

# TSR 烃类化学损耗评价: I 主控因素和强度指标分析

袁玉松<sup>1</sup>, 郝运轻<sup>1</sup>, 刘全有<sup>1</sup>, 高健<sup>1</sup>, 张守庆<sup>2</sup>

1 中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院; 2 中国石油大学(北京)地球科学学院

**摘要** 对深层—超深层油气保存条件的评价,既要考虑物理散失也应考虑化学损耗,如烃类氧化蚀变为非烃类气体。热化学硫酸盐还原作用(TSR)常见于含膏碳酸盐岩层系中,古油藏、膏岩、地层水、高温和孔隙型碳酸盐岩储层是控制TSR发生的5个主要因素。烃类含量与干燥系数、非烃类含量与酸性气体指数以及碳、硫同位素等3类强度指标在一定程度上可以反映TSR强度及定性评价烃类化学损耗程度,但都难以满足定量评价的需要。因此,需要建立新的TSR烃类损耗评价方法,从而完善深层—超深层海相碳酸盐岩层系油气保存条件评价技术。

**关键词** 热化学硫酸盐还原作用; 烃类化学损耗; 主控因素; 超深层; 油气保存

**中图分类号**: TE122.1 **文献标识码**: A

## 0 前言

热化学硫酸盐还原作用(TSR)是硫酸盐矿物在热力驱动下被烃类还原成硫化物,同时烃类被氧化成 $H_2S$ 、 $CO_2$ 等酸性气体的化学反应,是以含膏碳酸盐岩为储层的油气藏在高温条件下普遍存在的一种有机-无机-流体相互作用的地质-地球化学过程。超深层(埋深>6 500 m)通常满足TSR所需的高温条件(地温>120℃)。TSR一旦发生就会导致烃类被消耗。但是,TSR消耗烃类对油气藏的破坏程度究竟有多大,采用什么指标、方法评价TSR对烃类的损耗程度,这些问题尚未得到解答。本文系统开展TSR主控因素和强度指标分析,关于TSR烃类化学损耗的评价方法将在后文讨论,以期最终建立深层—超深层油气保存条件评价技术。

## 1 TSR的5个主控因素

TSR的发生与高 $H_2S$ 天然气藏( $H_2S$ 含量为2%~70%)<sup>[1]</sup>的形成受TSR反应物的供给和地温条件控制。TSR反应物包括烃类和硫酸盐。在中国南方海相层系中,发生一定规模的TSR通常需要满足5个条件:①存在古油藏;②发育薄层膏岩;③有充足的

地层水;④经受过高于120℃的古地温;⑤储层为孔隙型白云岩。古油藏提供充足的易于发生TSR的 $C_{2+}$ 烃类;薄层膏岩和地层水共同提供富硫酸根溶液;高温提供热能;孔隙型白云岩储层提供烃-水-岩相互作用的空间。

### 1.1 古油藏

古油藏为TSR提供充足的烃类(反应物),是高 $H_2S$ 天然气藏形成的重要控制因素。四川盆地所有高 $H_2S$ 天然气藏的储层中均存在过古油藏,而古油藏不发育的天然气藏中 $H_2S$ 含量均不高。

$H_2S$ 含量较高的普光气田二叠系长兴组—三叠系飞仙关组、元坝气田和建南气田长兴组储层中都广泛发育沥青,指示古油藏的存在。普光气田普光2井飞仙关组储层中固体沥青面积比率为2.26%~11.14%,均值为5.84%;固体沥青含量为1.11%~5.73%,均值为2.92%。普光6井长兴组固体沥青面积比率为0.66%~21.38%,均值为7.03%;固体沥青含量为0.31%~11.72%,均值为3.57%<sup>[2]</sup>。普光气田 $H_2S$ 含量高的区域与古油藏范围基本重叠<sup>[3]</sup>。元坝区块在长兴组—飞仙关组普遍钻遇沥青。建南气田大量钻井中均发现有沥青分布;在构造北高点翼部的新店1井揭示飞仙关组三段厚19.68 m的残余固体沥

收稿日期:2020-11-12; 改回日期:2021-02-01

本文受国家重点研发计划“超深层及中新元古界盖层封闭性与油气保存机理”(编号:2017YFC0603105)资助

**第一作者**: 袁玉松, 博士, 研究员, 主要研究方向为沉积盆地构造-热演化和油气保存。通信地址: 102206 北京市昌平区百沙路197号院中国石化科学技术研究中心; E-mail: yuany.syky@sinopec.com

青<sup>[4]</sup>,建43井、建41井、建49井、建34井的古油藏油层厚度分别为14 m、23 m、18 m、7 m<sup>[5]</sup>。

通南巴区块所钻探井中均未发现沥青显示<sup>[6-7]</sup>,并且除三叠系嘉陵江组含少量H<sub>2</sub>S之外,几乎不含H<sub>2</sub>S。河坝气藏和清溪场气藏是天然气通过运移聚集成藏的,气藏温度未曾达到TSR的温度门限,因此,天然气中不含H<sub>2</sub>S。毛坝1井和毛坝2井长兴组—飞仙关组不发育沥青,天然气中不含H<sub>2</sub>S;而处于同一构造的毛坝3井长兴组发育沥青,天然气中H<sub>2</sub>S含量高(9%~34%)。

由此可见,古油藏对高H<sub>2</sub>S气藏的形成具有重要控制作用。理论上,作为重要还原剂的有机质,可以是油气藏中的烃类,也可以是分散的可溶有机质和不溶有机质(干酪根)。分散的可溶有机质和不溶有机质即使发生了TSR,其产物也可能是分散的,不一定聚集成藏;即使聚集成藏,在成藏过程中H<sub>2</sub>S也可能被大量损耗,因为H<sub>2</sub>S的化学活性远比CH<sub>4</sub>大。古油藏中TSR是在原地发生并形成天然气藏,产生的H<sub>2</sub>S更容易得到保存。因此,在实际地质情况下,高H<sub>2</sub>S气藏往往与古油藏有关。

## 1.2 膏岩

膏岩为TSR提供硫源。碳酸盐岩—蒸发岩地层中的硫酸盐(石膏)是H<sub>2</sub>S形成的物质基础。四川盆地已发现的所有高H<sub>2</sub>S气田均直接或间接与海相碳酸盐岩—蒸发岩地层中石膏的分布有关。

TSR通常与膏岩有关,但并不是膏岩厚度越大越好,膏岩以薄层分布于白云岩储层中更为有利。如果硫酸盐含量太高影响了储层孔隙的发育,则不利于烃类与膏岩直接接触。四川盆地三叠系雷口坡组膏岩非常发育,单层厚度大,反而不利于TSR,雷口坡组的TSR强度比长兴组—飞仙关组弱,H<sub>2</sub>S含量也相对较低。普光气田长兴组岩性为灰色白云岩、浅灰色溶孔状白云岩、浅灰色溶孔状含灰砂屑白云岩及浅灰色溶孔状鲕粒白云岩,并没有膏岩发育,但长兴组的TSR强度大,H<sub>2</sub>S含量高。可见,天然气中H<sub>2</sub>S的形成并不一定直接与石膏层厚度相关,其主要取决于地层水中的硫酸盐浓度<sup>[3]</sup>。总之,从化学反应上讲,TSR需要的是硫酸盐溶液,而不是膏岩本身,这也是TSR强度与膏岩厚度之间没有必然联系的原因之一。但是,在实际地质条件下,膏岩是硫酸盐溶液最重要的来源,因此,膏岩的发育

与分布仍是TSR的主控因素之一。

## 1.3 地层水

地层水溶解膏岩,为TSR提供硫酸根。TSR是水溶硫酸根与水溶有机质之间的反应,固态硫酸盐很难直接与烃类发生反应。虽然个别学者通过实验分析认为甲烷和固态硫酸钙可以发生反应,能够产生高浓度的H<sub>2</sub>S气体,并生成碳酸钙<sup>[8]</sup>,但是,更多实验证明在180~315℃甚至更高的温度下,固态硬石膏无法与气态烃直接发生反应。热力学计算表明,在200℃下还原10%的硬石膏需要 $1 \times 10^{11}$  Ma的时间<sup>[9]</sup>。参与TSR的硫酸根主要来源于硫酸盐的溶解或含有硫酸根的地层流体。石膏的不断溶解可为TSR提供源源不断的硫酸根。因此,储层中存在地层水是TSR不可缺少的条件。如果膏岩只起盖层作用,而没有被地层水溶解,不能与烃类充分接触,也不会发生大规模的TSR。

普光气田H<sub>2</sub>S含量高的钻井,储层中均含有地层水。普光3井飞仙关组5443 m和5469 m处气—水边界附近2个样品的H<sub>2</sub>S含量异常高,分别达到45.55%和62.17%<sup>[10]</sup>,原因是气—水过渡带H<sub>2</sub>S的溶解度远高于CH<sub>4</sub>,同时充足的地层水为TSR提供了有利条件,即充足的硫酸盐溶液导致气—水过渡带附近的TSR更为强烈。事实上,很多TSR模拟实验是在有水的条件下进行的。石膏溶解产生硫酸根才会对TSR有贡献,因此,地层水的参与是必要的。

## 1.4 高温

触发TSR发生要求一定的温度条件。在实验条件下,温度达到175℃以上才能观测到TSR的进行,大多数TSR在高于200℃的条件下进行。在地质体中,TSR在120℃( $R_0$ 约为1.0%)时开始,但反应速率很慢;在大约160℃时,TSR才比较剧烈,开始产生大量H<sub>2</sub>S;在195℃( $R_0$ 约为1.6%)时达到高峰,而后反应速率下降,H<sub>2</sub>S产量增加的速度也急剧下降<sup>[11]</sup>。加拿大西部Nisku盆地泥盆纪白云岩中的流体包裹体及其热成熟度和气体有机地球化学数据揭示TSR发生的温度区间为125~145℃<sup>[12]</sup>。在阿布扎比二叠纪Khuff岩层中,只有当储层温度高于140℃时才能检测到含硫气体<sup>[13]</sup>。综合以上前人研究成果,可以认为地质条件下TSR的起始温度大约为120~140℃。在相同地质条件下,在一定的温度范围内,温度与H<sub>2</sub>S含量成正相关关系<sup>[14]</sup>。四川盆地飞仙关组气藏埋深越大,H<sub>2</sub>S含量越高。

## 1.5 孔隙型碳酸盐岩储层

TSR 通常发生于碳酸盐岩层系中,而不是碎屑岩中,而且以孔隙型白云岩为主,而不是裂缝性灰岩或致密灰岩。一方面,为 TSR 提供反应物(硫酸根)的膏岩通常与碳酸盐岩层系共生;另一方面,孔隙型储层为烃-水-岩相互作用提供初始容纳空间。裂缝性灰岩或致密灰岩为硫酸盐溶液与烃类接触提供的空间有限,因此,TSR 很难充分发生。陆相碎屑岩地层即使满足 TSR 发生的条件,产生的  $H_2S$  也难以保存,由于碎屑岩中普遍富含 Fe、Cu、Ni、Co、Pb、Zn 等重金属元素,容易与  $H_2S$  反应生成金属硫化物,从而消耗  $H_2S$ 。因此,陆相地层难以保存大规模的  $H_2S$ <sup>[15]</sup>。

四川盆地高  $H_2S$  天然气藏的储层普遍属于孔隙型或以孔隙为主要储集空间的白云岩。储层物性越好,  $H_2S$  含量越高,在裂缝型储层中没有发现大规模的高  $H_2S$  天然气藏。普光气田长兴组以生物碎屑白云岩、砂屑白云岩为主,孔隙度主要分布于 2.0%~10.0%,孔隙度大于 5.0% 的占到 56%;飞仙关组储层以含砂屑泥晶白云岩、颗粒白云岩为主,孔隙度普遍大于 5.0%,富含  $H_2S$  的鲕粒白云岩储层的孔隙度平均值达到 7.3%;而飞仙关组气藏鲕粒灰岩储层中  $H_2S$  含量低或不含  $H_2S$ ,平均孔隙度仅为 4%,只有富  $H_2S$  气藏储层的一半。元坝气田长兴组和飞仙关组储层为生物碎屑灰岩-白云岩-膏岩组合,孔隙度大多小于 5.0%<sup>[16]</sup>,  $H_2S$  含量普遍小于普光气田。通南巴次级构造带南段的河坝气藏和清溪场北西向构造带清溪场气藏等都是不含或微含  $H_2S$  的高压天然气藏,储层主要为飞仙关组裂缝性灰岩,孔隙度普遍小于 2%。

作者注意到,川东北飞仙关组气藏鲕粒白云岩储层的储集空间主要为次生溶蚀孔,鲕粒间溶蚀孔内有沥青衬里,部分大的溶蚀孔中残留有小的沥青衬里(沥青环),这表明古油藏裂解后残留的溶蚀孔被再次溶解扩大。中晚期溶蚀孔的形成主要与油气藏中 TSR 产生的  $CO_2$  有关<sup>[17]</sup>,这反映出 TSR 可进一步改造储层。 $H_2S$  对碳酸盐储层溶蚀改造的模拟实验证实:经过  $H_2S$  的溶蚀,储层的孔隙度、渗透率得到大幅度的提高,孔隙度平均增大 2%,渗透率提高幅度更大,平均提高将近 2 个数量级<sup>[18]</sup>。普光 1 井飞仙关组三段 5 420~5 430 m 井段的岩心和薄片观察及物性参数测定结果显示,在未发育膏模孔的部位平

均孔隙度小于 2%,而在大量发育膏模孔的 5 424.8~5 428.7 m 井段平均孔隙度大于 5%,最高可达 8%<sup>[19]</sup>。

## 2 TSR 强度的 3 类评价指标

因 TSR 引起的烃类含量及天然气干燥系数、非烃类含量及酸性气体指数、烃类的碳同位素、 $CO_2$  和次生方解石的碳同位素、 $H_2S$  的硫同位素和沥青的硫同位素等这些参数变化,可以从不同的角度在一定程度上反映 TSR 的强度。

### 2.1 烃类含量及天然气干燥系数

烃类含量指标包括  $CH_4$ 、 $C_2H_6$ 、 $C_3H_8$ 、 $C_4H_{10}$  的相对含量。干燥系数为甲烷在烃类气体组分中的含量比值,即  $CH_4/(CH_4+C_2H_6+C_3H_8+C_4H_{10})$ 。TSR 选择性地消耗烃类,重烃类优先被消耗。对于甲烷是否参与 TSR,还存在分歧。有学者认为参与 TSR 的主要是  $C_{2+}$  烃类,甲烷很难参与 TSR,并且部分甲烷可能还是重烃参与 TSR 的产物<sup>[11]</sup>。有学者认为 TSR 是分阶段进行的<sup>[20]</sup>,可分为 3 个阶段:液态烃主导阶段、气态重烃主导阶段和甲烷主导阶段,而且 TSR 主要发生在油和凝析油/湿气窗口,甲烷主导的 TSR 是一个相当晚的事件。有学者认为在足够高的温度下甲烷也可以参与 TSR<sup>[21]</sup>。还有学者认为川东北的 TSR 是以甲烷为主的反应<sup>[22]</sup>。从化学原理上看,烃类碳数越低,化学稳定性越高,越难被氧化。从甲烷到乙烷、丙烷、丁烷,TSR 反应体系活化能依次降低,因此,碳数越多的气态烃越容易参与 TSR<sup>[23]</sup>。烃类被选择性消耗的结果是重烃优先被耗尽,烃类气体尤其是重烃含量减少。四川盆地高  $H_2S$  天然气中乙烷含量绝大多数低于 0.2%,平均为 0.05% 左右,而没有发生 TSR 的飞仙关组天然气中的乙烷含量都高于 0.2%,多数达到 0.3%。丙烷和丁烷在高  $H_2S$  天然气中的含量几乎为零,而在不含  $H_2S$  的天然气中尚占有少量比例<sup>[24]</sup>。因此,依据天然气中烃类气体组分的相对含量,在一定程度上可以判识 TSR 发生的可能性及相对强度:甲烷在天然气组分中的含量越低,同时重烃在烃类气体组分中的含量低,TSR 越强。

TSR 导致天然气干燥系数增大。川东北飞仙关组天然气干燥系数比埋深更大的志留系、石炭系和二叠系天然气的干燥系数还要大,而且其干燥系数与  $H_2S$  的含量具有十分明显的正相关关系。威远震旦系灯影组和寒武系洗象池组气藏的天然气干燥系数为 99.9%<sup>[23]</sup>。元坝气田长兴组天然气干燥系数



大都在 99.4%~99.9% 之间,  $C_2$  以上重烃比值均小于 1%, 表现为典型的干气特征。这说明川东北飞仙关组、威远灯影组和洗象池组以及元坝气田长兴组天然气藏中都发生过较为强烈的 TSR。

## 2.2 非烃类含量及酸性气体指数

非烃类含量指标主要是  $H_2S$  或者  $(H_2S+CO_2)$  含量。通常情况下,  $H_2S$  含量越高, TSR 越强, 但是,  $H_2S$  含量低, 并不一定表示 TSR 弱。来自烃源岩或原油的  $H_2S$  含量一般小于 3.0%, 而 TSR 生成的  $H_2S$  含量变化很大<sup>[25]</sup>。如果  $H_2S$  含量超过 5.0%, 天然气干燥系数很高, 且  $\delta^{13}C_1$  值偏重, 则天然气可能遭受过 TSR 改造<sup>[26]</sup>。 $H_2S$  含量低的天然气藏, 也有可能发生过强烈的 TSR, 因为  $H_2S$  含量不仅与 TSR 强度有关, 还与  $H_2S$  的保存有关。TSR 产生的  $H_2S$ , 至少是现今天然气中保存的  $H_2S$ 、溶解于地层水中的  $H_2S$ 、产生沥青损失的  $H_2S$  和形成黄铁矿损失的  $H_2S$  之和。只有将储层中的重金属离子消耗殆尽形成稳定的金属硫化物, 并且在地层水中溶解饱和后,  $H_2S$  才能呈现出游离状态<sup>[21]</sup>。 $H_2S$  保存下来的量仅是其生成量的下限, 在形成和聚集成藏的过程中有大量的  $H_2S$  被消耗。磨溪—高石梯地区震旦系灯影组天然气中  $H_2S$  含量为 8.83~35.13 g/m<sup>3</sup>, 个别井(磨溪 9 井)  $H_2S$  含量达到 45.70 g/m<sup>3</sup>; 寒武系龙王庙组  $H_2S$  含量大多介于 2.38~12.70 g/m<sup>3</sup>, 但高石 6 井、高石 23 井和磨溪 27 井  $H_2S$  含量分别为 61.11 g/m<sup>3</sup>、56.36 g/m<sup>3</sup> 和 52.15 g/m<sup>3</sup>。灯影组、龙王庙组储层中黄铁矿含量普遍较高, 一般为 0.2%~2.5%, 而且  $H_2S$  含量高值区黄铁矿含量相应较高。因此, 无论是  $H_2S$  还是  $CO_2$  的含量, 并不能完全反映 TSR 强度和烃类损耗程度。

如果 TSR 生成的  $H_2S$ 、 $CO_2$  没有被大量消耗, 理论上  $H_2S$ 、 $CO_2$  以及  $H_2S+CO_2$  含量与甲烷含量之间应该存在线性相关性, 但不同的天然气藏之间的该相关性特征存在明显的差异。在普光气田, 长兴组、飞仙关组天然气中  $H_2S$  含量均较高: 长兴组  $H_2S$  含量为 6.9%~16.0%, 平均值为  $13.4\% \pm 3.48\%$ ; 飞仙关组  $H_2S$  含量为 5.1%~62.2%, 平均值为  $18.6\% \pm 16.1\%$ 。长兴组、飞仙关组天然气中, 无论是  $H_2S$  还是  $H_2S+CO_2$ , 其含量与  $CH_4$  含量之间都呈显著的线性负相关(图 1)。这说明普光气田长兴组—飞仙关组气藏不仅 TSR 强度较大, 而且 TSR 生成的  $H_2S$  和  $CO_2$  保存较好, 从而导致  $H_2S$ 、 $CO_2$  以及  $H_2S+CO_2$  与  $CH_4$  含量之间存在此消彼长的关系。

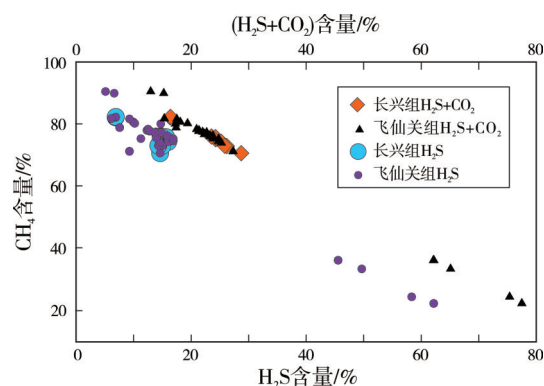


图 1 普光气田  $H_2S+CO_2$  与  $CH_4$  含量交会图

(数据引自文献[27-30])

Fig. 1 Crossplot of  $H_2S+CO_2$  and  $CH_4$  content in Puguang Gas Field (data from reference [27-30])

元坝气田  $H_2S$  与  $CO_2$  的含量在不同气层中差异显著: 长兴组  $H_2S$  含量较高 (1.2%~13.5%), 飞仙关组  $H_2S$  含量低 (小于 0.1%)。这暗示元坝气田长兴组 TSR 比飞仙关组强烈。据岩心观察: 元坝 2 井长兴组白云岩层中溶蚀作用强烈, 溶孔异常发育, 并有大量沥青充填, 为孔洞型储层; 而飞仙关组石灰岩较致密, 溶蚀作用很弱, 孔隙主要以晶间孔为主, 为裂缝型储层。与普光气田不同, 元坝气田长兴组  $H_2S$  与  $CH_4$  含量之间相关性较低(图 2)。这说明元坝气田长兴组 TSR 虽然较为强烈, 但生成的  $H_2S$  可能有较大程度的损耗, 没有完全保存下来, 因此,  $H_2S$  与  $CH_4$  含量之间不存在明显的此消彼长的关系。

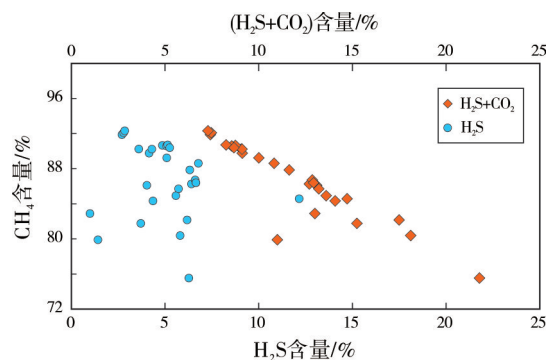


图 2 元坝气田长兴组  $H_2S+CO_2$  与  $CH_4$  含量交会图

Fig. 2 Crossplot of  $H_2S+CO_2$  and  $CH_4$  content in the Changxing Formation of Yuanba Gas Field

建南气田石炭系黄龙组天然气组分中存在丙烷, 含微量或不含  $H_2S$ , 而长兴组和飞仙关组中无丙烷, 但含有少量  $H_2S$ 。这揭示石炭系中 TSR 弱或者未发生 TSR, 而长兴组和飞仙关组中可能发生过一定程度的 TSR。与普光气田相比, 建南气田长兴组和飞仙关组  $H_2S$  含量均较低 (小于 4%), 但  $H_2S$  与

$\text{CH}_4$  含量之间以及  $(\text{H}_2\text{S}+\text{CO}_2)$  与  $\text{CH}_4$  含量之间均存在明显的线性相关性(图3),这表明建南气田长兴组和飞仙关组存在过较弱的 TSR。

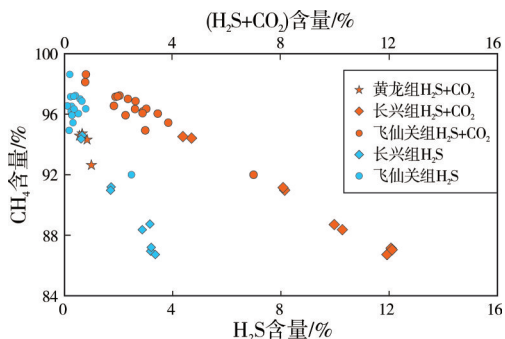


图3 建南气田  $\text{H}_2\text{S}+\text{CO}_2(\text{H}_2\text{S})$  与  $\text{CH}_4$  含量交会图  
(数据引自文献[31-32])

Fig. 3 Crossplot of  $\text{H}_2\text{S}+\text{CO}_2(\text{H}_2\text{S})$  and  $\text{CH}_4$  content in Jiannan Gas Field  
(data from reference [31-32])

川东石炭系天然气中  $\text{H}_2\text{S}$  含量普遍较低,除了天东 21 井高达 5% 以外,其余为 0~0.93%,平均为 0.16%,但这并不一定反映 TSR 强度小。川东石炭系气藏具备 TSR 发生的 5 个条件。黄龙组储层中存在大量固体碳质沥青,呈条带状、脉状及分散状沿白云岩/石灰岩的构造裂缝、粒间溶孔、晶间溶孔及生物体腔孔等孔缝系统充填,沥青反射率为 1.5%~2.5%,固体沥青  $\delta^{13}\text{C}$  值主要分布在  $-28.8\text{‰}$ ~ $-24.0\text{‰}$  之间,为古油藏原地裂解为气藏的残留物<sup>[33]</sup>。川东石炭系  $\text{H}_2\text{S}$  含量低,可能并不是因为 TSR 弱,而是因为  $\text{H}_2\text{S}$  没有得到有效保存。川东石炭系储层顶底板均为碎屑岩层,尤其顶板是十几米厚的下二叠统梁山组含煤岩系,因其富含金属元素而容易消耗  $\text{H}_2\text{S}$ ,使  $\text{H}_2\text{S}$  不易大量聚集保存。川东梁山组岩石 X 射线衍射分析表明,矿物组分以黄铁矿为主,含量高达 50% 以上<sup>[3]</sup>,推断是  $\text{H}_2\text{S}$  与岩石中铁族元素之间发生氧化-还原反应的产物,这也是石炭系气田中  $\text{H}_2\text{S}$  被大量消耗的直接证据。

酸性气体指数就是酸性气体在天然气中所占的比例,系列指标主要包括  $\text{H}_2\text{S}/(\text{H}_2\text{S}+\Sigma\text{C}_{1-6})$  (记为 GSI)、 $\text{H}_2\text{S}/(\text{H}_2\text{S}+\Sigma\text{C}_{1-6})$ 、 $(\text{H}_2\text{S}+\text{CO}_2)/(\text{H}_2\text{S}+\text{CO}_2+\Sigma\text{C}_{1-3})$  等。当  $(\text{H}_2\text{S}+\text{CO}_2)/(\text{H}_2\text{S}+\text{CO}_2+\Sigma\text{C}_{1-3})$  值大于 0.1、 $(\text{CH}_4/\text{CO}_2)$  值大于 10、 $\text{H}_2\text{S}$  含量大于 5.0% 时,天然气中  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{CO}_2$  含量以及干燥系数 ( $\text{C}_1/\text{C}_{1-4}$ ) 明显增加, $\text{CH}_4$  碳同位素组成变重<sup>[26]</sup>。从酸性气体指数 GSI 与  $\text{CH}_4$  含量交会图看,两者大体呈线性负相关(图4),而且普光、元坝和建南 3 个气田的酸性气体指数依次减小。

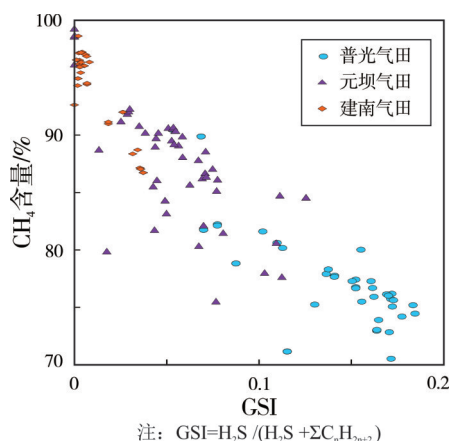


图4 普光气田、元坝气田和建南气田酸性气体指数(GSI)与  $\text{CH}_4$  交会图

Fig. 4 Crossplot of GSI and  $\text{CH}_4$  content of Puguang, Yuanba, and Jiannan Gas Fields

酸性气体指数与  $\text{H}_2\text{S}$  含量属于同一类指标。当用于评价 TSR 强度时,与  $\text{H}_2\text{S}$  含量存在的不足是一样的,都涉及到  $\text{H}_2\text{S}$  的保存问题。

## 2.3 同位素系列

主要包括烃类的碳同位素、 $\text{CO}_2$  和次生方解石的碳同位素、 $\text{H}_2\text{S}$  和沥青的硫同位素组成。这些同位素指标在一定程度上可以反映 TSR 强度。

### 2.3.1 烃类的碳同位素组成

由于  $^{12}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  键优先断裂, $^{12}\text{C}$  更多地参与了 TSR,使得反应后残留的烃类中相对富集  $^{13}\text{C}$ ,因此,TSR 导致烃类碳同位素变重。统计表明: $\text{H}_2\text{S}$  含量大于 2% 的天然气,其  $\text{CH}_4$  碳同位素组成随  $\text{H}_2\text{S}$  含量的增加而变重( $\delta^{13}\text{C}_1$  值增大)(图5);而  $\text{H}_2\text{S}$  含量小于 2% 的天然气,其  $\delta^{13}\text{C}_1$  值与  $\text{H}_2\text{S}$  含量之间不存在明显的相关性,此时的  $\delta^{13}\text{C}_1$  值可能主要为烃源岩热演化程度和有机质类型等因素的综合反映。因此,只有当  $\text{H}_2\text{S}$  含量大于 2% 时, $\delta^{13}\text{C}_1$  才具有评价 TSR 强度的意义。对于  $\text{H}_2\text{S}$  含量很低(小于 2%)的气田(藏),毛坝气田  $\delta^{13}\text{C}_1$  为  $-28\text{‰}$ ~- $23\text{‰}$ ,河坝气藏  $\delta^{13}\text{C}_1$  为  $-26\text{‰}$ ,龙岗气藏  $\delta^{13}\text{C}_1$  为  $-23\text{‰}$ <sup>[34]</sup>,它们甲烷碳同位素都很重,但并不一定表示 TSR 很强。

川东北地区飞仙关组天然气的  $\delta^{13}\text{C}_1$ 、 $\delta^{13}\text{C}_2$  随  $\text{H}_2\text{S}$  含量的增加而增大,高  $\text{H}_2\text{S}$  天然气比低  $\text{H}_2\text{S}$  天然气的  $\delta^{13}\text{C}_1$  重  $2\text{‰}$  左右, $\delta^{13}\text{C}_2$  重  $4\text{‰}$  左右<sup>[35]</sup>。普光气田、元坝气田、建南气田天然气  $\delta^{13}\text{C}_1$  分别为  $-30.83\text{‰}\pm 1.28\text{‰}$ 、 $-29.37\text{‰}\pm 0.85\text{‰}$ 、 $-32.41\text{‰}\pm 0.87\text{‰}$ 。元坝气田的甲烷碳同位素最重,建南气田的最轻(图6),这

暗示元坝气田的TSR强度可能更大。这一结果与乙烷在天然气组分中的含量具有一致性,元坝气田天然气的乙烷含量在3个气田中最低。

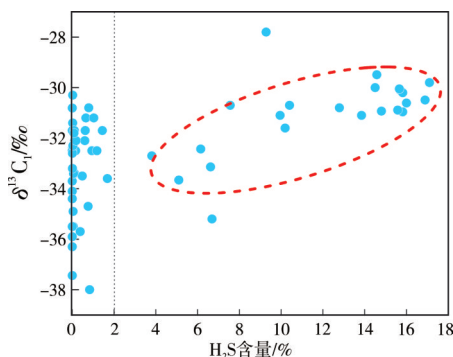


图5 四川盆地天然气甲烷碳同位素组成( $\delta^{13}C_1$ )与 $H_2S$ 含量关系图

Fig. 5 Crossplot of  $\delta^{13}C_1$  and  $H_2S$  content of natural gas in Sichuan Basin

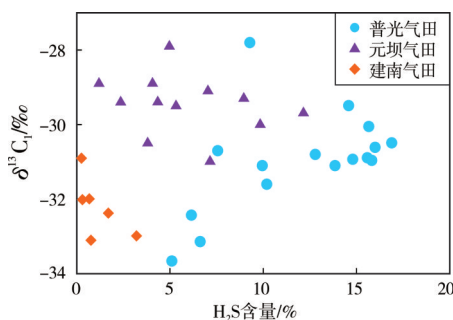


图6 普光气田、元坝气田和建南气田甲烷碳同位素组成( $\delta^{13}C_1$ )与 $H_2S$ 含量交会图

Fig. 6 Crossplot of  $\delta^{13}C_1$  and  $H_2S$  content in Puguang, Yuanba, and Jiannan Gas Fields

### 2.3.2 $CO_2$ 和次生方解石的碳同位素组成

TSR产生的 $CO_2$ 在水中达到饱和之后,与钙离子结合产生方解石等碳酸盐沉淀。烃类中的 $^{12}C$ 转移到 $CO_2$ 和次生方解石中,导致 $CO_2$ 和次生方解石的碳同位素变轻。因此, $CO_2$ 和次生方解石的碳同位素组成,可以用来定性地评价TSR成因和强度。

有机成因 $CO_2$ 的 $\delta^{13}C$ 值一般小于 $-10\text{‰}$ 。无机成因 $CO_2$ 的 $\delta^{13}C$ 值一般大于 $-8\text{‰}$ ;变质成因的 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 值与沉积碳酸盐岩的 $\delta^{13}C$ 值相近,为 $0\pm 3\text{‰}$ ;幔源成因的 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 值为 $-6\text{‰}\pm 2\text{‰}$ <sup>[36]</sup>。普光气田碳酸盐岩储层中 $CO_2$ 的 $\delta^{13}C$ 值为 $2.4\text{‰}\sim 4.5\text{‰}$ <sup>[27]</sup>。川东北地区飞仙关组碳酸盐岩(鲕粒灰岩、泥晶灰岩、灰质白云岩和白云岩等) $\delta^{13}C$ 值分布范围较宽,为 $0.9\text{‰}\sim 3.7\text{‰}$ ,平均为 $2.3\text{‰}\pm 0.99\text{‰}$ ;而与TSR相关的膏岩中次生方解石的 $\delta^{13}C$ 值显著偏负,为 $-18.2\text{‰}\sim -10.3\text{‰}$ ,平均值为 $-14.5\text{‰}\pm 3.2\text{‰}$ <sup>[37]</sup>(图7)。

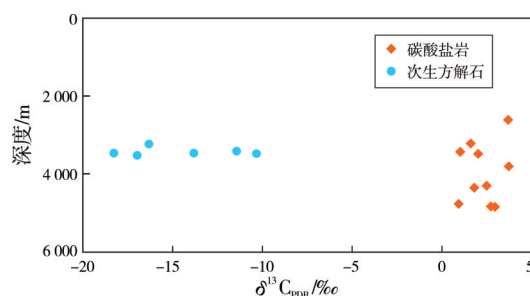


图7 川东北地区飞仙关组碳酸盐岩和次生方解石碳同位素特征(数据引自文献[38])

Fig. 7 Carbon isotopic compositions of carbonate rocks and authigenic calcite of Feixianguan Formation in northeastern Sichuan (data from reference [38])

### 2.3.3 $H_2S$ 的硫同位素组成

油气藏中的 $H_2S$ 可以通过TSR、BSR(细菌硫酸盐还原)或TDR(热裂解)作用形成。不论何种成因的 $H_2S$ ,其硫均来自相关地层中的硫酸盐类或有机含硫化合物。在TSR作用过程中,键能决定了 $^{32}S$ 先逸出,因此,TSR形成的 $H_2S$ 的硫同位素要轻于硫源(石膏)。川东北地区飞仙关组 $H_2S$ 的 $\delta^{34}S$ 值为 $10.28\text{‰}\sim 13.71\text{‰}$ ,平均值为 $12.71\text{‰}\pm 1.03\text{‰}$ ,而硫源的 $\delta^{34}S$ 值为 $18.09\text{‰}\sim 25.8\text{‰}$ ,平均值为 $21.89\text{‰}\pm 2.62\text{‰}$ ,分馏值在 $8\text{‰}\sim 12\text{‰}$ 之间。

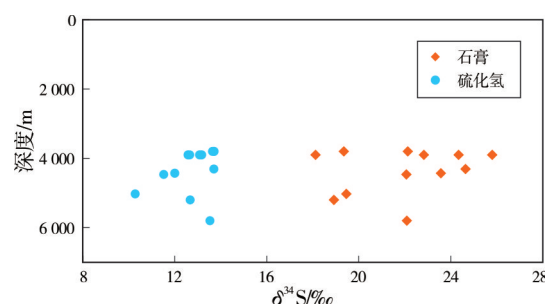


图8 川东北地区飞仙关组石膏和硫化氢硫同位素特征(数据引自文献[38])

Fig. 8 Sulfur isotopic compositions of gypsum and  $H_2S$  of Feixianguan Formation in northeastern Sichuan (data from reference [38])

TSR过程中硫同位素的分馏过程与硫酸盐本身 $\delta^{34}S$ 值的高低无关,而与TSR的温度条件和反应程度有关<sup>[39]</sup>。TSR强度越大, $H_2S$ 等硫化物相对于硫源的 $\delta^{34}S$ 差值越小(分馏值越小)<sup>[14]</sup>;温度越高,硫同位素分馏值也越小。

威远气田灯影组气藏的 $H_2S$ 比该层硫酸盐的 $\delta^{34}S$ 值偏轻 $8\text{‰}$ 左右,而洗象池组气藏的 $H_2S$ 比该层硫酸盐的 $\delta^{34}S$ 偏轻 $12\text{‰}$ 左右,这与各储层TSR发生的温度差异有关:洗象池组储层温度始终比灯影组



温度偏低 40 ℃ 左右。

对于 TSR 成因的  $\text{H}_2\text{S}$ , 硫同位素的分馏值一般小于 20‰, 且随温度的升高分馏值减小, 在 100 ℃ 下分馏值约为 20‰, 在 150 ℃ 下为 15‰, 当达到 200 ℃ 时仅有 10‰, 这种趋势一直延续且与参与反应的烃类无关<sup>[12]</sup>。当反应完全, 即硫酸盐消耗殆尽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<sup>[40]</sup>。川东北地区三叠系中  $\text{H}_2\text{S}$  与蒸发岩硫同位素之间的分馏值在 10‰ 左右<sup>[39]</sup>, 相当于 200 ℃ 高温条件下的分馏值, 说明川东北地区三叠系 TSR 的反应程度较高, 这与该区  $\text{H}_2\text{S}$  含量较高(大多数介于 10%~17%)的结果相一致。

### 2.3.4 储层沥青 S/C 原子比与硫同位素

储层中的固体沥青成因不同, 其 S/C 原子比存在明显差异: 非 TSR 形成的固体沥青 S/C 原子比小于 0.03, 而与 TSR 有关的固体沥青 S/C 原子比高达 0.08<sup>[41]</sup>。比如, 川东北地区未遭受 TSR 改造的上三叠统须家河组储层沥青的 S/C 原子比小于 0.02, 而存在 TSR 的飞仙关组储层沥青的 S/C 原子比为 0.06~0.08<sup>[20]</sup>。

遭受 TSR 改造的储层沥青的  $\delta^{34}\text{S}$  值为 13.4‰~24.0‰, 显著高于未遭受 TSR 改造的储层沥青的  $\delta^{34}\text{S}$  值(5.8‰~9.6‰)<sup>[42]</sup>。

综上所述, TSR 在 3 类指标上有一定响应: ① 烃类组分发生变化, 烃类(尤其是重烃)被消耗,  $\text{CH}_4$  含量变低, 但干燥系数增大。② 产生非烃类组分,  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{CO}_2$  含量升高, 酸性气体指数变大。③ 碳、硫同位素发生变化, 烃类碳同位素变重,  $\text{CO}_2$  的碳同位素变轻,  $\text{H}_2\text{S}$  的硫同位素变轻, 储层沥青的 S/C 原子比、 $\delta^{34}\text{S}$  值有明显增大。

## 3 结 论

(1) 古油藏、膏岩、地层水、高温(大于 120℃)和孔隙型碳酸盐岩储层等 5 个因素是 TSR 发生的必要条件。

(2) TSR 强度越大, 烃类损耗程度越大。现有的 3 类 TSR 强度指标, 虽然在一定程度上可以反映 TSR 强度和烃类化学损耗程度, 但均存在一定的不足, 特别是难以满足定量评价的需要: 烃类含量和干燥系数, 只能定性反映 TSR 强度; 酸性气体含量和酸性气体指数, 受酸性气体保存条件的影响并不能完全反映  $\text{H}_2\text{S}$  的生成量, 难以准确反映 TSR 的强度; 同位素指标的影响因素很多, 多解性强。

(3) 目前尚未建立这 3 类指标与 TSR 强度之间的数学模型, 所以, 开展烃类 TSR 损耗定量评价, 需要建立新的评价指标和技术方法。

### 参 考 文 献

- [1] 戴金星. 中国含硫化氢的天然气分布特征、分类及其成因探讨[J]. 沉积学报, 1985, 3(4): 109-120.
- [2] 秦建中, 付小东, 刘效曾. 四川盆地东北部气田海相碳酸盐岩储层固体沥青研究[J]. 地质学报, 2007, 81(8): 1065-1072.
- [3] 刘文汇, 腾格尔, 高波, 等. 四川盆地大中型天然气田(藏)中  $\text{H}_2\text{S}$  形成及富集机制[J]. 石油勘探与开发, 2010, 10(5): 513-522.
- [4] 舒志国. 鄂西一渝东地区飞三段天然气成因与成藏阶段[J]. 现代地质, 2013, 27(1): 165-171.
- [5] 李雄. 建南构造飞三段古油藏的识别和恢复[J]. 江汉石油职工大学学报, 2016, 29(3): 5-7.
- [6] 李凤, 张卿, 黄仁春, 等. 元坝、通南巴地区天然气地球化学特征与成藏关系研究[J]. 石油天然气学报, 2011, 33(6): 36-39.
- [7] 段新国, 李英, 李忠权, 等. 通南巴地区飞仙关组三段储层成因机制探讨[J]. 沉积学报, 2010, 28(6): 1165-1174.
- [8] 岳长涛, 李术元, 丁康乐, 等. 硫酸盐热化学还原反应体系实验研究[J]. 科学技术与工程, 2004, 4(1): 44-55.
- [9] TOLAND W G. Oxidation of organic compounds with aqueous sulfate[J]. Journal of the American Chemical Society, 1960, 82(8): 1911-1916.
- [10] CAI Chunfang, ZHANG Chunming, HE Hong, et al. Carbon isotope fractionation during methane-dominated TSR in East Sichuan Basin gasfields, China: a review[J]. Marine and petroleum geology, 2013, 48: 100-110.
- [11] 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.
- [12] MACHEL H G. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings: old and new insights[J]. Sedimentary geology, 2001, 140(1/2): 143-175.
- [13] MACHEL H G. Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140 degrees C: discussion[J]. AAPG bulletin, 1998, 82(10): 1870-1873.
- [14] 朱光有, 费安国, 赵杰, 等. TSR 成因  $\text{H}_2\text{S}$  的硫同位素分馏特征与机制[J]. 岩石学报, 2014, 30(12): 3772-3786.
- [15] 朱光有, 戴金星, 张水昌, 等. 中国含硫化氢天然气的研究及勘探前景[J]. 天然气工业, 2004, 24(9): 1-5.
- [16] 段金宝. 普光与元坝礁滩气田天然气成藏特征对比[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2016, 38(4): 9-18.
- [17] 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.
- [18] 马永生. 四川盆地普光超大型气田的形成机制[J]. 石油学报, 2007, 28(2): 9-14.
- [19] 杜春国, 郝芳, 邹华耀, 等. 川东北地区普光气田油气运聚和调整、改造机理与过程[J]. 中国科学: D 辑 地球科学, 2009, 39(12): 1721-1731.
- [20] HAO Fang, ZHANG Xuefeng, WANG Cunwu, et al. The fate of  $\text{CO}_2$  derived from thermochemical sulfate reduction (TSR) and effect of TSR on carbonate porosity and permeability, Sichuan Basin, China[J]. Earth-science reviews, 2015, 141: 154-177.

- [21] 朱光有, 张水昌, 梁英波, 等. 川东北飞仙关组高含 $H_2S$ 气藏特征与TSR对烃类的消耗作用[J]. 沉积学报, 2006, 24(2): 300–308.
- [22] 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  $H_2S$  concentrations[J]. Marine and petroleum geology, 2004, 21: 1265–1279.
- [23] 张建勇, 刘文汇, 腾格尔, 等. 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[J]. 石油实验地质, 2012, 34(1): 66–70.
- [24] 朱光有, 张水昌, 梁英波, 等. 硫酸盐热化学还原反应对烃类的蚀变作用[J]. 石油学报, 2005, 26(5): 52–56.
- [25] CAI Chunfang, 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]. Chemical geology, 2003, 202(1): 39–57.
- [26] 刘全有, 金之钧, 刘文汇, 等. 四川盆地东部天然气地球化学特征与TSR强度对异常碳、氢同位素影响[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2015, 34(3): 471–480.
- [27] 刘全有, 金之钧, 高波, 等. 川东北地区酸性气体中 $CO_2$ 成因与TSR作用影响[J]. 地质学报, 2009, 83(8): 1195–1202.
- [28] 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): 567–574.
- [29] 刘景东, 刘光祥, 王良书, 等. 川东北元坝—通南巴地区二叠系—三叠系天然气地球化学特征及成因[J]. 石油学报, 2014, 35(3): 417–428.
- [30] 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.
- [31] 董凌峰, 刘全有, 孙冬胜, 等. 建南气田天然气成因、保存与成藏[J]. 天然气地球科学, 2015, 26(4): 657–666.
- [32] 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.
- [33] 李艳霞, 钟宁宁. 川东石炭系气藏中固体沥青形成机理探讨[J]. 石油实验地质, 2007, 29(4): 402–404.
- [34] 石兰亭, 郑荣才, 张景廉, 等. 普光气田的天然气可能是无机成因的[J]. 天然气工业, 2008, 28(11): 8–12.
- [35] 罗厚勇, 王万春, 刘文汇. TSR模拟实验研究与地质实际的异同及可能原因分析[J]. 石油实验地质, 2012, 34(2): 189–193.
- [36] DAI Jinxing, SONG Yan, DAI Chunsen, et al. Geochemistry and accumulation of carbon dioxide gases in China [J]. AAPG bulletin, 1996, 80(10): 1615–1626.
- [37] 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: 四川盆地深部碳酸盐岩优质储层形成的重要方式[J]. 岩石学报, 2006, 22(8): 2182–2194.
- [38] 朱光有, 张水昌, 梁英波, 等. 川东北地区飞仙关组高含 $H_2S$ 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.
- [39] 朱光有, 张水昌, 梁英波, 等. 四川盆地 $H_2S$ 的硫同位素组成及其成因探讨[J]. 地球化学, 2006, 35(4): 432–442.
- [40] 刘文汇, 张殿伟, 王小锋. 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.
- [41] KELEMEN S R, WALTERS C C, KWIAK P J, et al. Distinguishing solid bitumens formed by thermochemical sulfate reduction and thermal chemical alteration [J]. Organic geochemistry, 2008, 39: 1137–1143.
- [42] CAI Chunfang, XIANG Lei, YUAN Yuyang, et al. Sulfur and carbon isotopic compositions of the Permian to Triassic TSR and non-TSR altered solid bitumen and its parent source rock in NE Sichuan Basin [J]. Organic geochemistry, 2017, 105: 1–12.

编辑: 董庸

## TSR hydrocarbon loss assessment:

### I. main controlling factors and intensity indicators of TSR

YUAN Yusong, HAO Yunqing, LIU Quanyou, GAO Jian, ZHANG Shouqing

**Abstract:** The evaluation of deep-ultra deep oil and gas preservation conditions should concern not only physical loss but also chemical loss, such as the oxidation of hydrocarbons into non-hydrocarbon gases. Thermochemical sulfate reduction (TSR) commonly occurs in gypsum-bearing carbonate strata. There are five main factors controlling TSR, which are paleo-oil reservoir, gypsolyte, formation water, high temperature and porous carbonate reservoir respectively. Hydrocarbon content and dry gas coefficient, non-hydrocarbon content and acidic gas index, carbon and sulfur isotopic compositions are three kinds of TSR intensity index. To a certain extent, they can qualitatively reflect the intensity of TSR and be used for qualitatively evaluating the chemical loss of hydrocarbons, but they can't meet the needs of the quantitative evaluation. Therefore, it is necessary to establish a new method of TSR hydrocarbon loss evaluation for the deep-ultra deep marine sequences.

**Key words:** thermochemical sulfate reduction; chemical loss of hydrocarbons; main controlling factors; ultra deep; oil and gas preservation

**YUAN Yusong**, First author: PhD, Professor, mainly engaged in tectono-thermal evolution and oil and gas preservation of sedimentary basins. Add: SINOPEC Research Center of Science and Technology, No. 1970 Baisha Rd., Changping District, Beijing 102206, China