

文章编号:1001-6112(2012)02-0186-07

TSR 模拟实验研究与 地质实际的异同及可能原因分析

罗厚勇^{1,2}, 王万春¹, 刘文汇³

(1. 中国科学院 油气资源研究重点实验室, 兰州 730000; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049;
3. 中国石油化工集团公司 油气成藏重点实验室, 江苏 无锡 214126)

摘要:通过对比分析与热化学硫酸盐还原反应(TSR)相关的模拟实验研究和地质实际研究的异同后认为, TSR 模拟实验能够再现地质实际过程的某些现象, 如生成物、反应温度和催化剂等。但目前的 TSR 模拟实验与地质实际过程之间存在较大的差距, TSR 模拟实验反应物相对简单, 实验时间有限, 催化剂较少, 致使实际地质过程中存在的一些复杂连锁反应不能在模拟实验中发生, 一些反应也没有达到地质条件下反应进行的程度, 因此难以再现地质实际情况下观察到的诸多现象。TSR 模拟实验与地质实际情况下硫化氢的硫同位素和烃类组分的碳同位素分馏存在较大的差异。未来的 TSR 模拟实验研究应设计更为复杂的反应物和反应体系, 应用多种反应催化剂, 以深入探讨 TSR 的反应机理和动力学过程, 有效解决与 TSR 相关的地质地球化学问题。

关键词:碳同位素; 硫同位素; 催化剂; TSR; 模拟实验; 油气地球化学

中图分类号: TE12

文献标识码: A

Similarities and differences between simulation experiments on TSR and geological observations and possible causes

Luo Houyong^{1,2}, Wang Wanchun¹, Liu Wenhui³

(1. Key Laboratory of Petroleum Resource Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu 730000, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. Key Laboratory of Petroleum Accumulation, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214126, China)

Abstract: The similarities and differences between simulation experiments on thermochemical sulfate reduction (TSR) and geological observations have been compared. Some results of the TSR simulation experiments are consistent with the natural TSR process in terms of products, reaction temperature, catalysts, etc.; however, there is a big gap between current TSR simulation experiments and actual geological process. Owing to relatively simple reactants, limited experimental time as well as comparatively less catalysts, some complex chain reactions during the actual geological processes fail to occur in the TSR simulation experiments, preventing some of the reactions from achieving the extent of reaction under geological conditions. Therefore, the TSR simulation experiments fail to reproduce the phenomena observed under actual geological conditions. Significant differences exist between simulation experiments and geological observations on the sulfur isotopic fractionations of hydrogen sulphide and the carbon isotopic fractionations of *n*-alkanes. In order to carry forward the study of TSR reaction mechanisms and dynamics and to efficiently figure out TSR-related geological and geochemical issues, the future TSR simulation experiments should use more complex reactants, systems and all kinds of catalysts.

Key words: carbon isotope; sulfur isotope; catalyst; TSR; simulation experiment; petroleum geochemistry

热化学硫酸盐还原反应(Thermochemical Sulfate Reduction, TSR)是指硫酸盐矿物在热动力驱动下被烃类还原成硫化物同时烃类被氧化的化学反应, 是一种在深部高温气藏中普遍存在的有机—无机—流体相互作用的地质—地球化学过程。TSR

反应过程中有大量的硫化氢和二氧化碳生成, 因此改变了碳酸盐岩储层中天然气的组成。大量的地质实际研究显示, 全球碳酸盐岩储层中的高浓度硫化氢主要是 TSR 造成的^[1-4]。

近年来 TSR 相关研究已成为石油地质研究的

收稿日期: 2011-10-19; 修订日期: 2012-02-20。

作者简介: 罗厚勇(1985—), 男, 博士研究生, 从事油气地球化学研究。E-mail: luohouyong@163.com。

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-Q05-03-03)和国家重点基础研究发展计划(973计划)项目(2012CB214800)资助。

热点之一,对 TSR 的反应机理^[5-6]、动力学特征^[7]、起始温度^[8]、生成物的地球化学特征^[9-10]及实验地球化学^[11-15]已开展了大量深入的研究。国际上有关 TSR 的岩石学和地球化学研究主要集中在 3 个地区:加拿大西部的泥盆系 Nisku 组^[16]、美国密西西比州 Black Creek 油田的上侏罗统 Smackover 组^[17]及非洲阿布扎比二叠系 Khuff 组^[18]。国内有关 TSR 研究主要集中在川东北下三叠统飞仙关组^[19-22]、塔里木盆地寒武系一下奥陶统^[23]和鄂尔多斯盆地奥陶系马家沟组^[24]。为揭示 TSR 的反应机理、控制因素等,国内外学者同时开展了 TSR 热模拟实验。本文重点对比前人 TSR 模拟实验研究和地质实际研究的成果,找出模拟实验研究和地质实际的异同及可能原因,以期对研究 TSR 反应机理,硫化氢形成、富集和分布规律,高含硫化氢气田天然气的演化过程和成因判识起到积极作用。

1 TSR 的反应物和生成物

1.1 反应物

Heydari 和 Moore^[25]推测在 TSR 过程中硬石膏能够被还原,也有学者通过实验在高温下观测到硬石膏与甲烷能发生反应。但是 Toland^[26]的实验显示在 180 ~ 315 °C 硬石膏无法与气态烃直接发生反应,Kiyosu 等^[1]的研究则更进一步证实即使在几百度的高温条件下,硬石膏与气态烃的反应速率也非常小。热力学计算也表明^[26],200 °C 下还原 10% 的硬石膏需要 1×10^{17} a,这在地质上是没有意义的。因此,固态硫酸盐很难直接进行 TSR 反应,硫酸盐仅在溶解状态才能发生 TSR 反应,参与 TSR 反应的硫酸根主要来源于溶解的硫酸盐或含有硫酸根的地层流体。因此,很多 TSR 模拟实验是在有水的条件下进行的,所用到的有机反应物有正构烷烃^[27-29]、湿气^[11]、原油^[10,30]等;无机反应物主要有硫酸镁、硫酸钙、硫酸铁、硫酸铝等;所用的水主要是去离子水和蒸馏水,也有少数实验用到地层水。地质实际条件下 TSR 反应过程中参与反应的有机物主要来自于干酪根、原油、热解气等,参与反应的有机物包括链状烷烃、环烷烃和芳烃等,参与反应的硫酸根则来自各种硫酸盐的溶解或含有硫酸根的地层流体^[31]。

与地质实际条件下的 TSR 反应相比,模拟实验的反应物比较单一,每一项模拟实验的有机反应物主要是正构烷烃中的一种或几种,也有少数模拟实验用重烃、原油作为反应物,模拟实验的硫酸根则来自一种或几种硫酸盐的溶解。TSR 模拟实验

证实不同类型的有机质在 TSR 中表现的活性有很大不同,有的有机质甚至在 TSR 过程中很难生成 H₂S,这个研究给出了原油发生 TSR 过程中不同有机质对生成的 H₂S 的贡献,其中不同有机质在 TSR 中的活性顺序为:烯烃>醇>醛>正构烷烃>羧酸>直链苯>2 个支链的苯^[10]。从反应物参与反应的顺序看,已有模拟实验能很好地反应地质实际情况下的 TSR,正构烷烃大多被证实参与了 TSR。

1.2 生成物

TSR 模拟实验的生成物除硫化氢、二氧化碳之外还有金属氧化物、金属硫化物、有机硫化物、碳、单质硫、轻烃、氢气和乙烯等,但由于反应一般是在较高温度条件下进行,所以一般认为金属氧化物、碳、氢气和乙烯等不是 TSR 的直接生成物^[32]。

TSR 生成的二氧化碳会与不同金属阳离子生成不同的碳酸盐或者碳酸氢盐。如白云石、方解石、菱铁矿、毒重石和菱锶矿等,都有可能由 TSR 生成的二氧化碳在有关金属离子存在的条件下形成^[33-35]。TSR 生成的硫化氢可能以气体的形式存在,也可能溶解在地层水中,同时硫化氢也可能受金属离子的影响,如 Fe、Pb、Zn 和 Mn 等金属离子与硫化氢反应能生成相对稳定的硫化物,如黄铁矿、方铅矿和闪锌矿等,并会消耗深部气藏中大量的硫化氢^[36]。

已有地质实际研究显示,TSR 成因的富³⁴S 的硫进入沥青^[37]、原油^[38]和天然气轻烃^[7]中,导致新的有机硫化物(如硫醇等)的产生^[39]。因此并非所有经历过 TSR 的天然气中都高含硫化氢和二氧化碳。碳酸盐岩储层中的 TSR 绝非是单纯的烃类与硫酸盐的化学反应过程,很可能还伴随有碳酸盐岩储层与 TSR 反应产物间的有机-无机相互作用^[40]。模拟实验研究与地质实际中 TSR 生成物存在差异,主要是由于模拟实验的反应物及反应环境相对简单,生成物的进一步转化受到了限制。

2 TSR 的动力学

2.1 TSR 的起始温度和温度范围

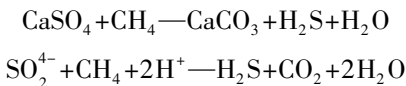
尽管热力学计算认为 TSR 在 25 °C 以上就可以进行^[41],但 Anisimov^[42]根据时间与温度相补偿的关系,推算出 25 °C 时 TSR 形成一定量的 H₂S 所需时间已超出地质概念,且目前尚无有力证据证明 TSR 可以在 100 °C 以下进行。实验条件下,温度达到 175 °C 以上才能观测到 TSR 反应的进行^[43],多数成功的 TSR 实验是在高于 200 °C 的条件下进行的^[10-11,44]。而地质实际研究所确定的 TSR 起始温

度比模拟实验低, Worden 等^[41]发现在 Abu Dhabi 岩层中蕴藏着含量不均一的硫化氢, 当储层温度高于 140 °C 时就能检测到含硫气体; Goldhaber 和 Orr^[43]通过试验数据的外推和不同酸性气田中的流体包裹体数据确定 TSR 最低的温度范围为 100 ~ 140 °C, 而 Claypool、Mancini^[45]和 Rooney^[46]通过对 Smackover 组 TSR 的研究认为, 160 ~ 180 °C 是通常地质条件下 TSR 发生的上限温度范围。目前发现的 TSR 成因的高含 H₂S 气田, 也几乎没有在 100 °C 以下的温度条件形成的。影响 TSR 进行所需最低温度范围的主要因素有: 气态烃的组成、催化剂、硫酸钙的溶解速度、湿度、反应物之间扩散的速率^[8]等。TSR 模拟实验温度高于地质实际条件下发生 TSR 的温度主要原因, 与地质模拟实验普遍采用的温度与时间相补偿的原理有关。

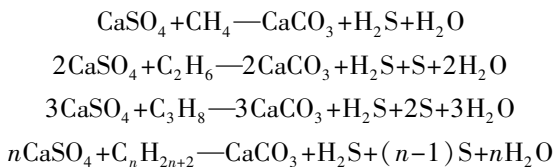
2.2 TSR 反应机理

目前对 TSR 反应的反应物和生成物还没有建立一个被广泛接受的化学方程式, 对 TSR 的反应机理还没完全了解, 但国内外学者提出了一些具有代表性的简化方程式。

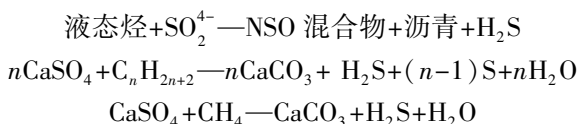
Orr^[47]认为, 溶解在水中的硫酸盐常与溶解的烃类共存, 当达到一定温度, 就会发生 TSR 反应, 其反应方程可表示为:



Worden 等^[41]在研究 Abu Dhabi Khuff 岩层深层碳酸盐油气储层中 H₂S 生成反应时, 根据油气化学、硫、碳同位素和岩石学等数据, 将 C₁₊、C₂₊、C₃₊ 和 C_{n+} 与硬石膏的化学反应总结如下:



郝芳等^[48]通过对四川盆地东北部普光气田的研究, 提出研究区的 TSR 是分为 3 个阶段的渐进的系列作用, 即由最初的反应中包含液态烃的 TSR 阶段, 到以重烃类为主导的 TSR 阶段, 以及最终以甲烷为主导的 TSR 阶段。并将 3 个阶段的反应式依次总结如下:



反应中 NSO 混合物为氮、硫、氧的混合物。

Tang 和他的课题组在 TSR 的反应机理方面做了大量的研究^[49-53], 提出 TSR 反应可以分为 2 个主要阶段: 启动阶段和 H₂S 自催化阶段。其中启动阶段是被认为是 TSR 作用的决速反应。基于密度函数理论的计算得出 HSO₄⁻ 和硫酸盐接触离子对 (Contact Ion Pairs, CIP) 相对于游离的 SO₂⁴⁻ 更容易启动 TSR 反应, 并指出 CIP 或 HSO₄⁻ 可能是启动反应中实际可行的氧化剂^[54]。张水昌^[40]等将黄金管模拟实验同原位激光拉曼技术结合起来, 对 TSR 启动反应过程中的直接氧化剂进行探讨, 认为实际油藏中 TSR 引发反应的最可行和最重要的氧化剂应该是硫酸盐的接触离子对结构 (CIP), 而非游离的 SO₂⁴⁻ 或者含量不足的 HSO₄⁻。当启动反应产生了足够量 H₂S 时, TSR 反应体系就会进入 H₂S 自催化阶段, 烃类会与 H₂S 反应生成不稳定含硫化合物^[52], 后者会裂解生成含硫自由基, 更容易被 CIP 或由于水体酸化产生的 HSO₄⁻ 氧化或者引发原油裂解的自由基反应。

TSR 是一个非常复杂的地质—地球化学过程, 不但参与反应的烃类种类繁多, 中间生成物以及最终生成物的种类也比较多, 并且不同生成物所占的比例难以确定, 除此还受到诸多地质因素的影响, 因此对 TSR 反应过程很大程度上是一种推测。

2.3 TSR 反应速率

TSR 动力学过程是非常复杂的, 而 TSR 的反应速率则是最难理解的部分。实验研究证实 TSR 可以在高于 175 °C 条件下进行, 地质实际条件下在 250 °C 就可以测得明显的反应速率^[43,55]。Orr^[56]测试出当初初始硫化氢压力为 13.6 atm 时, 硫酸根在 175 °C 时的半衰期为 1 800 h, 250 °C 时为 90 h, 推算出在 100 °C 时在碳酸盐岩中硫酸根的半衰期为 700 ~ 7 000 a。这些数据可能与实际自然条件下的 TSR 的反应速率一致。

在模拟实验和地质实际条件下, 即使吉布斯自由能为负值, 在 100 °C 以下 TSR 也是很难进行或者反应速率极慢。这是因为 TSR 具有较高的活化能, 活化能相对较高的一个原因是 S-O 键难于被破坏, 也可能因为 TSR 涉及到众多的气态烃和硫酸盐的混合物以致活化能的范围比较宽, 还可能是因为 TSR 的众多基本步骤中可能有一个或几个控制步骤, 如硬石膏的溶解, 气态烃在水中的溶解, 水溶液在 TSR 反应区域内部的扩散, TSR 过程中的氧化还原反应的速率, 以及方解石的沉积过程

等^[5]。以硬石膏的溶解为控制步骤推算出 TSR 在 150 °C 下需要进行 30 万年,在 170 °C 下需要 20 万年^[5]。在实际地质条件下,影响到 TSR 的反应速率的因素主要有^[43,57]:硫化氢的压力、硫的浓度、温度、pH 值、有机酸盐、有机酸、金属氧化物、催化剂、有机化合物、粘土和硅土等,这些因素对 TSR 的影响仍然需要进行深入的研究。

3 TSR 的催化剂

TSR 模拟实验结果与地质实际存在明显差异,除了 TSR 反应在地质实际条件下更为复杂外,还可能与不同催化剂的作用有关。目前认为 TSR 的可能催化剂包括:Cu、Fe、Mg 等金属及其氧化物、NaCl、粘土(尤其是蒙脱石)、硅土、Cu-卟啉、H₂S、单质硫、烯烃、有机硫化物(如正戊硫醇、二乙基二硫醚)、无机硫化物等^[1,8,32,43,53,58-59]。在实验模拟方面,已证实单质硫、H₂S、部分有机硫化物、Mg²⁺、NaCl 等对 TSR 有促进作用。陈腾水等^[30]通过实验证明饱和烃与单质硫的反应比饱和烃与硫酸钙的反应容易进行,如图 1 所示,在同样温度条件下,饱和烃与单质硫反应在较低温度条件下就能进行,且 H₂S 和 CO₂ 产率远高于饱和烃与硫酸钙的反应,而饱和烃与硫酸钙反应的 H₂S 和 CO₂ 产率很低且随温度的升高增加得很缓慢;谢增业等^[58]通过实验证明硫酸钙与烃类在较高温度下可以发生反应,但反应比较困难且生成硫化氢的量较少,而单质硫与烃类则在较低温度下即可发生反应并生成一定量的硫化氢,单质硫与正己烷在 250 °C 即可反应并生成少量的硫化氢气体,而且随着实验温度的升高硫化氢的生成量逐渐加大。因此可以认为单质硫在 H₂S 气体的生成过程中具有积极作用,单

质硫不仅可以作为硫酸盐热还原反应 TSR 的中间生成物或催化剂,而且在自然界中单质硫可以以自然硫矿床形式大量存在,特别是在高 H₂S 产区膏盐相沉积中广泛分布,说明自然界中大量 H₂S 的生成可能与单质硫的催化作用紧密相关。Amrani 等^[53]通过实验证明有机硫化物在促进 TSR 反应速率方面比 H₂S 和单质硫更有效,并认为不稳定的含硫化合物能降低 TSR 的起始温度。张水昌等^[59]实验表明能够启动 TSR 的矿物主要是 MgSO₄,向系统内加入一定量的 NaCl,会促使 TSR 的发生,使 H₂S 的产量显著增加,TSR 所生成的一定含量的 H₂S 是原油发生持续氧化降解的重要诱因。此外,其他一些因素也会影响 TSR 的反应速率,如热液流体促进 TSR 的进行,次生方解石结晶包围硬石膏起到隔离反应物的作用^[5],硬石膏的分布形态等也会影响 TSR 的速率。

4 TSR 过程中的同位素分馏

4.1 硫同位素分馏

当同位素交换平衡时,硫的价态越高,含硫化合物越富集³⁴S;温度越低时,分馏系数越大,高温时分馏系数趋于一致。对于 TSR 成因的硫化氢,硫同位素的分馏一般小于 20‰,且随温度的升高分馏作用减小,在 100 °C 情况下分馏约为 20‰,150 °C 下 15‰,当达到 200 °C 时仅有 10‰,这种趋势一直延续且与参与反应的烃类无关;当反应完全,即硫酸盐消耗光或固体硫酸盐的溶解速率低于反应速率时,硫同位素分馏作用将极其微弱^[60]。

模拟实验显示,TSR 过程中发生了硫同位素分馏,在 100 °C 时,硫同位素分馏小于 20‰且随温度增高而降低^[8],但也有模拟实验结果显示(表 1),

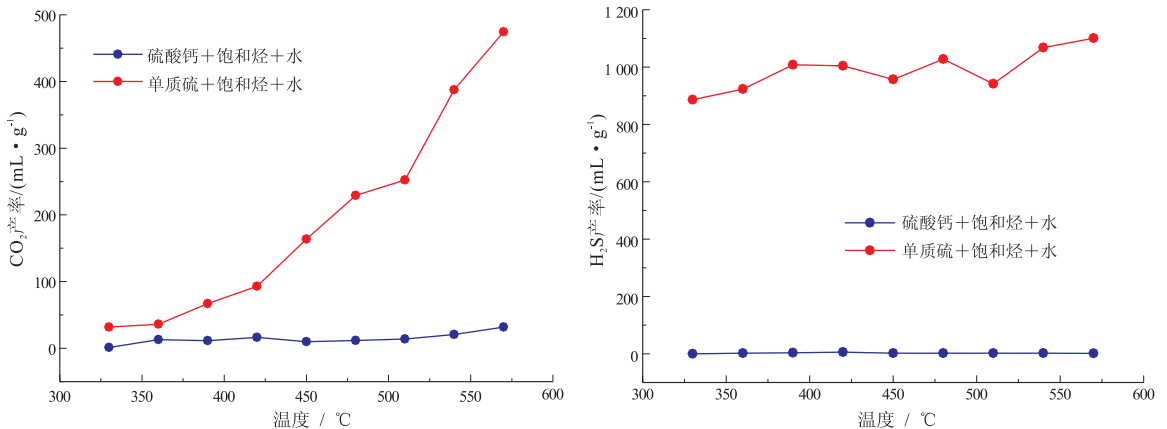


图 1 饱和烃—硫酸钙和饱和烃—单质硫反应体系 H₂S 和 CO₂ 产率特征^[30]

Fig. 1 Characteristics of H₂S and CO₂ yielding rates in reaction systems of saturated hydrocarbon-CaSO₄ and saturated hydrocarbon-S

表1 模拟实验条件下的硫同位素分馏

Table 1 Sulfur isotopic fractionation in simulation experiments

反应物	反应温度/°C	反应时间/h	反应物的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}/\text{‰}$	硫化氢的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}/\text{‰}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 偏差/‰
硬石膏、天然气、水	200	100	27.0	1.9	25.1
硬石膏、天然气、水	400	100	27.0	2.2	24.8
硬石膏、天然气、水	600	100	27.0	4.7	22.3
硫酸钙、正己烷、水	800	24	0	11	-11
硫磺、正己烷、水	500	24	-4.6	0.5	-5.1
硫磺、正己烷、水	800	24	-4.6	2.6	-7.2

注:表中数据引自文献[44,58]。

表2 实际地质条件下的硫同位素分馏

Table 2 Sulfur isotopic fractionation in geological observations

地区或油气田名称	温度/°C	硬石膏的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}/\text{‰}$	硫化氢的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}/\text{‰}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 偏差/‰
马里安复合体油藏	80~93	16~20	10~15	5~10
德拉瓦凝析气藏	180~198	26~28	18~20	6~10
密西西比 Black Creeek 干气藏	200	18	10~14	4~8
川东北飞仙关组气藏	120~220	18~26	12~13	6~14
塔中地区天然气藏	120以上	19~22	15~18	4~7

注:表中数据引自文献[47,61-64]。

TSR过程中硫同位素分馏大于20‰,甚至 H_2S 的硫同位素相对反应物变重^[44]。而实际地质条件下所发现的硫同位素分馏都没有超过20‰,一般不超过15‰(表2)。如朱光有^[61]对地层中的石膏、气藏中的 H_2S 、储层中的黄铁矿和硫磺等的硫同位素分析表明:川东北飞仙关组石膏的硫同位素分布在18‰~26‰,主峰值为22‰~24‰; H_2S 中的硫同位素值分布比较稳定, $\delta^{34}\text{S}$ 为12‰~13‰,偏移了10‰左右。向才富等^[62]对塔中天然气 H_2S 中硫的同位素的测定值为15‰~18‰,与塔参01井膏盐地层中的 CaSO_4 的硫同位素(19‰~22‰)相比,偏移了5‰左右。Orr^[47]、Manzano^[63]和 Belenitskaya^[64]等分别对美国的怀俄明、加拿大西部的布鲁泽河以及前苏联的阿姆河等不同地区的含硫化氢油气藏进行研究,发现这些 TSR 成因的油气藏的硫化氢与硬石膏的硫同位素值相差不大,平均分馏值为5‰、8‰和8‰,都在10‰以内。自然界所观察到的 TSR 也有硫同位素分馏效应很小或不明显的^[19,41],这可能是因为 TSR 发生在封闭体系,硫酸根供给很慢,基本上全部被还原。

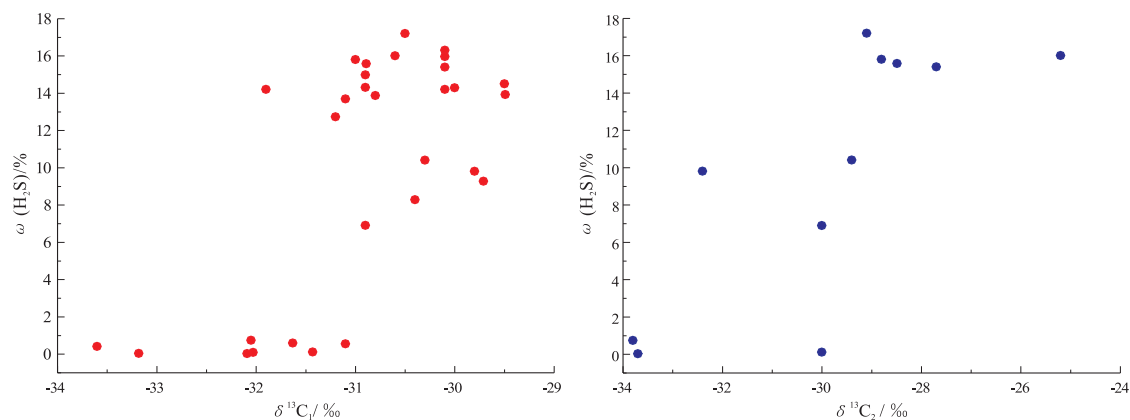
4.2 碳同位素分馏

在 TSR 过程中,存在烃类碳同位素分馏现象, ^{12}C 和 ^{13}C 各自键能的差异,决定了在 TSR 过程中, ^{12}C 优先参与 TSR 反应,致使剩余的烃类富集 ^{13}C ,导致烃类碳同位素增重,而轻的碳同位素最终转移到次生方解石和二氧化碳中。在模拟实验研

究方面,除了 Pan 等^[11]在研究赤铁矿时利用烃的碳同位素证实实验过程的可重复性,很少见到 TSR 过程对烃类碳同位素分馏影响的报道。地质实际研究方面,与 TSR 相关的碳同位素分馏的研究较多,川东北地区飞仙关组天然气的甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 和乙烷 $\delta^{13}\text{C}$ 随 H_2S 含量的增加而增大(图2),高含硫化氢天然气比低含硫化氢天然气的甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 重2‰左右,乙烷 $\delta^{13}\text{C}$ 增重4.0‰左右。朱光有等^[39]也发现川东北开江—梁平海槽东侧高含硫化氢天然气比同一气源的西侧不含或微含硫化氢的天然气中甲烷的碳同位素增重1.0‰~2.5‰之间,而乙烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 增重幅度比甲烷大,可达4.0‰。这证明 TSR 会使烃类 $\delta^{13}\text{C}$ 变重。碳同位素分馏会影响人们对 TSR 相关天然气母质来源、成因类型和演化过程的判断,因此今后应加强 TSR 对烃类碳同位素分馏影响的实验研究。

5 结语与展望

通过上述对比分析 TSR 模拟实验研究和地质实际研究的异同,认为 TSR 模拟实验所用的有机反应物和生成物比地质实际条件下的单一;模拟实验只有在175℃以上才能观测到该反应发生,而地质实际条件下100℃时就有 TSR 发生;模拟实验仅证明单质硫、 H_2S 、部分有机硫化物、 Mg^{2+} 、 NaCl 等对 TSR 有促进作用,而实际地质条件下促使 TSR 反应的催化剂较多,除上述物质外,尚有 Cu、

图2 川东北飞仙关组 H₂S 含量与碳同位素的关系

数据引自文献[65-66]。

Fig. 2 Relation between H₂S content and carbon isotopic value of Feixianguan Formation in northeastern Sichuan Basin

Fe、粘土矿物等;地质实际条件下 TSR 反应造成的 H₂S 相对于反应物的硫同位素分馏均小于 20‰,一般不超过 15‰,模拟实验则显示有大于 20‰ 的硫同位素分馏,一些实验甚至出现 H₂S 的硫同位素相对于反应物变重的现象;模拟实验关于 TSR 对烃类碳同位素分馏影响的研究很少,地质实际研究发现 TSR 会使烃类 δ¹³C 变重,其中高含硫化氢天然气比低含硫化氢天然气的甲烷 δ¹³C 重 2‰ 左右,乙烷 δ¹³C 增重 4.0‰ 左右。

目前的 TSR 模拟实验,与 TSR 地质实际过程之间存在较大的差距,如 TSR 模拟实验反应物相对简单,造成实际地质过程中存在的一些复杂连锁反应不能在模拟实验中发生;或实验时间有限,使一些反应没有达到地质条件下反应进行的程度,因此难以再现地质实际情况下观察到的现象,如气态烃碳同位素分馏等。另外,对 TSR 反应机理及反应动力学,特别是同位素分馏动力学尚需更深入的实验研究加以探讨,并需要建立一系列更能反映实际地质过程的 TSR 化学反应方程。

参考文献:

- [1] Kiyosu Y, Krouse H R. Carbon isotope effect during abiogenic oxidation of methane [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1989, 95: 302-306.
- [2] Worden R H, Smalley P C, Oxtoby N H. Gas Sourcing by thermochemical sulfate reduction at 140 °C [J]. *AAPG Bulletin*, 1995, 79: 854-863.
- [3] Machel H G. Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140 °C; discussion [J]. *AAPG Bulletin*, 1998, 82: 1870-1873.
- [4] Cai C F, Worden R H, Bottrell S H, et al. Thermochemical sulphate reduction and the generation of hydrogen sulphide and thiols (mercaptans) in Triassic carbonate reservoirs from the Sichuan Basin, China [J]. *Chem Geol*, 2003, 202: 39-57.
- [5] Bildstein O, Worden R H, Brdsse E. Assessment of anhydrite dissolution as the rate limiting step during thermochemical sulfate reduction [J]. *Chemical Geology*, 2001, 176: 173-189.
- [6] 马喜斌, 张建勇, 张燕, 等. 川东北高含硫天然气形成机理 [J]. *断块油气田*, 2008, 15(6): 13-17.
- [7] Cross M M, Manning D A C, Bottrell S H, et al. Thermochemical sulphate reduction (TSR): experimental determination of reaction kinetics and implications of the observed reaction rates for petroleum reservoirs [J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35: 393-404.
- [8] Machel H G. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings: old and new insights [J]. *Sedimentary Geology*, 2001, 140: 143-175.
- [9] Machel H G, Krouse H R, Sassen R. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction [J]. *Appl Geochem*, 1995, 10: 373-389.
- [10] Zhang T W, Ellis G S, Wang K S, et al. Effect of hydrocarbon type on thermochemical sulfate reduction [J]. *Organic Geochemistry*, 2007, 38: 897-910.
- [11] Pan C C, Yu L P, Liu J Z, et al. Chemical and carbon isotopic fractionations of gaseous hydrocarbons during abiogenic oxidation [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 246: 70-89.
- [12] 张建勇, 刘文汇, 腾格尔, 等. 硫化氢形成与 C₂₊ 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.
- [13] 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.
- [14] 张建勇, 刘文汇, 范明, 等. TSR 产物对碳酸盐岩储层是否具有改良作用: 实验地质学的依据 [J]. *海相油气地质*, 2008, 13(2): 57-61.
- [15] 范明, 胡凯, 蒋小琼, 等. 酸性流体对碳酸盐岩储层的改造作用 [J]. *地球化学*, 2009, 38(1): 20-26.
- [16] 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: 915-929.

- [17] Heydari E. The role of burial diagenesis in hydrocarbon destruction and H₂S accumulation, Upper Jurassic smackover formation, Black Creek Field, Mississippi [J]. AAPG Bulletin, 1997, 81:26-45.
- [18] Worden R H, Smalley P C, Oxtoby N H. The effects of thermochemical sulfate reduction upon formation water salinity and oxygen isotopes in Carbonate reservoirs [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60:3925-3931.
- [19] Cai C F, Xie Z Y, Worden R H. Methane-dominated thermochemical sulphate reduction in the Triassic Feixianguan Formation East Sichuan basin, China: towards prediction of Fatal H₂S concentrations [J]. Marine and Petroleum Geology, 2004, 21:1265-1279.
- [20] 郑冰, 腾格尔, 张建勇, 等. 川东北地区飞仙关组油气藏 H₂S 由 TSR 和 TDR 两种方式形成 [J]. 石油与天然气地质, 2010, 31(6):847-857.
- [21] 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):1004-1010.
- [22] 刘文汇, 腾格尔, 高波, 等. 四川盆地大中型天然气田(藏)中 H₂S 形成及富集机制 [J]. 石油勘探与开发, 2010, 37(5):513-522.
- [23] Cai C F, Worden R H, Wang Q H, et al. Chemical and isotopic evidence for secondary alteration of natural gases in the hetianhe field, Bachu Uplift of the Tarim basin [J]. Organic Geochemistry, 2002, 33:1415-1427.
- [24] Cai C F, Hu G Y, He H, et al. Geochemical characteristics and origin of natural gas and thermochemical sulphate reduction in Ordovician carbonates in the Ordos Basin, China [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2005, 48:209-226.
- [25] Heydari E, Moore C H. Burial diagenesis and thermochemical sulfate reduction, Smackover Formation, southeastern Mississippi Salt Basin [J]. Geology, 1989, 12:1080-1084.
- [26] Toland W G. Oxidation of organic compounds with aqueous sulfate [J]. Journal of the American Chemical Society, 1960, 82:1911-1916.
- [27] 丁康乐, 李术元, 岳长涛, 等. 原油中有机硫化物成因的硫酸盐热化学还原反应模拟研究 [J]. 燃料化学学报, 2008, 36(1):48-54.
- [28] 李术元, 丁康乐, 岳长涛, 等. 含水条件下正己烷与硫酸镁热化学还原反应体系模拟 [J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2009, 33(1):120-126.
- [29] 丁康乐, 李术元, 岳长涛, 等. 硫酸盐热化学还原反应基元步骤与反应机理初探 [J]. 燃料化学学报, 2008, 36(6):706-711.
- [30] 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: H₂S 成因探讨 [J]. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2009, 39(12):1701-1708.
- [31] 李开开, 蔡春芳, 蔡镠璐, 等. 塔中地区上奥陶统热液流体与热化学硫酸盐还原作用 [J]. 石油与天然气地质, 2008, 28(2):217-222.
- [32] 蔡春芳, 李宏涛. 沉积盆地热化学硫酸盐还原作用评述 [J]. 地球科学进展, 2005, 20(10):1100-1105.
- [33] 丁康乐, 李术元, 岳长涛, 等. 硫酸盐热化学还原反应的研究进展 [J]. 石油大学学报(自然科学版), 2005, 29(1):150-155.
- [34] 朱光有, 张水昌, 梁英波, 等. TSR 对深部碳酸盐岩储层的溶蚀改造 [J]. 岩石学报, 2006, 22(8):2182-2194.
- [35] 王一刚, 文应初, 洪海涛, 等. 四川盆地三叠系飞仙关组气藏储层成岩作用研究拾零 [J]. 沉积学报, 2007, 25(6):831-839.
- [36] Dixon S A, Summers D M, Surdam R C. Diagenesis and preservation of porosity in Norphlet Formation (Upper Jurassic), southern Alabama [J]. AAPG Bulletin, 1989, 73:707-728.
- [37] Powell T G, MacQueen R W. Precipitation of sulfide ores and organic matter: Sulfate reactions at Pine Point, Canada [J]. Science, 1984, 224:63-66.
- [38] Cai C F, Hu W S, Worden R H. Thermochemical sulphate reduction in Cambro-Ordovician carbonates in central Tarim [J]. Marine and Petroleum Geology, 2001, 18:729-741.
- [39] 朱光有, 张水昌, 梁英波, 等. 川东北地区飞仙关组高含 H₂S 天然气 TSR 成因的同位素证据 [J]. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2005, 35(11):1037-1046.
- [40] 张水昌, 朱光有, 何坤. 硫酸盐热化学还原作用对原油裂解成气和碳酸盐岩储层改造的影响及作用机制 [J]. 岩石学报, 2011, 27(3):809-826.
- [41] Worden R H, Smalley P C. H₂S-producing reactions in deep carbonate gas reservoirs: Khuff Formation, Abu Dhabi [J]. Chemical Geology, 1996, 133:157-171.
- [42] Anisimov L A. Conditions of a biogenic reduction of sulfide in oil and gas-bearing basins [J]. Geochemistry International, 1978, 15:63-71.
- [43] Goldhaber M B, Orr W L. Kinetic controls on thermochemical sulfate reduction as a source of sedimentary H₂S [M]// Vairavamurthy M A, Schoonen M A A. eds. Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur. American Chemical Society Symposium Series 612. Washington, D. C.: Am Chem Soc, 1995:412-425.
- [44] 代金友, 陈安定, 何顺利, 模拟硫化氢生成的热化学还原反应实验研究 [J]. 石油实验地质, 2008, 30(2):200-202.
- [45] Claypool G E, Mancini E A. Geochemical relationships of petroleum in Mesozoic reservoirs to carbonate source rocks of Jurassic Smackover Formation, southwestern Alabama [J]. AAPG Bulletin, 1989, 73:904-924.
- [46] Rooney M A. Carbon isotopic evidence for the accelerated destruction of light hydrocarbons by thermochemical sulfate reduction [C]//Thermochemical Sulphate Reduction (TSR) and Bacterial Sulphate Reduction (BSR) workshop. Calgary: University of Calgary, 1996.
- [47] 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.
- [48] Hao F, Guo T L, Zhu Y M, 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.
- [49] 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, 69:559.

疆石油地质,2003,24(4):360-362.

[5] 焦方正,杨坚.塔河碳酸盐岩油田开发实践与认识[C]//塔河油田开发研究论文集.北京:石油工业出版社,2006:1-8.

[6] 鲁新便.塔里木盆地塔河油田奥陶系碳酸盐岩油藏开发地质研究中的若干问题[J].石油实验地质,2003,25(5):508-512.

[7] Kerans C. Karst-Controlled Reservoir Heterogeneity in Ellenburger Group Carbonates of West ,TEXAS [J]. AAPG Bulletin, 1998,72(10):1160-1183.

[8] 裴宗平,韩宝平,韩彦丽,等.任北奥陶系岩溶发育规律及对油田开发的影响[J].中国矿业大学学报,2000,29(4):368-372.

[9] 张达景,吕海涛,张涛,等.塔河油田加里东期岩溶储层特征及分布预测[J].沉积学报,2007,25(2):214-223.

[10] 丁圣,林承焰,周明晖,等.油藏地质建模及实时跟踪研究[J].地球科学与环境学报,2010,32(1):70-72.

[11] 吴胜和,金振奎,黄沧细,等.储层建模[M].北京:石油工业出版社,1999:4-10.

[12] 赵敏,康志宏,刘洁.缝洞型碳酸盐岩储集层建模与应用[J].新疆石油地质,2008,39(3):318-320.

[13] 张淑品,陈福利,金勇.塔河油田奥陶系缝洞型碳酸盐岩储集层三维地质建模[J].石油勘探与开发,2007,34(2):175-180.

[14] 赵永勤.塔河油田碳酸盐岩缝洞型储层波形分析预测技术[C]//焦方正,窦之林,漆立新,等编.塔河油气田开发研究文集.北京:石油工业出版社,2006:288-300.

[15] 杨辉廷,江同文,彦其彬,等.缝洞型碳酸盐岩储层三维地质建模方法初探[J].大庆石油地质与开发,2004,23(4):11-16.

[16] 张永刚.地震波阻抗反演技术的现状和发展[J].石油物探,2002,41(4):385-389.

[17] 肖娟.地震资料在三维地质建模中的应用[J].油气地球物理,2011,9(1):28-30.

[18] 王建华. DFN 模型裂缝建模新技术[J].断块油气田,2008,15(6):55-58.

[19] 赵敏,侯朝辉,刘莉.缝洞型碳酸盐岩油藏致密隔层分布研究[J].新疆石油地质,2010,31(4):379-381.

[20] Gillespie P, Skov T, La Pointe P, et al. Use of an ant-tracking algorithm for fractured reservoir modeling workflow [C]//Conference on Fractured Reservoirs, Geological Society of London. London: Burlington House, 2004:16-17.

[21] Fonta O. 致密碳酸盐岩储集层的裂缝描述与模拟[J]. 高贵生,译. 国外石油动态,2006(5):16-20.

[22] 张抗. 中国碳酸盐岩岩溶缝洞储集体类型和塔河油田性质[J]. 西北油气勘查与开发,2002(2):1-8.

[23] 袁士义,宋新民,冉启全. 裂缝性油藏开发技术[M]. 北京:石油工业出版社,2004.

[24] 张淑娟,王延斌,梁星如,等. 蚂蚁追踪技术在潜山油藏裂缝预测中的应用[J]. 断块油气田,2011,18(1):51-54.

[25] 龙旭,武林芳. 蚂蚁追踪属性体提取参数对比试验及其在塔河四区裂缝建模中的应用[J]. 石油天然气学报,2011,33(5):76-81.

(编辑 黄娟)

~~~~~  
(上接第 192 页)

[50] Ellis G S, Zhang T, Ma Q, et al. Empirical and theoretical evidence for the role of MgSO<sub>4</sub> contact ion-pairs in thermochemical sulfate reduction [C]//American Geophysical Union, Fall Meeting, 2006:59.

[51] Ellis G S, Zhang T, Ma Q, et al. Kinetics and mechanism of hydrocarbon oxidation by thermochemical sulfate reduction [C]//23rd IMOG meeting, 2007.

[52] Zhang T W, Amrani A, Ellis G S, et al. Experimental investigation on thermochemical sulfate reduction by H<sub>2</sub>S initiation [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72:3518-3530.

[53] Amrani A, Zhang T W, Ma Q S, et al. The role of labile sulfur compounds in thermochemical sulfate reduction [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72:2960-2972.

[54] Ma Q S, Ellis G S, Amrani A, et al. Theoretical study on the reactivity of sulfate species with hydrocarbons [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72:4565-4576.

[55] Trudinger P A, Chambers L A. Low temperature sulfate reduction; biological versus abiological [J]. Canadian Journal of Earth Sciences, 1985, 22:1910-1918.

[56] Orr W L. Rate and mechanism of nonmicrobial sulfate reduction; thermochemical sulfate reduction [C]//95th Annual Geological Society of America Meeting, 1982.

[57] Machel H G. Saddle dolomite as a by-product of chemical compaction and thermochemical sulfate reduction [J]. Geology, 1987, 15:936-940.

[58] 谢增业,李剑,李志生,等.四川盆地飞仙关组气藏硫化氢成因及其依据[J].沉积学报,2008,26(2):314-323.

[59] 张水昌,帅燕华,朱光有. TSR 促进原油裂解成气:模拟实验证据[J].中国科学 D 辑:地球科学,2008,38(3):307-311.

[60] 刘文汇,张殿伟,王晓锋.加氢和 TSR 反应对天然气同位素组成的影响[J].岩石学报,2006,22(8):2237-2242.

[61] 朱光有,张水昌,梁英波.天然气中高含 H<sub>2</sub>S 的成因及其预测[J].地质科学,2006,41(1):152-157.

[62] Xiang C F, Pang X Q, Wang J Z, et al. Thermochemical Sulfate Reduction in the Tazhong District, Tarim Basin, Northeast China: Evidence from Formation Water and Natural Gas Geochemistry [J]. Acta Geologica Sinica, 2010, 84(2):358-369.

[63] Manzano B K, Fowler M G, Machel H G. The influence of thermochemical sulphate reduction on hydrocarbon composition in Nisku reservoir, Brazeau river area, Alberta, Canada [J]. Organic Geochemistry, 1997, 27(7/8):507-521.

[64] Belenitskaya G A. Distribution pattern of hydrogen sulphide-bearing gas in the former Soviet Union [J]. Petroleum Geo science, 2000, 6:175-187.

[65] 张水昌,朱光有,陈建平,等.四川盆地川东东北部飞仙关组高含硫化氢大型气田群气源探讨[J].科学通报,2007,52(增刊1):86-94.

[66] 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.

(编辑 徐文明)