

文章编号: 1000-0747(2018)04-0588-10 DOI: 10.11698/PED.2018.04.05

四川盆地超深层天然气地球化学特征

戴金星, 倪云燕, 秦胜飞, 黄士鹏, 彭威龙, 韩文学

(中国石油勘探开发研究院, 北京 100083)

基金项目: 国家油气科技重大专项(2016ZX05007-001); 中国石油天然气股份有限公司科技管理部项目(2014B-0608)

摘要: 对四川盆地 38 口井超深层(埋深大于 6 000 m)天然气组分及其地球化学特征进行分析, 以判明超深层天然气成因。四川盆地超深层天然气组分具如下特征: 甲烷占绝对优势, 含量最高达 99.56%, 平均 86.67%; 乙烷含量低, 平均为 0.13%; 几乎没有丙、丁烷, 为干气, 属过成熟度气。硫化氢含量最高为 25.21%, 平均为 5.45%; 烷烃气碳同位素组成为: $\delta^{13}\text{C}_1$ 值从 -33.6‰ 变化至 -26.7‰, $\delta^{13}\text{C}_2$ 值从 -32.9‰ 变化至 -22.1‰, 绝大部分没有倒转而主要为正碳同位素组成系列。烷烃气氢同位素组成为: δD_1 值从 -156‰ 变化至 -113‰, 少量井 δD_2 值从 -103‰ 变化至 -89‰。二氧化碳碳同位素组成为: $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值从 -17.2‰ 变化至 1.9‰, 绝大部分在 $0\pm 3\%$ 范围。根据 $\delta^{13}\text{C}_1$ - $\delta^{13}\text{C}_2$ - $\delta^{13}\text{C}_3$ 鉴别图版, 盆地超深层烷烃气除个别井外绝大部分为煤成气。根据二氧化碳成因鉴别图和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值, 判定除个别井外, 超深层二氧化碳绝大部分为碳酸盐岩变质成因。龙岗气田和元坝气田超深层硫化氢为非生物还原型(热化学硫酸盐还原成因), 双探号井的超深层硫化氢可能为裂解型(硫酸盐热裂解成因)。图 8 表 1 参 74

关键词: 四川盆地; 超深层; 煤成气; 硫化氢; 地球化学; 龙岗气田; 元坝气田

中图分类号: TE122.2

文献标识码: A

Geochemical characteristics of ultra-deep natural gas in the Sichuan Basin, SW China

DAI Jinxing, NI Yunyan, QIN Shengfei, HUANG Shipeng, PENG Weilong, HAN Wenxue

(Research Institute of Petroleum Exploration & Development, PetroChina, Beijing 100083)

Abstract: The natural gas components and geochemistry of 50 ultra-deep gas wells (buried depth greater than 6000 m) in the Sichuan Basin were analyzed to determine the genesis of ultra-deep natural gas in the basin. The natural gas components of the basin have the following characteristics: Methane has an absolute advantage, which can be up to 99.56% with an average of 86.6%; ethane is low, with an average of 0.13%; there is nearly no propane and butane. So it is dry gas at over-mature thermal stage. The content of H_2S can be up to 25.21%, with an average of 5.45%. The alkane gas isotopes are: The carbon isotope varies from -32.3‰ to -26.7‰ for methane and from -32.9‰ to -22.1‰ for ethane. There is nearly no carbon isotopic reversal among methane and its homologues. Hydrogen isotope varies from -156‰ to -114‰ for methane, and from -103‰ to -89‰ for some ethane. The carbon isotope of CO_2 varies from -17.2‰ to 1.9‰ and most of them fall within the range of $0\pm 3\%$. According to the $\delta^{13}\text{C}_1$ - $\delta^{13}\text{C}_2$ - $\delta^{13}\text{C}_3$ plot, except some wells, all other ultra-deep gas wells are dominated by coal-derived gas. Based on the CO_2 origin distinguishing plot and $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, except individual wells, most of the ultra-deep CO_2 are of carbonate metamorphic origin. H_2S in the ultra-deep layer of Longgang and Yuanba gas fields belongs to thermochemical sulfate reduction (TSR), while H_2S from Well Shuangtan belongs to thermal decomposition of sulfides (TDS).

Key words: Sichuan Basin; ultra-deep gas; coal-derived gas; H_2S ; geochemistry; Longgang gas field; Yuanba gas field

引用: 戴金星, 倪云燕, 秦胜飞, 等. 四川盆地超深层天然气地球化学特征[J]. 石油勘探与开发, 2018, 45(4): 588-597.
DAI Jinxing, NI Yunyan, QIN Shengfei, et al. Geochemical characteristics of ultra-deep natural gas in the Sichuan Basin, SW China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2018, 45(4): 588-597.

0 引言

中国以往的油气勘探开发主要集中在中、浅层, 但目前其勘探开发程度已很高, 油气潜力下降。深层和超深层勘探开发程度还较低, 油气潜力巨大, 成为目前油气勘探开发的重要接替领域, 尤其是天然气。有关深层和超深层的定义, 不同国家、不同机构和不同学者有所不同。据 2005 年中国矿产储量委员会《石

油天然气储量计算规范》^[1], 将埋深 3 500~4 500 m 定义为深层, 大于 4 500 m 定义为超深层; 中国钻井工程领域把埋深 4 500~6 000 m 称为深层, 大于 6 000 m 称为超深层。欧美大部分学者把埋深大于 4 500 m 的层系称为深层, 因为在平均地温梯度为 2.5~3.0 °C/100 m 时, 当深度为 4 000~5 000 m 时, 大量液态烃的生成趋于结束而转变为生成气态烃^[2], 李小地也持此观点^[3], 妥进才等也认为深层指深度大于 4 500 m^[4], 刘文汇等

指出“深层气是指储于4 500 m以深的天然气”^[5], Samvelov把深度大于4 000 m称为深层^[6]。许多学者指出深层的深度标准应该考虑所处盆地的地温梯度大小^[7-8],在地温梯度高的盆地,深层的深度相对为浅;在地温梯度低的盆地,深层的深度相对为深。松辽盆地平均地温梯度为3.7 °C/100 m,最高达6.1 °C/100 m^[9],华北盆地平均地温梯度为3.58 °C/100 m^[10],故中国东部地区深层深度门槛值为3 500 m,超深层门槛值为4 500 m^[8];中国西部塔里木盆地平均地温梯度为(2.26±0.30) °C/100 m^[11],故深层深度门槛值为4 500 m,超深层门槛值为6 500 m^[8]。四川盆地平均地温梯度为2.28 °C/100 m^[12],与塔里木盆地几乎一致,故其深层与超深层的深度门槛值与塔里木盆地一样。

由于中国东部盆地地温梯度高、中西部盆地地温梯度低,故东部和中西部盆地深层和超深层的深度标准有别,赵文智等^[13]认为中国东部地区埋深3 500 m以深为深层,深度值大于4 500 m为超深层;西部地区埋深4 500~5 500 m为深层,深度值大于5 500 m为超深层。王招明等基于库车坳陷勘探实践,认为埋深大于6 500 m为超深层^[14]。冯佳睿等认为埋深大于7 000 m为超深层^[15]。肖德铭等认为松辽盆地北部深层指下白垩统泉头组二段以下至基底各层^[16],中国石油学会把中国东部地区前新生界定义为深层,中国西部地区古生界以下地层定义为深层^[8]。Mieleniexsk认为生油窗以下的天然气统称深层气^[17]。何治亮等、李忠和孙玮等认为中国中西部含油气盆地中,深层一般对应深度范围为4 500~6 000 m,超深层埋深大于6 000 m^[18-20]。作者支持何治亮、李忠的深层和超深层的深度划分标准。

四川盆地老关庙中二叠统气藏(7 153.5~7 175.0 m)是中国最早发现的超深层气藏^[21]。美国阿纳达科盆地Mills Ranch气田曾是世界上最深气田,在下奥陶统碳酸盐岩7 663~8 083 m深度范围探明储量为 $365 \times 10^8 \text{ m}^3$ ^[22]。截至2016年年底,世界共发现埋深大于6 000 m的工业性油气田52个,美国墨西哥湾盆地Merganser深水气田是目前世界最深的气田^[23],深度为8 547 m,储量仅 $21.89 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。中国最深气田为塔里木盆地克深气田,该气田克深9气藏平均井深7 785 m;克深902井深8 038 m,在未进行储集层改造条件下用5 mm油嘴产气 $30 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ ^[24]。

1 四川盆地天然气地质概况

四川盆地是在克拉通基础上发育的大型叠合含气盆地,面积约 $18 \times 10^4 \text{ km}^2$ 。四川盆地也是世界上最早

勘探开发天然气的盆地之一,早在中国秦汉时期就出现了人工钻盐井,且伴随天然气产出^[25]。威远气田是中国储集层时代最老的震旦系气田。2016年盆地产天然气 $300.19 \times 10^8 \text{ m}^3$,其中页岩气 $78.82 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。截至2016年年底,盆地共发现气田131个(包括页岩气田3个),其中大气田21个(见图1),探明天然气地质储量 $37 544 \times 10^8 \text{ m}^3$ (其中页岩气 $5 441 \times 10^8 \text{ m}^3$),仅为盆地天然气总资源量 $38.11 \times 10^{12} \text{ m}^3$ 的9.85%,说明盆地天然气勘探的潜力还很大。盆地工业性油气层系多,常规、致密油气产层25个(海相18个),页岩气产层2个,是中国迄今发现工业性油气层系最多的盆地。前人认为四川盆地有8个超深层大气田的观点值得商榷,因为他们把四川盆地超深层的门槛值定为4 500 m显然过小了^[26]。元坝气田和龙岗气田为储集层深度大于6 000 m的两个超深层大气田。最近,川西地区双探3井在超深层7 569.0~7 601.5 m泥盆系观雾山组获得工业气流,填补了中国泥盆系无工业气藏的空白。

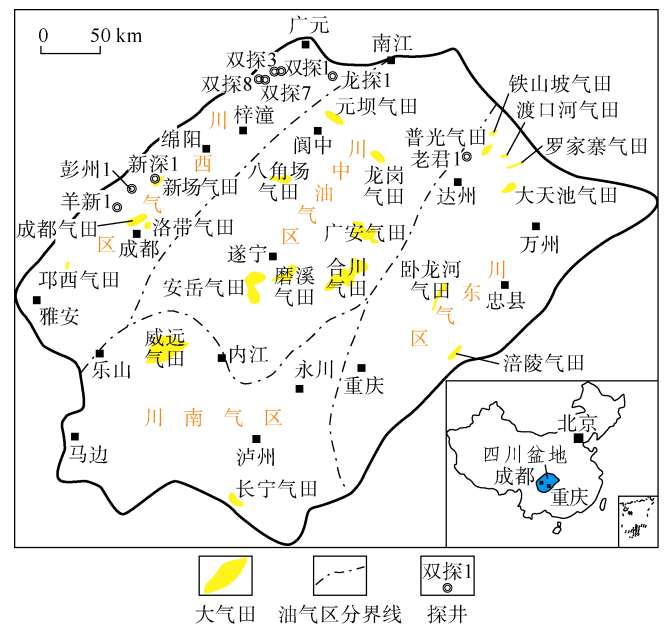
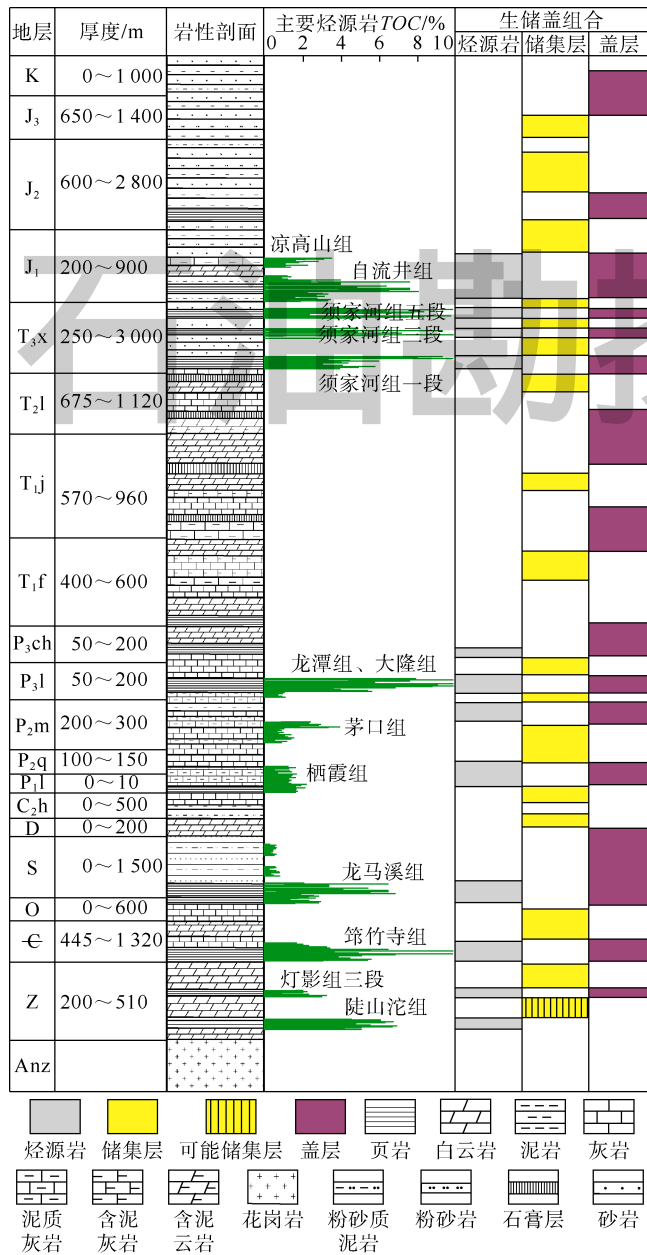


图1 四川盆地大气田分布图

四川盆地由基底和沉积盖层二元结构组成,前震旦系基底之上的沉积盖层总厚度为6 000~10 000 m,盖层由海相地层和陆相地层叠合而成。震旦系至中三叠统主要发育海相地层,厚2 000~5 000 m,盆地绝大部分气源岩(主要为震旦系陡山沱组(Z_1d)、寒武系筇竹寺组($-C_1q$)、志留系龙马溪组(S_1l)、二叠系龙潭组(P_3l)和大隆组(P_3d))和气层分布在这套地层中。中三叠统以上为陆相碎屑岩地层,厚2 000~5 000 m,其中上三叠统须家河组(T_3x)煤系、下侏罗统凉高山组(J_1l)和自流井组(J_1z)湖相暗色泥岩为主要

烃源岩,四川盆地少量石油与下侏罗统相关。四川盆地油气生储盖组合如图2所示。



T_{2l}—中三叠统雷口坡组; T_{1j}—下三叠统嘉陵江组; T_{1f}—下三叠统飞仙关组; P_{3ch}—上二叠统长兴组; P_{2m}—中二叠统茅口组; P_{2q}—中二叠统栖霞组; P_{1l}—下二叠统梁山组; C_{2h}—中石炭统黄龙组

图2 四川盆地生储盖层综合柱状图

2 天然气的组分特征

四川盆地超深层天然气主要发现于龙岗和元坝大气田(见图1),尽管在普光大气田有个别井(普光9、普光10井)已钻入超深层,但井深主要在5 259 m左右^[26],处于深层大气田范围。由表1可见,区域探井均为超深层气井,超深层气最新层位为中三叠统雷口坡组(彭州1、新深1、羊新1井),最老层位为下寒

武统龙王庙组(Є_{1l},龙探1井),龙岗大气田和元坝大气田超深层天然气储集层为长兴组和飞仙关组。所有超深层气的储集层岩性均为碳酸盐岩。

由表1和图3可见:超深层天然气的烷烃气中甲烷占绝对优势,根据38口井资料分析,甲烷含量最高的占99.56%(双探7井),最低的占53.25%(元坝1井),平均为86.67%;乙烷含量很低,最高的占1.05%(元坝12井),最低的仅占0.01%(老君1),平均为0.13%;丙烷含量有35个样品为0,个别井达0.29%(普光9井);丁烷46个样品含量为0。由此可见,四川盆地超深层天然气均为干气,乙烷含量低,丙、丁烷几乎没有,这与处于超深层成熟度高,乙烷、丙烷、丁烷被裂解有关。氮的含量一般较低,最高为15.06%(元坝221井),最低为0.01%(龙岗9井),平均为1.84%。CO₂含量最高的为40.05%(龙岗39井),最低为0.07%(元坝222井),平均7.72%。H₂S含量最高为25.21%(老君1井),最低为0.02%(双探1井),平均为5.45%。

3 碳氢同位素组成

由表1可见四川盆地超深层所有井烷烃气中最常见组分为甲烷和乙烷,所以烷烃气碳氢同位素组成主要为 $\delta^{13}C_1$ 、 $\delta^{13}C_2$ 和 δD_1 ,碳氢同位素组成信息非常有限,使得天然气成因类型鉴别难度增加。

3.1 烷烃气碳同位素组成

由表1可见: $\delta^{13}C_1$ 值从-33.6‰(新深1井)变化至-26.7‰(双探8井), $\delta^{13}C_2$ 值从-32.9‰(羊新1井)变化至-22.1‰(龙岗8井)。从图4可知绝大部分天然气为原生型天然气^[27-32],可用其碳同位素值进行气源对比。

3.2 烷烃气氢同位素组成

由表1可见: δD_1 值从-156‰(元坝221井)变化至-113‰(元坝12井),只有4个样品检测到 δD_2 值,从-103‰(元坝222井)变化至-89‰(普光9井)。

3.3 二氧化碳碳同位素组成

由表1可见: $\delta^{13}C_{CO_2}$ 值从-17.2‰(龙岗1井)变化至1.9‰(龙岗61井),中国天然气 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 值从-39‰变化至7‰^[33],曾认为世界天然气 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 值变化范围为-42‰~27‰^[34],最近有学者发现其变化范围更大,为-55.2‰~45.0‰^[35],因此,四川盆地超深层天然气 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 值变化范围比前人统计的中国乃至世界的变化范围要小得多。

4 天然气的成因

4.1 烷烃气的成因

把表1中 $\delta^{13}C_1$ 、 $\delta^{13}C_2$ 和 $\delta^{13}C_3$ 各值投入图5中,

表1 四川盆地超深层气井天然气地球化学参数^[27-29]

气田/地区	井位	地层	深度/m	气组分/%								湿度/ %	$\delta^{13}\text{C}(\text{VPDB})/\text{‰}$				$\delta\text{D}(\text{VSMOW})/\text{‰}$		参考文献
				CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀	N ₂	CO ₂	H ₂ S		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	
	龙岗1	P ₃ ch	6 202~6 240	92.33	0.07	0.090	0	0	0.70	4.41	0.17	-29.4	-24.3	-17.2					
	龙岗3	P ₃ ch	6 390~6 408	77.48	0.07	0.010	0	0	1.53	20.21	0.10	-29.2		-2.3					
	龙岗8	P ₃ ch	6 713~6 731	83.80	0.05	0	0	0	0.25	8.63	7.24	0.06	-29.0	-22.1	1.6				
	龙岗12	T ₁ f	6 130	97.01	0.12	0	0	0	0.49	2.37	0.12	-30.4	-27.6						
	龙岗29	P ₃ ch	6 020~6 244	88.52	0.10	0.010	0	0	1.46	4.98	4.78	0.12	-29.3	-25.3	-1.5				
	龙岗39	P ₃ ch	6 459~6 490	58.29	0.05	0.010	0	0	0.42	40.05	0.92	0.10	-30.3	-23.8	0.4				
	龙岗61	T ₁ f	6 261~6 330	94.95	0.08	0	0	0	0.09	1.84	3.01	0.08	-27.4	-22.2	1.9				
	龙岗62	P ₃ ch	6 351~6 480	89.86	0.03	0.030	0	0	0.22	4.23	5.61	0.07	-26.9	-29.7	0.6		本		
龙岗	龙岗001-2	P ₃ ch	6 735~6 828	93.88	0.06	0	0	0	2.28	3.76	0.06	-28.8	-25.4	-9.7			文		
	龙岗001-3	P ₃ ch	6 353	88.80	0.04	0	0	0	0.44	5.35	5.36	0.05	-30.1	-30.8	0.9				
	龙岗001-6	T ₁ f	6 090	95.05	0.07	0	0	0	1.15	2.47	1.22	0.08	-28.2	-25.1	-3.9	-115			
	龙岗001-7	T ₁ f	6 006	94.89	0.06	0	0	0	1.10	2.98	0.06	-29.3	-25.7	0.4	-115				
	龙岗1	T ₁ f	6 055~6 124	94.48	0.06	0	0	0	1.19	2.89	0.06	-30.0	-25.8	-1.8					
	龙岗2	T ₁ f ₁₋₃	6 011	79.39	0.04	0.010	0	0	3.52	1.93	14.96	0.06	-29.4	-23.9					
	龙岗001-2	P ₃ ch	6 938~7 286	92.37	0.06	0	0	0	0.40	4.49	0.06	-29.7	-26.3	-0.9					
龙岗001-8-1	P ₃ ch	6 261~6 364	93.59	0.07	0	0	0	0.41	3.70	0.07	-29.7	-26.9	-2.4						
	龙岗1	P ₃ ch	6 202~6 204	92.33	0.07	0	0	0	0.70	4.40	2.50	0.08	-29.4	-22.7					
	龙岗9	P ₃ ch	6 353~6 373	63.50	0.26	0.040	0	0	0.01	30	6.19	0.47	-31.7	-22.7	0.7				
	龙岗11	P ₃ ch	6 045~6 143	84.53	0.07	0.010	0	0	0.17	6.08	9.11	0.09	-27.8	-27.0					
元坝	元坝1	P ₃ ch ₂	7 081~7 150	53.25	0.09	0	0	0	3.04	30.20	13.33	0.17	-30.2	-27.6			[27]		
	元坝2	P ₃ ch ₂	6 545~6 593	87.12	0.03	0	0	0	0.65	7.61	4.59	0.03	-30.5						
	元坝11	P ₃ ch ₂	6 797~6 917	80.55	0.05	0	0	0	0.23	11.80	7.37	0.06	-27.9	-25.2	-114				
	元坝101	P ₃ ch ₂	6 955~7 023	83.35	0.03	0	0	0	2.63	9.46	4.53	0.04	-28.4		-114				
	元坝1	T ₁ f ₂	6 787~6 799	78.30	0.05	0.250	0.016	0.010	12.82	7.70	0.20	0.38	-27.5	-20.7	0.9			[28]	
	元坝2	P ₃ ch ₂	6 445~6 593	87.12	0.03	0	0	0	0.65	7.61	4.54	0.03	-30.5						
	元坝27	P ₃ ch ₂	7 367	90.71	0.04	0	0	0	0.83	3.12	5.14	0.04	-28.9	-26.6	-10.9				
	元坝221	P ₃ ch ₂	6 686~6 720	61.98	0.04	0	0	0	15.06	22.90	0.06	-29.2	-28.6	-26.9	-0.4	-156			
	元坝222	P ₃ ch ₂	7 020~7 030	99.15	0.47	0.020	0	0	0.28	0.07	0.49	-30.9	-29.7	-29.0	-8.1	-131	-103		[29]
	元坝273	P ₃ ch ₂	6 811~6 880	92.57	0.05	0	0	0	0.84	6.04	0.44	0.05	-28.6	-25.4	-0.5	-127			
元坝224	P ₃ ch ₂	6 625~6 636	86.17	0.06	0	0	0	4.68	6.67	0.07	-28.3	-25.9	-1.0	-129					
	元坝1-侧1	T ₁ f	7 330~7 367	86.23	0.04	0	0	0	0.30	6.22	0.05	-28.9	-25.3	-2.4					
	元坝101	P ₃ ch	6 955~7 022	83.30	0.03	0	0	0	2.63	9.46	0.04	-28.4		-114					
	元坝12	T ₁ f ₂	6 456~6 555	95.24	1.05	0.100	0.010	0.010	0.75	2.30	1.19	-27.9		-113					
	元坝2	P ₃ ch	6 545~6 592	90.72	0.21	0	0	0	0.71	8.36	0.23	-29.7							
普光	普光9	P ₃ ch	6 110~6 130	84.24	0.58	0.290	0.09	0.070	0.12	13.67	1.02	-30.0	-31.5	-1.3	-122	-89			
	普光10	T ₁ f ₃	6 080~6 164	88.51	0.14	0	0	0	0.64	10.71	0.16	-29.6							
	双探1	P ₂ m	6 853~6 881	95.23	0.15	0	0	0	2.20	2.38	0.02	0.16	-30.4	-26.1					
	双探1	P ₂ q	7 112~7 308	96.65	0.10	0	0	0	0.87	2.00	0.34	0.10	-31.1	-25.6					
	双探3	P ₂ q	7 443~7 488	91.27	0.10	0.002	0	0	5.47	1.88	0.11	-30.0	-27.6	-135			本		
	双探3	D ₂ g	7 569~7 601	96.96	0.23	0.010	0	0	0.61	2.12	0.25	-32.3	-28.4	-139			文		
	双探3	D ₂ g	7 569~7 601	96.97	0.23	0	0	0	0.58	2.18	0.24	-31.2	-27.3						
	双探7	C ₁ z— D ₂ g	7 716~7 723 7 731~7 761	95.72	0.10	0	0	0	0.87	2.70	0.17	0.10							
	双探7	P ₃ ch	6 921~6 929	99.56	0.09	0	0	0	0.19	0.13	0.09	-28.8							
区探井区	双探8	P ₂ q	7 312~7 329 7 332~7 346	97.18	0.10	0	0	0	0.52	1.77	0.41	0.10	-29.9						
	龙探1	-C ₁ l	6 657~6 663										-29.5						
													-30.0						
	老君1	T ₁ f	6 020~6 080	60.85	0.16	0.050	0.01	0.010	6.87	32.04	0.34	-29.2		-1.6					
	老君1	P ₃ ch	6 181~6 191	86.16	0.03	0	0	0	3.18	0.39	9.64	0.03	-29.8	-24.8	-2.2			[28]	
	老君1	P ₃ ch	6 230~6 244	62.32	0.01	0	0	0	7.14	0.87	25.21	0.02	-29.7		-3.4				
	彭州1	T ₂ l ₄	6 050	90.29	0.12	0	0	0	1.25	4.59	3.72	0.13	-31.6	-26.4	-22.8	-140	-97		
	新深1	T ₂ l ₄	6 241	89.19	0.34	0	0	0	0.95	9.48	0.38	-33.6	-30.8	-24.4	-148	-102	本		
	羊新1	T ₂ l ₄	6 313	92.39	0.12	0	0	0	0.65	6.82	0.13	-31.7	-32.9	-136			文		
												-31.8	-32.6	-138					

注：D₂g—中泥盆统观雾山组；C₁z—下石炭统总长沟组

同时根据表1按龙岗气田、元坝气田、普光气田和区探井分别讨论各烷烃气的成因。

由图5可知，除龙岗62和龙岗001-3两口井碳同位素组成倒转外，龙岗气田的烷烃气均为煤成气。胡

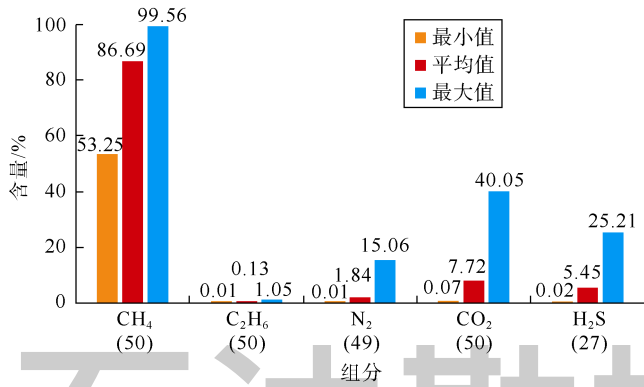


图3 四川盆地超深层天然气组分及含量(括号内数字为样品数)

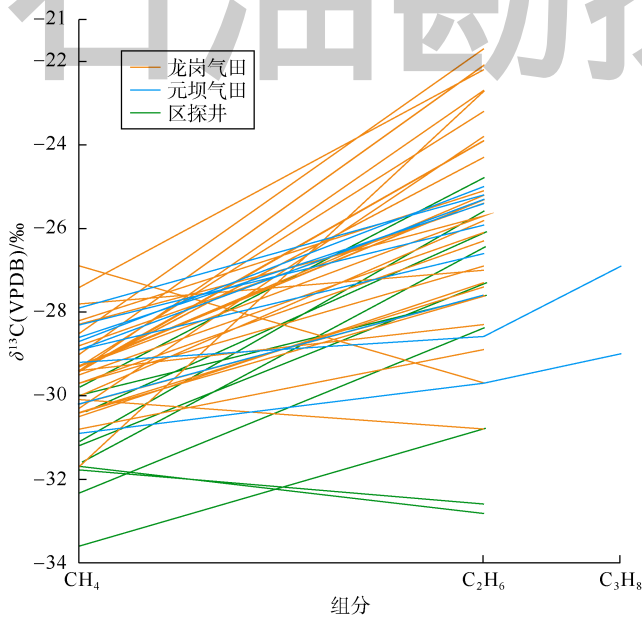


图4 四川盆地超深层天然气碳同位素组成系列类型

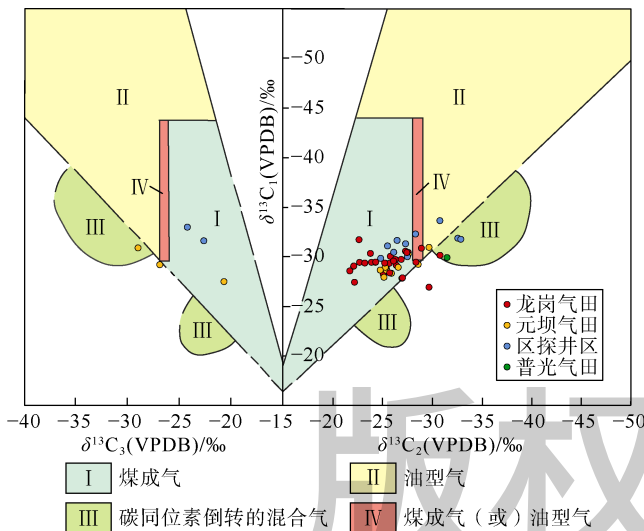


图5 四川盆地超深层天然气 $\delta^{13}C_1$ - $\delta^{13}C_2$ - $\delta^{13}C_3$ 鉴别图^[36]

国艺等^[27]和秦胜飞等^[30]研究也认为是煤成气；赵文智等^[37]指出龙岗台内礁滩天然气是单一的煤成气聚集，储集中发育浸染状沥青。导致烷烃气碳同位素组成倒转

的可能因素有^[32,38]：①天然气运移过程中同位素的分馏效应；②某一烷烃气组分被细菌氧化；③有机气和无机气的混合；④煤成气和油型气的混合；⑤同一类型成熟度不同的两个层段烃源岩生成气的混合；⑥同一层段烃源岩在不同成熟度生成气的混合。由于龙岗62和龙岗001-3两口井天然气组分特征不支持第②种因素；四川盆地稀有气体均为壳源气^[39]，不支持第③种因素；该气田天然气以煤成气为主体，不支持第④—⑥种因素，故导致这两口井碳同位素组成倒转的因素可能与煤成气运移过程中碳同位素组成分馏有关，即由于分馏效应使正碳同位素组成系列的煤成气发生倒转。

由表1可知，元坝气田的烷烃气，凡是有 $\delta^{13}C_1$ 、 $\delta^{13}C_2$ 或 $\delta^{13}C_3$ 值的，均属正碳同位素组成系列，故是原生型烷烃气，未受次生改造和混合。由图5可见，元坝气田烷烃气主要是煤成气，仅有元坝221和元坝222井显示出油型气特征。关于元坝气田烷烃气成因与烃源岩许多学者有不同观点，一种观点与笔者观点相同，认为烷烃气主要是煤成气，也有少量油型气^[27,40]。元坝3井在龙潭组下部有较多暗色泥岩和泥灰岩，TOC值大于0.5%的层段厚度达70m；在距气田不远的东南部仪陇附近的龙潭组煤层达3组^[27]，说明存在形成煤成气的烃源岩条件。另一种观点认为烷烃气主要是原油裂解而成的油型气^[29,41-43]，烃源岩以大隆组和龙潭组(吴家坪组(P_{3w}))为主，TOC值为0.27%~7.20%，元坝3井龙潭组干酪根 $\delta^{13}C$ 在-27.8‰~-24.9‰，平均为-26.8‰，有机质以混合型为主^[44-45]。还有学者根据氦同位素特征，判定元坝气藏气源可能是震旦系或下寒武统筇竹寺组形成原油的裂解气^[46]。笔者认为元坝气田的烷烃气以煤成气为主，还有少许油型气，气源岩应为龙潭组(吴家坪组)和大隆组。元坝3井龙潭组干酪根 $\delta^{13}C$ 值与Redding等^[47]划分的III型干酪根 $\delta^{13}C$ 值-26.6‰~-25.4‰基本相当，故元坝气田龙潭组或吴家坪组烃源岩不是混合型而是腐殖型而利于生气。根据表1中 $\delta^{13}C_1$ 和 $\delta^{13}C_2$ 值编制图6，由图6可见元坝气田的烷烃气也主要为煤成气。

由表1可见，区域探井的烷烃气除羊新1井外，凡有 $\delta^{13}C_1$ 、 $\delta^{13}C_2$ 和 $\delta^{13}C_3$ 值的均属正碳同位素组成系列，根据凡 $\delta^{13}C_2$ 大于-28.0‰属煤成气、 $\delta^{13}C_2$ 小于-28.5‰为油型气的鉴别标准^[31-32]，彭州1井烷烃气为煤成气，新深1井烷烃气为油型气，图5也验证了此观点。根据凡 $\delta^{13}C_2$ 值大于-28.0‰属煤成气、 $\delta^{13}C_2$ 值变化在-28.5‰~-28.0‰主要为煤成气^[32]，除无机成因气外，凡 $\delta^{13}C_1$ 值大于-30‰的甲烷是煤成气^[33]的鉴别指标，表1中所有双探号井、龙探1井和老君1井的烷烃气也是煤成气。

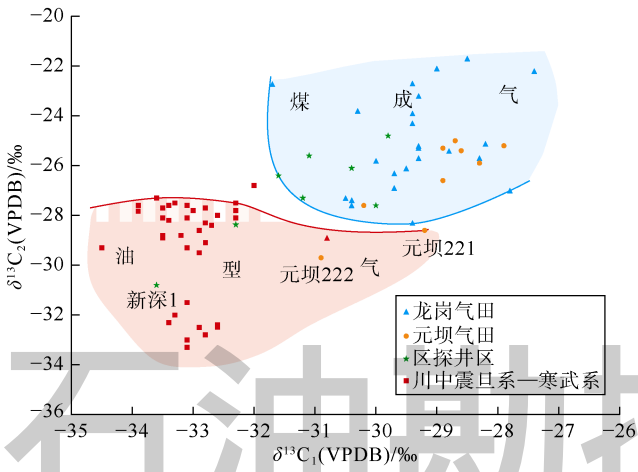


图6 四川盆地超深层天然气煤成气和油型气 δ¹³C₁-δ¹³C₂对比图

表1中 δD₁₋₂ 值不多,但从有限数值总观,煤成气的 δD₁ 值较重,主要为-129‰~-113‰,而油型气的 δD₁ 值较轻,主要为-156‰~-131‰。δ¹³C₁-δD₁ 图(见图7)就反映出了此特点,特别要指出,四川盆地寒武系筇竹寺组和震旦系腐泥型烃源岩生成、聚集在川中古隆起上的油型气,δD₁ 值同样较轻,为-150‰~-131‰^[48](见图7)。由图7可见,龙岗气田、元坝气田、除新深1井外所有区域探井烷烃气均为煤成气。δ¹³C₁-δ¹³C₂对比图也证明区域探井的烷烃气主要是煤成气(见图6)。

四川盆地西北部有许多双探号钻井(见表1),其中多数井获得工业气流,产层主要为长兴组、茅口组、栖霞组、观雾山组和龙王庙组。

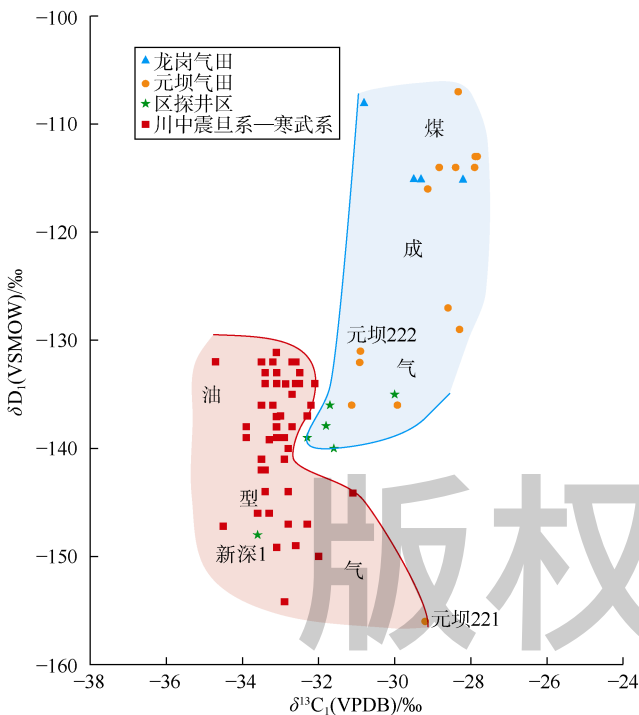


图7 四川盆地震旦系—寒武系与长兴组—飞仙关组天然气 δ¹³C₁-δD₁对比图

以往对川西北地区古生界油气的烃源岩研究较多,根据露头区发现固体沥青、油砂岩、油苗的多种生物标志物研究,认为烃源岩为震旦系陡山沱组^[49]、寒武系^[50-51](主要下寒武统)和下志留统黑色页岩^[52-53]。腾格尔等指出龙门山北段海相油气藏优质烃源岩主要有筇竹寺组、大隆组泥质岩和栖霞组、茅口组碳酸盐岩^[54];同时还指出,需特别注意上古生界烃源岩,因为川西北地区如果存在与元坝气田一样的大隆组烃源岩,就可解释双探号井烷烃气是煤成气,而不是陡山沱组和下寒武统筇竹寺组来源油型气(见图6)。

4.2 二氧化碳的成因

四川盆地二氧化碳有有机成因和无机成因两种,δ¹³C_{CO₂}是鉴别两种成因的有效指标。国内外学者对此做过较多研究,沈平等认为无机成因的δ¹³C_{CO₂}值大于-7‰,有机成因的δ¹³C_{CO₂}值为-20‰~-10‰^[55];上官志冠等指出变质成因δ¹³C_{CO₂}值为-3‰~1‰,幔源成因的δ¹³C_{CO₂}值平均为-8.5‰~-5.0‰^[56];Moore等指出太平洋中脊玄武岩包裹体中δ¹³C_{CO₂}值为-6.0‰~-4.5‰^[57];Gold等认为岩浆来源的δ¹³C_{CO₂}值虽多变,但一般值在-7‰±2‰^[58];戴金星等综合研究国内外大量δ¹³C_{CO₂}值后发现,凡有机成因δ¹³C_{CO₂}值小于-10‰,无机成因δ¹³C_{CO₂}值大于-8‰。碳酸盐岩变质成因的无机二氧化碳δ¹³C_{CO₂}值接近于碳酸盐岩的δ¹³C值,在0±3‰;火山-岩浆和幔源相关无机成因二氧化碳δ¹³C_{CO₂}值大多在-6‰±2‰,并编制了有机成因和无机成因二氧化碳鉴别图(见图8)^[59]。

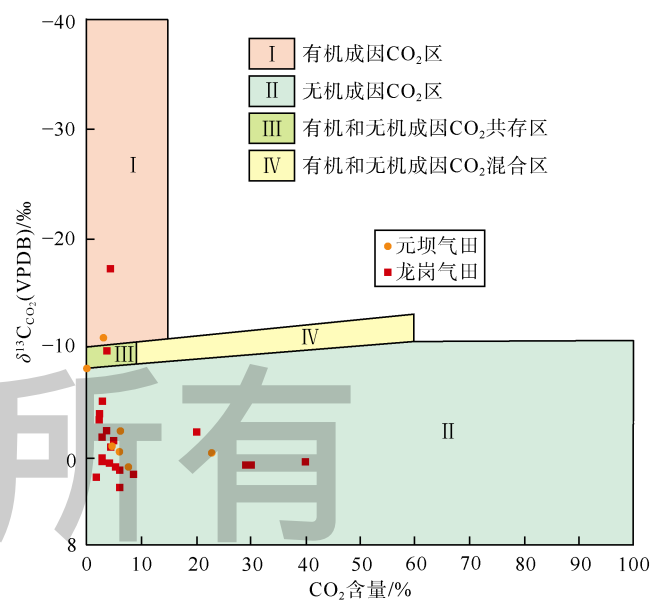


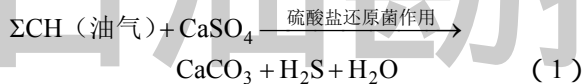
图8 四川盆地超深层天然气有机成因和无机成因二氧化碳鉴别图

把表 1 中相关井 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值与 CO_2 含量投入图 8 中, 从图 8 可见: 除 2 口井(龙岗 1、元坝 27 井)为标准有机成因外(这些二氧化碳和生烃同期形成), 绝大部分二氧化碳为无机成因, 是碳酸盐岩储集层在过成熟阶段产生裂解变质形成的, 这些井天然气 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值基本上在碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值区间 ($0\pm 3\%$) 就是佐证。

4.3 硫化氢的成因

4.3.1 生物还原型(微生物硫酸盐还原——BSR)

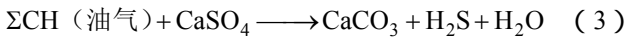
硫酸盐还原菌利用各种有机物(包括油气)作为给氢体来还原硫酸盐而形成硫化氢, 可以用以下反应式概括^[60]:



BSR 一般发生在地层温度低于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、 R_0 值为 $0.2\% \sim 0.3\%$ ^[61-63]的条件下, 其硫化氢含量一般小于 5% ^[64]。由于表 1 中硫化氢处于过成熟阶段的干气中, 生气时 R_0 值远大于 0.3% , 故四川盆地超深层天然气中硫化氢不属于 BSR 成因。

4.3.2 非生物还原型(热化学硫酸盐还原——TSR)

由硫酸盐在烃类或者有机质参与下的高温化学还原作用形成的硫化氢, 其形成可用以下反应式概括:



式(2)中 C 为生烃源岩中有机化合物的碳, 式(3)中 CH 为油气, TSR 所需温度为 $100 \sim 140\text{ }^\circ\text{C}$ ^[65]。中坝气田雷口坡组硫化氢形成时温度高于 $119\text{ }^\circ\text{C}$ ^[60], 蔡春芳也认为温度高于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ ^[66]。根据天然气特征识别 TSR 的标志, 一是硫化氢浓度高(大于 5%), 二是反应起始最低温度一般高于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ ^[67]。元坝气田硫化氢含量为 0.20% (元坝 1 井, T_1f_2) $\sim 13.33\%$ (元坝 1 井, P_3ch_2), 多数大于 5% (见表 1), 同时飞仙关组气藏地层温度为 $149.9\text{ }^\circ\text{C}$, 长兴组气藏地层温度为 $139.2 \sim 150.3\text{ }^\circ\text{C}$ ^[68], 均显示元坝气田硫化氢为 TSR 型。龙岗气田不少井的硫化氢含量大于 5% , 故其硫化氢也为 TSR 型。四川盆地中、下三叠统和震旦系气藏的硫化氢属于 TSR 成因^[69], 威远气田震旦系气藏硫化氢为 TSR 成因^[70]、普光气田硫化氢也是 TSR 成因^[66, 70-71]。表 1 中老君 1 和彭州 1 井均为干气, 硫化氢含量为 $3.72\% \sim 25.21\%$, 初步分析硫化氢成因也属 TSR 型。

4.3.3 裂解型(硫酸盐热裂解——TDS)

石油或干酪根裂解也可形成硫化氢, 其典型特征一是处于过成熟阶段硫酸盐岩地层中, 二是硫化氢含量一般小于 2% ^[60]或者一般不超过 3% ^[72]。石油与凝析油过热气化形成的气体成分组合是 $4\text{CO}_2 \cdot 46\text{CH}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{S} +$

痕量氢^[73], 据此组合气体分子式换算可得过热形式的天然气组合中, 硫化氢含量约占该天然气组合总体的 1.9% , 这决定了 TDS 成因的 H_2S 含量小于 2% 。前述威远震旦系气藏硫化氢成因有学者^[69-70]认为是 TSR, 但也有学者认为是 TDS 成因, 理由如下: 该气藏为干气, R_0 最大值为 $3.136\% \sim 4.640\%$, 硫化氢含量绝大部分为 $0.9\% \sim 1.5\%$, 仅有两口井大于 2% , 少数井含量为 $0.5\% \sim 0.9\%$ ^[60]。另一些学者^[74]认为其为 TDS 成因的理由是, 根据 447 个气样分析, H_2S 含量最大值为 3.44% , 平均值为 1.09% 。表 1 中双探号各井为甲烷含量很高的干气, 硫化氢含量很低, 仅 $0.02\% \sim 0.41\%$, 故初步分析硫化氢可能也属 TDS 成因, 但因多口井没有 H_2S 分析结果, 故其成因有待进一步研究确定。

5 结论

四川盆地在超深层已发现了龙岗和元坝两个煤成气大气田, 除新深 1 井和元坝 222 井为油型气, 其他所有超深层井天然气均为具正碳同位素组成系列的煤成气。随着勘探的进行, 这批超深层探井能探明一些超深层气田。目前超深层探井主要集中在川东北和川西地区, 建议在川南、川中和川东地区开展超深层天然气勘探, 将会有新发现和突破。

所有超深层气均为湿度很低 ($0.02\% \sim 1.25\%$) 的干气, 说明天然气是过成熟阶段产物。深层气硫化氢成因主要为 TSR 型, 双探号探井 H_2S 可能为 TDS 成因。

以往通常发现气藏中有沥青, 就认为气藏天然气是原油裂解生成的油型气, 此观点值得商榷。例如龙岗气田储集层中发育有浸染状沥青, 但它是煤成气田, 这是由于在煤系成烃气油兼生期, 除形成大量煤成气外, 还有少量凝析油和轻质油生成, 后者在过成熟阶段也产生沥青。故天然气储集层中发现沥青不能就肯定是油型气, 要对沥青规模、产状与气同位素组成综合研究后才能有定论。

致谢: 感谢刘全有教授和谢邦华高工提供了区探井地球化学数据与有关文献。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国土资源部. 石油天然气储量计算规范: DZ/T 0217—2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
Ministry of Natural Resources of the People's Republic of China. Specification for the calculation of oil and gas reserves: DZ/T 0217—2005[S]. Beijing: China Standards Press, 2005.
- [2] 史斗, 刘文汇, 郑军卫. 深层气理论分析和深层气潜势研究[J]. 地球科学进展, 2003, 18(2): 236-244.
SHI Dou, LIU Wenhui, ZHENG Junwei. Theory analysis on deep

- seated gas and its potential study[J]. *Advance in Earth Sciences*, 2003, 18(2): 236-244.
- [3] 李小地. 中国深部油气藏的形成与分布初探[J]. *石油勘探与开发*, 1994, 21(1): 34-39.
LI Xiaodi. Formation and distribution of deep oil and gas reservoirs in China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 1994, 21(1): 34-39.
- [4] 妥进才, 王先彬, 周世新, 等. 深层油气勘探现状与研究进展[J]. *天然气地球科学*, 1999, 10(6): 1-8.
TUO Jincan, WANG Xianbin, ZHOU Shixin, et al. Exploration status and research progress of deep oil and gas[J]. *Natural Gas Geoscience*, 1999, 10(6): 1-8.
- [5] 刘文汇, 郑建京, 妥进才, 等. 塔里木盆地深层气[M]. 北京: 科学出版社, 2007: 1-3.
LIU Wenhui, ZHENG Jianjing, TUO Jincan, et al. Deep gas reservoir of Tarim Basin[M]. Beijing: Science Press, 2007: 1-3.
- [6] SAMVELOV R G. Features of hydrocarbon pools formation at depths[J]. *Oil and Gas Geology*, 1995(9): 5-15.
- [7] 戴金星, 丁巍伟, 侯路, 等. 松辽盆地深层气勘探和研究[C]//贾承造. 松辽盆地深层天然气勘探研讨会报告集. 北京: 石油工业出版社, 2004: 27-44.
DAI Jinxing, DING Weiwei, HOU Lu, et al. Deep gas exploration and research in Songliao Basin[C]//JIA Chengzao. Proceedings of Symposium on Deep Gas Exploration in Songliao Basin. Beijing: Petroleum Industry Press, 2004: 27-44.
- [8] 中国石油学会. 深层油气地质学科发展报告[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 2016: 5-6.
Chinese Petroleum Society. Report on advances in deep petroleum geology discipline[M]. Beijing: Science and Technology of China Press, 2016: 5-6.
- [9] 侯启军, 杨玉峰. 松辽盆地无机成因天然气及勘探方向探讨[J]. *天然气工业*, 2002, 22(3): 5-10.
HOU Qijun, YANG Yufeng. Abiogenetic natural gases in Songliao Basin and their exploration prospects[J]. *Natural Gas Industry*, 2002, 22(3): 5-10.
- [10] 陈墨香. 华北地热[M]. 北京: 科学出版社, 1988: 24-31.
CHEN Moxiang. Geothermal in north China[M]. Beijing: Science Press, 1988: 24-31.
- [11] 冯昌格, 刘绍文, 王良书, 等. 塔里木盆地现今地热特征[J]. *地球物理学报*, 2009, 52(11): 2752-2762.
FENG Changge, LIU Shaowen, WANG Liangshu, et al. Present-day geothermal regime in Tarim Basin, northwest China[J]. *Chinese Journal of Geophysics*, 2009, 52(11): 2752-2762.
- [12] 徐明, 朱传庆, 田云涛, 等. 四川盆地钻孔温度测量及现今地热特征[J]. *地球物理学报*, 2011, 54(4): 1052-1060.
XU Ming, ZHU Chuanqing, TIAN Yuntao, et al. Borehole temperature logging and characteristics of subsurface temperature in the Sichuan Basin[J]. *Chinese Journal of Geophysics*, 2011, 54(4): 1052-1060.
- [13] 赵文智, 胡素云, 刘伟, 等. 再论中国陆上深层海相碳酸盐岩油气地质特征与勘探前景[J]. *天然气工业*, 2014, 34(4): 1-9.
ZHAO Wenzhi, HU Suyun, LIU Wei, et al. Petroleum geological features and exploration prospect in deep marine carbonate strata onshore China: A further discussion[J]. *Natural Gas Industry*, 2014, 34(4): 1-9.
- [14] 王招明, 李勇, 谢会文, 等. 库车前陆盆地超深层大油气田形成的地质认识[J]. *中国石油勘探*, 2016, 21(1): 37-43.
WANG Zhaoming, LI Yong, XIE Huiwen, et al. Geological understanding on the formation of large-scale ultra-deep oil-gas field in Kuqa foreland basin[J]. *China Petroleum Exploration*, 2016, 21(1): 37-43.
- [15] 冯佳睿, 高志勇, 崔京钢, 等. 深层、超深层碎屑岩储集层勘探现状与研究进展[J]. *地球科学进展*, 2016, 31(7): 718-736.
FENG Jiarui, GAO Zhiyong, CUI Jinggang, et al. The exploration status and research advances of deep and ultra-deep clastic reservoirs[J]. *Advances in Earth Science*, 2016, 31(7): 718-736.
- [16] 肖德铭, 迟元林, 蒙启安, 等. 松辽盆地北部深层天然气地质特征研究[C]//谯汉生, 罗广斌, 李先奇. 中国东部深层石油勘探论文集. 北京: 石油工业出版社, 2001: 1-27.
XIAO Deming, CHI Yuanlin, MENG Qi'an, et al. Geological characteristics of deep natural gas in the northern Songliao Basin[C]//QIAO Hansheng, LUO Guangbin, LI Xianqi. Symposium of Deep Oil Exploration in Eastern China. Beijing: Petroleum Industry Press, 2001: 1-27.
- [17] MIELIENIEXSK V N. About deep zonation of oil/gas formation[J]. *Exploration and Protection Minerals*, 1999, 11: 42-43.
- [18] 何治亮, 金晓辉, 沃玉进, 等. 中国海相超深层碳酸盐岩油气藏特点及勘探领域[J]. *中国石油勘探*, 2016, 20(1): 3-14.
HE Zhiliang, JIN Xiaohui, WO Yujin, et al. Hydrocarbon accumulation characteristics and exploration domains of ultra-deep marine carbonates in China[J]. *China Petroleum Exploration*, 2016, 20(1): 3-14.
- [19] 李忠. 盆地深层流体-岩石作用与油气形成研究前沿[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2016, 35(5): 807-816.
LI Zhong. Research frontiers of fluid-rock interaction and oil-gas formation in deep-buried Basins[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2016, 35(5): 807-816.
- [20] 孙玮, 刘树根, 曹俊兴, 等. 四川叠合盆地西部中北段深层—超深层海相大型气田形成条件分析[J]. *岩石学报*, 2017, 33(4): 1171-1188.
SUN Wei, LIU Shugen, CAO Junxing, et al. Analysis on the formation conditions of large-scale marine deep and super-deep strata gas fields in the middle-northern segments of western Sichuan Superimposed Basin, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2017, 33(4): 1171-1188.
- [21] 戴金星. 我国天然气藏的分布特征[J]. *石油与天然气地质*, 1982, 3(3): 270-276.
DAI Jinxing. Distribution characteristics of gas pools in China[J]. *Oil & Gas Geology*, 1982, 3(3): 270-276.
- [22] JEMISON R M. Geology and development of Mills Ranch complex: World's deepest field[J]. *AAPG Bulletin*, 1979, 63(5): 804-809.
- [23] IHS. IHS energy[DB/OL]. (2007-11-21)[2018-04-01]. <https://ihsmarket.com/country-industry-forecasting.html?ID=106597420>.
- [24] 苏华, 田崇辉. 超深井如何打出超水平[N]. *中国石油报*, 2017-12-07(3).
SU Hua, TIAN Chonghui. How to get out of super level in super deep well[N]. *China Petroleum Daily*, 2017-12-07(3).
- [25] 王宓君, 包茨, 李懋钧, 等. 中国石油地质志(卷十, 四川油气区)[M]. 北京: 石油工业出版社, 1989: 6-9.
WANG Mijun, BAO Ci, LI Maojun, et al. Petroleum geology of China (Vol.10, Sichuan Petroleum Area)[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1989: 6-9.
- [26] 李熙喆, 郭振华, 胡勇, 等. 中国超深层构造型大气田高效开发策略[J]. *石油勘探与开发*, 2018, 45(1): 111-118.
LI Xizhe, GUO Zhenhua, HU Yong, et al. Efficient development strategies for large ultra-deep structural gas fields in China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2018, 45(1): 111-118.
- [27] HU G Y, YU C, GONG D Y, et al. The origin of natural gas and

- influence on hydrogen isotope of methane by TSR in the Upper Permian Changxing and the Lower Triassic Feixianguan Formations in northern Sichuan Basin, SW China[J]. *Energy Exploration & Exploitation*, 2014, 32(1): 139-158.
- [28] 郭旭升, 郭彤楼. 普光、元坝碳酸盐岩台地边缘大气田勘探理论与实践[M]. 北京: 科学出版社, 2012: 287.
GUO Xusheng, GUO Tonglou. Theory and practice of giant gas fields of carbonate platform margin in Puguang and Yuanba[M]. Beijing: Science Press, 2012: 287.
- [29] WU X Q, LIU G X, LIU Q Y, et al. Geochemical characteristics and genetic types of natural gas in the Changxing-Feixianguan Formations from the Yuanba Gas Field in the Sichuan Basin, China[J]. *Journal of Natural Gas Geoscience*, 2016, 1(4): 267-275.
- [30] QIN S F, ZHOU G X, ZHOU Z, et al. Geochemical characteristics of natural gases from different petroleum systems in the Longgang gas field, Sichuan Basin, China[J/OL]. *Energy Exploration & Exploitation*, 2018, in press.
- [31] 戴金星. 天然气中烷烃气碳同位素研究的意义[J]. *天然气工业*, 2011, 31(12): 1-6.
DAI Jinxing. Significance of the study on carbon isotopes of alkane gases[J]. *Natural Gas Industry*, 2011, 31(12): 1-6.
- [32] 戴金星. 煤成气及鉴别理论研究进展[J]. *科学通报*, 2018, 63(14): 1291-1305.
DAI Jinxing. Coal-derived gas theory and its discrimination (in Chinese)[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2018, 63(14): 1291-1305.
- [33] 戴金星, 裴锡古, 戚厚发. 中国天然气地质学(卷一)[M]. 北京: 石油工业出版社, 1992: 37-69.
DAI Jinxing, PEI Xigu, QI Houfa. *Natural gas geology in China(Vol.1)*[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1992: 37-69.
- [34] BARKER C. Petroleum generation and occurrence for exploration geologists[M]. Berlin: Springer, 1883.
- [35] BUCHA M, JEDRYSEK M O, KUFKA D, et al. Methanogenic fermentation of lignite with carbon-bearing additives, inferred from stable carbon and hydrogen isotopes[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 186: 65-79.
- [36] 戴金星, 倪云燕, 黄土鹏, 等. 煤成气研究对中国天然气工业发展的重要意义[J]. *天然气地球科学*, 2014, 25(1): 1-22.
DAI Jinxing, NI Yunyan, HUANG Shipeng, et al. Significant function of coal-derived gas study for natural gas industry development in China[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2014, 25(1): 1-22.
- [37] 赵文哲, 徐春春, 王铜山, 等. 四川盆地龙岗和罗家寨—普光地区二、三叠系长兴—飞仙关组礁滩体天然气成藏对比研究与意义[J]. *科学通报*, 2011, 56(28/29): 2404-2412.
ZHAO Wenzhi, XU Chunchun, WANG Tongshan, et al. Comparative study of gas accumulations in the Permian Changxing reefs and Triassic Feixianguan oolitic reservoirs between Longgang and Luojiashai-Puguang in the Sichuan Basin[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2011, 56(31): 3310-3320.
- [38] DAI J X, XIA X Y, QIN S F, et al. Origins of partially reversed alkane $\delta^{13}\text{C}$ values for biogenic gases in China[J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35(4): 405-411.
- [39] NI Y Y, DAI J X, TAO S Z, et al. Helium signatures of gases from the Sichuan Basin, China[J]. *Organic Geochemistry*, 2014, 74: 33-43.
- [40] 戴金星, 邹才能, 李伟, 等. 中国煤成大气田及气源[M]. 北京: 科学出版社, 2014: 197-203.
DAI Jinxing, ZOU Caineng, LI Wei, et al. Giant coal-derived gas fields and their gas sources in China[M]. Beijing: Science Press, 2014: 197-203.
- [41] 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.
- [42] 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): 1-5.
GUO Tonglou. Basin 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): 1-5.
- [43] LI P P, HAO F, GUO X S, et al. Processes involved in the origin and accumulation of hydrocarbon gases in the Yuanba gas field, Sichuan Basin, southwest China[J]. *Marine & Petroleum Geology*, 2015, 59(1): 150-165.
- [44] 朱扬明, 顾圣啸, 李颖, 等. 四川盆地龙潭组高热演化烃源岩有机质生源及沉积环境探讨[J]. *地球化学*, 2012, 41(1): 35-44.
ZHU Yangming, GU Shengxiao, LI Ying, et al. Biological organic source and depositional environment of over-mature source rocks of Longtan Formation in Sichuan Basin[J]. *Geochimica*, 2012, 41(1): 35-44.
- [45] 黄福喜, 杨涛, 闫伟鹏, 等. 四川盆地龙岗与元坝地区礁滩成藏对比分析[J]. *中国石油勘探*, 2014, 19(3): 12-20.
HUANG Fuxi, YANG Tao, YAN Weipeng, et al. Comparison and analysis of reef-bank gas reservoirs in Longgang and Yuanba areas in Sichuan Basin[J]. *China Petroleum Exploration*, 2014, 19(3): 12-20.
- [46] 仵宗涛, 刘兴旺, 李孝甫, 等. 稀有气体同位素在四川盆地元坝气藏气源对比中的应用[J]. *天然气地球科学*, 2017, 28(7): 1072-1077.
WU Zongtao, LIU Xingwang, LI Xiaofu, et al. The application of noble gas isotope in gas-source correlation of Yuanba reservoir, Sichuan Basin[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2017, 28(7): 1072-1077.
- [47] REDDING C E, SCHOELL M, MONIN J C, et al. Hydrocarbon and carbon isotope composition of coals and kerogens[J]. *Physics & Chemistry of the Earth*, 1980, 12(79): 711-723.
- [48] 魏国齐, 谢增业, 宋家荣, 等. 四川盆地川中古隆起震旦系—寒武系天然气特征及成因[J]. *石油勘探与开发*, 2015, 42(6): 702-711.
WEI Guoqi, XIE Zengye, SONG Jiarong, et al. Features and origin of natural gas in the Sinian-Cambrian of central Sichuan paleo-uplift, Sichuan Basin, SW China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2015, 42(6): 702-711.
- [49] 王广利, 王铁冠, 韩克猷, 等. 川西北地区固体沥青和油砂的有机地球化学特征与成因[J]. *石油实验地质*, 2014, 36(6): 731-735.
WANG Guangli, WANG Tieguan, HAN Keqiu, et al. Organic geochemical characteristics and origin of solid bitumen and oil sands in northwestern Sichuan[J]. *Petroleum Geology and Experiment*, 2014, 36(6): 731-735.
- [50] 饶丹, 秦建中, 腾格尔, 等. 川西北广元地区海相层系油苗和沥青来源分析[J]. *石油实验地质*, 2008, 30(6): 596-599.
RAO Dan, QIN Jianzhong, TENGGER, et al. Source analysis of oil seepage and bitumen originating from marine layer strata in Guangyuan area, the northwest Sichuan Basin[J]. *Petroleum Geology and Experiment*, 2008, 30(6): 596-599.
- [51] 刘春, 张惠良, 沈安江, 等. 川西北地区泥盆系油砂岩地球化学特征及成因[J]. *石油学报*, 2010, 31(2): 253-258.
LIU Chun, ZHANG Huiliang, SHEN Anjiang, et al. Geochemistry characteristics and origin of the Devonian oil-sandstone in the northwest of Sichuan Basin[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2010, 31(2):

- 253-258.
- [52] 周文, 邓虎成, 丘东洲, 等. 川西北天井山构造泥盆系古油藏的发现及意义[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 2007, 34(4): 413-417.
ZHOU Wen, DENG Hucheng, QIU Dongzhou, et al. The discovery and significance of the Devonian paleo-reservoir in Tianjingshan structure of the Northwest Sichuan, China[J]. Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition), 2007, 34(4): 413-417.
- [53] 邓虎成, 周文, 丘东洲, 等. 川西北天井山构造泥盆系油砂成矿条件与资源评价[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2008, 38(1): 69-75.
DENG Hucheng, ZHOU Wen, QIU Dongzhou, et al. Oil sand-forming conditions and evaluation on resource of oil sand in Tianjingshan structure in northwest part of Sichuan Basin[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2008, 38(1): 69-75.
- [54] 腾格尔, 秦建中, 付小东, 等. 川西北地区海相油气成藏物质基础: 优质烃源岩[J]. 石油实验地质, 2008, 30(5): 478-483.
TENGER, QIN Jianzhong, FU Xiaodong, et al. Basic conditions of marine hydrocarbon accumulation in northwest Sichuan basin: High quality source rocks[J]. Petroleum Geology and Experiment, 2008, 30(5): 478-483.
- [55] 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: 120-121.
SHEN Ping, XU Yongchang, WANG Xianbin, et al. Studies on geochemical characteristics of gas-source rock and natural gas and mechanism of genesis of gas[M]. Lanzhou: Gansu Science and Technology Press, 1991: 120-121.
- [56] 上官志冠, 张培仁. 滇西北地区活动断层[M]. 北京: 地质出版社, 1990: 162-164.
SHANGGUAN Zhiguan, ZHANG Peiren. Active faults in Northwestern Yunnan[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1990: 162-164.
- [57] MOORE J G, BATCHELDER J N, CUNNINGHAM C G. CO₂-filled vesicles in mid-ocean basalt[J]. Journal of Volcanology & Geothermal Research, 1977, 2(4): 309-327.
- [58] GOLD T, SOTER S. Abiogenic methane and the origin of petroleum[J]. Energy Exploration & Exploitation, 1981, 1(2): 89-103.
- [59] 戴金星, 宋岩, 戴春森, 等. 中国东部无机成因气及其气藏形成条件[M]. 北京: 科学出版社, 1995: 17-20.
DAI Jinxing, SONG Yan, DAI Chunsen, et al. Conditions governing the formation of abiogenic gas and gas pools in Eastern China[M]. Beijing: Science Press, 1995: 17-20.
- [60] 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.
DAI Jinxing. Distribution, classification and origin of natural gas with hydrogen sulphide in China[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1985, 3(4): 109-120.
- [61] MACHEL H G, FOGHT J. Products and depth limits of microbial activity in petroliferous subsurface setting[M]. Berlin: Springer, 2000: 105-120.
- [62] MACHEL H G. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings: Old and new insights[J]. Sedimentary Geology, 2001, 140(1/2): 143-175.
- [63] ORR W L. Geologic and geochemical controls on the distribution of hydrogen sulfide in natural gas[J]. Advances in Organic Geochemistry, 1977: 571-597.
- [64] WORDEN R H, SMALLEY P C. H₂S-producing reactions in deep carbonate gas reservoirs: Khuff Formation, Abu Dhabi[J]. Chemical Geology, 1996, 133(1/2/3/4): 157-171.
- [65] MACHEL H G. Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140 °C: Discussion[J]. AAPG Bulletin, 1998, 82(10): 1870-1873.
- [66] 蔡春芳. 有机硫同位素组成应用于油气来源和演化研究进展[J]. 天然气地球科学, 2018, 29(2): 159-167.
CAI Chunfang. Application of organic sulfur isotopic composition to petroleum origin and evolution: A review[J]. Natural Gas Geoscience, 2018, 29(2): 159-167.
- [67] 蔡春芳, 赵龙. 热化学硫酸盐还原作用及其对油气与储集层的改造作用: 进展与问题[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2016, 35(5): 851-859.
CAI Chunfang, ZHAO Long. Thermochemical sulfate reduction and its effects on petroleum composition and reservoir quality: Advances and problems[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2016, 35(5): 851-859.
- [68] 郭旭升, 郭彤楼, 黄仁春, 等. 四川盆地元坝大气田的发现与勘探[J]. 海相油气地质, 2014, 19(4): 57-64.
GUO Xusheng, GUO Tonglou, HUANG Renchun, et al. Yuanba gas field in Sichuan Basin[J]. Marine Origin Petroleum Geology, 2014, 19(4): 57-64.
- [69] 李志生, 李谨, 王东良, 等. 四川盆地含硫化氢气田天然气地球化学特征[J]. 石油学报, 2013, 34(Supp. 1): 84-91.
LI Zhisheng, LI Jin, WANG Dongliang, et al. Geochemical characteristics of natural gas in H₂S-bearing gas fields in Sichuan Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2013, 34(Supp. 1): 84-91.
- [70] 朱光有, 张水昌, 马永生, 等. TSR(H₂S)对石油天然气工业的积极研究: H₂S 的形成过程促进储层次生孔隙的发育[J]. 地学前缘, 2006, 13(3): 141-149.
ZHU Guangyou, ZHANG Shuichang, MA Yongsheng, et al. Effectiveness of thermochemical sulfate reduction on oil and gas industry: A H₂S formation accelerating development of the secondary pores in reservoirs[J]. Earth Science Frontiers, 2006, 13(3): 141-149.
- [71] 朱光有, 张水昌, 梁英波, 等. 川东北飞仙关组高含H₂S气藏特征与TSR对烃类的消耗作用[J]. 沉积学报, 2006, 24(2): 300-308.
ZHU Guangyou, ZHANG Shuichang, LIANG Yingbo, et al. Characteristics of gas reservoirs with high content of H₂S in the Northeastern Sichuan Basin and the consumption of hydrocarbons due to TSR[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2006, 24(2): 300-308.
- [72] 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.
- [73] AKSENOV A A, ANISIMOT L A. Forecast of the sulphide distribution in subsalt sediments within the Caspian Depression[J]. Soviet Geology, 1982, 10: 46-52.
- [74] 侯路, 胡军, 汤军. 中国碳酸盐岩大气田硫化氢分布特征及成因[J]. 石油学报, 2005, 26(3): 26-32.
HOU Lu, HU Jun, TANG Jun. Distribution and genesis of hydrogen sulfide in giant carbonate gas fields of China[J]. Acta Petrolei Sinica, 2005, 26(3): 26-32.

第一作者简介: 戴金星(1935-), 男, 浙江温州人, 中国科学院院士, 中国石油勘探开发研究院教授级高级工程师, 从事天然气地质与地球化学方面的研究工作。地址: 北京市海淀区学院路20号, 中国石油勘探开发研究院院部, 邮政编码: 100083。E-mail: djx@petrochina.com.cn

收稿日期: 2018-04-18 修回日期: 2018-05-08

(编辑 黄昌武)