

天然气碳氢同位素分馏 动力学及其应用

卢双舫 薛海涛 李吉君 徐庆霞 王 民 著

TIANRANQI TANQING TONGWEISU FENLIU
DONGLIXUE JIQI YINGYONG

石油工业出版社

天然气碳氢同位素分馏 动力学及其应用

卢双舫 薛海涛 李吉君 徐庆霞 王 民 著

国 家 自 然 科 学 基 金 (40572079)
教育部新世纪优秀人才支持计划基金 (NCET-04-0345)
教 育 部 博 士 点 基 金 (20050220001)
中 国 石 油 风 2005-68-01-02)

石油工业出版社

内 容 提 要

本书在简介同位素及同位素分馏的有关基本概念,综述影响天然气碳、氢同位素组成的主要因素的基础上,系统介绍了有机质(包括干酪根、油、主要成气官能团)在热模拟实验演化过程中的成气特征,水介质和压力对成气特征的影响,热演化过程中的碳、氢同位素分馏作用及其意义;对比评价并优选了目前国内外文献报道的主要有机质成气的化学动力学和同位素分馏模型及其标定的原理和方法,建立并标定了系列研究中所有各类样品成气及其碳、氢同位素分馏的化学动力学模型,探讨了上述模型在松辽盆地、塔里木盆地、四川盆地天然气成因及成藏研究中的可能应用。

本书可供从事天然气地质和地球化学方面的教学、科研人员及相关专业的研究生和大学生参考。

图书在版编目(CIP)数据

天然气碳氢同位素分馏动力学及其应用/卢双舫等著.

北京:石油工业出版社,2010.8

ISBN 978-7-5021-8057-7

I. 天…

II. 卢…

III. ① 天然气-碳同位素-分馏-动力学-研究

② 天然气-氢同位素-分馏-动力学-研究

IV. TE644

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 203908 号

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址:www.petropub.com.cn

编辑部:(010)64523574 发行部:(010)64523620

经 销:全国新华书店

印 刷:石油工业出版社印刷厂

2010 年 8 月第 1 版 2010 年 8 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本:1/16 印张:11

字数:274 千字

定价:35.00 元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

前言

天然气在世界能源结构中的地位日益重要,使制约其勘探成效的天然气成因、成熟度、成藏历史等方面信息具有不言而喻的、极其重要的价值。但由于天然气组成简单,许多重要的成因、成藏信息,如天然气及其潜在源岩的性质和热成熟度、沉积环境、运移、混源以及气藏的运聚和散失史等,不得不依赖于其同位素比值。例如, $\delta^{13}\text{C}_1 \sim R_0$ 关系式在判识天然气及其源岩的成熟度方面, $\delta^{13}\text{C}_1, \delta^{13}\text{C}_2$ 在判识天然气成因方面已得到相当广泛和成功的应用(戴金星等, 1989, 1996; 徐永昌等, 2000; 张义纲等, 1991; Stahl, 1974; Mazeas 和 Budzinski, 2002; Carpentier 等, 1996; Cifuentes 等, 2001; 卢双舫等, 2008a)。

但是,由于天然气的同位素组成除受母质来源和成熟演化的影响外,还受运移、吸附—解吸、扩散等分馏过程及聚集成散失史的影响。正是这种复杂性,使人们面对一定的同位素组成时,往往难以判识其来源、演化、运移、聚集、散失各因素对现今同位素组成分别有多大的影响。不同的 $\delta^{13}\text{C}_1 \sim R_0$ 关系式(Stahl, 1974; 戴金星, 1993; 徐永昌等, 2000)是基于不同的实测数据(对应着不同的母质和运、聚、散历史)经回归得到的经验式,它们分别只能适用于相近的地质条件下。因此,在一个新区,任一公式都会面对难以解释的困惑(赵孟军等, 1998; Lorant 等, 1998)。人们总是觉得,简单的天然气组成所提供的信息远远少于解释其复杂的成因、成熟演化、成藏史的要求。不过,近些年,对天然气组分碳同位素分馏过程定量研究的初步成果表明(Clayton 等, 1991, 1994; Lorant 等, 1998, 2000; Cramer 等, 1998, 2001, 2004; Rooney 等, 1995; Tang 等, 2000; Berner 等, 1992, 1995; Gaschnitz 等, 2001; Mazeas 和 Budzinski, 2002; Botz 等, 1996; 邹艳荣等, 2003; 帅燕华等, 2003a, 2003b; 卢双舫等, 2006a; 田辉等, 2007; 李吉君等, 2008, 2009; 薛海涛等, 2009a, 2009b),它是进一步揭示其中所蕴藏的地球化学信息的有效途径。从原理上讲不难理解,如果能定量地表述出天然气形成及运移、扩散过程中的同位素分馏,则由现今的同位素组成结合基本的地质条件来反演其生、运、聚、散成藏史将成为可能。这就要求能够对各因素对同位素的影响幅度进行定量描述。由于天然气生成过程中的同位素分馏作用普遍存在且幅度较大,故首先要求对天然气形成过程中的同位素分馏进行定量描述。

事实上,作为地球科学领域内的一门新兴的边缘科学,稳定同位素方法已成为现代地球科学研究的重要手段之一。它在探究成岩成矿地球化学机理、识别成岩成矿物质源区、确定矿物岩石形成温度等方面有着独特的作用。同位素地球化学早期的应用主要基于对同位素分馏机理的定性解释,而现代同位素地球化学的成功应用和发展则更多地依赖于对同位素热力学平衡分馏和同位素动力学非平衡分馏的定量认识。正是这种定量的热力学上的或动力学上的理论模式的建立、完善和标定精度的提高,有助于高屋建瓴地解释所观察到的自然界的同位素数据。这也是国内外同位素地球化学研究的前沿方向之一,代表了该研究领域的一个重要的发展趋势(郑永飞等, 2000)。

不过,稳定同位素分馏过程的热力学和动力学定量表述方面的进展,更多地体现在无机地球化学研究领域。相比之下,对有机质中同位素分馏过程的定量研究则要薄弱得多。但自从 James(1983)等在 20 世纪 80 年代初提出用过渡状态理论或准平衡过程等半经验、半理论的模式来探讨有机质演化过程中的同位素分馏问题以及 Galimov(1988), Clayton 等(1991, 1994)和

Berner 等(1992)提出利用瑞利(Rayleigh)方程模拟气体生成过程中的同位素分馏作用以来,尤其是 Cramer 等(1998,2001)提出描述有机质成气时碳同位素分馏的化学动力学模型以来,有关有机质碳同位素分馏的定量研究逐渐成为国际有机地球化学界研究的一个重要热点和前沿研究领域(Lorant 等,1998,2000;Cramer 等,1998,2001,2004;Rooney 等,1995;Tang 等,2000;Berner 等,1995;Gaschnitz 等,2001;Mazeas 和 Budzinski,2002;Botz 等,1996a;Cramer,2004;邹艳荣等,2003;帅燕华等,2003a,2003b,2005;李贤庆等,2004,2005;米敬奎等,2005;徐立恒等,2008a,2008b,2009;靳永斌,2009;卢双舫等,2006;田辉等,2007;李吉君等,2008,2009;薛海涛等,2009a,2009b)。

国内学者有关碳同位素分馏的定量描述方面的研究工作起步于 21 世纪初,稍晚于国际同行,但由于一批学者的不懈努力,目前已经在有机质成气、油裂解成气、代表性成气官能团成气过程中碳同位素分馏模型的建立及其应用等方面达到与国际同步的水平(邹艳荣等,2003;帅燕华等,2003a,2003b,2006;关平等,2003;熊永强,2004a;卢双舫等,2006a,2006b;田辉等,2007;李吉君等,2008,2009;薛海涛等,2009a,2009b)。

但是,国内外目前有关有机质成烃过程中同位素分馏的化学动力学定量研究基本上集中在对碳同位素分馏过程的描述当中,目前的文献鲜见关于氢同位素分馏的化学动力学方面研究的报道。

尽管有关氢同位素分馏过程的定量研究十分薄弱,有关的定性研究及应用的深度和广度也不及碳同位素,但氢同位素组成也在有机质的沉积环境判识、油气源对比、天然气的成熟度确定等方面得到了较为广泛和成功的应用。如国内外许多学者先后开展了针对有机体、现代沉积物、干酪根、煤、石油和天然气的氢同位素研究(Schoell,1980,1984;Redding 等,1980;Yeh 等,1981;Hoering,1984;范璞等,1984;沈平等,1991,1995,1998;戴金星,1993;陈践发等,1995;王万春等,1996,1997;Lewan,1997;Schimmelmann 等,1999,2001;刘文汇等,2003;王晓锋等,2004)。这些为利用氢同位素数据研究古气候、判识有机质原始沉积环境(主要是水介质环境)、划分天然气的成因类型、进行油气源对比、判识天然气及其源岩的成熟度奠定了基础(Stahl 等,1975;Rice 等,1981;Schoell,1980;沈平等,1991;戴金星等,1992;徐永昌,1994;王晓锋等,2004)。如 Schoell(1980)就曾回归出 δD_{CH_4} 与 R_o 的方程式($\delta D_{CH_4} = 35.5 \lg R_o - 152‰$)。

与其他元素相比,氢元素的两种稳定同位素($^1H, 99.985\%$; $^2D, 0.015\%$)之间的相对质量差别最大,因此导致氢具有最大的稳定同位素比值变化范围(王万春,1996)。如我国甲烷氢同位素组成的最大变化范围可达 $-312‰ \sim -83‰$ (戴金星,1993),全球范围内报道的 δD 值更是介于 $-470‰ \sim -16‰$ 之间(王晓锋等,2004)。这一特性使得氢同位素组成有可能成为更为敏感、蕴藏着更为丰富的地质信息的地球化学指标。

有关氢同位素方面的研究滞后于对碳同位素的研究,主要原因之一在于过去受分析技术的限制(王晓锋等,2004);原因之二在于影响有机质氢同位素组成的因素更多,尤其是有机质可能存在的与水介质的氢同位素交换反应,水有可能为成烃(气)提供氢源,而这种外来氢的同位素组成可能对天然气的氢同位素组成起到关键的作用,使这方面的研究更为复杂(Schoell,1980;Redding 等,1980;刘文汇等,2003)。

不过,近年来,随着氢同位素分析仪器精度的提高、实验方法的渐趋合理,分析技术已经不再成为制约这一方向研究进一步深入的瓶颈。国内的中国科学院广州地球化学研究所、中国科学院兰州地质研究所、中国石油勘探开发研究院廊坊分院、大庆油田等单位引进的最新的氢同位素分析仪已经为这方面的研究提供了基本的保障。

而影响氢同位素组成因素的众多,也为利用氢同位素资料解析各种因素的影响提供了可能。如水介质对成烃产物氢同位素组成的影响,就为利用氢同位素组成识别水介质中的氢是否参与成烃或发生过氢同位素交换反应及贡献量的多少创造了条件。当然,这首先要求定量识别各种因素的影响程度。应该说,有机质成气过程中氢同位素分馏的化学动力学研究正好适应了这一“定量”要求。

正是瞄准这一具有发展潜力和前景的领域,笔者先后申请到教育部博士点基金(有机质成气过程中碳同位素分馏的化学动力学研究及其初步应用)、教育部新世纪优秀人才支持计划基金(成气官能团成气过程中碳同位素分馏的化学动力学研究)、国家自然科学基金(不同水介质条件下有机质成气过程中氢同位素分馏的化学动力学研究及其初步应用)和中国石油风险基金(不同水介质条件下油成气过程中氢同位素分馏的化学动力学研究及其初步应用)等4项基金的资助,开展了有机质、原油、主要成气官能团等成气过程中的碳、氢同位素分馏的实验模拟及其分馏过程的化学动力学定量建模、标定及初步应用的研究工作。

本书在简介同位素及同位素分馏(第一章)的有关基本概念,综述影响天然气碳、氢同位素组成的主要因素(第二章)的基础上,系统介绍了有机质,包括干酪根、油和主要成气官能团,在热模拟实验演化过程中的成气特征及水介质和压力对成气特征的影响(第三章),热演化过程中的碳(第四章)、氢(第五章)同位素分馏作用及其意义;第六章对比评价并优选了目前国内外文献报道的主要有机质成气的化学动力学及同位素分馏模型,介绍了标定模型的原理和方法;第七章建立并标定了系列研究中所有各类样品成气及其碳、氢同位素分馏的化学动力学模型;第八章则探讨了上述模型在松辽盆地、塔里木盆地、四川盆地天然气成因及成藏研究中的可能应用。

本书前言、第六章由卢双舫执笔,第一、五、七章由李吉君执笔,第二、八章由薛海涛执笔,第三、四章由徐庆霞执笔,王民参加了第四、七、八章的部分编写工作,全书由卢双舫统一修改定稿。作为课题组集体劳动成果的结晶,除了上述作者之外,笔者历年指导的部分学生黄光玉、李宏涛、徐立恒、陈方文、翁明阳、刘绍军、郭春萍等也参与了项目的部分研究工作,为本项研究的进展作出了积极的贡献。

尽管本书的初步成果显示,碳、氢同位素分馏的化学动力学定量表征对解析和利用天然气的碳、氢同位素组成蕴涵的成因、成藏信息具有重要的意义,但这方面研究还存在一些不足,并面临不少的挑战。如重烃气的碳、氢同位素分馏模型因为重烃气的裂解而难以建立和标定,水与有机质的氢同位素交换反应对天然气生成过程中氢同位素分馏的影响如何区别和解析出来,天然气生成的化学动力学模型和碳、氢同位素分馏的定量模型如何与母质类型、沉积环境和运移、混源作用模型匹配来区分各种地质作用对天然气组成和同位素组成的影响并更为合理地应用到对天然气的成因和来源的分析、气源对比和成藏历史的解释中,等等。所有这些都还有待于系统、深入的探讨,可以说任重道远。如果本书的出版能够对我国在这一领域的研究和应用有所促进和推动,作者将感到莫大的欣慰。

由于作者水平有限,书中的谬误之处,敬请专家、读者指正。

作者

2009年11月15日

目 录

第一章 同位素与同位素分馏	(1)
第一节 同位素	(1)
第二节 同位素效应与同位素分馏	(3)
第二章 影响天然气碳、氢同位素组成的因素	(9)
第一节 天然气成因对其碳、氢同位素组成的影响	(9)
第二节 有机质母质类型对天然气碳、氢同位素组成的影响	(15)
第三节 热演化作用对天然气碳、氢同位素组成的影响	(20)
第四节 沉积环境对天然气碳、氢同位素组成的影响	(23)
第五节 其他因素影响对天然气同位素组成的影响	(25)
第三章 有机质热解过程中的成气特征	(28)
第一节 样品与实验	(28)
第二节 源岩有机质热解过程中的成气特征	(32)
第三节 油裂解成气过程中的成气特征	(33)
第四节 不同官能团化合物热裂解过程中的成气特征	(36)
第五节 水介质对有机质成气特征的影响	(39)
第四章 天然气生成过程中的碳同位素分馏作用	(52)
第一节 源岩有机质热解成气过程中的碳同位素分馏	(52)
第二节 油成气过程中的碳同位素分馏	(55)
第三节 主要成气官能团热解成气过程中的碳同位素分馏	(57)
第四节 水介质对十八烷裂解成气碳同位素组成的影响	(64)
第五章 天然气生成过程中的氢同位素分馏作用	(69)
第一节 源岩有机质热解成气过程中的氢同位素分馏	(69)
第二节 油成气过程中的氢同位素分馏	(70)
第三节 主要成气官能团成气过程中的氢同位素分馏	(72)
第四节 水介质对氢同位素分馏的影响	(76)
第六章 天然气生成过程中同位素分馏模型比较研究	(81)
第一节 有机质成气(成烃)的化学动力学模型及标定	(82)
第二节 同位素分馏模型	(86)
第三节 主要同位素分馏模型的对比评价及优选	(92)
第七章 天然气生成过程中碳、氢同位素分馏的化学动力学	(110)
第一节 有机质成气的化学动力学模型	(110)
第二节 有机质成气过程中碳同位素分馏的化学动力学模型	(115)
第三节 有机质成甲烷气过程中氢同位素分馏的化学动力学模型	(126)

第八章 同位素分馏化学动力学模型的初步应用 (137)

第一节 碳同位素分馏模型在和田河气田成藏史研究中的应用 (138)

第二节 碳、氢同位素分馏模型在徐家围子地区的应用 (141)

第三节 碳同位素分馏模型在塔中地区天然气藏成藏史研究中的应用 (147)

第四节 碳同位素分馏模型在川东五百梯气田成藏史研究中的应用 (149)

第五节 碳同位素分馏模型在轮古地区天然气藏成藏史研究中的应用 (150)

第六节 碳、氢同位素分馏模型在川东北飞仙关组鲕滩气藏天然气运聚效率
研究中的应用 (151)

第七节 油成气碳同位素分馏模型在塔里木盆地的应用 (153)

参考文献 (156)

第一章 同位素与同位素分馏

第一节 同 位 素

一、同位素的概念与分类

(一)元素

元素是具有相同质子数(核电荷数)的某类原子的总称。元素用元素符号表示,如碳、氢、氧三种元素分别表示为:C,H,O。

(二)核素

核素是指具有一定质子数和一定中子数的某种原子。核素用 ${}^m_n\text{X}$ 形式表达,其中X为相应的元素符号; m 为质量数,即核子数=质子数+中子数; n 为原子序数,即质子数。由于某一元素的原子序数是一定的,因此其常被省略,而表示为 ${}^m\text{X}$ 的形式。例如,氢元素的三种核素表示为 ${}^1\text{H}$, ${}^2\text{H}$ 和 ${}^3\text{H}$,其中 ${}^2\text{H}$ 和 ${}^3\text{H}$ 一般由其专门的符号D和T表示。一种元素的相对原子质量是其所有核素相对原子质量的平均值。

(三)同位素

同位素是具有相同质子数和不同中子数的原子间的互称,即相同元素的不同核素互称同位素。同位素(isotope)一词起源于希腊语,意为“相同的位置”。之所以这样命名,是因为同位素在元素周期表上占据相同的位置。

(四)元素、核素、同位素的联系与区别

(1)元素与核素的说明对象都是原子。元素泛指某类原子,是一类原子的总称,不特指某种原子;核素则特指某种原子。例如,氢元素是氕(${}^1\text{H}$)、氘(D)、氚(T)三种核素的总称,但不特指某种具体的核素,提及氢元素就包括氕(${}^1\text{H}$)、氘(D)、氚(T)三种核素。

(2)同位素则只是相同元素不同核素间的相互称谓,是一种核素相对另一种核素而言,其说明的对象仅仅是核素间的关系,不能单独使用指代某类或某种核素。例如,可以说T是一种放射性核素,而不应说其是一种放射性同位素。只有当需要表达它与 ${}^1\text{H}$,D两种稳定核素关系的时候才能使用“同位素”的概念。例如,可以说T是 ${}^1\text{H}$,D的放射性同位素。目前,“同位素”与“核素”两个概念的混淆现象十分严重,尤其对于工科研究人员,基本没有“核素”的概念,各种文献报道,包括期刊论文、专著甚至教材中,该用“核素”的地方基本全部使用“同位素”取代,很难见到“核素”的字样。比方说经常看到这样的话,“H元素有 ${}^1\text{H}$,D,T三种同位素,其中 ${}^1\text{H}$,D为稳定同位素,T为放射性同位素。”尽管有时这是为了表达上的方便,读者也能理解其中的含义,并且概念认识上的模糊一般不会对科研产生实际的影响,但了解这些概念的区别还是有必要的。

(五)同位素的分类

同位素可以分为放射性同位素(radioactive isotope)和稳定同位素(stable isotope)两大类。凡能自发地放出粒子并衰变为另一种同位素者为放射性同位素。其中有的是长寿命的,有的

是通过天然和人工核反应生成的短寿命放射性同位素。稳定同位素指无可测放射性的同位素。“稳定”是相对的,依赖于放射性衰变期的探测精度(detection limit)。其中,一部分是放射性同位素衰变的最终稳定产物,例如 ^{206}Pb 和 ^{87}Sr 等,称为放射成因同位素(radiogenic isotope);另一部分是天然的稳定同位素,即自核合成以来就保持稳定的同位素,例如 ^1H 和 D , ^{13}C 和 ^{12}C , ^{18}O 和 ^{16}O , ^{34}S 和 ^{32}S 等。稳定同位素大约有300种,而放射性同位素目前已发现大约1200种。

二、同位素丰度(isotope abundance)

(一)绝对丰度

某一同位素在所有各种稳定同位素总量中的相对份额称为绝对丰度,常以该同位素与 ^1H (取 $^1\text{H} = 10^{12}$)或 ^{28}Si ($^{28}\text{Si} = 10^6$)的比值表示。

(二)相对丰度

某一元素中各同位素的百分含量称为相对丰度。

自然界中稳定同位素的丰度在不同地质体中是不同的,有一定的变化范围。引起同位素丰度变化的主要原因有:(1)与核合成有关的过程;(2)放射性衰变;(3)同位素分馏(isotope fractionation)。多数情况下,仅一种同位素处于支配地位,其他为痕量(trace amount)。

三、同位素值的表达和同位素标准

(一)同位素值的表达

一般定义同位素比值 R 为某一元素的重同位素原子丰度与轻同位素原子丰度之比,例如 D/H , $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 等。但实际工作中 R 极难测准,这一方面是因为在测定同位素比值所用的仪器——质谱仪(mass spectrometer)中存在同位素分馏;另一方面是因为同位素地球化学研究中处理的同位素比值变化微小,增加了测定难度。因此,实际工作中对样品同位素值的测量是采用相对测量法,即将待测样品(Sa)的同位素比值 R_{Sa} 与标准物质(St)的同位素比值 R_{St} 作比较。比较结果称为样品的 δ 值,其定义为: $\delta(\text{‰}) = (R_{\text{Sa}}/R_{\text{St}} - 1) \times 1000$,其中 $R_{\text{Sa}}/R_{\text{St}}$ 可看作同位素在待测样品与标准样品间的分馏系数 α (详见下节)。 δ 值的大小显然与所采用的标准有关,所以在进行同位素分析时首先要选择合适的标准,不同样品间的比较也必须采用同一标准才有意义。

(二)同位素标准

对作为同位素标准物质的一般要求是:(1)组成均一,性质稳定;(2)数量相当大,以便长期使用;(3)化学制备和同位素测量的手续简便;(4)大致为天然同位素比值变化范围的中值,以便用于绝大多数样品的测定,或处于变化范围的极值附近,专用于变化很大的样品;(5)可以作为世界范围的零点。当然,由于各种具体原因,每一标准未必都能满足这些条件。目前,国际通用的同位素标准是由国际原子能委员会(International Atomic Energy Agency,简称IAEA)和国家标准和技术研究所(National Institute of Standard and Technology,简称NIST)颁发的。其中,碳同位素标准为PDB(Pee Dee Belemnite)(Craig,1957),为美国南卡罗来纳州白垩纪皮狄组拟箭石化石。尽管PDB标准样品已经用完,但对任何样品的碳同位素组成测定结果仍以PDB为标准进行报道,定义其 $\delta^{13}\text{C} = 0\text{‰}$,其绝对碳同位素比值 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = (11237.2 \pm 90) \times 10^{-6}$ 。氢同位素标准为SMOW(Standard Mean Ocean Water)(Hagmanne等,1970),为标准平均海洋水,定义其 $\delta\text{D} = 0\text{‰}$,其绝对氢同位素比值 $\text{D}/\text{H} = (155.76 \pm 0.10) \times 10^{-6}$ 。

第二节 同位素效应与同位素分馏

一、同位素效应

(一) 同位素效应的概念

由于同位素之间质量的差别所引起的同位素分子物理和化学性质上的差异称为同位素效应(isotope effect)。众所周知,元素原子的电子结构从本质上决定了它的化学性质,而核子或多或少地影响它的物理性质。对某一元素而言,其所有同位素具有相同的电子数和电子分布,因而不容置疑地具有化学性质上的广泛相似性。然而,相似并不意味着相同,质量的不同不可避免地会造成物理化学性质上的一些差别。分子中任一原子被其同位素替代都会产生化学性质的变化。轻元素同位素间的相对质量差较大,因而同位素效应也较为显著。概括起来,同位素组成不同的分子,具有物理化学性质上的定性相同和定量差异。同位素效应的存在使同位素丰度在物理、化学过程中发生规律性的变化,产生同位素分离或分馏。这是开展一切同位素工作的基础。其中,油气同位素地球化学是利用油气同位素分馏规律对油气的生成和成藏过程进行探讨。

(二) 同位素效应的分类

根据同位素效应的定义,按照同位素效应的表现形式或产生机理,可将其分为物理同位素效应、热力学同位素效应和动力学同位素效应,分别代表同位素组成不同的分子在物理、热力学和动力学性质上的差异。

物理同位素效应是指由于同位素质量不同而引起的一系列物理和物理化学性质的差异,如密度、粘度、溶解度、三相点、蒸气压、折射率、热学和电磁学性质、光谱谱线等。物理同位素效应是同位素分析和一些同位素分离工作的基础,目前进行同位素分析工作所用的同位素质谱仪(isotope ratio mass spectrum)就是利用了同位素离子在磁场中的运动速度不同来检测同位素丰度的,而电磁法、离心法、孔膜扩散、质量扩散、热扩散、喷嘴扩散、分子蒸馏、电泳等同位素分离技术也都是利用了物理同位素效应。自然界中广泛存在的蒸发、冷凝、扩散作用都伴随一定程度的物理同位素效应。如油田中较浅井中的 $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ 值较高,是位于下部油层里的 H_2S 向上扩散时,轻组分扩散得快所致;天然气经盖层发生散失会造成剩余气体同位素组成的变重,是轻碳同位素组分的优先散失所致。这些都是物理学同位素效应的体现。

热力学同位素效应是指同位素分子在热力学性质上的差异,主要体现在化学平衡和相平衡过程中,其最重要的是对同位素交换反应平衡常数的研究。热力学同位素效应是轻元素同位素分离的理论基础。目前,对于轻元素同位素化合物的各种热力学性质已进行了足够精密的测定。动力学同位素效应是指化学反应过程中由于同位素组成不同的反应物具有能态上的差异而引起的化学反应速率的不同。如石油、天然气相对其母质——干酪根而言,贫 ^{13}C 和 D ,正是由于干酪根 $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$ 键和 $^1\text{H}-\text{C}-\text{C}-^1\text{H}$ 中 $\text{C}-\text{C}$ 键较 $^{12}\text{C}-^{13}\text{C}$ 键和 $\text{D}-\text{C}-\text{C}-^1\text{H}$ 中 $\text{C}-\text{C}$ 键容易断裂,从而使轻同位素优先断裂进入石油和天然气中。

热力学与动力学同位素效应可归因于分子能量的不同。其效应大小的粗略估计可以由零点能给出(郑永飞等,2000)。根据量子理论,分子能量可用其电子能加上分子的平动能、转动能和振动能来表示:

$$E = E_{\text{电子}} + E_{\text{平动}} + E_{\text{转动}} + E_{\text{振动}} \quad (1-1)$$

式中, $E_{\text{电子}}$ 与核质量无关; $E_{\text{平动}}$ 和 $E_{\text{转动}}$ 受核质量影响很小; 但 $E_{\text{振动}}$, 即组成分子的原子间的振动能量, 则受核质量影响很大, 以双原子分子为例:

$$E_{\text{振动}} = (n + 1/2) h\nu \quad (1-2)$$

$$\nu = (1/2 \pi) (k/\mu)^{0.5} \quad (1-3)$$

式中 n ——振动量子数;
 h ——普朗克常数;
 ν ——分子固有振动频率;
 k ——结合力常数;
 μ ——约化质量。

设两原子的质量分别为 m_1 和 m_2 , 则:

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (1-4)$$

由式(1-2)可见, 分子不能取连续曲线上的任意能量, 而只能取一些分离的能级, 即其能量是量子化的。当 $n=0$ 时, 分子振动能级最低, 为:

$$E_{\text{振动}} = E_0 = \frac{1}{2} h\nu \quad (1-5)$$

该能量称为零点能(Zero point energy, 简称为 ZPE), 即原子处于最低能级。实际上, $E_{\text{振动}}$ 永远不为零, 因此原子核在任何情况下总是振动的。

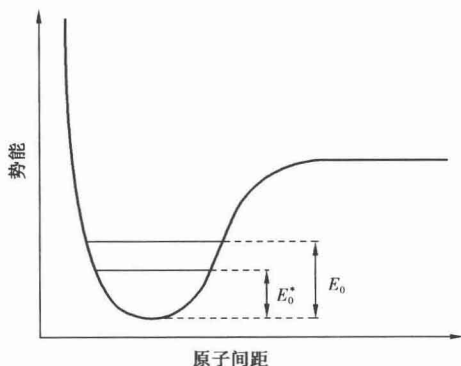


图 1-1 双原子分子的能量与原子间距的关系
 E_0 —轻同位素零点能; E_0^* —重同位素零点能

由于分子固有振动频率 ν 正比于 $(1/m)^{1/2}$, 所以同一元素的重同位素分子的 ν 值小, 比相应的轻同位素的零点能低(图 1-1)。这就意味着重同位素形成的键比重同位素的键要强, 较难破裂, 或者说其离解能较大。因此, 要破坏两种重同位素构成的分子需要较大的能量, 即由重同位素构成的分子比由轻同位素构成的分子稳定。以 H_2 , HD 和 D_2 为例, D_2 的零点能最低, H_2 的零点能相对最高。所以在同一化学反应中, 破坏 $H-H$ 间键较容易, 而破坏 $H-D$ 和 $D-D$ 间键较难, 即 H_2 容易起化学反应, 而 D_2 则相对较难。因此, 在物理和

化学过程中, 含轻同位素的分子比含重同位素的分子更活跃、更容易参与作用。

石油、天然气的生成过程主要涉及热力学同位素效应和动力学同位素效应, 而其运移过程则主要涉及物理同位素效应。

二、同位素分馏

(一) 同位素分馏的概念

由于同位素效应的存在, 各同位素在经历物理、化学或生物作用之后, 将在体系的不同部

分(如不同的相态即液—气、固—气、固—液之间或反应物和产物之间)产生不同比例的分配,造成同位素分馏,即同位素分馏是同位素效应的表现形式。由于同位素效应产生的根本原因是同位素间的核质量差,因此同位素之间相对质量差越大,同位素效应越显著,同位素分馏也就越明显。在所有元素中,氢同位素的质量相对差异最大,其同位素分馏也最显著,一般比其他元素的同位素分馏大一个数量级。

(二) 同位素分馏系数

体系中两个不同部分 A, B 间同位素分馏的程度用同位素分馏系数 α_{AB} 表征。 $\alpha_{AB} = R_A/R_B$, 为 A, B 两个部分同位素比值的比值。当 $\alpha_{AB} = 1$ 时, 两个部分之间不存在同位素分馏。 α_{AB} 越偏离 1, 说明两个部分之间的同位素分馏程度越大。一般除氢同位素外, 其他元素同位素的分馏系数 α 均接近于 1。在实际工作中, 通常采用 $10^3 \ln \alpha$ 来更为直观地表达分馏值的大小, $10^3 \ln \alpha$ 称为同位素分馏值或千分分馏作用(permil fractionation)。

(三) 同位素分馏的种类与形成机理

物理化学上, 可将同位素分馏分为热力学平衡分馏(thermodynamic equilibrium fractionation)、动力学非平衡分馏(kinetic disequilibrium fractionation)和非质量相关分馏(mass independent fractionation)。

1. 热力学平衡分馏

在同位素平衡过程中, 由热力学同位素交换反应所引起的同位素分馏称为热力学平衡分馏。同位素热力学平衡交换反应过程不发生一般的化学变化, 没有宏观意义上的反应物的消耗和生成物的生成, 只是在不同的化学物质、物相间同位素分配发生一定的变化。引起这一系列变化的原因是该元素的各个同位素之间在化学性质上的差异, 与该化合物的热力学参数(如自由能、熵等)有关。同位素平衡可以涉及许多机理很不相同的物理化学过程, 但这些过程最终都达到了同位素分布的平衡状态。一旦同位素平衡状态建立后, 只要体系的其他物理、化学性质不发生变化, 同位素在不同矿物或物相中的分布就维持不变。在讨论同位素平衡分馏时, 可以不考虑同位素分馏的具体机理, 而把所有的平衡分馏都看作是同位素交换反应的结果加以处理(郑永飞等, 2000)。同位素平衡可看作是化学平衡在同位素微观领域的延伸。

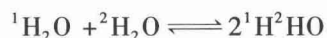
1) 同位素交换反应的方式

同位素交换反应是一种可逆反应, 交换过程中伴随同位素分子键的断开和重新键合。自然界中发生的同位素交换反应主要有三种方式:

(1) 不同的分子间或同一分子的不同相之间的简单同位素交换反应。例如:

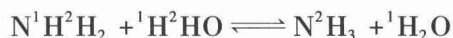
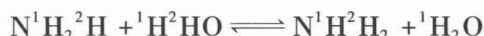
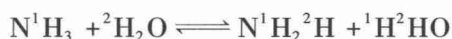


(2) 同种分子中某一元素各种同位素之间的交换反应(又称歧化反应)。例如水同位素分子的歧化反应:



(3) 复杂的同位素交换反应, 指在不同的分子间进行同位素交换反应, 同时每种分子又因歧化反应而有不同的同位素分子(魏菊英等, 1988)。例如, NH_3 和 H_2O 之间的氢同位素交换反应可以有 8 种不同的反应式:





2) 同位素交换反应的机理

同位素交换反应的机理通常可分为两大类:

(1) 缔合机理,即进行同位素交换反应的分子先缔合形成中间络合物,再分解时,便会在两种分子间发生同位素的重新分配,可用下式表示:



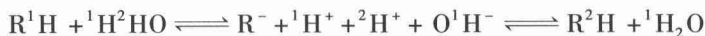
例如二氧化碳和水的交换反应,第一步是溶解在水中的二氧化碳和水络合成极不稳定的碳酸分子,第二步是碳酸分子再分解为二氧化碳和水分子。

(2) 电离机理,即参加同位素交换反应的化合物分子先电离成离子或自由基,然后再重新复合形成新的分子,同时伴随同位素的重新分配,可用下式表示:



对于气体分子,只有在较高温度下电离机理才起作用。

在溶液中,由于溶剂化的作用,电离机理很容易起作用。例如有机物和水中的氢发生同位素交换反应时,就是通过电离机理发生作用的。



式中,R 代表某一有机基团。

3) 影响同位素热力学平衡分馏的因素

影响同位素热力学平衡分馏的因素有:温度、压力、化学成分、物质结构、盐效应(郑永飞等,2000)。

(1) 温度:同位素分馏系数 α 是温度 T 的函数。

(2) 压力:同位素替代前后分子的摩尔体积变化充分大时,则能够引起可测量的同位素分馏。对大多数元素的同位素来说,交换反应引起的摩尔体积变化是很小的,因而很难发现可测量的压力效应。但压力效应对氢同位素的影响较大,以其端元组分(${}^2\text{H}$ 完全取代 ${}^1\text{H}$)为例,摩尔体积减小 0.3%。

(3) 化学成分(键能):一般地,重同位素倾向于富集在分子键性强的化合物中。例如,对于 H_2O 和 H_2S 之间的氢同位素交换反应:



因为 $\text{H}-\text{O}$ 键比 $\text{H}-\text{S}$ 键强,所以 ${}^2\text{H}$ 富集在水分子中。

(4) 物质结构: 结构的变化能够引起原子间相互作用的变化, 从而引起振动频率的变化。例如, 在热力学平衡条件下, SiO_2 同质多像变体的 ^{18}O 富集顺序为: 鳞石英 > 方石英 > β -石英 > α -石英 > 柯石英 = 超石英; 在平衡条件下, 水的三种不同物态 ^2H 和 ^{18}O 富集顺序为: 冰 > 水 > 水蒸气。

(5) 盐效应: 这是由于围绕阳离子的水分子和纯水分子的振动频率不同, 从而导致了同位素性质的不同。例如, 相对于 CO_2 纯水体系, CO_2 与加入了 MgCl_2 , AlCl_3 , HCl 和 LiCl 的水溶液体系氧同位素平衡交换反应, 使 CO_2 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值下降; 而当水溶液中加入的是 CaCl_2 时, 则 CO_2 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值增加, 并且这种增减幅度大体与溶液的物质浓度成正比。

2. 动力学非平衡分馏

动力学非平衡分馏是指因同位素分子反应速率不同引起的、偏离同位素平衡而与时间有关的分馏, 即同位素在不同化学物质、物相之间的分配随时间和反应进程而不断变化。自然界的许多同位素分馏具有化学动力学性质, 例如单向化学反应、蒸发、扩散和生物过程等(郑永飞等, 2000)。

地质过程中的同位素动力学分馏主要有以下几种形式: 瑞利分馏、化学反应、固体中的扩散、均相体系中的同位素交换、非均相体系中的同位素交换(郑永飞等, 2000)。

不同类型的物理、化学、生物过程的动力学性质都能引起同位素的动力学分馏。一般地说, 下述两种情况都能产生同位素动力学分馏。一种情况是在矿物形成时, 形成的矿物与体系之间本来就没有达到同位素平衡。例如, 由于晶出矿物本身的同位素均一化速度太慢, 跟不上晶体的生长速度, 造成先晶出的部分与后晶出的部分具有不同的同位素组成; 或者由于晶体形成时, 同位素在反应体系中的扩散速度跟不上晶体的生长速度, 造成同位素在晶体表面附近与整个体系之间的分布不均匀。在这两种条件下, 析出的晶体与体系之间都没有达到同位素平衡。又如一些缓慢的过程, 像厌氧菌将硫酸盐还原为硫化物的过程, 反应没有进行到底, 反应物与产物之间就没有达到同位素平衡。另一种情况是矿物形成时, 形成的矿物与体系达到了同位素平衡, 但在矿物形成后, 由于外界条件发生变化, 比如温度的变化、新组分的加入或原有组分的逸散等, 在新的条件下, 形成的矿物要发生同位素交换再平衡作用。矿物的这种再平衡作用往往没有达到新的平衡状态, 并且还常常伴有另外的反应过程, 这类过程也具有同位素动力学分馏的性质。

相分离过程常常出现在自然界和实验室研究中, 是在开放体系中进行的一种动力学非平衡分馏, 例如海水蒸发、水汽冷凝、岩浆去气和结晶分异等。然而, 在相分离过程中, 体系中的两相物质在分离前的瞬间仍然处于热力学同位素平衡状态, 称为瞬时平衡状态。一旦某一物相离开平衡区域, 两相之间不再发生同位素交换, 结果两相物质的同位素组成将随分离过程的进行不断地发生变化。这样, 不仅对于分离而去的物质, 而且对于留在体系中的物质, 它们的同位素组成均发生一定规律的变化, 具体取决于相分离时的温度、化学成分和分离物质的数量。对于分离的物相和留在体系内的物相而言, 两者之间的同位素分馏并不处于热力学平衡状态, 而是一种动力学非平衡分馏。

3. 非质量相关分馏

一般来说, 同位素的质量差越大, 同位素分馏效应也越大, 即同位素交换反应服从质量相关定则, 这在三同位素体系中特别突出(郑永飞等, 2000)。对于小的同位素分馏(小于 20‰), 三同位素体系的同位素比值是各种同位素质量倒数之差的函数。例如, 对于分子氧

$^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 和 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, 大多数地球样品 $\delta^{17}\text{O}/\delta^{18}\text{O} \approx (1/32 - 1/33)/(1/32 - 1/34) = 0.515$ 。因此, 若以 $\delta^{17}\text{O}$ 对 $\delta^{18}\text{O}$ 作图, 应构成斜率为 0.515 的直线, 称之为质量相关分馏线或质量分馏线。系数的具体值取决于相对分子质量, 对于原子氧为 0.529, 对于高相对分子质量的物质为 0.500。对地球和月球样品的氧同位素分析发现, 绝大多数数据确实落在这样一条直线上。

Clayton 等(1973)发现, Allende 碳质球粒陨石中白色包体的氧同位素分析数据落在一条斜率为 1 的直线上, 显然不符合质量相关定则, 认为是核过程的结果。随后, Mauersberger (1981)发现, 在地球大气的平流层上部, 臭氧层富集重同位素, $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 的富集比预期值高 40‰。在 20 ~ 35km 高空收集的 CO_2 也表现出非质量相关分馏(Thiemens 等, 1991)。在若干大气圈分子例如 O_3 , CO_2 , NO_2 , CO 和硫酸盐气溶胶中, 均已观察到这种非质量相关的同位素分馏。这种不服从质量相关分馏的同位素分布称为非质量相关分馏。

实验室研究表明, 在放电或激光作用下可以发生非质量相关分馏。Thiemens 和 Heidenreich (1983)在氧气通过放电生成臭氧的实验中证明, 所生成臭氧富 ^{18}O 而残余 O_2 富 ^{16}O 。以实验前的 O_2 为标准, 计算了 O_3 和残余 O_2 的 $\delta^{17}\text{O}$ 对 $\delta^{18}\text{O}$ 值, 并以 $\delta^{17}\text{O}$ 对 $\delta^{18}\text{O}$ 为坐标作图, 得到一条斜率为 1 的直线。随后, 他们在 CO_2 放电分解为 $\text{CO} + \text{O}_2$ 的实验中, 又发现生成的 O_2 富 ^{18}O , 且有 $\delta^{17}\text{O} \sim \delta^{18}\text{O}$ 的非质量相关关系。由于在实验条件下重复了非质量分馏现象, 因此可以从光化学反应动力学角度提出一些不同于核过程的模式机制来解释陨石和地球平流层中的非质量相关分馏(Robert 等, 1988), 这为研究行星大气圈和早期太阳系中的各种物理化学过程提供了有力武器(Thiemens, 1999)。

第二章 影响天然气碳、氢同位素组成的因素

天然气的碳、氢同位素组成的值域范围很广,如我国烷烃气的 $\delta^{13}\text{C}$ 分布范围约为 $-93\text{‰} \sim -10\text{‰}$,而我国甲烷的氢同位素组成(δD)的变化范围可介于 $-312\text{‰} \sim -83\text{‰}$ 之间(戴金星等,1992,1993,1995;任怀强等,2005;宋岩等,1998,2005;陈践发等,1995)。这与它受到众多因素的影响有关。这些因素包括天然气的成因、母质类型、热演化程度、沉积环境、混合、扩散、水溶、运移过程中的分馏作用等等。认识影响天然气碳、氢同位素组成的因素及各因素可能的影响幅度和范围,是利用有关碳、氢同位素分析数据判识原生因素(继承效应,如天然气的成因或母质类型)和次生因素(如热演化程度、次生改造)对同位素组成的贡献幅度的前提,而这是利用同位素组成数据判识天然气成因、演化及运移、成藏史的基础。因此,本章综述了影响天然气碳、氢同位素值的各种因素,以此加深对天然气同位素数据的了解,从而在天然气研究和勘探中能更好地利用同位素数据来判识天然气的成因,鉴别其生成环境、母质类型及成熟度,进行气源对比,讨论油气的次生变化,研究油气运移、聚集、成藏史及混源情况等。

第一节 天然气成因对其碳、氢同位素组成的影响

根据生成天然气的原始物质来源不同,可将天然气划分为无机成因气、有机成因气,不同成因的天然气具有不同的同位素值特征。

一、无机成因气

无机成因气系指不涉及有机物质反应的一切作用和过程所形成的气体。它包括地球深部岩浆活动、变质作用、无机矿物分解作用、放射作用以及宇宙空间所形成的气体。

从目前的资料来看,无机成因甲烷碳同位素组成明显偏重, $\delta^{13}\text{C}_1$ 在 $-44.9\text{‰} \sim -1.0\text{‰}$ 之间,一般应大于 -30‰ 。

戴金星等(2008)通过对国内外文献综合分析(表2-1),认为在中国、俄罗斯、加拿大、美国、菲律宾、新西兰、希腊、土耳其、瑞典、冰岛、丹麦(格陵兰)和东太平洋中脊均发现了有确切地球化学证据的无机成因的甲烷或烷烃气。

表 2-1 世界各地无机成因甲烷碳同位素值

地点	$\delta^{13}\text{C}_1, \text{‰}$	资料来源
中国云南省腾冲县澡塘河温泉	$-29.3 \sim -16.6$	戴金星等(1995)
中国云南省腾冲县黄瓜箐温泉	-20.5	
中国云南省腾冲县硫磺塘	-20.2	
中国云南省腾冲县大滚锅温泉	-19.5	
中国云南省腾冲县小滚锅温泉	-20.6	
中国云南省腾冲县叠水河冷泉	-30.0	
中国云南省弥渡县石咀温泉	-28.4	
中国云南省腾冲县珍珠泉	-21.2	