

# 川东北地区酸性气体中 CO<sub>2</sub>成因与 TSR 作用影响

刘全有<sup>1)</sup>, 金之钧<sup>1)</sup>, 高波<sup>1)</sup>, 张殿伟<sup>1)</sup>, 胡安平<sup>2)</sup>, 杨春<sup>2)</sup>, 李剑<sup>3)</sup>

1) 中石化石油勘探开发研究院, 北京, 100083;

2) 浙江大学地球科学系, 杭州, 310027;

3) 中国石油勘探开发研究院廊坊分院, 河北廊坊, 065007

**内容提要:**通过对川东北地区 52 个天然气样品化学组分和稳定碳同位素分析, 天然气以烃类气体为主, 且甲烷占绝对高含量, 重烃气体甚微, 干燥系数  $C_1/C_{1+}$  为 0.989~1.0。非烃气体 H<sub>2</sub>S 和 CO<sub>2</sub> 含量变化较大, 当二者含量大于 5.0% 时, 具有较好的正相关性。川东北地区天然气中 CO<sub>2</sub> 主要包括碳酸盐岩热分解和 TSR 作用, 其中碳酸盐岩热分解生成的 CO<sub>2</sub> 含量一般小于 5.0%,  $\delta^{13}C_{CO_2}$  值小于 -2‰, 且 CO<sub>2</sub> 含量与  $\delta^{13}C_{CO_2}$  值具有正相关性; 而 TSR 作用生成的 CO<sub>2</sub> 含量大于 5.0%,  $\delta^{13}C_{CO_2}$  值多大于 -2‰, 且 CO<sub>2</sub> 含量与  $\delta^{13}C_{CO_2}$  值具有较弱的负相关性。CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 值和 (H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>)/(H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>+ $\sum C_{1-3}$ ) 值能够较好地反映 TSR 作用程度; 当 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 值和 (H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>)/(H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>+ $\sum C_{1-3}$ ) 值分别小于 10 和大于 0.1 时, 随着 TSR 作用增强, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 值减少, 而 (H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>)/(H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>+ $\sum C_{1-3}$ ) 值呈指数增加。同时, 遭受 TSR 作用改造的天然气具有较高 CO<sub>2</sub> 含量和重的  $\delta^{13}C_{CO_2}$ , 造成  $\delta^{13}C_{CO_2}$  值与实验结果不一致性的可能原因是在 TSR 反应过程中部分 CO<sub>2</sub> 与硫酸盐中 Mg<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 等金属离子以碳酸盐的形式沉淀且残余的重碳同位素组成的 CO<sub>2</sub> 与酸性气体腐蚀碳酸盐储层形成的 CO<sub>2</sub> 相混合。

**关键词:** 川东北地区; 酸性气体; CO<sub>2</sub> 成因; TSR 作用; 地球化学

天然气中 CO<sub>2</sub> 主要可以分为两大成因类型, 即有机成因与无机成因。有机成因 CO<sub>2</sub> 包括有生物作用来源与有机质在埋深过程中受热分解; 而无机成因 CO<sub>2</sub> 包括碳酸盐岩热分解、火山-幔源成因、岩石变质和陨石撞击等 (Dai et al., 1996; Zhang et al., 2008a)。目前发现的无机 CO<sub>2</sub> 主要是火山-幔源、碳酸盐岩热分解两种成因 (Dai et al., 2005a)。根据对大量统计数据及实验测试资料的分析 (Dai et al., 1996), 一般有机成因 CO<sub>2</sub> 在天然气组成中含量多低于 8%, 其  $\delta^{13}C_{CO_2}$  多小于 -10‰; 而无机成因 CO<sub>2</sub> 含量变化很大, 其  $\delta^{13}C_{CO_2}$  值一般大于 -8‰, 其中变质成因的  $\delta^{13}C_{CO_2}$  值应与沉积碳酸盐岩的  $\delta^{13}C$  值相近,  $\delta^{13}C_{CO_2}$  值为 0±3‰, 而幔源的  $\delta^{13}C_{CO_2}$  值为 -6‰±2‰。天然气中关于烃类通过 TSR 作用生成的 CO<sub>2</sub> 含量及其碳同位素研究相对比较薄弱。在川东北地区广泛存在 TSR 改造作用使得大量烃类遭受裂解, 形成以 CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>S 和 CO<sub>2</sub> 为主的干气 (朱光有等, 2006a)。如普光气田中海相碳酸盐岩储层中 CO<sub>2</sub> 含量从 0.01% 到 18.03% 不等,  $\delta^{13}C_{CO_2}$  值为 -4.46‰~2.41‰。然而,

在 TSR 模拟实验中, 生成的 CO<sub>2</sub> 具有非常轻的碳同位素组成, 一般  $\delta^{13}C_{CO_2}$  值小于 -30.0‰ (Pan et al., 2006); 在理论上, TSR 作用过程中生成的 CO<sub>2</sub> 应具有轻的碳同位素组成, 因为 CO<sub>2</sub> 中的碳主要来源于烃类 (Cai et al., 2004; Mougine et al., 2007; Zhang et al., 2007, 2008b)。Worden 等 (1995) 认为随着烃类与硬石膏反应程度的增加,  $\delta^{13}C_{CO_2}$  值从 -9‰ 减小到 -15‰ 左右, 大量有机 CO<sub>2</sub> 沉淀并变为方解石。然而, 川东北地区 (包括普光气田) 天然气中的 CO<sub>2</sub> 具有较重的  $\delta^{13}C$  值 (+2.41‰~-4.46‰) (朱光有等, 2006b)。按照 Dai 等 (1996) 的分类应属于无机成因。此外, 在川东北富 H<sub>2</sub>S 储层飞仙关组碳酸盐中  $\delta^{13}C$  值也比较轻 ( $\delta^{13}C = -18.2‰ \sim +3.7‰$ ), 如坡 1 井石膏间方解石晶体的  $\delta^{13}C$  值为 -18.2‰, 这说明在方解石沉淀过程中必然有有机 CO<sub>2</sub> 的参与 (朱光有等, 2006b)。因此, 川东北地区酸性气体中 CO<sub>2</sub> 成因与碳同位素组成研究不仅有助于判识 CO<sub>2</sub> 来源, 而且对于深入认识 TSR 作用过程中稳定同位素分馏机理具有科学意义。

注: 本文为国家自然科学基金 (编号 40802028) 和重点基础研究发展规划项目 (编号 2005CB422108) 资助成果。

收稿日期: 2008-10-07; 改回日期: 2008-11-24; 责任编辑: 周健。

作者简介: 刘全有, 男, 1975 年生。高级工程师, 从事油气地质与地球化学研究。Email: qyouliu@sohu.com。

## 1 地质背景

川东北区块位于四川盆地东北部,隶属通江、南江、巴中及达川等县、市辖区,勘探区块总面积约  $1.736 \times 10^4 \text{ km}^2$ 。已探明气田(气藏)主要包括普光、五百梯、檀木场、沙罐坪、罗家寨、铁山、雷音铺、黄龙场、毛坝场、双庙场等。川东北地区主要烃源岩一般认为包括下寒武统、下志留统和上、下二叠统等3套海相烃源岩(马永生等,2005;Ma et al.,2007)。但是,由于川东北地区几乎所有的钻井只钻穿三叠系储层,揭示二叠系的探井很少,致使下寒武统、下志留统以及二叠系烃源岩分析资料较少,且主要是根据地表出露的地层进行相关测试分析。川东北地区下寒武统烃源岩 TOC 大于 0.5% 的厚度约 50 m,平均有机碳含量约 1.88%;下志留统烃源岩 TOC 大于 0.5% 的厚度约 50 m,平均有机碳含量为 3.52%;下二叠统烃源岩 TOC 大于 0.5% 的厚度约 100 m,平均约 1.09%;上二叠统龙潭组烃源岩 TOC 大于 0.5% 的厚度约 120 m,平均值为 4.32%。不同时代有效烃源岩厚度和 TOC 含量具有随着时代变新而增大。总体上,上二叠统龙潭组烃源岩厚度最大,TOC 含量最高,其次为下二叠统、下志留统和下寒武统。目前研究认为川东北地区长兴组和飞仙关组天然气主要来源于二叠系烃源岩,志留系也有一定贡献(Ma et al.,2007),石炭系天然气主要为志留系烃源岩。

## 2 天然气样品采集与实验分析

所有气体样品均直接采自正在生产或测试的天然气井口。在采集样品前,首先对采样管线和不锈钢瓶进行 15~20 min 的冲洗以便排除空气的污染。不锈钢瓶为一个半径为 10 cm 的两端带有阀门开关的容器(体积大约为  $10000 \text{ cm}^3$ ),其最大压力为 15 MPa。容器内采集的天然气压力一般为 3 MPa。采完样品后,要将钢瓶放入水中测试是否泄漏。对采集的天然气样品进行化学组分、稳定同位素组成分析。

气体化学组分由 MAT-271 质谱仪分析。分析的条件为:离子源:EI;电能:86 eV;质量范围:1~350 amu;分辨率:3000;加速电压:8 kV;发散强度:0.200 mA;真空: $<1.0 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 。根据国家 GB/T 6041-2002 和 GB/T10628-89,样品化学组分通过标准气体对比法计算出来。稳定碳同位素由 MAT-252 质谱仪分析测试。分析条件为:气相色谱柱:2 m 长的 Porapak Q 型柱子;加热温度:40~160℃,升温

的速率:15℃/min;载气为纯净的氦气。

## 3 天然气地球化学

### 3.1 化学组分

在川东和川东北地区各天然气田天然气均以烃类气体为主,其次为  $\text{N}_2$  和  $\text{CO}_2$ ;含有少量  $\text{H}_2$  和稀有气体(He 和 Ar)。天然气普遍较干,干燥系数  $C_1/C_{1+}$  为 0.989~1.0。在川东和川东北地区天然气中一般含有  $\text{H}_2\text{S}$ ,且  $\text{H}_2\text{S}$  含量变化大,从 0.00~62.17%;其中下三叠统飞仙关组最高, $\text{H}_2\text{S}$  含量 0~62.17%,平均 10.96%,其次为上二叠统长兴组, $\text{H}_2\text{S}$  含量 0.55%~34.72%,平均含量 9.73%,石炭系含量最低, $\text{H}_2\text{S}$  含量 0%~5.41%,平均 0.95%。如普光气田  $\text{H}_2\text{S}$  含量很高,介于 5.0%~62.17%,平均为 16.25%,其中普光 3 井 5448.3~54.69 m 和 5423.6~5443 m 段  $\text{H}_2\text{S}$  含量最高,分别为 62.17% 和 45.55%。 $\text{CO}_2$  含量变化也较大,为 0.01%~18.03%,其中 1.0% 以下占 31.9%,5% 以上占 55.3%;而且当  $\text{CO}_2$  含量大于 5% 时,对应的  $\text{H}_2\text{S}$  相应地大于 5%,二者具有较好正相关性。川东北地区天然气组分与碳同位素组成见表 1。

### 3.2 稳定同位素组成

川东和川东北地区烷烃气碳同位素组成具有: $\delta^{13}\text{C}_1$  值介于 -34.6‰~-27.0‰ 之间, $\delta^{13}\text{C}_2$  值介于 -38.8‰~-25.2‰ 之间, $\delta^{13}\text{C}_3$  值介于 -35.9‰~-26.4‰ 之间,且普遍存在  $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3$ ;  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  值介于 -8‰~+3.3‰ 之间,仅在双庙 1 井的嘉陵江组  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  值为 -17.8‰,其余均重于 -8‰。石炭系产层的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  值介于 -8‰~-1.6‰ 之间,平均值为 -5.0‰,二叠系长兴组  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  值介于 -6.4‰~-1.3‰ 之间,平均值为 -3.3‰,三叠系的飞仙关组  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  值介于 -7.4‰~+3.3‰ 之间,平均值为 -0.8‰。

## 4 讨论

### 4.1 烷烃气天然气成因类型

川东北石炭系、二叠系和三叠系天然气的干燥系数均大于 0.99,普光气田  $C_1/C_{1+}$  为 0.994~1.0;在烃类气体中, $\text{CH}_4$  占绝对优势, $\text{C}_2+$  重烃含量甚微,属于过成熟气特征。天然气化学组分和碳同位素组成是判识煤成气和油型气的有效指标(Stahl and Carey,1975;Galimov,1988;戴金星等,1992;徐永昌,1994;Xu and Shen,1996;Dai et al.,2005b),一般  $\delta^{13}\text{C}_2$  和  $\delta^{13}\text{C}_3$  分别大于 -28‰ 与 -25‰ 为煤型

表 1 川东北地区天然气组分与碳同位素组成数据表

Table 1 Chemical and stable isotopic compositions of natural gas in the Northeast Sichuan basin

气田	井位	储层	碳同位素组成(‰)			组分(%)						CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub>	(H <sub>2</sub> S+CO <sub>2</sub> ) /(H <sub>2</sub> S+CO <sub>2</sub> +HC)
			δ <sup>13</sup> C <sub>CO<sub>2</sub></sub>	δ <sup>13</sup> C <sub>1</sub>	δ <sup>13</sup> C <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S		
大湾	大湾 2	T <sub>1</sub> f	-7.4	-28.9		0.89	10.04	74.95	0.03	0.00	14.06	7.5	0.24324
沙罐坪	罐 19	C	-7.7	-31.8	-36.2	0.67	1.35	97.2	0.73	0.05	0.42	72.0	0.017699
黄龙场	黄龙 8	P <sub>2</sub> ch	-3.6	-31.1	-32.8	0.46	2.49	96.32	0.16	0.01	0.55	38.7	0.030553
雷音铺	雷 12	C	-4.2	-34.6	-38.5	2.00	0.41	96.55	0.69	0.15	0.15	235.4	0.005718
毛坝场	毛坝 2	T <sub>1</sub> f <sup>3</sup>	3.3	-33.18	-32.3		0.01	99.64	0.32	0.04			
毛坝场	毛坝 3	P <sub>2</sub> ch	-5.81	-31.1		1.21	10.91	52.58	0.03	0	34.72	4.8	0.464475
毛坝场	毛坝 4	T <sub>1</sub> f <sup>1</sup>	-3.1	-31.2		3.15	16.31	67.31	0.37	0.01	12.73	4.1	0.300217
毛坝场	毛坝 6	T <sub>1</sub> f <sup>1-2</sup>	-8.2	-31.9		1.28	7.67	73.85	0.41	0.01	14.2	9.6	0.227481
毛坝场	毛坝 6	T <sub>1</sub> f <sup>3</sup>	-7.7	-32.1		0.87	8.45	75.17	0.43	0.01	14.96	8.9	0.236417
普光	普光 3	T <sub>1</sub> f <sup>2</sup>	-4.46	-30.22		0.29	15.32	22.06	0.05	0.00	62.17	1.4	0.778012
普光	普光 3	T <sub>1</sub> f <sup>3</sup>	-0.18	-29.71		0.55	18.03	71.16	0.02	0.00	9.27	3.9	0.277214
普光	普光 5	T <sub>1</sub> f <sup>3</sup>	2.41	-33.66		1.51	7.86	90.45	0.06	0.01	5.10	11.5	0.125242
普光	普光 5	T <sub>1</sub> j <sup>1</sup>	1.09	-30.96		0.79	8.27	89.02	0.05	0.07			
普光	普光 6	T <sub>1</sub> f <sup>2-1</sup>	1.84	-29.49		0.59	9.92	75.50	0.03	0.00	13.92	7.6	0.239911
普光	普光 6	T <sub>1</sub> f <sup>3</sup>	1.96	-33.14		1.36	8.62	89.88	0.06	0.02	6.62	10.4	0.144867
普光	普光 7-1	T <sub>1</sub> f <sup>1</sup>	-2	-30.8		0.47	8.46	76.76	0.41	0.01	13.87	9.1	0.224382
普光	普光 7-2	T <sub>1</sub> f <sup>2</sup>	-1.1	-31.1		0.50	8.53	77.76	0.38	0.01	12.81	9.1	0.21447
普光	普光 7 侧 1	T <sub>1</sub> f <sup>3</sup>	-1.7	-30.7		0.30	9.83	78.83	0.03	0.00	7.56	8.0	0.180679
普光	普光 8	T <sub>1</sub> f-P <sub>2</sub> ch	-1.1	-29.6	-30.6	1.44	9.48	82.12	0.019		6.89	8.7	0.166178
普光	普光 8	P <sub>2</sub> ch	-1.5	-30.9		1.33	9.49	82.24	0.02		6.90	8.7	0.166178
普光	普光 9	T <sub>1</sub> f <sup>1-3</sup>	0.4	-31.1		0.47	8.08	77.42	0.05	0.02	13.92		0.221128
普光	普光 9	P <sub>2</sub> ch	-1.3	-30.0	-31.5	1.05	11.54	72.96	0.026		14.29	6.3	0.261395
普光	普光 9	Tf <sup>1-3</sup>	-1.9	-31.1		0.67	8.32	77.29	0.02		13.69	9.3	0.221659
普光	普光 9	P <sub>2</sub> ch	-2.6	-30.9		0.96	11.55	73.04	0.03		14.31	6.3	0.261395
普光	普光 9	P <sub>2</sub> ch	-1.7	-30.9		0.93	11.21	72.84	0.03		14.98	6.5	0.264327
檀木场	七里 28	C	-4.9	-31.3		1.61	1.53	96.17	0.66	0.03	0.34	62.9	0.018977
檀木场	七里 53	C	-3.9	-31.9	-34.6	0.43	1.55	97.39	0.61	0.02	0.40	62.8	0.019463
五百梯	天东 21	P <sub>2</sub> ch	-6.4	-32.0	-36.4	0.22	8.24	86.43	0.08	0.00	5.02	10.5	0.132875
五百梯	天东 51	C	-4.2	-31.9	-37.2	0.76	1.78	96.41	0.95	0.09	0.12	54.2	0.01911
五百梯	天东 53	C	-1.6	-31.8	-31.0	0.30	8.70	90.72	0.28		5.41	10.4	0.134237
铁山	铁山 4	C	-8.0	-30.8		0.68	0.87	97.47	0.19	0.01	0.77		0.016515
温泉	温泉 11	C	-5.7	-32.5	-38.8	2.19	1.28	96.07	0.35	0.04			

气,反之则为油型气。由于重烃气乙烷和丙烷不受 TSR 作用影响,因此利用 δ<sup>13</sup>C<sub>2</sub> 和 δ<sup>13</sup>C<sub>3</sub> 值仍可确定天然气成因类型。图 1 为四川盆地不同类型天然气烷烃气碳同位素分布关系图,从图中可知,川东北天然气明显不同于川中地区广安和充西气田须家河组天然气,川中地区天然气为典型煤型气,而川东北天然气与川东地区具有相似性,表现为油型气特征。虽然在普光气田天然气中有部分 δ<sup>13</sup>C<sub>2</sub> 值重于 -28‰,如普光 2 井和普光 6 井部分层段,但其 δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub> 与 δ<sup>13</sup>C<sub>2</sub> 关系明显不同于库车坳陷克拉 2 气田高成熟煤型气特征。这样,普光气田仍然以油型气为主。

#### 4.2 CO<sub>2</sub> 来源与成因类型

川东北地区海相地层天然气中 CO<sub>2</sub> 含量变化较大,从 0.01% 到 18.03% 不等。当 CO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>S 含量均大于 5.0% 时,CO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>S 之间具有较好的正相关关

系(图 2)。当 CO<sub>2</sub> 含量小于 5% 时,CO<sub>2</sub> 的 δ<sup>13</sup>C 值随 CO<sub>2</sub> 含量的增加而增加,这与塔里木盆地台盆区碳酸盐岩热解成因的 CO<sub>2</sub> 气体的变化趋势相似(图 3),但是当 CO<sub>2</sub> 含量大于 5.0% 时,CO<sub>2</sub> 的 δ<sup>13</sup>C 值随 CO<sub>2</sub> 含量的增加呈微弱减小趋势,如普光气田、天东 21 井、大湾 2 井和毛坝 3 井,而这些气田或气藏均具有较高的 H<sub>2</sub>S,一般大于 5.0%,这说明了川东北地区 CO<sub>2</sub> 可能存在两种来源,即碳酸盐岩的高温分解和 TSR 作用。天然气中的 CO<sub>2</sub> 可能有 5 种成因:有机质的热演化(Tissot and Welte, 1984; Dai et al., 1996; Zhang et al., 2008a)、地幔脱气(Poreda et al., 1986; Xu et al., 1995, 1998)、地壳中碳酸盐岩的高温分解(变质反应或岩浆升温过程)(Dai et al., 1996; Zhang et al., 2008a)、硫酸盐细菌还原作用(BSR)(Machel, et al., 1995; Machel, 2001)以及硫酸盐热化学还原作用(TSR)(朱

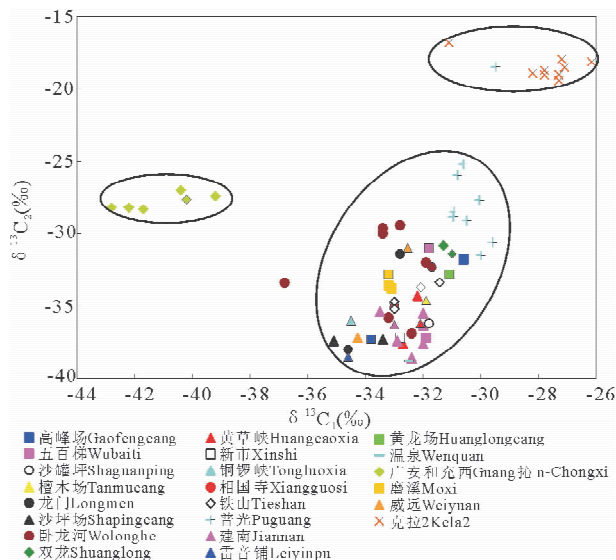


图1 四川盆地不同类型天然气 δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub> 与 δ<sup>13</sup>C<sub>2</sub> 关系图

Fig. 1 Plot of δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub> vs. δ<sup>13</sup>C<sub>2</sub> for natural gas from Sichuan basin

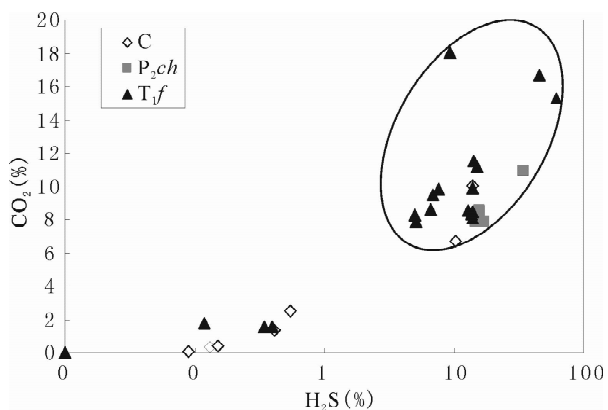


图2 川东北地区天然气 H<sub>2</sub>S 与 CO<sub>2</sub> 关系图

Fig. 2 Plot of H<sub>2</sub>S vs. CO<sub>2</sub> for natural gas from Northeast Sichuan basin

光有等, 2006a; Mougin et al., 2007; Cai et al., 2003)。由于四川盆地为典型克拉通盆地 (Xu et al., 1995), 且古生界烃源岩热演化程度普遍很高 (朱光有等, 2006a; Cai et al., 2003), 这样川东北地区 CO<sub>2</sub> 不存在地幔脱气和细菌硫酸盐还原作用。同时, δ<sup>13</sup>C 值均大于一 8.0‰, 有机质热演化形成的 CO<sub>2</sub> 贡献有限。因此, 川东北地区天然气中 CO<sub>2</sub> 主要为碳酸盐岩的高温分解和 TSR 作用两种来源。CO<sub>2</sub> 含量小于 5%, CO<sub>2</sub> 含量与 δ<sup>13</sup>C 值与塔里木盆地台盆区具有相似性, 它们主要为碳酸盐岩的高温分解; 而 CO<sub>2</sub> 含量大于 5.0%, 且具有较高的 H<sub>2</sub>S, 可能与 TSR 作用具有密切关系。

### 4.3 TSR 改造对 CO<sub>2</sub> 影响

川东北地区天然气中普遍含有 H<sub>2</sub>S, 且 H<sub>2</sub>S 含量

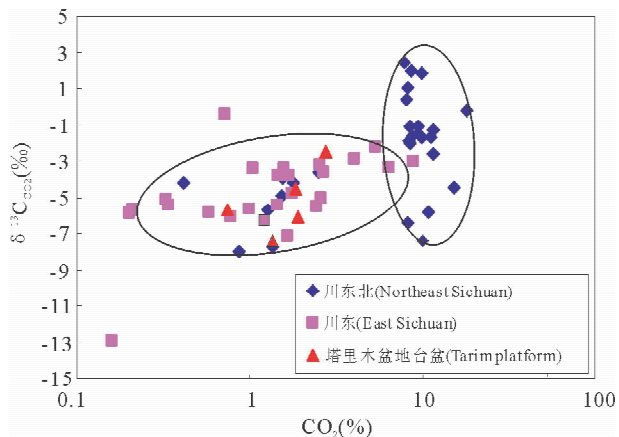


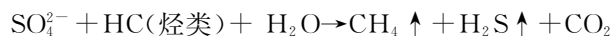
图3 川东北地区天然气中 CO<sub>2</sub> 含量与 δ<sup>13</sup>C<sub>CO<sub>2</sub></sub> 关系图

Fig. 3 Plot of CO<sub>2</sub> vs. δ<sup>13</sup>C<sub>CO<sub>2</sub></sub> for natural gas

from Northeast Sichuan basin

变化大; 下三叠统飞仙关组最高, H<sub>2</sub>S 含量 0~62.17%, 平均 10.96%, 其次为上二叠统长兴组, 0.55%~34.72%, H<sub>2</sub>S 含量平均 9.73%, 石炭系含量最低, H<sub>2</sub>S 含量 0~5.41%, 平均 0.95%。在普光气田 H<sub>2</sub>S 含量普遍很高, 介于 5.0%~62.17%, 一般在 12%~17%, 其中普光 3 井 5448.3~54.69 m 和 5423.6~5443 m 段 H<sub>2</sub>S 含量最高, 分别为 62.17% 和 45.55%。天然气中 H<sub>2</sub>S 主要来源于烃源岩或原油和 TSR 反应, 但是来自烃源岩或原油的 H<sub>2</sub>S 一般含量小于 3.0% (朱光有等, 2006a), 而 TSR 作用生成的 H<sub>2</sub>S 含量变化很大 (朱光有等, 2006a; Cai et al., 2003, 2004), 如果 H<sub>2</sub>S 含量超过 5.0%, 天然气干燥系数很高, 且 δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub> 值偏重, 则天然气明显遭受过 TSR 改造 (朱光有等, 2006a; Cai et al., 2003, 2004)。这样, 在川东北地区可能广泛存在 TSR 作用。

TSR 是指硫酸盐与有机质或烃类在一定温度条件下发生的化学还原反应。在这一反应过程中, 伴随有大量气体生成。但是在不同反应阶段生成的气体产物略有不同, 在 TSR 反应开始或对烃类氧化蚀变不完全时, 气体产物为 CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>S 和 CO<sub>2</sub> (Pan et al., 2006); 反应方程可粗略表述为:



由于硫元素加入上述化学还原反应可以有效降低反应发生的活化能, 使得烃类化合物变得不稳定并氧化蚀变生成大量 CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>S、CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O (Zhang et al., 2007, 2008b)。当把大量烃类氧化蚀变为 CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>S 和 CO<sub>2</sub> 时, 使得天然气干燥系数增大, 酸性气体 H<sub>2</sub>S 和 CO<sub>2</sub> 相对含量增加。图 4 为川东北地区天然气 CH<sub>4</sub> 含量与 (H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub>) / (H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub> +

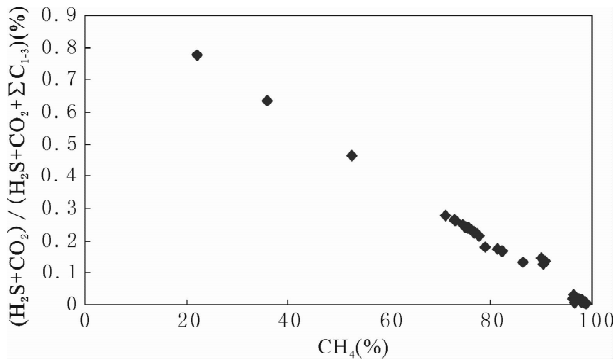
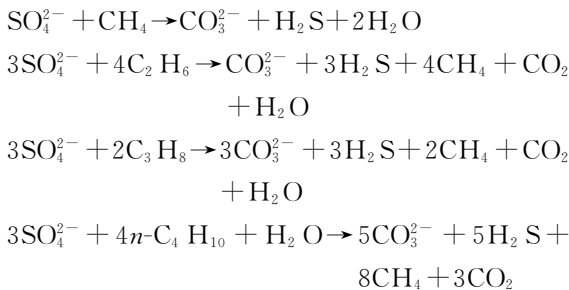


图 4 川东北地区天然气中 CH<sub>4</sub> 含量与 (H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>)/(H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>+ΣC<sub>1-3</sub>) 关系图

Fig. 4 Plot of CH<sub>4</sub> vs. (H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>)/(H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>+ΣC<sub>1-3</sub>) ratios for natural gas from Northeast Sichuan basin

ΣC<sub>1-3</sub>) 关系图。从图中可知,随着 CH<sub>4</sub> 含量的增加,(H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>)/(H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>+ΣC<sub>1-3</sub>) 呈线性递减趋势。酸性气体(H<sub>2</sub>S、CO<sub>2</sub>)的生成是 TSR 反应一个最为显著的特点,但不同大小烃类分子发生 TSR 时,生成酸性气体量各不相同。TSR 过程中各种烃类反应方程可表述为(Pan et al., 2006):



由上述方程可知,在 TSR 反应过程中大量生成酸性气体 H<sub>2</sub>S 和 CO<sub>2</sub>,且伴随水的参与和碳酸盐的生成,如 CaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>。由于酸性气体生成速率与 CH<sub>4</sub> 生成量相当,从而造成天然气组成中 CH<sub>4</sub> 含量相对降低,而酸性气体相对含量增加。图 5 为川东北地区天然气中 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 与 (H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>)/(H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>+ΣC<sub>1-3</sub>) 关系图。从图中可知,在 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 值较大时,(H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>)/(H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>+ΣC<sub>1-3</sub>) 值较小,随着 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 值降低,(H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>)/(H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>+ΣC<sub>1-3</sub>) 值呈增加趋势。当 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 值小于 10 时,(H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>)/(H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>+ΣC<sub>1-3</sub>) 值呈倍数增加,即酸性气体相对含量较 CH<sub>4</sub> 增加量快,其对应的 H<sub>2</sub>S 和 CO<sub>2</sub> 含量大于 5.0%。这样,TSR 一旦发生,不仅使得烃类发生氧化蚀变,生成大量 CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>S、CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O,使得天然气变干,非烃气体 H<sub>2</sub>S 和 CO<sub>2</sub> 相对含量增加,但 CO<sub>2</sub> 增加速率慢于 H<sub>2</sub>S。虽然前人认为 TSR 作用使得烃类完全消耗,并生成

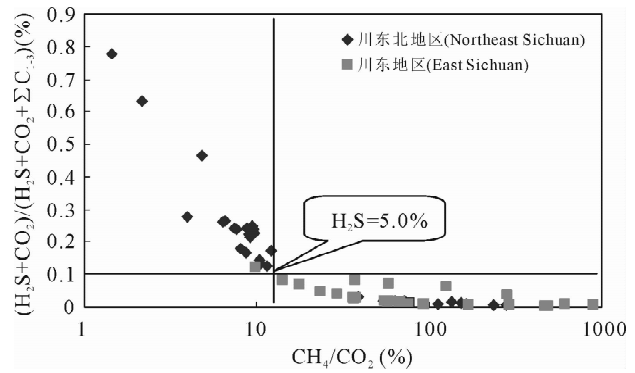


图 5 川东北与川东地区天然气中 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 与 (H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>)/(H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>+ΣC<sub>1-3</sub>) 关系图

Fig. 5 Plot of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> vs. (H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>)/(H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>+ΣC<sub>1-3</sub>) ratios for natural gas from Northeast Sichuan basin

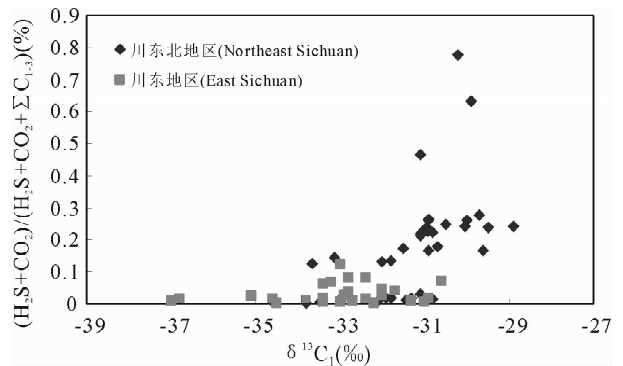


图 6 川东和川东北地区 δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub> 与 (H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>)/(H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>+ΣC<sub>1-3</sub>) 关系图

Fig. 6 Plot of δ<sup>13</sup>C<sub>1</sub> vs. (H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>)/(H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>+ΣC<sub>1-3</sub>) ratios for natural gas from Northeast Sichuan basin

H<sub>2</sub>S 和 CO<sub>2</sub> (Machel et al., 1995; Cai et al., 2003; Krouse et al., 1988a),但热模拟实验结果表明 TSR 作用过程中会生成大量的 CH<sub>4</sub> 以及 H<sub>2</sub>S 和 CO<sub>2</sub> (Pan et al., 2006; Zhang et al., 2007, 2008b),说明 TSR 作用不仅使得烃类发生氧化蚀变生成 H<sub>2</sub>S 和 CO<sub>2</sub>,而且伴随有大量 CH<sub>4</sub> 气体的生成。随着 TSR 反应程度进一步加剧,CH<sub>4</sub> 也会变得不稳定,并与硫酸盐反应生成 H<sub>2</sub>S 和水(Cai et al., 2004);反应可表述为:



TSR 反应过程中也伴随有稳定碳同位素分馏,因为随着烷烃气母质受热程度逐渐增加,母质中 <sup>12</sup>C-<sup>12</sup>C 键、<sup>12</sup>C-<sup>13</sup>C 键以及 <sup>13</sup>C-<sup>13</sup>C 键间的键能各不相同。当烃类发生氧化蚀变时,<sup>12</sup>C 更多参与了 TSR 反应,而 <sup>13</sup>C 则更多地保留在残留烃类中,使得反应

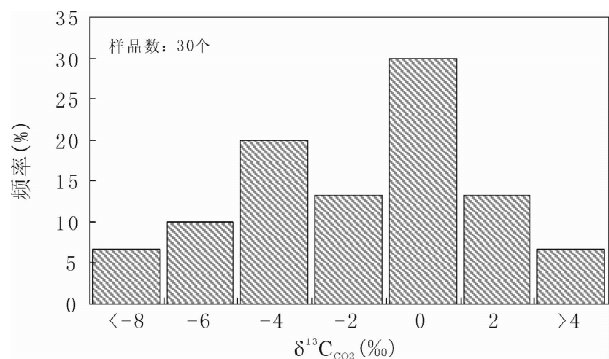
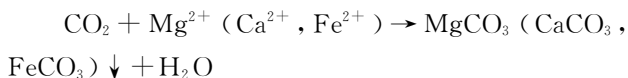


图 7 川东北地区天然气中  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  值频率分布图

Fig. 7 The statistical distribution of  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  values in Northeast Sichuan Basin

后残留烃类相对富集 $^{13}\text{C}$ 。随着 TSR 反应程度增加,  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{CO}_2$  含量增加, 烃类氧化蚀变生成的  $\text{CH}_4$  碳同位素组成逐渐变重(图 6)。理论上, TSR 反应过程会使得烃类氧化蚀变后生成的  $\text{CH}_4$  碳同位素变重, 而  $\text{CO}_2$  的碳同位素变轻(Pan et al., 2006; 朱光有等, 2006b)。然而, 川东北地区天然气中  $\text{CO}_2$  的碳同位素组成明显偏重,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  值一般大于  $-8\text{‰}$ , 其中大于  $-2\text{‰}$  的占总样品数的 50%, 特别在普光气田  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  值基本均大于  $-2\text{‰}$ (图 7)。天然气中较重的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  值完全不同于 TSR 热模拟实验中  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  值; 在热模拟实验中  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  值明显偏轻, 一般  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  值小于  $-30\text{‰}$ 。造成天然气中  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  值偏重可能原因是 TSR 生成的  $\text{CO}_2$  与硫酸盐中  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  等金属离子相结合并以碳酸盐的形式沉淀下来, 反应方程表述为:



这些碳酸盐的形成使得残留  $\text{CO}_2$  的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  值变重, 而碳酸盐中碳同位素组成变轻(朱光有等, 2006b), 反映了  $\text{CO}_2$  的碳同位素会在 TSR 成因和海相碳酸盐岩分解成因的  $\text{CO}_2$  之间互相转化(Giuliani et al., 2000; Krouse et al., 1988b), 并使得碳同位素组成较轻的  $\text{CO}_2$  优先参与方解石的沉淀中。因为在储层中常发育灰岩晶洞, 并形成大量方解石晶体或晶斑, 这些方解石晶体或晶斑碳同位素组成普遍较轻, 一般  $\delta^{13}\text{C}$  值小于  $-2\text{‰}$ , 特别在膏岩地区方解石的  $\delta^{13}\text{C}$  值最轻为  $-18.2\text{‰}$ , 平均为  $-14.5\text{‰}$ , 而灰岩的  $\delta^{13}\text{C}$  值一般大于  $2.0\text{‰}$ (朱光有等, 2006b)。同时, 由于 TSR 反应使得天然气藏中水的 pH 值发生变化, 随着 TSR 作用增强, pH 值呈减小趋势, 气藏

中地层水酸性增强, 对碳酸盐储层具有较强的腐蚀性, 再次生成  $\text{CO}_2$ 。普光气田在 6000 m 左右储层孔隙度仍大于 20%, 平均为 12%, 证明酸性气体具有改善储层作用, 使得大型孔洞发育, 地层压力下降和气藏充满度降低(朱光有等, 2006c)。通过酸性气体腐蚀碳酸盐生成的  $\text{CO}_2$  具有重的  $\delta^{13}\text{C}$  值, 当这部分  $\text{CO}_2$  与 TSR 残留  $\text{CO}_2$  和干酪根直接生成的  $\text{CO}_2$  混合后, 使得  $\text{CO}_2$  含量增加,  $\delta^{13}\text{C}$  值变重(与张同伟私人交流)。

对于  $\text{CO}_2$  含量小于 5.0% 天然气,  $\text{CO}_2$  含量与  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  值之间具有较好的正相关性, 且  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  值为  $-8\text{‰} \sim -2\text{‰}$  之间。 $\text{CO}_2$  含量与  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  值较好的正相关性说明碳酸盐岩热分解生成  $\text{CO}_2$  量逐渐增加, 且  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  值越来越接近碳酸盐岩母质。因为海相碳酸盐岩在深埋情况下发生的热分解形成的  $\text{CO}_2$  碳同位素很重,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  值为  $0 \pm 3\text{‰}$  左右(Dai et al., 1996)。

## 5 结论

通过对川东北地区天然气化学组分和稳定碳同位素分析, 天然气为高演化油型裂解气。TSR 作用使得烃类发生裂解, 并生成大量  $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{CO}_2$ , 且  $\text{CO}_2$  与  $\text{H}_2\text{S}$  具有较好的正相关性, 含量分别大于 5.0%。同时, TSR 作用使得烃类气体以甲烷为主, 干燥系数明显偏高, 甲烷碳同位素较单一热力作用偏重。川东北地区天然气中  $\text{CO}_2$  主要包括碳酸盐岩热分解和 TSR 作用, 其中碳酸盐岩热分解生成的  $\text{CO}_2$  含量一般小于 5.0%,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  值小于  $-2\text{‰}$ , 且  $\text{CO}_2$  含量与  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  值具有正相关性; 而 TSR 作用生成的  $\text{CO}_2$  含量大于 5.0%,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  值多大于  $-2\text{‰}$ , 且  $\text{CO}_2$  含量与  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  值具有较弱的负相关性, 造成这种现象的主要原因是 TSR 生成的  $\text{CO}_2$  与硫酸盐中  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  等金属离子以碳酸盐的形式沉淀和酸性气体导致碳酸盐储层发生腐蚀并生成  $\delta^{13}\text{C}$  重的  $\text{CO}_2$ 。利用  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  值和  $(\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2)/(\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \sum \text{C}_{1-3})$  值能够较好地反映 TSR 进行程度; 当  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  值和  $(\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2)/(\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \sum \text{C}_{1-3})$  值分别小于 10 和大于 0.1 时, 随着 TSR 作用增强,  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  值减少, 而  $(\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2)/(\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \sum \text{C}_{1-3})$  值呈指数增加。

## 参 考 文 献

戴金星, 裴锡古, 戚厚发, 1992. 中国天然气地质学. 卷一. 北京: 石油工业出版社.

- 马永生,蔡勋育,李国雄. 2005. 四川盆地普光大型气藏基本特征及成藏富集规律. *地质学报*, 79(6): 858~865.
- 徐永昌. 1994. 天然气成因理论及应用. 北京: 科学出版社.
- 朱光有,张水昌,梁英波,马永生,郭彤楼,周国源. 2006a. 四川盆地高含 H<sub>2</sub>S 天然气的分布与 TSR 成因证据. *地质学报*, 80(8): 1208~1218.
- 朱光有,张水昌,梁英波,戴金星,李剑. 2006b. 川东北地区飞仙关组高含 H<sub>2</sub>S 天然气 TSR 成因的同位素证据. *中国科学(D辑)*, 35(11): 1037~1046.
- 朱光有,张水昌,马永生,梁英波,郭彤楼,周国源. 2006c. TSR(H<sub>2</sub>S)对石油天然气工业的积极性研究——H<sub>2</sub>S 的形成过程促进储层次生孔隙的发育. *地学前缘*, 13(3): 141~149.
- Cai C, Worden R H, Bottrell S H, et al. 2003. Thermochemical sulphate reduction and the generation of hydrogen sulphide and thiols (mercaptans) in Triassic carbonate reservoirs from the Sichuan Basin, China. *Chemical Geology*, 202(1~2): 39~57.
- Cai C, Xie Z, Worden R H, et al. 2004. Methane-dominated thermochemical sulphate reduction in the Triassic Feixianguan Formation East Sichuan Basin, China: towards prediction of fatal H<sub>2</sub>S concentrations. *Marine and Petroleum Geology*, 21(10): 1265~1279.
- Dai J, Song Y, Dai C et al. 1996. Geochemistry and accumulation of carbon dioxide gases in China. *AAPG Bulletin*, 80(10): 1615~1626.
- Dai J, Yang S, Chen H, et al. 2005a. Geochemistry and occurrence of inorganic gas accumulations in Chinese sedimentary basins. *Organic Geochemistry*, 36(12): 1664~1688.
- Dai J, Li J, Luo X, et al. 2005b. Stable carbon isotope compositions and source rock geochemistry of the giant gas accumulations in the Ordos Basin, China. *Organic Geochemistry*, 36(12): 1617~1635.
- Galimov E M. 1988. Sources and mechanisms of formation of gaseous hydrocarbons in sedimentary rocks. *Chemical Geology*, 71(1~3): 77~95.
- Giuliani G, France-Lanord C, Cheilletz A, et al. 2000. Sulfate reduction by organic matter in Colombian Emerald Deposits: Chemical and stable isotope (C, O, H) evidence. *Economic Geology*, 95: 1129~1153.
- Krouse H R, Viau C A, Eliuk L S, et al. 1988a. Chemical and isotopic evidence of thermochemical sulphate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbonate reservoirs. *Nature*, 333(6172): 415~419.
- Krouse H R, Viau C A, Eliuk L S, et al. 1988b. Chemical and isotopic evidence of thermochemical sulfate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbonate reservoirs. *Nature*, 333: 415~419.
- Ma Y, Huo X, Guo T, et al. 2007. The Puguang gas field: New giant discovery in the mature Sichuan Basin, southwest China. *AAPG Bulletin*, 91(5): 627~643.
- Machel H G. 2001. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings-old and new insights. *Sedimentary Geology*, 140: 143~175.
- Machel H G, Krouse H R, Sassen R. 1995. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction. *Applied Geochemistry*, 10: 373~389.
- Mougin P, Lamoureux-Var V, Bariteau A, et al. 2007. Thermodynamic of thermochemical sulphate reduction. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 58: 413~427.
- Pan C, Yu L, Liu J, et al. 2006. Chemical and carbon isotopic fractionations of gaseous hydrocarbons during abiogenic oxidation. *Earth and Planetary Science Letters*, 246(1~2): 70~89.
- Poreda R J, Jenden P D, Kaplan I R, et al. 1986. Mantle helium in Sacramento basin natural gas wells. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(12): 2847~2853.
- Stahl W J, Carey J B D. 1975. Source-rock identification by isotope analyses of natural gases from fields in the Val Verde and the Delaware Basin, West Texas. *Chemical Geology*, 16: 257~267.
- Tissot B T, Welte D H. 1984. *Petroleum formation and occurrences*. 2nd Edition. Berlin: Springer, 1~699.
- Worden R H, Smalley P C, Oxtoby N H. 1995. Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140°C. *AAPG Bulletin*, 79(6): 854~863.
- Xu S, Nakai S, Wakita H, et al. 1995. Helium isotope compositions in sedimentary basins in China. *Applied Geochemistry*, 10(6): 643~656.
- Xu Y, Shen P. 1996. A study of natural gas origins in China. *AAPG Bulletin*, 80(10): 1604~1614.
- Xu Y, Liu W, Shen P, et al. 1998. Geochemistry of noble gases in natural gases. Beijing: Science Press.
- Zhang T, Ellis G S, Wang K S, et al. 2007. Effect of hydrocarbon type on thermochemical sulfate reduction. *Organic Geochemistry*, 38(6): 897~910.
- Zhang T, Zhang M, Bai B, et al. 2008a. Origin and accumulation of carbon dioxide in the Huanghua depression, Bohai Bay Basin, China. *AAPG Bulletin*, 92(3): 341~358.
- Zhang T, Ellis G S, Walters C C, et al. 2008b. Geochemical signatures of thermochemical sulfate reduction in controlled hydrous pyrolysis experiments. *Organic Geochemistry* (in press).

## Origin of Sour Gas in the Northeastern Sichuan Basin and Fate Action of Thermochemical Sulfate Reduction (TSR) to Natural Gas

LIU Quanyou<sup>1)</sup>, JIN Zhijun<sup>1)</sup>, GAO Bo<sup>1)</sup>, ZHANG Dianwei<sup>1)</sup>, HU Anping<sup>2)</sup>, YANG Chun<sup>2)</sup>, LI Jian<sup>3)</sup>

1) *Exploration & Production Research Institute, SINOPEC, Beijing, 100083;*

2) *Department of Earth Sciences, Zhejiang University, Hangzhou, 310027;*

3) *Longfang Branch of Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Langfang, Hebei, 065007*

### Abstract

Analysis of chemical and stable carbon isotopic compositions on 74 gas samples from the northeastern Sichuan basin shows that natural gas is dominated by hydrocarbon gases, with absolutely high content of methane and tiny amount of heavy hydrocarbons (i. e.  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ). The gas dryness  $C_1/C_{1+}$  ranges from 0.989 to 1.0. The concentrations of  $H_2S$  and  $CO_2$  vary greatly, and show a distinct positive correlation when the concentrations are higher than 5.0%.  $CO_2$  in the northeastern Sichuan basin is derived from thermal decomposition of carbonatic rock and thermochemical sulfate reduction to hydrocarbons. The  $CO_2$  decomposed from carbonatic rock is characterized by a low  $CO_2$  content (generally less than 5.0%),  $\delta^{13}C_{CO_2} < -2\%$  and THE positive correlation between  $CO_2$  content and  $\delta^{13}C_{CO_2}$  value. In contrast, the  $CO_2$  generating from TSR has a high  $CO_2$  content (generally more than 5.0%), much high  $^{13}C$  carbon isotope ( $\delta^{13}C_{CO_2} > -2\%$ ) and a weakly negative correlation between  $CO_2$  and  $\delta^{13}C_{CO_2}$ . The TSR level can be well described by ratios of  $CH_4/CO_2$  and  $(H_2S+CO_2)/(H_2S+CO_2+\sum C_{1-3})$ . When the ratios of  $CH_4/CO_2$  and  $(H_2S+CO_2)/(H_2S+CO_2+\sum C_{1-3})$  is less and more than 10 and 0.1, respectively, the decrease of  $CH_4/CO_2$  ratios and exponential increase of  $(H_2S+CO_2)/(H_2S+CO_2+\sum C_{1-3})$  is observed with the increasing TSR. Meanwhile, the gas suffering TSR contains a high content of  $CO_2$  and much less negative of  $\delta^{13}C_{CO_2}$  values. The discrepancy of  $\delta^{13}C_{CO_2}$  values between natural and pyrolysis gases might be related to the precipitation of partial  $CO_2$  reaction with metal ions such as  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  and  $Ca^{2+}$  as carbonate and mixing of  $CO_2$  containing remnant heavy carbon isotope with  $CO_2$  derived from erosion of sour gas on carbonate reservoir.

**Key words:** northeastern Sichuan basin; sour gas;  $CO_2$  origin; TSR; geochemistry