

# 川东北地区富含 H<sub>2</sub>S 天然气烃类 与 CO<sub>2</sub> 碳同位素特征及其成因

王万春, 张晓宝, 罗厚勇, 李立武

(中国科学院油气资源研究重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

**摘要:**虽然近年来对川东北地区富含 H<sub>2</sub>S 天然气的地球化学特征、成因及来源开展了广泛研究并积累了丰富的地质、地球化学资料,但由于该地区特殊的地质环境和复杂的天然气形成演化条件,天然气成因与来源问题一直备受关注并存有争议。川东北地区天然气中 H<sub>2</sub>S 含量与烃类组分组成、甲烷、乙烷和 CO<sub>2</sub> 碳同位素组成之间的关系表明,飞仙关组—长兴组富含 H<sub>2</sub>S 的天然气主要是原油在硫酸盐催化下裂解的产物,可能主要来源于下志留统烃源岩;高含 H<sub>2</sub>S 天然气中富集重碳同位素 CO<sub>2</sub> 的生成,与天然气中 H<sub>2</sub>S 含量的降低有关,是 H<sub>2</sub>S 溶蚀储层碳酸盐岩的结果。

**关键词:**CO<sub>2</sub>; 碳同位素; H<sub>2</sub>S; 天然气; 川东北

**中图分类号:**TE122.1<sup>+</sup>13

**文献标识码:**A

**文章编号:**1672-1926(2011)01-0136-08

**引用格式:**王万春, 张晓宝, 罗厚勇, 等. 川东北地区富含 H<sub>2</sub>S 天然气烃类与 CO<sub>2</sub> 碳同位素特征及其成因[J]. 天然气地球科学, 2011, 22(1): 136-143.

## 0 引言

川东北地区富含 H<sub>2</sub>S 天然气是以甲烷为主的干气<sup>[1-2]</sup>,非烃气体 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 含量高<sup>[3-4]</sup>,是硫酸盐热化学还原反应(TSR)的结果<sup>[5-6]</sup>。天然气 δ<sup>13</sup>C<sub>CH<sub>4</sub></sub> 值大多集中在 -33‰~-29‰之间,δ<sup>13</sup>C<sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub> 值分布在 -33.8‰~-25.0‰之间<sup>[2-3,7]</sup>,δD<sub>CH<sub>4</sub></sub> 值分布在 -113‰~-129‰之间<sup>[1,8]</sup>,δ<sup>13</sup>C<sub>CO<sub>2</sub></sub> 值分布在 -8.2‰~3.30‰之间<sup>[3,9]</sup>。气源对比研究表明,川东北地区飞仙关组气藏天然气与二叠系烃源岩关系密切<sup>[2-4]</sup>,属于高一过成熟阶段的干酪根或原油裂解气<sup>[2-3,10-11]</sup>。石炭系气藏天然气与志留系烃源岩关系密切,主要为高一过成熟阶段的原油裂解气<sup>[12-13]</sup>。

然而,由于川东北地区天然气的多来源以及 TSR 次生改造,使得在天然气成因、成熟度判识中常用的天然气组分及碳同位素组成变化复杂。本文依据天然气中 H<sub>2</sub>S 含量及其与烃类组分组成、甲烷、乙烷和 CO<sub>2</sub> 碳同位素组成之间的关系,试图揭示伴随 H<sub>2</sub>S 生成及消耗的地质地球化学过程对天

然气组分及碳同位素组成的影响,并进一步探讨川东北地区富 H<sub>2</sub>S 天然气的成因。

## 1 地质背景

川东北地区有几个显著的石油地质特征:①发育多套烃源岩,包括下寒武统(E<sub>1</sub>)、下志留统(S<sub>1</sub>)、下二叠统(P<sub>1</sub>)、上二叠统(P<sub>2</sub>)、上三叠统(T<sub>3</sub>)和下侏罗统(J<sub>1</sub>)。其中下寒武统、下志留统和下侏罗统主要为泥岩,下二叠统主要为碳酸盐岩,上二叠统和上三叠统主要为煤系烃源岩<sup>[11,14]</sup>。②烃源岩成熟度普遍很高,其中侏罗系 R<sub>o</sub> 值为 0.7%~1.9%,已达成熟早期—高成熟阶段;上三叠统 R<sub>o</sub> 值为 1.3%~2.4%,中、下三叠统 R<sub>o</sub> 值为 1.3%~2.9%,已达高成熟—过成熟阶段;上二叠统龙潭组沥青反射率 R<sub>b</sub> 值为 4.29%,下二叠统矛口组 R<sub>b</sub> 值为 4.81%,石炭系黄龙组 R<sub>b</sub> 值为 5.15%,中、下志留统韩家店组 R<sub>b</sub> 值为 5.30%,演化程度均很高,已处于过成熟阶段<sup>[14-15]</sup>。③发育下三叠统优质碳酸盐岩储层,该套储层次生溶蚀孔洞发育,埋藏深,厚度大<sup>[16]</sup>。④气

收稿日期:2010-11-24;修回日期:2011-01-25.

基金项目:中国科学院重要方向项目(编号:KZCX2-YW-Q05-03)资助.

作者简介:王万春(1962-),女,甘肃民乐人,副研究员,博士,主要从事地球化学研究. E-mail:lgas@lzb.ac.cn.

藏普遍经历过较高温,储层上、下或储层中间发育有膏质盐类,具备 TSR 发生的物质基础与热动力条件<sup>[6]</sup>。⑤长兴组—飞仙关组海相碳酸盐岩中存在大量固体沥青,为原油原地裂解和 TSR 共同作用的产物<sup>[17-18]</sup>。⑥天然气藏分布于志留系到侏罗系等多个层位,主要分布于石炭系黄龙组、二叠系长兴组和三叠系飞仙关组海相碳酸盐岩储层<sup>[19]</sup>。

## 2 烃类气体组分和碳同位素特征及其与 H<sub>2</sub>S 含量的关系

对川东北地区天然气研究已积累了大量的资料,本文利用本次研究和文献中的数据(表 1),对川东北地区高含 H<sub>2</sub>S 天然气地球化学特征进行进一步探讨。

表 1 天然气化学组成及同位素组成

气田 (藏)	井号	井段/m	层位	主要组分组成/%					组分参数		碳同位素组成/%			<sup>3</sup> He/ <sup>4</sup> He (R/Ra)	数据 来源
				CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>	F1	F2	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>		
双庙	双庙 101	3 640~3 768	T <sub>1j</sub>	44.48	0.10	7.67	40.48	3.14	361	0.4758	-16.7		-3.2		
	双庙 102	4 049~4 309	T <sub>1j</sub> -T <sub>1f</sub>	95.68	0.66	3.31	0.00	0.12	139	0.00	-32.3			0.000 7	
元坝	元坝 4	4 986~5 022	T <sub>1l</sub>	96.87	1.23	0.78	0.00	0.85	72	0.00	-35.3		-2.2	0.0154	
	元坝 12	6 692~6 780	P <sub>2ch</sub> -T <sub>1f</sub>	82.54	0.04	2.87	10.45	3.91	1 965	0.11	-30.0		-0.7	0.008 7	
	元坝 101	6 955~7 022	P <sub>2ch</sub>	80.48	0.03	2.53	8.06	8.26	2 682	0.09	-31.2		-0.1	0.006 4	
建南	建南 1	3 854~3 888	S <sub>1h</sub>	93.31	2.32	3.52	0.00	0.28	32	0.00	-40.2			0.017 0	
	建南 1	3 947~3 984	S <sub>1h</sub>	32.72	0.07	25.47	34.46	3.53	385	0.512 3	-34.4				
毛坝	毛坝 8	3 588~3 635	T <sub>1f</sub>								-31.4		-12.5		
	毛坝 7	4 798~4 808	T <sub>1f</sub>	75.77	0.07	7.40	0.00	15.13	84	0.00	-31.6		-0.6	0.027 6	
	毛坝 7	4 942~4 968	T <sub>1f</sub>	72.19	0.06	6.31	17.63	3.66	031	0.19	-30.6		-0.5	0.003 6	
	毛坝 4		T <sub>1f</sub>	67.31	0.37	3.15	12.73	16.31	177	0.158	-31.2		-3.1		
	毛坝 6		T <sub>1f</sub>	73.85	0.41	1.28	14.20	7.67	175	0.1605	-31.9		-8.2		文献 [9]
	毛坝 6		T <sub>1f</sub>	75.17	0.43	0.87	14.96	8.45	171	0.165	-32.1		-7.7		
普光	普光 2	5 237~5 281.6	P <sub>2ch</sub>	75.30	0.04	0.43	15.66	8.57	1 883	0.172 1	-30.1	-27.7			
	普光 3	5 295.8~5 349.3	T <sub>1f</sub>	71.16	0.02	0.55	9.27	18.03	2 372	0.115 2	-29.7		-0.2		
	普光 3	5 423.6~5 443	T <sub>1f</sub>	36.01	0.00	0.59	45.55	16.56	3 601	0.558 5	-29.9				
	普光 3	5 448.3~5 469.2	T <sub>1f</sub>	22.06	0.05	0.29	62.17	15.32	441	0.737 7	-30.2		-4.5		
	普光 5	4 830~4 868	T <sub>1f</sub>	85.45	0.06	1.51	5.10	7.86	1 221	0.053 3	-33.7		2.4		文献 [3]
	普光 6	4 850.7~4 892.8	T <sub>1f</sub>	83.32	0.06	1.36	6.62	8.62	1 041	0.068 5	-33.1		2.0		
	普光 6	5 030~5 158	T <sub>1f</sub>	75.50	0.03	0.59	13.92	9.92	2 516	0.155 6	-29.5		1.8		
	普光 7-15	484.7~5 546.7	T <sub>1f</sub>	78.31	0.12	0.29	12.50	8.44	652	0.137 4	-31.9		2.0		
	普光 8	5 502~5 592	P <sub>2ch</sub> -T <sub>1f</sub>	81.75	0.01	2.80	9.19	6.15	4 087	0.069 9	-32.4		1.0		
	普光 9	5 915.8~5 993	T <sub>1f</sub>	77.42	0.04	0.47	13.92	8.08	1 290	0.152 3	-31.1		0.4		
	普光 9	6 110~6 130	P <sub>2ch</sub>	70.53	0.03	0.61	14.60	14.10	2 351	0.171 4	-31.3	-23.9	0.9		
	普光 2	5 610	T <sub>1f</sub>	77.50	0.02	0.62	12.70	9.10	3 875	0.1407					
	普光 2	5 062	T <sub>1f</sub>	75.60	0.11	0.44	15.80	7.96	687	0.172 6	-31.0	-28.8			
普光 2	4 958	T <sub>1f</sub>	74.30	0.22	0.42	17.20	7.90	337	0.187 5	-30.5	-29.1				
普光 2	4 911	T <sub>1f</sub>	76.02	0.02	0.44	15.58	7.81	3 801	0.170 1	-30.8	-28.5				
普光 2		T <sub>1f</sub>	75.09	0.02	1.00	14.60	9.04	3 754	0.162 7	-30.1				文献 [1-2]	
普光 2	5 315	P <sub>2ch</sub>	74.20	0.02		16.00	9.46	3 710	0.177 3	-30.6	-25.2				
普光 2	5 259	P <sub>2ch</sub>	75.00	0.33	0.47	15.40	8.73	227	0.169 7	-30.1	-27.7				
普光 4	5 770	T <sub>1f</sub>	73.80	0.03	0.59	17.10	8.47	2 460	0.1881						
普光 4	5 044	T <sub>1f</sub>	74.70	0.03	0.65	14.10	10.50	2 490	0.1587						
普光 7-2		T <sub>1f</sub>	77.76	0.38	0.50	12.81	8.53	199	0.1408	-31.1		-1.1		文献 [9]	

续表 1 天然气化学组成及同位素组成

气田 (藏)	井号	井段/m	层位	主要组分组成/%					组分参数		碳同位素组成/‰			<sup>3</sup> He/ <sup>4</sup> He (R/Ra)	数据 来源
				CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>	F1	F2	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>		
普 光	普光 9		T <sub>1</sub> f	77.42	0.05	0.47	13.92	8.08	1 106	0.152 3	-31.1		0.4		
	普光 9		T <sub>1</sub> f	77.29	0.02	0.67	13.69	8.32	3 865	0.150 4	-31.1		-1.9		
	普光 9		P <sub>2</sub> ch	73.04	0.03	0.96	14.31	11.55	2 435	0.164	-30.9		-2.6		
	普光 9		P <sub>2</sub> ch	72.84	0.03	0.93	14.98	11.21	2 428	0.171	-30.9		-1.7		
	普光 9		P <sub>2</sub> ch	72.96	0.03	1.05	14.29	6.30	2 806	0.164	-30.0	-31.5	-1.3		文献 [9]
	普光 7-1		T <sub>1</sub> f	76.76	0.41	0.47	13.87	8.46	183	0.152 3	-30.8		-2.0		
	普光 7-1		T <sub>1</sub> f	78.83	0.03	0.30	7.56	9.83	2 628	0.087 5	-30.7		-1.7		
	普光 8		P <sub>2</sub> ch—T <sub>1</sub> f	82.12	0.02	1.44	6.89	9.48	4 322	0.0774	-29.6	-30.6	-1.1		
	普光 8		P <sub>2</sub> ch	82.24	0.02	1.33	6.90	9.49	4 112	0.077 4	-30.9		-1.5		
罗 家 寨	罗家 1	3 487	T <sub>1</sub> f	75.30	0.11	0.18	10.50	10.40	443	0.122 1					
	罗家 2	3 246	T <sub>1</sub> f	84.70	0.08	0.71	8.77	5.44	770	0.093 7					
	罗家 4	3 584	T <sub>1</sub> f	84.50	0.08	0.56	7.13	5.13	1 056	0.077 7					
	罗家 5		T <sub>1</sub> f	76.70	0.05	0.59	13.70	8.93	1 534	0.151 5					文献 [1-2]
	罗家 6	3 905	T <sub>1</sub> f	85.00	0.09	0.45	8.28	6.21	944	0.088 7	-30.4				
	罗家 7	3 906	T <sub>1</sub> f	81.40	0.07	1.34	10.40	6.74	1 162	0.113 2	-30.3	-29.4			
	罗家 9	3 158	T <sub>1</sub> f	79.90	0.05	0.33	14.30	5.42	1 598	0.151 7					
	罗家 11	3 900	T <sub>1</sub> f	82.40	0.03	1.48	9.12	6.97	2 746	0.099 6					
	罗家 1	3 457~3 519	T <sub>1</sub> f	75.29	0.11		10.49	10.41	443	0.122 1					
	罗家 2	3 211~3 286	T <sub>1</sub> f	84.68	0.08		8.77	5.44	770	0.093 7					文献 [7]
	罗家 6	3 911~3 990	T <sub>1</sub> f	84.59	0.09		8.28	6.21	944	0.088 7	-30.4				
罗家 5	2 932~2 997	T <sub>1</sub> f	76.66	0.05		13.74	8.93	1 533	0.151 9						
罗家 7	3 856~3 956	T <sub>1</sub> f	81.37	0.07		10.41	6.74	1 162	0.113 3	-30.3					
渡 口 河	渡 1	4 300	T <sub>1</sub> f	80.10	0.08	0.43	12.80	6.54	728	0.137 6					
	渡 1	4 330	T <sub>1</sub> f	82.70	0.04	0.42	16.20	3.46	1 033	0.163 7					
	渡 2	4 374	T <sub>1</sub> f	78.70	0.04	1.60	16.20	3.29	1 574	0.170 6					文献 [6]
	渡 3		T <sub>1</sub> f	73.70	0.06	0.74	17.10	8.27	670	0.188 1					
	渡 4	4 211	T <sub>1</sub> f	83.70	0.06	0.65	9.81	5.03	1 395	0.104 8	-29.8	-32.4			
	渡 5	4 790	T <sub>1</sub> f	72.90	0.05	2.35	15.90	4.19	1 458	0.178 9					
	渡 1	4 306~4 354	T <sub>1</sub> f	82.70	0.04		16.21	0.46	1 033	0.163 7					
	渡 2	4 362~4 385	T <sub>1</sub> f	78.74	0.04		16.24	3.29	1 574	0.170 9					
	渡 3	4 272~4 342	T <sub>1</sub> f	73.71	0.06		17.06	8.27	670	0.187 7					文献 [5]
	渡 4	4 191~4 220	T <sub>1</sub> f	83.73	0.06		9.81	5.03	1 395	0.104 8	-29.8	-32.4			
坡 2	4 022~4 162	T <sub>1</sub> f	80.79	0.03		10.59	7.22	1 616	0.115 8	-29.5					
铁 山 坡	坡 1	3 430	T <sub>1</sub> f	78.40	0.05	0.92	14.2	6.36	1 120	0.153 2	-30.1				
	坡 1	3 419	T <sub>1</sub> f	81.00	0.07	0.98	10.9	7.01	1 157	0.188 1					文献 [1-2]
	坡 2	4 135	T <sub>1</sub> f	78.50	0.05	0.98	14.50	5.87	981	0.158 7	-29.5				
	坡 4	3 380	T <sub>1</sub> f	76.90	0.04	0.95	14.20	7.62	1 922	0.162 2					

注:表中组分参数为  $F_1 = CH_4 / (C_2H_6 + C_3H_8)$ ;  $F_2 = H_2S / (H_2S + C_nH_{2n+2})$

川东北地区飞仙关组—长兴组天然气中 H<sub>2</sub>S 含量多在 8%~17% 之间,最高达 62.17%, H<sub>2</sub>S/(H<sub>2</sub>S+C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>) 值多小于 0.2,最高为 0.737 7(表 1),而 C<sub>1</sub>/(C<sub>2</sub>+C<sub>3</sub>) 值的变化范围相当大,由小于 100 到 4 000。H<sub>2</sub>S 含量达到最高值时,天然气的 C<sub>1</sub>/(C<sub>2</sub>+C<sub>3</sub>) 值并没有达到最高值,而是在相对较

低的范围(图 1)。造成上述现象的原因可能是:①保存在天然气中的 H<sub>2</sub>S 可能不是 TSR 过程中生成的 H<sub>2</sub>S 的最高含量,因 H<sub>2</sub>S 易溶于水,也可被硫酸盐氧化而生成单质硫析出<sup>[20]</sup>,因此 H<sub>2</sub>S 生成后有一定的消耗。②川东北地区飞仙关组—长兴组天然气中特高含量 H<sub>2</sub>S 的生成,不仅是天然气中重烃

与硫酸盐反应的结果,更有可能是储层中的液态烃与硫酸盐反应的结果。如普光 3 井飞仙关组储层(5 448.3~5 469.2 m)中, H<sub>2</sub>S 含量高达 62.17%, 而尚有微量乙烷(0.23%)残存<sup>[3]</sup>。双庙 101 井嘉陵江组储层(3640~3768 m)中, H<sub>2</sub>S 含量高达 40.48%, 也有微量乙烷(0.10%)和丙烷(0.023%)残存, 但该储层天然气甲烷碳同位素组成异常偏重(-16.7‰), 表明甲烷在 TSR 过程中参与了反应。

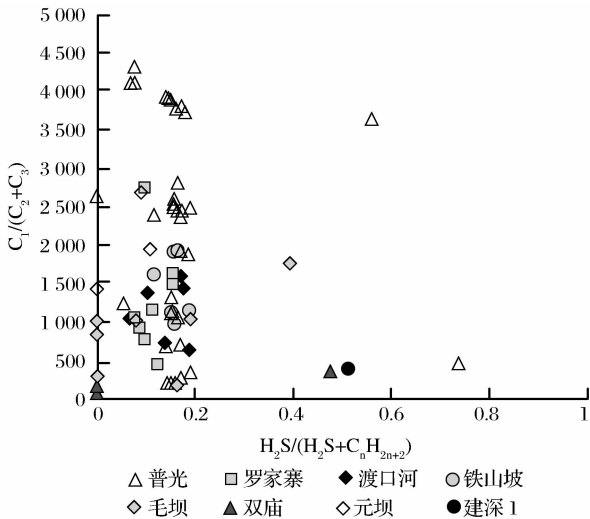


图 1 H<sub>2</sub>S/(H<sub>2</sub>S+C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>) 值与 C<sub>1</sub>/(C<sub>2</sub>+C<sub>3</sub>) 值之间的关系

(数据来源:本文及文献[1-3,7,9])

在 TSR 过程中,每产生一个 H<sub>2</sub>S 分子,相应消耗一个烃分子。川东北地区飞仙关组一长兴组天然气中 H<sub>2</sub>S 含量多在 8%~17%之间。若以标准状态下计算,天然气中 8%~17% H<sub>2</sub>S 的生成,所消耗的气态烃大约也为 8%~17%。但是,川东北地区飞仙关组一长兴组不含或低含 H<sub>2</sub>S 的天然气也均为干气,即使在川东地区石炭系储层中不含 H<sub>2</sub>S 的天然气中,重烃含量也低于 2%,多在 1%以下<sup>[8,21]</sup>。因此,川东北地区飞仙关组一长兴组天然气中 H<sub>2</sub>S 的生成,主要是硫酸盐与液态烃反应的产物。川东北地区飞仙关组大量储层沥青是液态烃裂解后的残留物,而且储层沥青含量与天然气产量、气藏规模及储层物性之间呈正相关关系<sup>[22]</sup>。因此,川东北地区飞仙关组一长兴组高含 H<sub>2</sub>S 的天然气主要是原油在硫酸盐催化下裂解的产物。

H<sub>2</sub>S/(H<sub>2</sub>S+C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>) 值与乙烷 δ<sup>13</sup>C 值之间较好的相关关系(图 2)表明,川东北地区飞仙关组一长兴组天然气中高含量 H<sub>2</sub>S 的生成与乙烷碳同位素分馏关系密切。由于在 H<sub>2</sub>S/(H<sub>2</sub>S+C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>) 值更高的天然气中已检测不到乙烷及其

他重烃组分,因此目前测得的乙烷 δ<sup>13</sup>C 值可能还不是最富集<sup>13</sup>C 的值。但对比不含或微含 H<sub>2</sub>S 天然气,高含 H<sub>2</sub>S 天然气乙烷 δ<sup>13</sup>C 值较高可达 5%~10%,说明在 TSR 作用生成 H<sub>2</sub>S 的过程中,由于重烃气体不同程度被氧化,δ<sup>13</sup>C 值已不能完全代表其原始值。故在应用乙烷 δ<sup>13</sup>C 值区分高含 H<sub>2</sub>S 天然气母质类型或进行气源对比研究时,必须考虑 TSR 的影响。

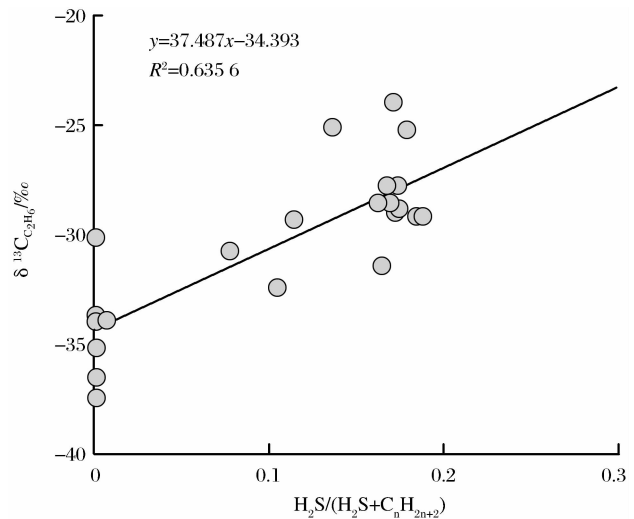


图 2 H<sub>2</sub>S/(H<sub>2</sub>S+C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>) 值与 δ<sup>13</sup>C<sub>2</sub> 值的关系  
(数据来源:文献[1-3,7,9])

目前,多数学者<sup>[3,9]</sup>认为川东北地区飞仙关组一长兴组天然气主要源自二叠系烃源岩,此结论的主要依据之一是乙烷 δ<sup>13</sup>C 值,即飞仙关组一长兴组天然气乙烷 δ<sup>13</sup>C 值大多分布在 -33‰~-28‰之间,比石炭系储层中天然气乙烷 δ<sup>13</sup>C 值(-38‰~-34‰<sup>[9,13]</sup>)偏高。假如考虑到因 TSR 的影响使乙烷 δ<sup>13</sup>C 值偏高 5%~10%的话,飞仙关组一长兴组天然气乙烷原始的 δ<sup>13</sup>C 值应与石炭系天然气乙烷 δ<sup>13</sup>C 值一致,也即飞仙关组一长兴组天然气应主要是来源于与志留系烃源岩有关的原油裂解气。

飞仙关组一长兴组高含 H<sub>2</sub>S 天然气中,甲烷 δ<sup>13</sup>C 值主体分布在 -32‰~-30‰之间,且随 H<sub>2</sub>S/(H<sub>2</sub>S+C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>) 值升高没有明显变重趋势(图 3),表明在大多数情况下,TSR 对甲烷 δ<sup>13</sup>C 值影响较小。飞仙关组一长兴组储层中甲烷 δ<sup>13</sup>C 值与石炭系储层中甲烷 δ<sup>13</sup>C 值主体分布范围(-32‰~-30‰<sup>[9,13]</sup>)相近,因此,飞仙关组一长兴组天然气在 TSR 改造之前,甲烷与乙烷 δ<sup>13</sup>C 值亦应具有倒转特征。

川东北地区发育上二叠统和下志留统 2 套优质烃源岩,而下志留统烃源岩的沉积厚度远大于上二

叠统,有机质类型属 I—II 型,具有更雄厚的生烃物质基础<sup>[14,23-24]</sup>,其供烃范围不可能仅局限于石炭系储层。另外,川东北地区长兴组—飞仙关组固体沥青的母质以菌藻类低等水生生物输入为主,形成于半深水—深水的海相沉积环境<sup>[25]</sup>,固体沥青  $\delta^{13}\text{C}$  值多数低于  $-28\text{‰}$ <sup>[26]</sup>,与上二叠统长兴组碳酸盐岩和下志留统黑色页岩干酪根  $\delta^{13}\text{C}$  值 ( $< -28\text{‰}$ ) 接近<sup>[3,14]</sup>,因此长兴组—飞仙关组古油藏中的原油也可能来源于下志留统烃源岩。

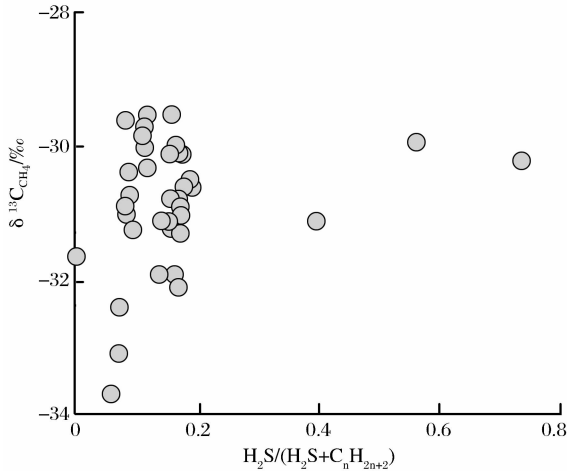


图3  $\text{H}_2\text{S}/(\text{H}_2\text{S}+\text{C}_n\text{H}_{2n+2})$  值与  $\delta^{13}\text{C}_1$  值的关系  
(数据来源:本文及文献[1-3,7,9])

### 3 $\text{CO}_2$ 的碳同位素特征及成因

川东北地区高含  $\text{H}_2\text{S}$  ( $> 5\%$ ) 的天然气中往往含有一定量  $\text{CO}_2$  ( $0.46\% \sim 18.03\%$ ),且该地区天然气中  $\text{CO}_2$  具有较高的  $\delta^{13}\text{C}$  值 ( $-8.2\text{‰} \sim 3.3\text{‰}$ )<sup>[3,9,27]</sup>。对川东北地区高含  $\text{H}_2\text{S}$  天然气中  $\text{CO}_2$  的成因,目前有如下认识:①主要来源于 TSR 过程<sup>[6]</sup>;②来源于碳酸盐岩分解和 TSR 作用<sup>[9]</sup>;③主要来源于海相碳酸盐岩的溶解<sup>[28]</sup>。

在 TSR 过程中, $\text{CO}_2$  的生成与消耗并存,其即可来源于硫酸盐对烃类的氧化,也可来源于酸性介质环境下储层碳酸盐岩的溶蚀。同时, $\text{CO}_2$  又可与硫酸盐反应,生成次生方解石而沉淀<sup>[29]</sup>。因此,目前天然气中的  $\text{CO}_2$ ,是上述各种作用后的残余物。

TSR 作用过程中硫酸盐对烃类的氧化,所产生  $\text{CO}_2$  具有轻的碳同位素组成, $\delta^{13}\text{C}$  值一般低于  $-30.0\text{‰}$ <sup>[30]</sup>。由于川东北地区高含  $\text{H}_2\text{S}$  天然气中  $\text{CO}_2$  的  $\delta^{13}\text{C}$  值部分已与该地区飞仙关组鲕粒灰岩的  $\delta^{13}\text{C}$  值 ( $1.0\text{‰} \sim 3.7\text{‰}$ )<sup>[5]</sup> 接近,因此除 TSR 作用外, $\text{CO}_2$  还可能来源于碳酸盐岩的分解<sup>[9]</sup> 或碳酸盐岩溶解<sup>[28]</sup>。然而,碳酸盐岩的分解温度一般高于

$550^\circ\text{C}$ <sup>[31]</sup>,川东北地区高含  $\text{H}_2\text{S}$  天然气的飞仙关组—长兴组白云岩储层,经历的最大埋藏深度为  $7\ 700 \sim 8\ 700\ \text{m}$ ,经历的最高温度是  $177 \sim 220^\circ\text{C}$ <sup>[32]</sup>,因此不可能导致碳酸盐岩的分解。

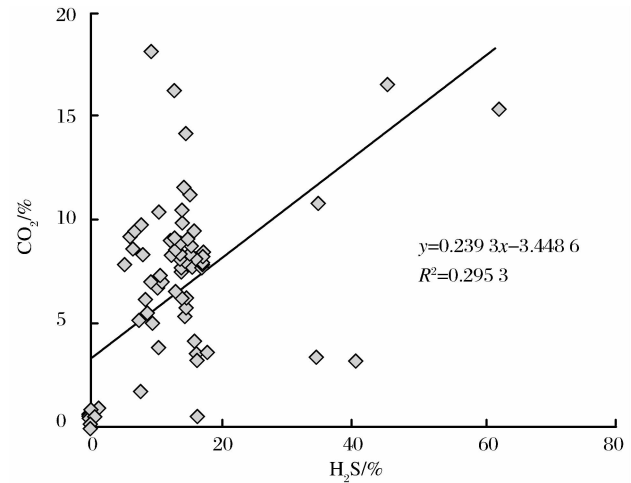


图4  $\text{H}_2\text{S}$  含量与  $\text{CO}_2$  含量的关系  
(数据来源:本文及文献[1-3,7,9])

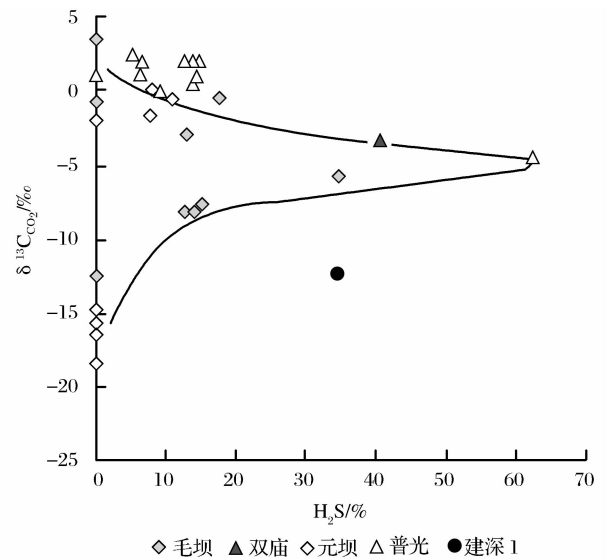


图5  $\text{H}_2\text{S}$  含量与  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  值的关系  
(数据来源:本文及文献[3,9])

在有限的数值范围内,川东北地区高含  $\text{H}_2\text{S}$  天然气中  $\text{CO}_2$  含量有随  $\text{H}_2\text{S}$  含量升高而升高的趋势<sup>[6,9,27]</sup>。但大量数据统计结果显示,高含  $\text{H}_2\text{S}$  天然气  $\text{CO}_2$  与  $\text{H}_2\text{S}$  含量之间相关性很差(图4)。但川东北地区高含  $\text{H}_2\text{S}$  天然气  $\text{CO}_2$  的  $\delta^{13}\text{C}$  值与  $\text{H}_2\text{S}$  含量的变化呈现出复杂的关系(图5)。反映在 TSR 过程中,伴随  $\text{H}_2\text{S}$  的生成而生成的  $\text{CO}_2$ ,由于形成方解石沉淀被消耗,使天然气中因硫酸盐氧化烃类而生成的、富集轻碳同位素的  $\text{CO}_2$  的量大为降低。目前保存在川东北地区飞仙关组—长兴组高含

H<sub>2</sub>S 天然气中的、富集重碳同位素的 CO<sub>2</sub> 的生成,与天然气中 H<sub>2</sub>S 含量的降低有关。揭示富集重碳同位素的 CO<sub>2</sub>, 是 H<sub>2</sub>S 溶于水形成的酸性流体溶蚀储层碳酸盐岩而生成的。而 H<sub>2</sub>S 的溶解势必造成其含量降低,因此在 TSR 过程中生成的 H<sub>2</sub>S 的量应大于目前保存在天然气中 H<sub>2</sub>S 的量。

图 5 显示,在 H<sub>2</sub>S 含量很高的样品中,CO<sub>2</sub> 的 δ<sup>13</sup>C 值相对较低;而 CO<sub>2</sub> 的 δ<sup>13</sup>C 值很高的样品, H<sub>2</sub>S 含量则相对较低甚至检测不到,反映高含 H<sub>2</sub>S 天然气的碳酸盐岩储层中, H<sub>2</sub>S 的消耗与富含重碳同位素的 CO<sub>2</sub> 的生成有密切关系。天然气中的 H<sub>2</sub>S 也可能因为与储层碳酸盐岩的反应而消耗殆尽,因此并非所有气藏都高含 H<sub>2</sub>S。

川东北地区高含 H<sub>2</sub>S 的大气藏主要在次生溶蚀孔洞发育的下三叠统飞仙关组优质碳酸盐岩储层中<sup>[17,33]</sup>。含 H<sub>2</sub>S 的饱和水溶液对碳酸盐岩储层溶蚀改造作用的模拟实验也表明,经 H<sub>2</sub>S 溶蚀后,储层的孔隙率和渗透率升高<sup>[16]</sup>。川东北地区下三叠统飞仙关组碳酸盐岩的碳同位素组成,也印证了高含 H<sub>2</sub>S 天然气中 CO<sub>2</sub> 的多来源以及在 TSR 过程中其生成与消耗不断发生的认识。如主要分布在膏盐层中间的方解石,呈大块状或晶簇状分布,其 δ<sup>13</sup>C 值分布在 -18.2‰ ~ -10.3‰ 之间<sup>[5]</sup>。此类方解石主要来源于 TSR 早期生成的 CO<sub>2</sub>, 其中的碳主要来源于烃类故 δ<sup>13</sup>C 值偏低。而分布在早期溶洞或裂缝内的方解石, δ<sup>13</sup>C 值分布在 -1.4‰ ~ 1.0‰ 之间,平均在 0.0‰ 左右<sup>[5]</sup>。该类次生方解石主要为 H<sub>2</sub>S 溶蚀地层碳酸盐所产生 CO<sub>2</sub> 形成的沉淀。

天然气中有机来源的 CO<sub>2</sub> 的 δ<sup>13</sup>C 值普遍低于 -10‰, 无机来源 CO<sub>2</sub> 的 δ<sup>13</sup>C 值普遍高于 -7‰<sup>[34-35]</sup>。天然气中无机来源的 CO<sub>2</sub> 除碳酸盐岩分解或溶解外,还可能有地球深部地幔物质脱气。研究表明,稀有气体氦同位素比值(<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He)能够区分幔源与壳源来源天然气。天然气中<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He 值(R)与大气<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He 值(R<sub>a</sub>=1.4×10<sup>-6</sup>)的比值 R/R<sub>a</sub>,在大洋上地幔约为 8,在大陆下地幔约为 6,在大陆地壳由于放射性<sup>4</sup>He 的大量富集,为 0.02<sup>[36]</sup>。对川东北地区飞仙关组—长兴组高含 H<sub>2</sub>S 天然气中氦同位素分析表明,<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He(R/R<sub>a</sub>) 值在 0.0007~0.0276 之间(表 1),表明没有幔源氦的贡献。因此,进一步证实川东北地区飞仙关组—长兴组高含 H<sub>2</sub>S 天然气中,富集重碳同位素的 CO<sub>2</sub>, 主要是碳酸盐岩溶解的产物。

## 4 结论

(1)川东北地区飞仙关组—长兴组天然气中高含量 H<sub>2</sub>S 天然气,主要为原油在硫酸盐催化下裂解的产物。硫酸盐氧化重烃对生成 H<sub>2</sub>S 的贡献较小。

(2)乙烷等重烃气体由于不同程度被氧化,其 δ<sup>13</sup>C 值已不能完全代表原始生成时的值,而甲烷 δ<sup>13</sup>C 值受 TSR 的影响较小。在应用乙烷 δ<sup>13</sup>C 值区分高含 H<sub>2</sub>S 天然气母质类型或进行气源对比研究时,必须考虑 TSR 的影响。假如因 TSR 的影响使飞仙关组—长兴组天然气乙烷 δ<sup>13</sup>C 值偏高 5‰~10‰ 的话,那么飞仙关组—长兴组天然气应具有甲烷、乙烷碳同位素值倒转特征,并主要为与志留系烃源岩有关的原油裂解气。

(3)川东北地区飞仙关组—长兴组白云岩储层中 CO<sub>2</sub> 的 δ<sup>13</sup>C 值随 H<sub>2</sub>S 含量不同而有所变化。高含 H<sub>2</sub>S 天然气中富含重碳同位素的 CO<sub>2</sub> 的生成,是 H<sub>2</sub>S 溶蚀储层碳酸盐岩的结果。

(4)目前保存在川东北地区飞仙关组—长兴组白云岩储层中的 H<sub>2</sub>S,可能不完全是 TSR 过程中生成的 H<sub>2</sub>S 的最大量,因此,利用天然气中 H<sub>2</sub>S 含量或 H<sub>2</sub>S/(H<sub>2</sub>S+C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>) 值表征 TSR 作用的程度须谨慎。

(5)氦同位素分析表明,川东北地区飞仙关组—长兴组气藏中,没有幔源氦的贡献,证实高含 H<sub>2</sub>S 天然气中富集重碳同位素的 CO<sub>2</sub>, 主要是碳酸盐岩溶解的产物。

## 参考文献:

- [1] Xie Zengye, Tian Shicheng, Li Jian, *et al.* Geochemical characteristic and origin of Feixianguan oolitic shoal natural gases in northeast Sichuan basin[J]. *Geochemica*, 2004, 33(6): 567-573. [谢增业, 田世澄, 李剑, 等. 川东北飞仙关组鲕滩天然气地球化学特征与成因[J]. *地球化学*, 2004, 33(6): 567-573.]
- [2] Zhang Shuichang, Zhu Guangyou, Chen Jianping, *et al.* A discussion on gas sources of the Feixianguan Formation H<sub>2</sub>S-rich giant gas fields in the northeastern Sichuan basin[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2007, 52(S1): 113-124.
- [3] Zhu Yangming, Wang Jibao, Hao Fang, *et al.* Geochemical characteristics and origin of natural gases from Xuanhan area, eastern Sichuan[J]. *Journal of Geology*, 2008, 43(3): 518-532. [朱扬明, 王积宝, 郝芳, 等. 川东宣汉地区天然气地球化学特征及成因[J]. *地质科学*, 2008, 43(3): 518-532.]
- [4] Yang Jiajing, Wang Yigang, Wang Lansheng, *et al.* The origin of natural gases and geochemistry characters of Changxing reef and Feixianguan oolitic beach gas reservoirs in eastern Sichuan basin[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2002, 20(2):

- 349-352. [杨家静, 王一刚, 王兰生, 等. 四川盆地东部长兴组—飞仙关组气藏地球化学特征及气源探讨[J]. 沉积学报, 2002, 20(2): 349-352.]
- [5] Zhu Guangyou, Zhang Shuichang, Liang Yinbo, *et al.* Isotopic evidence of TSR origin for natural gas bearing high H<sub>2</sub>S contents within the Feixianguan Formation of the northeastern Sichuan basin, southwestern China[J]. Science in China; Series D, Earth Sciences, 2005, 48: 1960-1971.
- [6] Zhu Guangyou, Zhang Shuichang, Liang Yingbo, *et al.* Distribution of high H<sub>2</sub>S-bearing natural gas and evidence of TSR origin in the Sichuan basin[J]. Acta Geologica Sinica, 2006, 80(8): 1208-1218. [朱光有, 张水昌, 梁英波, 等. 四川盆地高含H<sub>2</sub>S天然气的分布与TSR成因证据[J]. 地质学报, 2006, 80(8): 1208-1218.]
- [7] Cai Chunfang, Xie Zengye, Worden R H, *et al.* Methane-dominated thermochemical sulphate reduction in the Triassic Feixianguan Formation east Sichuan basin, China; Towards prediction of fatal H<sub>2</sub>S concentrations[J]. Marine and Petroleum Geology, 2004, 21: 1265-1279.
- [8] Qian Zhihao, Cao Yin, Zhang Meizhen. Feature of hydrogen isotope composition of individual hydrocarbon in natural gas from northeast part of Sichuan[J]. Marine Origin Petroleum Geology, 2008, 13(2): 17-21. [钱志浩, 曹寅, 张美珍. 川东北天然气单体烃氢同位素组成特征[J]. 海相油气地质, 2008, 13(2): 17-21.]
- [9] Liu Quanyou, Jin Zhijun Gao Bo, *et al.* Origin of sour gas in the northeastern Sichuan basin and fate action of thermochemical sulfate reduction (TSR) to natural gas[J]. Acta Geologica Sinica, 2009, 83(8): 1195-1202. [刘全有, 金之钧, 高波, 等. 川东北地区酸性气体中CO<sub>2</sub>成因与TSR作用影响[J]. 地质学报, 2009, 83(8): 1195-1202.]
- [10] Zhao Wenzhi, Wang Zecheng, Wang Yigang, *et al.* Formation mechanism of highly effective gas pools in the Feixianguan Formation in the NE Sichuan basin[J]. Geological Review, 2006, 52(5): 708-717. [赵文智, 汪洋成, 王一刚, 等. 四川盆地东北部飞仙关组高效气藏形成机理[J]. 地质论评, 2006, 52(5): 708-717.]
- [11] Ma Yongsheng, Cai Xiongyu, Li Guoxiong. Basic characteristics and concentration of the Puguang gas field in the Sichuan basin[J]. Acta Geologica Sinica, 2005, 79(6): 858-865. [马永生, 蔡勋育, 李国雄. 四川盆地普光大型气藏基本特征及成藏富集规律[J]. 地质学报, 2005, 79(6): 858-865.]
- [12] Wang Lansheng, Chen Shengji, Yang Jiajing, *et al.* Geochemical characteristics of Carboniferous carbonate gas pools in east Sichuan[J]. Marine Origin Petroleum Geology, 2000, 5(1/2): 133-143. [王兰生, 陈盛吉, 杨家静, 等. 川东石炭系碳酸盐岩气藏地球化学特征[J]. 海相油气地质, 2000, 5(1/2): 133-143.]
- [13] Wang Shunyu, Dai Hongming, Wang Haiqing, *et al.* Origin and geochemical characteristics of natural gases from marine carbonate reservoirs of big gas fields in the Sichuan basin[J]. Natural Gas Geoscience, 2000, 11(2): 10-17. [王顺玉, 戴鸿
- 鸣, 王海清, 等. 四川盆地海相碳酸盐岩大型气田天然气地球化学特征与气源[J]. 天然气地球科学, 2000, 11(2): 10-17.]
- [14] Qin Jianzhong, Fu Xiaodong, Tenger. Evolution of the excellent Triassic to Silurian marine hydrocarbon source rocks in Xuanhan-Daxian area of northeast Sichuan basin[J]. Petroleum Geology and Experiment, 2008, 30(4): 367-374. [秦建中, 付小东, 腾格尔. 川东北宣汉—达县地区三叠—志留系海相优质烃源层评价[J]. 石油实验地质, 2008, 30(4): 367-374.]
- [15] Lu Qingzhi, Guo Tonglou, Hu Shengbiao. Hydrothermal history and hydrocarbon generation history in northeastern Sichuan basin[J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2006, 27(5): 549-551. [卢庆治, 郭彤楼, 胡圣标. 川东北地区热流史及成烃史研究[J]. 新疆石油地质, 2006, 27(5): 549-551.]
- [16] Ma Yongsheng, Guo Tonglou, Zhu Guangyou, *et al.* Simulated experiment evidences of the corrosion and reform actions of H<sub>2</sub>S to carbonate reservoirs; an example of Feixianguan Formation, east Sichuan[J]. Chinese Science Bulletin, 2007, 52(supplement I): 178-183.
- [17] Xie Zengye, Tian Shicheng, Wei Guoqi, *et al.* The study on bitumen and foregone pool of Feixianguan oolitic in northeast Sichuan basin[J]. Natural Gas Geoscience, 2005, 16(3): 283-288. [谢增业, 田世澄, 魏国齐, 等. 川东飞仙关组储层沥青与古油藏研究[J]. 天然气地球科学, 2005, 16(3): 283-288]
- [18] Liu Quanyou, Jin Zhijun, Wang Yi, *et al.* Genesis of natural gas in marine carbonate of Sichuan basin and bitumen evidence of TSR alteration[J]. Natural Gas Sciences, 2009, 20(5): 759-762. [刘全有, 金之钧, 王毅, 等. 四川盆地海相层系天然气成因类型与TSR改造沥青证据[J]. 天然气地球科学, 2009, 20(5): 759-762.]
- [19] Zhang Shuichang, Zhu Guangyou. Gas accumulation characteristics and exploration potential of marine sediments in Sichuan basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2006, 27(5): 1-8. [张水昌, 朱光有. 四川盆地海相天然气富集成藏特征与勘探潜力[J]. 石油学报, 2006, 27(5): 1-8.]
- [20] Machel H G. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings old and new insights[J]. Sedimentary Geology, 2001, 140: 143-175.
- [21] Hu Anping, Chen Hanlin, Yang Shufeng, *et al.* Origin of natural gas and main controlling factors of reservoirs in Wulonghe gas field[J]. Acta Petrolei Sinica, 2008, 29(5): 643-649. [胡安平, 陈汉林, 杨树峰, 等. 卧龙河气田天然气成因及成藏主要控制因素[J]. 石油学报, 2008, 29(5): 643-649.]
- [22] Xie Zengye, Wei Guoqi, Li Jian, *et al.* Feixianguan formation oolitic beach reservoir bitumens and gas reservoiring process in northeast Sichuan[J]. Natural Gas Industry, 2004, 24(12): 17-19. [谢增业, 魏国齐, 李剑, 等. 川东北飞仙关组鲕滩储层沥青与天然气成藏过程[J]. 天然气工业, 2004, 24(12): 17-19.]
- [23] Huang Jizhong, Chen Shengji, Song Jiarong, *et al.* Hydrocarbon source systems and formation of big-middle gas accumulations[J]. Science in China; Series D, 1996, 26(6): 504-510. [黄籍中, 陈盛吉, 宋家荣, 等. 四川盆地烃源体系与大中型气田形成[J]. 中国科学: D辑, 1996, 26(6): 504-510.]

- [24] Wang Lansheng, Li Zongyin, Shen Pin, *et al.* On the hydrocarbon generation conditions of the large and middle scale gas fields in eastern part of Sichuan basin[J]. *Natural Gas Geosciences*, 2004, 15(6): 567-571. [王兰生, 李宗银, 沈平, 等. 四川盆地东部大中型气藏成烃条件分析[J]. *天然气地球科学*, 2004, 15(6): 567-571.]
- [25] Wang Yongquan, Xiong Yongqiang, Wang Yanmei. Organic geochemistry of solid bitumen from the northeastern Sichuan basin[J]. *Journal of Jilin University: Earth Science Edition*, 2008, 38(1): 76-80. [王涌泉, 熊永强, 王彦美. 川东北固体沥青的有机地球化学[J]. *吉林大学学报: 地球科学版*, 2008, 38(1): 76-80.]
- [26] Wang Tongshan, Geng Ansong, Song Yongge, *et al.* Geochemical characteristics of solid bitumen in reservoir and their implication for the origin of natural gas of Feixianguan Formation in northeastern Sichuan basin[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2008, 26(2): 340-348. [王铜山, 耿安松, 孙永革, 等. 川东北飞仙关组储层固体沥青地球化学特征及其气源指示意义[J]. *沉积学报*, 2008, 26(2): 340-348.]
- [27] Hao Fang, Guo Tonglou, Zhu Yangming, *et al.* Evidence for multiple stages of oil cracking and thermochemical sulfate reduction in the Puguang gas field, Sichuan basin, China[J]. *AAPG Bulletin*, 2008, 92: 611-637.
- [28] Huang Sijing, Huang Keke, Tong Hongpeng, *et al.* Origin of CO<sub>2</sub> in natural gas from the Triassic Feixianguan Formation of northeast Sichuan basin[J]. *Science China: Earth Sciences*, 2010, 53(5): 642-648.
- [29] 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.
- [30] Pan Changchun, Yu Linping, Liu Jinzhong, *et al.* Chemical and carbon isotopic fractionations of gaseous hydrocarbons during abiogenic oxidation[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 246: 70-89.
- [31] Kasselouri V, Dimopoulos G, Parissakis G. Effect of acetic and tartaric acid upon the thermal decomposition of CaCO<sub>3</sub> [J]. *Cement and Concrete Research*, 1995, 25(3): 477-484.
- [32] Qin Jianzhong, Meng Qinqiang, Fu Xiaodong. Three hydrocarbon generation and accumulation processes of marine carbonate rocks in northeastern Sichuan basin, China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2008, 35(5): 548-556. [秦建中, 孟庆强, 付小东. 川东北地区海相碳酸盐岩三期成烃成藏过程[J]. *石油勘探与开发*, 2008, 35(5): 548-556.]
- [33] Ma Yongsheng, Zhang Shuichang, Guo tonglou, *et al.* Petroleum geology of the Puguang sour gas field in the Sichuan basin, SW China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2008, 25: 357-370.
- [34] Dai Jinxing, Song Yan, Dai Chunseng, *et al.* Geochemistry and accumulations of carbon dioxide gases in China[J]. *AAPG Bulletin*, 1996, 80: 1615-1626.
- [35] Wycherley H, Fleet A, Shaw H. Some observations on the origins of large volumes of carbon dioxide accumulations in sedimentary basins[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 1999, 16: 489-494.
- [36] Prinzhofer A, Santos Neto E V, Battani A. Coupled use of carbon isotopes and noble gas isotopes in the Potiguar basin(Brazil): Fluids migration and mantle influence[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2010, 27: 1273-1284.

## Carbon Isotopic Characteristics of Hydrocarbons and CO<sub>2</sub> of H<sub>2</sub>S-rich Natural Gases and Their Origin in Northeastern Sichuan Basin

WANG Wan-chun, ZHANG Xiao-bao, LUO Hou-yong, LI Li-wu

(Key Laboratory of Petroleum Resource Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** Extensive investigation on geochemical characteristics, origin and source of H<sub>2</sub>S-rich natural gas in the northeastern Sichuan basin was processed and abundant documentation was accumulated in recent years. But a great attention has been paid and controversy existed all along on the origin and source of the natural gas in the northeastern Sichuan basin because of the specific geological environment and the complicated condition of natural gas formation and evolution of the area. The correlations between the content of hydrogen sulphide and the components of hydrocarbons, the carbon isotopic compositions of methane, ethane and carbon dioxide indicate that the H<sub>2</sub>S-rich natural gases reservoided in the Feixianguan and Changxing Formations of the northeastern Sichuan basin are the product of oil cracking under the catalysis of sulphate and possibly derived from the Silurian source rocks; and that the generation of <sup>13</sup>C-riched CO<sub>2</sub> in the H<sub>2</sub>S-rich natural gas is related to the reduce of H<sub>2</sub>S content in natural gas and is the result of H<sub>2</sub>S corrosion on reservoir carbonate.

**Key words:** Carbon dioxide; Carbon isotope; Hydrogen sulphide; Natural gas; Northeastern Sichuan basin.