

川西北地区中泥盆统富孢子体烃源岩生气潜力 与生烃动力学参数

吴子瑾^{1,2}, 周 秦^{1,3}, 李腾飞^{1,3}, 纪 随^{1,3}, 田 辉^{1,3*}

(1. 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, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院深地科学卓越创新中心, 广东 广州 510640)

摘 要: 川西北泥盆系已成为四川盆地天然气勘探开发的重要层系之一, 对于该区烃源岩的关注也逐渐增多, 但相关生气研究仍比较少。本研究对新发现的中泥盆统富孢子体烃源岩开展了有机岩石学和黄金管-高压釜热模拟等实验, 明确了该类烃源岩的生气潜力与特征, 并获取了相应的生气动力学参数和甲烷碳同位素分馏动力学参数。结果表明, 中泥盆统富孢子体烃源岩中孢子体含量异常丰富, TOC 含量高(5.65%~14.24%), 有机质以 I-II 型干酪根为主, 封闭体系下 C₁₋₅ 总气最高产率为 399.7 mL/g (每克 TOC 的产率, 下同)。C₁₋₅ 总气生成的频率因子为 $2.84 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$, 离散型活化能分布范围在 213.5268~314.0100 kJ/mol 之间, 活化能主峰为 280.5156 kJ/mol。甲烷生成的频率因子为 $4.72 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$, 高斯型分布的活化能均值 μ 为 280.5156 kJ/mol, 方差 σ 为 29.3076 kJ/mol, 活化能分布在 221.9004~339.1308 kJ/mol 之间。甲烷 ¹³C₁ 和 ¹²C₁ 生成活化能差值(ΔE)最大为 280.5156 J/mol, 最小为 91.8165 J/mol, 生成甲烷母质的初始碳同位素为-28.1‰。地质条件下的天然气生成与甲烷碳同位素分馏模拟结果表明, 该套烃源岩可能是川西北泥盆系气藏中天然气的来源之一。以上认识为研究区下一步天然气勘探提供了新思路。

关键词: 烃源岩; 孢子体; 热模拟实验; 生气动力学; 四川盆地

中图分类号: P593 文献标志码: A 文章编号: 0379-1726(2022)05-0516-12

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2022.05.001

Gas generation potential and kinetic parameters of Middle Devonian sporinite-rich source rocks in the northwest Sichuan Basin

WU Zijin^{1,2}, ZHOU Qin^{1,3}, LI Tengfei^{1,3}, JI Sui^{1,3}, TIAN Hui^{1,3*}

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. CAS Center for Excellence in Deep Earth Science, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract: The Devonian has become one of the important strata for natural gas exploration in the northwest Sichuan Basin. Progressively more attention has been paid to the source rocks in this area, but there are still few relevant studies on the gas generation potential. Based on organic petrology and pyrolysis experiments, the geochemical and organic petrological signatures and the gas generation potential of the newly discovered Middle Devonian sporinite-rich source rock were investigated. The kinetic parameters of gas generation and the methane carbon isotope fractionation were also determined. The results showed that the Middle Devonian source rocks investigated here have high TOC contents of 5.65%–14.24%, with extremely abundant sporinites, and that the organic matter is dominated by type I and II kerogen. The maximum yield of C₁₋₅ is 399.7 mL/g (normalized to per

收稿日期: 2021-11-03; 改回日期: 2021-11-29

项目资助: 国家杰出青年科学基金(41925014)、十三五油气专项课题(2017zx05008-002-004)和中石油西南油气田项目(XNY-页岩院-JS2021-49)联合资助。

第一作者简介: 吴子瑾(1994-), 男, 博士研究生, 从事油气地球化学和石油地质学研究。E-mail: 921940257@qq.com

通信作者: 田辉(1977-), 男, 研究员, 从事油气地球化学和石油地质学研究。E-mail: tianhui@gig.ac.cn

gram TOC), indicating a high gas generation potential. The frequency factor of C_{1-5} gas generation was $2.84 \times 10^{14} s^{-1}$, and the activation energy ranged from 213.5268 to 314.0100 kJ/mol, with a peak value of 280.5156 kJ/mol. The frequency factor of methane generation was $4.72 \times 10^{14} s^{-1}$, and the mean value of the Gaussian-type activation energy distribution was 280.5156 kJ/mol, with a variance σ of 29.3076 kJ/mol, and the activation energy ranged from 221.9004 to 339.1308 kJ/mol. The maximum value of the activation energy difference (ΔE) between $^{13}C_1$ and $^{12}C_1$ generation was 280.5156 J/mol, and the minimum value was 91.8165 J/mol, and the initial carbon isotope value of the methane parent material was -28.1% . The geological model of gas generation and methane carbon isotopic fractionation suggests that the gas generated from the sporinite-rich source rock in the Middle Devonian is likely an important source of the Devonian natural gas discovered in the northwest Sichuan Basin, which provides new insight for further gas exploration.

Key words: source rock; sporinite; pyrolysis experiment; gas generation kinetics; Sichuan Basin

0 引 言

川西北地区油气勘探历史悠久,如今已成为四川盆地天然气勘探开发的重要区域之一(黄第藩和王兰生, 2008; 杨跃明等, 2018)。其中,位于川西北地区双鱼石构造的双探 3 井在中泥盆统观雾山组白云岩储层获得了日产 $11.6 \times 10^4 m^3$ 的工业气流,展示了泥盆系具有良好的天然气勘探前景(谢增业等, 2018; 魏国齐等, 2019)。近年来,对于泥盆系烃源岩的研究也逐渐增多,但由于川西北地区构造复杂,泥盆系野外露头出露较少,对烃源岩的认识仍有一定争议。如赵洁等(2018)认为川西北地区泥盆系发育有机质丰度高的海相烃源岩,但胡国艺等(2021)则认为观雾山组-金宝石组-养马坝组虽存在烃源岩,但其 TOC 含量整体偏低,为差-中等烃源岩。同时,在泥盆纪初期,中国南方的古地理和植被均发生了显著变化,沉积环境由浅海向滨岸和过渡相转变(Dai et al., 2012; 邱中建等, 2012),植物生长区域由浅海向陆缘转移,成煤植物也由低等到高等演化,进而导致生烃母质开始由腐泥质向腐殖质转变(Dai et al., 2006)。因此,关于泥盆系烃源岩生烃母质及其生气潜力的研究十分重要,但由于中国南方已发现的泥盆系烃源岩样品成熟度都较高,故相关研究还较少。

目前,前人已对云南禄劝中泥盆统角质残植煤的有机岩石学和地球化学特征进行了深入研究,在角质体的生烃潜力与生烃特征方面取得了系列成果(Han, 1989; 盛国英等, 1991; 程顶胜等, 1997; 权彪和韩德馨, 1998; 刘德汉等, 2000; Dai et al., 2006; 刘文斌等, 2008)。最近,笔者在川西北龙门山断裂带金子山地区中泥盆统金宝石组内发现了富孢子体的低熟泥岩夹层,虽然其在金子山地区厚度分布较为

局限,但不能排除其在川西北其他地区的广泛存在(赵洁等, 2018)。同时,孢子体属于生烃能力较好的显微组分,在高-过成熟度阶段形成的油型气可作为川西北地区泥盆系天然气藏的潜在气源之一。鉴于此,本研究在对川西北地区中泥盆统富孢子体烃源岩有机岩石学和地球化学分析的基础上,利用黄金管-高压釜热模拟实验研究其生气潜力和热解气体的地球化学及 C 同位素特征,并获取了天然气生成的生烃动力学参数和甲烷 C 同位素分馏动力学参数,以期为今后川西北地区泥盆系天然气勘探提供技术支撑。

1 研究样品与实验方法

1.1 研究样品

本研究样品采自川西北地区龙门山断裂带金子山地区(图 1a),采样层位是中泥盆统金宝石组砂岩地层中的泥岩夹层(图 1b)。金宝石组岩性主要以中至细粒石英砂岩、粉砂岩夹泥岩为特征,常见滨海波痕及斜层理,为典型滨浅海相沉积(刘春等, 2010),在附近的天井山背斜下泥盆统平驿铺组内发育丰富的沥青和油砂(周文等, 2007; 邓虎成等, 2008; 刘春等, 2010)。

1.2 实验方法

烃源岩样品粉碎至 100 目后在 Vinci RockEval™ 6(Standard)仪器上完成岩石热解实验。烃源岩总有机碳(TOC)测定在 Leco CS-200 碳硫分析仪上完成,测试之前首先用稀盐酸去除样品中的碳酸盐岩矿物。将烃源岩样品用盐酸和氢氟酸交替处理,加入无砷锌粒除去黄铁矿,分离出干酪根用于黄金管热解实验,干酪根的具体制备过程见 Durand and Nicaise (1980)。

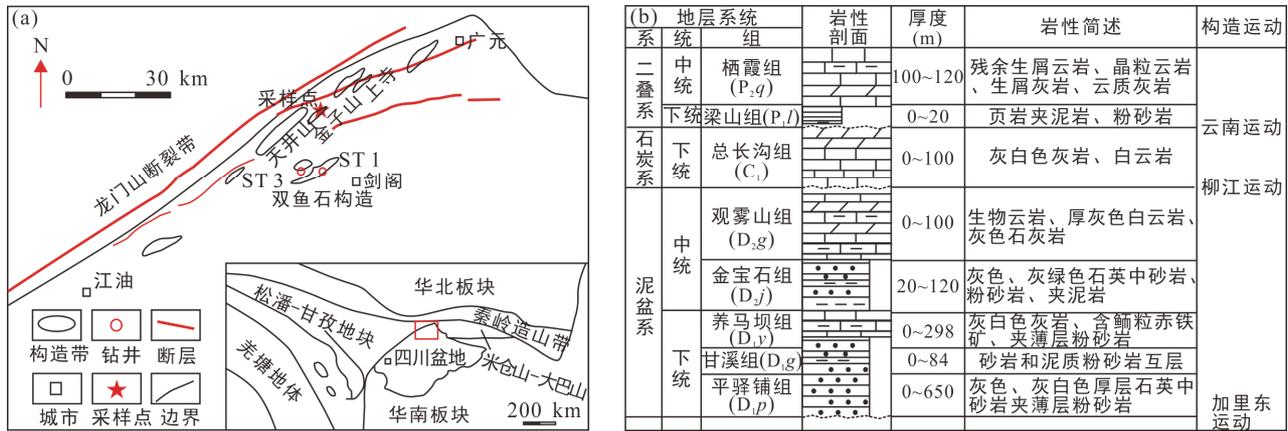


图 1 样品采集位置(a)和川西北地区上古生界地层综合柱状图(b)(据杨跃明等, 2018 修改)

Fig.1 Maps of sampling location (a) and stratigraphic column of Upper Paleozoic strata (b) in the northwest Sichuan Basin

有机岩石学分析包括光学显微镜和扫描电镜观察。挑取具有新鲜断面的小块岩样制成光片。显微组分分析在 Leica DM 2500P 光学显微镜上完成, 荧光观察采用蓝光激发。镜质体反射率在 CRAIC 508 PV 光度计上进行测定。扫描电镜观察通过配备能谱仪 (EDS) 的高分辨率场发射扫描电镜 (FE-SEM, Hitachi S-8000) 完成。为了获得高光滑度的样品表面, 使用 IM4000 Ar 离子研磨仪进行抛光。FE-SEM 观察的工作距离为 3.8~4 mm, 工作电压为 1.5 kV。孢子体和矿物 EDS 分析的工作距离为 15 mm, 工作电压为 15 kV。

干酪根热解实验采用黄金管封闭体系生烃动力学实验装置 (Pan et al., 2006; Hill et al., 2007)。先将样品装入黄金管, 在 Ar 保护下密封, 然后将密封管放入不锈钢压力容器中, 在热解过程中压力保持在 50±2 MPa 左右。程序热解温度为 300~600 °C, 升温速率为 2 °C/h 和 20 °C/h。当热解温度达到设定温度时, 将反应釜从热解炉中取出并淬火后冷却至室温, 然后将黄金管取出。

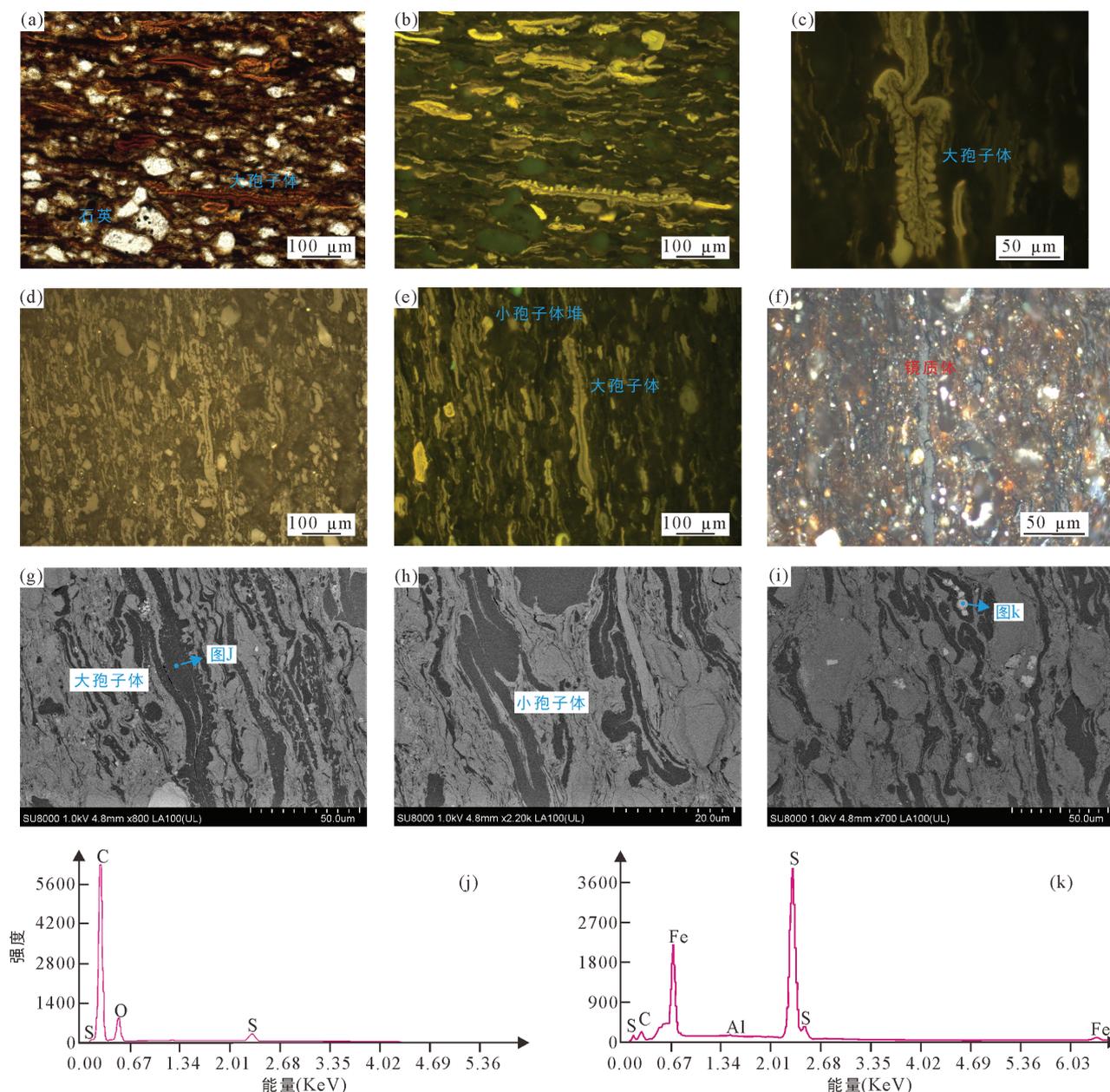
黄金管中微量气体的收集和定量方法见 Pan et al. (2006)。气体的组分分析采用安捷伦 7890N-Watson 色谱仪, 使用 Poraplot Q 型色谱柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm), 用 He 作载气。升温程序: 初始温度 50 °C, 恒温 2 min, 再以 4 °C/min 的速率升至 180 °C, 恒温 15 min。气体产率采用外标法进行定量 (Pan et al., 2006), 单位为 mL/g, 气体体积对应的温度和压力分别为 20 °C 和 101.325 kPa。甲烷、乙烷和丙烷的 C 同位素分析在 Delta plus XL GC-IRMS 同位素质谱仪上完成, 分析误差小于 ±0.3‰ (PDB)。采用 Poraplot Q 型色谱柱 (30 m×0.32 mm×0.25 μm),

用 He 作载气; 升温程序: 初始温度 50 °C, 恒温 3 min, 再以 15 °C/min 的速率升至 190 °C, 恒温 7 min。

基于平行一级反应动力学模型, 本研究采用离散分布活化能模型计算 C₁₋₅ 气体的生成动力学参数, 根据两种不同升温速率下的气体产率随热解温度变化曲线, 利用 Kinetics 2000 软件拟合得到。甲烷 C 同位素分馏动力学参数利用 GOR-isotope 软件拟合得到, 基本原理是将甲烷分为 ¹³C₁ 与 ¹²C₁ 两种组分, 其生成的活化能之差 (ΔE) 与 ¹²C₁ 活化能的关系呈 “S” 型分布。通过拟合实验测定的甲烷 C 同位素值, 能够分别计算出 ¹³C₁ 与 ¹²C₁ 生成的活化能, 具体原理与方法见 Tang et al. (2000)。

2 有机岩石学和地球化学特征

由于研究样品取自砂岩夹层中, 显微镜下可见少量的石英颗粒 (图 2a、b)。值得注意的是, 云南禄劝煤中虽然也含有孢子体但是其主要显微组分为角质体 (Dai et al. 2006), 而本研究样品中的孢子体却异常丰富, 视域中 80% 以上的显微组分为孢子体 (图 2b), 只含有约 5%~10% 的镜质体, 有机质以 I-II 型干酪根为主。样品中的孢子体包括大孢子体和小孢子体, 大小范围可由小于 20 μm 至大于 200 μm 不等 (图 2c~e)。在透射光下, 孢子体呈橙黄色, 反射光下呈正高突起, 油浸反射光下颜色比镜质体深, 为灰黑色, 具有黄和橙黄色荧光 (图 2b、c、e、f)。小孢子体成堆发育 (图 2d、e), 大孢子体一般具有瘤状纹饰, 孢子壁较厚 (图 2g), 有的孢子体腔内含有的伴生黄铁矿 (图 2i~k)。



(a、b) 大孢子体透射光和对对应荧光; (c) 大孢子体荧光照片, 具瘤状纹饰; (d、e) 小孢子体堆反射光和对对应荧光; (f) 油浸反射光下长条状镜质体; (g) 大孢子体, 具瘤状纹饰; (h) 小孢子体; (i) 孢子体和黄铁矿; (j) 孢子体能谱图; (k) 黄铁矿能谱图。

图 2 富孢子体烃源岩显微组分照片和扫描电镜图像
Fig.2 Microscopic and SEM maceral images of sporinite-rich source rock

烃源岩和干酪根样品的 TOC 和 Rock-Eval 岩石热解结果列于表 1。5 块烃源岩样品 TOC 含量介于 5.65%~14.24%之间, 游离烃(S_1)为 0.86~3.08 mg/g, 热解烃(S_2)为 31.07~90.74 mg/g, 氢指数(HI)为 519~734 mg/g(每克 TOC 中的热解烃量, 下同), 氧指数(OI)为 4~17 mg/g (每克 TOC 中的热解产生 CO_2 量, 下同), T_{max} 为 420~428 °C, 实测镜质体反射率 R_o 为 0.60%, 表明处于低成熟阶段。陈建平等(2006)从吐哈盆地侏罗系煤中分离出的孢子体的 HI

值在 330~350 mg/g 之间, 而刘德汉等(2000)从加拿大泥盆系采集的孢子体的 HI 值高达 593 mg/g, 与本研究样品结果较为一致。利用烃源岩样品(S-5)制备的干酪根样品(K-5)的 S_1 值为 1.92 mg/g, S_2 值为 414.31 mg/g, HI 值为 602 mg/g, T_{max} 值为 421 °C。干酪根的 C 同位素是进行油气源对比的重要依据之一, 主要与原始有机质的来源及沉积环境有关, 而热成熟作用并不会明显改变干酪根的同位素组成(王大锐, 2000)。本研究样品的干酪根 C 同位素为 -24.7‰,

重于相邻地区上覆地层观雾山组泥灰岩的干酪根 C 同位素(平均为-29.3‰, 赵洁等, 2018)。值得注意的是, 云南禄劝中泥盆统残植煤的 C 同位素(-20.4‰)也比同剖面同层位泥灰岩的干酪根 C 同位素重约 10‰(刘文斌等, 2008), 这可能与这一时期特殊的有机质来源或沉积环境有关, 今后还需进一步研究。

表 1 富孢子体烃源岩基础地球化学参数

Table 1 Basic geochemical parameters of sporinite-rich source rocks

样品	TOC (%)	T_{max} (°C)	S_1 (mg/g)	S_2 (mg/g)	S_3 (mg/g)	HI (mg/g)	OI (mg/g)	$\delta^{13}C$ (‰)
S-1	13.36	423	2.73	69.28	2.25	519	17	/
S-2	12.9	420	3.08	68.14	1.99	528	15	/
S-3	6.97	428	0.99	51.19	0.43	734	6	/
S-4	5.65	420	0.86	31.07	0.52	550	9	/
S-5	14.24	420	2.25	90.74	0.56	637	4	/
K-5	68.83	421	1.92	414.31	4.77	602	7	-24.7

注: S-1~S-5 为烃源岩样品, K-5 为干酪根样品; “/”表示没有数值。

表 2 黄金管热模拟实验裂解气态烃类产率

Table 2 Gas hydrocarbon yield from the gold tube pyrolysis experiment

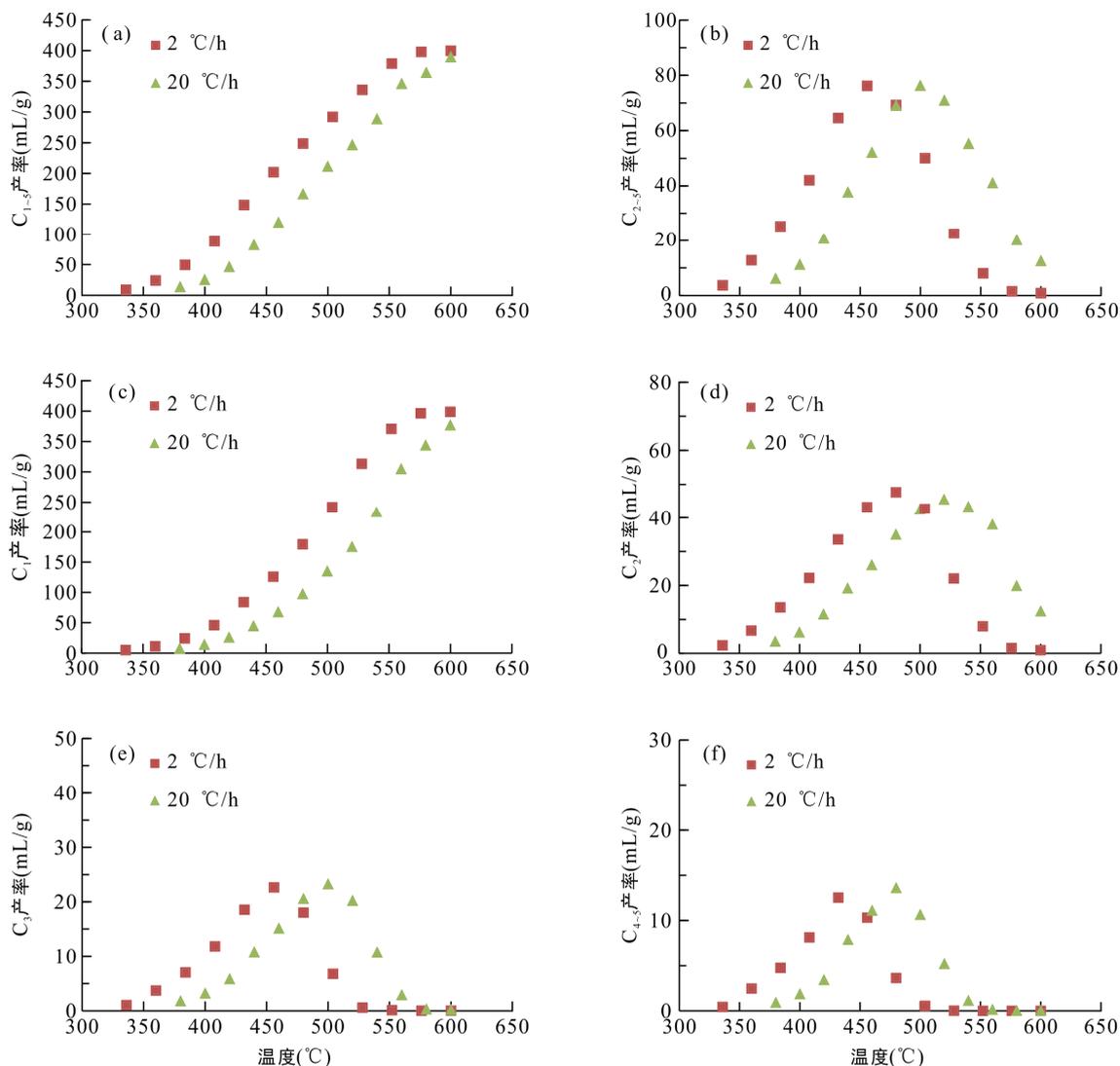
温度 (°C)	Easy R_o (%)	C_1	C_2	C_3	iC ₄	nC ₄	iC ₅	nC ₅	C_{2-5}	C_{1-5}	iC ₄ /nC ₄	iC ₅ /nC ₅
升温速率(20 °C/h)												
380	0.77	7.39	3.42	1.76	0.15	0.52	0.08	0.15	6.08	13.47	0.29	0.53
400	0.89	13.83	6.16	3.21	0.31	1.00	0.21	0.32	11.21	25.04	0.31	0.66
420	1.06	25.63	11.44	5.85	0.49	1.92	0.36	0.64	20.70	46.33	0.26	0.56
440	1.28	44.41	19.07	10.77	1.03	4.19	0.89	1.74	37.69	82.10	0.25	0.51
460	1.53	67.75	25.93	15.11	1.68	5.85	1.23	2.32	52.12	119.87	0.29	0.53
480	1.81	97.28	34.94	20.56	2.31	7.24	1.46	2.58	69.09	166.37	0.32	0.57
500	2.12	134.85	42.43	23.24	2.68	5.94	0.89	1.11	76.29	211.14	0.45	0.80
520	2.48	175.34	45.51	20.19	2.31	2.62	0.15	0.11	70.89	246.23	0.88	1.36
540	2.84	233.34	43.40	10.72	0.819	0.258	0.030	0.0259	55.25	288.59	3.17	1.16
560	3.2	304.86	38.01	2.91	0.0882	0.0480	0.0064	0.0065	41.07	345.93	1.84	0.98
580	3.57	343.85	19.88	0.29	0.0036	0.0098	0.0018	0.0020	20.19	364.04	0.37	0.90
600	3.88	376.76	12.39	0.15	0.0028	0.0071	0.0016	0.0019	12.55	389.31	0.39	0.84
升温速率(2 °C/h)												
336	0.73	4.99	2.25	1.03	0.09	0.25	0.034	0.058	3.71	8.70	0.36	0.59
360	0.86	11.22	6.63	3.73	0.34	1.36	0.26	0.49	12.81	24.03	0.25	0.53
384	1.08	24.31	13.48	7.06	0.65	2.61	0.52	0.98	25.30	49.61	0.25	0.53
408	1.36	46.05	22.11	11.82	1.14	4.44	0.90	1.60	42.01	88.06	0.26	0.56
432	1.69	83.93	33.50	18.54	2.05	6.68	1.40	2.39	64.56	148.49	0.31	0.59
456	2.08	125.83	43.24	22.65	2.63	5.90	0.76	1.01	76.19	202.02	0.45	0.75
480	2.53	179.33	47.65	18.01	1.90	1.60	0.071	0.048	69.28	248.61	1.19	1.48
504	2.99	241.96	42.71	6.80	0.452	0.081	0.0087	0.007	50.06	292.02	5.58	1.24
528	3.46	313.50	21.98	0.57	0.012	0.014	0.0033	0.003	22.58	336.08	0.86	1.10
552	3.85	370.87	7.89	0.14	0.0039	0.0051	0.0016	0.0022	8.04	378.91	0.76	0.73
576	4.19	396.33	1.487	0.026	0.0014	0.0025	0.0013	0.0019	1.52	397.85	0.56	0.68
600	4.45	398.81	0.834	0.013	0.0007	0.0022	0.0010	0.0019	0.85	399.66	0.32	0.53

注: iC₄. 异丁烷; nC₄. 正丁烷; iC₅. 异戊烷; nC₅. 正戊烷; Easy R_o 值参考自 Sweeney and Burnham (1990)。

3 干酪根气态烃生成特征

3.1 气体产率特征

干酪根的气态烃产率数据见表 2。两种升温速率下 C_{1-5} 总气态烃的累积产率均随热解温度的升高而增加(图 3a), 而重烃气 C_{2-5} 产率随着温度升高呈现出先升后降的特征(图 3b)。以 2 °C/h 升温速率为例, C_{1-5} 气体在 600 °C 时最高产率为 399.66 mL/g, 而 C_{2-5} 重烃气体产率在 456 °C 时达到最高值, 为 76.19 mL/g。随着温度的增加, C_{2-5} 重烃气体的裂解速率大于其生成速率, 产率逐渐降低, 到 600 °C 时降至 0.85 mL/g。图 3 还显示, 在实验温度相同时, 快速升温速率(20 °C/h)下烃类气体的产率比慢速升温速率(2 °C/h)下烃类气体的产率低, 反映烃类气体的生成符合时间与温度补偿效应。

图3 干酪根裂解 C_{1-5} 总气和各气态烃组分产率特征Fig.3 Yield changes of total gaseous hydrocarbons (C_{1-5}) and individual gaseous hydrocarbons with pyrolysis temperature

甲烷(C_1)累积产率随热解温度的升高而增加(图3c)。在最高热解温度(约600 °C), 20 °C/h升温速率下甲烷累积产率为376.76 mL/g, 在2 °C/h升温速率下甲烷累积产率为398.81 mL/g(表2)。乙烷(C_2)、丙烷(C_3)以及丁烷和戊烷(C_{4-5})的产率均随实验温度的升高先增加再降低(图3d~f)。以2 °C/h升温速率实验为例, 乙烷的产率在480 °C达到最高值47.65 mL/g, 丙烷的产率在456 °C达到最高值22.65 mL/g, 但丁烷和戊烷产率在408~456 °C就达到最高值12.52 mL/g。总体而言, 分子量越高的产物其最高产率所对应的温度越低, 反映了在干酪根热裂解过程中, 高分子量产物优先生成的同时也优先裂解(Tang et al. 2000; Wang et al. 2013)。

3.2 气体组成特征

封闭体系下低成熟干酪根生成天然气的过程可

分为干酪根初次裂解和原油的二次裂解。在干酪根初次裂解过程中, 甲烷的生成速度普遍快于乙烷, 导致 C_1/C_2 值逐渐增大, 而 C_2/C_3 值基本保持不变(甚至降低), 而在原油二次裂解过程中, C_1/C_2 值增长幅度较小, C_2/C_3 值快速增加。总体而言, $\ln(C_1/C_2)$ 与 $\ln(C_1/C_2)$ 值的演化在两种升温速率下可划分为4个不同阶段(图4)(Prinzhofer and Huc, 1995; Wang et al. 2013; Zhao et al. 2018)。以2 °C/h升温速率为例, 第1个阶段从336 °C到360 °C, $\ln(C_1/C_2)$ 和 $\ln(C_1/C_2)$ 值随温度升高而降低, 这是因为干酪根发生初次裂解, 不同气体的优先生成顺序为 $C_3 > C_2 > C_1$; 第2个阶段从360 °C到432 °C, 也对应着干酪根初次裂解阶段, 干酪根裂解产生的甲烷比乙烷多, $\ln(C_1/C_2)_2$ 值逐渐增加, 但 $\ln(C_1/C_2)$ 值保持稳定, 甲烷显著增加的原因主要是干酪根芳香环中甲基和支链甲基的

裂解;第3个阶段发生在432~528 °C之间,甲烷和乙烷的产率显著提高,与干酪根生成的原油发生二次裂解生气有关(Prinzhofer and Huc, 1995);第4个阶段从528 °C到600 °C,该阶段主要是湿气特别是丙烷继续向乙烷或甲烷裂解,但与第3阶段相比, C_2/C_3 值增加幅度较小。值得注意的是,与前人报道的煤和煤系泥岩裂解气组成的演化特征相比,本研究样品在热解温度达到600 °C时, $\ln(C_1/C_2)$ 最大值在4~5之间,小于煤和煤系泥岩裂解气的 $\ln(C_1/C_2)$ 值(Zhao et al., 2018),说明倾油型烃源岩在封闭体系下生成的天然气更富集 C_3 等重烃气。

前人研究表明,在热解生烃过程中,正构烷烃是由自由基反应形成的,而异构烷烃可来源于干酪根或沥青中支链的自由基裂解,或者 α -烯烃与质子的C离子反应(Kissin et al., 1987)。以2 °C/h升温速率为例,异丁烷/正丁烷(iC_4/nC_4)值在300~450 °C之间变化不大且小于0.5,在450 °C后迅速上升,最高可达5.58,但在实验温度高于528 °C时再次低于

1.0(表2;图5a);异戊烷/正戊烷(iC_5/nC_5)值主要在0.53~1.48之间波动,在480~528 °C之间比值略有增加(表2;图5b)。上述现象与前人报道的海相烃源岩和原油裂解生气实验结果类似(Pan et al., 2010; Wang et al., 2013; Gai et al., 2019)。

3.3 气体C同位素特征

不同升温速率(20 °C/h和2 °C/h)下甲烷、乙烷及丙烷的C同位素结果见表3。3种气体的C同位素在两种不同升温速率下的热演化趋势总体相似(图6)。以2 °C/h升温速率为例,随着热解温度的增加,甲烷C同位素表现出先变轻再变重的演化特征,在420 °C左右甲烷C同位素最小值为-40.8‰,420 °C之后随着温度的增加甲烷逐渐富集 $^{13}C_1$,在600 °C时达到最大值-28.1‰。富孢子体烃源岩甲烷C同位素的演化趋势与前人报道的海相烃源岩研究结果类似,但本研究样品的甲烷C同位素值明显重于已报道的海相烃源岩和原油裂解甲烷的C同位素值(Tian et al., 2009, 2010; Wang et al., 2013)。

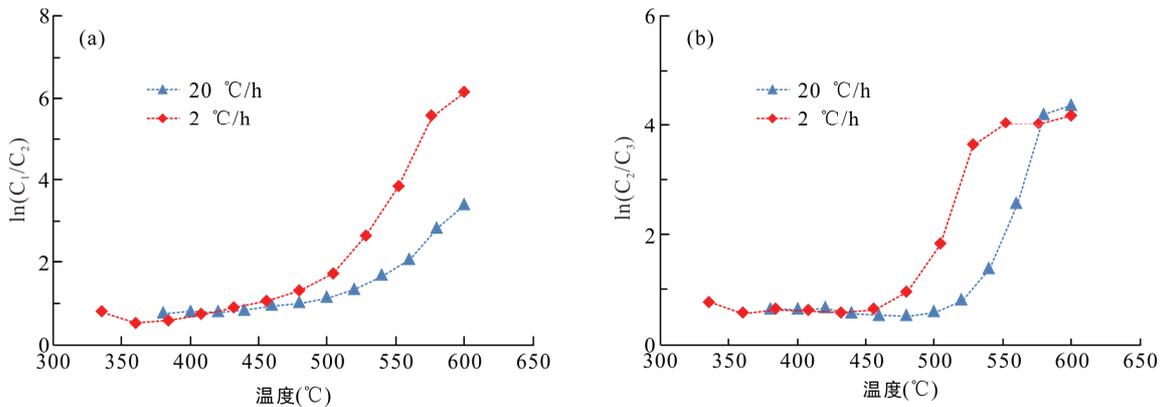


图4 干酪根裂解气体 $\ln(C_1/C_2)$ 与 $\ln(C_2/C_3)$ 值随裂解温度的演化特征图

Fig.4 Evolutional characteristics of $\ln(C_1/C_2)$ and $\ln(C_2/C_3)$ for kerogen-cracking gas with pyrolysis temperature

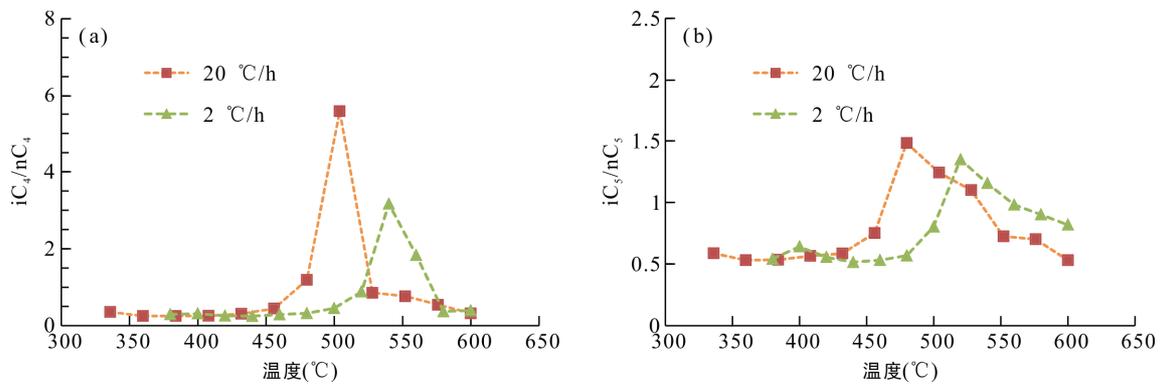


图5 气体异丁烷/正丁烷(a)和异戊烷/正戊烷(b)随裂解温度变化特征

Fig.5 Changes of isobutane/n-butane (a) and isopentane/n-pentane (b) with pyrolysis temperatures

表 3 黄金管热模拟实验裂解气体碳同位素数据
Table 3 Carbon isotopic data of pyrolysis gas from the gold tube pyrolysis experiment

升温速率(20 °C/h)					升温速率(2 °C/h)				
温度(°C)	Easy R_o (%)	$\delta^{13}C_1$ (‰)	$\delta^{13}C_2$ (‰)	$\delta^{13}C_3$ (‰)	温度(°C)	Easy R_o (%)	$\delta^{13}C_1$ (‰)	$\delta^{13}C_2$ (‰)	$\delta^{13}C_3$ (‰)
380	0.77	-39.1	-29.1	-26.8	336	0.73	-39.2	-29.8	-26.6
		-38.4	-28.8	-26.9			-38.9	-29.7	-26.9
400	0.89	-39.7	-29.1	-25.3	360	0.86	-40.2	-29.4	-25.9
		-39.1	-28.8	-25.9			-40.0	-29.3	-25.7
420	1.06	-40.9	-28.2	-25.1	384	1.08	-40.8	-27.9	-24.5
		-40.3	-27.9	-25.5			-40.3	-27.9	-24.3
440	1.28	-39.4	-27.1	-23.9	408	1.36	-39.5	-26.1	-23.5
		-39.3	-27.4	-24.1			-38.9	-26.5	-23.4
460	1.53	-38.9	-25.2	-22.1	432	1.69	-37.2	-22.7	-18.5
		-38.5	-25.1	-21.6			-36.8	-22.7	-17.6
480	1.81	-37.6	-24.1	-19.6	456	2.08	-35.3	-17.9	-11.9
		-37.0	-23.7	-20.0			-35.2	-17.9	-11.7
500	2.12	-36.2	-22.1	-16.9	480	2.53	-34.0	-12.6	/
		-36.4	-21.6	-17.0			-33.5	-12.3	/
520	2.48	-35.2	-18.1	-12.7	504	2.99	-32.3	-11.4	/
		-34.3	-17.8	-12.4			-32.1	-10.9	/
540	2.84	-33.4	-14.5	/	528	3.46	-30.7	/	/
		-33.0	-14.2	/			-30.9	/	/
560	3.2	-31.1	-12.6	/	552	3.85	-29.3	/	/
		-31.6	-12.7	/			-30.0	/	/
580	3.57	-30.8	-11.3	/	576	4.19	-29.1	/	/
		-30.4	-11.2	/			-28.8	/	/
600	3.88	-30.3	/	/	600	4.45	-28.3	/	/
		-29.9	/	/			-28.1	/	/

注: “/”表示没有数值。

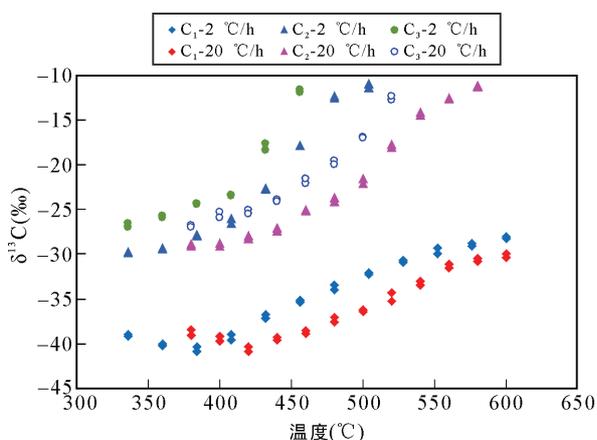


图 6 甲烷、乙烷和丙烷 C 同位素随热解温度的变化特征
Fig.6 Changes of carbon isotopes of methane, ethane, and propane with pyrolysis temperature in different experimental runs

乙烷和丙烷的 $\delta^{13}C$ 值随着温度升高呈逐渐变重的趋势(图 6)。以 2 °C/h 升温速率为例, 在早期热解

阶段变化相对缓慢, 但在 408 °C 之后开始快速变重, 且丙烷的变重速度明显快于乙烷。在热解温度高于 450 °C 时, 乙烷和丙烷的 $\delta^{13}C$ 值会高于干酪根 C 同位素值, 这主要与乙烷和丙烷在高温下的二次裂解有关(Tian et al., 2007; Wang et al., 2013)。

4 生烃动力学参数

4.1 C_{1-5} 气体生成动力学参数

干酪根在两种升温速率下的总烃气(C_{1-5})最大产率几乎相同, 这为利用化学动力学模型拟合总烃气生成的动力学参数提供了理论依据。图 7a 给出了根据实验结果, 利用平行一级动力学模型计算的 C_{1-5} 总烃气生成的动力学参数, 拟合结果如图 7b 所示。可以看出, C_{1-5} 总烃气生成的频率因子(A)为 $2.84 \times 10^{14} s^{-1}$, 活化能分布范围在 213.5268~314.0100 kJ/mol 之间,

活化能峰值为 280.5156 kJ/mol (图 7a)。

4.2 甲烷 C 同位素分馏动力学参数

根据两种升温速率下的甲烷产率与甲烷 C 同位素, 基于 Tang et al.(2000)的动力学模型, 利用 GOR-isotope 软件拟合出了甲烷的 C 同位素分馏动力学参数(表 4; 图 8)。可以看出, 甲烷生成的频率因子为

$4.72 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$, 活化能分布在 221.9004~339.1308 kJ/mol 之间, 活化能均值 μ 为 280.5156 kJ/mol, 方差 σ 为 29.3076 kJ/mol(图 8a), 拟合结果如图 8b 所示。甲烷的 $^{13}\text{C}_1$ 和 $^{12}\text{C}_1$ 生成 ΔE 与活化能(E)的 S 型关系如图 8c 所示, 甲烷 C 同位素的拟合结果如图 8d 所示。

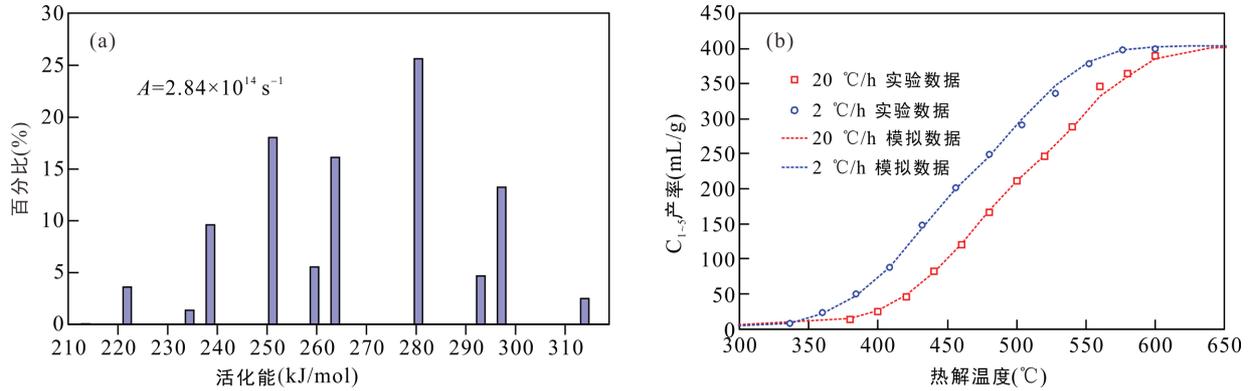


图 7 富孢子体烃源岩 C_{1-5} 总烃气的生气动力学参数(a)和拟合结果(b)

Fig.7 Kinetic parameters of C_{1-5} gas generation from sporinite-rich source rocks (a) and the fitted results (b)

表 4 甲烷 C 同位素分馏动力学参数

Table 4 Kinetic parameters of methane carbon isotope fractionation

α	β_L (J/mol)	β_H (J/mol)	μ (kJ/mol)	σ (kJ/mol)	δ_{init} (‰)
1.02	-41.868	280.5156	226.0872	36.0065	-28.1

注: α . 重碳甲烷与轻碳甲烷指前因子比值; β_L . 焓差最小值; β_H . 焓差最大值; μ . S 型函数均值; σ . S 型函数均方差; δ_{init} . 生成甲烷的母质初始碳同位素值。

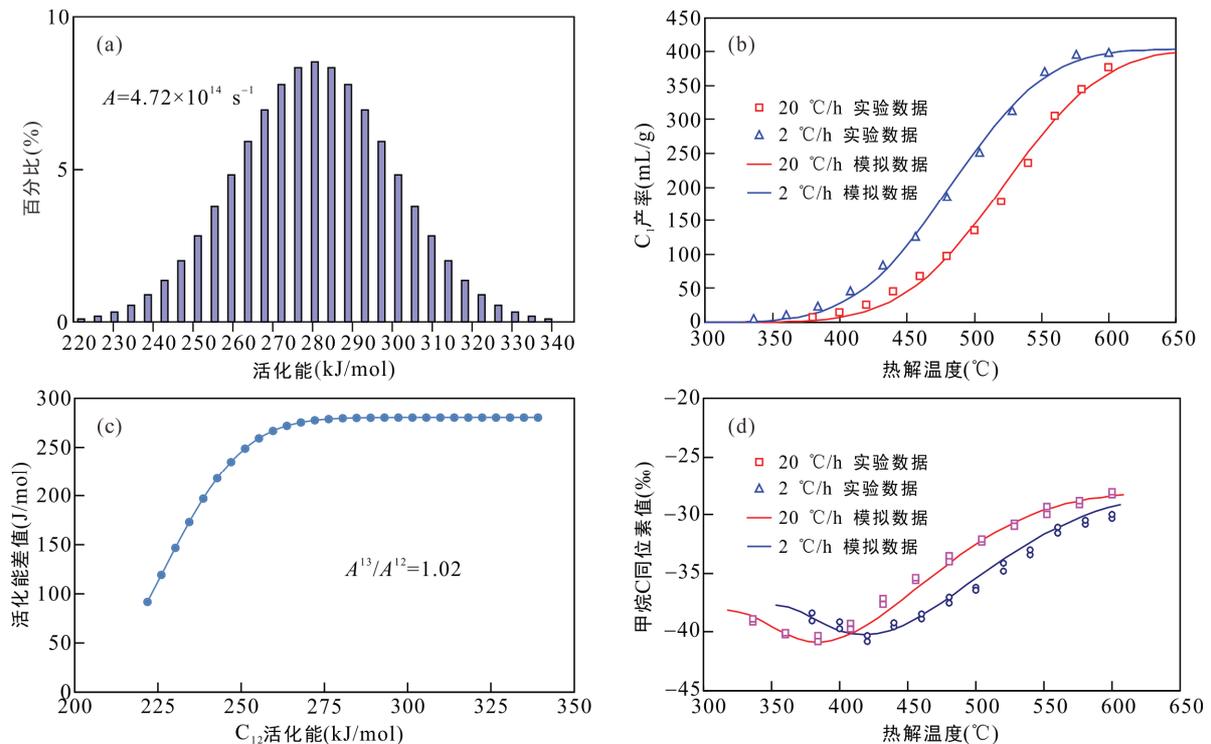


图 8 甲烷生成与 C 同位素分馏动力学参数与拟合结果

Fig.8 Kinetics of carbon isotope fractionation of methane and the fitted results from kerogen pyrolysis

4.3 地质条件下天然气生成和甲烷 C 同位素分馏特征

利用上述动力学参数模拟了一般地质升温速率条件下(2 °C/Ma, 张水昌等, 2013)富孢子体烃源岩 C₁₋₅ 和甲烷生成的热演化曲线(图 9)。可以看出, C₁₋₅ 气体在 Easy R₀ 处于 1.0%~2.3% 时, 增长较快, C₁₋₅ 气体在 Easy R₀=2.3% 时为 205 mL/g, 而甲烷气体产率只有 118 mL/g, 大约只有最高产率的 30%。当 Easy R₀ 达到最大值 4.56% 时, C₁₋₅ 气体产率接近 400 mL/g, 甲烷产率可达 392 mL/g。上述结果说明, 封闭体系下倾油型烃源岩中甲烷的形成主要在发生在过成熟阶段, 与原油或湿气的二次裂解密切相关。

利用获取的甲烷 C 同位素动力学参数, 模拟了 2 °C/Ma 的地质条件下甲烷 C 同位素的分馏过程(图 10)。已有研究表明, 川西北地区泥盆系储层内天然气干燥系数普遍大于 0.99, 沥青反射率在 2.3%~2.8% 之间(谢增业等, 2018; Li et al., 2020), 根据 Schoenherr et al. (2007) 的公式(VRr=(BRr+0.2443)/1.0495), 将沥青反射率转化为等效镜质体反射率

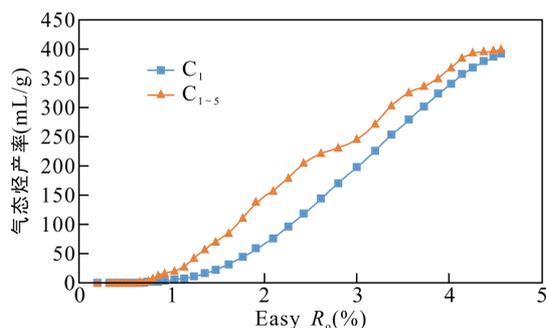


图 9 地质条件下(2 °C/Ma)C₁₋₅ 气体和甲烷的产率特征
Fig.9 Changes of C₁₋₅ total hydrocarbon gas and methane with Easy R₀ values under geological conditions of 2 °C/Ma

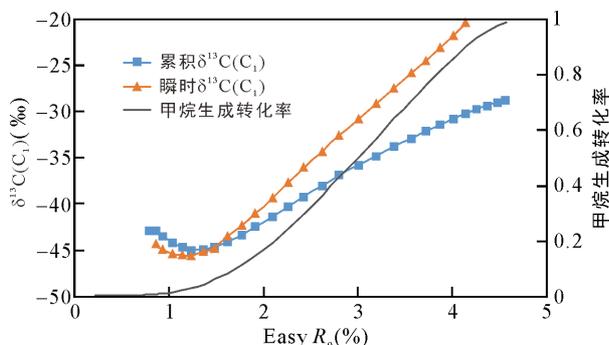


图 10 地质条件下(2 °C/Ma)甲烷转化率与 C 同位素分馏特征
Fig.10 Methane conversion and carbon isotope fractionation under geological conditions (2 °C/Ma)

($R_{0, EqV}$), 得到该储层等效镜质体反射率在 2.4%~2.9% 之间, 将该反射率根据 Tang et al. (1996) 发表的公式进行换算, 得到储层 Easy R₀ 在 2.8%~3.5% 之间, 而金宝石组烃源岩为储层下伏地层, 成熟度应该更高, 对应 Easy R₀ 在 2.8%~3.5% 以上。当 Easy R₀=2.8% 时, 封闭体系下累积甲烷 C 同位素值为 -36.9‰, 瞬时甲烷 C 同位素值为 -32.6‰; 当 Easy R₀=3.5% 时, 封闭体系下累积甲烷 C 同位素值为 -33.2‰, 瞬时甲烷 C 同位素值为 -26.1‰。川西北地区双鱼石构造 ST3 井泥盆系观雾山组储层内的天然气甲烷 C 同位素值介于 -33.2‰ ~ -31.2‰ 之间(谢增业等, 2018; Li et al., 2020), 重于理论计算的累积甲烷 C 同位素值但轻于瞬时甲烷 C 同位素值。这说明, 泥盆系储层中的天然气中可能仅捕获了泥盆系烃源岩在某一阶段生成的天然气(即阶段聚气)。值得注意的是, 除了天然气的运聚模式外(阶段聚集和累积聚集), 其他地质因素也会影响气藏中天然气的甲烷 C 同位素值, 如母质类型、混源以及次生改造等(Liu et al., 2019)。但是, 无论是从生气潜力、甲烷 C 同位素分馏特征还是有利的源-储配置来看, 中泥盆统富孢子体烃源岩形成的天然气都可能是川西北泥盆系天然气藏的气源之一, 这为下一步勘探提供了新的思路。

5 结 论

(1) 低成熟的中泥盆统富孢子体烃源岩 TOC 含量高(5.65%~14.24%), 氢指数为 519~734 mg/g, 有机质以 I-II 型干酪根为主。烃源岩干酪根 C 同位素偏重, 为 -24.7‰, 可能与该时期特殊的有机质来源或沉积环境有关。

(2) 封闭体系黄金管热模拟实验表明, 该烃源岩生气潜力较高, C₁₋₅ 总烃气最高产率为 399.66 mL/g, 生气的频率因子为 $2.84 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$, 离散型活化能分布范围在 213.5268~314.0100 kJ/mol 之间, 活化能主峰为 280.5156 kJ/mol。甲烷生成的频率因子为 $4.72 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$, 高斯型分布的活化能均值 μ 为 280.5156 kJ/mol, 方差 σ 为 29.3076 kJ/mol, 活化能分布在 221.9004~339.1308 kJ/mol 之间。甲烷中 ¹³C₁ 和 ¹²C₁ 生成活化能的差值最大为 280.5156 J/mol, 最小为 91.8165 J/mol, 拟合得到的生成甲烷母质的初始 C 同位素值为 -28.1‰。

(3) 地质条件下(2 °C/Ma)气体生成和甲烷 C 同位素分馏模拟结果表明, 甲烷的累积 C 同位素值接

近但轻于川西北泥盆系天然气藏中甲烷的 C 同位素值, 这一方面说明气藏中天然气的聚集属于阶段聚集, 另一方面也说明可能存在其他的气源或次生改造等地质作用, 今后还需进一步研究。

致谢: 感谢中国地质大学(武汉)甘华军副教授、西北大学王庆涛老师和中国科学院广州地球化学研究所吴亮亮副研究员等 3 位审稿专家提出的宝贵修改意见。谨以此文庆祝中国科学院青年创新促进会成立十周年!

参考文献(References):

陈建平, 邓春萍, 王汇彤, 韩德馨. 2006. 中国西北侏罗纪煤系显微组分生烃潜力、产物地球化学特征及其意义. *地球化学*, 35(1): 1-5.

程顶胜, 韩德馨, 盛国英. 1997. 中国泥盆纪煤生物标志物组成及四环二萜烷的成因. *石油勘探与开发*, 24(5): 42-47.

邓虎成, 周文, 丘东洲, 谢润成. 2008. 川西北天井山构造泥盆系油砂成矿条件与资源评价. *吉林大学学报(地球科学版)*, 38(1): 69-75.

胡国艺, 贺飞, 米敬奎, 袁懿琳, 郭谨豪. 2021. 川西北地区海相烃源岩地球化学特征、分布规律及天然气勘探潜力. *天然气地球科学*, 32(3): 319-333.

黄第藩, 王兰生. 2008. 川西北矿山梁地区沥青脉地球化学特征及其意义. *石油学报*, 29(1): 23-28.

刘春, 张惠良, 沈安江, 乔占峰, 倪新峰, 赵学钦. 2010. 川西北地区泥盆系油砂岩地球化学特征及成因. *石油学报*, 31(2): 253-258.

刘德汉, 张惠之, 戴金星, 盛国英, 肖贤明, 孙永革, 申家贵. 2000. 煤岩显微组分的成烃实验研究与评价. *科学通报*, 45(4): 346-352.

刘文斌, 胡凯, 秦建中, 陆现彩, 李志明, 姚素平. 2008. 云南禄劝残植煤的有机地球化学特征及其石油地质意义. *地球化学*, 37(1): 68-76.

邱中建, 赵文智, 邓松涛. 2012. 我国致密砂岩气和页岩气的发展前景和战略意义. *中国工程科学*, 14(6): 4-8.

权彪, 韩德馨. 1998. 云南禄劝中泥盆世含煤岩系化石生态群落——兼论角质残植煤的成因. *中国矿业大学学报*, 27(3): 298-301.

盛国英, 傅家谟, 刘德汉, 陈小京, Simoneit B R T, 韩德馨. 1991. 富含于泥盆系角质残植煤中的四环二萜烷. *石油与天然气地质*, 12(2): 107-116.

王大锐. 2000. 油气稳定同位素地球化学. 北京: 石油工业出版社, 146-254.

魏国齐, 董才源, 谢增业, 李剑, 国建英, 张璐, 杨春龙, 戴鑫. 2019. 川西北地区 ST3 井泥盆系油气地球化学

特征及来源. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 43(4): 31-39.

谢增业, 张本健, 杨春龙, 董才源, 裴森奇, 赵洁, 国建英, 张璐. 2018. 川西北地区泥盆系天然气沥青地球化学特征及来源示踪. *石油学报*, 39(10): 1103-1118.

杨跃明, 陈聪, 文龙, 陈骁, 梁瀚, 刘冉, 关旭, 罗冰, 谢忱. 2018. 四川盆地龙门山北段隐伏构造带特征及其油气勘探意义. *天然气工业*, 38(8): 8-15.

张水昌, 胡国艺, 米敬奎, 帅燕华, 何坤, 陈建平. 2013. 三种成因天然气生成时限与生成量及其对深部油气资源预测的影响. *石油学报*, 34(S1): 41-50.

赵洁, 谢增业, 李剑, 董才源, 张璐, 国建英, 王宇鹏. 2018. 川西北地区泥盆系烃源岩地球化学特征分析. *中国海上油气*, 30(2): 35-44.

周文, 邓虎成, 丘东洲, 谢润成. 2007. 川西北天井山构造泥盆系古油藏的发现及意义. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 34(4): 413-417.

Dai J X, Ni Y Y, Zou C N. 2012. Stable carbon and hydrogen isotopes of natural gases sourced from the Xujiahe Formation in the Sichuan Basin, China. *Organic Geochemistry*, 43(2): 103-111.

Dai S F, Han D X, Chou C L. 2006. Petrography and geochemistry of the Middle Devonian coal from Luquan, Yunnan Province, China. *Fuel*, 85(4): 456-464.

Durand B, Nicaise G. 1980. Procedures for kerogen isolation // Kerogen: Insoluble organic matter from sedimentary rocks. Paris: Editions Technip: 35-53.

Gai H F, Tian H, Cheng P, Zhou Q, Li T F, Wang X, Xiao X M. 2019. Influence of retained bitumen in oil-prone shales on the chemical and carbon isotopic compositions of natural gases: Implications from pyrolysis experiments. *Marine and Petroleum Geology*, 101: 148-161.

Han D X. 1989. The features of the Devonian coal-bearing deposits in South China, the People's Republic of China. *International Journal of Coal Geology*, 12(1-4): 209-223.

Hill R J, Zhang E, Katz B J, Tang Y C. 2007. Modeling of gas generation from the Barnett Shale, Fort Worth Basin, Texas. *AAPG Bulletin*, 91(4): 501-521.

Kissin Y V. 1987. Catagenesis and composition of petroleum: Origin of n-alkanes and isoalkanes in petroleum crudes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(9): 2445-2457.

Li Y, Chen S J, Wang Y X, Su K M, He Q B, Qiu W. 2020. Relationships between hydrocarbon evolution and the geochemistry of solid bitumen in the Guanwushan Formation, NW Sichuan Basin. *Marine and Petroleum Geology*, 111: 116-134.

Liu Q Y, Wu X Q, Wang X F, Jin Z J, Zhu D Y, Meng Q Q,

- Huang S P, Liu J Y, Fu Q. 2019. Carbon and hydrogen isotopes of methane, ethane, and propane: A review of genetic identification of natural gas. *Earth-Science Reviews*, 190: 247–272.
- Pan C C, Yu L, Liu J Z, Fu J M. 2006. Chemical and carbon isotopic fractionations of gaseous hydrocarbons during abiogenic oxidation. *Earth and Planetary Science Letters*, 246(1–2): 70–89.
- Pan C C, Jiang L, Liu J Z, Zhang S C, Zhu G Y. 2010. The effects of calcite and montmorillonite on oil cracking in confined pyrolysis experiments. *Organic Geochemistry*, 41(7): 611–626.
- Prinzhofer A A, Huc A Y. 1995. Genetic and post-genetic molecular and isotopic fractionations in natural gases. *Chemical Geology*, 126(3–4): 281–290.
- Schoenherr J, Littke R, Urai J L, Kukla P A, Rawahi Z. 2007. Polyphase thermal evolution in the Infra-Cambrian Ara group (South Oman salt basin) as deduced by maturity of solid reservoir bitumen. *Organic Geochemistry*, 38(8): 1293–1318.
- Sweeney J J, Burnham A K. 1990. Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics. *AAPG Bulletin*, 74(10): 1559–1570.
- Tang Y C, Jenden P D, Nigrini A, Teerman S C. 1996. Modeling early methane generation in coal. *Energy & Fuels*, 10(3): 659–671.
- Tang Y C, Perry J K, Jenden P D, Schoell M. 2000. Mathematical modeling of stable carbon isotope ratios in natural gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(15): 2673–2687.
- Tian H, Xiao X M, Wilkins R W T, Li X Q, Gan H J. 2007. 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. *Marine and Petroleum Geology*, 24(1): 29–41.
- Tian H, Xiao X M, Yang L G, Xiao Z Y, Guo L G, Shen J G, Lu Y H. 2009. Pyrolysis of oil at high temperatures: Gas potentials, chemical and carbon isotopic signatures. *Chinese Science Bulletin*, 7: 1217–1224.
- Tian H, Xiao X M, Wilkins Ronald W T, Gan H J, Guo L G, Yang L G. 2010. Genetic origins of marine gases in the Tazhong area of the Tarim basin, NW China: Implications from the pyrolysis of marine kerogens and crude oil. *International Journal of Coal Geology*, 82(1): 17–26.
- Wang Q T, Lu H, Greenwood P, Shen C C, Liu J Z, Peng P A. 2013. Gas evolution during kerogen pyrolysis of Estonian Kukersite shale in confined gold tube system. *Organic Geochemistry*, 65: 74–82.
- Zhao Z F, Pang X Q, Jiang F J, Wang K, Li L L, Zhang K, Zheng X W. 2018. Hydrocarbon generation from confined pyrolysis of lower Permian Shanxi formation coal and coal measure mudstone in the Shenfu area, northeastern Ordos Basin, China. *Marine and Petroleum Geology*, 97: 355–369.