

川东北飞仙关组-长兴组天然气几个地球化学问题探讨

朱扬明¹,孙林婷¹,郝芳²,邹华耀³,郭彤楼⁴

[1. 浙江大学地球科学学院,浙江杭州 310027; 2. 中国地质大学(武汉)资源学院,湖北武汉 430074;

3. 中国石油大学(北京)地球科学学院,北京 102249; 4. 中国石化勘探分公司,四川成都 610000]

摘要:基于川东北地区大普光、元坝和通南巴构造带百余个飞仙关组-长兴组天然气样品的分子和碳同位素组成数据,结合烃源岩和储集岩分析资料,就原油裂解气与烃源岩裂解气的区分、烷烃气碳同位素的反序分布和 CO_2 与 H_2S 的成因关系等问题进行了探讨。研究表明,大普光、元坝区块富含固体沥青的孔洞型气藏的原油裂解气中,丙烷相对较多,以较低的 $\ln(\text{C}_2/\text{C}_3)$ 值(<3.0)为识别标志。而通南巴等区块裂缝型气藏的烃源岩裂解气(可溶沥青和干酪根的高温裂解气),具有 $\ln(\text{C}_1/\text{C}_2)$ 和 $\ln(\text{C}_2/\text{C}_3)$ 同步升高的组成特征,以较高的 $\ln(\text{C}_2/\text{C}_3)$ 值(>3.0)与典型的古油藏原油裂解气相区别。各构造带的飞仙关组-长兴组烷烃气存在碳同位素反序分布,可能有多种原因。其中,通南巴构造带河坝场气田飞仙关组烷烃气中的该现象,是由于龙潭组过成熟干气混入滞留系气源气所致。飞仙关组-长兴组发生过TSR(硫酸盐热化学还原反应)作用的天然气中,多呈高 CO_2 、低 H_2S 和低 CO_2 、高 H_2S 两种分布模式,两种非烃气的相对含量受气藏流体-岩石相互作用体系的控制。在高含 H_2S 的气藏中, CO_2 主要来源于烃类的氧化,并经流体-岩石交换作用,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值相对较负;而在 CO_2 异常丰富的天然气中, CO_2 主要由碳酸盐岩的化学分解而来, $\delta^{13}\text{C}$ 较重。

关键词:碳同位素反序分布;二氧化碳;原油裂解气;烃源岩裂解气;天然气;川东北地区

中图分类号:TE122.1

文献标识码:A

Discussion on several geochemical issues of gases in Feixianguan-Changxing Formations in northeastern Sichuan Basin, China

Zhu Yangming¹, Sun Linting¹, Hao Fang², Zou Huayao³, Guo Tonglou⁴

[1. School of Earth Sciences, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China; 2. College of Earth Resources, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan, Hubei 430074, China; 3. College of Earth Sciences, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China; 4. Exploration Company, SINOPEC, Chengdu, Sichuan 610000, China]

Abstract: Molecular and isotopic composition data of over hundred gas samples were combined with analytical data of source and reservoir rocks to deal with geochemical uncertainties of gases in the Feixianguan-Changxing Formations in Puguang, Yuanba and Tongnanba regions in northeastern Sichuan Basin. Discussion was focused on differentiation of cracking gases from oil and source rocks, causation of carbon isotope reversals in hydrocarbon gases and genetic relationship between CO_2 and H_2S . The results show that oil cracking gases from vuggy reservoirs abundant in solid bitumen in Puguang and Yuanba regions are relatively enriched in propane and have low $\ln(\text{C}_2/\text{C}_3)$ value (<3.0) as a diagnostic signature. In contrast, the source rock cracking gases (sourced from kerogen and bitumen cracking) from fractured reservoirs in Tongnanba region, exhibit a co-varying $\ln(\text{C}_1/\text{C}_2)$ and $\ln(\text{C}_2/\text{C}_3)$, and display higher values (>3.0) of $\ln(\text{C}_2/\text{C}_3)$, distinguishing from typical oil cracking gas. Isotope reversals, resulted possibly from various factors, appear extensively in hydrocarbon gases from the Formations. For the paraffin gas from the Feixianguan Fm of Hebachang gas field in Tongnanba region, the isotope reversal can be attributed to a mixture of post-mature dry gas generated from the Upper Permian Longtan source rocks and gas with slightly higher wetness coming from the Silurian source. Two non-hydrocarbon gas composition modes, namely high H_2S content-low CO_2 content and low H_2S content-high CO_2 content, are recognized in the gases experienced TSR from the Feixianguan-Changxing reservoirs. The relative proportions of these two non-hydrocarbon gases may be associated with overall interaction system of reservoir fluids and rocks. CO_2 with somewhat negative carbon isotope is possibly resulted from hydrocarbon oxidizing in high H_2S reservoirs, whereas, isotopically heavy

收稿日期:2014-11-03;修订日期:2016-04-26。

第一作者简介:朱扬明(1954—),男,博士、教授,油气地球化学。E-mail:zyiming@zju.edu.cn。

基金项目:国家科技重大专项(2011ZX05005-03-009HZ)。

er CO₂ could be mainly formed by chemical degradation of carbonate when it presents in abnormally high amount.

Key words: carbon isotope reversal, carbon dioxide, oil cracking gas, source rock cracking gas, natural gas, northeastern Sichuan Basin

川东北地区下三叠统飞仙关组(T₁f)-上二叠统长兴组(P₂c)有丰富的天然气资源,现探明储量占盆地天然气总探明储量的35%^[1]。近几年,在该地区大普光和元坝及通南巴等构造带相继发现了千亿方级的特大型气藏^[2]。这些构造带天然气的化学组成变化较大,烷烃气含量高者近100%,低者只有25%左右,均以甲烷为主,干燥系数都在0.98以上。在非烃气中,H₂S含量普遍较高,大多高于5%,少数可达60%上下,也有部分气样在0.1%之下。CO₂含量有相应变化,主要在0.1%~39%。这些天然气的碳同位素组成同样有明显差异, $\delta^{13}C_1$ 和 $\delta^{13}C_2$ 值分别主要变化在-28‰~-32‰和-25‰~-35‰,存在 $\delta^{13}C_1 > \delta^{13}C_2$ 的反序(倒转)分布,意味着其气源的多源性和成因的复杂性。目前,它们的气源被认为主要来自二叠系烃源岩^[3-4],可能还有志留系贡献^[1]。在成因上既有古油藏原油裂解气,也有烃源岩裂解气^[3-5],并在一些气藏中发生过TSR(硫酸盐热化学还原反应)作用^[6-9]。本文在系统剖析大普光、元坝和通南巴区块大量飞仙关组-长兴组天然气样品分析资料的基础上,重点探讨以下几个地球化学问题:①原油裂解气和烃源岩裂解气组成有何差异性,两者如何区分;②烷烃气碳同位素的反序分布是何种因素所致;③CO₂与H₂S在成因上存在什么样的相关性。

1 地质、地球化学背景

川东北地区位于扬子板块的北缘,北邻米仓山-大巴山前陆冲断带,东连川东高陡构造带,西为龙门山前陆盆地(图1)。该地区是目前四川盆地最重要的天然气勘探区域,近年来相继发现了普光、元坝和龙岗等大气田。区域内沉积演化经历了以海相碳酸盐岩为主的台地沉积阶段和以陆相碎屑岩为主的盆地沉积阶段,发育有从震旦系至第四系厚逾万米的沉积地层,其中震旦系一中三叠统主要为海相沉积(图2)。所研究的大普光构造带地处上扬子地台东北部的川东高陡背斜带,包括普光、毛坝、大湾、老君和双庙场等一批含油气构造。其气藏主要发现于下三叠统飞仙关组和上二叠统长兴组鲕粒白云岩层内。元坝构造带位于九龙山构造南翼、通南巴背斜西南侧,属于川中低缓构造带的一部分,目前已被勘探实践证实为川东北地区继普光大气田之后的又一大型天然气富集带。该区块飞仙关组以鲕粒灰岩为主,长兴组主要为生屑白云岩和结晶

白云岩。通南巴构造带地处米仓山-大巴山前陆冲断带前缘,主要包括河坝场、马路背和黑池梁3个构造,其中河坝场主要的含气层为下三叠统嘉陵江组(T₁j)砂屑白云岩与飞仙关组鲕粒灰岩。

川东北地区目前钻揭的海相烃源层主要为上二叠统龙潭组(P₂l)和下二叠统。区内龙潭组主要为海湾潟湖相地层,厚度多在50~150 m,岩性包括泥灰岩、灰质泥岩、泥岩和碳质泥岩。其TOC(有机碳含量)值多在0.5%~10.0%,平均值为2.9%,有机质类型以Ⅱ型为主,R_o(镜质体反射率)值多数在2%~3%,有机质基本都达到过成熟演化阶段。下二叠统包括梁山组(泥页岩)、栖霞组和茅口组(两者为碳酸盐岩)3个源岩层段,以碳酸盐岩为主,厚150~500 m(平均200 m),泥质岩厚度较薄(平均6 m)。其暗色泥晶灰岩样品的TOC值分布在0.15%~2.57%,平均值为0.77%,成烃母质类型以Ⅱ型为主,R_o值在1.8%~3.2%。

2 原油裂解气和烃源岩裂解气组成特征与区分标志

热成因气在形成途径上分为两种类型:干酪根的初次裂解气和原油(或烃源岩中可溶沥青)的二次裂解气。Prinzhofer等^[10]依据Behar等^[11]的干酪根热模拟实验数据,发现用ln(C₁/C₂)和ln(C₂/C₃)值可区分这两类天然气。在国内外的一些实际气藏中确实存在这两种类型的天然气^[10,12]。实际上,天然的干酪根初次裂解气和原油二次裂解气的气藏需在特定条件下才

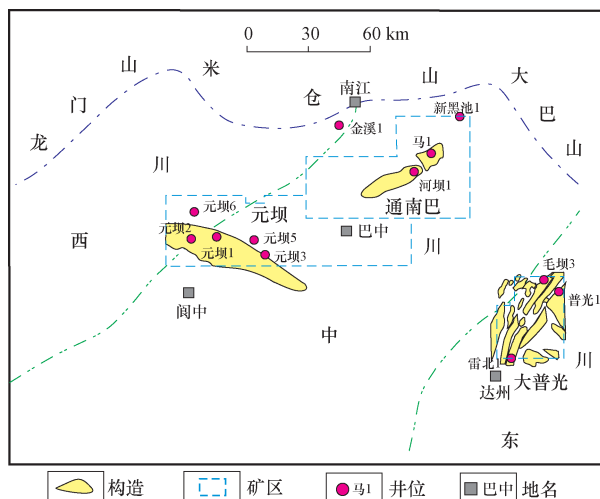


图1 四川盆地东北部相关含气构造带分布略图

Fig. 1 Sketch map showing distribution of gas-bearing structures studied in northeastern Sichuan Basin

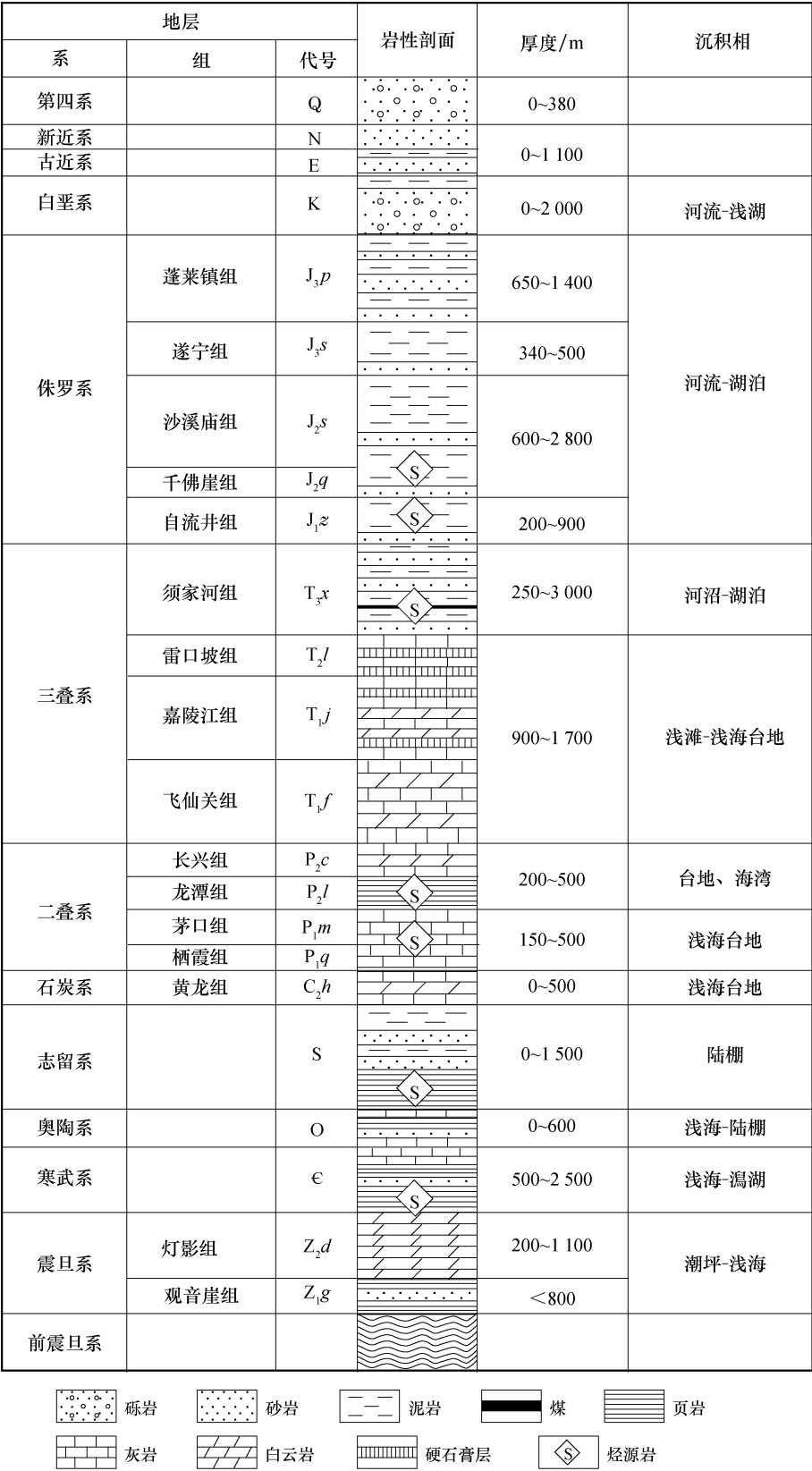


图 2 四川盆地东北部地层综合柱状图

Fig. 2 Stratigraphy column of northeastern Sichuan Basin

可能形成,前者只可能是烃源岩在生油窗阶段所生的原油伴生气,后者多为古油藏原地的原油裂解气。对于川东北这样的高热演化地区而言,几乎不可能存在单纯的干酪根初次裂解气的气藏,因各套海、陆相烃源

岩都基本上达到高成熟及以上演化阶段了。在这些烃源岩中残余的可溶沥青已不同程度地裂解成气,与干酪根的裂解气相混合,经运移后一并成藏。因而,在研究区只有烃源岩裂解气(干酪根的裂解气+可溶沥青

的裂解气)与原油裂解气之分。

2.1 组成特征与区分标志

原油裂解气与烃源岩裂解气的鉴别需以实际的石油地质背景为基础。经大量相关研究注意到,大普光(普光、大湾、老君构造及毛坝构造东段)和元坝构造带的飞仙关组、长兴组为孔洞型气藏,其储岩孔洞内普遍见有大量的固体沥青充填物,属焦沥青类^[13]。这表明这类气藏在地史上曾是古油藏,现今气藏的天然气是原油在高温条件下的裂解产物。而通南巴和大普光区块的东岳寨、清溪场、双庙场及毛坝1、毛坝2井区的裂缝型气藏中,未见有明显的储层沥青,无疑其天然气并非源于古油藏原油的裂解,而直接来自气源岩有机质的热演化,主要为烃源岩裂解气。之所以这些地区没有发育古油藏,缺乏原油裂解气,是因为在早侏罗世的二叠系烃源岩生油高峰期,这些地区的构造及断裂尚未形成,因而没有大规模的原油聚集。直到晚侏罗世末的中-晚燕山期,随米仓山、大巴山的强烈挤压推覆,开始形成了背斜构造和断裂,在飞仙关组-长兴组发育了裂缝型储层并沟通了下部的二叠系烃源岩,接受了其后期天然气的注入而聚集成气藏。

这两类不同孔隙类型的飞仙关组、长兴组气藏中天然气组成存在明显差别。如图3所示,孔洞型气藏的原油裂解气中,乙烷相对较少,在 C_1-C_3 相对含量中多在0.03%~0.20%,丙烷较多,大多在0.01%~0.14%,两者与甲烷在相对含量半对数分布图上呈折线状。而裂缝型气藏的烃源岩裂解气中,乙烷相对较多(0.09%~1.50%),丙烷较少(0.002%~0.036%), C_1, C_2, C_3 三化合物呈近直线型分布。相应地,原油裂解气中 $\ln(C_1/C_2)$ 值较高,大都在6~8(图4),而其 $\ln(C_2/C_3)$ 值较低,大多在3.0之下。相反,烃源岩裂解气中 $\ln(C_1/C_2)$ 值相对较低,多在3.5~7.0,而 $\ln(C_2/C_3)$ 值较高,大多在3.0以上,与原油裂解气形成区别。

另外,这些原油裂解气与烃源岩裂解气在甲烷和乙烷碳同位素组成上也有一定的差别。原油裂解气的 $\delta^{13}C_1$ 值(-27.8‰~-34.2‰)稍小于烃源岩裂解气(-27.0‰~-33.2‰),反映出两者原始烃源碳同位素组成的差异。但原油裂解气的 $\delta^{13}C_2$ (-21.0‰~-32.0‰)却明显重于烃源岩裂解气(-24.5‰~-36.0‰),可能与TSR作用有关。因为原油裂解气富含 H_2S ,含量在1.1%~62.2%,平均值11.2%。

2.2 演化机制

从图3可观察到,孔洞型气藏的原油裂解气中之所以 $\ln(C_2/C_3)$ 值较低,是因其乙烷较少而丙烷相对较多所致。这样的组成特征可能与原油在油藏中的裂

解机制有关。不同于烃源岩中有机质的裂解,储层中的原油由于矿物表面存在水润湿作用而与之接触不密切,且没有干酪根,因而缺乏这些物质的催化作用^[14-16],可能导致丙烷等碳链较短的烃类不易断裂。在相关模拟实验结果中^[17],相同成熟度时原油裂解气的 $\ln(C_2/C_3)$ 值也明显低于相应干酪根的裂解气,在实验上佐证了其机理。要指出的是,原油裂解气中乙烷较少[高 $\ln(C_1/C_2)$ 值]并非是其快速裂解的缘故,而可能是因TSR作用所造成,因在TSR反应过程中 C_{2+} 烃类气体比甲烷更易与硫酸盐发生反应^[18]。这些孔洞型气藏中的 H_2S 普遍较丰富,发生过较强的TSR作用。但这种作用对乙烷与丙烷之间的相对含量 $[\ln(C_2/C_3)$ 值]没有明显的影响。

这些孔洞型气藏的原油裂解气中,相对含量 $\ln(C_2/C_3)$ 值也存在较大变化,低者只有0.2,高者大于3.0,而 $\ln(C_1/C_2)$ 比值变化不大,符合Prinzhofer等^[10]提出的原油裂解气分布特点。要说明的是,部分 $\ln(C_2/C_3)$ 值较高的天然气可能是烃源岩裂解气的不同程度混入所致。

另一方面,裂缝型气藏烃源岩裂解气呈 $\ln(C_1/C_2)$ 值和 $\ln(C_2/C_3)$ 值均较高的组成特征,是烃源岩在高-过成熟阶段的干酪根裂解气与残余可溶沥青裂解气混合的结果。为了论证这个认识,笔者将元坝地区中侏罗统千佛崖组(J_2q)、下侏罗统自流井组(J_1z)和上三叠统须家河组(T_3x)天然气的数据点也列在图4中。该地区自流井组和须家河组烃源岩的有机质类型以Ⅲ型为主,千佛崖组主要为Ⅱ₂型。这3套陆相烃源岩的 R_o 平均值分别约为1.5%,1.7%和2.0%,均已达到可溶沥青(分散原油)裂解成气的演化阶段^[19]。在须家河组部分层段见有固体沥青脉,其他气层没有明显的储层沥青,表明这些地层没有发生过规模较大

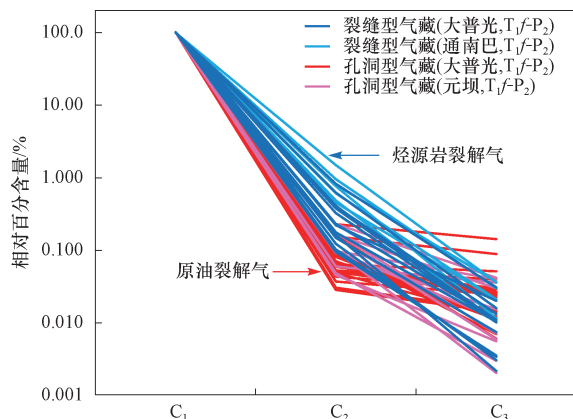


图3 川东北地区飞仙关组-长兴组原油裂解气和烃源岩裂解气 C_1-C_3 相对含量分布曲线

Fig. 3 Distribution plot of C_1-C_3 relative composition of alkane gases cracking from oil and source rocks in the Feixianguan-Changxing Formations, northeastern Sichuan Basin

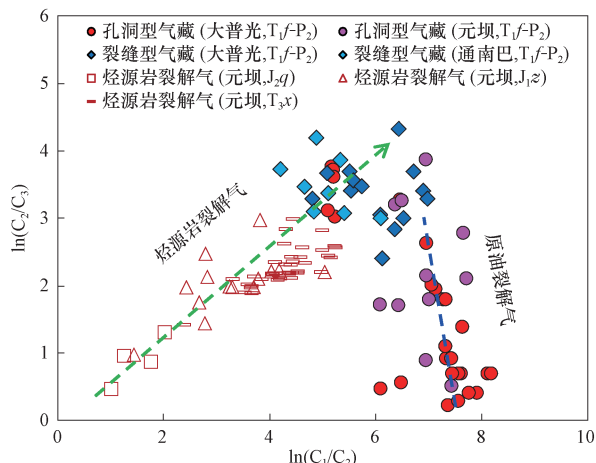


图4 川东北地区飞仙关组-长兴组原油裂解气和烃源岩裂解气 $\ln(C_1/C_2)$ 和 $\ln(C_2/C_3)$ 值分布

Fig. 4 $\ln(C_1/C_2)$ vs. $\ln(C_2/C_3)$ diagram for gases cracking from oil and source rocks in the Feixianguan-Changxing Formations, northeastern Sichuan Basin

的原油聚集。另外,在元坝地区南部的千佛崖组发现有薄油层,因油藏中原油热稳定性较高^[14,16]而尚未裂解成气。由此,可认为这些陆相天然气主要是烃源岩裂解气(包括干酪根裂解气和可溶沥青裂解气)。从图4中可清楚看出,上述3个层系天然气的 $\ln(C_1/C_2)$ 值和 $\ln(C_2/C_3)$ 值随其烃源岩的成熟度而总体依次增高。热演化程度($R_o > 2.0\%$)更高的飞仙关组-长兴组气层中源岩裂解气的这两比值,正好位于这些陆相天然气的分布趋势延伸线上,且在热演化意义上与之相衔接,反映出烃源岩裂解气的组成及演化共性。

这些烃源岩裂解气的 $\ln(C_1/C_2)$ 值与 $\ln(C_2/C_3)$ 值随热演化程度而同步增高的变化,也可从Prinzhofer等^[10]的天然气成因鉴别模式得到解释。按该模式,随热演化程度增高,干酪根裂解气中 $\ln(C_1/C_2)$ 值逐渐增加,但 $\ln(C_2/C_3)$ 值差不多不变,而原油裂解气中的 $\ln(C_1/C_2)$ 值基本不变, $\ln(C_2/C_3)$ 值则快速升高。因本区这些烃源岩裂解气是这两类天然气(干酪根裂解气和可溶沥青裂解气)的混合气,这就使得这两比值呈上述共变特征。对于所研究的飞仙关组-长兴组中烃源岩裂解气来说,由于其二叠系气源岩的干酪根已达到过成熟阶段($R_o > 2.0\%$),生成的气以甲烷为主;同时,所含的可溶沥青(分散原油)或凝析油气在干酪根和粘土矿物的催化作用下,烃类断裂成气;两者混合成藏后,造成其 $\ln(C_1/C_2)$ 和 $\ln(C_2/C_3)$ 均为较高值。

3 天然气甲烷、乙烷碳同位素反序分布原因

川东北大普光、元坝和通南巴区块的飞仙关组-长兴组天然气均存在甲烷和乙烷碳同位素的反序分布

现象,近半数气样呈 $\delta^{13}C_1 > \delta^{13}C_2$ (图5)。对于烷烃气的碳同位素反序分布,国内外不少学者提出多种解释。戴金星等^[20]将之概括为4种成因,即有机和无机烷烃气、煤型气和油型气、同型不同源气或同源不同期气的混合和某烷烃组分的氧化。也有人认为是因油气藏中油或湿气的裂解气^[21],或烃源岩中同源可溶沥青裂解气^[22-23]的混入,还有人认为这是在高温条件下由于甲烷发生聚合反应所致^[24]。因研究区的天然气成因复杂、气源多样,无法用某种观点笼统作出合理的解释,需结合不同地区的实际地质背景资料,通过实际端元气组成的变化加以论证。由于大普光和元坝区块的该层系气藏发生过TSR作用,严重影响了烷烃气的组成,导致 $\delta^{13}C_2$ 值明显变大(图5),且重烃减少,难以说明它们的反序分布。下面着重剖析通南巴区块河坝场气田下三叠统气层烷烃气碳同位素反序分布的原因。

3.1 天然气组分和碳同位素组成的变化

河坝场气田飞仙关组裂缝型气藏的烃类气体以甲烷为主,占99%以上,重烃相对含量低于1%,为过成熟干气。不同于大普光和元坝区块的同层位气层,其 H_2S 极少,含量在0.1%以下,可见未发生过TSR作用。这些天然气中 N_2 较丰富,主要变化在3%~10%,表征烃源岩高温裂解气性质。它们的甲烷碳同位素很重, $\delta^{13}C_1$ 值集中在 -27.7% ~ -29.3% (图6;表1),乙烷碳同位素变化较大, $\delta^{13}C_2$ 值为 -25.1% ~ -31.5% ,丙烷碳同位素较轻, $\delta^{13}C_3$ 值在 -30.3% ~ -33.5% ,正丁烷 $\delta^{13}C_4$ 值有较大变化,在 -28.5% ~ -33.9% 。如图6所示,它们的 C_1 — C_4 烷烃气系列碳

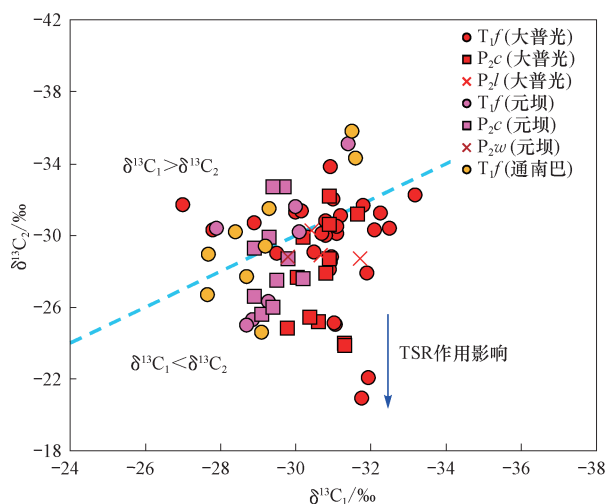


图5 川东北地区飞仙关组-长兴组天然气 $\delta^{13}C_1$ 和 $\delta^{13}C_2$ 值分布

Fig. 5 Distribution of $\delta^{13}C_1$ and $\delta^{13}C_2$ values of gases from the Feixianguan-Changxing Formations, northeastern Sichuan Basin

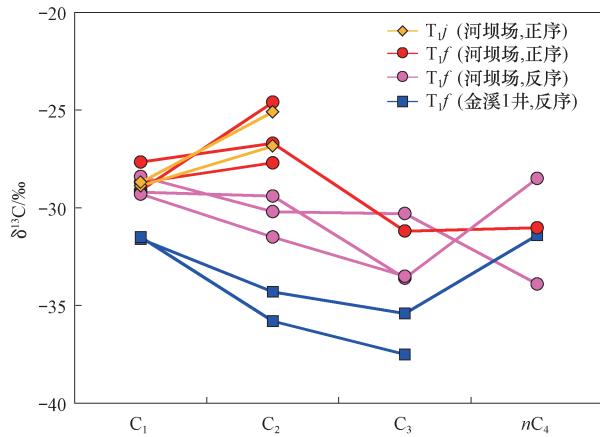


图6 川东北地区通南巴区块下三叠统气层中
C₁—C₄ 烷烃气 δ¹³C 值分布变化

Fig. 6 Distribution of δ¹³C values for C₁—C₄ alkane gases
from the Lower Triassic reservoirs in Tongnanba region,
northeastern Sichuan Basin

同位素有两种分布类型。一种是甲烷和乙烷为正序型分布,即 $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2$,其中一个气样为 $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3 \approx \delta^{13}\text{C}_4$ 。该气田的两个嘉陵江组(T_{1j})天然气样品碳同位素分布也属这种类型。另一种为反序型分布,呈 $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3 > \delta^{13}\text{C}_4$,或 $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 > \delta^{13}\text{C}_3 < \delta^{13}\text{C}_4$ 。它们的C₂₊重烃含量有相应变化,碳同位素为正序型分布的气样中重烃很少,C₂₊重烃仅占C₁—C₅烃类的0.01%~0.60%(表1),C₁/(C₂+C₃)比值较高,为159~8 643。而反序型分布的气样中重烃稍多,C₂₊和C₁/(C₂+C₃)值分别在0.49%~1.10%和90~203。这些天然气在碳同位素和化学组成上的差别意味着并非来自单一气源。

3.2 碳同位素反序分布的原因

从碳同位素和化学组成看,这些天然气有两个气源。一个气源应主要来自上二叠统龙潭组泥质烃源

岩,因从有机质丰度上这套地层是本区该层系中生气潜力最高的气源岩。区内龙潭组干酪根δ¹³C值在-26.3‰~-27.7‰,成烃母质类型主要为Ⅱ型。R_o值为2.1%~2.8%,热演化程度达到过成熟阶段,形成的天然气以甲烷为主,重烃很少。因发生了重烃气的热裂解作用,其烷烃气碳同位素出现了再次分馏,使部分乙烷的δ¹³C值大于干酪根。这种过成熟烃源岩所生的高温裂解气中烷烃气碳同位素具有正序分布的特点,如大普光、元坝区块的龙潭(吴家坪,P_{2w})组层内的天然气就是如此(图5)。由此,可认为乙烷碳同位素较重且呈 $\delta^{13}\text{C}_1 < \delta^{13}\text{C}_2$ 正序分布的天然气来自这个气源。

据上述天然气的组成变化,另一个气源应具有碳同位素轻且重烃较丰富的烃源特征。这样的气源可能有3个:①龙潭组烃源岩早期形成的成熟度较低的气。从成藏角度讲,早期形成的气应分布在上部地层,而嘉陵江组气层中未见这种类型的气,因而可排除这种可能。②古油藏原油裂解气。前已叙及,本区该层系气藏没有见到明显的固体储层沥青,不存在古油藏。③深部有机质类型更好的下志留统龙马溪组气源。虽然在本区目前尚未钻揭龙马溪组地层,但其北边的南江桥亭剖面发育有龙马溪组泥页岩。其TOC值为0.5%~2.3%,干酪根δ¹³C值在-29.1‰~-30.7‰,有机质类型为Ⅰ型,能生成油型气。据文献[25],四川盆地源于志留系源岩的中石炭统黄龙组气层烷烃气的碳同位素较轻,δ¹³C₁,δ¹³C₂和δ¹³C₃值分别主要在-32‰~-34‰,-34‰~-38‰和-30‰~-35‰,呈 $\delta^{13}\text{C}_1 > \delta^{13}\text{C}_2 < \delta^{13}\text{C}_3$ 反序型分布,且C₂₊重烃相对较多,平均值为0.71%。在通南巴区块北部的金溪1井飞仙关组天然气具有志留系气源气的组成特征,两个气样的δ¹³C₁,δ¹³C₂和δ¹³C₃值分别在-32‰,-35‰和-36‰上下(表1;图6),C₂₊在0.8%左右,表明本区存在下志留统龙马溪组气源。

表1 川东北地区通南巴区块河坝场气田及邻区下三叠统气层烷烃气碳同位素和化学组成

Table 1 Isotopic and chemical compositions of hydrocarbon gases from the Lower Triassic reservoirs in
Hebachang gasfield of Tongnanba region, northeastern Sichuan Basin and adjacent regions

井号	层位	井段/m	碳同位素 分布	δ ¹³ C/‰				化学组成参数		
				C ₁	C ₂	C ₃	nC ₄	C ₁ /C ₁₋₅	C ₂₊ /%	C ₁ /(C ₂ +C ₃)
河坝1	T _{1j}	4 486~4 500	正序	-28.9	-26.9	—	—	1.00	0.21	456
河坝101	T _{1j}	5 260~5 280	正序	-28.7	-25.1	—	—	1.00	0.22	457
河坝101	T _{1f}	—	正序	-28.7	-27.7	—	—	1.00	0.47	212
新黑池1	T _{1f}	5 467~5 476	正序	-29.1	-24.6	—	—	1.00	0.01	8 643
河坝1	T _{1f}	4 970~4 984	正序	-27.7	-26.7	-31.2	-31.0	0.99	0.60	159
河坝102	T _{1f}	5 167~5 182	反序	-29.2	-29.4	-33.6	-28.5	1.00	0.49	203
河坝104	T _{1f}	5 397~5 410	反序	-28.4	-30.2	-30.3	-33.9	0.99	0.97	102
河坝2-7-1	T _{1f}	—	反序	-29.3	-31.5	-33.5	—	0.99	1.10	90
金溪1	T _{1f}	4 557~4 611	反序	-31.6	-34.3	-35.4	-31.4	0.99	0.77	130
金溪1	T _{1f}	—	反序	-31.5	-35.8	-37.5	—	0.99	0.82	120

通南巴构造带地处米仓山—大巴山前陆冲断带前缘,受中、晚喜马拉雅期南大巴山向前陆挤压的影响,该构造带在先期北东向构造的基础上,发育了一组北西向的逆冲和反冲断裂,与下部断裂系统连接,且错断了早期北东向断裂。这些断裂沟通了志留系与二叠系和中生界,导致下志留统龙马溪组气源气上窜,混入下三叠统飞仙关组来自龙潭组气源的气藏中。志留系气源气所占比例可能不高,只使得部分天然气中甲烷碳同位素稍有变轻。但由于其 C_{2+} 重烃相对丰富,一定量的该气源气与龙潭组干气相混合,便可使得混合气的 $\delta^{13}C_2$ 值显著变小,形成 $\delta^{13}C_1 > \delta^{13}C_2$ 反序分布,同时,造成天然气湿度增高,且达到标志其气源的 $\delta^{13}C_3$ 和 $\delta^{13}C_4$ 检出限。

4 CO_2 与 H_2S 成因关系

4.1 CO_2 与 H_2S 的含量关系

川东北大普光、元坝及通南巴地区的飞仙关组和长兴组天然气中非烃气的组成变化很大。 H_2S 含量低者在 0.1% 之下,高者可达 60% 左右, CO_2 含量变化也如此,主要在 0.1% ~ 39%。其中,大普光、元坝地区的孔洞型气藏中这两种非烃气大都较丰富, H_2S 和 CO_2 的含量分别为 1.1% ~ 62.2% 和 1.6% ~ 38.9%,而它们在通南巴及大普光地区的裂缝型气藏中很少,分别为 0 ~ 1.2% 和 0.1% ~ 4.5%。这种差别是因前者发生过 TSR 作用所致。川东北地区天然气中高含量 H_2S 的成因前人已做过大量研究^[6-9],无疑来源于 TSR 作用,是烃类与硫酸根离子反应的产物。本文重点探讨富含 H_2S (>1%) 天然气中 CO_2 的成因与来源。

如图 7 所示,大普光和元坝等地区的飞仙关组和长兴组天然气中, CO_2 与 H_2S 的含量并非为单一的线性正相关关系,更不是 TSR 反应式中理论上的 1:1 定量关系[烃类 + $SO_4^{2-} \rightarrow CO_2(HCO_3^-) + H_2S(HS^-) + H_2O + \text{固体沥青}$],而是呈两个分布区带。一个分布带中 CO_2 含量远低于 H_2S ,两者比值小于 1,低者只有 0.2 左右。而另一分布带中 CO_2 含量显著高于 H_2S ,比值大于 1,高者可达 8.0 上下。大普光地区的气样在两个区带都有分布,而元坝地区的样品点则基本落在后一个区带。这表明一些高丰度 H_2S 气藏中 CO_2 并不多,相反,富含 CO_2 的气藏中 H_2S 含量不是很高,反映两种非烃气在成因关系上具有多样性。

4.2 CO_2 与 H_2S 的成因关系

天然气中 CO_2 具有多种成因与来源,对于研究区富含 H_2S 的飞仙关组和长兴组碳酸盐岩气藏而言,应

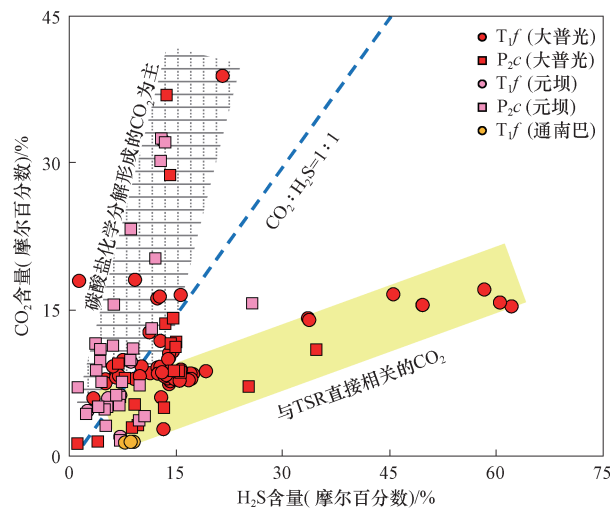


图 7 川东北地区飞仙关组—长兴组天然气中 H_2S 与 CO_2 含量相关变化

Fig. 7 H_2S vs. CO_2 diagram of gases from the Feixianguan-Changxing Formations, northeastern Sichuan Basin

主要与 TSR 作用有关。但从上述 CO_2 与 H_2S 含量存在不同的变化关系看, CO_2 不只是在 TSR 反应中由烃类氧化而来,可能存在多种形成与演变途径,且涉及流体与岩石的相互作用,从而导致其含量的变化。

有关研究^[18,26]表明,在 TSR 作用过程中,由于围岩中存在 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等碱土金属离子,部分 CO_2 与之结合成碳酸盐的沉淀,形成自生方解石。大普光地区自生方解石的碳、氧同位素分析资料证实了这种观点。取自毛坝 3 井飞仙关组白云岩孔洞内充填的方解石碳同位素较轻, $\delta^{13}C$ 值变化在 $-8.9\% \sim -20.9\%$ (表 2),而围岩白云石的碳同位素较重, $\delta^{13}C$ 值为 -0.65% ,且其氧同位素也明显轻于围岩白云石,说明这些自生方解石掺入了有机成因的碳源。由于这种沉淀作用,在 TSR 作用体系中使得 CO_2 相对于 H_2S 明显减少,两者比值小于 1.0。同时,因 CO_2 与围岩溶解的碳酸根离子之间存在碳同位素的交换作用^[27],使得 CO_2 的 $\delta^{13}C$ 值不如预想的那样负。在所研究的 CO_2/H_2S 比值小于 1.0 的天然气中, CO_2 的 $\delta^{13}C$ 值变化较大,只有部分在 $-3\% \sim -8\%$ (图 8),大多在 $-3\% \sim 3\%$,说明大部分 CO_2 并不是直接由烃类氧化而来,可能是经由流体—岩石相互交换的产物。

另一方面,在 TSR 作用体系中,如果气藏中有过渡金属和碱金属离子存在,部分 H_2S 与之反应形成黄铁矿等矿物。此时,由于这些硫化物的沉淀通常是强的产酸反应^[18],碳酸盐岩围岩会出现部分溶解而释放出 CO_2 ,而 H_2S 相应减少,体系中两者比值在 1.0 以上。这种情况发生时,天然气中 CO_2 的碳同位素必然要变重。来源于碳酸盐分解的 CO_2 之 $\delta^{13}C$ 值一般在 $0 \pm 3\%$ 。从图 8 可看出, CO_2/H_2S 比值大于 1.0 的天

表 2 川东北地区大普光区块飞仙关组 – 长兴组方解石和白云石碳、氧同位素组成
Table 2 Carbon and oxygen isotopic compositions of calcite and dolomite from the Feixianguan-Changxing Formations in Puguang region, northeastern Sichuan Basin

井号	井段/m	层位	样品	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$	备注
毛坝 3	3 872.00 ~ 3 880.19	T_{1f}^4	方解石	-11.35	-7.70	方解石脉
毛坝 3	4 334.25 ~ 4 342.36	T_{1f}^2	方解石	-20.86	-6.09	孔洞充填方解石
毛坝 3	4 334.25 ~ 4 342.36	T_{1f}^2	方解石	-14.34	-6.29	孔洞充填方解石
毛坝 3	4 384.65 ~ 4 393.29	T_{1f}^1	方解石	-2.51	-5.66	方解石脉
毛坝 3	4 410.94 ~ 4 419.60	T_{1f}^1	方解石	-8.88	-5.60	孔洞充填方解石
毛坝 3	4 410.94 ~ 4 419.60	T_{1f}^1	白云石	-0.65	-4.95	白云岩围岩
毛坝 3	4 410.94 ~ 4 419.60	T_{1f}^1	方解石	-9.42	-5.69	孔洞充填方解石
毛坝 3	4 437.06 ~ 4 444.10	P_2c	方解石	-1.69	-6.41	方解石脉

然气中 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值大多在这个范围,且有随 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 比值增高而变重的趋势。因而,可推断在 CO_2 含量很高而 H_2S 相对较少的气藏中, CO_2 主要应由储岩中碳酸盐矿物的化学分解作用而来。

要指出的是,上述两种反应机制可能都会不同程度地存在于同一气藏中,因而其 CO_2 和 H_2S 的含量及碳同位素的组成是整个体系中多种相互作用的结果。至于它们的控制因素目前还不清楚。另外,因缺乏相关资料,目前尚无法在岩石学和岩石化学方面验证这些反应机制。

5 结论

1) 川东北地区大普光和元坝构造带的飞仙关组 – 长兴组孔洞型气藏主要为古油藏原油裂解气。其烷烃气中,乙烷含量较少,而丙烷相对较多,相应的 $\ln(C_1/C_2)$ 值较高(6 ~ 8), $\ln(C_2/C_3)$ 较低(< 3.0)。

通南巴及大普光构造带的同层系裂缝型气藏主要为烃源岩高温裂解气,具有 $\ln(C_1/C_2)$ 值较低(3.5 ~ 7.0)和 $\ln(C_2/C_3)$ 值较高(> 3.0)的组成特征。

2) 各构造带的飞仙关组 – 长兴组天然气中, C_1 和 C_2 及更高碳数的烷烃气存在碳同位素反序分布,原因可能不尽相同。对于通南巴地区的河坝场飞仙关组气藏,其烷烃气的这种反序分布,是由于龙潭组碳同位素重的过成熟干气混入碳同位素轻且湿度较高的志留系气源气所致。

3) 发生过 TSR 作用的飞仙关组 – 长兴组气藏中,呈高 CO_2 、低 H_2S 和低 CO_2 、高 H_2S 两种分布模式。它们的相对含量和碳同位素组成受气藏流体 – 岩石相互作用体系的控制。高含 H_2S 的气藏中, CO_2 主要来源于烃类的氧化,但经流体 – 岩石交换作用,碳同位素相对较轻;而在 CO_2 异常丰富的天然气中, CO_2 主要由储岩中碳酸盐的化学分解而来,其碳同位素较重。

参 考 文 献

[1] 马永生,蔡勋育,赵培荣,等. 四川盆地大中型天然气田分布特征与勘探方向[J]. 石油学报,2010,31(3):347 – 354.
Ma Yongsheng, Cai Xunyu, Zhao Peirong, et al. Distribution and further exploration of the large-medium sized gas fields in Sichuan Basin [J]. Acta Petrolei Sinica, 2010, 31(3): 347 – 354.

[2] 郭旭升,黄仁春,付孝悦,等. 四川盆地二叠系和三叠系礁滩天然气富集规律与勘探方向[J]. 石油与天然气地质,2014,35(3): 295 – 302.
Guo Xusheng, Huang Renchun, Fu Xiaoyue, et al. Gas accumulation and exploration direction of the Permian and Triassic reservoirs of reef-bank facies in Sichuan Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2014, 35(3): 295 – 302.

[3] 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.
Zhu Yangming, Wang Jibao, Hao Fang, et al. Geochemical characteristics and origin of natural gases from Xuanhan area, eastern Sichuan [J]. Chinese Journal of Geology, 2008, 43(3): 518 – 532.

[4] 郭彤楼. 元坝深层礁滩气田基本特征与成藏主控因素[J]. 天然气工业,2011,31(10):12 – 16.

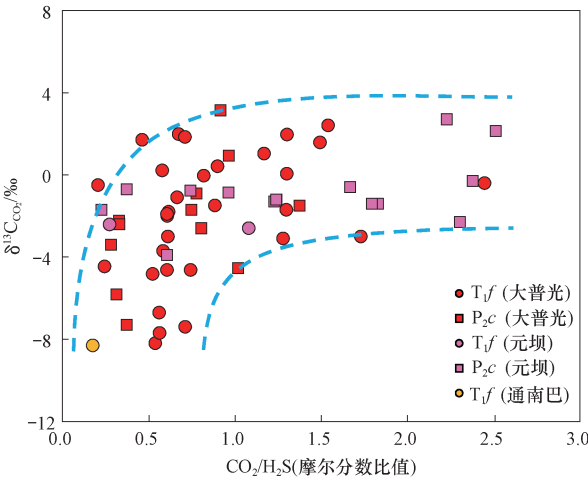


图 8 川东北地区飞仙关组 – 长兴组天然气中 CO_2 碳同位素值与 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 比值变化

Fig. 8 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ vs. $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ diagram of gases from the Feixianguan-Changxing Formations, northeastern Sichuan Basin

- Guo Tonglou. Basic characteristics of deep reef-bank reservoirs and major controlling factors of gas pools in the Yuanba gas field [J]. *Natural Gas Industry*, 2011, 31(10): 12–16.
- [5] 王强, 徐立恒, 陈践发. 川东北地区大中型气藏天然气特征及气源[J]. *石油与天然气地质*, 2011, 32(6): 867–872, 881.
- Wang Qiang, Xu Liheng, Chen Jianfa. Characteristics and origin of natural gas in large- and medium-sized gas reservoirs in northeast Sichuan Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2011, 32(6): 867–872, 881.
- [6] Hao Fang, Guo Tonglou, Zhu Yangming, 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(5): 611–637.
- [7] 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 in the Feixianguan Formation of northeastern Sichuan Basin, China [J]. *Science in China(Series D)*, 2005, 35(11): 1037–1046.
- [8] Cai Chunfang, Li Kaikai, Zhu Yangming, et al. TSR origin of sulfur in Permian and Triassic reservoir bitumen, East Sichuan [J]. *Organic Geochemistry*, 2010, 41(9): 871–878.
- [9] 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.
- [10] Prinzhofer A A, Huc A Y. Genetic and post-genetic molecular and isotopic fractionations in natural gases [J]. *Chemical Geology*, 1995, 126(2): 281–290.
- [11] Behar F, Kressmann S, Rudkiewicz J L, et al. Experimental simulation in a confined system and kinetic modeling of kerogen and oil cracking [J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 19(1–3): 173–189.
- [12] 赵孟军, 张水昌, 廖志勤. 原油裂解气在天然气勘探中的意义[J]. *石油勘探与开发*, 2001, 28(4): 47–49.
- Zhao Mengjun, Zhang Shuichang, Liao Zhiqin. The cracking gas from crude oil and its significance in gas exploration [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2001, 28(4): 47–49.
- [13] 朱扬明, 李颖, 郝芳, 等. 四川盆地东北部海、陆相储层沥青质组成特征及来源[J]. *岩石学报*, 2012, 28(3): 870–878.
- Zhu Yangming, Li Ying, Hao Fang, et al. Compositional characteristics and origin of marine and terrestrial solid reservoir bitumen in the northeast Sichuan Basin [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2012, 28(3): 870–878.
- [14] Schenk H J, Primio R D, Horsfield B. The conversion of oil into gas in petroleum reservoirs (Part 1): Comparative kinetic investigation of gas generation from crude oils of lacustrine, marine and fluviodeltaic origin by programmed-temperature closed-system pyrolysis [J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 26(7/8): 467–481.
- [15] Hill R J, Tang Y, Kaplan I R. Insights into oil cracking based on laboratory experiments [J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34(12): 1651–1672.
- [16] Pepper A S, Dodd T A. Simple kinetic models of petroleum formation (Part II): oil-gas cracking [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 1995, 12(3): 321–340.
- [17] Guo Liguang, Xian Xianming, Tian Hui, et al. Distinguishing gases derived from oil cracking and kerogen maturation: Insights from laboratory pyrolysis experiments [J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(10): 1074–1084.
- [18] Machel H G, Krouse H R, Sassen R. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction [J]. *Applied Geochemistry*, 1995, 10(4): 373–389.
- [19] 赵文智, 王兆云, 张水昌, 等. 不同地质环境下原油裂解生气条件[J]. *中国科学(D 辑)*, 2007, 37(增刊 II): 63–68.
- Zhao Wenzhi, Wang Zhaoyun, Zhang Shuichang, et al. Cracking conditions of crude oil under different geological environments [J]. *Science in China(Series D)*, 2007, 37(S2): 63–68.
- [20] 戴金星, 夏新宇, 秦胜飞, 等. 中国有机烷烃气碳同位素系列倒转的成因[J]. *石油与天然气地质*, 2003, 24(1): 1–6.
- Dai Jinxing, Xia Xinyu, Qin Shengfei, et al. Causation of partly reversed orders of $\delta^{13}C$ in biogenic alkane gas in China [J]. *Oil & Gas Geology*, 2003, 24(1): 1–6.
- [21] Rodriguez N D, Philp R P. Geochemical characterization of gases from the Mississippian Barnett Shale, Fort Worth Basin, Texas [J]. *AAPG Bulletin*, 2010, 94(11): 1641–1656.
- [22] Tilley B, McLellan S, Hiebert S, et al. Gas isotope reversals in gas reservoirs of the western Canadian Foothills: Mature shale gases in disguise [J]. *AAPG Bulletin*, 2011, 95(8): 1399–1422.
- [23] Xia Xinyu, James Chen, Robert Braun, et al. Isotopic reversals with respect to maturity trends due to mixing of primary and secondary products in source rocks [J]. *Chemical Geology*, 2013, 339(S I): 205–212.
- [24] Sherwood L B, Westgate T D, Ward J A, et al. Abiogenic formation of alkanes in the Earth's crust as a minor source for global hydrocarbon reservoirs [J]. *Nature*, 2002, 416(6880): 522–524.
- [25] 戴金星, 倪云燕, 黄士鹏. 四川盆地黄龙组烷烃气碳同位素倒转成因的探讨[J]. *石油学报*, 2010, 31(5): 710–717.
- Dai Jinxing, Ni Yunyan, Huang Shipeng. Discussion on the carbon isotopic reversal of alkane gases from the Huanglong Formation in the Sichuan Basin, China [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2010, 31(5): 710–717.
- [26] Machel H G. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings-old and new insights [J]. *Sedimentary Geology*, 2001, 140(1–2): 143–175.
- [27] Krouse H R, Vial 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(6172): 415–419.

(编辑 李 军)