

文章编号: 1001-8166(2005)10-1100-06

# 沉积盆地热化学硫酸盐还原作用评述<sup>\*</sup>

蔡春芳 李宏涛

(中国科学院地质与地球物理研究所 矿产资源研究重点实验室 北京 100029)

**摘 要:** 川东天然气藏  $H_2S$  气体泄露而导致重大伤亡事故后, 热化学硫酸盐还原作用( $T^{SR}$ )成为了国内研究的热点。在油气储层条件下, 尽管甲烷是最稳定的烃类, 但  $T^{SR}$  被诱发后, 因为甲烷浓度远高于其它烃类, 水溶甲烷能与硫酸根离子反应产生  $H_2S$  气体。同时, 发现在参与  $T^{SR}$  反应的有机质、起始温度、硫同位素分馏效应等方面, 实验模拟结果均与地质实例观察结果有较大的差异, 可能与  $T^{SR}$  反应的催化剂等方面认识不足有关。并认为  $T^{SR}$  成因的  $H_2S$  或元素硫可以在晚成岩期合并入有机质中, 形成新的有机含硫化物。但在自然界中, 这类化合物很少被鉴别出来。

**关键词:** 热化学硫酸盐还原作用; 实验模拟; 甲烷; 硫同位素; 有机硫化物

中图分类号:  $TE12$  文献标识码: A

## 0 引言

沉积盆地中  $T^{SR}$  以及其它有机—无机相互作用(水、矿物和烃类之间的化学反应)是当今国际地学研究的热点之一, 被认为可能会修补传统的干酪根裂解成烃理论<sup>[1]</sup>, 仅受温度和时间控制的不可逆反应。其中, 最为人熟知的是, 烃类与硫酸盐间的热化学还原作用( $T^{SR}$ )<sup>[2]</sup>。 $T^{SR}$  被认为是导致深部油藏伴生气和纯天然气中  $H_2S$  含量高于 10% 的原因<sup>[3-10]</sup>。这类油气藏其储层多为含硬石膏的碳酸盐岩, 地温多为 100~180 。

近年来, 天然气中  $H_2S$  的成因成为了国内研究的热点<sup>[11]</sup>。然而, 对  $T^{SR}$  研究存在着某些错误的认识。比如主要基于天然气藏中  $H_2S$ —甲烷—硬石膏矿物共生关系, 误以为  $H_2S$  是甲烷气与硬石膏固体在储层条件下化学反应的结果<sup>[12]</sup>等。因而, 有必要加以阐明。

## 1 硬石膏固体能与甲烷气反应吗?

在储层温度下非生物硫酸盐还原作用的速率太

低, 往往在相对高温下进行实验模拟。岳长涛等<sup>[12]</sup>在温度 650 下开展了硬石膏粉末与甲烷气的实验模拟研究, 实验后产生了  $H_2S$ 、乙烷和氢气。根据这一实验结果, 这些作者进行简单的  $R_v$  值类比和热力学计算而得出, 在实际储层条件下, 硬石膏固体能与甲烷气反应产生  $H_2S$ 。然而, 该实验产物乙烷显然不是甲烷与硬石膏直接反应的产物, 而是复杂反应形成的, 表明该实验温度太高, 不合理。实际上, 在相对合理的温度范围内, 通过多组不同温度实验、不同时间采样, 绘制 Arrhenius 图, 便可计算出储层温度条件下的反应速率, 计算出不同比例硫酸盐被还原所需要的时间, 从而判别该反应是否有意义等。其原理是, 假定硫酸盐还原作用是一级化学反应, 那么,

$$\frac{dm}{dt} = -km \quad m = m_0 e^{-kt}$$

$$\ln(m) = -kt + \ln(m_0)$$

$$\text{可以得到 } \log(m/m_0) = -kt/2.303 \quad (1)$$

$$\text{已知 } \log(k) = A \times 10^3/T + B \quad (2)$$

其中  $m_0$ 、 $m$  分别为初始和反应后硫酸根的浓度,  $k$  为平衡常数,  $t$  为反应的时间,  $T$  为绝对温度,

\* 收稿日期 2004-12-14; 修回日期 2005-06-20。

\* 基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目“多种能源矿产共存成藏(矿)机理与富集分布规律”(编号: 2003CB214605); 国家自然科学基金项目“沉积盆地富硫流体成因、流动与硫酸盐还原作用”(编号: 40173023); 全国百篇优秀博士学位论文获得者科研启动专项资金联合资助。

作者简介: 蔡春芳(1966-), 男, 福建福清人, 副研究员, 主要从事盆地流体—岩石、有机—无机相互作用研究。

E-mail: cai\_cf@mail.iggcas.ac.cn

A、B 为常数。联立方程(1)和(2),即可得出在特定温度 T 条件下,不同 m / m<sub>0</sub> 值所需要的反应时间。

图 1 中为 Arrhenius 图,其中的数据源自甲烷气与硬石膏固体的模拟实验结果<sup>[13]</sup>。对数据点进行回归分析后,得到了方程:

$$\log(k) = -17.95 \times 10^3 / T + 12.53 \quad (3)$$

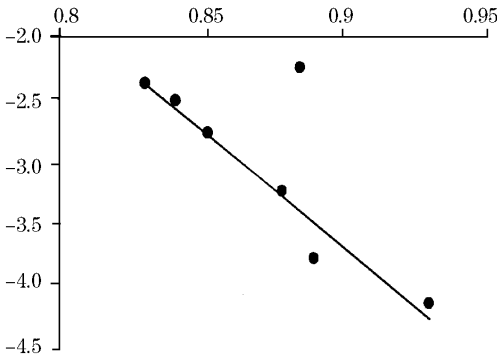
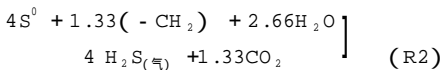
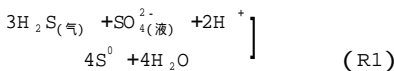


图 1 甲烷气与硬石膏固体反应的模拟实验的 Arrhenius 图<sup>[13]</sup>

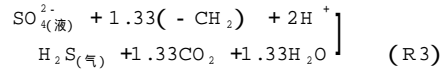
Fig. 1 An Arrhenius plot showing the temperature dependence of reaction of solid sulfate with methane<sup>[13]</sup>

联立方程(1)和方程(3),可求出 200 °C 还原 10% 硫酸盐需要 10<sup>17</sup> 年。可见,从地质时间考虑,该反应是无意义的<sup>[13, 14]</sup>。于是,现在一般认为,在油气藏的温压条件下,TSR 发生在水溶液中<sup>[14-16]</sup>。比如加拿大尼苏(Nisku)气田,TSR 只发生气-水过渡带<sup>[14-16]</sup>。然而,Worden 等<sup>[17]</sup>和 Cai 等<sup>[18]</sup>研究发现,整个气层均可发现元素硫,并见方解石交代硬石膏结核现象,显示在气层中也可出现 TSR。这被归因于气藏或多或少具有残余水(即含气饱和度 < 100%)以及硬石膏表面具有亲水性的特征。于是,TSR 反应实际上是硬石膏边溶解、边被还原的过程。正因此,水溶的硫酸盐基本上全部被还原,也就没有发生明显的硫同位素分馏效应(下文)。于是,TSR 的反应速率受控于硬石膏的溶解速率。该结论与计算机软件模拟结果是吻合的<sup>[19]</sup>。

TSR 反应是水溶硫酸根与水溶有机质间的反应。一般认为,TSR 实际上分两步进行,反应式<sup>[3, 20-22]</sup>为:



总反应式可以写成:



## 2 实验模拟与地质实际分析比较

### 2.1 参与 TSR 的有机质

在实验模拟中,在 220 ~280 °C 下,在 pH = 2、含有葡萄糖、乙酸、乙醇、甲苯、环己烷或环己醇的水溶液中,已证实 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 被还原<sup>[2, 13, 23-29]</sup>;而正构烷烃系列中,仅正己烷在无催化剂、pH = 1(远低于盆地地层水 pH >4<sup>[30]</sup>)下被证实参与了反应<sup>[26]</sup>。也就是说,在类似盆地实际条件下,正己烷及其它正构烷烃未被实验证实参与了 TSR。

### 2.2 TSR 的起始温度

在实验条件下,TSR 反应发生在 175 °C 以上<sup>[2, 27]</sup>;低于该温度,没有可观察到的 TSR 反应<sup>[29]</sup>。实际上,多数成功的 TSR 实验是在高于 220 °C<sup>[2, 13, 23-29]</sup>进行的。而地质实例研究所确定的 TSR 起始温度比实验模拟结果低的多:可低至 100 °C 左右<sup>[16]</sup>,但可能主要发生在 120 °C 以上<sup>[1, 6, 7, 18, 22, 31-33]</sup>。TSR 起始温度和反应速率可能因地而异,可能影响因素包括:初始的 H<sub>2</sub>S 浓度、初始的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度、硬石膏的组构、有机质还原剂的性质、硬石膏表面的润湿性、水介质及其 pH 值等<sup>[14, 17, 25-29, 33]</sup>。

### 2.3 TSR 反应的催化剂

由于模拟实验与地质实例分析结果存在明显的差异,于是有理由认为,TSR 反应可能存在某些催化剂。目前认为,TSR 反应的可能催化剂或加速反应的反应物,包括:Cu、Fe 等金属、蒙脱石、Cu-卟啉、H<sub>2</sub>S、元素硫<sup>[25, 27, 29]</sup>和水<sup>[1, 34]</sup>。然而,实验模拟证实,仅 H<sub>2</sub>S 和元素硫能提高 TSR 的反应速率<sup>[25, 27, 29]</sup>。由于 TSR 反应发生在水溶液中,同时,硬石膏和烃类在淡水中的溶解度最大,因而水含量和盐度对 TSR 反应速率具有一定的影响。在 TSR 反应初始,少量 H<sub>2</sub>S 可能来自富硫有机质在 70 °C 以上的裂解作用<sup>[3]</sup>;而反应过程中可产生 H<sub>2</sub>S 和淡水<sup>[34]</sup>,进一步促进反应的进行。

### 2.4 TSR 中硫同位素分馏效应

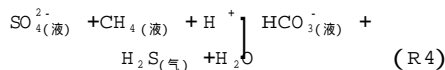
实验模拟显示,TSR 过程中发生了硫同位素分馏效应,在 100 °C 时,硫同位素分馏效应约为 20‰,而在 200 °C 时约为 10‰,硫同位素分馏效应随温度增高而降低<sup>[14, 23]</sup>。自然界所观察到的 TSR 多分布在该温度范围,但是,硫同位素分馏效应很小或不明显<sup>[3, 5, 6, 24, 28, 20-22, 32]</sup>。这表明,TSR 发生在封闭体系

中  $\text{SO}_4^{2-}$  供给很慢,基本上全部被还原<sup>[14,17,22]</sup>。

### 3 甲烷参与了 TSR 吗?

甲烷是否参与了 TSR? 这是 TSR 研究中尚存争议的问题。区域实例研究<sup>[3,5-7,18,21,22,31,33,35]</sup>表明 随地层埋深增大、地温增高、气体组分中  $\text{H}_2\text{S}$  含量增大、烷烃气含量降低、干燥系数增大、残余的甲烷、乙烷、丙烷的碳同位素值变重(图 2),于是得出结论: 烷烃气参与了 TSR; TSR 对烷烃气具有分子的选择性,大分子比小分子更易、更快地被氧化;

TSR 过程中发生了动力同位素分馏效应,<sup>13</sup>C 比<sup>12</sup>C 氧化速率大。其中,乙烷和丙烷的碳同位素分馏效应可达 10%<sup>[5,16,21]</sup>,而甲烷碳同位素分馏效应可达 3%<sup>[22]</sup>。然而,一些气藏天然气仅含  $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CO}_2$ ,而无乙烷等相对大分子的烷烃气<sup>[7]</sup>,于是,有理由认为水溶甲烷与  $\text{SO}_4^{2-}$  之间可能发生了反应<sup>[7,18,22,35]</sup> 其反应式为:



支持的证据包括: 川东飞仙关组和嘉陵江组甲

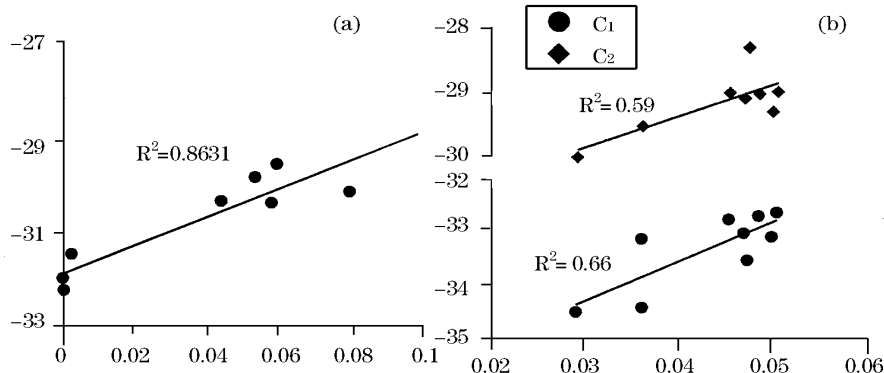


图 2 硫酸盐还原程度与甲烷、乙烷的 <sup>13</sup>C 值的关系  
Fig. 2 Variation of the degree of sulfate reduction with <sup>13</sup>C values of methane and ethane

(a) 川东飞仙关组 (b) 川东嘉陵江组  
(a) Triassic Feixianguan Formation, East Sichuan Basin; (b) Jialingjiang Formation

烷的 <sup>13</sup>C 与硫酸盐还原程度 [ $\text{mH}_2\text{S}/(\text{mH}_2\text{S} + \text{mC}_{1-6})$ ] 具有很好的相关关系<sup>[18,22]</sup>,TSR 成因的  $\text{CO}_2$  <sup>13</sup>C 轻达 -30%<sup>[34]</sup>。然而,在多数地区,由于天然气中含有 TSR 反应前的相对富<sup>13</sup>C 的  $\text{CO}_2$ ,于是,自然难以发现很轻 <sup>13</sup>C 的  $\text{CO}_2$  和方解石胶结物<sup>[16,32]</sup>。

然而, Machel<sup>[14,16]</sup> 认为反应(R4)不太可能发生。他认为,烷烃气,尤其是甲烷,很稳定,基本上不参与 TSR。由于甲烷化学性质比乙烷、丙烷等稳定,于是,目前 TSR 区天然气干燥系数增大,正好说明甲烷不参与反应。随 TSR 进行,甲烷 <sup>13</sup>C 发生正偏移,可能反映混入了相对富<sup>13</sup>C 的甲烷,该甲烷可能来自重烃参与的 TSR 反应。这似乎得到了实验模拟结果的支持:丙烷、乙烷与  $\text{CuO}$  在 330 以上反应,产生了少量甲烷<sup>[13]</sup>,但与硫酸盐在接近实际地质条件下反应结果是否相似? 未见实验结果报道。而蔡春芳等<sup>[18]</sup> 和 Worden 等<sup>[36]</sup> 并不否认水溶的丙

烷、乙烷比甲烷更易与硫酸根反应。相反,认为正可能 TSR 反应被诱发后,由于甲烷的分压远大于其它烃类,于是水溶的甲烷浓度也比其它烃类高,才导致甲烷与硫酸根间的反应加速进行。

### 4 TSR 成因 $\text{H}_2\text{S}$ 与含硫有机化合物

已有众多地质实例研究显示,TSR 成因的富<sup>34</sup>S 的硫被合并入沥青<sup>[37]</sup>、原油<sup>[32,38,39]</sup>、天然气轻烃<sup>[22]</sup>中,导致新的有机硫化物如硫醇等的产生<sup>[22]</sup>。一般认为,这种硫所要键入的有机化合物要具有双键或不稳定的官能团,而这些官能团一般仅在低温、早成岩期间才稳定,这意味着硫键入发生在早成岩时期<sup>[40,41]</sup>。然而,最近实验显示,正构烷烃的高温有水热解产生了双键<sup>[42,43]</sup>,同时业已证实,在 200~250 温度条件下,元素硫可以与烃类反应产生新的有机硫化物<sup>[44]</sup>。此外,TSR 成因  $\text{H}_2\text{S}$  或元素硫可导致原油饱和/芳比值降低<sup>[33,39]</sup>、沥青贫 H、C 而富

s<sup>[37]</sup>。同时与 H<sub>2</sub>S 伴生的原油、储层沥青和泥页岩有机质中非烃、沥青质的 <sup>13</sup>C 可异常轻(非烃/沥青质 <sup>13</sup>C 可轻于芳烃)<sup>[33,37-39]</sup>。于是,在晚成岩条件下硫有可能直接并入一部分蚀变过的、不稳定的“饱和烃”中<sup>[22]</sup>,而生成新的非烃或沥青质。目前,已有证据表明在含 TSR 成因的油气藏中所检测的一些含硫的金刚烷<sup>[45]</sup>和硫醇<sup>[22]</sup>,可能是无机硫并入有机化合物而新形成的。然而,无机硫并入的机理以及新形成的有机化合物分布规律,有待于进行更多地质实例研究和实验模拟的验证。

近年来,国内对四川盆地三叠系、鄂尔多斯盆地奥陶系、塔里木盆地以及花垣铅锌矿床等地进行了不同程度的地质—地球化学研究,证实了存在 TSR<sup>[9,10,18,22,30,46,47]</sup>并取得了一些研究进展。今后应重点加强以下几方面的研究工作。

(1) TSR 反应的催化剂以及其它控制 TSR 反应速率的因素。

(2) 进一步探讨晚成岩期无机硫合并入有机质中的机理,并通过非常规的分离方法,利用 GC-MS-MS 鉴别出新形成的含硫化合物。

(3) 结合盆地模拟研究,研发预测模型,预测剧毒、致命的 H<sub>2</sub>S 的时空分布。

#### 参考文献(References):

- [1] Seewald J S. Organic-inorganic interactions in petroleum producing sedimentary basins [J]. *Nature*, 2003, 426: 327-333.
- [2] Toland W G. Oxidation of organic compounds with aqueous sulfate [J]. *Journal of American Chemical Society*, 1960, 82: 1911-1916.
- [3] Orr W L. Geologic and geochemical controls on the distribution of hydrogen sulfide in natural gas [A]. In: Campos R, Gonil J, eds. *Advances in Organic Geochemistry 1975* [C]. Oxford: Pergamon Press, 1977. 571-597.
- [4] Anisimov L A. Conditions of abiogenic reduction of sulfates in oil and gas-bearing basins [J]. *Geochemistry International*, 1978, 15: 6-70.
- [5] Krouse H R, Vial C A, Eliuk L S, et al. Chemical and isotopic evidence of thermochemical sulfate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbonate reservoirs [J]. *Nature*, 1988, 333: 415-419.
- [6] Worden R H, Smalley P C, Oxboby N H. Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140 [J]. *AAPG Bulletin*, 1995, 79: 854-863.
- [7] Heydari E. The role of burial diagenesis in hydrocarbon destruction and H<sub>2</sub>S accumulation, Upper Jurassic Smackover Formation, Black Creek field, Mississippi [J]. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 1997, 81: 26-45.
- [8] Dai Jinxing. Distribution, classification and origin of H<sub>2</sub>S-bearing natural gases in Chinese basins [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1985, 3(4): 109-120. [戴金星. 中国含硫化氢的天然气的分布特征、分类及其成因探讨 [J]. *沉积学报*, 1985, 3(4): 109-120.]
- [9] Shen Ping, Xu Yongchang, Wang Junjiang, et al. Sulfur isotopic compositions of hydrogen sulphides in natural gases and the sedimentary geochemical facies [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1997, 15(2): 216-219. [沈平, 徐永昌, 王晋江, 等. 天然气硫化氢的硫同位素组成及沉积地球化学相 [J]. *沉积学报*, 1997, 15(2): 216-219.]
- [10] Wang Yigang, Dou Lirong, Wen Yinchu, et al. Origin of Triassic Feixianguan Formation gas pools in Northeastern Sichuan Basin, China [J]. *Geochimica*, 2002, 21(6): 517-524. [王一刚, 龔立荣, 文应初, 等. 四川盆地东北部高含硫气藏 H<sub>2</sub>S 的成因探讨 [J]. *地球化学*, 2002, 31(6): 517-524.]
- [11] Dai Jinxing, Hu Jinyi, Jia Chengao, et al. Suggestions for scientifically and safely exploration and developing H<sub>2</sub>S gas fields [J]. *Petroleum Exploration and Development* 2004, 31(2): 1-4. [戴金星, 胡建义, 贾承造, 等. 科学安全勘探开发硫化氢天然气田的建议 [J]. *石油勘探与开发*, 2004, 31(2): 1-4.]
- [12] Yue Changao, Li Shuyuan, Ding Kangle, et al. Simulation experiments on thermochemical sulfate reduction of methane with acid calcium sulfate [J]. *Geochimica* 2003, 32(6): 601-605. [岳长涛, 李术元, 丁康乐, 等. 甲烷和固态硫酸钙的热化学还原反应模拟实验初步研究 [J]. *地球化学*, 2003, 32(6): 601-605.]
- [13] Kiyosu Y, Krouse H R, Vial C A. Carbon isotope fractionation during oxidation of light hydrocarbon gases: Relevance to thermochemical sulfate reduction in gas reservoirs [A]. In: Orr W L, White C M, eds. *Geochemistry of sulfur in Fossil Fuels* [C]. Washington DC: American Chemical Society, 1990. 633-641.
- [14] Machel H G. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings: old and new insights [J]. *Sedimentary Geology* 2001, 140: 143-175.
- [15] Machel H G, Krouse R H, Ricupit L R, et al. Devonian Nisku Sour Gas Play, Canada: A Unique Natural Laboratory for Study of Thermochemical sulfate reduction [A]. In: Vairavanunthy M A, Schoonen M A, eds. *Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur. ACS Symposium Series 612* [C]. Washington DC: American Chemical Society, 1995. 439-454.
- [16] Machel H G, Krouse H R, Sassen R. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction [J]. *Applied Geochemistry* 1995, 8: 373-389.
- [17] Worden R H, Smalley P C, Cross M M. The influences of rock fabric and mineralogy upon thermochemical sulfate reduction: Khuff Formation, Abu Dhabi [J]. *Journal of Sedimentary Research* 2000, 70: 1218-1229.
- [18] Cai Chunfang, Xie ZY, Worden R H, et al. Methane-dominated thermochemical sulphate reduction in the Triassic Feixianguan Formation East Sichuan Basin, China: Towards prediction of H<sub>2</sub>S concentrations [J]. *Marine and Petroleum Geology* 2004,

- 21 : 1 265-1 279 .
- [ 19 ] Bildstein O , Worden R H , Brosse E . Assessment of anhydrite dissolution as the rate-limiting step during thermochemical sulfate reduction [ J ] . *Chemical Geology* 2001 , 176 : 173-189 .
- [ 20 ] Orr W L . Changes in sulfur content and isotopic ratios of sulfur during petroleum maturation study of Big Horn basin Palaeozoic oils [ J ] . *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* , 1974 , 50 : 2 295-2 318 .
- [ 21 ] Connan J , Lacrampe-Couloume G . The origin of the Lacq Supérieur heavy oil accumulation and the giant Lacq Intérieur gas field ( Aquitaine Basin , SW France ) [ A ] . In : Bordenave M L , ed . *Applied Petroleum Geochemistry* [ C ] . Paris : Technip , 1993 . 465-488 .
- [ 22 ] Cai C F , Worden R H , Bottrell S H , et al . Thermochemical sulphate reduction and the generation of hydrogen sulphide and thiols ( mercaptans ) in Triassic carbonate reservoirs from the Sichuan Basin , China [ J ] . *Chemical Geology* 2003 , 202 : 39-57 .
- [ 23 ] Kiyosu Y . Chemical reduction and sulfur-isotope effects of sulfate by organic matter under hydrothermal conditions [ J ] . *Chemical Geology* 1980 , 30 : 47-56 .
- [ 24 ] Kiyosu Y , Krouse H R . The role of organic acid in the abiogenic reduction of sulfate and the sulfur isotope effect [ J ] . *Geochemical Journal* 1990 , 24 : 21-27 .
- [ 25 ] Kiyosu Y , Krouse H R . Thermochemical reduction and sulfur isotopic behavior of sulfate by acetic acid in the presence of native sulfur [ J ] . *Geochemical Journal* 1993 , 27 : 49-57 .
- [ 26 ] Nikolayeva O V , Ryzhenko B N , Germanov A I . Reduction of sulfate sulfur by hydrocarbons and alcohols in aqueous solution at 200 ~ 300 [ J ] . *Geochemistry International* 1982 , 5 : 726-742 .
- [ 27 ] Goldhaber M B , Orr W L . Kinetic controls on thermochemical sulfate reduction as a source of sedimentary H<sub>2</sub>S [ A ] . In : Vairavamurthy M A , Schoonen M A , eds . *Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur* ( ACS Symposium series 612 ) [ C ] . Washington DC : American Chemical Society , 1995 .
- [ 28 ] Cross M M , Manning D A C , Bottrell S H , et al . Thermochemical sulphate reduction ( TSR ) : Experimental determination of reaction kinetics and implications of the observed reaction rates for petroleum reservoirs [ J ] . *Organic Geochemistry* , 2004 , 35 : 393-404 .
- [ 29 ] Trudinger P A , Chambers L A . Low temperature sulphate reduction : biological versus abiogenic [ J ] . *Canadian Journal of Earth Science* 1985 , 22 : 1 910-1 918 .
- [ 30 ] Cai Chunfang , Bo Meiwen , Ma Ting , et al . Approach to Fluid-Rock Interaction in Tarim Basin [ M ] . Beijing : Geological Publishing House , 1997 . [ 蔡春芳 , 博梅文 , 马亭 , 等 . 塔里木盆地流体—岩石相互作用研究 [ M ] . 北京 : 地质出版社 , 1997 . ]
- [ 31 ] Rooney M A . Carbon isotopic ratios of light hydrocarbons as indicators of thermochemical sulfate reduction [ A ] . In : Gimlat JO , ed . *Organic Geochemistry: Applications to Energy, Climate, Environment and Human History* [ C ] . San Sebastien : A I G O A , 1995 . 523-525 .
- [ 32 ] Cai Chunfang , Hu W S , Worden R H . Thermochemical sulphate reduction in Cambro-Ordovician carbonates in central Tarim [ J ] . *Marine and Petroleum Geology* , 2001 , 18 : 729-741 .
- [ 33 ] Sassen R . Geochemical and carbon isotopic studies of crude oil destruction , bitumen precipitation and sulfate reduction in the deep Smackover Formation [ J ] . *Organic Geochemistry* 1988 , 12 : 351-361 .
- [ 34 ] Worden R H , Smalley P C , Oxtoby N H . The effect of thermochemical sulfate reduction upon formation water salinity and oxygen isotopes in carbon gas reservoirs [ J ] . *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 1996 , 60 : 925-931 .
- [ 35 ] Worden R H , Smalley P C . H<sub>2</sub>S-producing reactions in deep carbonate gas reservoirs : Khuff Formation Abu Dhabi [ J ] . *Chemical Geology* 1996 , 133 : 157-171 .
- [ 36 ] Worden R H , Smalley P C . Does methane react during thermochemical sulphate reduction? Proof from the Khuff Formation , Abu Dhabi [ A ] . In : W Antony R , Seal R R , eds . *Water-Rock Interaction 2004* [ C ] . London : Taylor and Francis Group , 2004 . 1 049-1 053 .
- [ 37 ] Powell T G , MacQueen R W . Precipitation of sulfide ores and organic matter: sulfide reactions at Pine Point , Canada [ J ] . *Science* 1984 , 224 : 63-66 .
- [ 38 ] Orr W L , Sinninghe Damst J S . Geochemistry of sulfur in petroleum systems [ A ] . In : Orr W L , White C M , eds . *Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels* [ C ] . Washington DC : American Chemical Society 1990 . 2-29 .
- [ 39 ] Manzano B K , Fowler M G , Machel H G . The influence of thermochemical sulfate reduction on hydrocarbon composition in Nisku reservoirs , Brazeau river area , Alberta , Canada [ J ] . *Organic Geochemistry* , 1997 , 27 : 507-521 .
- [ 40 ] Vairavamurthy A , Mopper K . Geochemical formation of organosulphur compounds ( thiols ) by addition of H<sub>2</sub>S to sedimentary organic matter [ J ] . *Nature* 1987 , 329 : 623-625 .
- [ 41 ] Sinninghe Damst J S , Rijpstra W I C , Kock-van Dalen , et al . Quenching of labile functionalised lipids by inorganic sulfur species : Evidence for the formation of sedimentary organic sulfur compounds at the early stages of diagenesis [ J ] . *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1990 , 53 : 343-355 .
- [ 42 ] Leif R N , Simoneit B R T . The role of alkenes produced during hydrous pyrolysis of a shale [ J ] . *Organic Geochemistry* , 2000 , 31 : 189-208 .
- [ 43 ] Seewald H C . Aqueous geochemistry of low molecular weight hydrocarbons at elevated temperatures and pressures : Constraints from mineral buffered laboratory experiments [ J ] . *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2001 , 65 : 641-664 .
- [ 44 ] Hamin S , Adam P , Kowalewski I , et al . Bridgehead alkylated 2-thiaadamantanes : Novel markers for sulfurisation processes occurring under high thermal stress in deep petroleum reservoirs [ J ] . *Chemical Communications* , 2002 ( 16 ) : 750-751 .
- [ 45 ] Schmid J C , Connan J , Albrecht P . Occurrence and geochemical significance of long-chain dialkylthiacyclopentanes [ J ] . *Nature* , 1987 , 329 : 54-56 .
- [ 46 ] Li Jianfeng , Lan Fangxiao , Guo Jianmin . Origin of H<sub>2</sub>S from Or-

dovician reservoirs in Changqing Gas Field [A]. In: Liang Di-gang, et al, eds. The 8th National Organic Geochemistry Proceedings [C]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2002. 188-192. [李剑锋, 蒯方晓, 郭建民. 长庆气田奥陶系储层天然气中硫化氢的成因分析 [A]. 见: 梁狄刚, 等. 有机地球化学研究新进展——第 8 届全国有机地球化学学术会议文集 [C].

北京: 石油工业出版社, 2002. 188-192.]

[47] Liu Wenjun, Zheng Rongcai. Thermochemical sulfate reduction and Huayuan Pb and Zn deposits [J]. Science in China (D), 2000, 20(5): 456-464. [刘文均, 郑荣才. 硫酸盐热化学还原反应与花垣铅锌矿床 [J]. 中国科学 D 辑, 2000, 20(5): 456-464.]

## THERMOCHEMICAL SULFATE REDUCTION IN SEDIMENTARY BASINS: A REVIEW

CAI Chun-fang, LI Hong-tao

(Key Laboratory of Mineral Resources, Institute of Geology and Geophysics, CAS, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Thermochemical sulfate reduction (TSR) has become a hot topic in China after a heavy casualty caused by  $H_2S$  leakage from natural gas reservoir in East Sichuan Basin. It is frequently observed that methane gas anhydrite mineral  $H_2S$  gas coexist in the same reservoir. Therefore, reaction of methane with solid anhydrite was proposed to generate  $H_2S$  under petroleum reservoir conditions (Yue et al., 2003). However, methane is the most stable hydrocarbon under petroleum reservoir conditions. Simulation experiment has shown that it is expected to take  $10^{17}$  years for 10% anhydrite solid to react with methane, the reaction being not significant in terms of geological time. However, our data show that there exists a positive correlative relationship between methane carbon isotope and the degree to sulfate reduction in the Triassic Jianlingjia Formation and Fexiangguan Formation, East Sichuan basin. The relationship suggests that aqueous sulfate may have reacted with dissolved methane and generated  $H_2S$ . After TSR is initiated by heavier hydrocarbons, natural gas is expected to have much higher partial pressures of methane and much higher concentrations of dissolved methane than heavier hydrocarbons. Relative  $^{12}C$ -rich methane preferentially reacts with sulfate due to a kinetic fractionation, resulting in residual  $^{13}C$ -rich methane.

Based on a great number of experimental simulation, we find that organic matter involved in TSR, TSR initiation temperature and sulfur isotope fractionation during TSR are significantly different from case studies, respectively. One possibility among others is some unknown catalysis involved in TSR. Many lines of evidence have shown that  $H_2S$  or/and elemental sulfur generated during TSR have been incorporated into organic matter, but rare newly generated sulfur-containing organic compound has been separated and identified in nature.

**Key words:** Thermochemical sulfate reduction; Experimental simulation; Methane; Sulfur isotope; Organic sulfur compound.