

TSR 成因 H₂S 的硫同位素分馏特征与机制*

朱光有 费安国 赵杰 刘策

ZHU GuangYou, FEI AnGuo, ZHAO Jie and LIU Ce

中国石油勘探开发研究院,北京 100083

Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083, China

2014-05-01 收稿, 2014-10-17 改回.

Zhu GY, Fei AG, Zhao J and Liu C. 2014. Sulfur isotopic fractionation and mechanism for Thermochemical Sulfate Reduction genetic H₂S. Acta Petrologica Sinica, 30(12):3772-3786

Abstract Thermochemical Sulfate Reduction (TSR) is the dominant mechanism of H₂S genesis in deep carbonate reservoirs and more than 50 large and medium gas fields have been discovered with TSR-genetic H₂S around the world. The paper focuses on sulfur isotope geochemistry and fractionation in the process of TSR based on isotopic analyses of sulfide samples acquired from H₂S-bearing gas fields in the Sichuan Basin, China and studies on sulfur isotopes in H₂S-bearing gas fields around the world. The research findings suggest fractionated sulphur isotopes from H₂S and sulfate samples were less than 15‰ in TSR-genetic natural gases with a high content of H₂S, which mainly ranged 2.5‰ ~ 13.82‰ with an average 10‰. The sulfur isotope in a marine gypsum rock in the Sichuan Basin would cover a wide spectrum with stepped trend and that in H₂S shows similar tendency, which indicates sulfur element in H₂S samples from each H₂S-bearing gas field would come from sulfate in the same measures and TSR process may occur in each reservoir bed. Samples from different gas fields in the Sichuan Basin have similar sulfur isotopic fractionation due to similar TSR temperatures. Sulfur isotopic fractionation is dependent on the intensity of TSR instead of the sulfur isotope in a sulfate sample itself. The sulfur isotope of H₂S would be close to that in in-situ sulfate with intensified TSR process.

Key words Sulfur isotope; Thermochemical Sulfate Reduction (TSR); Hydrogen sulfide (H₂S); Sichuan Basin

摘要 热化学硫酸盐还原反应 (TSR) 是深层碳酸盐岩油气藏中硫化氢的主要成因机制, 目前已在全球发现了 50 多个 TSR 成因的大中型含硫化氢天然气田。通过对中国四川盆地含硫化氢天然气田硫化物的采集与同位素分析, 结合全球含硫化氢天然气田硫同位素分析数据, 研究了 TSR 过程中硫同位素的地球化学行为和分馏特征。研究发现, TSR 成因的高含硫化氢天然气中, 硫化氢与硫酸盐的硫同位素分馏值小于 15‰, 主要分布范围为 2.5‰ ~ 13.82‰, 平均在 10‰。四川盆地海相层系膏岩的硫同位素值分布较宽, 并呈现阶梯状变化, 而硫化氢的硫同位素则呈现出相似的分布规律, 表明各主要含硫化氢天然气田硫化氢中的硫来自于本层系的硫酸盐, TSR 主要发生在各自的储集层中。四川盆地各气田 TSR 发生的温度条件相似, 硫同位素分馏比较接近。TSR 过程中硫同位素的分馏过程与硫酸盐本身硫同位素值的高低无关, 而与 TSR 反应程度有关。TSR 反应程度越高, 硫化氢的硫同位素值与地层硫酸盐的硫同位素越相近。通过系统分析整理全球含硫化氢天然气田的硫化物硫同位素数据, 并结合四川盆地地质条件和油气演化过程, 揭示了 TSR 过程中硫同位素的分馏特征, 并绘制出四川盆地和全球各时代硫化氢和石膏的硫同位素分布曲线图, 为研究含油气盆地蒸发岩沉积演化和硫化氢成因提供了参考。

关键词 硫同位素; 热化学硫酸盐还原反应; 硫化氢; 四川盆地

中图分类号 P618.13

1 引言

H₂S 是天然气中的一种比较常见的有害组分, 含量变化

大, 从刚能检测出来到体积含量高达 98% 的 H₂S 型气藏 (戴金星, 1985)。H₂S 的化学活性极大, 对钻具、井筒、集输管线等都具有极强的腐蚀作用, 导致重大安全事故 (戴金星等, 2004)。高含硫化氢天然气通常出现在含蒸发岩的碳酸盐岩

* 本文受国家油气专项 (2008ZX05004-003) 和中国石油科技研究项目联合资助。

第一作者简介: 朱光有, 男, 1973 年生, 博士, 高级工程师, 主要从事油气地质与地球化学等方面的研究工作, E-mail: zhuguangyou@petrochina.com.cn

储层中。油气藏中的硫化氢主要来源有以下方式:①生物成因(Bacterial sulfate reduction, BSR)、②含硫化物的热裂解(Thermal decomposition of sulfides, TDS)、③硫酸盐热化学还原(Thermochemical sulfate reduction, TSR)(Orr, 1974, 1977; Krouse *et al.*, 1988; Worden *et al.*, 1995, 2000; Worden and Smalley, 1996; Machel *et al.*, 1995; Machel, 2001; Cross *et al.*, 2004)。国内外大量含硫化氢油气田勘探实例研究认为,碳酸盐岩油气藏中高含硫化氢的成因是 TSR 成因(Manzano *et al.*, 1997; Cai *et al.*, 2003, 2005; Zhang *et al.*, 2005; Zhu *et al.*, 2005a, b, 2007a; Li *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2007, 2008, 2012; Hao *et al.*, 2008; Tian *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2013)。由于硫酸盐的来源是 TSR 发生的一个基本条件,这也决定了 TSR 主要发生在含蒸发岩的碳酸盐岩储层中,所以在碳酸盐岩储集层中,通常存在硫化氢的风险。

虽然油气藏中硫化氢可以通过 TSR、BSR 或 TDS 形成,但是不论何种成因形成的硫化氢,其硫均来自相关地层中的硫酸盐类或有机含硫化物;由于它们是分别通过有机-无机相互作用、生物作用和热分解作用等不同方式完成硫循环,在动力学分馏的过程中最终完成硫同位素的分馏(Krouse, 1977; Claypool *et al.*, 1980)。不同的分馏过程,硫化氢富集³²S 的程度有别(郑永飞和陈江峰, 2000)。因此硫化氢的硫同位素组成受硫源(相关地层的硫酸盐类)和动力学分馏类型(硫化氢的形成途径)的控制(Amrani *et al.*, 2008, 2012; Zhu *et al.*, 2010)。

由于硫同位素的分布具有较强的规律性,地史时期不同地质时代的海相硫酸盐的硫同位素差异明显,同一地质时代海相石膏的硫同位素相近。Claypool *et al.* (1980)通过收集世界各地地质年代海相沉积硫酸盐样品的硫同位素分析数据,建立了一条显生宙海相硫酸盐“ $\delta^{34}\text{S}$ 年代变化曲线”。虽然各地质时代硫同位素分布范围较宽,但主峰值拟合出来的曲线还是具有一定的代表性(Holser *et al.*, 1996)。由于不同盆地蒸发强度等的差异,硫同位素组成也可能与国际“ $\delta^{34}\text{S}$ 年代变化曲线”不完全一致。特别是陈锦石等(1986)和林耀庭(2003)对四川盆地三叠系嘉陵江组 and 雷口坡组海相沉积石膏硫同位素的精细研究,发现下三叠统嘉陵江组和雷口坡组硫酸盐的硫同位素组成比国际“ $\delta^{34}\text{S}$ 年代变化曲线”明显偏重。本文作者也曾解剖过四川盆地含硫化氢气田的硫化物硫同位素分布特征(朱光有等, 2006; Zhu *et al.*, 2005b, 2007b, c),也发现三叠系石膏的硫同位素比国际“ $\delta^{34}\text{S}$ 年代变化曲线”偏重,硫化氢硫同位素也很重,与三叠系石膏的硫同位素具有相似的演化规律(朱光有等, 2006),初步建立了三叠系 TSR 成因硫化氢的硫同位素变化曲线。本文在前期研究的基础上,通过补充采样和系统整理全球含硫化氢气田的硫化物硫同位素数据,并结合地质条件和油气演化过程,分析了 TSR 过程中硫同位素的分馏特征,重新绘制出四川盆地和全球各时代硫化氢和石膏的硫同位素值分布特征曲线,为研究含油气盆地硫化氢成因提供参考。

2 全球含硫化氢天然气的分布

资料统计表明(表 1),含硫化氢油气田主要分布在北美洲的加拿大(Belenitskaya, 2000; Manzano *et al.*, 1997; Desrocher *et al.*, 2004; Skrebowski, 1996)、美国(Heydari, 1997; Henry *et al.*, 1935; Orr, 1974)和墨西哥;中东的伊朗(Jafar *et al.*, 2006)、伊拉克、沙特阿拉伯(Carrigan *et al.*, 1998)和阿联酋(Worden and Smalley, 1996);前苏联(巢华庆, 2000)的阿姆河、北里海、伏尔加-乌拉尔、西伯利亚和季曼岭-伯朝拉(Belenitskaya, 2000);欧洲的克罗地亚(Baric *et al.*, 1998)、德国和法国(Winnock and Pontalier, 1968)以及亚洲的四川盆地、塔里木盆地等(Zhu *et al.*, 2009, 2014)和印度(Belenitskaya, 2000)等地区,而且这些含硫化氢油气藏都达到工业气流流的规模,除伊朗-伊拉克的 Pazapan 和 Bandar Shachpur、阿拉伯海湾的玛丽安复合体(Al-Eid *et al.*, 2001)、沙特阿拉伯的加瓦尔、北海盆地(Worden and Smalley, 2001)以及渤海湾盆地济阳拗陷罗家地区、华北赵兰庄、塔里木盆地的塔中、轮南为油气藏外(Zhu *et al.*, 2009),其余的为气藏。另外,储层岩性主要为碳酸盐岩和蒸发岩,砂岩储集体很少见;含硫化氢油气藏埋深从 500m 至 6000m 都有分布,深度变化很大(费安国等, 2010)。含硫化氢油气藏从震旦系到第三系均有分布,其中,石炭系和三叠系分布最广;其次为奥陶系、泥盆系、二叠系、侏罗系和白垩系。储层岩性以白云岩和灰岩为主。

3 样品采集与分析方法

由于硫化氢具有极强的腐蚀性,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。实验室采用储雪蕾等研制的硫同位素分析方法(Chu *et al.*, 1994),将样品中的硫转化为 SO₂,在中国科学院地质与地球物理研究所,采用 Finnigan MAT 公司的 Delta S 同位素质谱仪进行分析。采用的国际标准为 CDT,分析精度为 $\pm 0.2\text{‰}$ 。同时文中引用了诸多学者用相似方法分析获得的硫同位素资料(表 2),这为对比研究提供了良好基础。

4 结果与讨论

4.1 天然气组分特征

四川盆地天然气大部分含硫化氢,其含量一般分布在 0.5% ~ 16%。其中高含硫化氢的气藏分布在三叠系的飞仙关组、雷口坡组、嘉陵江组。上二叠统、石炭系、寒武系、震旦系为低硫化氢型气藏(H₂S 含量 0.5% ~ 2%)。下二叠统气藏中硫化氢含量普遍小于 0.5% (表 3)。研究表明,各层系的硫化氢都是硫酸盐热化学成因(TSR),各气层的硫化氢中

表1 全球含硫化油气藏特征

Table 1 Features of global H₂S-bearing reservoirs

地区	地区或 油气田	油气藏 类型	地层 时代	深度 (m)	储层岩性	H ₂ S 含量 (%)	CO ₂ 含量 (%)	温度 (℃)	资料来源
中东	Pazapan, Bandar Shachpur (伊朗-伊拉克)	油气藏	E ₁ -N ₁	2500 ~ 4000	灰岩	3 ~ 26			Belenitskaya, 2000
	马里安复合体(阿拉伯海湾)	油气藏	K ₂	2000 ~ 2500	砂岩	0.21 ~ 0.72	1.04 ~ 2.12	80 ~ 93	Al-Eid <i>et al.</i> , 2001
	加瓦尔(沙特阿拉伯)	油气藏	P ₂	3350 ~ 4570	灰岩 + 白云岩	0 ~ 10		150	Carrigan <i>et al.</i> , 1998
	南帕尔斯(伊朗)	油气藏	P ₂ -T ₁	2670 ~ 3149	灰岩 + 白云岩	0.17 ~ 0.29	2.02 ~ 2.42	100	Jafar <i>et al.</i> , 2006
	阿布扎比(阿联酋)	气藏	P ₂ -T ₁	2500 ~ 6000	灰岩 + 白云岩	2 ~ 50		100 ~ 220	Worden and Smalley, 1996
	南德克萨斯(美国)	气藏	K	5793 ~ 6098	灰岩	98		198	Skrebowski, 1996
	密西西比(美国)	气藏	J3	5853 ~ 6127	灰岩 + 白云岩	78	20	200	Heydari, 1997
	怀俄明(美国)	气藏	P	2500 ~ 3000	灰岩	12 ~ 60	3 ~ 10	80 ~ 120	Orr, 1974
	东德克萨斯(美国)	气藏	J		灰岩	7.5 ~ 13			
	阿肯色(美国)	气藏	J	850	灰岩	0.6 ~ 0.9	0.08 ~ 0.61		
北美洲	密歇根(美国)	气藏	D	500	灰岩	2.1	0.21 ~ 0.7		
	肯塔基(美国)	气藏	S	600 ~ 720	灰岩 + 白云岩	2.9			
	安大略(美国)	气藏	S	900	灰岩 + 白云岩	2.5	0.17 ~ 0.49		Henry <i>et al.</i> , 1935
	宾夕法尼亚(美国)	气藏	O		灰岩	4			
	伊利诺(美国)	气藏	O		灰岩	1.8			
	俄克拉荷马(美国)	气藏	O		灰岩	28 ~ 36			
	坦皮科填平(墨西哥)	气藏	K		灰岩	18 ~ 25			
	Tomasville, NewHope(墨西哥海湾)	气藏	T-K ₁		灰岩	14 ~ 35			
	克罗斯菲尔德(加拿大西部)	气藏	D ₂ -C ₁	3950	灰岩 + 白云岩	27.6	14.7		
	奥古托克斯(加拿大西部)	气藏	D ₂ -C ₁	4200	灰岩 + 白云岩	40.1	10.4		Belenitskaya, 2000
Pine Creek(加拿大西部)	气藏	D ₂ -C ₁	3800	灰岩 + 白云岩	26.72	1.48			
Kocho Lake(加拿大西部)	气藏	D ₂ -C ₁	1300	灰岩 + 白云岩	0.77	13.78			
前苏联	卡罗林气田(加拿大西部)	气藏	D	3500	白云岩 + 生物礁灰岩	35	7	102	
	卡布南气田(加拿大西部)	气藏			灰岩 + 白云岩	17.7	3.4		何生厚, 2008
	莱曼斯顿气田(加拿大西部)	气藏			灰岩 + 白云岩	5 ~ 17	6.5 ~ 11.7		
	沃特棠(加拿大西部)	气藏			灰岩 + 白云岩	15	4		
	布鲁泽河(加拿大西部)	气藏	D ₃	3000 ~ 4000	生物礁灰岩	6 ~ 31		150	Manzano <i>et al.</i> , 1997
	格兰博瑞尔(加拿大西部)	气藏	T ₁₋₂	800 ~ 3200	砂岩 + 灰岩	0 ~ 30	0 ~ 17	60 ~ 80	Desrocher <i>et al.</i> , 2004
	布拉克(前苏联费尔干纳)	气藏	N	4000 ~ 6000	砂砾岩	3 ~ 5			巢华庆, 2000
	阿姆河(前苏联)	气藏	T-K ₁	2100 ~ 2300	灰岩 + 白云岩	5.0 ~ 6.5	4.3 ~ 5.2	120	Belenitskaya, 2000
	奥伦保(前苏联伏尔加-乌拉尔)	气藏	P	1600	灰岩 + 白云岩	1.3 ~ 5	14		何生厚, 2008
	阿斯特拉罕(前苏联北里海)	气藏	C ₁₊₂ -P	3915	灰岩 + 白云岩	26	16	125	
欧洲	西西伯利亚(前苏联)	气藏	C ₁	2500 ~ 3800	白云岩	75			Belenitskaya, 2000
	季曼伯-伯朝拉(前苏联)	气藏	D ₂ -C ₁	1800	灰岩 + 白云岩	11 ~ 12			
	德拉瓦(克罗地亚)	气藏	N ₁	3719	白云岩 + 灰岩	0 ~ 7	9.4 ~ 24.1	195	Baric <i>et al.</i> , 1998
	拉克(法国)	气藏	J ₃ -K ₁	3100 ~ 5000	白云岩 + 灰岩	15.5	9.7	140	Winnock <i>et al.</i> , 1968
	美仑(法国)	气藏	J-K	2500 ~ 6000	白云岩 + 灰岩	6.3 ~ 15.2	5.4 ~ 8.75	145	Belenitskaya, 2000
	北海盆地	油气藏	P ₂	1000 ~ 5000	砂岩	2		120	Worden and Smalley, 2001
	南沃尔登堡气田(德国北部)	气藏	C ₁₊₂ -P	3000 ~ 4500	灰岩 + 白云岩	12 ~ 23			Belenitskaya, 2000
	印第安座(印度)	气藏			白云岩 + 灰岩	3 ~ 5			
	济阳坳陷罗家气田(中国)	气藏	E ₂	3600	砂泥岩夹白云岩	4		135	
	黄骅坳陷乌马营潜山(中国)	气藏	O	5460 ~ 5496	白云岩 + 灰岩	0 ~ 16	3.45	169	
亚洲	华北赵兰庄(中国)	油气藏	E ₁	1890 ~ 2300	砂泥岩夹白云岩	40 ~ 92		86.5	
	四川普光、罗家寨、渡口河、铁山坡、七里北、毛坝等(中国)	气藏	T _{1f}	3500 ~ 6000	白云岩	8 ~ 17	2.55 ~ 8.27	170	
	四川卧龙河(中国)	气藏	T _{1j}	1800 ~ 2200	白云岩	1.09 ~ 10.11	0.15 ~ 0.55	150	
	四川中坝(中国)	气藏	T _{2l}	3140 ~ 3400	白云岩	0.05 ~ 8.34	0.42	150	
	四川磨溪(中国)	气藏	T _{2l}	2645 ~ 2734	白云岩	0.03 ~ 3.09	0.12 ~ 0.38	140	
	四川磨溪、高石梯(中国)	气藏	Z、ε	5000 ~ 5500	白云岩	0.5 ~ 1.5	2.0 ~ 8.5	140 ~ 160	
	四川威远(中国)	气藏	Z	2800 ~ 3200	白云岩	0.4 ~ 1.53	3.3 ~ 6.07	200	
	鄂尔多斯靖边(中国)	气藏	O ₁	3182	白云岩	0.014 ~ 0.367	2.25 ~ 4.55	150	
	塔里木和田河(中国)	气藏	C	1550 ~ 2272	白云岩	0 ~ 0.06	1.19 ~ 14.39	135	
	塔里木轮南(中国)	油气藏	O	5100 ~ 6700	灰岩	0 ~ 0.11	0.15 ~ 5.94	140	
塔里木塔中(中国)	油气藏	O、ε	4300 ~ 7000	灰岩、白云岩	0 ~ 8.1	0.91 ~ 24	130 ~ 169		

注:据费安国等(2009),有修改;没有标明资料来源的皆为本文数据,后表同

的疏来自于本层系的硫酸盐岩(Zhu *et al.*, 2006, 2009, 2011)。

川东北下三叠统飞仙关组硫化氢含量最高,在 9.12% ~ 17.06%,平均在 14% 左右;其次是下三叠统嘉陵江组和中三

表 2 中国含硫化氢油气田硫化氢和石膏的硫同位素值

Table 2 Sulfur isotopes of H₂S and gypsum in H₂S-bearing oil and gas fields in China

地区	油气田	井号	储层	深度 (m)	H ₂ S (%)	硫同位素($\delta^{34}\text{S}\%$)		资料来源	
						H ₂ S	石膏		
川东	罗家寨	罗家 11	T ₁ f	3900	9.12	13.08, 13.17, 12.65, 12.58		a 据王—刚等,2002; b 据于津生和李耀松,1997; c 据徐永昌,1994; d 据 Cai <i>et al.</i> ,2003; 未标注均为本文数据	
		罗家 16	T ₁ f	3800	9.32	13.71, 13.64			
		罗家 5	T ₁ f ₃₋₁	2939					22.59
	渡口河	渡 3	T ₁ f	4308	17.06	13.7			26.5, 30
		渡 4	T ₁ f		9.81				30.7
		渡 6	T ₁ f	4465	16.2	11.52			
		渡 11	T ₁ f			13.08, 13.17, 12.65, 12.58			
		渡 3	T ₁ f	4290					18.12
		渡 5	T ₁ f ₃₋₁	4740.28					24.34
		渡 5	T ₁ f ₃₋₁	4753.38					25.8
	金珠坪	金珠 1	T ₁ f ₃₋₁	2825.81					22.13
		金珠 1	T ₁ f ₃₋₁	2877.23					19.35
		金珠 1	T ₁ f ₃₋₁	2897.16					22.07
	铁山坡	坡 1	T ₁ f	3430	14.19	12.00 ^a			30.1, 30.6
		坡 1	T ₁ f ₃₋₁	3464.73					19.46
坡 3		T ₁ f ₃₋₁	3536				18.92		
七里北	七里北 1	T ₁ f	5800	16.25	13.53				
	七里 52	T ₁ f ₃₋₁	3490.43				24.64		
	七里 52	T ₁ f ₃₋₁	3941.89				23.57		
	七里 3	C	4399				16.05		
	七里 24	C	4715.2				20.4		
普光	普光 2	T ₁ f	5027	14.71	10.28				
	普光 2	T ₁ f	5200	15.67	12.47				
高峰场	峰 15	Tf ₃₋₁	3772 ~ 3893	8.05	24.17				
黄龙场	黄龙 8	P ₂	3628	1.04	11.31				
卧龙河	卧浅 1	T ₃ x	300	0.016	23.60				
	卧 18	T ₂ l ₁	980	0.160	23.40				
	卧 9	T ₁ j ₅	1960	4.85	22.40 ^b				
	卧 56	T ₁ j ₃	1464	2.68	31.00 ^d				
	卧 63	T ₁ j ₃	2285	18.83	30.40 ^d				
	卧 2	T ₁ j ₁	1643	2.61	22.20 ^d				
	卧 45	T ₁ j ₁	2105	2.97	24.70 ^c				
	卧 33	T ₁ j ₁	2307	3.23	26.50 ^d				
	卧 20	P ₂ ²	2800	1.34	14.40 ^b				
	卧 20	P ₂ ²	2800	0.18	12.80 ^c				
	卧 83	P ₁	3413	0.260	5.70				
	卧 84	P ₂ ¹	4084.6				24.65		
	卧 96	C ₂	3951	0.18	5.80 ^c				
	卧 96	C ₂	3960	0.43	8.45 ^c				
	川中	磨溪	磨深 2	T ₂ l		2.40	9.2		
磨 14			T ₂ l			6.88			
磨 128			T ₂ l		1.97	8.17			
磨 132			T ₂ l		1.81	9.4			
磨 18			T ₂ l		1.71	10.13			
磨 17			T ₂ l ₁	2680	2.12	17.70 ^d			
磨 70			T ₂ l ₁	2650	2.43	13.30 ^d			
磨 137			T ₂ l ₁			7.9			
磨 30			T ₂ l ₁	2654.00				30.58	
磨 24			T ₁ j ₂			4.56			
磨 36			T ₁ j ₂			8.26			
磨 39			T ₁ j ₂			5.53			
磨 41			T ₁ j ₂			4.67			
磨 16			T ₁ j ₃	3140.50				31.35	
磨 149			T ₁ j ₂	3114.60				31.63	
磨 207	T ₁ j ₂	3179.00				30.12			
磨 207	T ₁ j ₂	3186.50				31.34			

续表 2

Continued Table 2

地区	油气田	井号	储层	深度 (m)	H ₂ S (%)	硫同位素($\delta^{34}\text{S}\%$)		资料来源	
						H ₂ S	石膏		
川南	合江	合 9	T _{1j4}	2100	0.35	20.90 ^b			
	庙高寺	寺 3	T _{1j2}	2110	0.5	22.00 ^b			
		威浅 1	T _{1j1}	140	1.01	23.10 ^b			
		威浅 1	T _{1j1}	200	0.9	23.10 ^b			
		威 7	P _{1m}	1079	2.310	13.20			
		威 7	P _{1m}	1079	2.140	13.30			
		威水 2	∈ _{1x}			17.2			
		威 5	∈ _{1x}	1911 ~ 2037	0.50	15.66			
		威 34	∈ _{1x}		0.94	16.32			
		威 39	∈ _{1x}		1.03	16.89			
		威 42	∈ _{1x}		0.80	18.42			
		威 65	∈ _{1x}			17.87			
		威 70	∈ _{1x}		0.06	14.85			
		威 93	∈ _{1x}			16.04			
		威远	威寒 104	∈ _{1x}	1937.62			28.89	
			威 2	Z _{2d}	2837	1.18	13.70 ^c		
			威 2	Z _{2d}	3005	1.21	14.40 ^c		
			威 5	Zd	2810	0.940	19.40		
			威 23	Z _{2d}	3100	0.66	11.50 ^c		
			威 23	Z _{2d}	3100	0.66	12.60 ^c		
			威 5	Z _{2d}	2810	0.94	19.40 ^b		
			威 117	Z ₂	3560.00			21.59	
			威 117	Z ₃	3286.20			29.35	
			威 117	Z ₃	3378.00			20.84	
			威 117	Z ₂	3613.00			22.15	
			威 117	Z ₂	3607.00			22.53	
			宜 5	T _{1j4}	2325.50			28.53	
		宜 8	T _{1j4}	1741.85			26.4		
		宜 4	T _{1j4}	1758.58			27.35		
	石油沟	巴 9	T _{1j3} ⁴	1050	0.240	17.00			
	付家庙	付 6	T _{1j1}	2250	0.002	13.70			
		付 5	P ₁ ³ 2	2250	0.030	11.60			
	宋家场	宋 4	P ₁ ³ 2	2700	0.002	9.60			
	麻柳场	麻 2	T _{2l1} ¹	1740.29			25.26		
		麻 3	T _{2l3} ²	2242.36			29.4		
	纳溪	纳 21	P ₁ ³ 2	2645	0.050	11.60			
	阳高寺	阳 7	P ₁ ³ 2	2030	0.010	11.50			
	自流井	自 2	P ₁	2233	0.02	29.10 ^c			
		自 3	P ₁	2150	0.07	27.80 ^c			
		自 4	P ₁	2200	0.02	24.80 ^c			
川西		中 81			8.84	9.42			
		中 21			8.15	14.71			
		中 46	T _{2l3} ²	3157.00				21.61	
		青林 1	T _{2l3}	3713.46 ~ 3717.15				26.47	
		青林 1	T _{2l3}	3919 ~ 3928				25.63	
		中 6	T _{2l2}	3807.00				24.17	
		中 46	T _{2l2}	3175.00				23.23	
		中 46	T _{2l1}	3305.00				22.98	
		中 46	T _{2l1}	3243.98				21.09	
		中坝永平 1	T _{1f1}	1285.00				21.48	
			青林 1	T _{2l2}	3923.32			25.06	
		大池干	天东 74				16.59		
		池 58	T _{1J}	2822.3			22.67		
		天东 75	C ₂	4922.3			19.01		
川东		河 2	T _{1f3}	2691.17			16.91		
		菩萨 2	Tf ₃₋₁	3670 ~ 3682	9.24	20.9			
		方安 19				12.01			
		龙会 6	Tf ₃₋₁	3812 ~ 3844	3.31	22.81			
		昌 10				18.03			
		昌 11				16.46			
		芭蕉 1	C	4656			16.27		
		温泉 2	C _{2hl}	3991.5			18.78		

续表 2

Continued Table 2

地区	油气田	井号	储层	深度 (m)	H ₂ S (%)	硫同位素($\delta^{34}\text{S}\text{‰}$)		资料来源
						H ₂ S	石膏	
塔里木	塔中	五科 1	ε	19 ~ 639			26.47	李剑锋等, 2002
		寨沟 2	C	3853			21.28	
		朱家 1	T ₁ f ₃₋₁	5648.91			23.74	
		紫 1	T ₁ f ₃₋₁	3416.79			25.4	
		紫 2	T ₁ f	3350.48			19.71	
		紫 1	T ₁ f ₃₋₁	3481.62			18.09	
			O		0.58	15.79	24.52	
			O		0.78	15.04	25.95	
			O		0.37	18.45	27.1	
			O		0.28	17.12	26.8	
			O		0.98	15.46	24.5	
			O		0.18	14.28		
			O		0.65	17.38		
			O		0.34	17.60		
			O		0.26	17.97		
			O		0.18	14.21		
			O		0.28	15.76		
			O		0.86	14.19		
			O		0.64	16.36		
鄂尔多斯	靖边气田	O ₁		0.06	17.89	27.90		
		O ₁		0.07	18.89	27.10		
		O ₁		0.04	16.26	27.70		
		O ₁		0.05	19.32	27.80		
		O ₁		0.03	18.18	25.78		
		O ₁		0.08	18.24	27.82		
	O ₁		0.06		27.80			

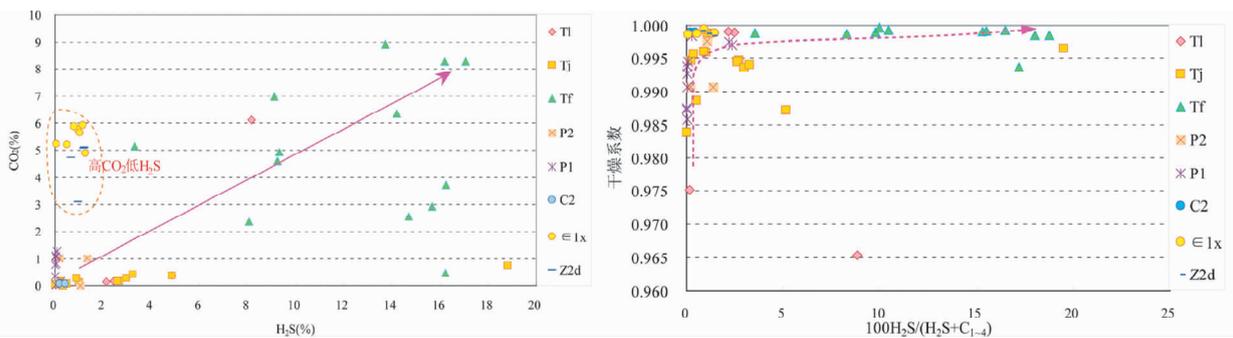


图 1 四川盆地各层系硫化氢和二氧化碳含量关系以及酸性指数和干燥系数关系

Fig. 1 H₂S content vs. CO₂ content and acid index vs. drying coefficient in the Sichuan Basin

叠统雷口坡组, 硫化氢含量分布较宽, 大部分在 1.5% ~ 11% 左右, 个别含量在 10% 以上; 石炭系硫化氢含量分布在 0.12% ~ 1.03% 左右, 绝大多数在 0.5% 左右; 最新在川中地区发现的高石梯-磨溪大气田, 寒武系龙王庙组和震旦系灯影组硫化氢含量都在 0.6% ~ 1.6% 之间, 平均在 1.18%, 与威远气田震旦系灯影组气藏相近 (Zhu *et al.*, 2007b); 二叠系硫化氢含量普遍较低, 在 0.001% ~ 2.2%, 大多数小于 1%; 上三叠统以上层系属于陆相沉积体系, 天然气几乎不含硫化氢。因此, 本文主要讨论四川盆地海相碳酸盐岩沉积组合。

硫化氢的生成, 通常伴随有大量 CO₂ 等非烃气体的生成, 使甲烷等烃类气体的含量相对减少, 重烃减少更明显, 部

分气藏中甚至测不到乙烷以上的重烃类; 高含硫化氢天然气的干燥系数整体偏高。从天然气组分特征来看, 四川盆地天然气均为干气, 各气田天然气中硫化氢和二氧化碳含量均呈现正相关性, 在三叠系气层中这种相关性尤为明显 (图 1)。天然气的酸性指数和干燥关系表明, 飞仙关组的储层中 TSR 反应程度最高, 其次是嘉陵江组, 雷口坡组储层中 TSR 反应程度相对最低。

从国内外统计情况来看 (表 3), 含硫化氢油气藏中甲烷的含量都不是很高, 绝大部分都在 80% 左右; 同时, 在含硫化氢油气藏中普遍发现硫化氢与 CO₂ 共存, 而且含量都较高, 平均值分别为 3.82% 和 2.51%, 最大值可高达 12.2% 和 14.42% (图 2); CO₂ 含量与 H₂S 含量具有一定的相关性。

表3 国内外含硫化氢油气藏的天然气组分特征

Table 3 Natural gas components in H₂S-bearing hydrocarbon reservoirs around the world

国内外	地区或油田	地层	CH ₄ (%)	C ₁ /C ₁₊	H ₂ S (%)	CO ₂ (%)	N ₂ (%)	资料来源	
国外	南帕尔斯(伊朗)	P ₂ -T ₁	84.47	0.9103	0.29	2.42	3.86	Jafar <i>et al.</i> , 2006	
			85.00	0.9096	0.20	2.41	3.39		
			85.15	0.9048	0.19	2.19	2.92		
			85.60	0.9085	0.17	2.10	3.22		
	怀俄明(美国)	P	73.00	0.9121	14.00	3.00	1.20	Orr, 1974	
			56.00	0.8932	19.00	9.00	0.43		
	阿肯色(美国)	J	48.00	0.9032	45.00	3.00	0.65		
			93.72	0.9554	0.86	0.61	0.48		
			93.20	0.9645	0.73	0.32	1.75		
	密歇根(美国)	D	95.30	0.9823	0.60	0.33	2.07	Henry <i>et al.</i> , 1935	
			61.95	0.8652	1.80	0.27	14.42		
			67.90	0.7987	2.13	0.70	3.50		
	安大略(美国)	S	79.30	0.8759	2.05	0.47	0.40		
			91.89	0.9496	2.13	0.26	2.20		
	阿姆河(前苏联)	T-K ₁	88.89	0.9202	1.97	0.49	2.42	Belenitskaya, 2000	
			89.92	0.9260	2.50	0.17	2.42		
	拉克(法国)	J ₃ -K ₁	90.50	0.9771	5.60	4.50	0.31	Lacrampe-Couloume <i>et al.</i> , 1997	
	美仑(法国)	J-K	89.85	0.9733	6.20	4.70	0.36		
	国内	靖边(鄂尔多斯)	O _{1m}	69.20	0.9377	15.20	9.70	0.50	Cai <i>et al.</i> , 2003
		普光(四川)	T _{1f}	81.10	0.9345	6.40	6.40	0.80	
罗家寨(四川)		T _{1f}	0.79	0.9257	6.29	8.75	0.49	徐永昌, 1994	
			79.77	0.9994	9.32	4.93	1.04		
渡口河(四川)		T _{1f}	82.36	0.9996	9.12	6.97	1.48	Cai <i>et al.</i> , 2003	
			73.71	0.9985	16.20	8.27	0.74		
四川卧龙河(中国)		T _{1j}	78.65	0.9990	16.06	8.27	0.74	徐永昌, 1994	
			96.30	0.9940	2.61	0.16	0.32		
四川磨溪(中国)		T _{2l}	95.60	0.9930	2.97	0.29	0.47	Cai <i>et al.</i> , 2003	
			96.20	0.9990	2.43	0.16	0.87		
四川威远(中国)		Z	86.72	0.9980	1.18	5.07	6.67		
			87.74	0.9990	0.66	4.73	7.40		
高石梯(四川)		Z	91.22	0.9996	1.00	6.35	1.36		
磨溪(四川)		Z	92.03	0.9995	0.86	4.64	1.45		
磨溪(四川)		ε	96.10	0.9989	0.62	2.44	0.69		
			78.72	0.9947	0.04	8.37	2.70		
和田河(塔里木)	C	77.40	0.9912	0.01	12.20	9.63			
		79.95	0.9958	0.01	9.06	10.65			
赵兰庄气田(渤海湾)	E ₁	0.30	0.8080	92.00	3.60	2.57			
黄骅坳陷(渤海湾)	O	87.74	0.9280	4.30	3.45	0.87			

含硫化氢的油气藏中天然气的干燥系数分布范围为 0.7987 ~ 0.9996, 平均值 0.9477 (图 2), 以干气为主。通过对国内外含硫化氢油气藏的干燥系数, 发现国内含硫化氢油气藏的天然气干燥系数分布范围为 0.8080 ~ 0.9996, 平均值为 0.9815, 除中国华北赵兰庄气田和黄骅坳陷的天然气为湿气外, 其余油气藏的干燥系数都在 0.99 以上; 而国外含硫化氢油气藏的天然气干燥系数平均值为 0.9204; 除美国阿肯色和前苏联阿姆河地区的天然气干燥系数达到干气水平外, 其余的都为湿气。相比而言, 国内含硫化氢油气藏的干燥系数整体

比国外的高。

4.2 含硫化氢气田天然气碳同位素组成特征

从表 4 可以看出, 国内外含硫化氢油气藏的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值的分布范围为 $-48\text{‰} \sim -28\text{‰}$, 平均值为 -36‰ ; $\delta^{13}\text{C}_2$ 值的分布范围为 $-37\text{‰} \sim -22\text{‰}$, 平均值为 -29.8‰ ; $\delta^{13}\text{C}_3$ 为 $-32.9\text{‰} \sim -13.2\text{‰}$, 平均值为 -26.13‰ ; $\delta^{13}\text{C}_4$ 为 $-29.9\text{‰} \sim -10.7\text{‰}$, 平均值为 -24.45‰ 。根据碳同位素划分天然气成因标准 (Dai, 1992; Cao *et al.*, 2012), $\delta^{13}\text{C}_2$ 值大于 -28‰

表 4 国内外含硫化氢气田天然气的碳同位素值组成

Table 4 Natural gas carbon isotopic composition in H₂S-bearing gas fields around the world

国内外	地区或油田	地层	H ₂ S (%)	$\delta^{13}\text{C}_1$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_2$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_3$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_4$ (‰)	资料来源	
国外	马里安复合体 (阿拉伯海湾)	K ₂	0.53	-48.00				Al-Eid <i>et al.</i> , 2001	
			0.29	-36.00	-30.39	-26.22	-27.50		
	南帕尔斯(伊朗)	P ₂ -T ₁	0.20	-45.00	-32.56	-27.86	-28.08	Jafar <i>et al.</i> , 2006	
			0.19	-40.00	-31.12	-27.43	-28.45		
			0.17	-34.00	-29.58	-26.63	-28.27		
			32.00	-28.00					
	阿布扎比(阿联酋)	P ₂ -T ₁	28.00	-32.00				Worden and Smalley, 1996	
			34.00	-38.00					
			13.00	-42.00					
			16.50	-41.00	-29.00	-27.00			
	布鲁泽河(加拿大)	D ₃	6.54	-48.00				Manzano <i>et al.</i> , 1997	
			5.45	-47.00					
	德拉瓦(克罗地亚)	N ₁	6.76	-39.00				Baric <i>et al.</i> , 1998	
			4.87	-36.00					
			15.20	-44.00	-22.00	-13.20	-10.70		Lacrampe-Couloume <i>et al.</i> , 1997
			6.40	-40.00	-24.50	-20.60	-20.00		
	拉克(法国)	J ₃ -K ₁	6.29	-44.00	-22.00	-13.80	-12.10		
			6.29	-44.00	-22.00	-13.80	-12.10		
	国内	靖边(鄂尔多斯)	O _{1m}	0.05	-33.34	-30.24	-27.76	-22.34	
0.37				-31.02	-30.65	-27.01	-24.12		
普光(四川)		T _{1f}	15.80	-31.00	-28.80				
			13.92	-31.10					
			14.60	-31.30	-23.90				
			15.50	-30.90	-28.50				
			16.00	-30.26	-25.20				
			8.28	-30.40					
罗家寨(四川)		T _{1f}	10.40	-30.30	-29.40				
			11.02	-30.70					
渡口河(四川)		T _{1f}	9.81	-29.80	-32.40				
			2.22	-33.58	-28.50				
磨溪(四川)	T _{2l}	1.52	-33.73	-28.62					
		1.63	-33.64	-28.58					
威远(四川)	Z	1.31	-32.54	-30.95					
		1.22	-32.42	-33.91					
高石梯(四川)	Z	1.11	-32.30	-28.10					
		0.91	-33.10	-29.30					
磨溪(四川)	Z	0.82	-32.50	-32.70					
		0.01	-35.60	-35.10	-31.10	-27.60			
和田河(塔里木)	C	0.01	-35.80	-36.60	-32.20	-29.30			
		0.01	-35.80	-35.50	-32.10	-29.50			
		0.04	-37.60	-37.00	-32.90	-29.90			
		0.04	-37.60	-37.00	-32.90	-29.90			

为煤成气,小于-28‰为油型气,四川普光以及法国拉克和美仑气田的部分 $\delta^{13}\text{C}_2$ 值大于-28‰以外,国内外其它含硫化氢油气藏的 $\delta^{13}\text{C}_2$ 值都小于-28‰(图2),也就是说除四川普光以及法国拉克和美仑气田存在有煤型气外或者TSR蚀变作用导致碳同位素变重外,表4中其它气田的天然气主要属于油型气。对比国内外含硫化氢油气藏的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值,发现国内含硫化氢油气藏的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值普遍比国外的高,说明国内含硫化氢油气藏中的天然气成熟度比国外的高,这可能是造成国内含硫化氢油气藏的天然气干燥系数比国外高的原

因。硫化氢的含量与烃类碳同位素值具有一定的相关性(图2)。

4.3 硫化氢和石膏的硫同位素分布特征与分馏机制

四川盆地各层段石膏的 $\delta^{34}\text{S}$ 值分布在16.05‰~36.4‰之间(下二叠统不发育膏岩层)。下三叠统嘉陵江组石膏硫同位素最重,平均值在30.54‰,石炭系石膏硫同位素最轻,平均值为18.39‰。其余各层段硫同位素值在25‰左右(表5)。

表5 四川盆地各层段硫化氢和石膏硫同位素平均值

Table 5 Average H₂S and gypsum sulfur isotopes in each stratigraphic interval in the Sichuan Basin

层位	H ₂ S 含量 (%) (样品数)	H ₂ S 的 δ ³⁴ S(‰) (样品数)	石膏的 δ ³⁴ S(‰) (样品数)	平均分馏值 (‰)
雷口坡	5.72(3)	15.24(3)	24.03(17)	8.79
嘉陵江	3.18(12)	23.08(12)	30.54(13)	7.45
飞仙关	12.65(13)	14.13(22)	24.01(24)	9.87
上二叠统	0.38(7)	13.78(4)	24.65(1)	10.88
下二叠统	0.06(8)	10.93(7)		
石炭系	0.31(2)	7.13(2)	18.39(7)	11.26
中上寒武统	0.82(7)	16.66(8)	27.68(2)	11.02
震旦系	1(6)	14.32(5)	23.29(5)	8.97

四川盆地各层段硫化氢硫同位素值差异较大(表5), δ³⁴S 值在 5.7‰~30.4‰之间。各层段硫化氢平均硫同位素值统计显示:石炭系硫化氢的硫同位素平均值最轻为 7.13‰,下三叠统嘉陵江组同位素最重,平均值为 23.08‰,尤其是嘉三段硫同位素平均值高达 30.7‰。

从国内外含硫化氢气藏硫化物的硫同位素数据统计来看(表6),高含硫化氢气藏的石膏硫同位素分布区较广, δ³⁴S 值分布于 8‰~34.68‰之间,平均值为 23.63‰。阿联酋的阿布扎比、沙特阿拉伯的加瓦尔以及美国的怀俄明和密西西比等地区的含硫化氢气藏中,除极少数几个样品的石膏硫同位素值大于 20‰外,其余的都小于 20‰,集中分布在 8‰~15‰之间;而法国的美仑、克罗地亚的德拉瓦、前苏联的阿姆河以及加拿大西部的布鲁泽河和格兰博瑞尔等地区石膏硫同位素值却普遍大于 20‰,主频区为 22‰~28‰。国内的石膏硫同位素值分布分成两个区带,四川卧龙河和威远气田寒武系、华北赵兰庄、塔里木塔中以及鄂尔多斯石膏硫同位素值较高,主要分布范围为 27‰~34‰,其余的油气田集中分布在 18‰~24‰之间。

国内外含硫化氢气藏的 H₂S 的硫同位素值分布范围为 1‰~31‰,平均值为 15.17‰。主频区间有两个,分别为 10‰~18‰和 20‰~25‰。除了加拿大西部布鲁泽河、克罗地亚德拉瓦、四川卧龙河、华北赵兰庄以及鄂尔多斯的硫化氢同位素值分布在第二主频区外,其余的都分布在第一主频区。

从表7中可以看出,国内外含硫化氢气藏的硫同位素的平均分馏值分布范围为 2.5‰~13.82‰,主要分布在 10‰以内。其中阿联酋的阿布扎比平均分馏值为 2.5‰;沙特阿拉伯的加瓦尔平均分馏值为 3.6‰;美国的密西西比和怀俄明平均分馏值分别为 6.23‰和 6‰;加拿大的布鲁泽和格兰博瑞尔的平均分馏值分别为 8.43‰和 11.8‰;前苏联的阿姆河平均分馏值为 8.58‰;法国的美仑气田平均分馏值为 9.08‰。国内四川盆地普光、罗家寨、渡口河、卧龙河、磨溪等三叠系气田、威远气田的震旦系和寒武系以及川东石炭系气藏硫同位素平均分馏值分别为 10.41‰、8.72‰、6.23‰、

表6 国外含硫化氢气藏中硫化氢和地层硫酸盐的硫同位素数据表

Table 6 H₂S and sulfate sulfur isotopes in H₂S-bearing gas reservoirs outside China

地区或油气田	地层	H ₂ S 的含量 (%)	硬石膏的 δ ³⁴ S (‰)	H ₂ S 的 δ ³⁴ S (‰)	资料来源
阿布扎比(阿联酋)	P ₂ -T ₁	32.4	20	18	Worden and Smalley, 1996
		33.64	21	18	
加瓦尔(沙特阿拉伯)	P ₂	0.8	9	4	Carrigan et al., 1998
		3.9	9.4	5.6	
		9.5	11	9	
密西西比(美国)	J ₃	78	18.5	10	Heydari, 1997
				14	
怀俄明(美国)	P			12.8	Orr, 1974
				14	
				12	
				19	
				18	
				13.8	
				37	
				14	
				6.2	
				32	
				27	
				7.1	
布鲁泽河(加拿大西部)	D ₃			8.5	Manzano et al., 1997
				40	
				26	
				45	
				13.6	
				14	
				23	
				11.6	
				15	
				38	
				8	
				13	
格兰博瑞尔(加拿大西部)	T ₁₋₂			9.4	Desrocher et al., 2004
				22	
				9.4	
				12	
				12.8	
				34	
				8	
				60	
				14.5	
				6	
				24	
				11	
阿姆河(前苏联)	T-K ₁			22.1	Belenitskaya, 2000
				18.8	
				6	
				13.5	
				24	
				5.13	
				18	
				11	
				5.8	
				19	
				18	
				6.5	
		28.6			
		15.5			
		6.4			
		20.4			
		12			
		5.09			
		22.8			
		16.5			
		6.21			
		24.8			
		13.4			
		6.5			
		21.8			
		14			
		5.98			
		27.4			
		14.3			
		6.43			
		22			
		16.7			
		5.79			
		22.3			
		14.8			
		5			
		22.5			
		15.3			
		5.68			
		20.8			
		11.5			
		6.45			
		23.4			
		15.7			
		6.09			
		24.2			
		16.2			
		5.14			
		21.4			
		12.5			
		5.65			
		25.4			
		14.5			
		6.34			
		21.9			
		11.2			
		5.38			
		28.2			
		19.8			
德拉瓦(克罗地亚)	N ₁			6.78	Baric, 1998
				26.4	
				18.5	
				0.98	
		27.8			
		18.9			
		3.56			
		27.5			
		19.8			
		4.65			
		26.8			
		18.6			
美仑(法国)	J-K			7.45	Lacrampe-Couloume et al., 1997
				21.4	
				14	
				13.78	
				25.8	
		15.8			
		14.39			
		24.2			
		15.2			
		10.46			
		24.7			
		14.8			

6.5‰、5.33‰、8.88‰、12.08‰、11.5‰;渤海湾盆地的华北赵兰庄、塔里木盆地的塔中以及鄂尔多斯的硫同位素平均分

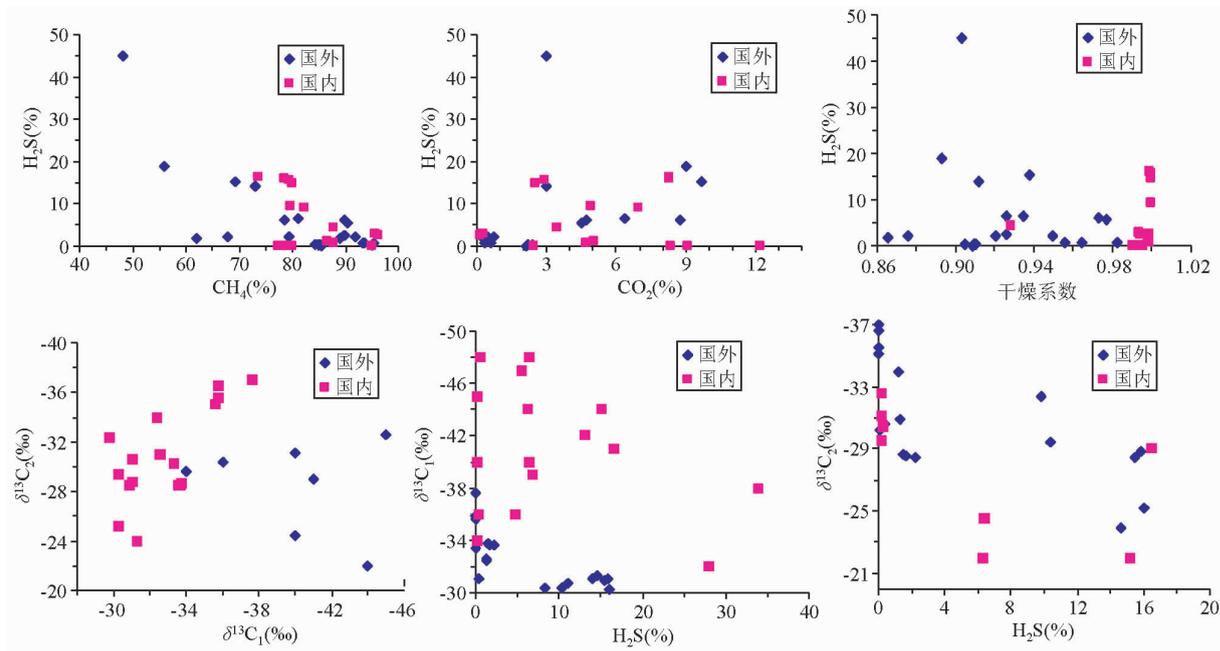


图2 国内外含硫化氢气藏的天然气组分及碳同位素组成关系图
Fig.2 Natural gas components and carbon isotopic composition in H₂S-bearing gas reservoirs around the world

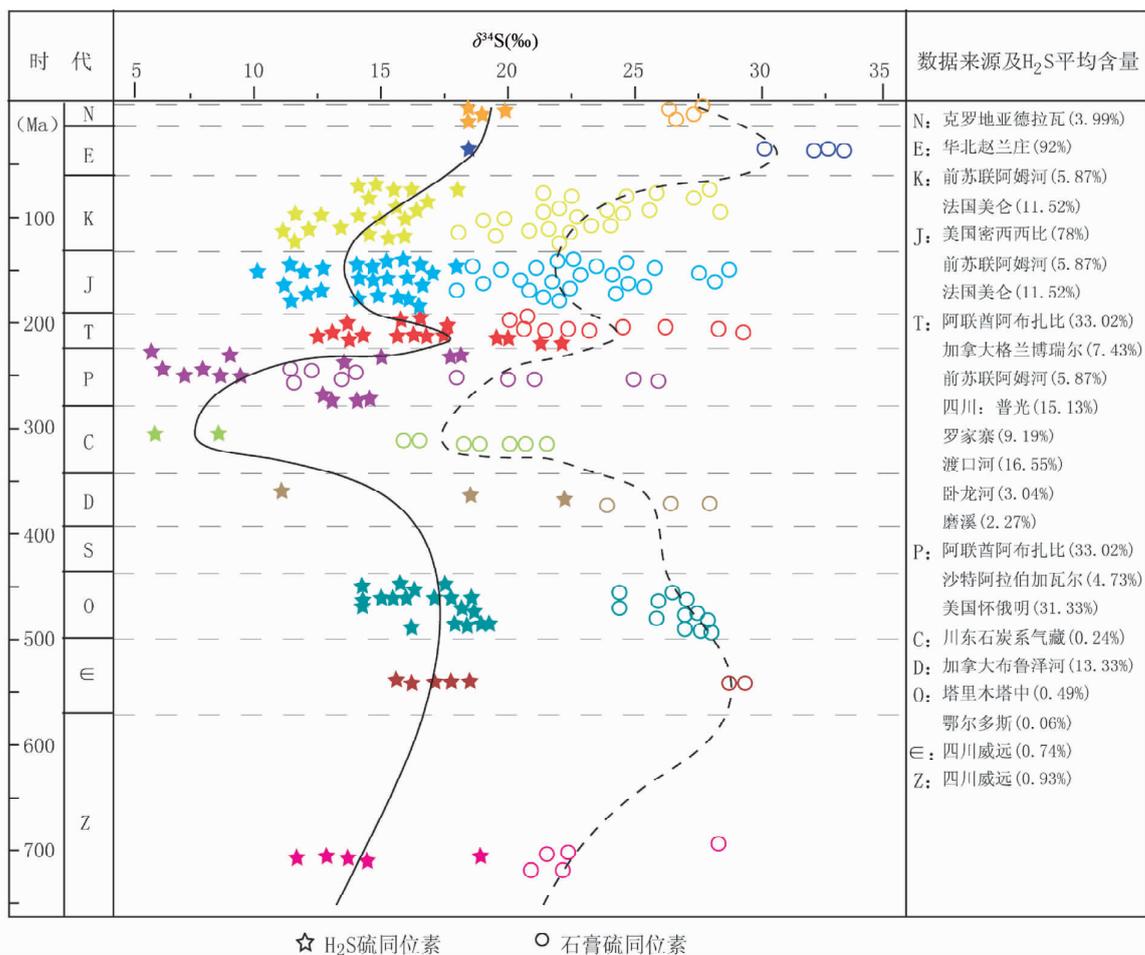


图3 全球各时代硫化氢和石膏的硫同位素值分布特征
Fig.3 H₂S and gypsum sulfur isotopic distributions in different ages around the world

表7 国内外含硫化氢油气田的硫同位素平均分馏值

Table 7 Average fractionated sulphur isotopes in H₂S-bearing oil and gas fields around the world

国内外	地区或油气田	地层	硬石膏 $\delta^{34}\text{S}(\text{‰})$	硫化氢 $\delta^{34}\text{S}(\text{‰})$	平均分馏值(‰)
国外	阿布扎比(阿联酋)	P ₂ -T ₁	$\frac{20 \sim 21(2)}{20.5}$	$\frac{18(2)}{18}$	2.5
	加瓦尔(沙特阿拉伯)	P ₂	$\frac{9 \sim 11(3)}{9.8}$	$\frac{4 \sim 9(3)}{6.2}$	3.6
	密西西比(美国)	J ₃	18.5	$\frac{10 \sim 14(3)}{12.27}$	6.23
	怀俄明(美国)	P	$\frac{8 \sim 27(8)}{16.28}$	$\frac{1 \sim 15(12)}{10.28}$	6
	布鲁泽河(加拿大西部)	D ₃	$\frac{24 \sim 26.7(3)}{25.73}$	$\frac{11 \sim 22.1(3)}{17.3}$	8.43
	格兰博瑞尔(加拿大西部)	T ₁₋₂	26.3	$\frac{6 \sim 24(3)}{14.5}$	11.8
	阿姆河(前苏联)	T-K ₁	$\frac{18 \sim 28.6(18)}{22.88}$	$\frac{11 \sim 18(16)}{14.3}$	8.58
	德拉瓦(克罗地亚)	N ₁	$\frac{26.4 \sim 27.8(4)}{27.13}$	$\frac{18.5 \sim 19.8(4)}{18.95}$	8.18
	美仑(法国)	J-K	$\frac{21.4 \sim 25.8(4)}{24.03}$	$\frac{14 \sim 15.8(4)}{14.95}$	9.08
	国内	普光(四川)	T _{1f}	$\frac{18.34 \sim 24.87(5)}{21.79}$	$\frac{10.28 \sim 12.47(2)}{11.38}$
罗家寨(四川)		T _{1f}	$\frac{20.08 \sim 22.39(6)}{21.86}$	$\frac{12.58 \sim 13.71(6)}{13.14}$	8.72
渡口河(四川)		T _{1f}	$\frac{16.76 \sim 21.68(4)}{18.84}$	$\frac{11.53 \sim 13.7(2)}{12.61}$	6.23
卧龙河(四川)		T _{1j}	$\frac{26.46 \sim 34.68(15)}{30.4}$	$\frac{20.38 \sim 31(10)}{23.9}$	6.5
四川磨溪(中国)		T ₂₁	$\frac{19.85 \sim 21.67(4)}{20.83}$	$\frac{13.3 \sim 17.1(2)}{15.5}$	5.33
威远(四川)		Z	$\frac{20.84 \sim 28.89(5)}{23.2}$	$\frac{11.5 \sim 19.4(5)}{14.32}$	8.88
		€	$\frac{28.89 \sim 29.35(2)}{29.12}$	$\frac{15.66 \sim 18.42(5)}{17.04}$	12.08
川东石炭系气藏(四川)		C	$\frac{16.05 \sim 21.28(6)}{18.63}$	$\frac{5.8 \sim 8.45(5)}{7.13}$	11.5
华北赵兰庄(渤海湾)		Es	$\frac{30.27 \sim 33.27(4)}{32.12}$	18.3	13.82
塔中(塔里木)		O	$\frac{24.5 \sim 27.1(5)}{25.77}$	$\frac{14.19 \sim 18.45(13)}{16.12}$	9.65
		O ₁	$\frac{25.78 \sim 27.9(7)}{27.41}$	$\frac{16.26 \sim 19.32(6)}{18.13}$	9.28

馏值为 13.82‰、9.65‰和 9.28‰。除加拿大的格兰博瑞尔、四川普光、威远气田的寒武系、川东石炭系气藏和渤海湾的华北赵兰庄的硫同位素平均分馏值大于 10‰以外,其余的都分布在 10‰以内。

把国内外各含硫化氢油气藏的硫化氢和石膏的硫同位素值按地层年代进行统计,发现国内外各层系的硫化氢和石膏的硫同位素具有大致相同的趋势线(图 3),两者的分馏值主要分布在 10‰左右,说明 TSR 成因硫化氢的硫同位素分馏值相对比较稳定。

温度是控制 TSR 进程的重要因素之一。通常认为

120℃是 TSR 反应的下限。从表 1 可以看出,高含硫化氢的油气田,储层温度一般等于或者大于 120℃,只有加拿大的卡罗林气田和中国的华北赵兰庄油气田例外。在相同地质条件下,在一定的温度范围内,温度与硫化氢含量成正相关关系,温度越高越有利于 TSR 反应的进行,越易形成高含硫化氢油气藏。四川盆地飞仙关组气藏中硫化氢的含量与储层深度之间的关系表明,埋藏越深,硫化氢含量也越高;显然温度越高,相同地区 TSR 的反应程度也会越高,硫同位素分馏值也会越小(表 7)。因此,温度条件控制了硫化氢的生成量和 TSR 的进程,并影响了硫同位素值的分馏。

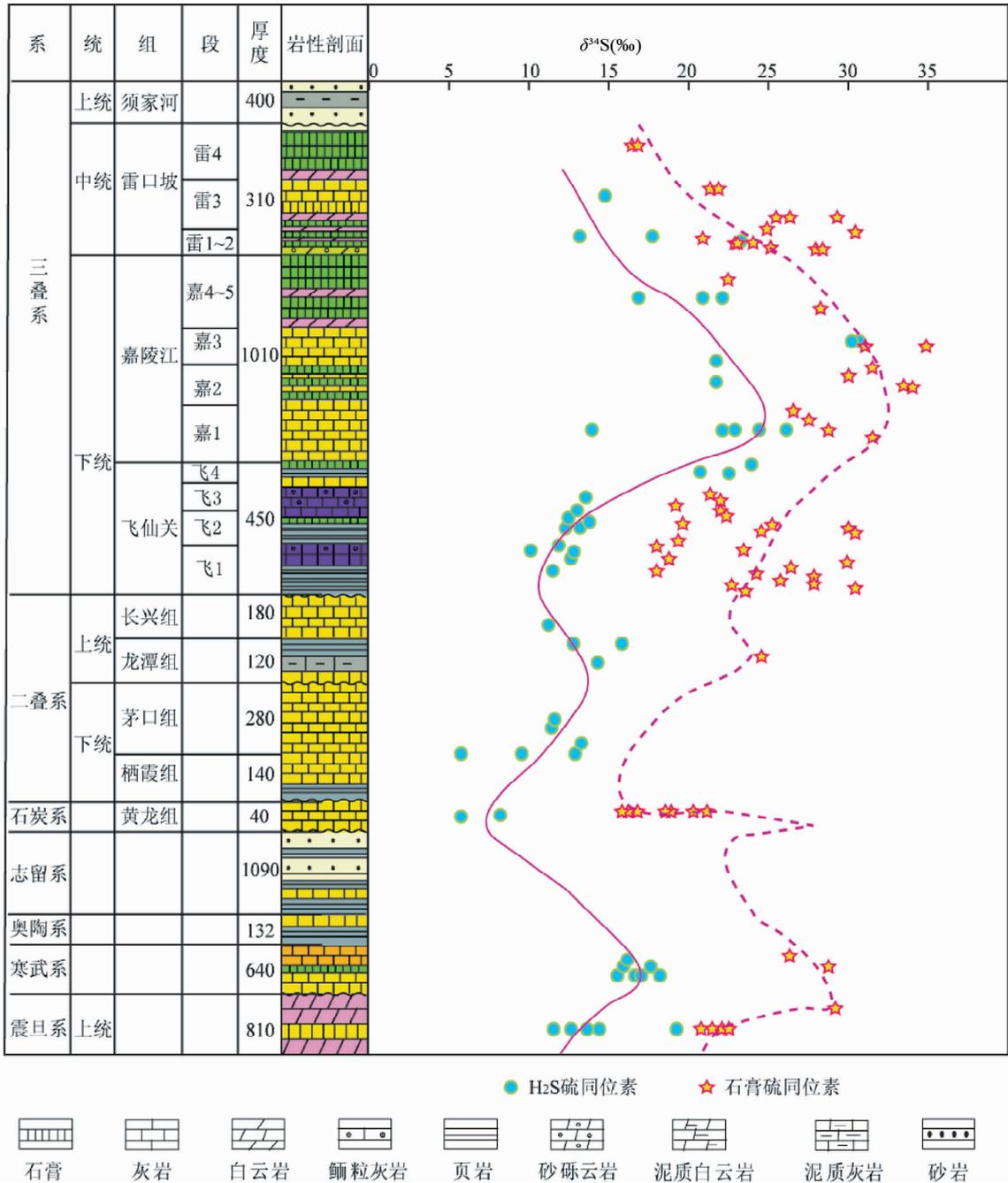


图4 四川盆地各时代硫化氢和石膏的硫同位素值分布特征

Fig.4 H₂S and gypsum sulfur isotopic distributions in different ages in the Sichuan Basin

4.4 全球各时代硫酸盐硫同位素值的分布规律

四川盆地各层系硫化氢的硫同位素值随着各时代层系中石膏硫同位素值的变化而变化,说明各层系硫化氢的硫源与对应层系石膏有关。石炭系石膏硫同位素和硫化氢硫同位素的分馏值最大;最小分馏值为三叠系嘉陵江组(图4)。由于在晚二叠世至晚三叠世,盆地蒸发岩形成与海水隔绝的封闭性盆地(林耀庭,2003),所出现了较强的同位素分馏效

应,因此,随着蒸发作用的进行和溶解硫酸盐的减少,蒸发岩会越来越贫轻硫同位素,导致四川盆地上二叠统至三叠系地层中石膏硫同位素相对全球上二叠统至三叠系海相碳酸盐储层中硫酸盐的硫同位素值偏重。

全球硫酸盐硫同位素在不同地质历史时期存在差异,而在新元古代晚期-早寒武纪、晚泥盆纪早期、早三叠纪三个时期硫同位素值呈跳跃式变化,该时期硫同位素值异常高,随后有急剧下降,Holser (1984)、Holser *et al.* (1996)因此提出

灾变模式;认为这是在裂谷盆地的封闭体系细菌硫酸盐还原作用强烈进行的结果。随后的突然下降是由于它们与开放的大洋连通,造成 $\delta^{34}\text{S}$ 值快速下降。Claypool *et al.* (1980) 的稳定模式认为各地质时代海水硫酸盐的硫同位素变化是:流入和流出海洋的硫的来源(不同 $\delta^{34}\text{S}$ 值)及流量变化。统计中国多个盆地各时代硫酸盐硫同位素值,在晚二叠世后中国各盆地硫同位素值明显大于相应时代全球硫同位素值(图3),尤其在新生代以来差值最大,在 10‰ 左右。这是由于晚二叠世中国各盆地为湖相的封闭沉积环境,厌氧细菌促使硫酸盐离子还原后,硫酸盐离子得不到在开放水体环境下的补充,随着还原继续轻的 ^{32}S 优先反应,残余硫酸盐富集重的 ^{34}S 。

5 结论

国内外含硫化氢油气藏的 $\delta^{13}\text{C}_1$ 值的分布范围为 $-48\text{‰} \sim -28\text{‰}$,平均值为 -36‰ ; $\delta^{13}\text{C}_2$ 值的分布范围为 $-37\text{‰} \sim -22\text{‰}$,平均值为 -29.8‰ ,除四川盆地普光气田和法国拉克、美仑气田可能存在有煤型气外,其它含硫化氢天然气气田的天然气主要属于油型气。

TSR 成因的硫化氢与硫酸盐的硫同位素分馏值小于 15‰,主要分布范围为 2.5‰ ~ 13.82‰,绝大多数在 10‰ 左右。TSR 过程中硫同位素的分馏过程与硫酸盐本身硫同位素的高低无关,与 TSR 反应程度有关;绘制了四川盆地和全球各时代硫化氢和石膏的硫同位素分布曲线图,揭示了 TSR 过程中硫同位素的分馏特征。

致谢 感谢中国科学院徐永昌研究员、蔡春芳研究员、张同伟研究员、中国石化马永生院士、刘文汇研究员、郭彤楼教授、刘全有高工、中国石油西南油田分公司研究院王一刚教授、王兰生教授、中国石油大学陈践发教授、金强教授等同志提供的帮助和支持!同时,文中还引用了大量国内外测试数据,这些数据分别绘制成文中的相关图表,部分数据由于篇幅原因未能一一列出来源,深表感谢!

References

Aali J, Rahimpour-Bonab H and Kamali MR. 2006. Geochemistry and origin of the world's largest gas field from Persian Gulf, Iran. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 50(3-4): 161-175

Al-Eid MI, Kokal SL, Carrigan WJ *et al.* 2001. Investigation of H_2S migration in the Marjan Complex. *SPE Reservoir Evaluation and Engineering*, 4(6): 509-515

Amrani A, Zhang TW, Ma QS, Ellis GS and Tang YC. 2008. The role of labile sulfur compounds in thermal sulfate reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(12): 2960-2972

Amrani A, Deev A, Sessions AL, Tang YC, Adkins JF, Hill RJ, Moldowan JM and Wei ZB. 2012. The sulfur-isotopic compositions of benzothiophenes and dibenzothiophenes as a proxy for

thermochemical sulfate reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 84: 152-164

Baric G, Mesic I and Jungwirth M. 1998. Petroleum geochemistry of the deep part of the Drava Depression, Croatia. *Organic Geochemistry*, 29(1-3): 571-582

Belenitskaya GA. 2000. Distribution pattern of hydrogen sulphide-bearing gas in the former Soviet Union. *Petroleum Geoscience*, 6(2): 175-187

Cai CF, Worden RH, Bottrell SH, Wang LS and Yang CC. 2003. Thermochemical sulphate reduction and the generation of hydrogen sulphide and thiols (mercaptans) in Triassic carbonate reservoirs from the Sichuan Basin, China. *Chemical Geology*, 202(1-2): 39-57

Cai CF, Worden RH, Wolff GA, Bottrell S, Wang DL and Li X. 2005. Origin of sulfur rich oils and H_2S in Tertiary lacustrine sections of the Jinxian Sag, Bohai Bay Basin, China. *Applied Geochemistry*, 20(7): 1427-1444

Cao J, Wang XL, Sun PA, Zhang YQ, Tang Y, Xiang BL, Lan WF and Wu M. 2012. Geochemistry and origins of natural gases in the central Junggar Basin, Northwest China. *Organic Geochemistry*, 53: 166-176

Carrigan WJ, Jones PJ, Tober MH *et al.* 1998. Geochemical variations among eastern Saudi Arabian Paleozoic condensates related to different source kitchen areas. *Organic Geochemistry*, 29(1-3): 785-798

Chao HQ. 2000. *Geology and Development of Large and Giant Oil and Gas Fields in Russia*. Beijing: Petroleum Industry Press (in Chinese)

Chen JS, Chu XL and Shao MR. 1986. Sulfur isotopes of the Triassic Sea. *Scientia Geologica Sinica*, (4): 330-338 (in Chinese with English abstract)

Chu XL, Zhao R, Zang WX *et al.* 1994. Extraction of various sulfurs in coal and sedimentary rock and preparation of samples for sulfur isotopic analysis. *Chinese Science Bulletin*, 39(2): 140-145

Claypool GE, Holsler WT, Kaplan IR, Sakai H and Zak I. 1980. The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chemical Geology*, 28: 199-260

Cross MM, Manning DAC, Bottrell SH and Worden RH. 2004. Thermochemical sulphate reduction (TSR): Experimental determination of reaction kinetics and implications of the observed reaction rates for petroleum reservoirs. *Organic Geochemistry*, 35(4): 393-404

Dai JX. 1985. Distribution, classification and origin of natural gas with H_2S in China. *Acta Sedimentologica Sinica*, 3(4): 109-120 (in Chinese with English abstract)

Dai JX. 1992. Identification and distinction of various alkane gases. *Science in China (Series B)*, 22(2): 187-193

Dai JX, Hu JY, Jia CZ *et al.* 2004. Suggestions for scientifically and safely exploring and developing high H_2S gas fields. *Petroleum Exploration and Development*, 31(2): 1-4 (in Chinese with English abstract)

Desrocher S, Hutcheon I, Kirste D and Henderson CM. 2004. Constraints on the generation of H_2S and CO_2 in the subsurface Triassic, Alberta Basin, Canada. *Chemical Geology*, 204(3-4): 237-254

Fei AG, Zhu GY, Zhang SC, Hu JW, Chen SJ, Zhang B and Su J. 2010. The major controlling factors and distribution of global hydrogen sulphide-bearing natural gas. *Earth Science Frontiers*, 17(1): 350-360 (in Chinese with English abstract)

Hao F, Guo TL, Zhu YM, Cai XY, Zou HY and Li PP. 2008. Evidence for multiple stages of oil cracking and thermochemical sulfate reduction in Puguang gas field, Sichuan Basin, China. *AAPG Bulletin*, 92(5): 611-637

He SH. 2008. *The Development Engineering Technology in the High-containing Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide Gas Field*. Beijing: China Petrochemical Press (in Chinese)

Henry AL *et al.* 1935. *Geology of natural gas*. USA: The American Association of Petroleum Geologists

- Heydari E. 1997. The role of burial diagenesis in hydrocarbon destruction and H₂S accumulation, Upper Jurassic Smackover Formation, Black Creek Field, Mississippi. *AAPG Bulletin*, 81(1): 25–45
- Holser WT. 1984. Gradual and abrupt shifts in ocean chemistry during the Phanerozoic time. In: Holland HD and Trendall AF (eds.). *Patterns of Change in Earth Evolution*. Berlin: Springer-Verlag, 123–143
- Holser WT, Magaritz M and Ripperdan RL. 1996. Global isotopic events. In: Walliser OH (ed.). *Global Events and Event Stratigraphy in the Phanerozoic*. Berlin: Springer-Verlag, 63–68
- Krouse HR. 1977. Sulfur isotope studies and their role in petroleum exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, 7: 189–211
- Krouse HR, Viau CA, Eliuk LS, Ueda A and Halas S. 1988. Chemical and isotopic evidence of thermochemical sulphate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbonate reservoirs. *Nature*, 333(6172): 415–419
- Lacrampe-Couloume G, Connan J and Poirier Y. 1997. Use of GC-IRMS to characterize thermal maturity and origin of gas and gasoline in the Aquitaine basin (France). Abstracts of 18th International Meeting in Organic Geochemistry, Maastricht, 5–6
- Li J, Xie ZY, Dai JX, Zhang SC, Zhu GY and Liu ZL. 2005. Geochemistry and origin of sour gas accumulations in the northeastern Sichuan basin, SW China. *Organic Geochemistry*, 36(12): 1703–1716
- Li JF, Lin FX, Guo JM *et al.* 2002. Origin of H₂S in nature gas from Ordovician reservoirs in Changqing gas field. In: Liang DG *et al.* (eds.). *New Developing of Geochemistry-collected Papers of the Eighth Academic Conference of Nationwide Geochemistry*. Beijing: Petroleum Industry Press, 188–192 (in Chinese)
- Lin YT. 2003. Study on sulfur isotopes of Triassic marine deposit gypsum and brines in the Sichuan basin. *Journal of Salt Lake Research*, 11(2): 1–7 (in Chinese with English abstract)
- Liu QY, Worden RH, Jin ZJ, Liu WH, Li J, Gao B, Zhang DW, Hu AP and Yang C. 2013. 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 100: 96–115
- Machel HG, Krouse HR and Sassen R. 1995. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction. *Applied Geochemistry*, 10(4): 373–389
- Machel HG. 2001. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings: Old and new insights. *Sedimentary Geology*, 140(1–2): 143–175
- Manzano BK, Fowler MG and Machel HG. 1997. The influence of thermochemical sulphate reduction on hydrocarbon composition in Nisku reservoirs, Brazeau River area, Alberta, Canada. *Organic Geochemistry*, 27(7–8): 507–521
- Orr WL. 1974. Changes in sulfur content and isotopic ratios of sulfur during petroleum maturation: Study of the Big Horn Basin Paleozoic oils. *AAPG Bulletin*, 58(11): 2295–2318
- Orr WL. 1977. Geologic and geochemical controls on the distribution of hydrogen sulfide in natural gas. In: Campos R and Goni J (eds.). *Advances in Organic Geochemistry 1975*. Oxford: Pergamon Press, 571–597
- Skrebowski C. 1996. *World oilfields and world gasfields series*. Volume V; South America. London: The Petroleum Economist Ltd
- Tian H, Xiao XM, Wilkins RWT and Tang YC. 2008. New insight into the volume and pressure changes during the thermal cracking of oil to gas in reservoirs: Implications for the in-situ accumulation of gas cracked from oils. *AAPG Bulletin*, 92(2): 181–200
- Wang YG, Du LR, Wen YC *et al.* 2002. Origin of H₂S in Triassic Feixianguan formation gas pool, northeastern Sichuan Basin, China. *Geochimica*, 31(6): 517–524 (in Chinese with English abstract)
- Winnock EJM and Pontalier YB. 1968. Lacq gas field, France. *AAPG Bulletin*, 52(3): 555–567
- Worden RH, Smalley PC and Oxtoby NH. 1995. Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140°C. *AAPG Bulletin*, 79(6): 854–863
- Worden RH and Smalley PC. 1996. H₂S-producing reactions in deep carbonate gas reservoirs: Khuff Formation, Abu Dhabi. *Chemical Geology*, 133(1–4): 157–171
- Worden RH, Smalley PC and Cross MM. 2000. The influences of rock fabric and mineralogy upon thermochemical sulfate reduction: Khuff Formation, Abu Dhabi. *Journal of Sedimentary Research*, 70(5): 1210–1221
- Worden RH and Smalley PC. 2001. H₂S in North Sea oil field: Importance of thermochemical sulphate reduction in clastic reservoirs. In: Cidu R (ed.). *Proceedings of the 10th International Symposium on Water-rock Interaction*, Volume 2. Lisse: A. A. Balkema, 659–662
- Xu YC. 1994. *Natural Gas Geochemical Symposium*. Lanzhou: Gansu Science and Technology Press, 103–112 (in Chinese)
- Yu JS and Li YS. 1997. *Chinese Isotope Geochemistry*. Beijing: Science Press, 520–521 (in Chinese)
- Zhang SC, Zhu GY, Liang YB, Dai JX, Liang HB and Li MW. 2005. Geochemical characteristics of the Zhaolanzhuang sour gas accumulation and thermochemical sulfate reduction in the Jixian Sag of Bohai Bay basin. *Organic Geochemistry*, 36(12): 1717–1730
- Zhang TW, Ellis GS, Wang KS *et al.* 2007. Effect of hydrocarbon type on thermochemical sulfate reduction. *Organic Geochemistry*, 38(6): 897–910
- Zhang TW, Amrani A, Ellis GS *et al.* 2008. Experimental investigation on thermochemical sulfate reduction by H₂S initiation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(14): 3518–3530
- Zhang TW, Ellis GS, Ma QS, Amrani A and Tang YC. 2012. Kinetics of uncatalyzed thermochemical sulfate reduction by sulfur-free paraffin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 96: 1–17
- Zheng YF and Chen JF. 2000. *Stable Isotope Geochemistry*. Beijing: Science Press, 128–240 (in Chinese)
- Zhu GY, Zhang SC, Liang YB and Li J. 2005a. Discussion on origins of the high-H₂S-bearing natural gas in China. *Acta Geologica Sinica*, 79(5): 697–708
- Zhu GY, Zhang SC, Liang YB, Dai JX and Li J. 2005b. Isotopic evidence of TSR origin for natural gas bearing high H₂S contents within the Feixianguan Formation of the northeastern Sichuan Basin, southwestern China. *Science in China (Series D)*, 48(11): 1960–1971
- Zhu GY, Zhang SC, Liang YB *et al.* 2006. Study the sulfur isotopic composition of H₂S and its genesis in Sichuan Basin. *Geochimica*, 35(4): 432–442 (in Chinese with English abstract)
- Zhu GY, Zhang SC and Liang YB. 2007a. The controlling factors and distribution prediction of H₂S formation in marine carbonate gas reservoir, China. *Chinese Science Bulletin*, 52 (Suppl.): 150–163
- Zhu GY, Zhang SC, Liang YB and Li QR. 2007b. The genesis of H₂S in the Weiyuan Gas Field, Sichuan Basin and its evidence. *Chinese Science Bulletin*, 52(10), 1394–1404
- Zhu GY, Zhang SC, Liang YB, Zhou GY and Wang ZJ. 2007c. Formation mechanism and controlling factors of natural gas reservoirs of the Jialingjiang Formation in East Sichuan Basin. *Acta Geologica Sinica*, 81(5): 805–817
- Zhu GY, Zhang SC and Liang YB. 2009. The origin and distribution of hydrogen sulfide in the petroliferous basins, China. *Acta Geologica Sinica*, 83(6): 1188–1201
- Zhu GY, Zhang SC, Huang HP, Liu QC, Yang ZY, Zhang JY, Wu T and Huang Y. 2010. Induced H₂S formation during steam injection recovery process of heavy oil from the Liaohe Basin, NE China. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 71(1–2): 30–36
- Zhu GY, Zhang SC, Huang HP, Liang YB, Meng SC and Li YG. 2011. Gas genetic type and origin of hydrogen sulfide in the Zhongba gas field of the western Sichuan Basin, China. *Applied Geochemistry*, 26(7): 1261–1273
- Zhu GY, Zhang BT, Yang HJ, Su J and Han JF. 2014. Origin of deep strata gas of Tazhong in Tarim Basin, China. *Organic Geochemistry*, 74: 85–97

附中文参考文献

- 巢华庆. 2000. 俄罗斯大型特大型油气田地质与开发. 北京: 石油工业出版社
- 陈锦石, 储雪蕾, 邵茂茸. 1986. 三叠纪海的硫同位素. 地质科学, (4): 330-338
- 戴金星. 1985. 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, 3(4): 109-120
- 戴金星, 胡见义, 贾承造等. 2004. 科学安全勘探开发高硫化氢天然气田的建议. 石油勘探与开发, 31(2): 1-4
- 费安国, 朱光有, 张水昌, 胡俊文, 陈世加, 张斌, 苏劲. 2009. 全球含硫化氢天然气的分布特征及其形成主控因素. 地学前缘, 17(1): 350-360
- 何生厚. 2008. 高含硫化氢和二氧化碳天然气田开发工程技术. 北京: 中国石化出版社
- 李剑锋, 蔺方晓, 郭建民等. 2002. 长庆气田奥陶系储层天然气中硫化氢硫的成因研究. 见: 梁狄刚等主编. 有机地球化学研究新进展-第八届全国有机地球化学学术会议论文集. 北京: 石油工业出版社, 188-192
- 林耀庭. 2003. 四川盆地三叠纪海相沉积石膏和卤水的硫同位素研究. 盐湖研究, 11(2): 1-7
- 王一刚, 窦立荣, 文应初等. 2002. 四川盆地东北部三叠系飞仙关组高含硫气藏 H_2S 成因研究. 地球化学, 31(6): 517-524
- 徐永昌. 1994. 天然气地球化学文集. 兰州: 甘肃科学出版社, 103-112
- 于津生, 李耀松. 1997. 中国同位素地球化学. 北京: 科学出版社, 520-521
- 郑永飞, 陈江峰. 2000. 稳定同位素地球化学. 北京: 科学出版社, 128-240
- 朱光有, 张水昌, 梁英波等. 2006. 四川盆地 H_2S 的硫同位素组成及其成因探讨. 地球化学, 35(4): 432-442