

碳酸盐岩储层中原油裂解及碳同位素演化模拟实验

刘文汇^{1,2},罗厚勇^{1,2},腾格尔^{1,2},王万春³,王杰^{1,2},卢龙飞^{1,2},陶成^{1,2},王萍^{1,2},赵恒³

(1. 中国石化石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所,江苏 无锡 214151; 2. 中国石化油气成藏重点实验室,江苏 无锡 214151; 3. 中国科学院地质与地球物理研究所 油气资源研究重点实验室,甘肃 兰州 730000)

摘要:为了研究碳酸盐岩储层中原油裂解产物及其同位素演化特征,采集塔里木盆地塔河油田 TK772 井奥陶系鹰山组产层的原油,利用半开放实验体系“地层孔隙热压生排烃模拟仪”开展仿真碳酸盐岩储层条件的原油裂解成气模拟实验,并对实验气体产物地球化学特征进行分析。实验结果表明,碳酸盐岩中原油裂解成气过程主要受温度的影响,实验中硫酸镁的加入导致了 TSR(硫酸盐热化学还原反应)的发生,影响了原油裂解过程及其产物特征,导致重烃规模裂解的温度降低,消耗大量重烃的同时导致大量非烃气体生成。原油裂解烷烃气碳同位素变化主要受热演化程度控制,表现为随温度的升高逐渐变重,但有硫酸盐存在的温度条件下烷烃气碳同位素序列发生部分倒转($\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$)。研究表明,碳酸盐岩储层中 TSR 反应会改变天然气的化学组成,是高含硫气藏中普遍存在的碳同位素序列倒转的重要原因。

关键词:碳同位素;原油裂解;TSR(硫酸盐热化学还原反应);碳酸盐岩储层;鹰山组;塔里木盆地

中图分类号:TE135

文献标识码:A

Simulation experiments on crude oil cracking and carbon isotopic evolution in carbonate reservoirs

Liu Wenhui^{1,2}, Luo Houyong^{1,2}, Tenger^{1,2}, Wang Wanchun³, Wang Jie^{1,2},
Lu Longfei^{1,2}, Tao Cheng^{1,2}, Wang Ping^{1,2}, Zhao Heng³

(1. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, Exploration & Production Research Institute, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214151, China; 2. SINOPEC Key Laboratory of Hydrocarbon Accumulation, Wuxi, Jiangsu 214151, China; 3. Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu 730000, China)

Abstract: To study the characteristics of crude oil cracking and isotopic evolution in carbonate reservoirs, crude oil samples were collected from Well TK772 in the Ordovician Yingshan Formation, Tahe oilfield, Tarim Basin. We carried out the simulation experiment of oil cracking into gas process under simulated carbonate reservoir conditions by using the semi-open experiment system “hydrocarbon generation and expulsion simulation instrument under the conditions of stratum-porosity and thermo-compression”, and then analyzed the geochemical characteristics of gaseous products. The experiment results showed that oil cracking process in a carbonate reservoir was mainly influenced by temperature, and the occurrence of the TSR was caused by the adding of magnesium sulfate. TSR affected the oil cracking process and the characteristics of its products, resulting in the drop of temperature for the large scale cracking of heavy hydrocarbons, and the generation of large amount of non-hydrocarbon gases in addition to the consuming of large amount of heavy hydrocarbons. The alkane gas carbon isotopic composition is mainly controlled by thermal evolution degree. The carbon isotopes get heavier progressively along with the increasing of temperature, but the alkane gas carbon isotopic sequence partially reverses ($\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$) at certain temperature intervals when sulfates exist. The study shows that TSR not only could alter the chemical composition of natural gas, but also might be an important factor for alkane gas carbon isotopic sequence reversion that is common in the carbonate gas reservoirs with high content of sulfur.

Key words: carbon isotope, crude oil cracking, TSR, carbonate reservoir, Yingshan Formation, Tarim Basin

硫酸盐热化学还原反应(Thermochemical Sulfate Reduction, TSR)是一种在深部高温碳酸盐岩储层气藏

中硫酸盐矿物在热应力作用下被烃类还原成硫化物同时烃类被氧化的有机-无机-流体相互作用的地质-

收稿日期:2015-10-10;修订日期:2016-08-14。

第一作者简介:刘文汇(1957—),男,教授、博士生导师,油气地质、地球化学。E-mail:whliu.syky@sinopec.com。

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973计划)项目(2012CB214801)。

地球化学过程。TSR 因在深部碳酸盐岩油气藏、MVT 型(密西西比河谷型)铅锌矿床中普遍存在而倍受关注。国内外研究表明,全球碳酸盐岩储层中的高浓度硫化氢主要由 TSR 形成^[1-6]。TSR 作用会改变原油、天然气的性质^[7-10],改变储层物性^[11],并对研究天然气保存的死亡线^[12]和油气勘探开发具有重要的意义。为了再现漫长地质条件下的 TSR 反应,地质学家开展了大量的 TSR 模拟实验^[13-16]。已有 TSR 模拟实验大多数是在钢质容器、玻璃管和黄金管系等封闭体系中进行的,有机反应物包括正构烷烃^[17]、湿气^[13]、原油^[18]等,无机反应物主要有硫酸镁、硫酸钙、硫酸铁、硫酸铝等。封闭体系最大优点是可以模拟 TSR 的最终产物和产量,但很难反映 TSR 的具体反应过程,在实验中除考虑温度、压力和介质外,很难模拟接近地质实际条件下的静岩压力、流体压力和生烃空间等。

地层孔隙热压生排烃模拟仪(半开放体系),是能够实现生烃物质在半封闭高温高压条件下生、排烃的模拟体系,实验过程中考虑了影响生烃物质生排烃过程的静岩压力、流体压力、生烃空间、升温压速率和流体性质等多种因素。采集塔河油田七区 TK772 井,奥陶系鹰山组($O_{1-2}y$)产层的原油,利用半开放体系地层孔隙热压生排烃模拟仪,开展仿真地层条件下的原油裂解和 TSR 生排烃实验,对比研究原油在灰岩储层中的热演化差异。通过对实验产物地球化学特征的系统分析,探讨原油在不同反应类型下的生排烃特征。

1 样品基本特征

原油样品采自塔河油田七区 TK772 井,奥陶系鹰山组($O_{1-2}y$)产层,深度 5 557.5 ~ 5 591.5 m。该原油族组分为:饱和烃 25.28%,芳烃 28.66%,非烃 12.23%,沥青质 17.26%,含硫量 2.46%。原油组分碳同位素分析得出,饱和烃 - 32.8‰,芳香烃 - 32.6‰,非烃 - 32.4‰,原油 - 32.8‰。为了与储层介质相吻合,实验过程中加入塔里木盆地奥陶系灰岩颗粒作介质。

2 实验方法

2.1 实验装置

地层孔隙热压生排烃模拟仪主要由高温高压反应系统、双向液压控制系统、自动排烃产物收集与流体补充系统、数据采集与自动控制系统和外围辅助设备组成(图 1)^[19-21]。该装置的独特之处在于,它采用外部机械加压模拟静岩压力(静岩压力能达到 200 MPa)和地层压力,并通过高压泵注入适量的去离子水模拟地层水实现孔隙流体压力,通过裂解造成的体积膨胀压力达到实验设计的(孔隙)流体压力值时,进行幕式排烃,自动控制将产物排出温压装置进入产

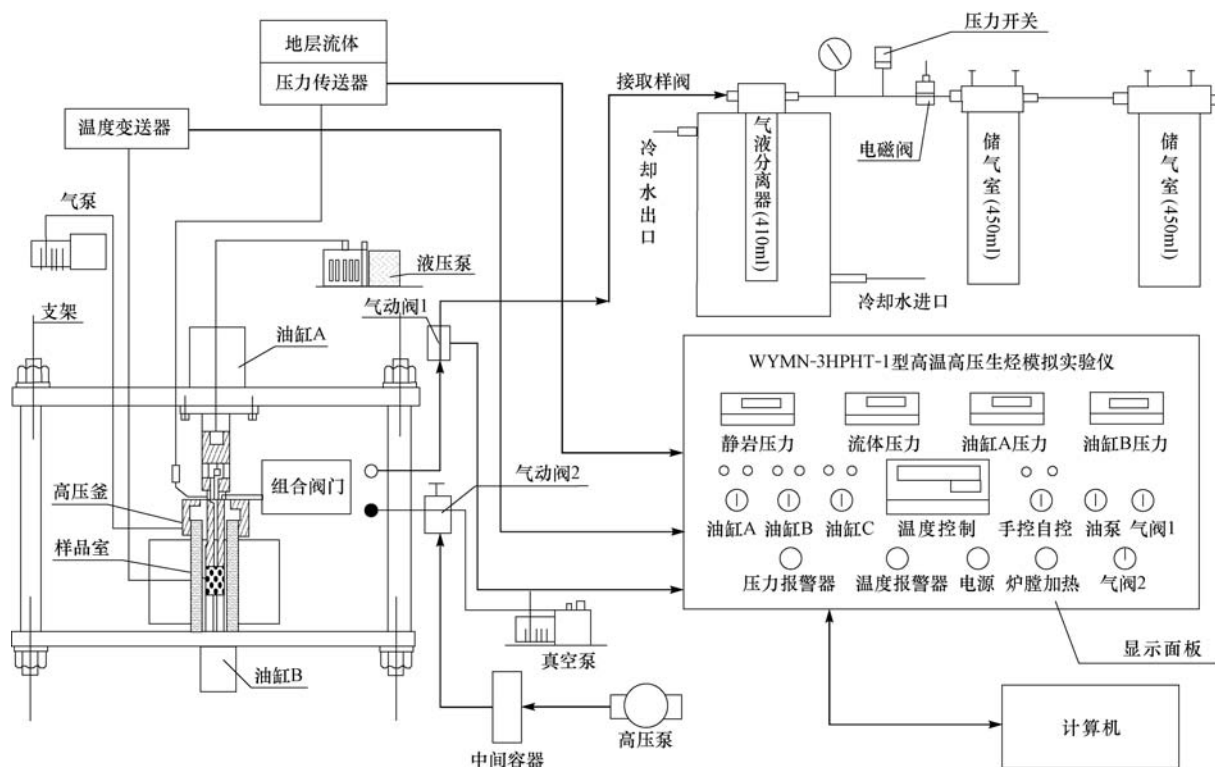


图 1 地层孔隙热压生、排烃模拟仪结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of structure of the hydrocarbon generation and expulsion simulation under the condition of stratum-porosity and thermo-compression

物收集系统,模拟有机质在有限生烃空间里、地质条件相同的静岩压力、地层压力、流体压力和围压的条件下生排烃。

2.2 实验条件

为了模拟和对比碳酸盐岩储层中无硫酸盐存在时原油裂解产物特征,分别开展了碳酸盐岩无膏(系列 A:原油 + 灰岩 + 去离子水)和碳酸盐岩含膏(系列 B:原油 + 灰岩 + 硫酸镁 + 去离子水)2 个系列模拟实验,模拟相当于埋深 3 000,4 000,6 000,7 000,8 000 m 5 个压力点,模拟温度点对应埋深设为 375,400,450,500,525 ℃ 5 个温度点。在正常压力系统的地层内,上覆载荷压力等于上覆岩石颗粒和孔隙水的重力之和,一般为埋深处静水压力的 2.2 ~ 2.5 倍(本实验取值 2.3)。流体压力经验值为静水压力的 1 ~ 1.4 倍(本次实验取 1.0 ~ 1.2 倍),模拟实验过程中,当流体压力高于静水压力的 1.2 倍时,仪器会通过排烃阀自动释压,将实验产物排入产物收集系统;而当流体压力低于静水压力时,则通过流体补充阀门自动泵入去离

子水以增加流体压力到静水压力值。静岩压力依据模拟埋深设定为 69,92,138,161,184 MPa,流体压力设为 24 ~ 96 MPa(表 1)。由于原油在 375 ℃ 前裂解量很小,实验开始后前 3 h 迅速从室温升至 375 ℃,恒温 10 min,接着 3 h 升温至目标温度点,然后恒温 24 h 至实验结束。

2.3 实验流程

将灰岩粉碎至 20 ~ 40 目,样品装入高压釜样品室前先称量滤片、灰岩、原油及硫酸镁的重量,各实验点分别加入灰岩 17 ~ 19 g,裂解系列(系列 A)加入原油 2.1 g 左右,不加入硫酸镁,TSR 系列(系列 B)加入原油 2.1 g 左右,加入硫酸镁 4.5 ~ 7.5 g,原油和硫酸镁的重量比约为 1 : 2(表 2)。装样密封后反复充入 2 ~ 4 MPa 的氮气以排除样品室内的空气 3 次后抽真空;施加 20 MPa 的静岩压力,并用高压泵打入 80 MPa 的去离子水试漏,打开计算机信息采集系统,监测流体压力的变化情况,待确认反应装置不漏后开始实验。

表 1 原油温、压共控生、排烃模拟实验参数
Table 1 Oil simulation experiment parameters of hydrocarbon generation and expulsion controlled jointly by temperature and pressure

实验系列	反应物	升温速率/(℃ · h ⁻¹)	时间/h	温度/℃	模拟埋深/m	静岩压力/MPa	流体压力范围/MPa		
							基准值	最小值	最大值
原油裂解 (系列 A)	原油 + 灰岩 + 去离子水	前 3 h 升温至 350 ℃,恒温 10 min,接着 3 h 升温至目标温度,然后恒温至 24 h	24	375	3 000	69	30	24	36
			24	400	4 000	92	40	32	48
			24	450	6 000	138	60	48	72
			24	500	7 000	161	70	56	84
			24	525	8 000	184	80	64	96
原油裂解 + TSR (系列 B)	原油 + 灰岩 + 硫酸镁 + 去离子水	前 3 h 升温至 350 ℃,恒温 10 min,接着 3 h 升温至目标温度,然后恒温至 24 h	24	375	3 000	69	30	24	36
			24	400	4 000	92	40	32	48
			24	450	6 000	138	60	48	72
			24	500	7 000	161	70	56	84
			24	525	8 000	184	80	64	96

表 2 模拟实验反应物信息
Table 2 Reactant information of the simulation experiment

样品号	温度/℃	滤片/g	灰岩/g	原油/g	硫酸镁/g	反应类型
T375	375	31.969	17.608	2.013	0	裂解 (系列 A)
T400	400	73.923	18.477	2.285	0	
T450	450	31.303	18.303	2.388	0	
T500	500	74.133	18.663	2.221	0	
T525	525	31.964	18.154	1.958	0	
TS375	375	32.091	18.575	1.967	4.505	裂解 + TSR (系列 B)
TS400	400	31.809	18.535	2.264	4.524	
TS450	450	31.948	18.259	1.839	6.480	
TS500	500	31.973	18.471	2.077	7.532	
TS525	525	32.002	18.057	2.125	7.058	

2.4 产物收集与分析

模拟气排出后进入密闭气液分离器内,与先前排出的水和凝析油混合,用冷凝器冷却。同时将密闭气液分离器的出口处与气体定量取样管相连接后,对储气罐(气体定量和取样)抽真空约 20 min 后,打开气液分离器的出口开始放气,采用负压取气,对气体产物进行定量并采用排饱和和盐水集气法收集气体。待高压反应釜的温度自然冷却至室温,打开气液分离器,收集液态产物即得到排出油。待高压釜冷却至室温后从样品室中取出模拟实验固体残留物并称重,用氯仿抽提 72h 得到氯仿沥青“A”,即为残留油。模拟实验气体产物组分及同位素分析在中国科学院兰州油气资源研究中心完成,用气体同位素质谱仪 MAT271 测试天然气组成,非烃组分相对标准误差小于 0.01%,烃类组分标准偏差小于 0.1%,具体方法见文献^[22]。

3 结果与讨论

3.1 气态烃产率特征

从表 3 及图 2 可以看出,不同温压条件下、有无硫酸镁加入的条件下原油裂解都会生成一定量的气体产物,且气体产率均随温压的升高而增大,在 525℃,53 MPa 时气体产率达到最大值,系列 A 为 407 mL/g,系列 B 为 440mL/g。在 375℃和 400℃时,两个系列气体产率相当,但在 400℃以上,系列 B 的气体产率明显高于系列 A,说明硫酸镁的加入促进了原油裂解和气体的生成。从图 2 和图 3 可以看出,系列 A 烷烃气产率高于系列 B,而非烃气体产率明显低于系列 B,表明硫酸镁的加入在消耗烃类气体的同时生成了大量的非烃气体(图 4),非烃气体以 CO₂ 为主(图 5)。系列 B 模拟实验各温压点打开气液分离器后虽然能闻到强烈的臭鸡蛋气味(H₂S),但由于采用的是排水集气法收集

气体产物,因此极易溶于水的 H₂S 在组分分析中并没有检出,但也可以表明硫酸镁的加入导致了 TSR 的发生。两个系列相同温压实验点的排出水总量相近,表明实验过程中去离子水的注入和排烃次数相当,证明实验结果有较强的可比性。

模拟实验气体产物测试结果显示,气体产物包括烃类气体和非烃气体,烃类气体包括甲烷(CH₄)和重烃气体(C₂₋₆),非烃气体包括二氧化碳(CO₂),氮气(N₂)和氢气(H₂)等。在实验温压范围内,两个系列各气体组分的产率随温度的升高变化不尽相同。图 6 和图 7 显示,两个系列的 CH₄产率变化趋势与气态烃产率变化趋势相似,均随温度的升高而增大,而且模拟实验气态烃产物以甲烷为主。除 525℃之外,在整个温压范围内系列 A 的产率均大于系列 B,在 450℃时产率差距最大,在 525℃时产率达到最大值,分别为 173 mL/g 和 184 mL/g。系列 A 中 C₂H₆产率均高于系列 B。系列 B 中 C₂H₆产率随温度的升高逐渐增大,在 525℃时产率达到最大值(45 mL/g)。系列 A 乙烷产率在 500℃时达到高峰(52 mL/g),之后降低。系列 A 重烃气体(C₂₊)的产率变化保持先增长后降低的阶段变化特征,系列 B 重烃气体(C₂₊)产率随温度的升高逐渐增大,在 525℃时产率达到高峰。

综合分析反应物和生成物特征,表明实验过程中包含了两种反应:①烃类裂解反应,热模拟实验过程中只要存在烃类,就必然存在烃类的裂解反应;②硫酸盐热化学还原反应(TSR),反应体系中硫酸盐具有氧化性,烃类具有还原性,两种物质相聚在适当的热力作用下就会发生硫酸盐热还原反应,发生烃类的氧化降解和硫酸盐的还原,即发生了 TSR,相比系列 A 原油的热裂解,系列 B 烃类气体产率降低,非烃气体的产率高。TSR 加速了重烃气体的生成和裂解,使相同条件下系列 B 重烃气体的产率低于系列 A,说明 TSR 加速了重烃气体的裂解。TSR 减小烃类气体产率的同

表 3 模拟实验产物特征
Table3 Characteristics of simulation experiment products

反应系列	样品号	温度/℃	压力/MPa	排出气/mL	排出油水/mL	气体产率/(mL·g ⁻¹)
系列 A	T375	375	38	248	40	123.20
	T400	400	40	600	45	262.58
	T450	450	45	772	30	323.28
	T500	500	50	823	30	370.55
	T525	525	53	798	25	407.56
系列 B	TS375	375	38	287	25	145.91
	TS400	400	40	615	44	271.64
	TS450	450	45	683	23	371.40
	TS500	500	50	902	20	434.28
	TS525	525	53	935	20	440.00

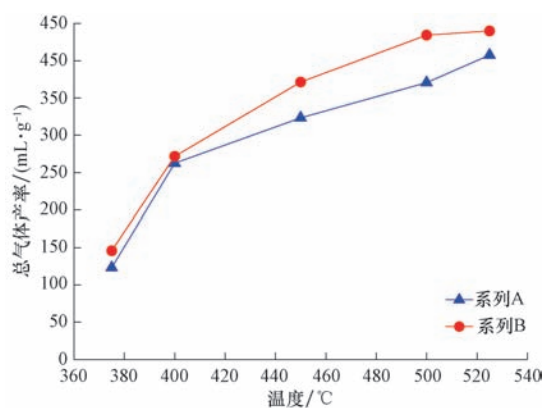


图2 总气体产率
Fig. 2 Yield of the total gas

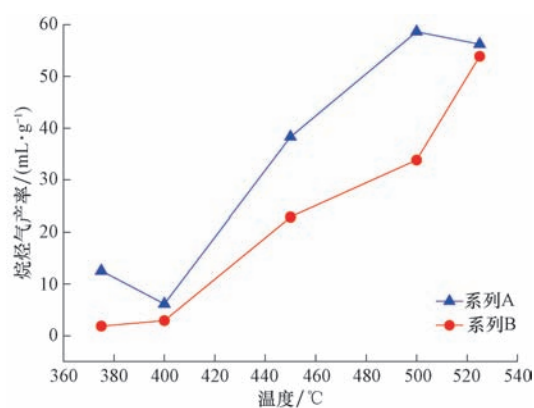


图3 烷烃气产率
Fig. 3 Yield of alkane gas

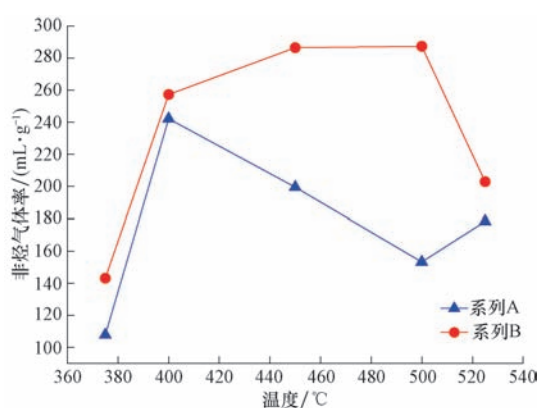


图4 非烃气体产率
Fig. 4 Yield of non-hydrocarbon gas

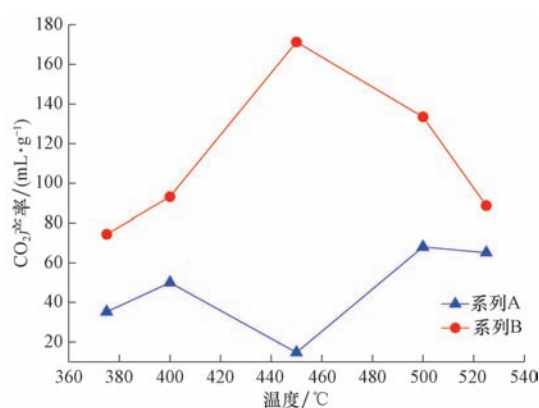


图5 CO₂ 产率
Fig. 5 Yield of carbon dioxide

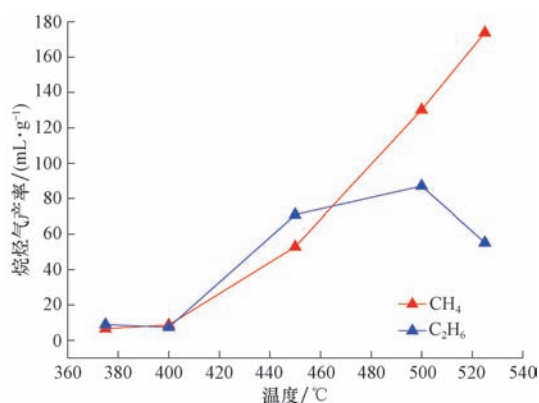


图6 系列 A 烷烃气产率
Fig. 6 Yield of alkane gas in series A

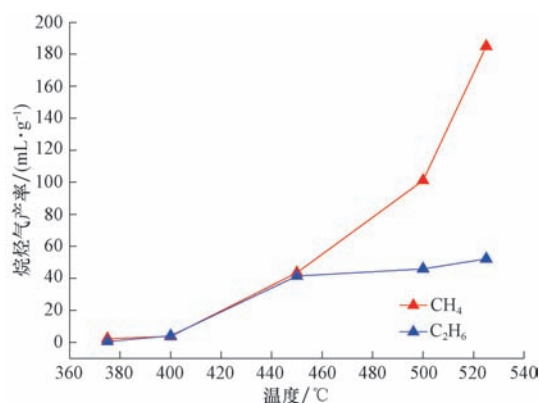


图7 系列 B 烷烃气产率
Fig. 7 Yield of alkane gas in series B

时使 CO₂ 产率增大,在 450℃ 时,CO₂ 产率达到最大值 (171 mL/g),由于系列 B 中加入了灰岩,气体产物中的 CO₂ 可能由 TSR、有机质裂解和无机成因 CO₂ 复合而成。

3.2 烷烃气碳同位素特征

碳同位素是天然气地球化学研究的重要指标,广泛应用于天然气的成因判识,次生演化及气源对比中,具有极其重要的意义。天然气的同位素组成一方面与

成气母质的同位素组成有关,另一方面也与生物化学和热演化过程中的同位素分馏作用有关,一般认为 ¹²C—¹²C 键能较小,在低演化阶段就能大量断裂,而 ¹³C—¹²C 和 ¹³C—¹³C 需要更高的热能才能断裂,所以随着热演化程度增高,烷烃气的碳同位素组成逐渐变重。除此之外,天然气的碳同位素组成还与运移,成藏过程等有关。因此,它们蕴含着丰富的地球化学信息,当然也相应地存在多解性。而在此次模拟实验中,碳同位素的分馏主要受温度和反应过程的影响。

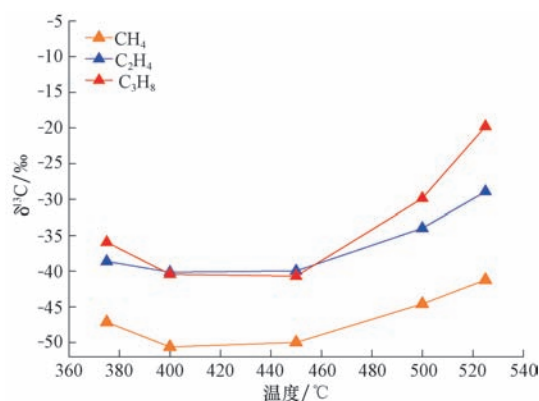


图 8 系列 A 气态烃碳同位素特征

Fig. 8 Carbon isotopic characteristics of gaseous hydrocarbons in series A

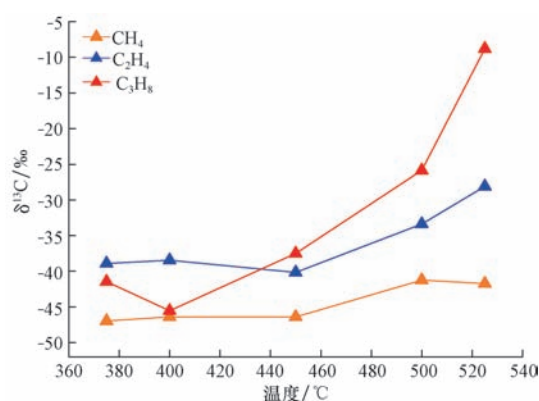


图 9 系列 B 气态烃碳同位素特征

Fig. 9 Carbon isotopic characteristics of gaseous hydrocarbons in series B

在 TSR 过程中,存在烃类碳同位素分馏现象,由于 ^{12}C 和 ^{13}C 各自键能的差异,决定了 ^{12}C 优先参与 TSR,致使剩余的烃类富集 ^{13}C ,导致烃类碳同位素组成增重,而轻的碳同位素最终转移到次生方解石和(或) CO_2 中。图 8 显示,原油裂解(系列 A)过程中,气态烃碳同位素组成总体上随温度的增大而变重,在 400℃ 时各组分碳同位素值有细微下降,这是很多生烃模拟实验气态烃产物都具有的特征,原因有待进一步分析。在 450℃ 前各组分碳同位素组成变化不大,每个实验点都具有 $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3$ 的随着碳数的增加碳同位素值逐渐增大的正碳同位素序列,指示其为有机烷烃气,与实验采用原油作为生烃母质相符。图 9 显示,原油 TSR(系列 B)过程中,气态烃碳同位素组成总体上随温度的增大而变重,在 450℃ 前各组分碳同位素组成变化不大。350℃ 和 400℃ 时碳同位素组成发生部分倒转,即出现 $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$ 的碳同位素部分倒转序列,这是海相碳酸盐岩层系油气藏中普遍存在的现象,但没有模拟实验进行系统的验证。在 450℃ 以上,各烷烃气碳同位素值快速变重,出现 $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3$ 的随着碳数的增加碳同位素值逐渐增大的正碳同位素序列,指示其为有机烷烃气,与实验采用原油作为生烃母质相符。有机成因烷烃气碳同位素组成倒转的成因,主要有以下几种:有机烷烃气和无机烷烃气的混合;煤成气和油型气的混合;同型不同源气或同源不同期气的混合;烷烃气的某一或某些组分被细菌氧化等。本次研究证实了 TSR 作用一定条件下确实会导致有机烷烃气碳同位素组成发生部分倒转。

4 结语

利用地层孔隙热压生排烃模拟仪,考虑到地下原油裂解生排烃过程经历的静岩压力、流体压力、生烃空

间、升温压速率和流体性质等多种因素,成功开展了接近地层条件下碳酸盐岩层系中的原油裂解和 TSR 生排烃模拟实验。结果表明,原油在灰岩中的直接裂解和有硫酸镁参与的 TSR 裂解气体产物特征具有较大差异。尽管两个系列气体产率均随温度的升高而增大,但系列 B 由于硫酸镁的加入发生了 TSR,导致重烃规模裂解的温度降低,消耗大量烃类的同时导致非烃气体(CO_2)大量生成,使裂解烷烃气产率小于系列 A。两个系列烷烃气碳同位素均随温度的升高逐渐变重,表明原油裂解气中烷烃气碳同位素组成主要受热演化程度控制,一定条件下原油 TSR 生成的烷烃气具有 $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3$ 的碳同位素部分倒转序列,这是海相碳酸盐岩层系含硫油气藏中普遍存在的同位素地球化学现象,接近地质条件的模拟实验证明 TSR 是烷烃气碳同位素发生倒转的重要原因。

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(3-4): 302-306.
- [2] Worden R H, Smalley P C, Oxtoby N H. Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140 °C[J]. AAPG, 1995, 79(6): 854-863.
- [3] Machel H G. Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140 °C; discussion[J]. AAPG, 1998, 82(10): 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]. Chemical Geology, 2003, 202(1-2): 39-57.
- [5] 李开开, 蔡春芳, 姜磊, 等. 川东北地区长兴组酸性气藏中硫化氢来源及成因[J]. 石油与天然气地质, 2015, 36(2): 183-192.
Li Kaikai, Cai Chunfang, Jiang Lei, et al. Origin of H_2S in sour gas reservoirs in the Upper Permian Changxing Formation in northeastern Sichuan Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2015, 36(2): 183-192.
- [6] 朱扬明, 孙林婷, 郝芳, 等. 川东北飞仙关组-长兴组天然气几个地球化学问题探讨[J]. 石油与天然气地质, 2016, 37(2): 354-362.
Zhu Yangming, Sun Linting, Hao Fang, et al. Discussion on several

- geochemical issues of gases in Feixianguan-Changxing Formations in northeastern Sichuan Basin, China[J]. *Oil & Gas Geology*, 2016, 37(2): 354–362.
- [7] Liu Quanyou, Worden R H, Jin Zhijun J, et al. TSR versus non-TSR processes and their impact on gas geochemistry and carbon stable isotopes in Carboniferous, Permian and Lower Triassic marine carbonate gas reservoirs in the Eastern Sichuan Basin, China[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2013, 100: 96–115.
- [8] Liu Quanyou, Worden R H, Jin Zhijun, et al. Thermochemical sulfate reduction (TSR) versus maturation and their effects on hydrogen stable isotopes of very dry alkane gases[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2014, 137: 208–220.
- [9] 王一刚, 窦立荣, 文应初, 等. 四川盆地东北部三叠系飞仙关组高含硫气藏成因研究[J]. *地球化学*, 2002, 31(6): 517–524.
- Wang Yigang, Dou Lirong, Wen Yingchu, et al. Origin of H_2S in Triassic Feixianguan Formation gas pools, Northeastern Sichuan Basin, China[J]. *Geochimica*, 2002, 31(6): 517–524.
- [10] 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*, 2005, 35(11): 1037–1046.
- Zhu Guangyou, Zhang Shuichang, Liang Yingbo, et al. Isotopic evidence of TSR origin for natural gas bearing high H_2S contents within the Feixianguan Formation of the northeastern Sichuan Basin, southwestern China[J]. *Science China: Earth Sciences*, 2005, 35(11): 1037–1046.
- [11] 张水昌, 朱光有, 梁英波. 四川盆地普光大型气田 H_2S 及优质储层形成机理探讨—读马永生教授的“四川盆地普光大型气田的发现与勘探启示”有感[J]. *地质论评*, 2006, 52(2): 230–235.
- Zhang Shuichang, Zhu Guangyou, Liang Yingbo. Probe into formation mechanism of H_2S and high-quality reservoirs of Puguang Large Gas Field in Sichuan Basin—The new cognition after reading professor Ma's paper “discovery of the large-scale gas field in the Sichuan Basin and its enlightenment for hydrocarbon prospecting”[J]. *Geological Review*, 2006, 52(2): 230–235.
- [12] 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]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2005, 29(1): 150–155.
- Ding Kangle, Li Shuyuan, Yue Changtao, et al. Review of thermochemical sulfate reduction[J]. *Journal of the University of Petroleum, China (Edition of Natural Science)*, 2005, 29(1): 150–155.
- [13] 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.
- [14] 刘文汇, 腾格尔, 高波, 等. 四川盆地大中型天然气田(藏)中 H_2S 形成及富集机制[J]. *石油勘探与开发*, 2010, 37(5): 513–522.
- Liu Wenhui, Tenger, Gao Bo, et al. H_2S formation and enrichment mechanism in medium to large scale natural gas fields(reservoirs) in Sichuan Basin[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2010, 37(5): 513–522.
- [15] 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.
- Zhang Shuichang, Zhu Guangyou, He Kun. The effects of thermochemical sulfate reduction on occurrence of oil-cracking gas and re-formation of deep carbonate reservoir and the interaction mechanisms[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2011, 27(3): 809–826.
- [16] 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.
- Zhang Jianyong, Liu Wenhui, Tenger, et al. Influences of TSR on gaseous hydrocarbon components and carbon isotopes: revelations from high-temperature and high-pressure simulation experiments[J]. *Petroleum Geology and Experiment*, 2012, 34(1): 66–70.
- [17] 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: H_2S 成因探讨[J]. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2009, 39(12): 1701–1708.
- Chen Tengshui, He Qin, Lu Hong, et al. Thermal simulation experiments of saturated hydrocarbons with calcium sulfate and element sulfur: Implications on origin of H_2S [J]. *Science China: Earth Sciences*, 2009, 39(12): 1701–1708.
- [18] 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.
- [19] 郑伦举, 秦建中, 何生, 等. 地层孔隙热压生排烃模拟实验初步研究[J]. *石油实验地质*, 2009, 31(3): 298–306.
- Zheng Lunju, Qin Jianzhong, He Sheng, et al. Preliminary study of formation porosity thermocompression simulation experiment of hydrocarbon generation and expulsion[J]. *Petroleum Geology and Experiment*, 2009, 31(3): 298–306.
- [20] 王杰, 刘文汇, 腾格尔, 等. 南方海相层系不同类型烃源(岩)生烃模拟实验及其产物同位素演化规律[J]. *天然气地球科学*, 2011, 22(4): 684–691.
- Wang Jie, Liu Wenhui, Tenger, et al. Thermal pyrolysis of hydrocarbon generation for marine hydrocarbon sources in marine sequence of south China and stable carbon isotopes of gas Products[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2011, 22(4): 684–691.
- [21] 王杰, 秦建中, 饶丹, 等. 不同类型页岩富集烃气能力模拟实验及微观结构特征研究[J]. *天然气地球科学*, 2013, 24(4): 652–658.
- Wang Jie, Qin Jianzhong, Rao Dan, et al. Microstructure and simulation experiments of extracted gas capability in different types of shale[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2013, 24(4): 652–658.
- [22] 曹春辉, 李中平, 杜丽, 等. 气体同位素质谱仪 MTA271 分析天然气组分的方法研究[J]. *现代科学仪器*, 2011, (5): 103–106.
- Cao Chunhui, Li Zhongping, Du Li, et al. Composition of natural gas analysis by gas isotope mass spectrometer and chromatography[J]. *Modern Scientific Instruments*, 2011, (5): 103–106.

(编辑 张亚雄)