

文章编号:1001-6112(2012)01-0066-05

# TSR对气态烃组分及碳同位素组成的影响

——高温高压模拟实验的证据

张建勇<sup>1,2,3</sup>, 刘文汇<sup>3,4,5</sup>, 腾格尔<sup>5</sup>, 王小芳<sup>1</sup>, 潘立银<sup>1,2</sup>,  
吕玉珍<sup>1</sup>, 付小东<sup>5</sup>, 张敬艺<sup>6</sup>, 卿颖<sup>6</sup>, 刘金钟<sup>7</sup>

(1. 中国石油 杭州地质研究院, 杭州 310023; 2. 中国石油 碳酸盐岩储层重点实验室, 杭州 310023; 3. 中国科学院 地质与地球物理研究所 兰州油气资源中心, 兰州 730000; 4. 中国石油化工有限公司 石油勘探开发研究院, 北京 100083; 5. 中国石油化工有限公司 石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 无锡 214126; 6. 冀东油田 勘探开发研究院, 唐山 063004; 7. 中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640)

**摘要:** 选用富含硫原油、II型干酪根、III型干酪根以及硫酸镁作为反应物, 设计了3组共6个反应体系, 以对比发生硫酸盐热还原作用(TSR)与否对烃类组分及碳同位素的影响。模拟实验利用黄金管—高压釜限定系统完成, 6个反应体系具有完全相同的反应温度和压力, 反应结果具有可对比性。模拟实验结果证实: ①TSR反应导致气态产物中H<sub>2</sub>S和CO<sub>2</sub>含量的明显增加; ②TSR反应导致气态天然气组分变干, 即碳数越多的气态烃越容易发生TSR反应, 甲烷很难作为反应物参与TSR反应; ③TSR反应导致气态烃碳同位素变重, 而CO<sub>2</sub>碳同位素变轻; ④TSR导致甲烷碳同位素变重最多, 乙烷、丙烷碳同位素变重相对较小, 即 $\delta^{13}\text{C}_2$ 与 $\delta^{13}\text{C}_1$ 差值变小。TSR反应导致的天然气组分及碳同位素的变化影响了油气源对比的经验公式及判断指标, 因此在富含硫天然气区进行气源对比时应考虑TSR的影响。

**关键词:** 碳同位素; 气态烃组分; 硫酸盐热还原作用; 模拟实验

**中图分类号:** TE122.11

**文献标识码:** A

## Influences of TSR on gaseous hydrocarbon components and carbon isotopes: revelations from high-temperature and high-pressure simulation experiments

Zhang Jianyong<sup>1,2,3</sup>, Liu Wenhui<sup>3,4,5</sup>, Tenger<sup>5</sup>, Wang Xiaofang<sup>1</sup>, Pan Liyin<sup>1,2</sup>,  
Lü Yuzhen<sup>1</sup>, Fu Xiaodong<sup>5</sup>, Zhang Jingyi<sup>6</sup>, Qing Ying<sup>6</sup>, Liu Jinzhong<sup>7</sup>

(1. Hangzhou Research Institute of Petroleum Geology, PetroChina, Hangzhou, Zhejiang 310023, China; 2. Key Laboratory of Carbonate Reservoirs of CNPC, Hangzhou, Zhejiang 310023, China; 3. Lanzhou Center for Oil and Gas Resources, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu 730000, China; 4. SINOPEC Exploration & Production Research Institute, Beijing 100083, China; 5. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214126, China; 6. Research Institute of Exploration and Development, PetroChina Jidong Oilfield Company, Tangshan, Hebei 063004, China; 7. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China)

**Abstract:** Crude oil rich in sulfur, kerogen of types II and III and magnesium sulfate were tested in 6 reaction systems (divided into 3 groups) so as to study the influences of thermochemical sulfate reduction (TSR) on gaseous hydrocarbon components and carbon isotopes. The tests were made in gold tube-autoclave system. The above-mentioned 6 reaction systems had the same temperature and pressure; hence their results were comparable. The modeling experiments have proved that: 1) TSR leads to the obvious increase of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> yields; 2) TSR makes gaseous hydrocarbon become dryer, that is, the C<sub>2+</sub> series are easier to react in TSR while CH<sub>4</sub> seldom participates in TSR; 3) TSR makes the carbon isotopes of gaseous hydrocarbon become heavier and that of CO<sub>2</sub> become lighter; 4) TSR makes much more obvious change of carbon isotopes in methane than in ethane and propane, that is, the value of  $\delta\text{C}_2 - \delta\text{C}_1$  decreases. The changes of gaseous hydrocarbon components and carbon isotopes caused by TSR influence the index and empirical formula of gas-source rock correlation, so the influences of TSR should be taken into consideration in gas-source rock correlation of natural gas rich in sulfur.

收稿日期:2011-03-01; 修订日期:2011-11-18。

作者简介: 张建勇(1978—), 男, 博士, 从事油气地质、沉积储层、油气地球化学研究。E-mail: zhangjy\_hz@petrochina.com.cn。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973计划)项目(2001CB209102)、中石化项目(P06006)和中国科学院西部学子奖学金共同资助。

**Key words:** carbon isotope; gaseous hydrocarbon component; thermochemical sulfate reduction; simulation experiment

世界上高含硫天然气藏( $H_2S$  体积百分比大于5%)广泛分布,从寒武系到第三系均有分布,并且均与硫酸盐的分布具有一定的相关关系,因此硫酸盐还原生成  $H_2S$  成为关注的焦点<sup>[1-6]</sup>。硫酸盐还原生成  $H_2S$  的反应主要有2种过程:硫酸盐生物还原作用(BSR)和硫酸盐热还原作用(TSR)。由于  $H_2S$  的毒害作用,硫酸盐还原菌在高含  $H_2S$  的环境中不能大量存活,BSR 过程产生的  $H_2S$  含量一般不会太高,而 TSR 过程产生的  $H_2S$  含量可以远远大于5%,如在中国川东北  $H_2S$  含量可以达到10%以上,在南得克萨斯盆地(美国)甚至达到98%。虽然 TSR 研究已经进行了30多年,涉及油气地质学、矿物学、地球化学、实验地质学等诸多领域,但是目前公开发表的关于 TSR 形成机理的模拟实验结果却很少,讨论 TSR 对烃类组分及其碳同位素影响的模拟实验更少,主要是因为硫元素的活性较大,容易跟几乎所有金属材料反应, $H_2S$  溶于水,并且  $H_2S$  很容易被氧化,即便模拟实验产生了少量  $H_2S$  也很难检测。近年来,黄金管—高压釜限定体系实验装置的逐渐成熟以及测试技术的进步为模拟实验探讨 TSR 机理奠定了基础<sup>[7-9]</sup>。本文旨在利用黄金管—高压釜限定体系的模拟实验分析 TSR 对气态烃组分及碳同位素的影响,以期探讨 TSR 对天然气保存及天然气判识指标的影响。

## 1 实验

### 1.1 实验样品

TSR 反应的实质是硫酸根(氧化剂)将烃类(原剂)中低价态的碳元素氧化成高价态,而自身的硫元素被还原成低价态,其中一部分低价态的硫元素以  $H_2S$  的形式存在。

为使氧化—还原反应体系具有足够的氧化剂,笔者选用溶解度较大的分析纯的硫酸镁。为了将烃类自身裂解产物与烃类发生 TSR 后产物进行特征对比,笔者选用了高含硫原油及 II 型和 III 型干酪根。样品特征如下:

(1)高含硫原油:样品取自塔河 T740 井,奥陶系印干组( $O_{1-2}Y$ )产层;族组分为:饱和烃 43.8%;芳烃 28.8%;非烃 10.6%;沥青质 16.8%;含硫量 2.25%。

(2)II 型干酪根:样品由广元上寺—磨刀崖剖面大隆组泥岩制备, $R_o$  为 0.546%,泥岩全硫含量 0.9%。

(3)III 型干酪根:由广元华蓥山下二叠统龙潭组煤制备, $R_o$  为 0.6%,煤全硫含量 17.34%。

(4)硫酸镁:分析纯。

### 1.2 实验装置及方案

热模拟实验装置存在开放系统、半封闭系统、封闭系统等多种实验系统,也存在普通金属、特种合金钢、石英等各种反应釜材料。笔者通过对一系列装置系统及反应釜材料的探索,最后确定黄金管—高压釜限定系统适合进行 TSR 模拟实验(图1)<sup>[9]</sup>。每个高压釜内放置2个金管,高压釜 A、B、C 并联放置在电炉内,通过高压水泵对高压釜加压。由于金管具有较强的延展性和导热性,因此金管 1~6 内的样品具有相同的反应环境(温度和压力)。

在氩气的保护下将样品封入规格相同的6个金管(内径4.2 mm,长50 mm),各反应体系样品量见表1。将各金管放置在高压釜内(图1),保持系统恒压35 MPa、恒温360 °C,反应240 h后,将金管取出并洗净表面。

室温条件下,将表面洗净的金管置于与自动进样仪相连的真空系统中(系统容积经过测定,配置高精度气压表),刺破金管,从金管中释放出来的气态产物通过自动进样仪进入气相色谱仪,测试气态组分,然后计算单位质量有机质的气态产物产

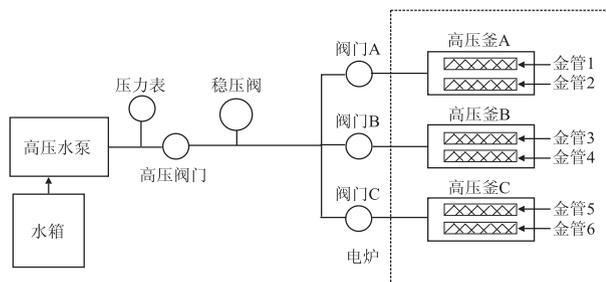


图1 黄金管—高压釜限定体系装置

Fig. 1 Sealed system of gold tube-autoclave

表1 模拟实验反应体系及样品量

Table 1 Reaction system and sample volume of simulation experiment

| 类型       | 有机质质量/mg | 去离子水质量/mg | 硫酸镁质量/mg | 反应体系 | 反应类型 | 金管编号 |
|----------|----------|-----------|----------|------|------|------|
| 高含硫原油    | 50.00    | 100.00    | 0.00     | 1    | 裂解   | 1    |
|          | 50.00    | 100.00    | 100.00   | 2    | TSR  | 2    |
| II 型干酪根  | 50.00    | 100.00    | 0.00     | 3    | 降解   | 3    |
|          | 50.00    | 100.00    | 100.00   | 4    | TSR  | 4    |
| III 型干酪根 | 50.00    | 100.00    | 0.00     | 5    | 降解   | 5    |
|          | 50.00    | 100.00    | 100.00   | 6    | TSR  | 6    |

率,结果见表 2。

## 2 结果分析

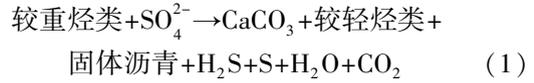
模拟实验中 6 个反应体系具有完全相同的反应条件(温度和压力)。因此,反应体系 1(高含硫原油+去离子水)和反应体系 2(高含硫原油+去离子水+硫酸镁)、反应体系 3(Ⅱ型干酪根+去离子水)和反应体系 4(Ⅱ型干酪根+去离子水+硫酸镁)、反应体系 5(Ⅲ型干酪根+去离子水)和反应体系 6(Ⅲ型干酪根+去离子水+硫酸镁)产物的不同只是由于反应物和反应过程不同造成的。据此,可以成对的对比分析不同类型有机质发生 TSR 与否和气态产物组分以及碳同位素组成的变化。

### 2.1 TSR 反应对气态产物组分的影响

#### 2.1.1 H<sub>2</sub>S 和 CO<sub>2</sub> 产率增加

6 个成对的反应体系 1-6 显示,TSR 反应导致 H<sub>2</sub>S 含量及 CO<sub>2</sub> 产率明显增加(表 2),即 TSR 反应产物 H<sub>2</sub>S 与 CO<sub>2</sub> 产率具有正相关关系,这也印证

了笔者另文所推算的 TSR 反应表达式<sup>[10]</sup>:



即 TSR 反应过程中,氧化剂硫酸根将低价态的碳元素(烃类中的碳元素)氧化为高价态,部分高价态的碳以 CO<sub>2</sub> 的形式存在;硫酸根自身高价态的硫元素被还原为低价态,部分低价态的硫以 H<sub>2</sub>S 形式存在。

#### 2.1.2 气态烃组分变干

TSR 反应不仅导致天然气中非烃气体(H<sub>2</sub>S 及 CO<sub>2</sub>)组分的增加及烃类气体组分的减少(表 3),而且还导致烃类气体组分的变干(表 4)。分析烃类组分变干的原因有二:一是根据 TSR 反应表达式(1),TSR 反应消耗相对较重的烃类并产生相对较轻的烃类;二是根据计算,从甲烷到乙烷、丙烷、丁烷,TSR 反应体系活化能依次降低,因此越重的气态烃越容易参与 TSR 反应(表 5)<sup>[10]</sup>。本文系列

表 2 不同反应体系气态产物产率

Table 2 Gaseous product yield of each reaction system

μmol/g

| 反应体系 | 反应类型 | H <sub>2</sub> S | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub> | nC <sub>5</sub> H <sub>12</sub> |
|------|------|------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 1    | 裂解   | 451.9            | 359.5           | 2 864.5         | 1 110.7                       | 976.7                         | 876.6                           | 277.3                           | 344.5                           | 61.5                            |
| 2    | TSR  | 4 215.5          | 817.3           | 2 521.8         | 921.4                         | 662.6                         | 117.3                           | 260.5                           | 74.9                            | 78.6                            |
| 3    | 降解   | 500.6            | 860.0           | 1 327.0         | 451.3                         | 232.4                         | 42.2                            | 68.1                            | 23.0                            | 14.7                            |
| 4    | TSR  | 2 465.7          | 1 411.6         | 967.7           | 14.5                          | 0.1                           | 0.0                             | 0.1                             | 0.0                             | 0.1                             |
| 5    | 降解   | 572.6            | 1 274.2         | 750.0           | 254.0                         | 112.3                         | 17.0                            | 17.8                            | 3.3                             | 0.8                             |
| 6    | TSR  | 2 105.2          | 1 422.4         | 952.6           | 44.0                          | 0.4                           | 0.1                             | 0.2                             | 0.1                             | 0.1                             |

表 3 不同反应体系气态产物百分比

Table 3 Gaseous product percentage of each reaction system

%

| 反应体系 | 反应类型 | H <sub>2</sub> S | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub> | nC <sub>5</sub> H <sub>12</sub> |
|------|------|------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 1    | 裂解   | 6.171            | 4.909           | 39.115          | 15.167                        | 13.337                        | 11.970                          | 3.786                           | 4.704                           | 0.840                           |
| 2    | TSR  | 43.594           | 8.452           | 26.079          | 9.529                         | 6.852                         | 1.213                           | 2.694                           | 0.774                           | 0.813                           |
| 3    | 降解   | 14.224           | 24.435          | 37.705          | 12.824                        | 6.604                         | 1.200                           | 1.936                           | 0.654                           | 0.419                           |
| 4    | TSR  | 50.736           | 29.045          | 19.913          | 0.299                         | 0.002                         | 0.001                           | 0.001                           | 0.001                           | 0.001                           |
| 5    | 降解   | 19.074           | 42.443          | 24.981          | 8.461                         | 3.742                         | 0.567                           | 0.594                           | 0.111                           | 0.027                           |
| 6    | TSR  | 46.521           | 31.433          | 21.051          | 0.973                         | 0.009                         | 0.002                           | 0.005                           | 0.003                           | 0.003                           |

表 4 不同反应体系 H<sub>2</sub>S 产量与烃类干燥特征

Table 4 Hydrogen sulfide yield and hydrocarbon dry coefficient of each reaction system

| 反应体系 | 反应类型 | H <sub>2</sub> S           |      | C <sub>1</sub> /C <sub>2-5</sub> | C <sub>1-2</sub> /C <sub>3-5</sub> | C <sub>1-3</sub> /C <sub>4-5</sub> |
|------|------|----------------------------|------|----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
|      |      | 产率/(mol·mg <sup>-1</sup> ) | 含量/% |                                  |                                    |                                    |
| 1    | 裂解   | 451.9                      | 6.2  | 0.8                              | 1.6                                | 3.2                                |
| 2    | TSR  | 4215.5                     | 43.6 | 1.2                              | 2.9                                | 7.7                                |
| 3    | 降解   | 500.6                      | 14.2 | 1.6                              | 4.7                                | 13.6                               |
| 4    | TSR  | 2 465.7                    | 50.7 | 65.1                             | 3 080.3                            | 4 728.2                            |
| 5    | 降解   | 572.6                      | 19.1 | 1.9                              | 6.6                                | 28.6                               |
| 6    | TSR  | 2 105.2                    | 46.5 | 21.2                             | 1 002.3                            | 1 726.4                            |

表 5 不同碳数的气态烃参与 TSR 反应体系的活化能

Table 5 Activation energy of gaseous hydrocarbon with different carbon numbers when participating in TSR

| 反应体系  | $\Delta rG_m / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ |        |        |        |        |        |        |         |          |          |
|---|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|----------|----------|
|   | 25 °C   | 50 °C  | 75 °C  | 100 °C | 125 °C | 150 °C | 175 °C | 200 °C  | 225 °C   | 250 °C   |
| $11\text{C}_4\text{H}_{10} + 11\text{CaSO}_4 \rightarrow 11\text{CaCO}_3 + 10\text{C}_3\text{H}_8 + 10\text{H}_2\text{S} + \text{S} + 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2$ | -633.4  | -688.9 | -744.4 | -799.9 | -855.4 | -910.9 | -966.4 | -1021.9 | -1 077.4 | -1 132.9 |
| $8\text{C}_3\text{H}_8 + 8\text{CaSO}_4 \rightarrow 8\text{CaCO}_3 + 7\text{C}_2\text{H}_6 + 7\text{H}_2\text{S} + \text{S} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$         | -464.2  | -502.0 | -539.8 | -577.6 | -615.3 | -653.1 | -690.9 | -728.7  | -766.5   | -804.2   |
| $5\text{C}_2\text{H}_6 + 5\text{CaSO}_4 \rightarrow 5\text{CaCO}_3 + 4\text{CH}_4 + 4\text{H}_2\text{S} + \text{S} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$                   | -319.4  | -339.8 | -360.2 | -380.6 | -401.0 | -421.4 | -441.8 | -462.2  | -482.6   | -503.0   |
| $\text{CH}_4 + \text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$   | -26.3   | -28.2  | -30.0  | -31.9  | -33.7  | -35.6  | -37.4  | -39.3   | -41.1    | -43.0    |

模拟实验也证实甲烷很难参与 TSR 反应,下面将通过计算分析。

对比反应体系 1 和 2,虽然甲烷的产率有所降低,但其降低幅度较小(表 2)。甲烷产率的降低存在 2 种可能:一是甲烷参与了 TSR 反应被消耗;二是由于较重烃类被消耗而导致的甲烷产率减小。假使甲烷全是被 TSR 消耗掉的,现做以下推算:含硫原油裂解  $\text{H}_2\text{S}$  产率为  $451.92 \mu\text{mol/g}$ ,甲烷产率  $2 864.50 \mu\text{mol/g}$ ;加入硫酸镁后, $\text{H}_2\text{S}$  的产率为  $4 215.51 \mu\text{mol/g}$ ,甲烷产率为  $2 521.85 \mu\text{mol/g}$ ;甲烷产率减少量为  $2 864.50 - 2 521.85 = 342.65 \mu\text{mol/g}$ 。假设这些减少的甲烷是 TSR 反应造成的,那么根据反应表达式  $\text{CaSO}_4 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$  推算,由甲烷造成的  $\text{H}_2\text{S}$  产率增加应该为  $342.65 \mu\text{mol/g}$ ;而  $\text{H}_2\text{S}$  的产率增加量为  $4 215.51 - 451.92 = 3 763.59 \mu\text{mol/g}$ ,那么由其它烃类参与 TSR 反应造成的  $\text{H}_2\text{S}$  增量为  $3 763.59 - 342.65 = 3 420.94 \mu\text{mol/g}$ 。通过以上推算,即便假设甲烷产率的减少是完全被 TSR 消耗造成的,那么所生成的  $\text{H}_2\text{S}$  也只占  $\text{H}_2\text{S}$  总含量的  $9.1\%$  [ $(342.65/3 763.59) \times 100\% = 9.1\%$ ],而其它较重烃类参与 TSR 反应形成的  $\text{H}_2\text{S}$  则占  $90.9\%$ 。也就是说,甲烷很难参与 TSR 反应,参与 TSR 反应形成  $\text{H}_2\text{S}$  的主要是  $\text{C}_{2+}$  烃类。

对比反应体系 3 和 4,TSR 反应也导致了甲烷产率的降低(表 2),同样存在 2 种可能:一是甲烷参与了 TSR 反应被消耗,二是由于较重烃类被消耗而导致的甲烷产率减小。假使甲烷是被 TSR 消耗掉的,现做以下推算:II 型干酪根降解  $\text{H}_2\text{S}$  产率为  $500.60 \mu\text{mol/g}$ ,甲烷产率  $1 327.00 \mu\text{mol/g}$ ;加入硫酸镁后  $\text{H}_2\text{S}$  产率  $2 465.75 \mu\text{mol/g}$ ,甲烷产率  $967.74 \mu\text{mol/g}$ ;甲烷产率减少量为  $1 327.00 - 967.74 = 359.26 \mu\text{mol/g}$ ,假设这些减少的甲烷全是 TSR 反应造成的,那么根据反应表达式  $\text{CaSO}_4 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$  推算,由甲烷造成的  $\text{H}_2\text{S}$  产率增加应该为  $359.26 \mu\text{mol/g}$ ;而  $\text{H}_2\text{S}$  的产率增加量为  $2 465.75 -$

$500.60 = 1 879.69 \mu\text{mol/g}$ ,那么由其它烃类参与 TSR 反应造成的  $\text{H}_2\text{S}$  增量为  $1 879.69 - 359.26 = 1 520.43 \mu\text{mol/g}$ 。通过以上推算,即便假设甲烷产率的减少是完全由于 TSR 反应造成的,那么所生成的  $\text{H}_2\text{S}$  也只占  $\text{H}_2\text{S}$  总含量的  $19.0\%$  [ $(359.26/1 879.69) \times 100\% = 19.0\%$ ],而其它较重烃类参与 TSR 反应形成的  $\text{H}_2\text{S}$  则占  $81.0\%$ 。同样证明,甲烷很难参与 TSR 反应,参与 TSR 反应形成  $\text{H}_2\text{S}$  的主要是  $\text{C}_{2+}$  烃类。

对比反应体系 5 和 6(表 2),发生 TSR 后,乙烷—戊烷产率明显减小,而甲烷产率不仅没有减少,而且有所增加,说明甲烷不仅很难参与 TSR 反应,且可能是 TSR 反应的产物。

前人关于高含硫天然气与低含硫或者不含硫天然气组分的统计,也证实经历相同演化阶段的天然气, $\text{H}_2\text{S}$  含量越高,气体组分越干<sup>[11]</sup>。以上模拟实验结果及推演,则从理论上证明 TSR 反应确实导致天然气组分变干。

## 2.2 TSR 反应对气态产物碳同位素的影响

在测试反应产物气体组分的同时,用封闭型气体取样器抽取适量的气体产物,通过 GC-MS 联用仪测试碳同位素,分析结果见表 6。

### 2.2.1 烃类碳同位素变重而 $\text{CO}_2$ 碳同位素变轻

对比反应体系 1-6,TSR 反应导致甲烷、乙烷以及丙烷碳同位素的变重,其中甲烷碳同位素变重

表 6 不同反应体系气态烃类及  $\text{CO}_2$  碳同位素

Table 6 Carbon isotopes of gaseous hydrocarbon and carbon dioxide in each reaction system

| 反应体系 | 反应类型 | $\delta^{13}\text{C}_1$ | $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ | $\delta^{13}\text{C}_2$ | $\delta^{13}\text{C}_3$ | $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_1$ |
|------|------|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------|-------------------------|---|
| 1    | 裂解   | -46.9                   | -35.1                               | -37.1                   | -36.4                   | 9.8   |
| 2    | TSR  | -43.5                   | -37.0                               | -36.0                   | -34.8                   | 7.5   |
| 3    | 降解   | -39.5                   | -24.5                               | -29.8                   | -29.0                   | 9.6   |
| 4    | TSR  | -31.5                   | -26.5                               | -28.4                   | -27.3                   | 3.1   |
| 5    | 降解   | -34.7                   | -21.0                               | -24.8                   | -24.6                   | 9.9   |
| 6    | TSR  | -29.1                   | -23.0                               | -23.5                   | -22.8                   | 5.6   |

注:碳同位素采用 PDB 标准。

表 7 不同学者据甲烷碳同位素反推烃源岩成熟度的公式

Table 7 Formulas to calculate source rock maturity with methane carbon isotope by different experts

| 学者及参考文献                 | 油型气  | 煤型气   |
|-------------------------|--|---|
| Stahl <sup>[12]</sup>   | $\delta^{13}C_1 = 17.0 \lg R_0 - 42$   | $\delta^{13}C_1 = 8.6 \lg R_0 - 28$   |
| Schoell <sup>[13]</sup> | $\delta^{13}C_1 = 14.8 \lg R_0 - 41$   | $\delta^{13}C_1 = 8.6 \lg R_0 - 28$   |
| Faber <sup>[14]</sup>   | $\delta^{13}C_1 = 15.4 \lg R_0 - 41.3$<br>$\delta^{13}C_1 = 22.6 \lg R_0 - 32.3$ | $\delta^{13}C_1 = 13.4 \lg R_0 - 27.7$  |
| 戴金星 <sup>[15]</sup>     | $\delta^{13}C_1 = 15.8 \lg R_0 - 42.2$   | $\delta^{13}C_1 = 17.0 \lg R_0 - 42$<br>$\delta^{13}C_2 = 8.16 \lg R_0 - 25.71$                               |
| 沈平 <sup>[16]</sup>      | $\delta^{13}C_1 = 21.7 \lg R_0 - 43.3$   | $\delta^{13}C_1 = 8.64 \lg R_0 - 32.8$  |
| 刘文汇 <sup>[17]</sup>     |  | $\delta^{13}C_1 = 48.77 \lg R_0 - 34.1 (R_0 < 0.8)$<br>$\delta^{13}C_1 = 22.42 \lg R_0 - 34.8 (R_0 \geq 0.8)$ |

最大而乙烷和丙烷变重较小;CO<sub>2</sub> 碳同位素明显变轻(表 6)。TSR 反应加大了碳同位素的分馏,也印证了 TSR 表达式(1)的正确性,即 TSR 反应是一个氧化还原反应,碳同位素组成受 C-C 键断裂过程的动力学分馏效应控制,<sup>12</sup>C-<sup>12</sup>C 键较<sup>12</sup>C-<sup>13</sup>C 键、<sup>13</sup>C-<sup>13</sup>C 键更容易断裂,断裂出的碳原子形成 CO<sub>2</sub>,从而导致碳同位素的分馏,即烃类碳同位素的变重及 CO<sub>2</sub> 碳同位素的变轻。

甲烷碳同位素是反推天然气烃源岩成熟度的一个重要指标,多位专家针对不同地区及不同类型天然气归纳过公式(表 7),但均没有考虑 TSR 对甲烷碳同位素的影响<sup>[12-18]</sup>。高含硫天然气一般是 TSR 造成的,因此用高含硫天然气中甲烷碳同位素反推烃源岩成熟度,计算结果会比实际偏高。因此,高含硫天然气区的气源对比,必须考虑 TSR 的影响。

### 2.2.2 $\delta^{13}C_2$ 与 $\delta^{13}C_1$ 差值变小

分子越大的烃类母质继承效应越强,在 TSR 反应过程中,甲烷碳同位素变重最大,而乙烷同位素变重较小,造成( $\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_1$ )值的变小(表 6)。据此推断随着 TSR 反应程度的增加,甲烷与乙烷的碳同位素越来越接近,如果再有其它类型天然气混入,极易造成碳同位素的反转。前人统计结果也证实高含硫天然气多发生碳同位素反转<sup>[19]</sup>。

( $\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_1$ ) vs.  $\delta^{13}C_2$  图版也被用来判断天然气类型<sup>[20-21]</sup>。由于 TSR 导致( $\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_1$ )的变化,因此利用该指标判断高含硫天然气类型也必须考虑 TSR 的影响。

## 3 结语

6 个对比模拟实验证实,TSR 不仅造成天然气组分中非烃气体百分含量的增加,而且还造成天然气烃类组分的变干;TSR 不仅造成烃类碳同位素的变重,而且还导致甲烷及其同系物之间碳同位素差值的变小。高含硫天然气多为地质过程中 TSR 反

应所致,因此利用气态烃组分及碳同位素作为油气源对比指标时应考虑 TSR 的影响。

致谢:该研究的顺利完成得益于中石化无锡石油地质研究所的领导和专家的鼎力支持,在此对秦建中教授、张美珍教授、范明高级工程师、郑伦举高级工程师、刘伟新高级工程师、承秋全高级工程师等人表示衷心的感谢!篇幅所限,难以对所有领导和专家逐一致敬,在此一并感谢!

### 参考文献:

- [1] Orr W L. Changes in sulfur content and isotopic ratios of sulfur during petroleum maturation—Study of Big Horn Basin Paleozoic oils[J]. AAPG Bulletin, 1974, 58(11): 2295-2318.
- [2] Krouse H R, Viau C A, Eliuk L S, et al. Chemical and isotopic evidence of thermochemical sulphate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbonate reservoirs [J]. Nature, 1988, 333(2): 415-419.
- [3] Heydari E, Moore C H. Burial diagenesis and thermochemical sulfate reduction Smackover Formation, southeastern Mississippi salt basin[J]. Geology, 1989, 17(12): 1080-1084.
- [4] Worden R H, Smalley P C, Oxtoby N H. The effects of thermochemical sulfate reduction upon formation water salinity and oxygen isotopes in carbonate gas reservoir[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60(20): 3925-3931.
- [5] Manzano B K, Fowler M G, Machel H G. The influence of thermochemical sulphate reduction on hydrocarbon composition in Nisku reservoirs, Brazeau river area, Alberata, Canada[J]. Org Geochem, 1997, 27(7-8): 507-521.
- [6] 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]. AAPG Bulletin, 1997, 81(1): 26-45.
- [7] 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.

来自于本溪组和太原组及山西组的煤系烃源岩生成的煤型气,由于本溪组、太原组泥灰岩的存在,有部分油型气的生成混入下部含气组合中。下部组合的本溪组、太原组天然气组分甲烷含量高,气藏偏干,非烃总体含量较低,氮气含量略高,主要与天然气成熟度高有关;上部含气组合天然气较干,主要是组分的运移分馏造成;中部的含气组合的组分以湿气为主,干气为辅。天然气组分碳同位素比较重,多数天然气烷烃气  $\delta^{13}\text{C}$  值连线束呈 L 型,少数样品单项性碳同位素倒转。

#### 参考文献:

- [1] 孟军田,贾会冲. 鄂尔多斯盆地北部塔巴庙地区上古生界天然气地质特征与勘探前景[J]. 石油实验地质,2003,25(6):708-711.
- [2] 杨华,张文正,李剑锋,等. 鄂尔多斯盆地北部上古生界天然气的地球化学研究[J]. 沉积学报,2004,22(S1):39-44.
- [3] 薛会,王毅,徐波. 鄂尔多斯盆地杭锦旗探区上古生界天然气成藏机理[J]. 石油实验地质,2009,31(6):251-256.
- [4] 李贤庆,胡国艺,李剑,等. 鄂尔多斯盆地中东部上古生界天然气地球化学特征[J]. 石油天然气学报,2008,30(4):1-4.
- [5] 杨华,姬红,李振宏,等. 鄂尔多斯盆地东部上古生界石千峰组低压气藏特征[J]. 地球科学——中国地质大学学报,2004,29(4):413-419.
- [6] 张君峰,兰朝利. 鄂尔多斯盆地榆林—神木地区上古生界裂缝和断层分布及其对天然气富集区的影响[J]. 石油勘探与开发,2006,33(2):172-177.
- [7] 刘新社. 鄂尔多斯盆地东部上古生界岩性气藏形成机理[D]. 西安:西北大学,2008.
- [8] 戴金星. 各类烷烃气的鉴别[J]. 中国科学 B 辑,1992(2):185-193.
- [9] 戴金星. 天然气碳氢同位素特征和各类天然气鉴别[J]. 天然气地球科学,1993(2-3):1-40.
- [10] 戴金星. 中国煤成气研究二十年的重大进展[J]. 石油勘探与开发,1999,26(3):1-10.
- [11] 王世谦. 四川盆地侏罗系—震旦系天然气的地球化学特征[J]. 天然气工业,1994,14(6):1-5.
- [12] 戴金星,李剑,罗霞,等. 鄂尔多斯盆地大气田的烷烃气碳同位素组成特征及其气源对比[J]. 石油学报,2005,26(1):18-26.
- [8] Zhang Tongwei, Ellis G S, Wang Kangshi, et al. Effect of hydrocarbon type on thermochemical sulfate reduction[J]. Organic Geochemistry,2007,38(6):897-910.
- [9] 张建勇,刘文汇,腾格尔,等. 硫酸盐热还原作用模拟实验装置的材料选择[J]. 石油实验地质,2010,32(4):400-404.
- [10] 张建勇,刘文汇,腾格尔,等. 硫化氢形成与  $\text{C}_2^+$  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.
- [11] 朱光有,张水昌,梁英波,等. 川东北地区飞仙关组高含  $\text{H}_2\text{S}$  天然气 TSR 成因的同位素证据[J]. 中国科学 D 辑,2005,35(11):1037-1046.
- [12] Stahl W J, Carey B D. Source rock identification by isotope analyses of natural gases from fields in the Val Verde and Delaware basins West Texas [J]. Chem Geol,1975,16:257-267.
- [13] Schoell M. The Hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins [J]. Geochim et Cosmochim Acta,1980,44(5):649-661.
- [14] Faber E Z. Isotopengeochemical gasformiger kohlen wasserstoffe [J]. Erdgas & Kole,1987,103(5):210-218.
- [15] 戴金星,戚厚发. 我国煤成气气的  $\delta\text{C}_1-R_o$  关系 [J]. 科学通报,1989(9):690-692.
- [16] 沈平,徐永昌,王先彬,等. 气源岩和天然气地球化学特征及成气机理研究[M]. 兰州:甘肃科学技术出版社,1991:43-109.
- [17] 刘文汇,徐永昌. 煤型气碳同位素演化二阶段分馏模式及机理[J]. 地球化学,1999,28(4):359-366.
- [18] 张建勇,刘文汇,腾格尔,等. 建南气田长兴组—飞仙关组天然气特征及气源分析[J]. 天然气地球科学,2010,21(6):1004-1013.
- [19] 戴金星,夏新宇,卫延召,等. 四川盆地天然气的碳同位素特征[J]. 石油实验地质,2001,23(2):115-121.
- [20] 刘光祥,陶静源,潘文蕾,等. 川东北及川东区天然气成因类型探讨[J]. 石油实验地质,2002,24(6):512-516.
- [21] 沈忠民,姜敏,刘四兵,等. 四川盆地陆相天然气成因类型划分与对比[J]. 石油实验地质,2010,32(6):560-565.

(编辑 黄娟)

(上接第 70 页)

(编辑 黄娟)