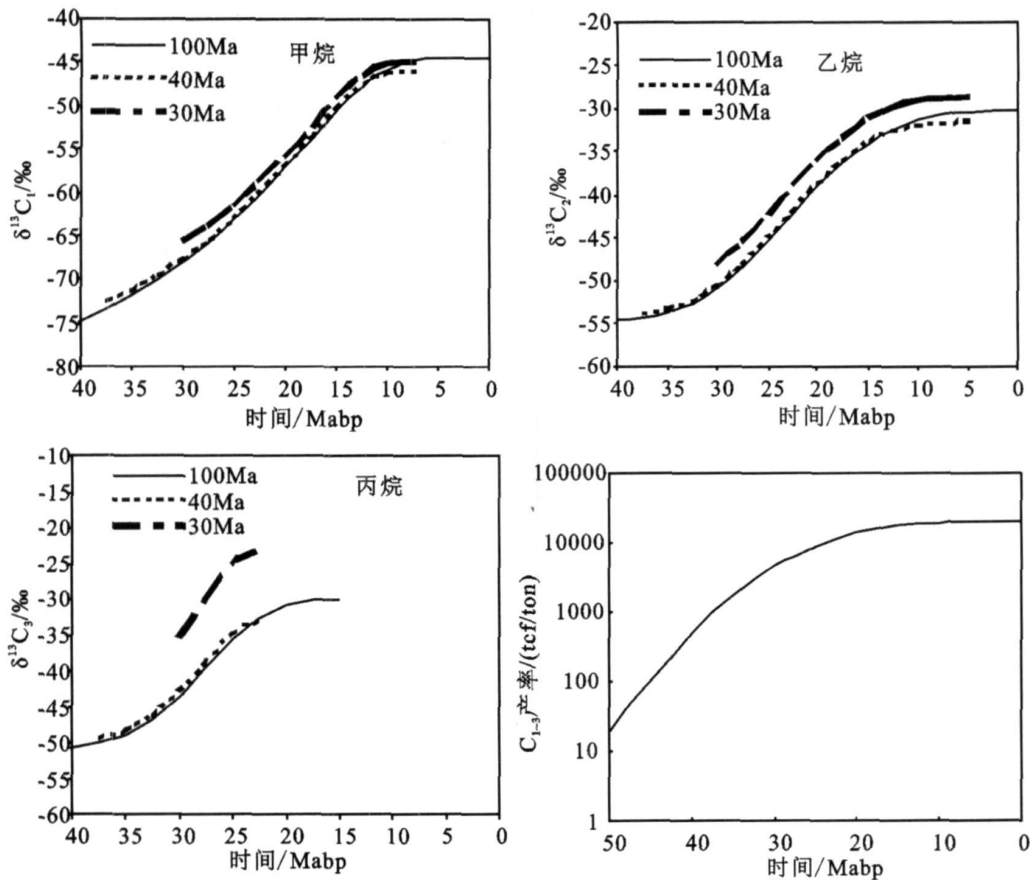


图 5 气藏中不同充填史的  $C_1 \sim C_3$  同位素和产率的变化

Fig 5 Changes of  $C_1 \sim C_3$  yield and carbon isotopes in reservoirs with gas charging history

从图 6 中可见, 随热解程度的增加,  $nC_{24}$  裂解气  $\delta^{13}C_3$  与  $\delta^{13}C_2$  的差值先由小变大, 再由大变小, 最后两者差别非常小; 阶段聚集气  $\delta^{13}C_3$  与  $\delta^{13}C_2$  的差值比累积聚集气大, 如对应  $E_{asyR_0.3}$ , 累积聚集气  $\delta^{13}C_3 - \delta^{13}C_2$  为 1.5‰, 阶段聚集气为 6.7‰, 体现出成熟度及累积效应导致的碳同位素演化曲线的明显分异。

### 3.3 地质意义

在实际地质条件下, 与天然气气藏充注历史相关的碳同位素阶段聚气导致天然气碳同位素较重的现象广泛见于沉积—构造史较复杂的叠合盆地。如: 塔里木盆地库车凹陷克拉 2 气藏天然气中的  $\delta^{13}C_2$  与  $\delta^{13}C_3$  分别为  $-18.25\text{‰} \sim -23.74\text{‰}$  与  $-17.1\text{‰} \sim -25\text{‰}$ , 重于其烃源岩的碳同位素值 ( $-23.9\text{‰} \sim -25.2\text{‰}$ ), 与其在 5 Ma 以后圈闭才形成、只聚集了烃源岩晚期生成的天然气有关<sup>[41, 42]</sup>; 原油裂解气是塔里木盆地英南 2 侏罗系气藏天然气的重要组

分<sup>[43-41]</sup>, 其  $\delta^{13}C_2$  与  $\delta^{13}C_3$  平均值分别为  $-34.6\text{‰}$  与  $-28.9\text{‰}$ , 与天然气共生的轻质油  $\delta^{13}C$  平均值为  $-29.44\text{‰}$ , 该气藏也是阶段聚集气, 主要聚集了深部储层原油在 65 Ma 以后裂解形成的天然气<sup>[38]</sup>。

成熟度及累积效应导致的天然气碳同位素演化的分异在塔里木盆地某些气藏也有明显体现。如塔西南柯克亚油气藏天然气也有人认为是原油裂解气<sup>[45]</sup>。该油气藏天然气的特点是甲烷含量低, 干燥系数  $< 0.9$  为典型的湿气, 其  $\delta^{13}C_1$  为  $-39.14\text{‰} \sim -43.34\text{‰}$ ,  $\delta^{13}C_2$  为  $-25.32\text{‰} \sim -26.15\text{‰}$ ,  $\delta^{13}C_3$  为  $-25.3\text{‰} \sim -26.4\text{‰}$ ,  $\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_1$  很大,  $\delta^{13}C_3 - \delta^{13}C_2$  很小, 前者可达  $19\text{‰} \sim 12\text{‰}$ , 后者一般在  $0.3\text{‰} \sim 1.0\text{‰}$ 。根据图 5 该油气藏的天然气主要体现累积聚集的特点。

本研究  $nC_{24}$  裂解气碳同位素地质模型另一特点是累积气  $\delta^{13}C_1$  较轻。根据该模型, 天然气有效运移与充注形成的聚集气  $\delta^{13}C_1$  可低至  $-65\text{‰} \sim -50\text{‰}$

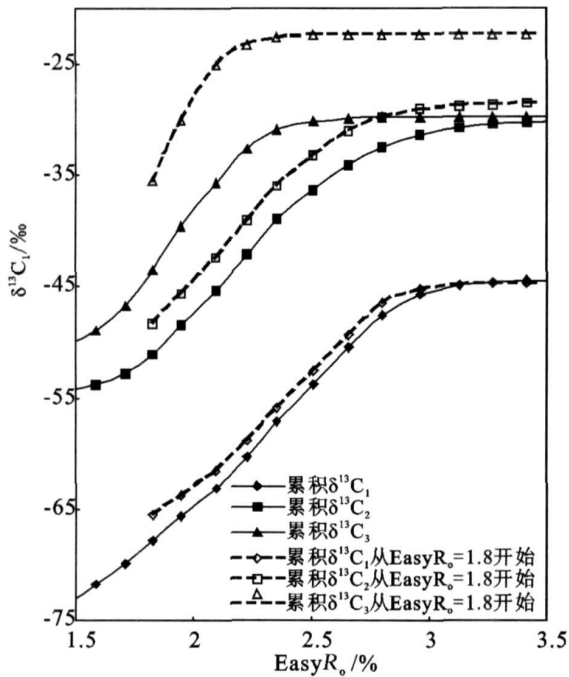


图 6 来自正构二十四烷裂解的  $\delta^{13}\text{C}_2$  和  $\delta^{13}\text{C}_3$  在两种充填史中与裂解程度 ( $\text{Easy}R_o$ ) 的关系图

Fig. 6 Plot showing the relationship of  $\delta^{13}\text{C}_2$  and  $\delta^{13}\text{C}_3$  values of  $n\text{C}_{24}$  cracking gas with degree of thermal cracking ( $\text{Easy}R_o$ ) for two types of changing histories

(图 4), 比目前国内所报道的热成因天然气的  $\delta^{13}\text{C}$  值一般要重<sup>[46]</sup>, 实际上在塔里木盆地这类天然气也有发现, 如塔中北斜坡区塔中 45 井天然气  $\delta^{13}\text{C}_1$  轻达  $-55\text{‰} \sim -56\text{‰}$ <sup>[47]</sup>, 很可能是一种成熟度很低的累积聚集气, 与油一同进入储层。

## 4 结论

(1) 以量子化理论为基础, 进一步研究了乙烷和丙烷的碳同位素动力学模型, 认为乙烷和丙烷的碳同位素分馏与甲烷相同, 同样可用甲烷的量子化模型模拟。计算获得了  $n\text{-C}_{24}$  裂解生成甲烷、乙烷和丙烷的活化能分布与其碳同位素分馏动力学参数。

(2) 应用获得的动力学参数, 建立了在  $2^\circ\text{C}/\text{Ma}$  升温条件下  $n\text{-C}_{24}$  裂解成气与碳同位素分馏地质模型。结果表明, 除成熟度外, 由充注历史不同导致的天然气碳同位素的累积效应是影响天然气碳同位素变化的另一重要原因;  $\delta^{13}\text{C}_2$  与  $\delta^{13}\text{C}_3$  更易受累积效应的影响, 阶段聚集气比累积聚集气具有较重的碳同位素值, 较大的  $\delta^{13}\text{C}_3 - \delta^{13}\text{C}_2$  的差值。

(3) 应用本研究模型, 结合地质背景, 解释了塔里木盆地某些油气藏天然气的碳同位素特征。认为克拉 2 气藏与英南 2 气藏天然气  $\delta^{13}\text{C}_3$  和  $\delta^{13}\text{C}_2$  重于其母源的碳同位素值, 主要与天然气的阶段聚集有关; 柯克亚天然气  $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1$  很大,  $\delta^{13}\text{C}_3 - \delta^{13}\text{C}_2$  很小体现了累积聚集的特点; 塔中 45 井异常轻  $\delta^{13}\text{C}_1$  的天然气属于一种成熟度较低的累积聚集气。

## 参考文献 (References)

- Cramer B, Krooss BM, Littke R. Modeling isotope fractionation during primary cracking of natural gas: a reaction kinetic approach [J]. *Chemical Geology*, 1998, 149: 235-250
- Cramer B, Faber E, Gerling P, et al. Reaction kinetics of stable carbon isotopes in natural gas—insights from dry, open system pyrolysis experiments [J]. *Energy & Fuels*, 2001, 15: 517-532
- Cramer B. Methane generation from coal during open system pyrolysis investigated by isotope specific, Gaussian distributed reaction kinetics [J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35(4): 379-392
- Tang Y, Penny JK, Jenden P D, et al. Mathematical modeling of stable carbon isotope ratios in natural gases [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64: 2673-2687
- Xiong Yongqiang, Geng Ansong, Liu Jinzhong. Kinetic-simulating experiment combined with GC-IRMS analysis: Application to identification and assessment of coal-derived methane from Zhongba Gas Field (Sichuan Basin, China) [J]. *Chemical Geology*, 2004, 213(4): 325-338
- Huang Baojia, Xiao Xianming, Hu Zhongliang, et al. Geochemistry and episodic accumulation of natural gases from the Ledong gas field in the Yinggehai Basin, offshore South China in a Sea [J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36(12): 1689-1702
- Xiao Xianming, Xiong Ming, Tian Hui, et al. Determination of the source area of the Ya13-1 gas pool in the Qiongdongnan Basin, South China Sea [J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(9): 990-1002
- Zou Yanrong, Wang Lianyuan, Shuai Yanhua, Peng Ping'an. Easy-Delta: A spreadsheet for kinetic modeling of the stable carbon isotope composition of natural gases [J]. *Computers & Geosciences*, 2005, 31(7): 811-819
- Galimov A T.  $^{13}\text{C}$  isotope enrichment effect in methane carbon in the course of its filtration through rocks [J]. *Geochemical International*, 1967, 4: 1180-1181
- Schoell M. Genetic characterization of nature gases [J]. *American Association of Petroleum Geologists*, 1983, 67: 2225-2238
- Stahl W J. Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration [J]. *Chemical Geology*, 1977, 20: 121-149
- Prinzhofer A A, Huc A Y. Genetic and postgenetic molecular and isotopic fractionations in natural gases [J]. *Chemical Geology*, 1995, 126(2): 281-290
- James A T. Correlation of reservoir gases using the carbon isotopic compositions of wet gas components [J]. *American Association of Petroleum Geologists*, 1983, 67: 2225-2238

- roleum Geologists Bulletin 1990, 74(9): 1441-1458
- 14 Prinzhofer A, Pematon E. Isotopically light methane in natural gases bacterial imprint or segregate migration? [J]. Chemical Geology 1997, 142: 193-200
  - 15 Zhang Tongwei, Krooss B.M. Experimental investigation on the carbon isotope fractionation of methane during gas migration by diffusion through sedimentary rocks at elevated temperature and pressure [J]. Geochimica Cosmochimica Acta 2001, 65(16): 2723-2742
  - 16 刚文哲, 高岗, 郝石生, 等. 论乙烷碳同位素在天然气成因类型研究中的应用 [J]. 石油实验地质, 1997, 19(2): 164-167 [Gang Wenzhe, Gao Gang, He Shisheng *et al.* Carbon isotope of ethane applied in the analysis of genetic types of natural gas [J]. Experimental Petroleum Geology, 1997, 19(2): 164-167]
  - 17 谢增业, 李剑, 卢新卫. 塔里木盆地海相天然气乙烷碳同位素分类与变化的成因探讨 [J]. 石油勘探与开发, 1999, 26(6): 27-29 [Xie Zengye, Li Jian, Lu Xinwei. A study of classification and changing genesis of ethane carbon isotope [J]. Petroleum Exploration and Development 1999, 26(6): 27-29]
  - 18 李剑, 刘朝露, 李志生, 等. 天然气组分及其碳同位素扩散分馏作用模拟实验研究 [J]. 天然气地球科学, 2003, 14(6): 463-468 [Li Jian, Liu Zhaolu, Li Zhisheng *et al.* Experiment investigation on the carbon isotope and composition fractionation of methane during gas migration by diffusion [J]. Natural Gas Geoscience, 2003, 14(6): 463-468]
  - 19 James A T. Correlation of natural gas by use of carbon isotopic distribution between hydrocarbon components [J]. American Association of Petroleum Geologists Bulletin 1983, 7(7): 1176-1191
  - 20 Galimov E. Sources mechanisms of formation of gaseous hydrocarbon on sedimentary rocks [J]. Chemical Geology, 1988, 71(13): 77-95
  - 21 Rooney M A, Calkypool G E, Chung H M. Modeling thermogenic gas generation using carbon isotope ratios of natural gas hydrocarbons [J]. Chemical Geology, 1995, 126(3/4): 219-232
  - 22 Hill R J, Tang Y, Kaplan I R. Insight into oil cracking based on laboratory experiments [J]. Organic Geochemistry, 2003, 34: 1651-1672
  - 23 Tang Y, Jenden P D, Nigrini A, *et al.* Modeling early methane generation in coal [J]. Energy and Fuels 1996, 10: 659-671
  - 24 Shuai Yanhua, Peng Ping'an, Zou Yanrong *et al.* Kinetic modeling of individual gaseous component formed from coal in a confined system [J]. Organic Geochemistry, 2006, 37: 932-943
  - 25 帅燕华, 邹艳荣, 彭平安, 等. 乙烷稳定碳同位素动力学模拟及地质应用 [J]. 地球化学, 2006, 35(2): 151-156 [Shuai Yanhua, Zou Yanrong, Peng Ping'an *et al.* Kinetic modeling of stable carbon isotope ratios of ethane from coal in confined system and its significance in geological application [J]. Geochimica, 2006, 35(2): 151-156]
  - 26 Cramer B, Faber E, Gerling P, *et al.* Reaction kinetics of stable carbon isotopes in natural gas—insights from dry, open system pyrolysis experiments [J]. Energy & Fuels 2001, 15: 517-532
  - 27 Middelk R, Enjelvin-Raoult N, Elie M, *et al.* Understanding of reservoir gas composition in a natural case using stepwise semi-open artificial maturation [J]. Marine and Petroleum Geology, 2002, 19: 589-599
  - 28 Hill R J, Tang Y, Kaplan I R. Insight into oil cracking based on laboratory experiments [J]. Organic Geochemistry, 2003, 34: 1651-1672
  - 29 Tang Y, Huang Yongsong, Ellis G S, *et al.* A kinetic model for thermally induced hydrogen and carbon isotope fractionation of individual n-alkanes in crude oil [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta 2005, 69: 4505-4520
  - 30 Braun R L, Bumhan A K. Kinetics GUI, Version 1.11, 1998
  - 31 Bumhan A K, Sweeney J J. A chemical kinetic model of vitrinite maturation and reflectance [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta 1989, 53(10): 2649-2657
  - 32 Lakshmanan C C, White N. A new distributed activation energy model using Weibull distribution for the representation of complex kinetics [J]. Energy & Fuels 1994, 8: 1158-1167
  - 33 Diekmann V, Horsfield B, Schenk H J. Heating rate dependency of petroleum-forming reactions: implications for compositional kinetic predictions [J]. Organic Geochemistry, 2000, 31: 1333-1348
  - 34 Schenk H J, Diekmann V. Prediction of petroleum formation: the influence of laboratory heating rates on kinetic parameters and geological extrapolations [J]. Marine and Petroleum Geology 2004, 21: 79-95
  - 35 GeoChem Corporation. GOR-Isotope Version 1.0, 2003
  - 36 Weibull W. A statistical distribution function of wide applicability [J]. Journal of Applied Mechanics 1951, 18: 293-297
  - 37 Tian Hui, Xiao Xianming, Wilkins R W T, *et al.* Gas sources of the YN2 gas pool in the Tarim Basin: Evidence from gas generation and methane carbon isotope fractionation kinetics of source rocks and crude oils [J]. Marine and Petroleum Geology 2007, 24: 29-41
  - 38 Schimmeknecht A, Lewan M D, Wintsch R P. D/H isotope ratios of kerogen, bitumen, oil and water in hydrous pyrolysis of source rocks containing kerogen types I, II, III, and IV [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, 63(22): 3751-3766
  - 39 Sweeney J J, Bumhan A K. Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics [J]. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 1990, 74: 1559-1570
  - 40 Xiao Xianming, Zeng Qinghui, Tian Hui, *et al.* Origin and accumulation model of the AK-1 natural gas pool from the Tarim Basin, China [J]. Organic Geochemistry, 2005, 36(9): 1285-1298
  - 41 Liang Diqiang, Zhang Shuidang, Chen Jianping, *et al.* Organic geochemistry of oil and gas in the Kuqa depression, Tarim Basin, NW China [J]. Organic Geochemistry, 2003, 34: 873-888
  - 42 李贤庆, 肖贤明, 米敬奎, 等. 塔里木盆地库车坳陷烃源岩生成甲烷的动力学参数及其应用 [J]. 地质学报, 2005, 79(1): 133-142 [Li Xianqing, Xiao Xianming, Mi Jingkui *et al.* Kinetic parameters of methane generated from source rocks and its application in the Kuqa Depression of the Tarim Basin [J]. Acta Geologica Sinica 2005, 79(1): 133-142]
  - 43 赵孟军, 曾凡刚, 秦胜飞, 等. 塔里木发现和证实两种裂解气 [J]. 天然气工业, 2001, 21(1): 35-38 [Zhao Mengjun, Zeng Fang-



- ng Qin Shengfei *et al*. Two kinds of cracking gas were found and confirmed in Tarim Basin [J]. *Natural Gas Industry* 2001, 21(1): 35-38]
- 44 张水昌, 赵文智, 王飞宇, 等. 塔里木盆地东部地区古生界原油裂解气成藏历史分析——以英南 2 气藏为例 [J]. *天然气地球科学*, 2004, 15(5): 441-451 [Zhang Shuichang Zhao Wenzhi Wang Feiyu *et al*. Paleozoic oil cracking gas accumulation history from eastern part of the Tarim Basin: A case study of the YN 2 gas reservoir [J]. *Natural Gas Geoscience* 2004 15(5): 441-451]
- 45 侯读杰, 赵增迎, 唐友军, 等. 柯克亚地区原油裂解气的地质—地球化学特征 [J]. *天然气地球科学*, 2004 15(2): 137-141 [Hou Dujie Zhao Zengying Tang Youjun *et al*. The geological and geochemical characteristics of oil cracked gas in Kekaya region Tarim Basin [J]. *Natural Gas Geoscience* 2004 15(2): 137-141]
- 46 戴金星. 各类烷烃气的鉴别 [J]. *中国科学: B 辑*, 1992, 2: 185-193 [Dai Jingxing Identification and distinction of various alkane gases [J]. *Science China Series B*, 1992 22(2): 185-193]
- 47 李剑, 谢增业, 罗霞, 等. 塔里木盆地主要天然气藏的气源判识 [J]. *天然气工业*, 1999 19(2): 38-43 [Li Jian Xie Zengye Luo Xia *et al*. Gas-source identification of the major gas reservoirs in the Tarim Basin [J]. *Natural Gas Industry*, 1999 19(2): 38-43]

## A Kinetic Model of Stable Carbon Isotope Ratios in Gaseous Hydrocarbons Generated from Thermal Cracking of *n*-tetracosane and Its Geological Significance

JIN Yong-bin<sup>1, 2</sup> XIAO Xian-ming<sup>1</sup> TANG Yong-chun<sup>3</sup> TIAN Hui<sup>1</sup> ZHANG Tong-wei<sup>3</sup>

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Wushan Guangzhou 510640)

2 Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

3 Power, Environmental and Energy Research Center, California Institute of Technology, 738 Arrow Grand Circle, Covina, California 91722 USA)

**Abstract** Based on quantitative modeling and experimental data on *n*-tetracosane cracking to generate gaseous hydrocarbons in a confined system, we calculated the generation kinetics and carbon isotope kinetics of methane, ethane and propane and determined the main controlling factors influencing the variation of  $\delta^{13}\text{C}_2$  and  $\delta^{13}\text{C}_3$ . The carbon isotope of gaseous hydrocarbons from *n*C<sub>24</sub> cracking to gas are comparable to those from crude oil reported recently, and they can be used to investigate the geochemical characteristics of crude oil cracking to gas under geological conditions. The geological model of *n*C<sub>24</sub> cracking suggests it is stable at 150~160°C and its cracking temperature ranges 180°C to 200°C, consistent with geological models of crude oil cracking currently reported. With increasing degree of thermal stress, the changes in  $\delta^{13}\text{C}_2$  and  $\delta^{13}\text{C}_3$  are larger than that of  $\delta^{13}\text{C}_1$ . It is shown that isotope accumulation controlled by the recharging history of a reservoir has a considerable impact on the carbon isotope distribution of natural gas. Compared to that of cumulative gas, the carbon isotope ratio of partly accumulation gas is heavier and influences the fractionation of the  $\delta^{13}\text{C}_2$  and  $\delta^{13}\text{C}_3$  curves to a greater extent. The geological model of *n*C<sub>24</sub> cracking to gas has been used to interpret the origin of carbon isotopic variation of natural gas in some reservoirs in the Tarim basin.

**Key words** *n*-tetracosane, crude oil cracking gas, heavy hydrocarbon gas, carbon isotopic kinetics