

模拟实验中正庚烷与甲苯的 TSR 行为差异

沈忱忱¹, 卢 鸿¹, 郝爱胜², 王庆涛^{1*}, 刘大永¹

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国石油勘探开发研究院 廊坊分院, 河北 廊坊 065007)

摘 要: 高成熟度条件下, 热作用和热化学硫酸盐还原反应(TSR)会强烈影响天然气的化学和同位素组成, 这给气藏的气源对比带来很大的困难。考虑到 TSR 发生的温度与凝析油大量形成的阶段吻合, 本研究选择正庚烷和甲苯两种 C₇ 化合物在程序升温条件下开展模拟实验, 重点关注轻烃中不同结构烃类的 TSR 行为差异, 以及热作用和 TSR 对天然气组成的不同影响。实验结果表明: 首先, 甲苯在高温下可发生强烈 TSR 反应, 地质条件下芳香烃的 TSR 过程可能不容忽视; 其次, TSR 反应导致气态烃碳同位素显著变重(480 °C 以下); 最后, 从对照组与实验组的甲烷产率与碳同位素差异来看, 本研究中甲烷并未直接参与 TSR 反应, 甲烷的化学变化更多的是 TSR 反应通过影响更高碳数烃类(甲烷前体物)来实现的。这些认识可以为地质条件下评估轻烃的 TSR 行为提供参考, 有助于进一步提高热作用和 TSR 作用对天然气不同影响的理解。

关键词: 正庚烷; 甲苯; TSR; 热裂解; 稳定碳同位素; 模拟实验

中图分类号: P593 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2017)02-0168-10

Differences in TSR behavior between *n*-heptane and toluene in simulation experiments

SHEN Chen-chen¹, LU Hong¹, HAO Ai-sheng², WANG Qing-tao^{1*} and LIU Da-yong¹

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. CNPC Laboratory of Gas Reservoir Formation and Development, PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration and Development-Langfang, Langfang 065007, China

Abstract: At high maturities, strong alterations in the chemical and isotopic compositions of natural gases can be caused by both thermal cracking and TSR (thermochemical sulfate reduction) processes, which will bring about difficulties in identifying the gas source. By considering that the temperature range of TSR reaction is identical to that of peak generation of condensates, *n*-heptane and toluene were selected as model compounds to conduct simulation experiments in a temperature programmed furnace, to reveal the characteristics of TSR behavior for saturated and aromatic hydrocarbons and to discriminate the effects of thermal cracking from TSR processes on natural gas. The results illustrate that: 1. toluene is intensively involved in TSR reaction at high temperatures, implying that TSR of aromatic hydrocarbons under geological conditions should not be ignored; 2. TSR processes can lead to the ¹³C enrichment of hydrocarbon gases significantly; and 3. according to the differences in yields and carbon isotopes of methane between the blank group and the TSR group, it can be deduced that methane does not directly take part in TSR reaction in these experiments, methane evolution is possibly due to the effect of TSR on its precursors. These findings can provide a reference to evaluate the TSR behaviors of light hydrocarbons under geological conditions and improve our understandings toward the different effects of thermal cracking and TSR processes on natural gas.

Key words: *n*-heptane; toluene; TSR; thermal cracking; stable carbon isotope; simulation experiment

收稿日期(Received): 2016-06-03; 改回日期(Revised): 2016-07-27; 接受日期(Accepted): 2016-10-08

基金项目: 国家自然科学基金(41602130; 41173053; 41473045)

作者简介: 沈忱忱(1991-), 男, 博士研究生, 有机地球化学专业。E-mail: scccocool@foxmail.com

* 通讯作者(Corresponding author): WANG Qing-tao, E-mail: wangqingtao@gig.ac.cn, Tel: +86-20-85297345

0 引言

四川盆地古生界和早中生界气藏往往经历了强烈热作用和热化学硫酸盐还原反应(TSR)^[1-5], 由于难以有效区分热裂解和 TSR 对天然气化学和同位素组成的影响^[6], 这些气藏的气源对比工作成为天然气成藏机理中的一个难题。

根据传统油气生成理论, 随着成熟度的提高, 大分子有机质化学键断裂形成原油、凝析油、湿气等^[7-10]; 更高成熟度条件下, 它们会再进一步裂解形成甲烷等小分子; 同时, 由于 ^{12}C - ^{12}C 、 ^{12}C - ^{13}C 、 ^{13}C - ^{13}C 键能的差异, 导致 ^{12}C - ^{12}C 优先断裂, 母体中富集更多 ^{13}C 而呈现出碳同位素快速变重的现象^[11-14]。TSR 反应的存在, 同样出现天然气干燥系数较高、碳同位素变重的现象, 只是发生 TSR 的天然气气藏中往往有大量 H_2S 和 CO_2 及较轻的 $\delta^{13}\text{CO}_2$ ^[2, 6, 15-19]。实际天然气藏中, 由于 H_2S 的运移和多期次充注的原因, 热作用和 TSR 对天然气的影响变得模糊。实验室相比地质实际最大的优势在于可以排除其他干扰因素, 因而本研究尝试从实验室模拟角度对两者加以区别。

为了加快反应进程, 实验室选择高于储层的模拟温度(如 350~450 °C), 同时选用硫酸镁作为氧化剂来开展研究。因为高温条件下, TSR 反应更明显, 而硫酸氢根离子和硫酸镁接触离子对(CIP)可显著降低 TSR 反应的活化能促进反应发生^[20-21]。前人曾着重研究了 C_{24} 、 C_{16} 裂解过程中 TSR 对天然气化学和同位素组成的影响^[22-23], 发现芳香烃相比其他结构烃类不易发生 TSR 反应^[15, 23-25]。然而, 在热演化过程中, 随着烃类芳构化的进行, 芳香族化合物的比重不断提高, 芳香烃的 TSR 行为特征值得关注。目前 TSR 反应在地质条件下的启动温度公认为 100~200 °C^[15-16], 这一温度正好对应于形成轻质油和凝析油藏的温度^[26], 因此轻质油和凝析油的 TSR 反应存在广泛的地质基础。

综上所述, 本研究选取正庚烷和甲苯两种 C_7 化合物来代表凝析油和芳香烃, 调查轻烃中烷烃和芳香烃的 TSR 行为差异。实验专门选择程序升温模式(336~600 °C), 来区分热裂解和 TSR 对天然气的不同影响, 期望对高成熟天然气气藏的气源对比提供基础数据和理论支持。

1 实验

1.1 反应物

实验分为正庚烷和甲苯两个系列, 每个系列中又分为对照组(烃类与水的热解实验)和实验组(烃类加硫酸镁加水), 烃类反应物选择正庚烷与甲苯(优级纯), 硫酸盐为固体无水硫酸镁粉末(分析纯)。实验组烃类用量约 10 mg, 硫酸镁用量约为 40 mg, 去离子水用量约 50 μL 。

1.2 实验

反应器使用黄金管(外壁直径 4.5 mm, 壁厚 0.25 mm, 长度 60 mm), 用氩弧焊封住金管一端后于 800 °C 煅烧 15 min, 将实验中所用反应物按预定量加入金管中, 利用氩气置换金管中空气, 最后将另一端焊封。将密封好的金管放置于反应釜中。采取程序升温, 炉温在 10 h 内从室温升到 300 °C, 然后以 2 °C/h 的升温速率升至 600 °C, 取样温度分别设定为 336 °C、384 °C、432 °C、456 °C、480 °C、504 °C、528 °C、552 °C、576 °C 和 600 °C。本实验中模拟温度大都超过水的临界温度, 实验结果不能直接外推至地质条件下。之所以选择如此高温阶段开展模拟实验, 主要原因是本研究关注两个方面: (1) 高成熟条件下, 热成熟过程和 TSR 反应对气态烃组成上的影响差异; (2) 高成熟条件下轻烃(以 C_7 为例并选择正庚烷和甲苯两种不同化学结构烃类)的 TSR 行为特征。有水体系是 TSR 发生的必然条件, 研究高成熟下反应规律又不可避免高温, 为了节约时间成本, 因而本研究选用这样的模拟实验温度。通过高压水泵使各个反应釜内的压力维持在 50 MPa。当反应完成后, 取出反应釜快速降温, 详细操作可见文献^[27]。

气体成份分析在 Agilent Technologies 6890N GC 上进行, 可以同时开展烃类气体和无机气体定量分析。色谱的炉温采用程序升温, 初始温度为 70 °C, 保留 5 min, 以 15 °C/min 的升温速率升到 130 °C, 再以 25 °C/min 的升温速率升到 180 °C, 保留 4 min。

气体碳同位素测定在 HP 5890 GC 与 VG Isochrom II 质谱联用仪上进行, 色谱柱为 Poraplot Q (30 m \times 0.32 mm i.d.), 载气为氦气。色谱初始温度是 50 °C, 保留 4 min, 以 20 °C/min 的升温速率升到 190 °C, 保留 5 min。所有碳同位素分别重复测定至少 2 次,

分析误差优于 0.3%。

气体产物分析后,以正己烷作为溶剂收集液态产物后封存。液体部分分析所用的仪器为 Trace Ultra-Thermo DSQ II 气质联用仪,色谱柱为 HP-5MS (60 m × 0.32 mm × 0.25 μm),用氦气作为载气。升温速率为 40 °C,保留 2 min,然后以 3 °C/min 的升温速率升至 295 °C,保留 20 min,详细参数设置见文献[28]。

2 实验结果与讨论

2.1 气体产物组成与产率变化

本次模拟实验中 C₁~C₅ 气态烃和无机气体 H₂S、CO₂ 和 H₂ 产率见图 1。

2.1.1 甲烷产率

正庚烷系列对照组中,甲烷产率在 384 °C 之后快速增长,580 °C 后,增速放缓,实验过程中甲烷产率最大值在终温 600 °C 时取得(763 mL/g) (图 1a)。正庚烷中 C—C 键(键能范围为 362.75~367.36 KJ/mol)相对于 C—H 键(键能 397.06~409.20 KJ/mol)更容易断裂,可裂解出多种自由基^[29],因此实验中可检测到 C₁ 至 C₅ 多种气态烃,但高碳数气态烃在热解过程中可再次裂解成低碳数结构,所以热解产物中以甲烷为主^[29]。甲苯系列对照组中,甲烷产率在 456 °C 之后开始明显增长,并持续至 600 °C (307 mL/g),甲苯裂解产物分析将在讨论部分重点阐述。两种烃类 TSR 实验组中,甲烷产率相对对照组均有不同程度的减少,如正庚烷系列中甲烷产率降至 621 mL/g (600 °C),甲苯系列中甲烷产率降至 20 mL/g (600 °C)。

2.1.2 乙烷产率

正庚烷系列对照组中,乙烷产率在 384 °C 后迅速增长并在 480 °C 达到最大值 188 mL/g,之后产率迅速下降,最终温度 600 °C 时为 64 mL/g (图 1b);加入硫酸镁后,乙烷产率变化规律类似,不同的是乙烷产率最大值减小为 164 mL/g (504 °C),终温 600 °C 时乙烷产率约为 64 mL/g 与对照组相近。烃类产物的产率均由生成反应和裂解反应共同控制,生成反应速率大于裂解反应速率,产率增加;生成反应速率小于裂解反应速率,则产率减少^[30]。对照组和实验组的乙烷产率差异(出现在 408~538 °C)主要由 TSR 引起,由此看出,TSR 主要影响生成乙烷的反应,而对乙烷裂解影响较弱。由此推断,TSR 对乙烷产率的影响主要是通过通过与乙烷前体物反应实现的;TSR 对

乙烷的直接氧化反应微弱,否则,乙烷自身裂解阶段,实验组和对照组产率会有显著差异。甲苯系列对照组乙烷产率在 480 °C 后才开始缓慢增长,最终产率为 7 mL/g 左右;加入硫酸镁后,乙烷产率与对照组无明显差异。

2.1.3 丙烷产率

正庚烷系列对照组中丙烷产率在 384 °C 后迅速增长并在 480 °C 达到最大值 101 mL/g,之后产率下降至零(图 1c);加入硫酸镁后,432 °C 之前与对照组相近,之后相对对照组明显产率下降,在 480 °C 时表现出最明显的产率减少(70 mL/g),之后逐渐与对照组变化规律相近。甲苯系列中,对照组和实验组 C₃₊ 产率少,可忽略。

2.1.4 C₄~C₅ 产率

正庚烷系列对照组中,C₄~C₅ 产率在 384 °C 后迅速增长并在 442 °C 达到最大值 63 mL/g,之后产率下降至零(图 1d);加入硫酸镁后,正庚烷 C₄~C₅ 产率仅在 432 °C 到 480 °C 之间表现出明显减少,480 °C 仍可见实验组产率低于对照组的现象。

2.1.5 干燥系数(C₁/(C₁~C₅))

正庚烷系列对照组干燥系数从 336 °C 的 0.1 先略有下降,在 384 °C 之后逐渐上升至 0.92 左右,加入硫酸镁后干燥系数在 488 °C 前略高于对照组,之后干燥系数相对低于对照组,整个实验过程中对照组与实验组相差较小(图 1e)。甲苯对照组干燥系数 336 °C 时约为 0.28,之后迅速上升接近 1(456 °C 后);加入硫酸镁后,456 °C 之前干燥系数略微高于对照组,之后逐渐下降至 0.7 左右,这与地质条件下天然气经 TSR 改造后往往具有较高干燥系数的事实不符。这可能与本实验中模拟温度过高,复杂反应引起甲烷产率减小并有少量乙烷生成有关^[31]。整体上,甲苯系列干燥系数高于正庚烷系列与甲苯中主要气态产物为甲烷有关。

2.1.6 氢气产率

正庚烷对照组氢气产率随温度增加逐渐增加,最终产率为 37 mL/g;加入硫酸镁后整体氢气产率有略微提高,最终产率为 38 mL/g (图 1f)。而甲苯系列对照组的氢气产率保持整体增长趋势,最终产率为 32 mL/g;实验组产率高于对照组,最终产率为 22 mL/g。

2.1.7 CO₂ 产率

正庚烷系列对照组 CO₂ 产率在 432 °C 之后迅速增长,CO₂ 中氧由 H₂O 提供^[32];而实验组中 CO₂ 在 442 °C 之后的产率增长速度更快,表现出实验组

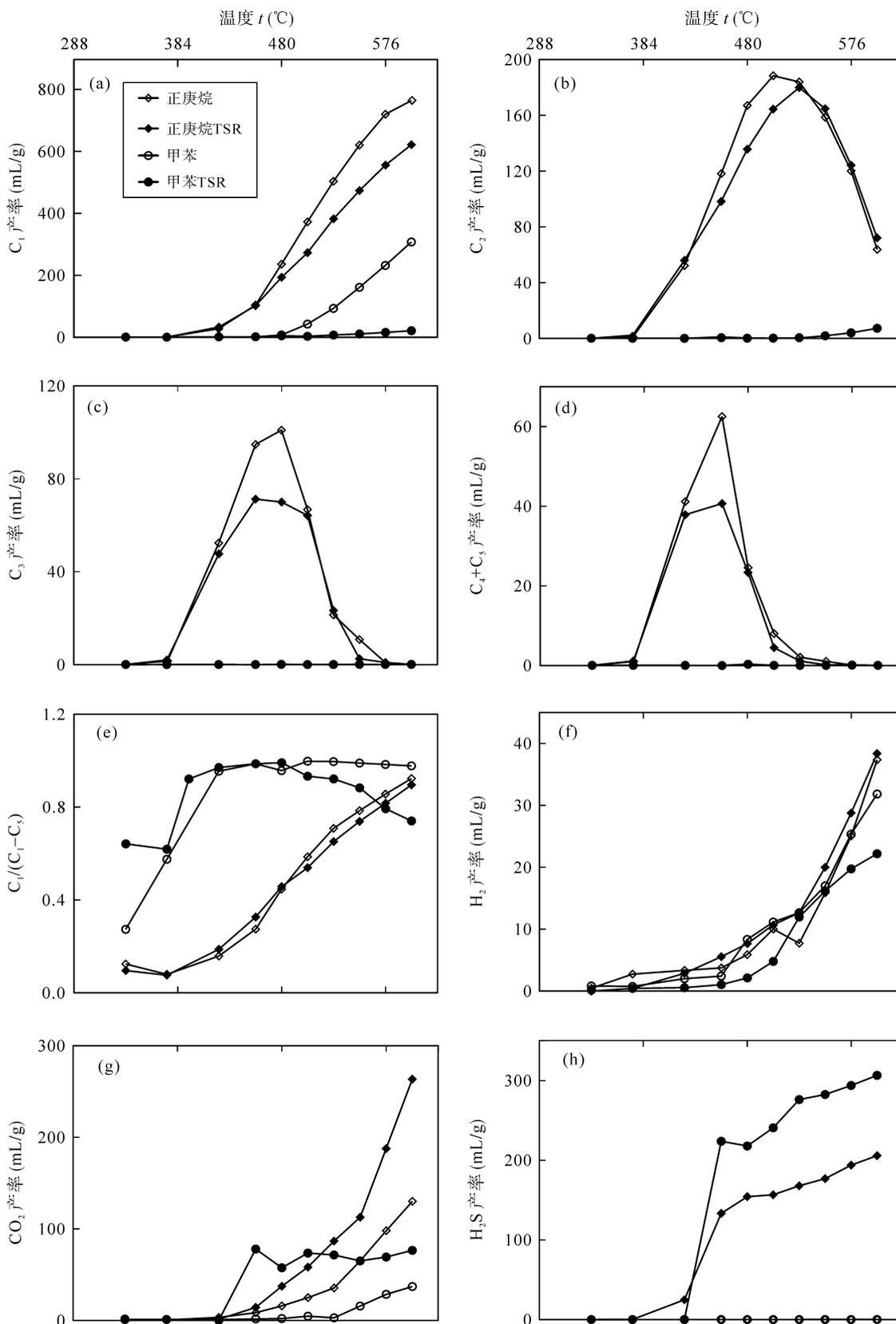


图 1 正庚烷与甲苯系列中对照组和 TSR 组气态产物产率特征

Fig.1 The yield characteristics of gaseous products in the blank group and TSR group for the simulation experiments on *n*-heptane and toluene

CO₂ 产率高于对照组的现象, 验证了 TSR 反应烃类被氧化成 CO₂ 的认识^[2, 15, 33] (图 1g)。在高温段 522 °C 后, 甲苯对照组二氧化碳产率由 3 mL/g 迅速增长至约 37 mL/g; 而实验组在 432 °C 后迅速增长, 450 °C 时产率为 78 mL/g, 之后产率波动。甲苯系列对照组和实验组 CO₂ 产率的巨大差异表明甲苯热解反应中发生了强烈 TSR 反应。甲苯实验组最终 CO₂ 产率的波动可能与 CO₂ 中碳元素供给不足有关。

2.1.8 H₂S 产率

由于对照组缺少硫源, 产物中均无 H₂S。实验组中: (1) 正庚烷实验组硫化氢产率在 376 °C 后迅速增长, 456 °C 后缓慢增长, 最终产率为 206 mL/g; (2) 甲苯实验组硫化氢产率在 432 °C 后迅速增长, 456 °C 后缓慢增长, 最终产率为 307 mL/g (图 1h)。前人利用原油与硫酸镁进行模拟实验也出现了类似的 H₂S 产率先快速增长后慢速增长的现象, 随着原油种类的不同, 拐点温度变化从 450 °C 左右到 530 °C 左右^[34], 可能的解释是在低温阶段的产生的不稳定有机硫化物一方面促进了 TSR 反应, 另一方面直接裂解形成 H₂S, 导致 H₂S 产率快速增长^[20]; 到达

一定温度后, 不稳定有机硫化物转换为稳定硫化物或分解, 不再促进 TSR 反应, H₂S 产率增长速率降低。

2.2 气体碳同位素组成特征

2.2.1 δ¹³C₁

结合图 1a 可知: 432 °C 前, 正庚烷系列甲烷产率低(图 2a), 甲烷碳同位素数据可靠性不高; 甲苯系列甲烷产率在 384 °C 前较低, 相应甲烷碳同位素数据可靠性不高, 因而主要关注这两个温度点后甲烷同位素变化情况。正庚烷对照组中, 甲烷碳同位素随温度升高呈现变重趋势, 这主要跟同位素热分馏有关^[12], 实验组则随温度升高呈现变轻趋势。甲苯系列中, 对照组甲烷碳同位素随温度升高逐渐变重, 实验组表现出类似变化趋势, 同时实验组甲烷同位素重于对照组甲烷碳同位素, 这与 TSR 反应加重气体烃类碳同位素的认识一致^[33]。

2.2.2 δ¹³C₂ 与 δ¹³C₃

甲苯系列乙烷与丙烷的产率过低, 缺少同位素数据。正庚烷系列乙烷与丙烷的碳同位素值在对照

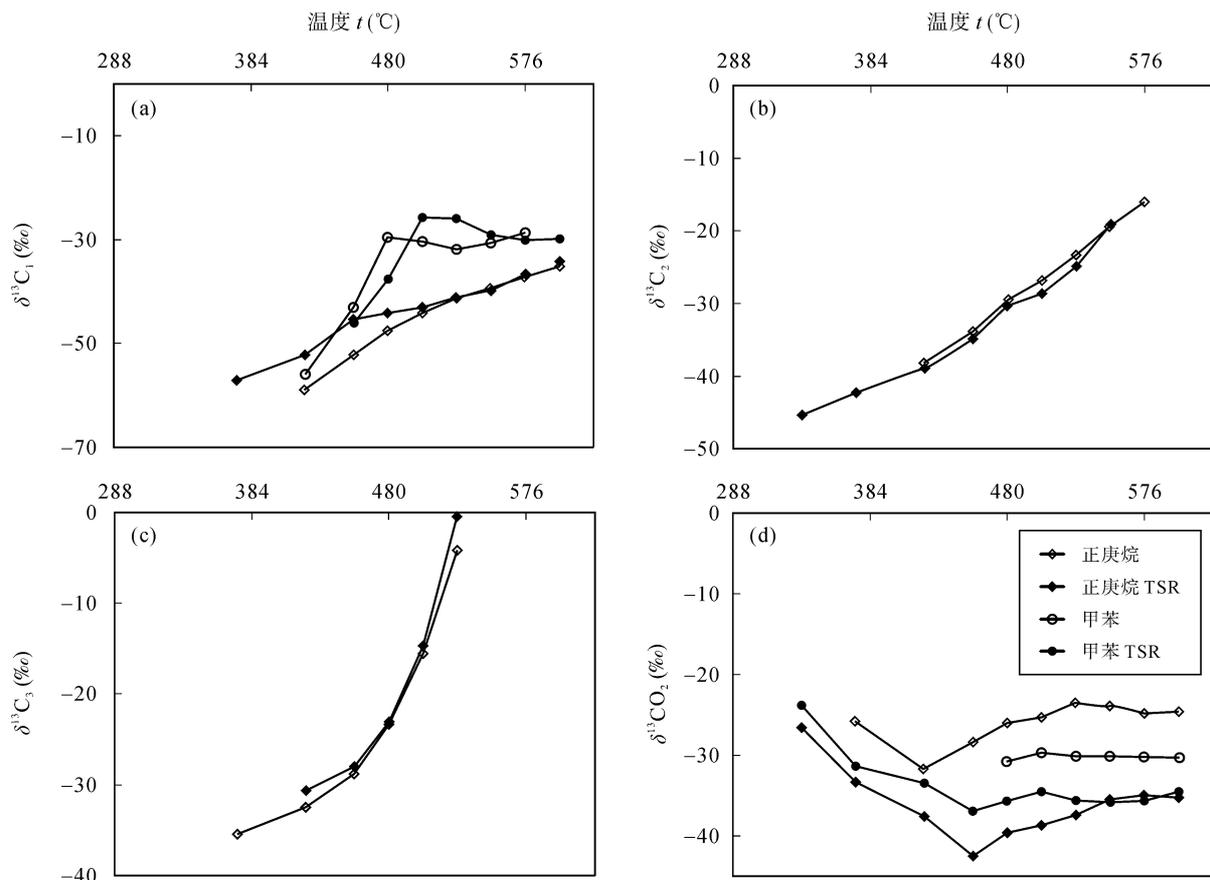


图 2 正庚烷与甲苯系列中对照组和 TSR 组气态产物碳同位素特征

Fig.2 Carbon isotopic characteristics of gaseous products in the blank group and TSR group for the simulation experiments on *n*-heptane and toluene

组和实验组中都具有逐渐变重的趋势, 实验组与对照组整体上没有明显差距(图 2b 和 2c)。

2.2.3 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$

正庚烷对照组二氧化碳碳同位素呈现先变轻后变重的趋势, 实验组二氧化碳碳同位素表现出类似的变化规律, 但整体上均轻于对照组(图 2d), 这主要是因为烃类参与 TSR 反应出现了碳同位素分馏, 轻碳同位素的碳转移到次生方解石和二氧化碳^[2,15,33]。

3 讨 论

3.1 甲苯对照组烃类气体产率分析

甲苯系列对照组中, 气态烃类产物主要在 456 °C 后产生, 且甲烷占绝对优势; 仅有少量乙烷在 480 °C 后形成; C_{3+} 产率在整个实验过程中均小于 0.1 mL/g, 可以忽略。甲苯对照组烃类产物的特征与其自身结构和发生反应的类型有关。甲苯结构主要由苯环和苯环上的甲基构成, 苯环与甲基间的 C—C 键(键能 364 KJ/mol)及甲基中的 C—H 键(键能 326 KJ/mol)远比苯环中 C—C 键(2076~2868 KJ/mol)活泼而易发生断裂, 1000 K 以下苯环基本不发生开环反应^[35], 因而本实验过程中苯环结构是稳定的, 这是极少检测到乙烷及更高碳数气态烃的主要原因。甲苯热解过程中化学键的断裂主要发生在与苯环连接的甲基上, C—H 键和 C—C 键断裂分别形成苄基、氢自由基、苯基和甲基自由基^[36]。据前人研究结果可知^[37], 甲基芳香烃的热解主要发生以下三种反应: 缩合反应、去甲基反应和甲基化反应^[8,38]。随着缩合反应的进行, 反应产物由二甲基联苯类和氢气向高聚物(焦炭等)和氢气演化, 因而实验中低温段大量检测到二甲基联苯类(图 3), 氢气累计产率逐步增加。去甲基化主要反应产物为联苯、苯和甲烷。本实验中苯被溶剂峰遮盖, 实验高温段(456 °C 后), 联苯和甲烷产物迅速增加, 表明去甲基反应主要发生在高温阶段(456 °C 后)。甲基化反应产物主要有甲苯、二甲苯、甲基联苯等, 质谱中并未检测到, 这表明甲苯热解中甲基化反应较难发生。

3.2 正庚烷与甲苯的 TSR 反应行为

前人工作中已开展大量正构烷烃的 TSR 研究^[23,39], 但对于芳香类 TSR 研究并不多。对不同结构烃类发生 TSR 的研究发现, TSR 反应发生的难易遵循以下顺序: 1-正辛烯 > 1-正辛醇 > 1-正辛酮 > 正辛烷

> 辛酸 > 正辛基苯 > 二甲苯^[34], 芳香烃相比其它结构烃类而言不易发生 TSR 反应^[15,23-25,40]。然而, 有机质成熟过程中烃类逐步小分子化和芳构化, 高成熟度条件下芳香烃的 TSR 反应是有机-无机作用研究中的一个重要方向。本研究选择碳数相同的正庚烷和甲苯, 对比两者的 TSR 行为差异。

首先, 加入硫酸镁后, 正庚烷和甲苯系列中实验结果有几个共同点: ①高温区均检测到大量 H_2S 气体; ②产物中 CO_2 的产率明显提高; ③烃类气体的产率有所下降, 以上结果表明正庚烷和甲烷均发生了 TSR 反应。甲苯是烷基芳香族中碳数最小、结构相对最稳定的单元。实验结果中甲烷 TSR 组甲烷产率远低于甲苯对照组甲烷产率, 意味着高温条件下甲苯可以发生较强的 TSR 反应, 高成熟条件下烷基芳香烃的 TSR 反应不容忽视。

其次, 正庚烷和甲苯发生 TSR 反应, 在生成 H_2S 和 CO_2 早晚和产率绝对值上有所差异。 H_2S 和 CO_2 是判断 TSR 反应发生的强弱的有效指标^[6,23,25,28], 本研究中气体产率均经过 TOC 校正, 数据有可比性。正庚烷 TSR 系列中出现 H_2S 的温度早于甲苯, 暗示正庚烷更容易发生 TSR, 这与前人观点一致^[23,34]。甲苯 TSR 系列中 H_2S 产率在高温段均高于正庚烷 TSR 系列; 甲苯 TSR 系列中 CO_2 产率增加速度明显高于正庚烷 TSR 系列(408~456 °C)快速升高, 这是因为甲苯中甲基比正构烷烃中甲基有更强的反应活性。456 °C 甲苯 TSR 系列中 CO_2 产率增速放缓, 这与烷基芳香烃中仅有侧链碳参与了 TSR 有关^[41], 碳源的不足制约了 CO_2 的生成。从这些表面现象看, 似乎甲苯发生 TSR 的强度要高于正庚烷, 然而事实并非如此。TSR 反应强度相当程度上受控于硫酸镁/烃比例^[42], 比例越大, TSR 反应越剧烈。一方面, 甲苯中甲基反应活性高于正庚烷中甲基的反应活性; 另一方面, 甲苯中支链甲基碳更容易参与 TSR 反应, 同样质量的硫酸镁的加入后, 甲苯系列中硫酸镁首先过量, 较高的硫酸镁/烃比例将导致生成更多的 H_2S (或 CO_2)。

再次, 甲烷是否直接参与了 TSR 反应历来是众多学者关注的问题。地质条件下, 甲烷参与 TSR 的直接证据主要是, 甲烷碳同位素与酸度参数 ($\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{S} + \sum \text{C}_1\text{-C}_6$) 正相关^[1,2,6]。实验室尺度上, 已观察到正构烷烃/干酪根裂解生成的甲烷直接被硫酸镁完全氧化^[28,42], 然而针对石膏与甲烷反应的动力学计算则表明, 地质温度(200 °C)下甲烷的直接氧

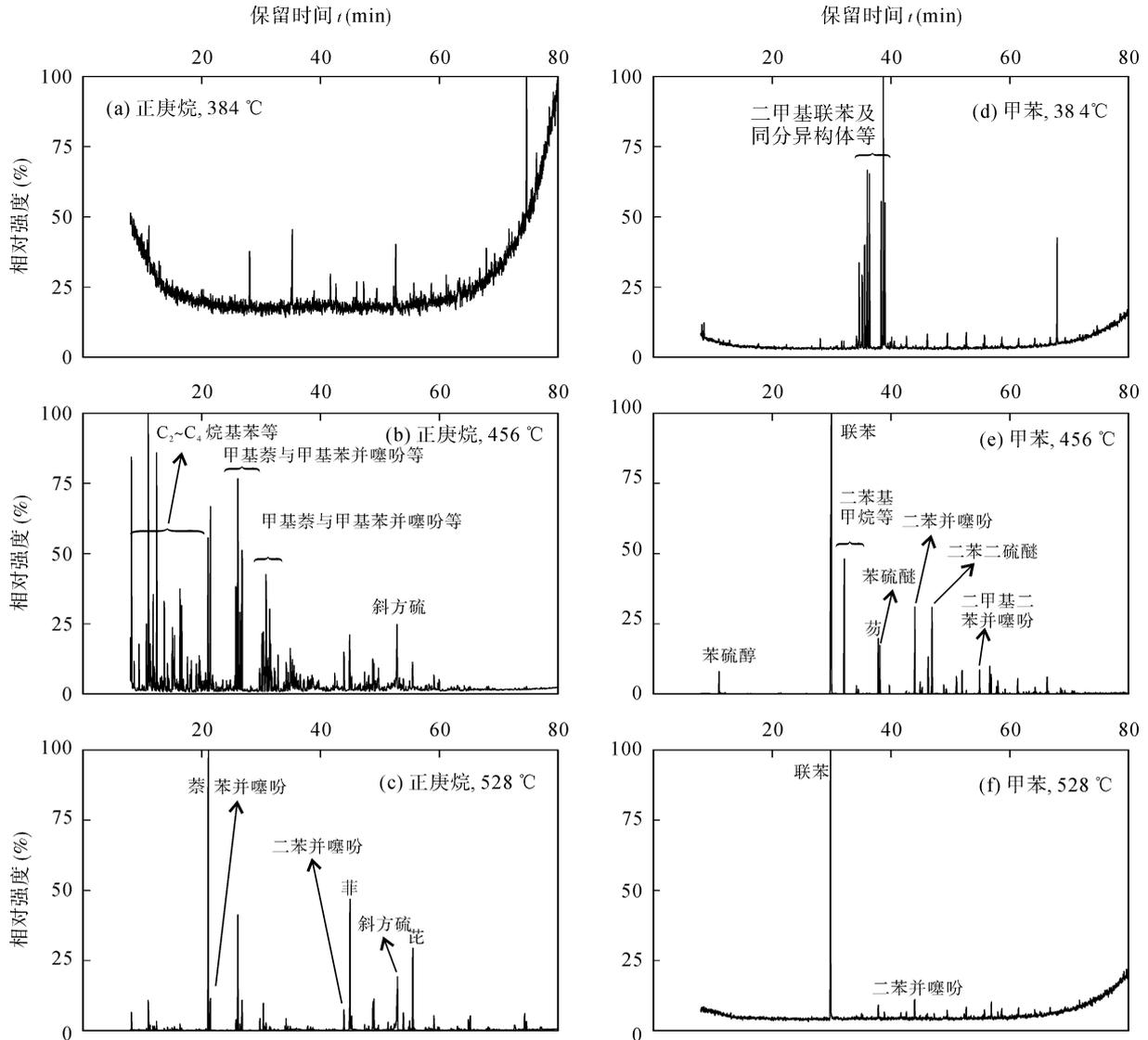


图3 加入硫酸镁实验组部分温度点液态烃组成

Fig.3 The compositions of liquid hydrocarbons generated at three temperature points of the experiment series with the addition of $MgSO_4$

化是不可能的^[43]。Cai *et al.*理论计算了 CH_4 被氧化后碳同位素分馏效应并结合模拟实验的结果,指出 $C_1/(C_1+C_4)$ 比值高于0.95,甚至0.973时, CH_4 才是TSR的主要反应物, CH_4 氧化生成 CO_2 的碳同位素往往比甲烷还轻^[44]。本研究中甲烷并没有直接参与TSR反应。我们以甲苯组为例加以说明,甲苯对照组和TSR组甲烷产率差值(图1)主要是由于TSR引起的,同样的,甲苯对照组和TSR组甲烷稳定碳同位素差值也是由TSR引起的。若甲烷直接参与TSR反应,温度越高,甲烷消耗越明显,TSR组和对照组差值越大(图1);同时,遵照动力学同位素效应^[12,28], $^{12}C-^{12}C$ 比 $^{13}C-^{13}C$ 优先参与TSR,残留甲烷同位素变重,TSR组和对照组甲烷稳定碳同位素差值应该相应变大。但是,实验结果中同位素差值随温度

升高并没有变大而是逐渐减小(图2),与假设不符,因而甲烷并没有直接参与TSR反应。实验室尺度上,甲烷有时可直接参与TSR,有时则并未直接参与TSR,这应该与硫酸镁/烃比例有关,文献[42]与本研究的实验条件类似,但未明确给出硫酸镁/烃比例,不能对比,非常可惜。这意味着,TSR反应对甲烷产率和同位素的影响很可能是通过影响甲烷的母体(更高碳数的前体物)^[27,28,45,46]来实现的。

最后,TSR反应中硫酸盐被还原的产物并不只有 H_2S 一种,另外还形成许多中间价态的还原硫化物,如单质硫、多硫化物、硫化物、硫代硫酸盐等^[20,25,47,48]。因此我们判断TSR反应强度时,不仅要考虑 H_2S 的产量,还要考虑其他形态的低价态S,于是我们对两组 C_7 烃类与硫酸镁反应后的残余液态

烃进行了 GC-MS 分析。研究结果(如图 3)表明, 正庚烷和甲苯 TSR 系列的液态组分中含硫化物有很大不同: (1) 456 °C 时, 正庚烷 TSR 系列中生成了烷基苯、烷基萘、菲等芳构化的化合物以及烷基苯并噻吩和斜方硫; 甲苯 TSR 系列中则检测到二苯基甲烷、联苯及苯硫醚、苯硫醇、二苯二硫醚等多种含硫有机物; (2) 528 °C 时, 正庚烷 TSR 系列中生成苯、菲、萘类化合物及少量苯并噻吩、二苯并噻吩; 而甲苯 TSR 系列中, 产物以联苯和二苯并噻吩为主。甲苯 TSR 系列中含硫化物较正庚烷系列中种类单一、数量少, 可能是甲苯 TSR 中检测到更多气态 H₂S 的另一原因。曾有研究认为含硫有机化合物可能是 TSR 反应启动的诱因^[20], 本研究中, 456 °C 后检测到有机含硫化合物(烷基噻吩、苯硫醇等), 正好对应了 CO₂ 和 H₂S 产率快速增长的温度, 直接论证了这种假设的合理性。

3.3 TSR 反应对气体产物碳同位素的影响

大分子烃可在热作用下裂解成小分子气态烃, 这一过程同样伴随有碳同位素分馏。在利用非等温模拟实验研究 TSR 行为时, 需注意两种同位素分馏模式: 首先, 碳同位素较轻的烃类分子优先裂解, 较重碳同位素烃类分子随后裂解, 导致先形成的天然气分子碳同位素较轻, 后生成的碳同位素较重, 这符合经典的同位素动力学效应^[12]; 第二, TSR 反应的存在会加重气态烃的碳同位素^[15,17,49]。

本文中, 对照组和实验组中甲烷碳同位素的差异主要是由 TSR 反应引起的。正庚烷对照组和实验组甲烷碳同位素差异最大的出现在 384 °C, 这表明 TSR 反应在 400 °C 前已非常剧烈, 与本课题组先前的研究结果一致^[39,41]; 更高温度(480 °C 以上)时, 两者甲烷碳同位素差异逐渐缩小, 这表明: (a) 要么高温下 TSR 反应程度降低; (b) 高温下 TSR 对碳同位素的影响被热同位素分馏效应所掩盖, 显然第二种解释更为合理。类似的, 正庚烷系列中对照组和实验组中乙烷和丙烷的碳同位素几乎重合, 也同样说明了这一问题。

如图 2d 中, CO₂ 碳同位素随温度的变化较为复杂, 但总体上可以看出: 随反应进行, 实验组中 CO₂ 碳同位素逐渐变轻, 最终呈现出低于对照组数据的规律。这是因为 TSR 反应中硫酸盐氧化了烃类, 拥有更轻同位素的有机碳进入到 CO₂, 导致 CO₂ 逐渐变轻的趋势, 这与前人的理解一致^[4,15,22,50]。

4 结 论

为进一步明确轻烃中不同化学结构烃类的 TSR 行为特征, 并区别热作用与 TSR 两种作用对天然气的影响差异, 本研究选取了两种常见的 C₇ 化合物(正庚烷和甲苯)开展了模拟实验, 追踪对照组和实验组中气态产物产率和稳定碳同位素的变化规律, 得到以下主要认识:

(1) 高温下, 正庚烷自身裂解出大量甲烷、乙烷、二氧化碳及少量湿气成分; 甲苯自身裂解实验中, 由于主要发生缩合反应和去甲基反应, 主要产物以甲烷为主; 正庚烷实验组中, 由于 TSR 反应的存在导致甲烷产率要低于对照组; 甲苯实验组中, TSR 反应的存在导致产物中检测不到甲烷; 这表明高成熟油气田中大量存在的轻烃(C₅~C₈)并不像原先想象的那样稳定, 高成熟条件下仍可大量发生 TSR 反应并最终影响天然气的化学组成。TSR 反应的存在引起气态烃碳同位素显著变重(480 °C 以下);

(2) 有机硫化物的检出温度和 H₂S、CO₂ 产率快速增加的温度一致, 这表明有机硫化物很可能是启动 TSR 的诱因;

(3) 从硫化氢的产率来看, 正庚烷中 TSR 反应启动温度要低于甲苯的 TSR 反应启动温度; 由于两者自身结构差异, 参与 TSR 的碳数目不同, 导致同等重量的硫酸镁在甲苯系列中易过量, 而导致反应产物中检出更多的硫化氢;

(4) 从甲烷产率和对对照组与实验组间碳同位素差异推断, 甲烷在本研究中并未直接参与 TSR 反应, TSR 反应中甲烷产率和碳同位素的变化更多的通过 TSR 反应影响更高碳数烃类(甲烷前体物)来实现的。

感谢两位审稿人对初稿提出了深入意见, 提高了文章的质量; 感谢编辑部老师为文章的编辑和修改付出的艰辛劳动。

参考文献(References):

- [1] Cai C F, Worden R H, Bottrell S H, Wang L S, Yang C C. Thermochemical sulphate reduction and the generation of hydrogen sulphide and thiols (mercaptans) in Triassic carbonate reservoirs from the Sichuan Basin, China [J]. Chem Geol, 2003, 202(1): 39-57.
- [2] Cai C F, Xie Z Y, Worden R H, Hu G Y, Wang L S, He H. Methane-dominated thermochemical sulphate reduction in the Triassic Feixianguan Formation East Sichuan Basin, China:

- Towards prediction of fatal H₂S concentrations [J]. *Mar Pet Geol*, 2004, 21(10): 1265–1279.
- [3] 张水昌, 朱光有, 梁英波. 四川盆地普光大型气田 H₂S 及优质储层形成机理探讨[J]. *地质论评*, 2006, 52(2): 230–235.
Zhang Shui-chang, Zhu Guang-you, Liang Ying-bo. Probe in to formation mechanism of H₂S and high-quality reservoirs of Puguang Large Gas Field in Sichuan Basin [J]. *Geol Rev*, 2006, 52(2): 230–235 (in Chinese with English abstract).
- [4] 朱光有, 张水昌, 梁英波, 戴金星, 李剑. 川东北地区飞仙关组高含 H₂S 天然气 TSR 成因的同位素证据[J]. *中国科学 (D 辑)*, 2005, 35(11): 1037–1046.
Zhu Guangyou, Zhang Shuichang, Liang Yingbo, Dai Jinxing, Li Jian. Evidence of isotope about TSR factor in the northeast of Sichuan basin which contain H₂S highly [J]. *Sci China (D)*, 2005, 35(11): 1037–1046 (in Chinese).
- [5] 朱光有, 张水昌, 梁英波, 戴金星. 四川盆地 H₂S 的硫同位素组成及其成因探讨[J]. *地球化学*, 2006, 35(4): 333–345.
Zhu Guang-you, Zhang Shui-chang, Liang Ying-bo, Dai Jin-xing. Stable sulfur isotopic composition of hydrogen sulfide and its genesis in Sichuan Basin [J]. *Geochimica*, 2006, 35(4): 333–345 (in Chinese with English abstract).
- [6] Liu Q Y, Worden R H, Jin Z J, LIU W H, Li J, Gao B, Zhang D W, Hu A P, Yang C. 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]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2013, 100(1): 96–115.
- [7] Hunt M J. *Petroleum Geochemistry and Geology* [M]. [S.l.]: WH Freeman and company, 1979.
- [8] Behar F, Lorant F, Budzinski H, Desavis E. Thermal stability of alkylaromatics in natural systems: Kinetics of thermal decomposition of dodecylbenzene [J]. *Energ Fuel*, 2002, 16(4): 831–841.
- [9] Tissot B P, Welte D H. *Petroleum Formation and Occurrence* [M]. Berlin: Springer-Verlag, 2013: 1–702.
- [10] Jarvie D M, Hill R J, Ruble T E, Pollastro R M. Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment [J]. *AAPG Bulletin*, 2007, 91(4): 475–499.
- [11] Tang Y C, Huang Y S, Ellis G S, Wang Y, Kralert P G, Gil-laizeau B, Ma Q S, Hwang R. A kinetic model for thermally induced hydrogen and carbon isotope fractionation of individual *n*-alkanes in crude oil [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69(18): 4505–4520.
- [12] Galimov E M. Isotope organic geochemistry [J]. *Org Geochem*, 2006, 37(10): 1200–1262.
- [13] Tian H, Xiao X M, Wilkins R W T, Li X Q, Gan H J. Gas sources of the YN₂ gas pool in the Tarim Basin — Evidence from gas generation and methane carbon isotope fractionation kinetics of source rocks and crude oils [J]. *Mar Pet Geol*, 2007, 24(1): 29–41.
- [14] Tian H, Xiao X M, Wilkins R W T, Tang Y C. An experimental comparison of gas generation from three oil fractions: Implications for the chemical and stable carbon isotopic signatures of oil cracking gas [J]. *Org Geochem*, 2012, 46(1): 96–112.
- [15] Krouse H R, Viau C A, Eliuk L S, Ueda A, Halas S. Chemical and isotopic evidence of thermochemical sulphate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbonate reservoirs [J]. *Nature*, 1988, 333(6172): 415–419.
- [16] Worden R H, Smalley P C, Oxtoby N H. Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140 °C [J]. *AAPG Bulletin*, 1995, 79(6): 854–863.
- [17] Worden R H, Smalley P C, Oxtoby N H. The effects of thermochemical sulfate reduction upon formation water salinity and oxygen isotopes in carbonate gas reservoirs [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60(20): 3925–3931.
- [18] Worden R H, Smalley P C. H₂S-producing reactions in deep carbonate gas reservoirs: Khuff Formation, Abu Dhabi [J]. *Chem Geol*, 1996, 133(1): 157–171.
- [19] Worden R H, Smalley P C, Cross M M. The influence of rock fabric and mineralogy on thermochemical sulfate reduction: Khuff Formation, Abu Dhabi [J]. *J Sediment Res*, 2000, 70(5): 1210–1221.
- [20] Zhang T W, Amrani A, Ellis G S, Ma Q S, Tang Y C. Experimental investigation on thermochemical sulfate reduction by H₂S initiation [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2008, 72(14): 3518–3530.
- [21] Ma Q, Ellis G S, Amrani A, Zhang T W, Tang Y C. Theoretical study on the reactivity of sulfate species with hydrocarbons [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2008, 72(18): 4565–4576.
- [22] Lu H, Greenwood P, Chen T S, Liu J Z, Peng P A. The role of metal sulfates in thermochemical sulfate reduction (TSR) of hydrocarbons: Insight from the yields and stable carbon isotopes of gas products [J]. *Org Geochem*, 2011, 42(6): 700–706.
- [23] 张水昌, 帅燕华, 何坤, 米敬奎. 硫酸盐热化学还原作用的启动机制研究[J]. *岩石学报*, 2012, 28(3): 739–748.
Zhang Shui-chang, Shuai Yan-hua, He Kun, Mi Jing-kui. Research on the initiation mechanism of thermochemical sulfate reduction (TSR) [J]. *Acta Petrol Sinica*, 2012, 28(3): 739–748 (in Chinese with English abstract).
- [24] Rooney M A. Carbon isotopic evidence for the accelerated destruction of light hydrocarbons by thermochemical sulfate reduction[C]//Abstract of the NSERC Thermochemical Sulphate Reduction (TSR) and Bacterial Sulphate Reduction (BSR) Workshop. 1996.
- [25] Manzano B K, Fowler M G, Machel H G. The influence of thermochemical sulphate reduction on hydrocarbon composition in Nisku reservoirs, Brazeau river area, Alberta, Canada [J]. *Org Geochem*, 1997, 27(7): 507–521.
- [26] Bildstein O, Worden R H, Brosse E. Assessment of anhydrite dissolution as the rate-limiting step during thermochemical sulfate reduction [J]. *Chem Geol*, 2001, 176(1): 173–189.
- [27] Pan C C, Yu L P, Liu J Z, Fu J M. Chemical and carbon isotopic fractionations of gaseous hydrocarbons during abiogenic oxidation [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2006, 246(1): 70–89.
- [28] Wang Q T, Lu H, Shen C C, Liu J Z, Peng P A, Hsu C S. Im-

- pact of inorganically bound sulfur on late shale gas generation [J]. *Energ Fuel*, 2014, 28(2): 785–793.
- [29] 袁涛. 正庚烷, 异辛烷热解和预混火焰的实验及动力学模型研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2010.
Yuan Tao. Experimental and Kinetic Modeling studies on pyrolysis and premixed flames of *n*-heptane and iso-octane [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2010 (in Chinese with English abstract)
- [30] Wang Q T, Lu H, Greenwood P, Shen C C, Liu J Z, Peng P A. Gas evolution during kerogen pyrolysis of Estonian Kukersite shale in confined gold tube system [J]. *Org Geochem*, 2013, 65(1): 74–82.
- [31] 蔡春芳, 李宏涛. 沉积盆地热化学硫酸盐还原作用评述[J]. *地球科学进展*, 2005, 20(10): 1100–1105.
Cai Chun-fang, Li Hong-tao. Thermochemical sulfate reduction in sedimentary basins: A review [J]. *Adv Earth Sci*, 2005, 20(10): 1100–1105 (in Chinese with English abstract).
- [32] Lewan M D. Experiments on the role of water in petroleum formation [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61(17): 3691–3723.
- [33] Lu H, Greenwood P, Chen T S, Liu J Z, Peng P A. The separate production of H₂S from the thermal reaction of hydrocarbons with magnesium sulfate and sulfur: implications for thermal sulfate reduction [J]. *Appl Geochem*, 2012, 27(1): 96–105.
- [34] Zhang T, Ellis G S, Wang K S, Walters C C, Kelemen S R, Gillaizeau B, Tang Y C. Effect of hydrocarbon type on thermochemical sulfate reduction [J]. *Org Geochem*, 2007, 38(6): 897–910.
- [35] 王惠, 杨海峰, 冉新权, 文振翼, 史启祯. 甲苯热解机理的 AM1 研究(I)热力学分析[J]. *无机化学学报*, 2001, 17(4): 538–544.
Wang Hui, Yang Hai-feng, Ran Xin-quan, Wen Zhen-yi, Shi Qi-zhen. AM1 thermodynamic research of the pyrolysis mechanism of toluene (I) [J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2001, 17(4): 538–544 (in Chinese with English abstract).
- [36] Zhang L D, Cai J H, Zhang T C, Qi F. Kinetic modeling study of toluene pyrolysis at low pressure [J]. *Combust Flame*, 2010, 157(9): 1686–1697.
- [37] Leininger J P, Lorant F, Minot C, Behar F. Mechanisms of 1-methylnaphthalene pyrolysis in a batch reactor [J]. *Energ Fuel*, 2006, 20(6): 2518–2530.
- [38] Lorant F, Behar F, Vandenbroucke M. Methane generation from methylated aromatics: Kinetic study and carbon isotope modeling [J]. *Energ Fuel*, 2000, 14(6): 1143–1155.
- [39] 陈腾水. 硫酸盐热化学还原反应模拟实验研究[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2009.
Chen Teng-shui. Studies of simulation experiments on thermochemical sulfate reduction [D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2009 (in Chinese with English abstract)
- [40] Sassen R. Geochemical and carbon isotopic studies of crude oil destruction, bitumen precipitation, and sulfate reduction in the deep Smackover Formation [J]. *Org Geochem*, 1988, 12(4): 351–361.
- [41] Lu H, Chen T S, Liu J Z, Peng P A, Lu Z H, Ma Q L. Yields of H₂S and gaseous hydrocarbons in gold tube experiments simulating thermochemical sulfate reduction reactions between MgSO₄ and petroleum fractions [J]. *Org Geochem*, 2010, 41(11): 1189–1197.
- [42] Zhang T, Ellis G S, Walters C C, Kelemen S R, Wang K S, Tang Y C. Geochemical signatures of thermochemical sulfate reduction in controlled hydrous pyrolysis experiments [J]. *Org Geochem*, 2008, 39(3): 308–328.
- [43] Toland W G. Oxidation of organic compounds with aqueous sulfate [J]. *J Am Chem Soc*, 1960, 82(8): 1911–1916.
- [44] Cai C F, Zhang C M, He H, Tang Y J. Carbon isotope fractionation during methane-dominated TSR in East Sichuan Basin gas fields, China: A review [J]. *Mar Pet Geol*, 2013, 48(1): 100–110.
- [45] 岳长涛, 李术元, 徐明, 张永翰, 钟宁宁. 正十六烷与硫酸镁热氧化还原反应模拟实验研究[J]. *地球化学*, 2011, 40(2): 171–178.
Yue Chang-tao, Li Shu-yuan, Xu Ming, Zhang Yong-han, Zhong Ning-ning. Simulation experiments on the thermochemical sulfate reduction system of *n*-hexadecane and magnesium sulfate [J]. *Geochimica*, 2011, 40(2): 171–178 (in Chinese with English abstract).
- [46] Yue C T, Li S Y, Ding K L, Zhong N N. Thermodynamics and kinetics of reactions between C₁-C₃ hydrocarbons and calcium sulfate in deep carbonate reservoirs [J]. *Geochem J*, 2006, 40(1): 87–94.
- [47] Heydari E. The role of burial diagenesis in hydrocarbon destruction and H₂S accumulation, Upper Jurassic Smackover Formation, Black Creek Field, Mississippi [J]. *AAPG Bulletin*, 1997, 81(1): 26–45.
- [48] 杜春国, 郝芳, 邹华耀, 张俊, 朱扬明, 王存武. 热化学硫酸盐还原作用对碳酸盐岩气藏的化学改造——以川东北地区长兴组-飞仙关组气藏为例[J]. *地质学报*, 2007, 81(1): 119–126.
Du Chun-guo, Hao Fang, Zou Hua-yao, Zhang Jun, Zhu Yang-ming, Wang Cun-wu. Effect of thermochemical sulfate reduction upon carbonate gas reservoir—an example from the northeast Sichuan Basin [J]. *Acta Geol Sinica*, 2007, 81(1): 119–126 (in Chinese with English abstract).
- [49] Connan J, Lacrampe-Couloume G, Magot M. Origin of gases in reservoirs [C]//International Gas Research Conference. Government Institutes Inc, 1995: 21–61.
- [50] Cai C F, Worden R H, Wang Q H, Xiang T S, Zhu J Q, Chu X L. Chemical and isotopic evidence for secondary alteration of natural gases in the Hetianhe Field, Bachu Uplift of the Tarim Basin [J]. *Org Geochem*, 2002, 33(12): 1415–1427.