

川东北地区飞仙关组高含H₂S天然气TSR成因的同位素证据*

朱光有** 张水昌 梁英波 戴金星 李 剑

(中国石油勘探开发研究院, 北京 100083)

摘要 四川盆地川东北地区是中国含油气盆地中已发现的高含硫化氢天然气储量最大的地区。目前已探明储量和控制储量规模近 $3000 \times 10^8 \text{m}^3$ 。这些高含硫化氢天然气藏主要分布在渡口河、铁山坡、罗家寨、普光等构造带上, 储集层为三叠系飞仙关组鲕滩云岩。天然气中硫化氢含量平均在 14%, 部分高达 17%。虽然多数学者认为 H₂S 在深部碳酸盐储层中的大量聚集是硫酸盐热化学还原(Thermochemical sulfate reduction, TSR)的结果, 但是 TSR 过程及其留下的地质地球化学证据并不十分清晰。作者通过对碳酸盐地层、次生方解石等的碳同位素, 硫化氢、硫磺、石膏、黄铁矿等的硫同位素分析, 以及天然气组成、烃类碳同位素和储层岩石学等方面, 进一步证实了该地区高含硫化氢天然气属硫酸盐热化学还原反应(TSR)成因。硫化氢、硫磺和方解石是烃类气体参与 TSR 反应后形成的。在 TSR 消耗烃类的过程中, 烃类气体中的碳参与反应并最终转移到次生方解石中, 成为次生方解石的碳源, 从而导致次生方解石的碳同位素严重偏轻, 可低到-18.2‰。TSR 的中间产物硫磺和最终产物硫化氢及黄铁矿, 硫源均来自于飞仙关组地层中的硫酸盐。在硫同位素分馏过程中, 键能决定了 ³²S 先逸出, 而且逸出越早, 其形成硫化物(H₂S)或硫磺的 δ³⁴S 越小; 而对于参与反应的石膏来讲, 反应程度越高, 其 ³²S 逸出越多, 剩余的 ³²S 就越少, ³⁴S 就会相对增多, 测试结果证明了硫同位素动力学分馏的这一过程。

关键词 硫化氢 硫酸盐 硫同位素 碳同位素 硫酸盐热化学反应 川东北

1 引言

硫化氢(H₂S)是天然气中的有害成分, 它的存在一方面降低了天然气中烃类气体的百分比例, 使天

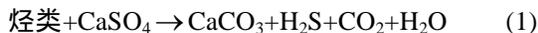
然气的工业价值降低; 同时它极强的毒性和腐蚀性, 威胁着钻探、开发的每一个环节, 常导致重大的安全事故^[1], 从而造成高含硫化氢天然气的勘探开发成本

2004-11-01 收稿, 2005-08-31 收修改稿

* 中国石油天然气股份公司重大科技项目(批准号: 040502-10-01)和国家重点基础研究发展规划项目(批准号: 2001CB209100)联合资助

** E-mail: zhugy422@sohn.com

提高、风险增大。目前世界上已发现了 10 多个高含硫化氢气田, 分别分布在加拿大阿尔伯达^[1,2-5]、法国拉克^[6]、美国密西西比^[7-10]、南德克萨斯、东德克萨斯、怀俄明^[11]、德国^[12]、伊朗^[11,13]、前苏联^[14]和中国的川东北^[15-20]、华北赵兰庄^[21-23]等富含碳酸盐的含油气盆地或蒸发盐比较发育的储层中。这些气田中硫化氢含量一般占气体组分的 10%~98%左右。目前普遍认为天然气藏中硫化氢的主要来源有以下三种可能: 生物成因(Bacterial sulfate reduction, BSR)^[24-26]、含硫化合物的热裂解^[27]、硫酸盐热化学还原^[5,7,12,13,18,19,28,29]。由于硫化氢对微生物的毒性^[24,30]和岩石中含硫化合物的数量^[27]决定了生物成因和含硫化合物热裂解形成的硫化氢浓度一般不会超过 3%~5%, 因此天然气中高含、特高含硫化氢的成因目前普遍认为是硫酸盐热化学还原作用形成的(TSR)。硫酸盐热化学还原(TSR)是指硫酸盐与有机质或烃类作用, 将硫酸盐矿物还原生成硫化氢及二氧化碳气体(硫酸盐被还原和气态烃被氧化)^[31,32], 通常采用方程式(1)表示:



虽然目前多数学者公认高含硫化氢天然气是 TSR 作用的结果, 但是由于硫化氢的形成是热动力驱动下烃类和硫酸盐之间的反应, 中间涉及到各种烃类参与反应, 不同的地区或不同油气藏具有不同的地质条件, 而且也可能是不同的烃类参与反应, 反应中间产物(如硫磺等)的数量和种类也难以估计, 因此在 TSR 的最低反应温度、反应条件、反应体系方程、反应产物及其识别等方面^[32-34], 不同学者的认识存在较大分歧。另外由于 H₂S 易于与地层中 Fe, Cu, Ni, Co, Pb 和 Zn 等重金属离子发生反应, 生成金属硫化物^[35-37], 从而消耗 H₂S, 保存下来的硫化氢并非是其真正反应生成量。而且 BSR 和 TSR 发生的温度范围有相互重叠部分^[8,32]; 同时 TSR 也可能形成低含硫化氢的气藏, 所以采用硫化氢浓度来划分成因类型也不是可靠的标志。因此只有对高含硫化氢气藏开展深入而细致的研究工作, 查明 TSR 作用后留下的地质地球化学证据, 才能对硫化氢成因类型的判识、以及反应的条件和反应的动力学机制等提供依据。本文通过对四川盆地川东北地区下三叠统飞仙关组

高含硫化氢气藏的解剖, 特别是碳、硫同位素分馏过程的研究, 进一步证实了川东北高含硫化氢天然气系 TSR 成因, 并揭示了 TSR 十分复杂的地质地球化学作用和过程。

2 川东北高含硫化氢地区的油气地质特征

四川盆地是在前震旦系变质岩基底上沉积了巨厚的震旦纪-中三叠世海相碳酸盐岩和晚三叠世-始新世陆相碎屑岩的大型复合含油气盆地, 沉积总厚度约 8000~12000 m, 具有多套储集层和源岩层。盆地呈北东向延展的菱形, 面积约 $19 \times 10^4 \text{ km}^2$ 。近年来发现的高含硫化氢天然气主要分布在川东北地区(图 1), 地理位置上主要属于宣汉、开县和开江等县区。硫化氢含量最高的渡口河(H₂S 平均占气体组分的 16%)、铁山坡(H₂S 平均占气体组分的 14%)、罗家寨(H₂S 平均占气体组分的 12%)、普光(H₂S 平均占气体组分的 16%)等气田均分布在开江-梁平海槽东侧的下三叠统飞仙关组鲕滩储层分布区(图 1), 属于蒸发台地相^[19], 区域面积约 4000 km²。该区石炭系是上个世纪的主要开采层, 为一套潮坪沉积的白云岩为主的沉积建造^[39], 多遭剥蚀, 目前残留厚度在 20~55 m 左右, 且自身不具生烃能力, 前人研究表明, 石炭系气源主要来自志留系烃源岩, 天然气中硫化氢含量很低。而高含硫化氢的下三叠统飞仙关组, 与下伏二叠系长兴组和上覆三叠系嘉陵江组均为整合接触, 沉积面貌基本上继承了晚二叠世的特点, 主要发育鲕粒溶孔云岩为主夹粉晶鲕粒灰岩、泥-粉晶灰岩、泥质白云岩并夹有厚 15~30 m 石膏层和白云质膏岩。该套地层厚度则一般在 350~450 m 左右, 其中飞仙关组中部的鲕粒溶孔云岩为高含硫化氢的主要储层, 顶部的泥质岩类和石膏、以及膏岩十分发育的嘉陵江组~雷口坡组组成了高含硫化氢气藏的优质区域盖层。由于川东北地区飞仙关组主要发育浅海充氧环境的鲕粒灰岩和粉晶灰岩, 因此自身不具备形成大规模气藏的烃源条件。大量研究证实, 飞仙关组天然气可能主要来自上二叠统滨海含煤层系和海槽相、深缓坡相的暗色泥晶灰岩^[40], 下伏志留系烃源岩可能也有重要贡献, 目前这些烃源岩已经达到了高-过成熟的热演化程度。

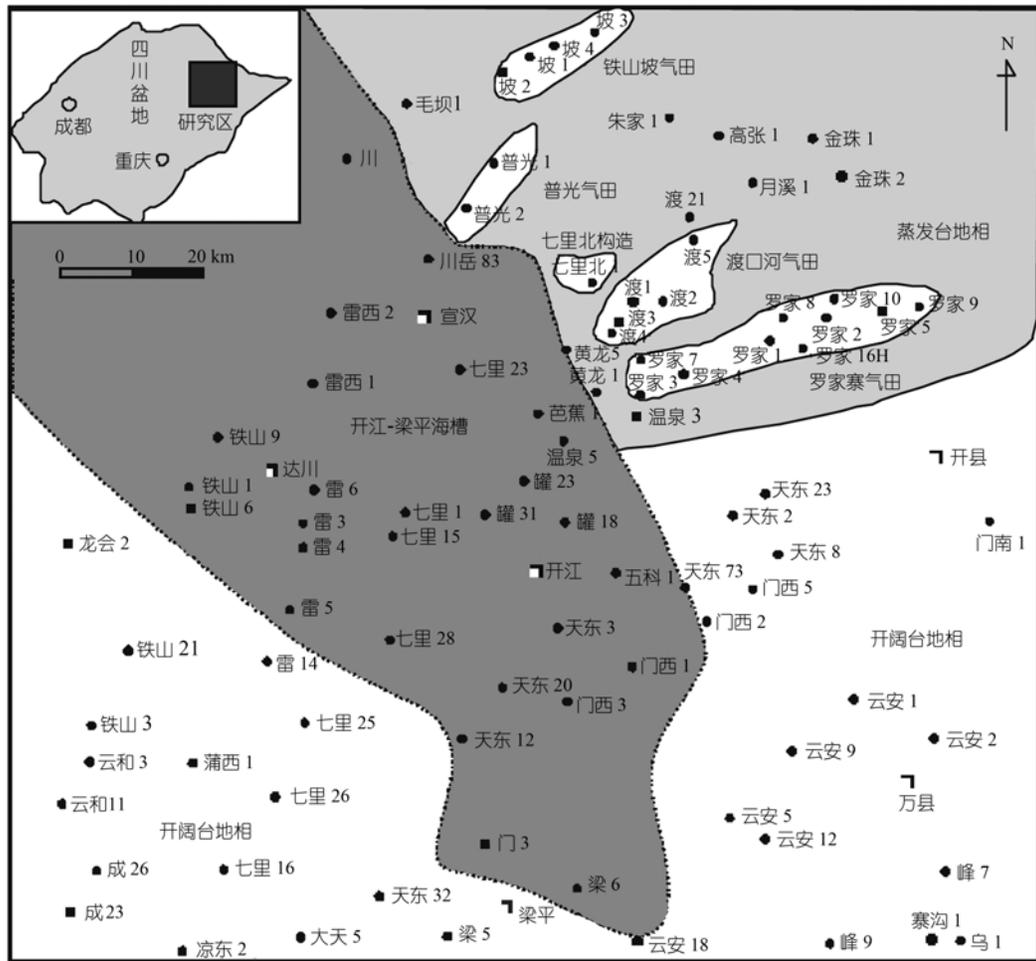


图 1 川东北高含硫化氢气田分布及飞仙关组沉积相图

3 样品采集、制备及试验分析

对于硫化氢而言, 硫同位素是研究其成因的最有效手段. 由于硫化氢极强的腐蚀性, 需要在现场将其转化为稳定的硫化物, 方可送入实验室分析. 作者在罗家 11 井等井的试气现场, 在各项安全保护措施到位的情况下, 将高含硫化氢天然气通过导管输入到饱和的乙酸锌($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$)溶液中, 反应后很快形成了大量白色 ZnS 沉淀物, 带回实验室又将其烘干保存. 这样共获得了十个硫化氢的处理样品.

虽然川东北地区飞仙关组已钻遇高含硫化氢气井 20 余口, 但由于脱硫设备尚未建成, 这些高含硫化氢气井均未投入生产, 因此只能在其试井时才能

将放喷的硫化氢气体转化为硫化物(ZnS), 所以这为大量硫样品制备带来了一定的难度. 但是作者通过对川东北 50 多口取心井 2700 m 岩心的细致观察, 发现一些储层岩心中有淡黄色的硫磺晶体, 部分成大晶簇状分布; 另外在储层中还采集到颗粒状分布的黄铁矿、泥晶灰岩中的黄铁矿颗粒、白色纯净的石膏等大量硫化物样品.

作者将这些硫化物和硫磺送到中国科学院地质与地球物理研究所实验室, 采用储雪蕾等人硫同位素的分析方法^[41], 将样品中的硫转化为SO₂, 采用 Finnigan MAT公司的Delta S 同位素质谱仪, 进行质谱分析, 最后测量获得各类硫化物的 $\delta^{34}S$ 值. $\delta^{34}S$ 值采用的国际标准为CDT, 分析精度为 $\pm 0.2\%$ (表 1).

表 1 川东北地区硫同位素分析结果及其成因

井号	层位	深度/m	样品类型	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$	样品特征描述	成因类型
渡 3 井	T ₁ f	4290.00	石膏	18.12		
渡 5 井	T ₁ f ³⁻¹	4740.28	石膏	24.34		
渡 5 井	T ₁ f ³⁻¹	4753.38	石膏	25.8		
渡 5 井	T ₁ f ³⁻¹	4765.98	石膏	22.83		
金珠 1 井	T ₁ f ³⁻¹	2825.81	石膏	22.13		
金珠 1 井	T ₁ f ³⁻¹	2877.23	石膏	19.35		
金珠 1 井	T ₁ f ³⁻¹	2897.16	石膏	22.07		
罗家 2 井	T ₁ f ³⁻¹	3302.72	石膏	22.59	白色纯净的硬石膏晶体	沉积成因
坡 1 井	T ₁ f ³⁻¹	3464.73	石膏	19.46		
坡 3 井	T ₁ f ³⁻¹	3536.00	石膏	18.92		
七里 52 井	T ₁ f ³⁻¹	3490.43	石膏	24.64		
七里 52 井	T ₁ f ³⁻¹	3941.89	石膏	23.57		
朱家 1 井	T ₁ f ³⁻¹	5648.91	石膏	23.74		
紫 1 井	T ₁ f ³⁻¹	3416.79	石膏	25.4		
紫 2 井	T ₁ f	3350.48	石膏	19.71		
紫 1 井	T ₁ f ³⁻¹	3481.62	石膏	18.09		
渡 3 井	T ₁ f	4290.00	黄铁矿	-2.13	细粒灰岩上的黄铁矿颗粒	BSR 成因
渡 4 井	S	5225.00	黄铁矿	-0.61	细粒灰岩上的黄铁矿颗粒	
七里 14 井	S	4615.1	黄铁矿	-15.96	细粒灰岩上的黄铁矿颗粒	
金珠 1 井	T ₁ f ³⁻¹	2914.26	硫磺	4.47	膏岩层面上的硫磺晶体	TSR 成因
罗家 5 井	T ₁ f ³⁻¹	2939.00	硫磺	14.11	黑色灰岩上的大块硫磺晶体	
七里 52 井	T ₁ f ³⁻¹	3941.89	硫磺	24.59	膏岩间的大块状硫磺晶体	
朱家 1 井	T ₁ f ³⁻¹	5648.91	硫磺	5.6	膏岩层面上的斑状硫磺晶体	
坡 1 井	T ₁ f ³⁻¹		硫磺	19.11 ^{a)}	斑状硫磺晶体	
				13.08		
罗家 11 井	T ₁ f	3900	H ₂ S	13.17	H ₂ S 含量占 9.12%	
				12.65		
				12.58		
罗家 16 井	T ₁ f	3800	H ₂ S	13.71	H ₂ S 含量占 9.320%	井场将 H ₂ S 气体转化为 ZnS 沉淀 TSR 成因
			H ₂ S	13.64	H ₂ S 含量占 9.320%	
渡 6 井	T ₁ f	4465	H ₂ S	11.52	H ₂ S 含量占 16.20%	
七里北 1 井	T ₁ f	5800	H ₂ S	13.53	H ₂ S 含量占 16.25%	
普光 2 井	T ₁ f	5027	H ₂ S	10.28	H ₂ S 含量占 14.71%	
普光 2 井	T ₁ f	5200	H ₂ S	12.47	H ₂ S 含量占 15.67%	
渡 3 井	T ₁ f	4308	H ₂ S	13.70 ^{a)}	H ₂ S 含量占 17.06%	
坡 1 井	T ₁ f	3430	H ₂ S	12.00 ^{a)}	H ₂ S 含量占 14.19%	
七里 52 井	T ₁ f ³⁻¹	3794.98	黄铁矿	20.16	储层中的黄铁矿晶体	TSR 成因
渡 4 井	T ₁ f ³⁻¹		黄铁矿	20.10 ^{a)}	储层中的黄铁矿晶体	
坡 1 井	T ₁ f ³⁻¹		黄铁矿	18.70 ^{a)}	储层中的黄铁矿晶体	

a) 据王一刚等^[18], 其他为本文分析值

分析结果表明(表 1), 四川盆地飞仙关组硫化氢的硫同位素组成比较稳定, $\delta^{34}\text{S}$ 在 10.28‰~13.71‰ 之间, 主频值在 12.6‰~13‰。石膏的硫同位素值较高, 且分布范围较宽, 在 18.09‰~25.80‰, 大多数在 22‰~23‰。同时文中引用了王一刚等人用相似方法分析获得的硫同位素资料^[18], 这为对比研究提供了良好基础。

在岩心观察中, 灰岩晶洞发育, 部分呈蜂窝状, 并见有大量的方解石晶体或晶斑, 同时在一些石膏晶体或硫磺晶体中间也发育了斑块状方解石晶体, 为作对比, 还采集了一些较致密的灰岩和白云岩样品。这些碳酸盐样品在中国石油勘探开发研究院实验研究中心开展了碳同位素分析(表 2)。以上碳、硫同位素分析结果均达到了行业标准。

表 2 川东北地区飞仙关组碳酸盐的碳、氧同位素组成

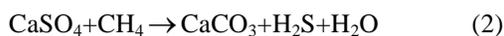
井号	深度	样品特征	$\delta^{13}\text{C}(\text{PDB}, \text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}(\text{PDB}, \text{‰})$	成因类型
渡 2 井	3458.10	鲕粒灰岩	2.0	-3.9	
渡 2 井	4368.00	鲕粒灰岩	1.8	-4.6	
渡 3 井	4290.00	鲕粒灰岩	2.5	-4.2	
渡 5 井	4765.98	泥晶灰岩	0.9	-5.6	
黄龙 8 井	2601.06	鲕粒灰岩	3.7	-4.4	
罗家 2 井	3218.53	鲕粒灰岩	1.6	-4.1	
坡 3 井	3430.70	鲕粒灰岩	1.0	-5.2	
普光 2 井	4829.64	灰质白云岩	2.7	-4.4	
普光 2 井	4829.64	灰质白云岩	2.9	-6.8	
七里 52 井	3794.98	灰质白云岩	3.7	-6.4	
黄龙 8 井	2604.32	裂缝充填方解石	0.4	-6.8	
黄龙 8 井	3174.25	裂缝充填方解石	0.2	-6.6	
黄龙 8 井	3179.21	裂缝充填方解石	0.2	-6.8	
黄龙 8 井	3183.62	裂缝充填方解石	0.1	-6.8	
黄龙 8 井	3178.32	方解石斑晶	1.0	-6.3	
黄龙 8 井	3130.12	方解石斑晶	0.4	-6.2	
渡 3 井	4290.00	粒状方解石晶体	0.5	-7.6	
罗家 1 井	3465.32	粒状方解石晶体	0.5	-7.0	
坡 1 井	3461.50	粒状方解石晶体	-0.9	-5.8	
坡 1 井	3461.50	方解石粗晶	-0.7	-6.4	
普光 2 井	4879.71	粒状方解石斑晶	0.8	-7.6	
罗家 9 井	3151.00	粒状方解石斑晶	-1.4	-5.5	
渡 5 井	4765.98	粒状方解石斑晶	-3.5	-7.8	
罗家 1 井	3517.27	粒状方解石斑晶	-3.9	-8.1	
七里 52 井	3490.43	粒状方解石斑晶	-3.7	-6.5	
七里 52 井	3941.89	粒状方解石斑晶	-5.0	-6.9	
朱家 1 井	5648.91	粒状方解石斑晶	-4.6	-5.5	
罗家 5 井	3002.91	粒状方解石斑晶	-6.1	-5.7	
坡 1 井	3464.73	灰岩中方解石晶体	-6.5	-4.1	
坡 1 井	3451.69	粒状方解石斑晶	-7.4	-6.2	
紫 1 井	3416.79	石膏间方解石晶体	-11.4	-4.9	
紫 1 井	3481.62	石膏间方解石晶体	-10.3	-6.0	
坡 1 井	3461.50	大晶斑状方解石	-13.8	-6.6	
坡 4 井	238.00	石膏间方解石晶体	-16.3	-6.0	
坡 3 井	3536.00	石膏间方解石晶体	-17.0	-5.9	
坡 1 井	3464.73	石膏间方解石晶体	-18.2	-6.3	

4 讨论

4.1 硫同位素

硫有四种稳定同位素, 其丰度分别为: ^{32}S 占 95.1%, ^{33}S 占 0.74%, ^{34}S 占 4.2%, ^{36}S 占 0.016%^[42]. 由于 ^{33}S 和 ^{36}S 在自然界中含量较低, 其变化不易测定, 因此一般只研究 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 比值, 并常用其值与标准样品相比的千分偏差值 $\delta^{34}\text{S}(\text{CDT}, \text{‰})$ 来表示^[42]. 由于硫有多种价态, 当同位素交换平衡时, 硫的价态越高, 含硫化合物越富集 ^{34}S ; 温度越低时, 分馏系数越大; 高温时分馏系数趋于一致^[43]. 特别是 TSR 成因的硫化氢, 硫同位素的最高分馏一般不会大于 22‰. 这便可以得出: 硫酸盐相对于 H_2S 富集 ^{34}S ; 高温形成的 H_2S 比低温形成的 H_2S 更富集 ^{34}S . 由于川东北地区下三叠统飞仙关组曾一度埋深超过 7000 m ~ 8000 m, 古地温可能达到或超过 180 °C; 地层中又富含硫酸盐(石膏), 具备发生 TSR 条件, 因此多数人认为川东北飞仙关组高含硫化氢天然气是 TSR 作用的结果^[18-20]. 由于 TSR 是在较高的热动力条件驱动下硫酸盐与烃类发生的化学反应, 生成 CaCO_3 , H_2S , CO_2 , S^0 (硫磺) 和水的过程, 这些产物在川东北飞仙关组储集层中均可找到: 天然气中除占 13% 左右的 H_2S 外, 还有 CO_2 占 8% 左右, CH_4 占 77% 左右, C_2H_6 小于 0.11%, C_3H_8 以上的重烃类几乎不含; 另外飞仙关组储层岩心中可以看到十分发育的硫磺、次生方解石交代石膏等现象, 这些都暗示了 TSR 曾发生过.

而通常情况下人们用反应方程(1)来表示烃类与硫酸盐发生 TSR 生成硫化氢这一结果. 事实上重烃类比甲烷更易于和硫酸盐发生 TSR^[7,32], 同样也可以形成 CaCO_3 , H_2S 等, 并且能够生成 S^0 (硫磺), 反应方程可能为:



而本次开展的化学热力学计算也表明, 在 120 °C 时甲烷和石膏发生反应(方程式(2))的活化能为 -42.74 kJ/mol; 乙烷和石膏发生反应(方程式(3))的活化能为 -102.01 kJ/mol; 丙烷和石膏发生反应(方程式

(4))的活化能为 -159.81 kJ/mol; 而丁烷和石膏发生反应的活化能为 -216.64 kJ/mol, 可见随着烃类碳数的增多, 反应的活化能越小, 反应更易进行. 这一计算结果一方面证实了重烃类比甲烷更易于和硫酸盐发生 TSR 的推论, 同时也解释了川东北飞仙关组天然气干燥系数最高的原因, 即 TSR 选择性消耗重烃的结果.

从反应方程(2)~(5)可知, 硫化氢和硫磺中的硫均来自于硫酸盐. 硫同位素分析结果表明(表 1), 下三叠统飞仙关组块状白色纯净硬石膏的硫同位素分布在 18.09‰ ~ 25.80‰(CDT), 主峰值分布在 22‰ ~ 24‰ 之间, 反映了三叠纪早期海水的硫同位素组成特征^[5]. 硫化氢中的硫同位素值分布比较稳定, $\delta^{34}\text{S}$ 在 10.28‰ ~ 13.71‰ 之间, 比石膏的硫同位素值低, 反映 TSR 过程中硫在较高温度的分馏特征. 储集层中的硫磺晶体的同位素分布范围较宽, 在 4.47‰ ~ 24.59‰, 比硬石膏的硫同位素值小, 体现出硫同位素的分馏特征以及硫在各个反应式中变化规律, 即硫同位素在分馏的过程中, ^{32}S 先逸出, 而且逸出越早, 其形成硫化物(H_2S)或硫磺的 $\delta^{34}\text{S}$ 越轻; 而对于参与反应的石膏来讲, 反应程度越高, 其 ^{32}S 逸出越多, 剩余的 ^{32}S 就越少, 就会导致 $\delta^{34}\text{S}$ 增重. 由于反应程度和反应地质条件的差异, 导致硫同位素分馏较大, 分布范围较宽, 而最大的分馏值也没有超过 20‰. 川东北地区硫磺和硫化氢的硫同位素值充分证实了其形成过程是遵循上述反应方程式.

为作对比, 采集源岩中的黄铁矿和储层中的黄铁矿进行分析, $\delta^{34}\text{S}_{\text{FeS}_2}$ 分别分布 -15.96‰ ~ -0.61‰ 和 20.10‰ ~ 18.70‰. 由于源岩中的黄铁矿形成于沉积早期的低温还原环境, 属于生物成因(BSR), 其较低的硫同位素值也反映出生物成因的特点. 而储层中颗粒状分布的黄铁矿晶体, 镜下观察明显具有后期生成特征, 是由 TSR 形成的硫化氢与地层中的铁离子相结合而形成的. 因此储层中的黄铁矿为次生成因, 其硫来自于 TSR 反应形成的 H_2S . 由于 FeS_2 中硫的价态比 H_2S 高, 因此出现了黄铁矿的硫同位素组成比 H_2S 硫同位素富 ^{34}S 的特点(表 1).

硫化氢、硫磺和后期次生黄铁矿硫同位素的组成特征表明:

(1) 含硫化物中硫的价态越高, 越富集 ³⁴S, 硫化氢、后期次生黄铁矿和硫磺中硫的价态分别为-2, -1 和 0, 它们的硫同位素平均分别为 12.7, 19.66 和 13.58(硫磺的硫同位素分布很宽, 最高分析值为 24.59‰, 接近硫酸盐的同位素值)。

(2) 由于硫磺为 TSR 反应的中间产物, 它还可能与烃类发生进一步反应, 形成二氧化碳和硫化氢(方程式 6):



因此硫磺的硫同位素分布较宽。

(3) 硫化氢的硫同位素相对分布稳定, 各井相差较小, $\delta^{34}S$ 平均在 12.7‰, 而石膏的 $\delta^{34}S$ 平均在 20.67‰, 分馏值较小, 平均在 7‰, 体现出高温分馏的特点。同时也说明气藏中硫化氢形成时的温度条件相近或气藏内部气体组份之间混合比较充分。总之, 硫化氢、硫磺、后期次生黄铁矿和地层硫酸盐的硫同位素组成之间的差异性和硫同位素的变化特征, 证实了川东北地区飞仙关组硫化氢是 TSR 成因, 同时也体现出 TSR 过程中硫同位素的分馏机制。

4.2 碳同位素

从碳、氧同位素组成来看, 下三叠统飞仙关组碳酸盐碳同位素分布范围较宽, 而氧同位素则比较集中(表 2)。碳同位素值的分布特征可以分为四个区间或划分为四种类型(图 2)。其中第 I 区间碳同位素较重, 分布在 0.9‰~3.7‰之间, 平均在 2.0‰, 该类样品均为地层碳酸盐, 有鲕粒灰岩、泥晶灰岩、灰质白云岩和白云岩等岩类, 其碳同位素组成主要代表了沉积成岩时期的海水碳同位素特征。第 II 区间碳酸盐的碳同位素平均在 0‰左右, 该类碳酸盐大多分布在早期溶洞或裂缝内, 周围没有石膏, 该类方解石属于溶解于地层水中的二氧化碳沉淀而成, 属于无机成岩事件。与之悬殊最大的是第 III 类型方解石晶体的碳同位素值, 该值显著偏负, 最低到-18.2‰, 平均在-14.5‰, 是我国目前发现的碳同位素最轻的次生方解石。这类方解石样品主要分布在膏盐层中间, 呈大块状或晶簇状分布, 是去膏化作用而形成的, 即石膏溶解, 方解石次生沉淀形成。这一现象在我们对

飞仙关组储层薄片观察中是经常可以看到的, 而且它也是高含硫化氢储层的重要成岩事件: 石膏的溶解促进了孔隙的发育, 而次生方解石的沉淀又使孔隙收缩变小。这一过程是通过反应方程式(1)~(4)完成的。因此这些次生方解石(CaCO₃)的碳来自于烃类, 或甲烷、乙烷、丙烷等。由于烃类碳同位素系有机成因, 普遍较轻, 有机物质氧化造成次生方解石 $\delta^{13}C$ 偏负。因此从这些去膏化方解石较轻的碳同位素组成, 也进一步证实了川东北高含硫化氢系 TSR 成因。同位素相对较轻的第 I 种类型方解石, 多呈颗粒状晶体, 分布在膏质云岩或灰岩中, 层面上可以看到浅黄色硫磺小晶体(没有第 II 种类型的硫磺晶体发育), 该类次生方解石的碳同位素平均在-5.1‰, 应受到有机质氧化的影响, 但还继承了部分无机成因碳同位素的特征, 因此是一种混合成因, 但大部分碳应来自于烃类。

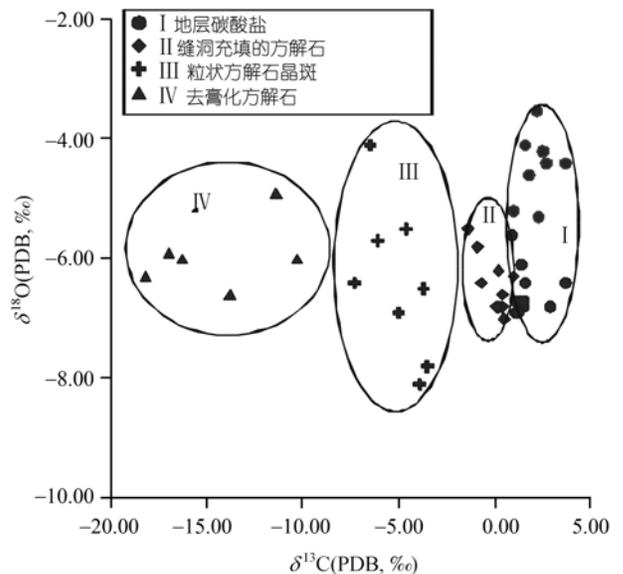


图 2 川东北地区碳酸盐的碳、氧同位素组成

总之, 从图 2 中第 I 和 II 类次生方解石的碳同位素组成来看, 有机烃类不同程度参与了次生方解石的形成, 是无机与有机相互作用的体现。因此川东北下三叠统飞仙关组碳酸盐较轻的碳同位素组成反映出 TSR 成因, 那些纯净石膏层中的次生方解石的碳来源于烃类气体, 即:



4.3 TSR 的其他证据

4.3.1 天然气中硫化氢的含量及组分间的关系

川东北下三叠统飞仙关组高含硫化氢天然气主要集中在膏岩相对发育的开江-梁平海槽以东的蒸发岩台地相储层中, 而海槽相和海槽西侧的开阔台地相硫化氢含量较低. 从川东北各地区飞仙关组天然气的组成来看(表 3), 分布于海槽东侧的罗家寨、普光、渡口河和铁山坡等气田各井硫化氢含量均较高, 大部分大于 10%, 部分高达 16% 以上, 如此之高的硫化氢含量只有 TSR 才能大量形成.

高含硫化氢天然气也富含二氧化碳(表 3), 二者

之间具有良好的相关关系. 虽然二氧化碳也可能由其它成因来源, 但是海槽两侧硫化氢和二氧化碳含量的同步变化表明, 二氧化碳与硫化氢有相关性. 事实上, TSR 反应过程中, 在形成硫化氢的同时, 也不断形成二氧化碳(方程式 6).

由于重烃类(乙烷以上)的活性比甲烷强, 易于发生 TSR, 从而导致天然气干燥系数增大. 从海槽两侧天然气组分对比来看, 高含硫化氢天然气中的重烃类含量极微(表 3), 而福成寨、铁山、沙罐坪和黄草峡等海槽西侧微含硫化氢气田的天然气中重烃含量显然比海槽东侧高含硫化氢天然气高. 重烃类组分间的差异性表明 TSR 消耗烃类过程的选择性.

表 3 川东北地区下三叠统飞仙关组部分井气体组分百分含量数据表(%)

气田(藏)	井号	比重%	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	H ₂ S	CO ₂	H ₂	He	Ar
普光	普光 1	0.72	77.91	0.02	0.00	0.000	12.31	9.07	0.01	0.02	0.65
	渡 3	0.74	73.71	0.06	0.05	0.000	17.06	8.27	0.01	0.05	0.74
渡口河	渡 2	0.69	78.74	0.04	0.01	0.000	16.24	3.29	0.02	0.06	1.60
	渡 5	0.68	72.94	0.00	0.00	0.000	15.86	4.19	0.25	4.41	2.35
	渡 4	0.66	83.73	0.06	0.00	0.000	9.81	5.03	0.02	0.70	0.65
罗家寨	罗家 1	0.71	75.29	0.11	0.06	0.000	10.49	10.41	0.01	3.45	0.18
	罗家 2	0.66	84.68	0.08	0.03	0.000	8.77	5.44	0.02	0.27	0.71
	罗家 4	0.64	84.50	0.08	0.00	0.000	7.13	5.13	0.02	2.59	0.56
	罗家 5	0.73	76.66	0.05	0.00	0.000	13.74	8.93	0.02	0.01	0.59
罗家寨	罗家 6	0.67	84.95	0.09	0.00	0.000	8.28	6.21	0.02	0.00	0.45
	罗家 9	0.73	80.52	0.04	0.00	0.000	11.68	6.97	0.02	0.02	0.75
	罗家 7	0.71	81.37	0.07	0.00	0.000	10.41	6.74			
铁山坡	坡 1	0.71	78.38	0.05	0.02	0.000	14.19	6.36	0.03	0.05	0.92
	坡 2	0.71	78.52	0.05	0.03	0.000	14.51	5.87	0.02	0.02	0.98
福成寨	成 16	0.56	98.38	0.35	0.02	0.000	0.13	0.35	0.03	0.00	0.73
	成 22	0.56	98.84	0.25	0.01	0.000	0.09	0.09	0.03	0.00	0.69
铁山	铁山 11	0.57	97.99	0.23	0.10	0.002	0.74	0.67	0.03	0.00	0.48
	铁山 21	0.57	97.64	0.22	0.01	0.000	0.59	0.57	0.03	0.00	0.94
	铁山 5	0.56	98.60	0.23	0.01	0.001	0.02	0.60	0.03	0.00	0.51
沙罐坪	罐 6	0.56	97.96	0.24	0.01	0.000	0.59	0.50	0.02	0.02	0.66
	罐 9	0.56	98.65	0.35	0.02	0.003	微	0.18	0.02	0.00	0.00
黄草峡	草 10	0.56	99.05	0.33	0.02	0.000	微	0.01	0.03	0.00	0.56
	草 8	0.57	97.75	0.28	0.01	0.003	微	0.87	0.02	0.01	1.05
黄草峡	草 10	0.56	96.85	0.53	0.38	0.069	微	0.00	0.04	0.00	1.87
	草 8	0.57	97.81	0.91	0.19	0.013	微	0.04	0.05	0.00	0.92

4.3.2 烃类碳同位素组成特征

由于 TSR 是在热动力驱动下烃类同硫酸盐之间的化学反应, 因此在 TSR 过程中, 不可避免的存在同位素的分馏现象. 而 ¹²C 和 ¹³C 各自键能的差异, 决定了在 TSR 过程中, ¹²C 优先参与 TSR 反应, 致使剩余的烃类中 ¹³C 相对增多, 从而导致烃类碳同位素增重; 而轻的碳同位素最终转移到次生方解石和二氧化碳中去. 川东北海槽东侧高含硫化氢天然气比同一气源的海槽西侧不含或微含硫化氢的天然气中甲烷的碳同位素增重 1.0‰ ~2.5‰ 之间, 而乙烷的增重幅度比甲烷大, 可达 4.0‰, 这进一步证实了重烃类优先参与 TSR 反应.

4.3.3 储层岩石学证据

在储层微观观察中, 发现一些板状石膏溶蚀, 次生方解石在石膏溶蚀的孔洞周围沉淀, 即石膏溶蚀提供 TSR 反应物——硫酸根离子, TSR 反应后形成的二氧化碳溶于水与钙离子结合, 形成次生方解石沉淀. 另外, 还见到次生的黄铁矿颗粒, 它们是硫化氢与地层中的铁离子结合而形成的. 上述的碳、硫同位素证据也都支持了这些现象.

5 结论

四川盆地川东北地区下三叠统飞仙关组高含硫化氢天然气藏中气体组分的含量、硫化氢和二氧化碳之间的相关性、重烃类的含量、烃类碳同位素、碳酸盐和硫化物的碳硫同位素组成, 以及储层岩石学特征等证据表明, 该区高含硫化氢天然气属于硫酸盐热化学反应成因(TSR).

在 TSR 作用过程中, 键能决定了 ³²S 先逸出, 因此 TSR 形成的各类硫化物的硫同位素要轻于硫源的硫同位素. 测试表明, 飞仙关组硫化氢、硫磺和黄铁矿硫同位素平均值分别为 12.7‰, 19.66‰和 13.58‰ (硫磺的硫同位素分布很宽, 最高分析值为 24.59‰, 接近硫酸盐的同位素值), 飞仙关组硫酸盐的 δ³⁴S 平均在 20.67‰(分布在 18.09‰~25.80‰), 分馏值主要分布在 6‰~13‰, 分馏值较小, 体现出高温分馏的特点. 因此运用硫化物的硫同位素可以判别硫化氢的成因.

石膏间和硫磺周围的次生方解石晶体较轻的碳同位素组成(次生方解石 δ¹³C 低到-18.2‰, 平均在 -14.5‰), 以及显微镜下次生方解石交代石膏的现象, 表明烃类中的碳是通过 TSR 反应形成二氧化碳, 最后转移到次生方解石, 这也是人们把 TSR 划归为有机-无机相互作用范畴的依据.

致谢 本研究工作得到中国石油西南油气田分公司勘探开发研究院王一刚、王兰生、张静等同志的帮助; 川东钻探公司周国源高工提供了天然气组分数据, 并协助进行了气样采集和样品制备; 中国科学院地质与地球物理研究所和中国石油勘探开发研究院实验室分别完成了硫、碳同位素的分析, 在此深表感谢.

参 考 文 献

- 1 戴金星, 胡见义, 贾承造, 等. 关于高硫化氢天然气田科学安全勘探开发的建议. 石油勘探与开发, 2004, 31(2): 1~5
- 2 Hutcheon I, Krouse H R, Abercrombie H. Geochemical transformations of sedimentary sulfur: controls of the origin and distribution of elemental sulfur, H₂S and CO₂ in Paleozoic reservoirs of western Canada. In: Vairavamurthy M A, Schoonen M A A, eds. Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur. ACS Symposium Series, 1995, 612: 426~438
- 3 Ricuputi L R, Cole D R, Machel H G. Sulfide formation in reservoir carbonates of the Devonian Nisku Formation, Alberta, Canada, *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1996, 60: 325~336[DOI]
- 4 Desrocher S, Hutcheon I, Kirste D, et al. Constraints on the generation of H₂S and CO₂ in the subsurface Triassic, Alberta Basin, Canada. *Chemical Geology*, 2004, 204: 237~254[DOI]
- 5 Machel H G. Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140°C: discussion. *AAPG Bull*, 1998, 82: 1870~1873
- 6 Sokolov V A, Tichomolova T V, Cheremisov O A. The composition and distribution of gaseous hydrocarbons in dependence of depth, as the consequence of their generation and migration. *Advance in Organic Geochem*, 1971: 479~486
- 7 Orr W L. Geologic and geochemical controls on the distribution of hydrogen sulfide in natural gas. *Advances in Organic Geochemistry*. *Enadisma Madrid*, 1977: 571~597
- 8 Anderson G M, Garven G. Sulfate-sulfide-carbonate associations in Mississippi valley-type Lead-zinc deposits. *Economic Geology*, 1987, 82(2): 482~488
- 9 Sassen R. Geochemical and carbon isotopic studies of crude oil destruction, bitumen precipitation and sulfate reduction in the deep Smackover Formation. *Org Geochem*, 1988, 12: 351~361[DOI]
- 10 Claypool G E, Mancini E A. Geochemical relationships of petroleum in Mesozoic reservoirs to carbonate source rocks of Jurassic Smackover Formation, southwestern Alabama. *AAPG Bull*, 1989,

- 73: 904~924
- 11 Hunt J M. *Petroleum Geochemistry and Geology*. 2nd ed. New York: Freeman, 1996. 743
- 12 Worden R H, Smalley P C, Oxtoby N H. Gas Souring by Thermochemical Sulfate Reduction at 140 °C. *AAPG Bull*, 1995, 79(6): 854~863
- 13 Machel H G, Krouse H R, Sassen R. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction. *Applied geochemistry*, 1995, 10(4): 373~389[DOI]
- 14 Amursky G I, Ermakov V I, Zhabrev I P, et al. 刘方槐译. 苏联天然气中的有用组分. 第十一届世界石油会议报告论文集(第六分册). 北京: 石油工业出版社, 1984. 86~93
- 15 沈平, 徐永昌, 王晋江, 等. 天然气中硫化氢硫同位素组成及沉积地球化学相. *沉积学报*, 1997, 15(2): 216~219
- 16 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. *沉积学报*, 1985, 3(4): 109~120
- 17 樊广锋, 戴金星, 戚厚发. 中国硫化氢天然气研究. *天然气地球科学*, 1992, 3(3): 1~10
- 18 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 H₂S 成因研究. *地球化学*, 2002, 31(6): 517~524
- 19 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. *Chemical Geology*, 2003, 202, (1): 39~57. [DOI]
- 20 朱光有, 张水昌, 李剑, 等. 中国高含硫化氢天然气田的特征及其分布. *石油勘探与开发*, 2004, 31(4): 18~21
- 21 朱光有, 戴金星, 张水昌, 等. 中国含硫化氢天然气研究及勘探前景. *天然气工业*, 2004, 24(9): 1~4
- 22 梁宏斌, 陈素考, 马世金, 等. 冀中晋县凹陷含硫化氢气藏的形成与资源预测. 见: 华北石油勘探开发科技文献, 北京: 石油工业出版社, 1995. 27~44
- 23 朱光有, 戴金星, 张水昌, 等. 含硫化氢天然气的形成机制及其分布规律研究. *天然气地球科学*, 2004, 15(2): 166~170
- 24 Orr W L. Changes in sulfur content and isotopic ratios of sulfur during petroleum maturation—Study of the Big Horn Basin Paleozoic oils. *AAPG Bulletin*, 1974, 50: 2295~2318
- 25 Vester F, Ingvorsen K. Improved MPN method to detect sulphate reducing bacteria with natural media and radiotracer. *Appl Environ Microbiol*, 1998, 64(5): 1700~1707
- 26 Saunders D F, Burson K R, Thompson C K. Model for hydrocarbon microseepage and related near-surface alterations. *AAPG Bulletin*, 1999, 83(1): 170~185
- 27 戴金星, 裴锡古, 戚厚发. 中国天然气地质学(卷一). 北京: 石油工业出版社, 1992. 31~33
- 28 Worden R H, Smalley P C. H₂S-producing reactions in deep carbonate gas reservoirs: Khuff Formation. *Abu Dhabi Chem Geol*, 1996, 133: 157~171[DOI]
- 29 Goldhaber M B, Orr W L. Kinetic controls on thermochemical sulfate reduction as a source of sedimentary H₂S. In: Vairavamurthy M A, Schoonen M A A eds. *Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur*. ACS Symposium Series, 1995, 612: 412~425
- 30 Ohmoto H, Felder R P. Bacterial activity in the warmer, sulphate-bearing, Archaean oceans. *Nature*, 1987, 328(16): 244~246[DOI]
- 31 Krouse H R, Viau C A, Eliuk L S, et al. Chemical and isotopic evidence of thermochemical sulphate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbonate reservoirs. *Nature*, 1988, 333(2): 415~419[DOI]
- 32 Mache H G. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings—old and new insights. *Sedimentary Geology*, 2001, 140(1~2): 143~175 [DOI]
- 33 Triduing P A, Chambers L A, Smith J W. Low temperature sulfate reduction: biological versus abiological. *Can J Earth Sci*, 1985, 22: 1910~1918
- 34 Bildstein R H, Worden E B. Assessment of anhydrite dissolution as the rate-limiting step during thermochemical sulfate reduction. *Chemical geology*, 2001, 176: 173~189[DOI]
- 35 Rickard D, George W, Luther III G W. Kinetics of pyrite formation by the H₂S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125 °C: The mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(1): 135~147[DOI]
- 36 Rickard D, Schoonen M A A, Luther I G W. Chemistry of iron sulfides in sedimentary environments. In: Vairavamurthy M A, Schoonen M A A. *Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur*. ACS Symposium Series, 1995, 612: 168~193
- 37 Schoonen M A A, Barnes H L. Reactions forming pyrite and marcasite from solution. II. via FeS precursors below 100 °C. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60: 115~134
- 38 Cai C F, Worden R H, Wang Q F, et al. Chemical and isotopic evidence for secondary alteration of natural gases in the Hetianhe Field, Bachu Uplift of the Tarim Basin. *Organic Geochemistry*, 2002, 33: 1415~1427[DOI]
- 39 王一刚, 刘划一, 文应初, 等. 川东北飞仙关组鲕滩储层分布规律、勘探方法与远景预测. *天然气工业*, 2002(增刊): 14~18
- 40 杨家静, 王一刚, 王兰生, 等. 四川盆地东部长兴组-飞仙关组气藏地球化学特征及气源探讨. *沉积学报*, 2002, 20(2): 349~352
- 41 储雪蕾, 赵瑞, 藏文秀, 等. 煤和沉积岩中各种形式硫的提取和同位素样品的制备. *科学通报*, 1993, 38(20): 1887~1890
- 42 郑永飞, 陈江峰. 稳定同位素地球化学. 北京: 科学出版社, 2000. 128~240
- 43 刘英俊. 元素地球化学. 北京: 科学出版社, 1986. 72~168