

化石燃料的氮同位素地球化学研究概述

张爱华, 陶明信, 陈祥瑞, 李丹丹

北京师范大学资源学院, 北京, 100875

煤、石油、天然气等被统称为化石燃料。到目前为止, 全球所用燃料仍以化石燃料为主, 而且随着经济高速发展, 煤炭、石油和天然气的需求量愈来愈大。氮同位素在化石燃料研究和勘探方面的潜在应用价值越来越显著。研究表明, 氮的同位素地球化学特征可以用来指示煤、原油和天然气的母质类型及其原始沉积环境, 分析沉积有机质的热演化过程与同位素分馏作用, 并可以作为油源对比的指标来示踪油气的来源和运移过程等。所以, 化石燃料的氮同位素地球化学研究十分必要, 有利于丰富煤、原油和天然气生成与演化的基础理论研究, 增加新的化石燃料勘探方法或示踪指标。

1 煤和原油的氮同位素组成、变化特征及其机理

煤和原油中的氮主要以有机物的形式存在, 氮的含量较低, 氮同位素样品制备困难。相对于煤和原油中的其他有机质元素 (C、H、O、S), 氮的同位素地球化学研究程度较低, 许多问题还有待更多数据资料的积累和深入研究。综合已有研究资料, 全煤的 $\delta^{15}\text{N}$ 值在 $-6\text{‰} \sim +10\text{‰}$ 之间, 集中分布在 $-1\text{‰} \sim +4\text{‰}$ 范围内; 原油的 $\delta^{15}\text{N}$ 值在 $-8.7\text{‰} \sim +20\text{‰}$ 之间, 主频值在 $-2\text{‰} \sim +7\text{‰}$ 范围内。

煤和原油的氮同位素组成特征蕴含着沉积有机质演化过程中丰富的地球化学信息。首先, 煤和原油的氮同位素组成与沉积有机质的类型及其原始的沉积环境有关, $\delta^{15}\text{N}$ 值变化理应可以指示沉积物的来源及其沉积环境。但实际研究表明, 煤中氮的同位素组成受沉积环境的影响较小, 仅个别研究认为海相沉积环境形成的煤, 其 $\delta^{15}\text{N}$ 煤值较淡水环境高。与煤相比较, 原油的氮同位素组成对沉积环境的指示作用相对明显。有关研究 (陈传平等,

2004; 刘娅昭等, 2015) 表明: 淡水环境原油的 $\delta^{15}\text{N}$ 值较低, 大致在 $1\text{‰} \sim 10\text{‰}$ 范围内; 咸水-盐湖相原油的 $\delta^{15}\text{N}$ 值较高, 通常在 10‰ 以上; 海相原油的 $\delta^{15}\text{N}$ 值的分布范围为 $0\text{‰} \sim 1\text{‰}$, 甚至小于 0‰ 。总的来说, 陆相的氮同位素组成偏重, 海相的氮同位素组成偏轻。

其次, 在长期的地质过程中, 煤和原油会遭受微生物降解、热变质等地质因素的影响, 其氮的同位素组成的变化理应可反映煤和原油的演化阶段与有关影响因素及其程度。实际研究表明, 煤中氮的同位素组成受煤变质程度的影响最大。有些研究显示, 氮同位素组成的变化范围相对较宽, 氮的同位素组成与煤变质程度间表现出微弱的相关性。Stiehl and Lehman (1980) 对一套欧洲煤样的研究结果为: 其 $\delta^{15}\text{N}$ 值在 $+3.5\text{‰} \sim +6.3\text{‰}$ 之间, $\delta^{15}\text{N}$ 值与煤变质程度间存在正相关关系, 随煤变质程度升高 $\delta^{15}\text{N}$ 值增大。Xiao Huayun 等 (2011) 的测定与研究结果表明, 中国煤的氮同位素组成范围为 $-6\text{‰} \sim +4\text{‰}$, $\delta^{15}\text{N}$ 值随煤变质程度略微降低, 表现出微弱的负相关关系。Zheng Qiming 等 (2015) 研究了沁水煤田烟煤和无烟煤中氮的同位素组成, 其 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 $-1.1\text{‰} \sim +10.0\text{‰}$, $\delta^{15}\text{N}$ 值随煤变质程度显著增大。原油的氮同位素组成变化受原油运移和微生物降解过程中的同位素分馏作用的影响。陈传平等 (2002; 2004) 认为原油中氮的同位素比值随油气运移距离增大而减小, 随微生物降解程度增大而逐渐增加。

综上所述, 煤和原油中氮的同位素组成可以反映其原始沉积环境、煤的热演化过程和原油的来源、运移路径及降解原油的性质变化等。但是, 煤和原油的氮同位素地球化学研究程度均还较低, 氮同位素的具体示踪意义还有待进一步研究。

注: 本文为国家自然科学基金会项目 (编号 41472102) 资助的成果。

收稿日期: 2015-09-28; 改回日期: 2015-09-28; 责任编辑: 刘恋。

作者简介: 张爱华, 女, 1990 年生, 硕士研究生, 油气地球化学专业。Email: aihuazhang@mail.bnu.edu.cn。

2 天然气中 N_2 的同位素组成与影响因素

天然气中的氮以双原子形式 (N_2) 存在, 是最常见的非烃组分之一。天然气中 N_2 的成因或来源复杂, 不同来源 N_2 的同位素组成不同, N_2 的成因或来源是影响其氮同位素组成变化的最主要因素。研究不同来源 N_2 的同位素组成, 总结其地球化学特征, 能够反演 N_2 的来源或成因类型, 并最终有利于研究天然气的生成、运移、保存等地质过程。目前, 大气来源、地壳超深部和上地幔来源、沉积来源和生物来源的 N_2 的同位素特征已初步形成统一的认识 (朱岳年等, 1998; 李瑾等, 2013)。但是, 由于天然气中 N_2 的同位素组成还受天然气的母质类型、气源岩的热演化程度、 N_2 含量以及运移过程中 N_2 的分馏等因素的影响, 使得天然气 N_2 的同位素组成变化复杂。据杜建国等 (1996)、李瑾等 (2013) 研究, 油型气藏中的氮同位素轻, 煤型气藏中的氮同位素重。天然气的 $\delta^{15}N$ 值随气源岩演化程度增高而增大, 随运移距离的变大而变重, 随 N_2 含量的升高而降低。

煤层气也属于化石燃料, 是一种新的能源和新的研究领域。煤层气中 N_2 的同位素研究极少。Tao 等 (2007) 曾研究了安徽新集煤层气中 N_2 的同位素, 其 $\delta^{15}N_{N_2}$ 值为 $-1\text{‰} \sim +1\text{‰}$, 认为是煤层中渗入大气的结果。

因此, 由于 N_2 成因的复杂性以及成藏过程中影响因素的多样性, 天然气中 N_2 的同位素变化也相当复杂。在确定天然气中 N_2 来源的基础上, 综合分析天然气中 N_2 的同位素组成与变化特征及其影响因素, 有助于推进 N_2 的同位素地球化学对天然气藏形成及演化的示踪研究。

3 结语与研究展望

目前, 稳定同位素地球化学已经在化石燃料研究中得到了广泛的应用。煤和原油中的稳定同位素研究主要集中在碳、氢及硫的同位素组成特征及其示踪意义方面。相比之下, 煤和原油中氮的同位素以及天然气中非烃类组分 N_2 的同位素地球化学研究相对较少。了解煤、原油和天然气中氮的同位素地球化学研究现状, 分析其存在的问题, 将有利于

充实稳定同位素地球化学基础研究, 补充新的地球化学示踪指标或完善已有的示踪体系。同时, 煤、原油与天然气具有各种成因上的联系。在认识煤、原油和天然气的氮同位素组成特征的基础上, 对三者的氮同位素组成进行差异对比与分析, 将有助于更好地理解煤和原油的热演化过程及天然气的生成过程, 进一步深入研究氮同位素作为区分煤型气和油型气及有关物质及其来源的地球化学示踪指标。综上, 化石燃料的氮同位素地球化学研究水平还相对较低, 许多基础性科学问题有待继续研究。

参 考 文 献/References

- 陈传平, 梅博文. 2002. 原油运移过程中的氮同位素分馏作用[J]. 地球化学, 31(2): 201~205.
- 陈传平, 梅博文. 2004. 油藏原油微生物降解的氮同位素分馏效应 ①[J]. 沉积学报, 22(4): 707~710.
- 陈传平, 梅博文, 曹亚澄. 2004. 中国部分盆地原油氮同位素地球化学特征[J]. 中国科学: D辑, 34(8): 721~727.
- 杜建国, 刘文汇, 邵波. 1996. 天然气中氮的地球化学特征[J]. 沉积学报, 14(1): 143~147.
- 李瑾, 李志生, 王东良, 等. 2013. 塔里木盆地含氮天然气地球化学特征及氮气来源[J]. 石油学报, 34(增刊1): 102~111.
- 刘娅昭, 武明辉, 师生宝, 等. 2015. 不同沉积环境中原油氮同位素差异特征研究[J]. 石油实验地质, 37(1): 88~91.
- 陶明信. 2005. 煤层气地球化学研究现状与发展趋势. 自然科学进展, 15(6): 648~652.
- 朱岳年, 史卜庆. 1998. 天然气中 N_2 来源及其地球化学特征分析[J]. 地质地球化学, 26(4): 50~57.
- Stiehl G, Lehmann M. 1980. Isotopenvariationen des Stickstoffs humoser und bituminöser natürlicher organischer Substanzen[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 44(11): 1737~1746.
- Tao Mingxin, Shi Baoguang, Li Jinying, et al. 2007. Secondary biological coalbed gas in the Xinji area, Anhui province, China: Evidence from the geochemical features and secondary changes, International Journal of Coal Geology, 71: 358~370.
- Xiao H, Liu C. 2011. The elemental and isotopic composition of sulfur and nitrogen in Chinese coals [J]. Organic Geochemistry, 42(1): 84~93.
- Zheng Q, Liu Q, Huang B, et al. 2015. Isotopic composition and content of organic nitrogen in the coals of Qinshui Coalfield, North China [J]. Journal of Geochemical Exploration, 149: 120~126.