

# 硫酸盐热还原反应蚀变天然气组分 热模拟实验对比及意义

姚泾利<sup>1</sup>, 邱军利<sup>2</sup>, 王琪<sup>2</sup>, 夏燕青<sup>2</sup>

(1. 中国石油长庆油田分公司勘探开发研究院, 陕西 西安 710018;

2. 中国科学院油气资源研究重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

**摘要:**通过在烃源岩中加入硫酸盐和不加硫酸盐的热模拟实验,对比分析了实验中气体组分产率的变化特征,对 TSR 蚀变天然气的变化规律进行了探讨。结果表明:TSR 反应使样品的总产气率增大,增大的部分主要为非烃气体,说明当孔隙体积和温度不变的情况下,气藏经过 TSR 反应改造后,容易形成高压气藏;同时,甲烷气体的产率降低,但由于在实验条件下,有机质可能受高温裂解和氧化还原 2 种反应共同作用,因此不能确定甲烷产率降低的原因是 TSR 反应蚀变甲烷引起的,但是可以肯定 TSR 反应对甲烷产率有较大影响;TSR 反应对乙烷气体产率的影响可能和有机质类型有关。发生 TSR 反应后,Ⅲ型有机质的乙烷产率增加,Ⅰ型和Ⅱ型有机质的乙烷产率减少,这可能是由于Ⅰ型和Ⅱ型有机质比Ⅲ型有机质更容易发生 TSR 反应,其相对裂解生成乙烷的能力就弱一些。实验中硫化氢的含量低于二氧化碳的含量,而地质实际天然气中硫化氢的含量普遍高于二氧化碳的含量。二氧化碳与钙等金属离子结合形成碳酸氢盐,可能是二氧化碳含量降低的主要原因。二氧化碳分异过程可能是使储层物性明显改善的主要原因。

**关键词:**硫酸盐热还原反应;热模拟实验;硫化氢

**中图分类号:**TE122.1<sup>+</sup>1

**文献标志码:**A

**文章编号:**1672-1926(2013)06-1165-06

**引用格式:**Yao Jingli, Qiu Junli, Wang Qi, *et al.* Comparison and significance of thermal simulation experiments on gas components from thermochemical sulfate reduction (TSR) alteration[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2013, 24(6): 1165-1170. [姚泾利, 邱军利, 王琪, 等. 硫酸盐热还原反应蚀变天然气组分热模拟实验对比及意义[J]. *天然气地球科学*, 2013, 24(6): 1165-1170.]

## 0 引言

硫酸盐热还原反应(TSR)不仅是高含硫化氢天然气藏形成的直接原因,也是有机-无机相互作用研究中最具代表性的反应类型<sup>[1]</sup>。TSR 作用过程广泛存在于深部高温天然气藏中,其特点是消耗烃类并形成硫化氢和二氧化碳等酸性气体,改变天然气组分及同位素等方面的性质<sup>[2-4]</sup>。为了探讨其蚀变烃类的规律,国内外学者开展了大量封闭体系下

TSR 的热模拟实验。模拟实验所用的硫酸盐主要为硫酸镁和硫酸钙,有机质包括纯有机质、原油、干酪根和原油中的饱和烃以及气态烃<sup>[5-8]</sup>。但由于地质条件下,TSR 的反应体系十分复杂,受多种因素(如矿物、润湿性等)影响,单一的实验结果可能出现片面的结论,因此有必要使用地质样品进行 TSR 的模拟实验研究。另外,天然气组分及其同位素组成特征是判识天然气成因类型、进行气源对比以及推算天然气成熟度等的有效地球化学手段<sup>[9-10]</sup>,因此

收稿日期:2013-05-21;修回日期:2013-07-21.

基金项目:国家科技重大专项“大型油气田及煤层气开发”项目(编号:2011ZX05008-002);中国科学院油气资源研究重点实验室开放基金项目联合资助.

作者简介:姚泾利(1964-),男,陕西泾阳人,高级工程师,博士,主要从事油气地质学研究. E-mail: yjl-cp@petrochina. com. cn.

通讯作者:邱军利(1975-),男,河南焦作人,副研究员,博士,主要从事油气地球化学研究. E-mail: qiukangjun@163. com.

探讨有机质在硫酸盐作用下生成的天然气组分和在热作用下生成天然气组分的异同点,对研究高含硫气藏的天然气类型和进行气源对比等具有重要意义。鉴于此,本文通过在烃源岩中加入硫酸盐和不加硫酸盐的热模拟实验对比,详细分析了热模拟实验中气体组分产率的变化特征,对 TSR 蚀变天然气的变化规律进行了探讨。

## 1 实验样品及方法

此次模拟实验的样品采自川东北地区的诺水河剖面,样品岩性包括碳酸盐岩和泥岩 2 类,其基本地球化学参数见表 1。样品的干酪根类型从 I 型到 III 型都有,岩石热解分析发现,样品中有数量不等的含硫化合物。选择烃源岩作为模拟对象,主要是为了保证烃源岩生成的油气都能够参与到 TSR 的反应体系中,避免人为因素的影响,但这会引入矿物对实验的影响。

模拟实验分为 2 组:一组加入纯硫酸钙(含 2 个结晶水,40mg),以模拟 TSR 反应;另一组不加硫酸钙。样品粉碎至 80 目,分别取 2g 左右装入特制玻璃管中,加入去离子水(样品量的 10%),抽真空,充入氦气置换,再抽真空后密封,然后将玻璃管放入马弗炉中加热。在实验温度 550℃ 下,恒温 72h。实验完成后,取出玻璃管,在密封的不锈钢容器中将玻璃管破碎,然后在色谱仪上进行气体组分分析,剩余气体采用排水集气法收集,并计量。然后对所收集的样品进行同位素分析。

表 1 川东北地区烃源岩样品的地球化学参数

Table 1 The geochemical parameters of source rocks in northeast Sichuan

样品	层位	岩性	类型	TOC/%	$T_{max}$	S/%
1	$\epsilon_{1g_1}$	白云岩	III	1.78	442	0.789
2	$P_{1q}$	泥灰岩	I	8.54	463	0.969
3	$P_{1q}$	灰岩	II	2.53	468	0.843
4	$O_3w$	页岩	II	2.67	465	0.891
5	$P_{1m}$	页岩	III	6.54	237	2.179

气体组分分析采用 HP 5890 II 型色谱仪,由外标法进行定量;使用 Poraplot Q 型色谱柱,用氦气作载气。升温程序:初始温度 50℃,恒温 2min,再以 4℃/min 的速率升至 180℃,恒温 15min。

碳同位素分析采用 GC-C-TC-RMS 技术,其中色谱计采用 HP 6890,同位素质谱计采用 DELTA-plus。该方法对碳同位素的分析精度为 0.3‰,对氢

同位素的分析精度为 3‰。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 TSR 反应前后气体组分的变化

#### 2.1.1 总产气率对比

通过对比 TSR 反应前后总气体产率的变化情况发现,所有样品的总产气率在发生 TSR 反应后都增加了,只是不同岩性样品增加的幅度不同。灰岩增加幅度最大,寒武系白云岩由 825.84mL/g 增加到 2196.63mL/g,二叠系泥灰岩由 220.14mL/g 增加到 334.89mL/g,二叠系灰岩由 288.54mL/g 增加到 513.83mL/g,页岩样品增加的幅度不大(表 2,表 3)。结合表 2 和表 3 可以看出,这些增加的部分主要是非烃气体,其中以二氧化碳和硫化氢为主,这正好和 TSR 反应的机理相一致,样品中的有机质和硫酸根发生氧化还原反应,其中有机质上的碳原子和氢原子被氧化成为二氧化碳和水,硫酸根中的硫被还原成硫化氢<sup>[11-13]</sup>。结合理想气体方程  $PV = nRT$  可知,在储层的孔隙体积和温度不变的情况下,气体的摩尔数增加,储层的压力变大,这可能也是高含硫化氢天然气藏普遍存在超压的原因之一。

#### 2.1.2 气体组分对比

从 2 个实验体系中甲烷气体产率的对比来看(图 1),加入硫酸盐后,也就是样品发生 TSR 反应后,甲烷气体的产率减小。但是不同岩性样品甲烷气体产率减小的幅度不同,二叠系页岩甲烷气体产率减小的幅度最大,由没有发生 TSR 反应时的 27.52mL/g 变为发生 TSR 反应后的 1.99mL/g,减小了 92.76%;其次是寒武系白云岩,其甲烷气体的产率由 21.47mL/g 变为 2.68mL/g,减小了 87.5%;二叠系泥灰岩和灰岩的减小幅度较小,分别减小了 14.5% 和 21.3%。奥陶系页岩样品甲烷气体产率减小的幅度介于它们之间,其从没有发生 TSR 反应时的 84.06mL/g 变为发生 TSR 反应后的 53.31mL/g,减小了 36.58%。从实验条件来看,样品中的有机质可能发生 2 种不同反应:高温裂解和氧化还原。甲烷气体的最终产率同时受这 2 种反应的制约,甲烷减少的原因到底是甲烷生成后被消耗的还是由于有机质参与 TSR 反应被消耗后产生的甲烷少了,还不能确定<sup>[14]</sup>,但是可以肯定 TSR 反应对甲烷产率有较大影响。

从图 2 中可以看出,TSR 反应对乙烷气体产率的影响可能和有机质类型有关。III 型干酪根发生 TSR 反应后,其乙烷产率增大,如寒武系白云岩乙烷产率由 0.66mL/g 变为 1.01mL/g,二叠系页岩

乙烷产率由 0.66mL/g 变为 0.76mL/g。I 型和 II 型干酪根发生 TSR 反应后,其乙烷产率减小,如二叠系泥灰岩乙烷产率由 3.34mL/g 变为 3.36mL/g,二叠系灰岩乙烷产率由 5.31mL/g 变为 4.33mL/g,奥陶系页岩乙烷产率由 0.48mL/g 变为 0.25mL/g。究其原因,可能包括 2 个方面:①前人研究表明烃类气体的分子量越大,发生 TSR 反应就越容易<sup>[12]</sup>,支链和支链烷烃最容易发生 TSR 反应,其次为芳烃和环烷烃<sup>[14-15]</sup>;由于 III 型干酪根富含芳基化合物,I 型和

II 型干酪根富含脂肪基化合物,因此 III 型干酪根与 I 型和 II 型干酪根相比,I 型和 II 型有机质更容易发生 TSR 反应。②在实验条件下,有机质的热裂解反应和硫酸盐氧化还原反应是同时发生的,当 I 型和 II 型干酪根发生 TSR 反应后,容易和硫生成大分子化合物,其裂解生成乙烷的能力就相对弱些,而 III 型干酪根裂解生成乙烷的能力就相对强些,这可能是由于 TSR 反应对乙烷气体产率的影响与有机质类型有关。

表 2 川东北地区烃源岩单位有机碳气体产率

Table 2 The gas yield rate of source rocks in northeast Sichuan

样品	层位	岩性	气体量/(mL/g)	CH <sub>4</sub> /(mL/g)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /(mL/g)	CO <sub>2</sub> /(mL/g)	H <sub>2</sub> S/(mL/g)	δ <sup>13</sup> C <sub>CO<sub>2</sub></sub> /‰
1	∈ <sub>1</sub> g <sub>1</sub>	白云岩	825.84	21.47	0.66	775.05	—	+0.51
2	P <sub>1</sub> q	泥灰岩	220.14	131.69	3.41	8.48	—	-3.7
3	P <sub>1</sub> q	灰岩	288.54	131.57	5.31	25.25	—	-2.2
4	O <sub>3</sub> w	页岩	209.74	84.06	0.48	12.14	—	-10.4
5	P <sub>1</sub> m	页岩	188.07	27.52	0.66	83.18	—	-2.7

表 3 川东北地区烃源岩硫酸盐还原作用下单位有机碳生成气体组分体积数据

Table 3 The gas yield rate of source rocks under TSR in northeast Sichuan

样品	层位	岩性	气体量/(mL/g)	CH <sub>4</sub> /(mL/g)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /(mL/g)	CO <sub>2</sub> /(mL/g)	H <sub>2</sub> S/(mL/g)	δ <sup>13</sup> C <sub>CO<sub>2</sub></sub> /‰
1	∈ <sub>1</sub> g <sub>1</sub>	白云岩	2 196.63	2.68	1.01	2 153.18	0.33	-1.3
2	P <sub>1</sub> q	泥灰岩	334.89	112.59	3.36	69.55	37.62	-6.0
3	P <sub>1</sub> q	灰岩	513.83	103.54	4.33	186.77	75.4	-4.2
4	O <sub>3</sub> w	页岩	235.96	53.31	0.25	92.63	0.1	-27.3
5	P <sub>1</sub> m	页岩	353.21	1.99	0.76	290.28	28.22	-3.4

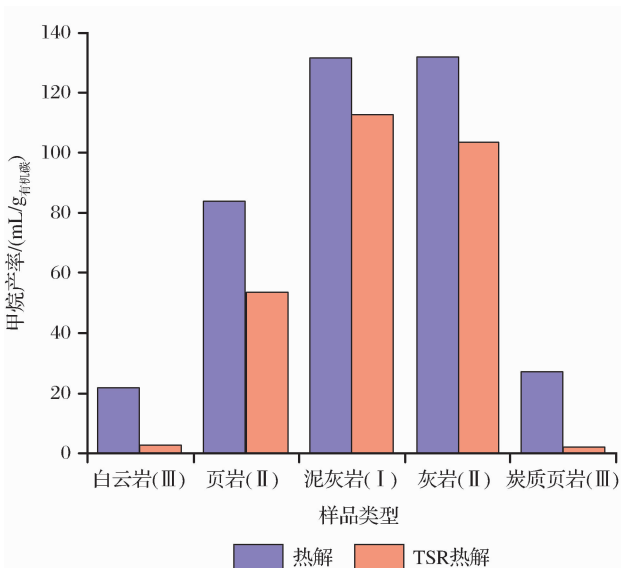


图 1 发生 TSR 反应前、后甲烷产率对比

Figure 1 The comparison of methane-generating amount the pre and post of TSR

二氧化碳是 TSR 反应的主要产物<sup>[12-13]</sup>。在发生 TSR 反应后,二氧化碳产率都增大(图 3)。其中寒武系白云岩二氧化碳的增幅最大,由 775.05mL/g 变为 2 153.18mL/g,增加了 1 378.13mL/g。二叠系泥灰岩二氧化碳的增幅最小,由 8.48mL/g 变为 69.55mL/g,增加了 61.07mL/g。TSR 反应体系中二氧化碳可能有 2 个来源:有机质氧化和碳酸盐分解,其中碳酸盐的分解包括碳酸盐高温分解和 TSR 氧化生成的有机酸对碳酸盐的溶解<sup>[16]</sup>。因此研究高含硫天然气藏中二氧化碳的来源要考虑这 2 个方面的因素。

发生 TSR 反应后,气体产物中硫化氢的出现再次证明(表 3):有机质可以与硫酸盐发生氧化还原反应。但是相同条件下 TSR 反应的强度不同:二叠系灰岩的硫化氢产率最高,为 75.40mL/g;其次是二叠系泥灰岩,其硫化氢产率为 37.62 mL/g。奥陶系页岩的硫化氢产率最低,为 0.1mL/g。这和前人

的研究结果不同,前人<sup>[17]</sup>认为  $Mg^{2+}$  的存在使 TSR 反应更容易。发生 TSR 反应的难易程度受多方面因素的影响,如参与反应的有机质类型、黏土矿物的催化等。由于模拟实验是使用岩石样品作为有机质,样品中的矿物含量和组成不同,其生成硫化氢的能力也会大不相同。

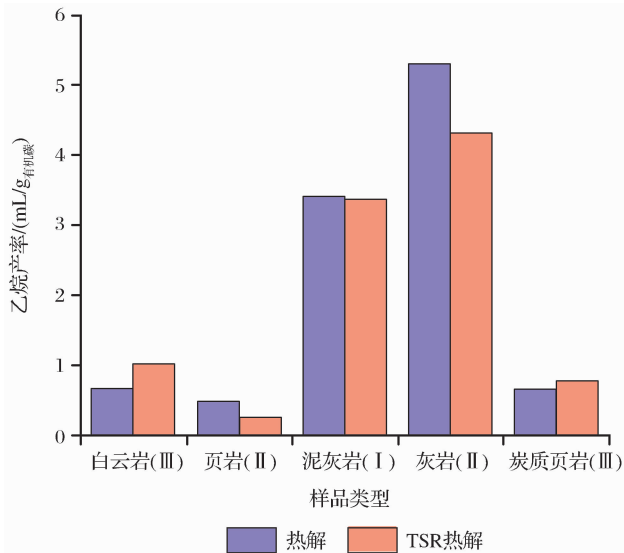


图2 发生 TSR 反应前、后乙烷产率对比  
Figure 2 The comparison of ethylene-generating amount the pre and post of TSR

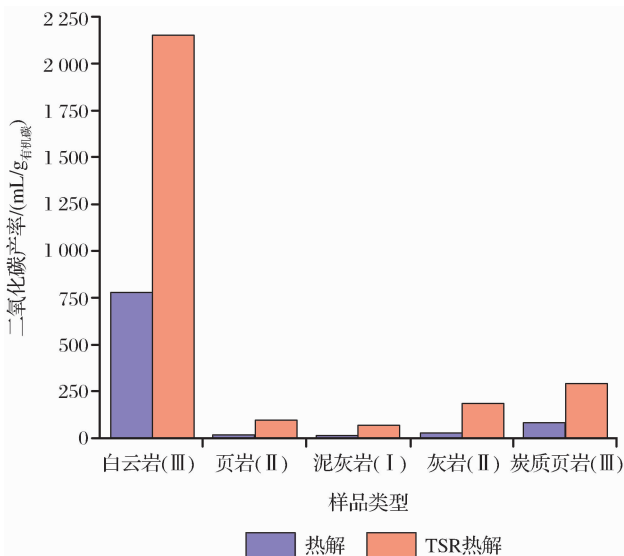


图3 发生 TSR 反应前、后二氧化碳产率对比  
Figure 3 The comparison of carbon dioxide-generating amount the pre and post of TSR

## 2.2 实验的地质意义

前人研究发现,在川东北地区飞仙关组天然气的天然气中,硫化氢和二氧化碳的含量较高,如渡

口河(硫化氢含量为 16.06%、二氧化碳含量为 8.27%)、铁山坡(硫化氢含量为 14.37%、二氧化碳含量为 5.87%)、罗家寨(硫化氢含量为 11.02%、二氧化碳含量为 6.74%)、普光(硫化氢含量为 17.05%、二氧化碳含量为 8.47%)<sup>[18-20]</sup>,前人已经证实这些硫化氢是 TSR 反应成因。而模拟实验中,TSR 反应前后,二氧化碳的碳同位素值都发生了或多或少的变化,基本变化趋势为 TSR 反应后二氧化碳的碳同位素值变低,如:奥陶系页岩二氧化碳的碳同位素值由 -10.4‰ 变为 -27.3‰,寒武系白云岩的碳同位素值由 +0.51‰ 变为 -1.3‰。从同位素变化方面也证明这些气田中二氧化碳成因与 TSR 反应有关。

但是从相对含量来看,硫化氢平均含量普遍高于二氧化碳的含量,硫化氢与二氧化碳含量比值为 1.64~2.45。这和模拟实验结果不同,实验中硫化氢的含量远远低于二氧化碳的含量(表 3)。说明硫化氢和二氧化碳在气藏形成过程中发生了分异,一般认为硫化氢很容易和金属离子结合形成黄铁矿等,二氧化碳在储层中可以和钙离子等结合形成碳酸盐矿物<sup>[12]</sup>,碳酸盐矿物属于不溶物,其形成将对储层物性不利,但是当二氧化碳过量时碳酸盐矿物就会转变成碳酸氢盐矿物,碳酸氢盐矿物的溶解度远远大于碳酸盐矿物,如 100℃ 下,碳酸氢钙在水中的溶解度为 184mg/100g,而碳酸钙在水中的溶解度为 6.5mg/100g,并且在二氧化碳存在下,其溶解度比无二氧化碳存在下的溶解度大<sup>[21]</sup>。如果再有新鲜的水补充过来,那么二氧化碳的分异过程将大大改善碳酸盐岩储层的物性。因此川东北地区高含硫天然气田的储层物性明显好于低含硫或者不含硫天然气田的主要原因,可能是 TSR 反应的产物二氧化碳分异的贡献。

## 3 结论

通过对模拟实验结果的分析 and 讨论,发现 TSR 反应蚀变天然气组分的规律如下:

(1) TSR 反应使样品的总产气率增大,增大的部分主要为非烃气体,说明当孔隙体积和温度不变的情况下,气藏经过 TSR 反应改造后,容易形成高压气藏。

(2) TSR 反应使甲烷气体的产率降低,但由于在实验条件下,有机质可能受高温裂解和氧化还原 2 种反应共同作用,因此不能确定甲烷产率降低的原因是 TSR 反应蚀变甲烷引起的,但是可以肯定

TSR 反应对甲烷产率有较大影响。

(3) TSR 反应对乙烷气体产率的影响可能和有机质类型有关。发生 TSR 后, III 型有机质的乙烷产率增加, I 型和 II 型有机质的乙烷产率减少。这可能是由于 I 型和 II 型有机质比 III 型有机质更容易发生 TSR 反应, 其相对裂解生成乙烷的能力就会弱一些。

(4) 实验中硫化氢的含量低于二氧化碳的含量, 而地质实际中天然气硫化氢的含量普遍高于二氧化碳的含量。二氧化碳与钙等金属离子结合形成碳酸氢盐矿物, 可能是二氧化碳含量降低的主要原因。二氧化碳分异过程可能是使储层物性明显改善的主要原因。

#### 参考文献 (References):

- [1] Machel H G. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings-old and new insights[J]. *Sedimentary Geology*, 2001, 140: 143-175.
- [2] Stasiuk L D. The origin of pyrobitumens in Upper Devonian Leduc Formation gas reservoirs, Alberta, Canada; An optical and EDS study of oil to gas transformation[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 1997, 14(7/8): 915-929.
- [3] Zhang T W, Ellis G S, Wang K S, *et al.* Effect of hydrocarbon type on thermochemical sulfate reduction[J]. *Organic Geochemistry*, 2007, 38(6): 897-910.
- [4] Pan C C, Yu L P, Liu J Z, *et al.* Chemocal and carbon isotopic fractionations of gaseous hydrocarbons during abiogenic oxidation[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 246: 70-89.
- [5] Zhang T W, Ellis G S, Walters C C, *et al.* Geochemical signatures of thermochemical sulfate reduction in controlled hydrous pyrolysis experiments[J]. *Organic Geochemistry*, 2008, 39(3): 308-328.
- [6] Chen T S, He Q, Lu H, *et al.* Thermal simulation experiments of saturated hydrocarbons with calcium sulfate and element sulfur: Implications on origin of H<sub>2</sub>S[J]. *Science in China: Series D*, 2009, 52(10): 1550-1558. [陈腾水, 何琴, 卢鸿, 等. 饱和烃与硫酸钙和元素硫的热模拟实验对比研究: 硫化氢成因探讨[J]. *中国科学: D 辑*, 2009, 39(12): 1701-1708.]
- [7] Ding Kangle, Li Shuyuan, Yue Changtao, *et al.* Simulation experiments on thermochemical sulfate reduction using natural gas[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2007, 35(4): 401-406. [丁康乐, 李术元, 岳长涛, 等. 天然气与硫酸盐热化学还原反应的热模拟实验研究[J]. *燃料化学学报*, 2007, 35(4): 401-406.]
- [8] Yue Changtao, Li Shuyuan, Ding Kangle, *et al.* Simulation experiments on thermochemical sulfate reduction of methane with solid calcium sulfate[J]. *Geochemica*, 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.]
- [9] Dai Jingxing. A study of the composition of C and H isotopes and their significance in the migrate on of oil and gas[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 1988, 9(4): 27-32. [戴金星. 碳、氢同位素组成研究在油气运移上的意义[J]. *石油学报*, 1988, 9(4): 27-32.]
- [10] Dai Jinxing. All kinds of hydrocarbon gas identification[J]. *Science in China: Series B*, 1992, 22(2): 185-193. [戴金星. 各类烷烃气的鉴别[J]. *中国科学: B 辑*, 1992, 22(2): 185-193.]
- [11] 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.
- [12] Machel H G. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings old and new insights[J]. *Sedimentary Geology*, 2001, 140: 143-175.
- [13] Li Yanjun, Liu Lin, Liu Chen, *et al.* Genetic of sour gas reservoir in Lower Triassic series Naxi-Tanghe area, south of Sichuan Basin[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2007, 18(5): 732-736. [李延钧, 刘麟, 刘臣, 等. 四川盆地南部纳溪一塘河地区下三叠统嘉陵江组含硫气藏成因[J]. *天然气地球科学*, 2007, 18(5): 732-736.]
- [14] Zhang Jianyong, Liu Wenhui, Tengger, *et al.* The generation synchronicity of H<sub>2</sub>S and C<sub>2+</sub> gaseous alkane-Implications of some simulation experiments[J]. *Advances in Earth Science*, 2008, 23(4): 390-400. [张建勇, 刘文汇, 腾格尔, 等. 硫化氢形成与 C<sub>2+</sub> 气态烷烃形成的同步性研究——几个模拟实验的启示[J]. *地球科学进展*, 2008, 23(4): 390-400.]
- [15] Krouse H R, Viau 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.
- [16] 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.
- [17] 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 作用的影响[J]. *地质学报*, 2009, 83(8): 1195-1202.]
- [18] Tang Y C, Ellis G S, Zhang T W, *et al.* Effect of aqueous chemistry on the thermal stability of hydrocarbons in petroleum reservoirs[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69: A559.
- [19] 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. 四川盆地高含硫化氢天然气的分布与 TSR 成因证据[J]. *地质学报*, 2006, 80(8): 1208-1218.]
- [20] Zhu Guangyou, Dai Jinxing, Zhang Shuichang, *et al.* Genera-

tion mechanism and distribution characteristics of hydrogen sulfide bearing gas in China [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2004, 15(2): 166-170. [朱光有, 戴金星, 张水昌, 等. 含硫化氢天然气的形成机制及分布规律研究 [J]. *天然气地球科学*, 2004, 15(2): 166-170.]

[21] Liu Guangqi, Ma Lianxiang, Liu Jie. *Physical Properties Data Book of Chemistry and Chemical Engineering: Inorganic volume* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 329-330. [刘光启, 马连湘, 刘杰. *化学化工物性数据手册(无机卷)* [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 329-330.]

## Comparison and Significance of Thermal Simulation Experiments on Gas Components from Thermochemical Sulfate Reduction (TSR) Alteration

YAO Jing-li<sup>1</sup>, QIU Jun-li<sup>2</sup>, WANG Qi<sup>2</sup>, XIA Yan-qing<sup>2</sup>

(1. *Reserch Institute of Exploration and Development, PetroChina Changqing Oilfield Company, Xi'an 710021, China*;  
2. *Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*)

**Abstract:** Based on simulation experiments with and without sulfate, the authors comparatively analyze the gas components obtained from experiment, and then investigate the rule of alteration in TSR-altered gases. The result shows: TSR advanced the total gas production rate of samples and the main portions are non-hydrocarbon gases, which refers to that high-pressure gas reservoir can be generated easily because of TSR alteration in the consistent condition of porosity and temperature; production rate of methane is low, and the influence of TSR on production rate of methane is relatively great. Because organic matter may be under joint action of pyrolysis and TSR, it is not sure whether TSR-altered methane can cause of decease of methane production rate or not; the impaction of TSR on production rate of ethane may be related to organic matter type. Ethane production rate of type III organic matter increases, whereas that of type I and type II organic matter deceases due to TSR. The possible cause is that type I and type II are more prone to TSR than type III. In the consequence, the formers' capability to form ethane is relatively weaker; the content of hydrogen sulfide is less than that of carbon dioxide in experiment, but it is generally converse in geological field. The formation of bicarbonate due to the combination of carbon dioxide and calcium ions may be the main reason for the reduction of carbon dioxide. Fraction process of carbon dioxide probably advances the property of reservoir a lot.

**Key words:** Thermochemical sulfate reduction (TSR); Simulation experiment; H<sub>2</sub>S

### 简讯

## 美国页岩能源革命将对产生 5 方面重要影响

近日,美国布鲁金斯学会在其网站发文指出:美国页岩能源革命将可能对中国产生 5 个方面的重大影响:①对美国的页岩能源革命是否会输出到中国的问题已引起极大关注;②美国页岩能源革命将为中国国有石油公司收购海外上游(勘探和开发)资产创造更多机遇;③美国页岩能源革命制约了中国国有石油公司在伊朗的经营活动;④美国页岩能源革命为中国在中俄天然气管道谈判带来了更大优势;⑤美国页岩能源革命导致美国逐渐减少甚至可能终止波斯湾石油的进口,中国则会加大对该地区石油的进口,从而将引发中美之间围绕该区石油安全的对话。

(李小燕 摘译)