

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

四川盆地高含 H_2S 天然气的分布与 TSR 成因证据

朱光有¹⁾, 张水昌¹⁾, 梁英波¹⁾, 马永生²⁾, 郭彤楼²⁾, 周国源³⁾

1) 中国石油勘探开发研究院, 北京, 100083; 2) 中国石化南方勘探开发分公司, 昆明, 650200

3) 中国石油四川石油管理局川东钻探公司地质服务公司化验室, 重庆, 400021

内容提要: 四川盆地是中国高含硫化氢天然气分布最集中的地区, 目前已在震旦系(威远气田)、下三叠统飞仙关组(罗家寨、普光、渡口河、铁山坡、七里北)、嘉陵江组(卧龙河)和中三叠统雷口坡组(磨溪、中坝)发现了近10个高含硫化氢的大中型气田(藏), 探明储量 $5000 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。这些高含硫化氢气藏普遍经历过较大的埋深过程(储层经历过较高温), 储层上下或储层中间均发育有膏质岩类, 且气源充足, 具备硫酸盐热化学还原反应(Thermochemical Sulfate Reduction, TSR)发生的物质基础和热动力条件。从气藏地质特征以及天然气组成和碳、硫同位素等方面的证据表明, 四川盆地中、下三叠统和震旦系气藏的硫化氢属于 TSR 成因。而且 TSR 对烃类的大量选择性消耗一方面导致天然气干燥系数增大, 另一方面导致气藏充满度降低, 气藏压力系数变小。

关键词: H_2S ; 硫酸盐热化学还原作用(TSR); 飞仙关组; 震旦系; 四川盆地

含硫化氢(H_2S)天然气全球分布较广, 多数分布在碳酸盐岩层系内(戴金星, 1985; Anderson et al., 1987; Krouse et al., 1988; Claypool et al., 1989; Worden et al., 1996; 朱光有等, 2005a)。中国已在四川盆地、渤海湾盆地、鄂尔多斯盆地和塔里木盆地发现了含硫化氢天然气, 其中高含硫化氢天然气(硫化氢含量大于1%~2%)主要分布在四川盆地和华北晋县凹陷赵兰庄地区(阎俊峰等, 1982; 戴金星, 1985; 樊广锋等, 1992; 梁宏斌等, 1995; 沈平等, 1997; 祁士华等, 1998; Cai et al., 2001, 2003; 杨家静等, 2002; 王一刚等, 2002; 江兴福等, 2002; 朱光有等, 2004, 2006a; Zhu et al., 2005; Li et al., 2005; 马永生等, 2005a)。虽然 H_2S 是一种剧毒的危害性气体, 但是含硫化氢天然气是天然气资源的重要组成部分, 是中国海相油气勘探不可回避的重要对象。而且最近研究发现在硫化氢形成过程中, 硫酸盐热化学还原作用(TSR)及硫化氢对储层具有重要的溶蚀改造作用(朱光有等, 2006b), 能够促进优质储集层的形成。同时也发现海相成熟原油在 TSR 过程中容易发生裂解成气, 而甲烷难以与硫酸盐岩发生 TSR 反应, 甲烷(天然气)的“死亡线”有可能更深, 深层勘探就可能有更多的理论支持。从这些角度上讲, 硫化氢的形成更有利于天然气的形成和聚集

成藏, 硫化氢可以提供很好的勘探线索和勘探目标。因此对硫化氢成因机理与分布规律的研究, 将会推动我国碳酸盐岩的油气勘探, 并将为我国海相油气勘探提供更多的理论基础和科学依据。本次研究是在前人研究的基础上, 通过岩心观察、气样采集和样品测试以及相关资料的分析整理等, 对四川全盆地硫化氢的分布和形成的地质地球化学条件进行了系统研究, 并探讨了硫化氢 TSR 成因及相关的证据。

1 高含硫化氢天然气特征和分布

目前世界上已发现了近20个高含硫化氢气田(表1), 从寒武系至第三系均有分布, 它们分别分布在加拿大阿尔伯达(Machel, 1998; Desrocher et al., 2004), 法国拉克(Sokolov et al., 1971), 美国密西西比(Anderson et al., 1987)、南德克萨斯、东德克萨斯、怀俄明、德国威悉-埃姆斯, 伊朗阿斯马里-沙阿普尔港, 前苏联伊尔库茨克(Hunt, 1996)和中国的川东北(Zhu et al., 2005)、华北赵兰庄等富含碳酸盐的含油气盆地或蒸发盐比较发育的储层中(Zhang et al., 2005)。这些气田中硫化氢含量一般占气体组分的4%~98%。其中美国南德克萨斯侏罗系灰岩储层中的硫化氢含量高达98%, 为世界之最。这些高含硫化氢天然气大多是干气, 乙烷以上的

注: 本文为中国石油天然气股份公司科技项目(编号 040502-10-01)和国家重点基础研究发展规划项目(编号 2001CB209100)资助成果。

收稿日期: 2006-03-09; 改回日期: 2006-04-29; 责任编辑: 周健。

作者简介: 朱光有, 男, 1975年生, 博士, 高级工程师, 从事油气地质和有机地球化学等方面的研究工作。通讯地址: 100083, 北京市学院路20号, 中国石油勘探开发研究院地球化学重点实验室; 电话: 010-62098104; Email: zhuguangyou@petrochina.com.cn。

表1 全球高含硫化氢天然气藏特征

Table 1 The characteristics of the H₂S-bearing natural gas pools in the world

气田地区		储层时代	储层岩性	深度(m)	H ₂ S含量(%)
拉克(法国)		K ₁ -J ₃	白云岩+灰岩	3100~4500	15.5
威悉-埃姆斯(德国)		P ₂	白云岩	3800	10
阿斯马里-沙阿普尔港(伊朗)		J	灰岩	3600~4800	26
伊尔库茨克(前苏联)		Є ₁	白云岩	2500	42
阿尔伯达(加拿大)		C ₁ ,D	灰岩	3560~3800	87
南德克萨斯(美国)		J ₃	灰岩	5793~6098	98
东德克萨斯(美国)		J ₃	灰岩	3683~3757	14
密西西比(美国)		J ₃	灰岩	5793~6098	78
怀俄明(美国)		P ₂	灰岩	3049	42
华北赵兰庄(中国)		E ₁ k-s	砂泥岩夹白云岩	1890~2300	40~92
济阳坳陷罗家油(中国)		E ₂ (明化镇组)	砂泥岩夹白云岩	3600	4
四川盆地	普光、罗家寨、渡口河、铁山坡、七里北等	T ₁ f(飞仙关组)	白云岩	3500~5800	14
	卧龙河	T ₁ j(嘉陵江组)	白云岩为主	2000	6
	中坝气田	T ₂ Δ ₃ (雷口坡组)	白云岩为主	3140~3400	6.52

重烃含量一般小于3%,且天然气中也富含CO₂。高含硫化氢天然气藏的储层绝大多数是海相碳酸盐岩储层(以白云岩为主);而在陆相储层中发现的含硫化氢气田,都与区域上富含碳酸盐岩-蒸发岩(石膏层)地层有明显的联系。

我国含硫化氢天然气分布也比较广泛,目前已在四川盆地、渤海湾盆地、鄂尔多斯盆地和塔里木盆地等含油气盆地中发现了含硫化氢天然气。其中鄂尔多斯盆地硫化氢主要分布在靖边气区下古生界奥陶系马家沟组气藏中(O₁m),硫化氢含量一般小于0.1%,最高达到20g/m³,一般分布在200~1400mg/m³范围内(陈安定,1994;杨华等,2005),即在天然气中占0.014%~0.098%,平均为691mg/m³,属于低含一微含硫化氢天然气。

渤海湾盆地主要发育两套富含蒸发岩的沉积组合(古生界海相沉积和新生界断陷湖盆沉积)(Zhu et al., 2004),其中在奥陶系以海相碳酸盐岩沉积为主的一些区带,发现了少量含硫化氢气藏,如苏桥、乌马营等含硫化氢气藏。而新生界古近系孔店组—沙河街组发育盐湖相沉积,并在这套主要由硫酸盐、碳酸盐和砂泥岩为主的沉积组合中,发现华北赵兰庄、济阳罗家等高含硫化氢油气田。

而塔里木盆地,截至目前仅在巴楚地区和田河气田和塔中地区发现了微含硫化氢的天然气,硫化氢在气体组分中占0.1%~0.3%(张水昌等,2004),塔中奥陶系部分井段(塔中37井、塔中12井)的油田水中溶解有较高浓度的硫化氢(780 mg/L),其他大部分地区天然气不含硫化氢(还有可能存在含硫化氢天然气藏,目前尚未勘探发现)。

四川盆地海相天然气普遍含有一定数量的硫化氢,硫化氢含量从刚能检测出来到含量高达17%。在主要储气藏系中,石炭系和二叠系气藏的天然气中硫化氢含量较低,一般小于0.5%(体积含量),而高含硫化氢天然气主要集中发育在三叠系中统和下统,其次是震旦系。四川盆地是中国目前含硫化氢天然气最富集的地区。

2 四川盆地高含硫化氢天然气的分布

四川盆地高含硫化氢的大中型气田主要有:震旦系威远气田,下三叠统飞仙关组的罗家寨、普光、渡口河、铁山坡、七里北等,下三叠统嘉陵江组卧龙河和中三叠统雷口坡磨溪和中坝气田等近10个高含硫化氢的大中型气田(藏),根据四川油气区的资料整理,这些高含硫化氢气田的探明储量近5000×10⁸ m³(表2),而且川东北飞仙关组高含硫化氢鲕滩气藏的勘探潜力巨大,预计在今后的5~10年内,很可能获得探明储量超过10000×10⁸ m³。另外在四川盆地还有一些气田的少数井中也有高含硫化氢天然气,如五百梯二叠系气藏、建南下三叠统飞仙关气藏、川南自流井、庙高寺、川东北黄龙场等,这些气田的高含硫化氢气井一般小于5口,多数气井以不含硫化氢或低含、微含硫化氢为特征,在此文的论述中,没有考虑这部分气田。可见,四川盆地是中国含和高含硫化氢天然气分布层系最多、气田数目最多、储量规模最大的地区。

从平面分布上看,四川盆地高含硫化氢气田在四个油气区均有分布(图1),其中川东气区高含硫化氢大气田最多,主要由下三叠统飞仙关组的普光、

表 2 含硫化氢大中型气田特征及天然气主要组分数据表

Table 2 The characteristics of large and medium H_2S -bearing gas pools and the main component of natural gas

气 田		层位	主要组分含量(%)					主力 气源	储量(×10 ⁸ m ³)	压力 系数	圈闭类型
			H ₂ S	CO ₂	CH ₄	C ₂	C ₃				
川东北 飞仙关组	罗家寨	T ₁ f	11.02	6.74	81.37	0.07	0	S、P	探明:581.08	1.14	岩性-构造
	普光	T ₁ f	17.05	8.47	73.83	0.03	0	S、P	探明:2510.75	1.17	岩性-构造
	渡口河	T ₁ f	16.06	8.27	73.71	0.06	0.05	S、P	探明:359.00	1.06	岩性-构造
	铁山坡	T ₁ f	14.37	5.87	78.52	0.05	0.02	S、P	探明:373.97	1.26	岩性-构造
	七里北	T ₁ f	16.25	3.73	77.87	0.5	0	S、P	预测:350	1.1	岩性-构造
川东卧龙河		T ₁ j	6	0.36	92.46	0.82	0.21	T ₃ J	探明:202.4	1.28	构造(背斜)
川西中坝		T ₂ l	6.52	4.23	83.84	2.18	0.57	T ₃ 、P	探明:86.3	1.2	构造(背斜)
川中磨溪		T ₂ l	1.8	0.4	95.4	0.3	0.03	P ₂ l	探明:375.72	1.2	构造(鼻状背斜)
川南威远		Z	1.07	4.63	86.33	0.12	微	∈	探明:408.61	1.05	构造(背斜)

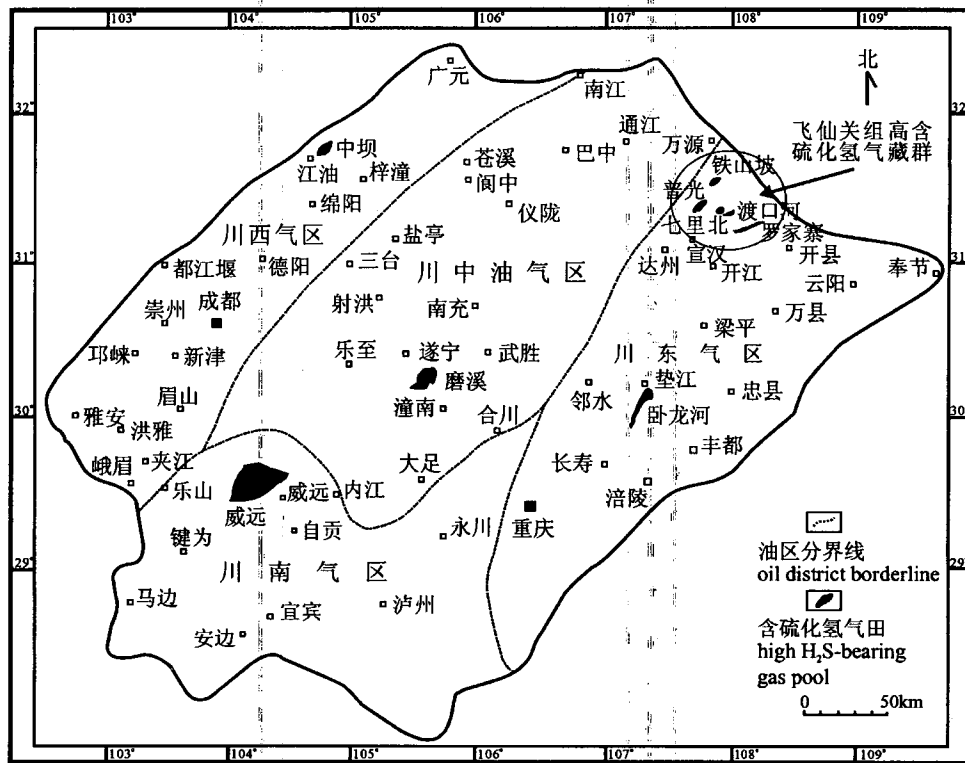


图 1 四川盆地含硫化氢气田分布图

Fig. 1 The distribution of the H_2S -bearing gas pools in the Sichuan basin

罗家寨、渡口河、铁山坡、七里北和嘉陵江组的卧龙河气田组成,含硫化氢天然气的储量规模占全盆地含硫化氢天然气的70%以上,且硫化氢含量均较高,都在5%以上,多数大于10%。其中飞仙关组气藏硫化氢含量平均在14%,部分高达16%~17%。川南气区硫化氢主要分布在威远地区的震旦系气层中,硫化氢含量不高,但是含量比较稳定和均匀,绝大多数分布在0.9%~1.2%之间,整体分布在0.82%~1.53%,平均为1.07%。川中是四川盆地重要的含油区,90%以上的油田分布在该区,主要的勘探层系是

上三叠统和侏罗系;而在中三叠统雷口坡组发现了硫化氢含量较高的磨溪气田,硫化氢含量多数分布在1.4%~2.1%,少数井硫化氢含量高达3.0%。川西北中坝气田硫化氢含量较高,分布在5.25%~8.34%之间,主要层系为中三叠统雷口坡组。

3 四川盆地高含硫化氢天然气的形成条件

虽然自然界中硫化氢可以通过不同的渠道形成,如微生物硫酸盐还原(BSR)、含硫化合物的热裂

解、硫酸盐热化学还原(TSR)和火山喷发等多种形式生成,但是由于硫化氢对微生物的毒性和岩石中含硫化合物的数量决定了生物成因(BSR)和含硫化合物热裂解形成的硫化氢浓度一般不会超过3%,且往往小于0.5%,因此目前普遍认为高含硫化氢天然气是硫酸盐热化学还原作用(TSR)形成的(Orr, 1974; Worden et al., 1995; Machel, 2001; 朱光有等, 2006a; 张水昌等, 2006)。而 TSR 的发生,需要具备一定的条件。TSR 是在热动力驱动下,烃类与硫酸盐发生化学反应,将硫酸盐矿物还原生成 H₂S、CO₂等酸性气体的过程,因此石膏、烃类和高温条件

是 TSR 发生所必须具备的物质基础和热动力条件(朱光有等, 2005b)。由于 TSR 一般发生在储集层中,因此膏质岩类应是夹杂在储集层中,这样烃类才能够与硫酸盐接触,从而发生硫酸盐热化学反应。

3.1 膏盐条件

四川盆地中、下三叠统膏盐最发育(图2),且分布十分广泛,全盆地几乎都有膏岩分布。其中大部分地区膏盐厚度在200 m 以上,部分地区厚达400 m;还广泛发育膏质白云岩等富含 SO₄²⁻的矿物,膏质岩类在一些地区的累计厚度可达1000 m,因此中、下三叠统储层发生 TSR 具备充足的硫源,这也是四川

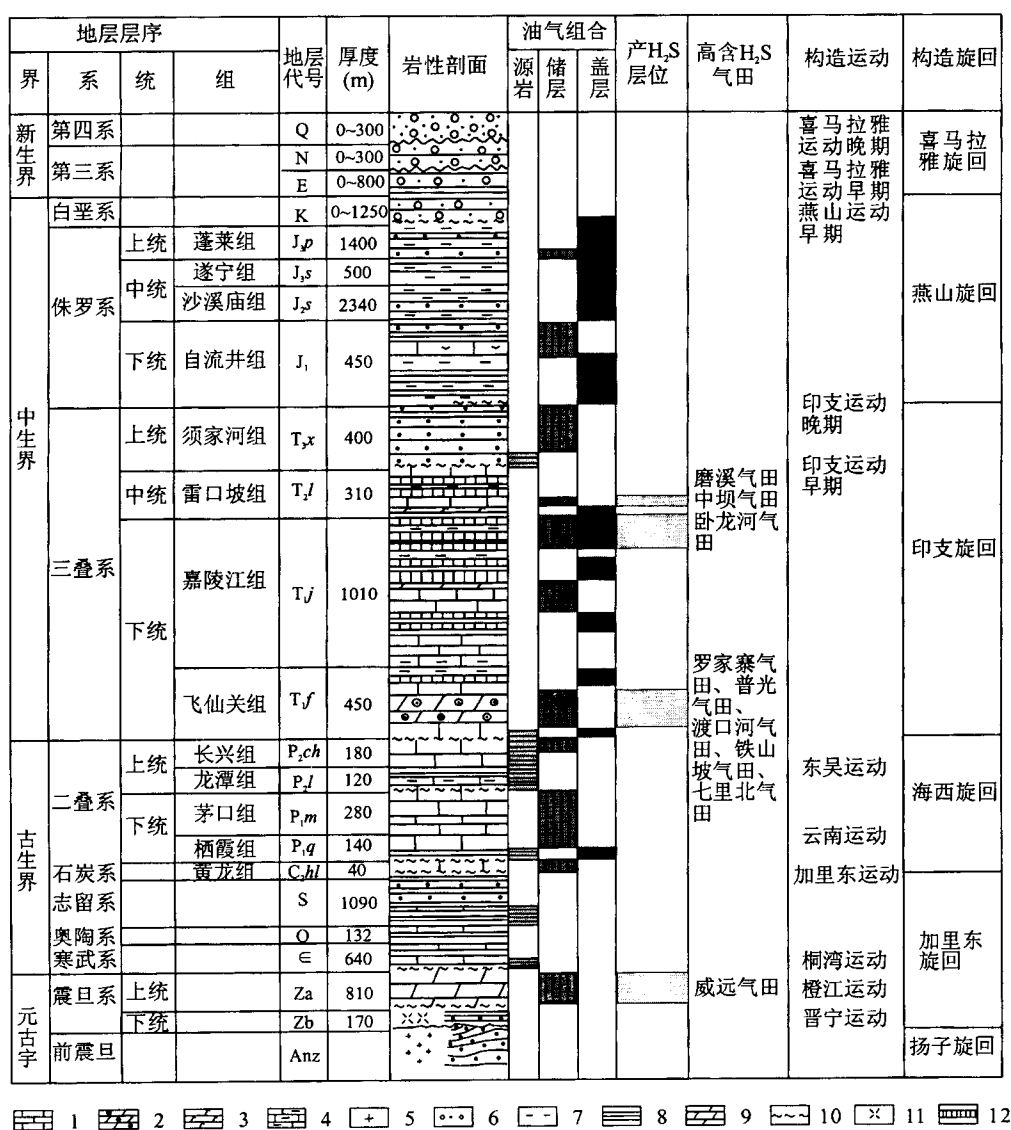


图 2 四川盆地高含硫化氢天然气田垂向分布图

Fig. 2 The vertical distribution of the high-H₂S-bearing natural gas pools in the Sichuan basin

1—灰岩; 2—鲕粒白云岩; 3—灰质云岩; 4—泥灰岩; 5—火山岩; 6—砂砾岩; 7—泥岩; 8—页岩; 9—白云岩;

10—不整合面; 11—大陆地壳; 12—膏岩层

1—Limestone; 2—oolitic dolostone; 3—limy dolomite; 4—muddy limestone; 5—volcanic rock; 6—glutenite; 7—mudstone;

8—shale; 9—dolostone; 10—unconformity; 11—continental crust; 12—gypsum

盆地中、下三叠统硫化氢分布广泛的重要原因之一(图2)。震旦系灯影组上部和下寒武统底部以白云岩为主,夹有薄层的膏质岩类,这也是威远气田硫化氢形成的重要硫源。

3.2 烃源条件

四川盆地烃源岩十分发育,下寒武统、下志留统、下二叠统、上二叠统、上三叠统及下侏罗统都具备形成优质烃源岩的地质条件,但是不同地区分布存在差异(朱光有等,2006c)。其中,下寒武统主要在川南和川中南地区形成了大规模的天然气聚集,是威远含硫化氢气田的主要气源。志留系龙马溪组源岩主要发育在川东,是石炭系的主要气源。川东北下三叠统飞仙关组鲕滩高含硫化氢气藏的烃源十分充足,下伏上二叠统龙潭组烃源岩、志留系龙马溪组烃源岩都可能对重要贡献。三叠系嘉陵江组和雷口坡组高含硫化氢气源主要来自于全区广布的二叠系烃源岩。可见,这些高含硫化氢气田均具有充沛的气源,是含硫化氢天然气形成的重要保障。

3.3 温度条件

3.3.1 威远震旦系高含硫化氢气藏

威远震旦系储层经历过较高的温度,从威2井埋

藏史曲线可以看出,灯影组在喜马拉雅运动前曾埋深达到6000 m,温度接近200℃(图3)。另外从包裹体分析资料可看出晶洞壁上的白云石晶粒的均一温度为140~160℃,第三世代交代白云石的石英其成岩温度可达到200~230℃(唐俊红等,2004),因此也具备 TSR 发生的温度条件(120℃以上)。

3.3.2 川东北飞仙关组高含硫化氢气藏

根据埋藏史和包裹体分析,川东北飞仙关组储层经历了一个较高的古埋藏温度。在侏罗纪中期飞仙关组埋藏深度就接近5000 m,温度达到120℃以上,已具备 TSR 发生的起始温度条件;白垩纪末期埋深接近8000 m,飞仙关组孔隙胶结物和裂缝方解石脉中所有包裹体均一温度在120~220℃,是 TSR 反应的最有利的温度条件(朱光有等,2004)。后期由于喜马拉雅运动使地层抬升并遭受剥蚀,储层温度也逐渐降低,目前川东北飞仙关组储层埋深在4000 m 左右,高含硫化氢储层温度目前大部分在100℃左右,TSR 反应的热力学条件变差。因此,侏罗纪—白垩纪是川东北飞仙关组硫化氢形成的最有利的温度条件。

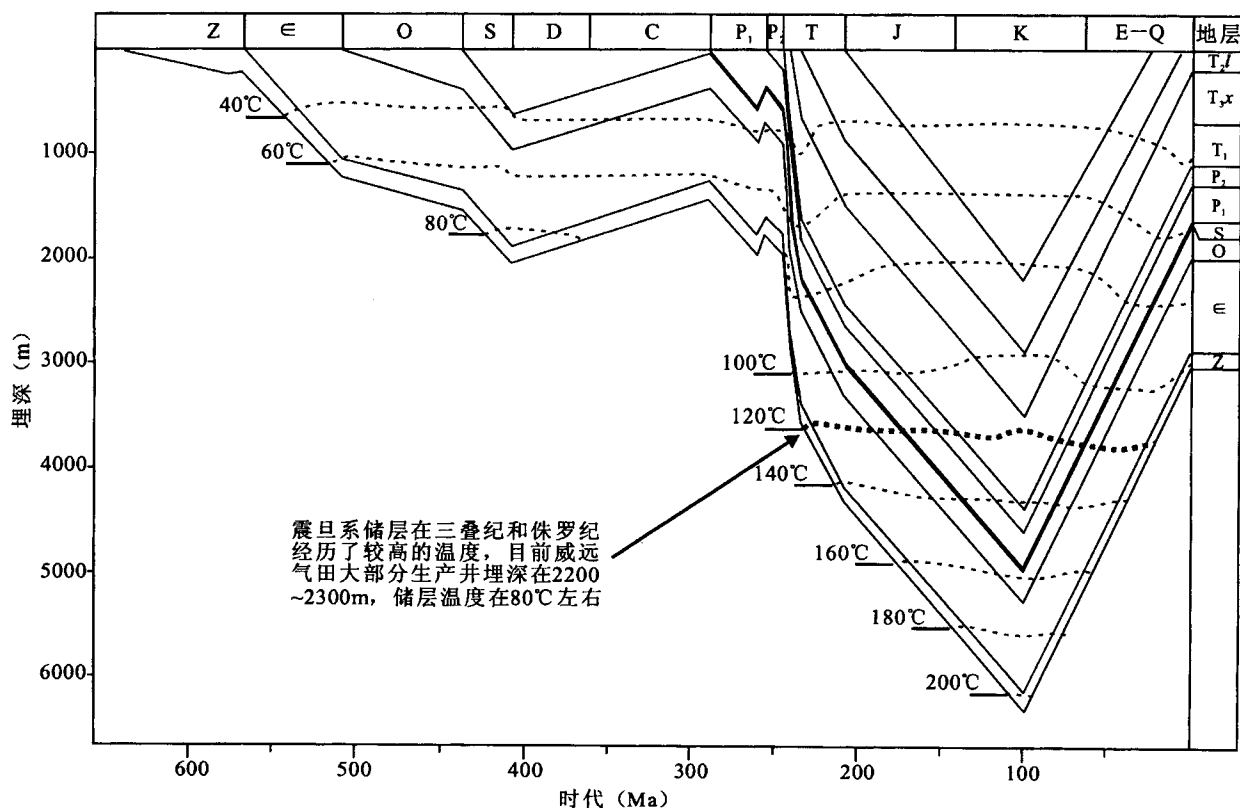


图3 威远气田威2井埋藏史曲线图

Fig. 3 The burial history of well Wei-2 in the Weiyuan gas field

3.3.3 卧龙河高含硫化氢气藏

川东卧龙河气田嘉陵江组在侏罗纪中期至白垩纪晚期埋深曾达到4000 m以上,温度在120~150℃左右;另外,川东嘉陵江组烃类包裹体均一温度也在120~160℃左右,部分高达200℃,因此嘉陵江组具备TSR发生的温度条件。而川南地区,由于储层经历的古地温相对较低,TSR没有发生或发生程度较低,因此未能形成高含硫化氢天然气,温度条件对硫化氢的形成也有明显的控制作用。

3.3.4 磨溪高含硫化氢气藏

磨溪雷一段第一小层高含硫化氢气藏目前实测气层温度绝大多数都小于90℃,但在晚侏罗世一早白垩世该区埋深曾超过120℃,同时据包裹体分析资料表明,寄宿在晶洞、缝隙和方解石脉等矿物中的包裹体温度在125~150℃以上,这都表明,雷一段第一小层储层经历过较高的古地温,因此该区带具备TSR发生的动力学背景。

3.3.5 中坝高含硫化氢气藏

中坝雷三气藏目前多数埋深在3250 m,地温梯度约为2.35℃/100 m,地层温度平均在88.3℃,已低于TSR发生的最低温度。但从埋藏史曲线看,中坝高含硫化氢的雷三储层在中侏罗世以后经历过一

段较高的埋藏温度,储层温度在120℃以上(图4)。因此在晚侏罗世和白垩纪是TSR发生的最佳时期。

总之,从温度、烃源和硫源等条件来看,上述地区都具备TSR发生的物质基础和热动力学背景。

4 四川盆地高含硫化氢天然气TSR成因证据

虽然从硫化氢的含量来看,只有TSR成因才能形成如此之高的硫化氢,但是从气藏的地质和地球化学等方面,还找到了诸多TSR作用后的证据。

4.1 H₂S与CO₂含量间的正相关性

高含硫化氢天然气往往富含CO₂,其含量多数在3%~10%左右,且二者之间具有一定的正相关关系(图5)。由于在TSR过程中,随着硫化氢的生成,也能产生一定量的二氧化碳(方程式1),同时由于烃类与硫酸盐反应生成的中间产物硫磺(S)化学性质不稳定,易于同烃类发生持续反应,形成大量二氧化碳等(方程式2):

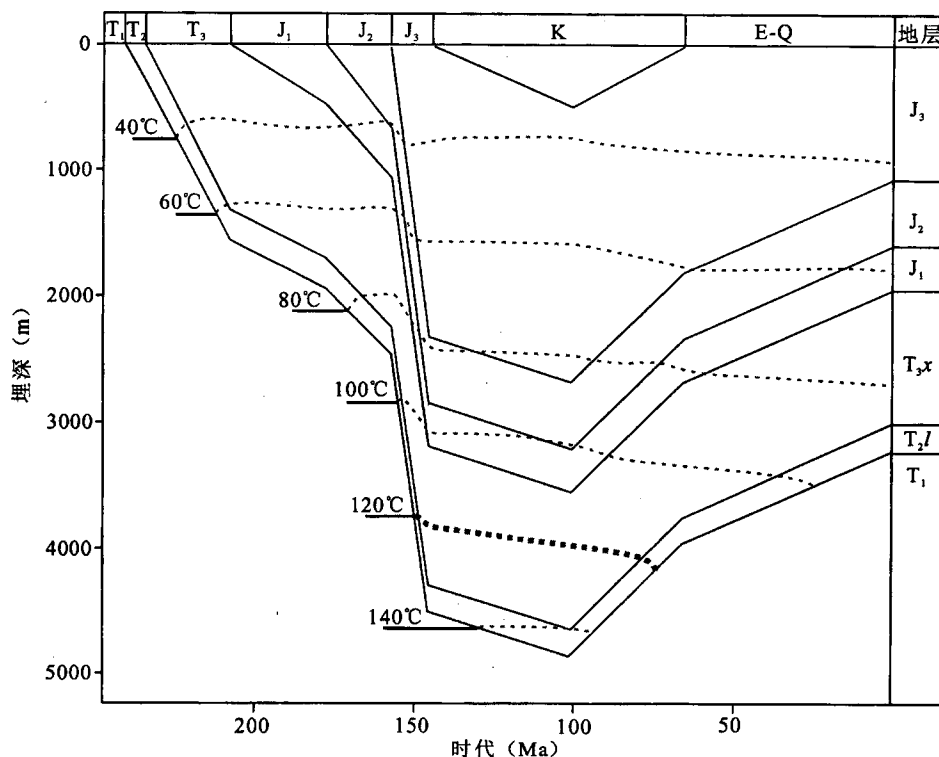
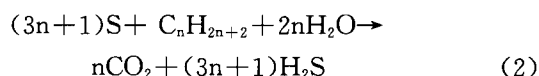
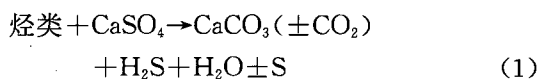


图4 中坝气田中18井埋藏史曲线

Fig. 4 The burial history of well Zhong-18 in the Zhongba gas field

因此,高含硫化氢天然气中伴生的二氧化碳也是 TSR 的产物。虽然 CO_2 可以通过多种方式形成(多种成因),但是高含量的硫化氢和二氧化碳以及二者之间的正相关性表明,高含硫化氢天然气藏中的二氧化碳有 TSR 成因的贡献,它们间的关系可以作为 TSR 的证据之一。另外,由于 TSR 反应形成的 CO_2 溶于水后,很可能与地层水中的 Ca^{2+} 结合,形成 CaCO_3 沉淀,这是造成 TSR 成因天然气中 CO_2 含量较低的一个重要原因;另外一些气藏在烃类补给不充分的情况下,方程式(2)并不启动,也就不会有大量 CO_2 生成,目前国际上还没有有效的手段来确定气藏到底都发生了哪些反应,但是无可争议的是在 TSR 形成硫化氢的同时,是可以生成一定量的二氧化碳,如果二氧化碳和硫化氢均较高,TSR 成因证据是可以成立的。还有,硫化氢化学活性也极强,在水中溶解度很大,很容易与地层水中的重金属离子反应形成金属硫化物,如黄铁矿等,保存下来的仅是其生成量的下限;再就是在成藏过程中也会有大量散失,如果成藏时间越早,散失量就会越大,如威远震旦系气藏,成藏期较早,后期又调整改造,目前埋藏也较浅(大部分在 2300 m 左右),因此硫化氢的大量散失是肯定的,这也可能是其目前较高的二氧化碳含量和低硫化氢含量的原因(图 5)。

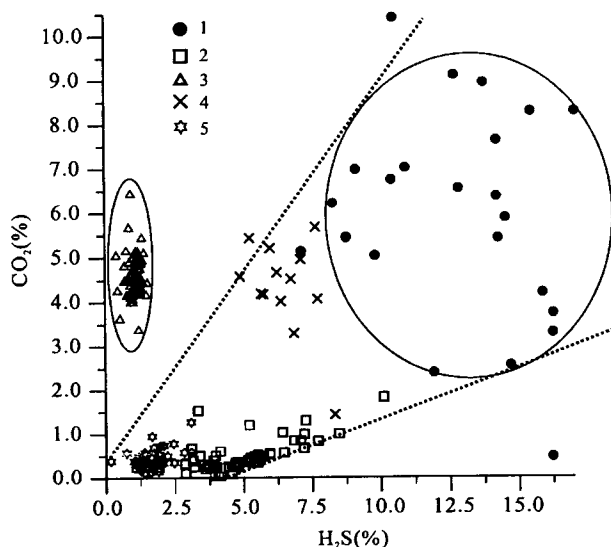


图 5 含 H_2S 气田 H_2S 和 CO_2 含量间的关系

Fig. 5 The relationship between H_2S and CO_2

- 1—川东北飞仙关组(T_1f); 2—卧龙河嘉陵江组(T_1j); 3—威远震旦系(Z); 4—中坝雷口坡组(T_2l); 5—磨溪雷口坡组(T_2l)
1— T_1f in NE Sichuan; 2— T_1j in Wolonghe gas pool; 3—Sinian in Weiyuan gas pool; 4— T_2l in Zhongba gas pool;
5— T_2l in Moxi gas pool

4.2 TSR 对烃类的选择性消耗作用——天然气干燥系数大

TSR 本质上也是一个消耗烃类的过程,在 TSR 过程中,气藏中烃类的含量将会逐渐减少,而非烃类(酸性气体)含量增加。由于各种烃类参与 TSR 反应的活性不同,致使 TSR 对烃类的消耗具有选择性。研究发现(朱光有等,2005c),随着烃类碳数的增加,反应的活化能越小,化学性质变得活泼,与硫酸钙发生 TSR 形成 H_2S 将更易发生,即重烃类易于或优先发生 TSR 反应,从而造成天然气中重烃类含量降低、干燥系数增大(图 6),当然热成熟过程对干燥系数增大也有重要的影响。从四川盆地高含硫化氢气藏中天然气的组分特征来看,大部分气田中重烃含量都小于 2%(图 6),而中坝气田雷口坡组天然气中重烃含量较高,可能与 TSR 作用后烃类持续充注有关。川东北飞仙关组高含硫化氢气藏群的天然气中乙烷以上的重烃含量极低,一般小于 0.08%,干燥系数(C_1/C_{1+})在 0.998 以上,是中国目前发现的最干的天然气,也是中国目前发现高含硫化氢天然气储量规模最大的地区,高的硫化氢含量和较干的天然气,显然不仅仅是由于热演化过程造成的(邻区飞仙关组不含硫化氢天然气显然没有高含硫化氢天然气干,如福成寨、铁山等不含硫化氢气藏),与 TSR 对

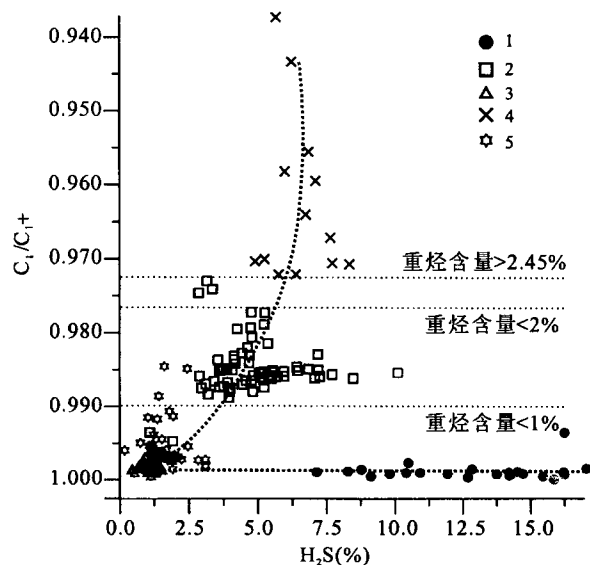


图 6 H_2S 含量与天然气干燥系数间的关系

Fig. 6 The relationship between H_2S and dry coefficient

- 1—川东北飞仙关组(T_1f); 2—卧龙河嘉陵江组(T_1j); 3—威远震旦系(Z); 4—中坝雷口坡组(T_2l); 5—磨溪雷口坡组(T_2l)
1— T_1f in NE Sichuan; 2— T_1j in Wolonghe gas pool; 3—Sinian in Weiyuan gas pool; 4— T_2l in Zhongba gas pool;
5— T_2l in Moxi gas pool

烃类的选择性消耗作用有密切关系。威远气田和磨溪气田的重烃含量都很低,分别小于 0.2% 和 0.5%,都可能与 TSR 对烃类的选择性消耗作用有关,因此较干的天然气和较高的硫化氢含量是 TSR 发生的证据之一。

4.3 TSR 对烃类的消耗——气藏充满度降低,气藏压力系数小

TSR 对烃类的大量消耗,势必导致气藏中烃类的大量减少。由于目前中国发现的高含硫化氢天然气主要来自油型气,即来自于原油裂解,因此在原油裂解过程中,TSR 对烃类的大量消耗势必导致烃类总量的减少,进而造成气藏充满度降低和气藏压力系数降低。研究表明,目前中国发现的高含硫化氢气藏虽然储量规模都很大,但是气藏普遍存在充满低和压力系数小(表 2)的特征,所有高含硫化氢气藏都存在边水或底水,圈闭都未能装满气,所有高含硫化氢气藏都属于常压气藏,没有出现高压和超高压气藏(马永生等,2005b),这无疑与 TSR 作用密切相关(TSR 一方面消耗烃类,导致气藏烃类损耗,同时也生成非烃类硫化氢等,但由于硫化氢易溶于水和化学性质活跃,同样也存在大量的消耗;另一方面,TSR 过程改善了储层的储集性能,增大了储集空间)。因此,高含硫化氢气藏的低充满度和低压力系数是 TSR 作用的证据之一。

4.4 碳同位素证据

高含硫化氢天然气藏的碳同位素分布比较有规律,乙烷碳同位素一般都大于甲烷,呈现正序列分布。其中,乙烷碳的同位素一般都小于 -28‰ ,体现出油型气的特征(图 7)。但是相对于常规的油型气而言,高含硫化氢天然气藏的甲烷、乙烷等烃类的碳同位素相对都比较重。由于 TSR 是热动力驱动下烃类和硫酸盐之间的反应,因此伴随着烃类的氧化蚀变,烃类碳同位素则可能会发生相应的变化。研究发现,在 TSR 消耗烃类的过程中,由于 ^{12}C - ^{12}C 键优先破裂, ^{12}C 更多参与了 TSR 反应,而 ^{13}C 则更多保留在残留的烃类中,使反应后残留的烃类中相对富集 ^{13}C ,而轻碳同位素则更多转移到次生方解石和二氧化碳中去了(朱光有等,2005a)。从图 7 还可以看出,乙烷碳同位素明显偏重,中坝气田、磨溪气田、卧龙河气田和川东北飞仙关组高含硫化氢气藏群乙烷碳同位素多数分布在 -28‰ ~ -30.5‰ ,比较接近煤成气碳同位素特征,威远气田天然气乙烷碳同位素主要分布在 -31‰ ~ -32‰ ,与常规的油型气相比均偏重,这无疑也与 TSR 对烃类的蚀变作用密切相关。因此高含硫化氢天然气烃类较重的碳同位素可以作为 TSR 对烃类蚀变改造的证据之一。

4.5 硫同位素证据

硫化氢的硫同位素组成是研究硫化氢成因的重

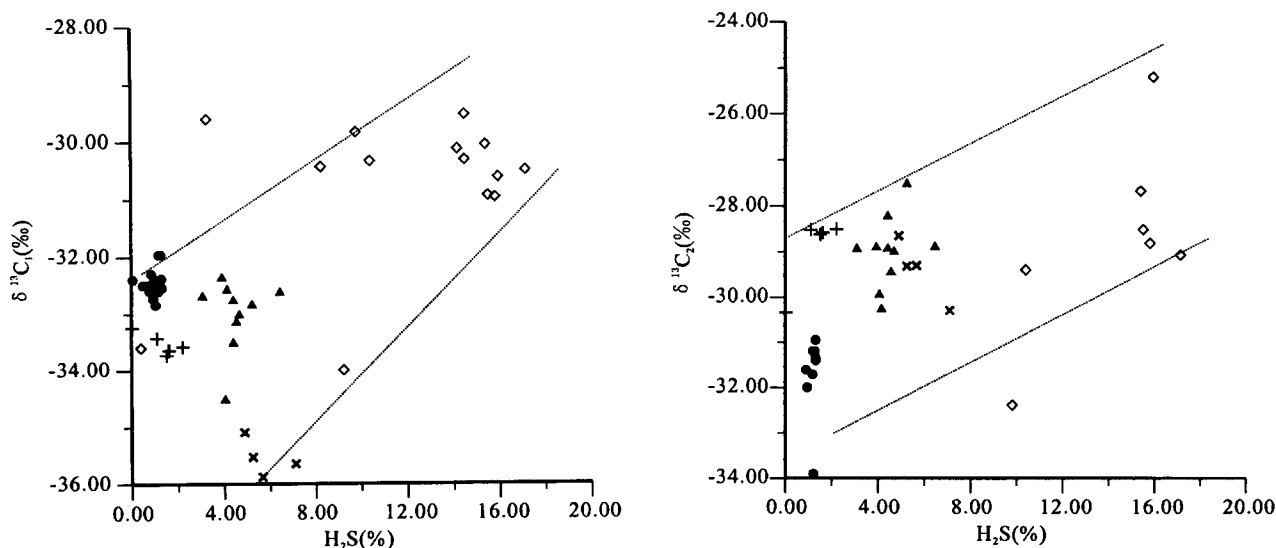


图 7 四川盆地高含 H_2S 气田硫化氢含量与 CH_4 和 C_2H_6 碳同位素的关系

Fig. 7 The relationship between H_2S contents and carbon isotope of CH_4 and C_2H_6 in the high- H_2S -bearing gas pools of the Sichuan basin

◇—川东北飞仙关组 (T_{1f}); ▲—卧龙河嘉陵江组 (T_{1j}); ×—中坝雷口坡组 (T_{2l}); +—磨溪雷口坡组 (T_{2l}); ●—威远震旦系 (Z)
◇— T_{1f} in NE Sichuan; ▲— T_{1j} in Wolonghe gas pool; ×— T_{2l} in Zhongba gas pool; +— T_{2l} in Moxi gas pool;
●—Sinian in Weiyuan gas pool

要依据。如果硫化氢属于 TSR 成因,则硫化氢的硫同位素与储集层中膏盐的硫同位素差值较小,反之如果属于热裂解成因或 BSR 成因,二者差值可能偏大。四川盆地飞仙关组高含硫化氢天然气的硫同位素分布比较集中, $\delta^{34}\text{S}$ 在 10.28‰~13.71‰ 之间,平均为 +12.69‰;飞仙关组石膏的硫同位素值较高,在 18.09‰~25.80‰,大多数在 22‰~23‰;分馏值在 8‰~12‰ 左右。威远气田震旦系灯影组含硫化氢气藏硫化氢的硫同位素值平均为 +14‰,而震旦系硫酸盐的硫同位素值为 +22‰~+25‰ 左右, ^{34}S 亏损在 8‰~11‰ 左右。嘉陵江组嘉一段石膏的 $\delta^{34}\text{S}$ 主要分布在 +36‰,嘉一段硫化氢的硫同位素平均值为 +24‰,分馏值在 12‰ 左右;雷口坡组类一段分馏值在 14‰ 左右。总体来看,硫化氢的硫同位素分馏值大约在 6.5‰~14‰ 之间,主要分布在 10‰ 左右,分馏范围比较接近 TSR 成因,与国外高含硫化氢气田的硫同位素分馏较为接近。

4.6 地质证据——硫化氢与膏盐分布关系密切

储集层中膏盐的存在是 TSR 发生的基础。从四川盆地高含硫化氢天然气藏的储层岩性组合来看,中、下三叠统膏盐最发育,在膏盐层中发育潮间白云岩,次生溶蚀孔隙发育,构成了优质储集层和高含硫化氢天然气的主力储层。而在这些储集层系中也夹杂有薄层状的膏质岩类,它们则是 TSR 发生的最重要硫源,因为它们同烃类的接触机会多,最易于发生反应,也最易形成高含硫化氢的天然气。四川盆地高含硫化氢天然气藏的储层与膏盐普遍具有这种组合关系:白云岩优质储层中发育有薄层状膏质岩类。另外从川东北地区下三叠统飞仙关组气藏的分布关系也同样可以发现,高含硫化氢天然气主要集中分布在膏岩相对较发育的开江—梁平以东的蒸发岩台地相储层中,而在膏岩不发育的开江—梁平以西的开阔台地相储集层中没有发现含硫化氢的天然气藏,如福成寨气田、铁山气田等,均不含硫化氢。因此石膏控制着硫化氢的形成,而这则是 TSR 发生的可靠地质证据。

由于每个高含硫化氢气藏都有不同的地质特征和油气演化成藏过程,因此 TSR 作用留下的地质和地球化学证据也不尽相同,限于篇幅,就不一一在此论述。而上述这些证据联系在一起,可以构成一个较完整的 TSR 证据链。

5 结论

(1) 四川盆地是中国含硫化氢和高含硫化氢天

然气分布层系最多、气田数目最多、储量规模最大的地区,已发现了震旦系的威远气田,下三叠统飞仙关组的罗家寨、普光、渡口河、铁山坡、七里北等,下三叠统嘉陵江组卧龙河和中三叠统雷口坡磨溪和中坝气田等近 10 个高含硫化氢的大中型气田(藏),探明储量 $5000 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。

(2) 四川盆地中、下三叠统和震旦系具备 TSR 发生的物质基础和热动力条件:首先白云岩储集层中普遍发育有薄层的膏质岩类;其次储集层也都经历过较大的埋深,储层温度在侏罗纪—白垩纪期间都曾超过 120°C ,部分高含硫化氢储层温度在 180°C 以上;另外,这些高含硫化氢气藏气源充足,并都形成了大中型的气田。因此,在硫源和烃源的充沛前提下,在高温热动力条件驱动下,TSR 启动并将大量烃类氧化生成 H_2S 、 CO_2 等酸性气体。

(3) 从高含硫化氢天然气田的地质和地球化学特征方面,查找多项 TSR 作用的证据,在天然气组分上, H_2S 与 CO_2 含量间的正相关性表明它们具有相同的来源方式;TSR 对烃类的选择性消耗作用(优先消耗重烃)导致天然气干燥系数增大;TSR 对烃类的大量消耗和与气藏的相互作用,导致气藏充满度降低,气藏压力系数变小;TSR 对烃类的蚀变作用,导致烃类碳同位素增重,且重烃类碳同位素增重幅度比甲烷大;硫化氢和石膏的硫同位素差值在 10‰ 左右,介于 TSR 的分馏范围;另外高含硫化氢气藏普遍受膏盐分布的控制等多个方面,证实了四川盆地高含硫化氢天然气属于 TSR 成因。

致谢:本研究工作得到川东钻探公司地质服务公司化验室、西南油气田分公司勘探开发研究院王一刚教授、王兰生高级工程师、华北油田研究院梁宏斌、王东良、王吉茂、马顺平等高级工程师的帮助;论文完稿后,黄第藩教授提出了宝贵的修改意见和建议,在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- 陈安定. 1994. 陕甘宁盆地中部气田奥陶系天然气的成因及运移. 石油学报, 15(2): 1~10.
- 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.
- 樊广锋, 戴金星, 戚厚发. 1992. 中国硫化氢天然气研究. 天然气地球科学, 3(3): 1~10.
- 江兴福, 徐人芬, 黄建章. 2002. 川东地区飞仙关组气藏硫化氢分布特征. 天然气工业, 22(2): 24~27.
- 梁宏斌, 陈素考, 马世金, 李博. 1995. 冀中晋县凹陷含硫化氢油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, 27~44.

- 马永生,郭旭升,郭彤楼,黄锐,蔡勋育,李国雄. 2005a. 四川盆地普光大型气田的发现与勘探启示. 地质论评, 51(4):477~480.
- 马永生,蔡勋育,李国雄. 2005b. 四川盆地普光大型气藏基本特征及成藏富集规律. 地质学报, 79(6):858~865.
- 祁士华,董勇,柳建华,邱毅. 1998. 冀中晋县凹陷区地表地球化学勘查研究. 地球科学, 23(1):103~106.
- 沈平,徐永昌,王晋江,等. 1997. 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, 15(2):216~219.
- 唐俊红,张同伟,鲍征宇,张铭杰. 2004. 四川盆地威远气田碳酸盐岩中有机包裹体研究. 地质论评, 50(2):210~214.
- 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H₂S成因研究. 地球化学, 31(6):517~524.
- 阎俊峰,阳建华,阎进培. 1982. 我国下第三系高硫化氢气体的发现及其地质意义. 地质论评, 28(4):433.
- 杨华,付金华,魏新善. 2005. 鄂尔多斯盆地天然气成藏特征. 天然气工业, 25(4):5~8.
- 杨家静,王一刚,王兰生,等. 2002. 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, 20(2):349~352.
- 张水昌,王招明,王飞宇,梁狄刚,肖中亮,黄海平. 2004. 塔里木盆地塔东2油藏形成历史——原油稳定性与裂解作用实例研究. 石油勘探与开发, 31(6):25~31.
- 张水昌,朱光有,梁英波. 2006. 四川盆地普光大型气田H₂S及优质储层形成机理探讨. 地质论评, 52(2):46~50.
- 朱光有,张水昌,李剑,金强. 2004. 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, 31(4):18~21.
- 朱光有,张水昌,梁英波,戴金星,李剑. 2005a. 川东北地区飞仙关组高含H₂S天然气TSR成因的同位素证据. 中国科学(D辑), 35(11):1037~1046.
- 朱光有,张水昌,梁英波,李剑. 2005b. 川东北飞仙关组H₂S的分布与古环境的关系研究. 石油勘探与开发, 32(4):65~69.
- 朱光有,张水昌,梁英波,戴金星,李剑. 2005c. TSR对烃类气体组分和碳同位素的蚀变作用. 石油学报, 26(5):54~58.
- 朱光有,张水昌,梁英波,戴金星. 2006a. 天然气中高含H₂S的成因及其预测. 地质科学, 41(1):152~157.
- 朱光有,张水昌,梁英波. 2006b. 四川盆地深部海相优质储集层的形成机理及其分布预测. 石油勘探与开发, 33(2):161~166.
- 朱光有,张水昌,梁英波,马永生,戴金星,李剑,周国源. 2006c. 四川盆地天然气特征及气源. 地学前缘, 13(2):234~248.
- Anderson G M, Garven G. 1987. Sulfate-sulfide-carbonate associations in Mississippi valley-type lead-zinc deposits. Economic Geology, 82(2):482~488.
- Cai C F, Hu W, Worden R H. 2001. Thermochemical sulphate reduction in Cambro-Ordovician carbonates in central Tarim. Marine and Petroleum Geology, 18:729~741.
- Cai C F, Worden R H, Bottrell S H, et al. 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):39~57.
- Claypool G E, Mancini E A. 1989. Geochemical relationships of petroleum in Mesozoic reservoirs to carbonate source rocks of Jurassic Smackover Formation, southwestern Alabama. AAPG Bull., 73:904~924.
- Desrocher S, Hutcheon I, Kirste D, Henderson C M. 2004. Constraints on the generation of H₂S and CO₂ in the subsurface Triassic, Alberta Basin, Canada. Chemical Geology, 204:237~254.
- Hunt J M. 1996. Petroleum Geochemistry and Geology, 2nd ed. New York: Freeman, 743.
- Li J, Xie Z Y, Dai J X, Zhang S C, Zhu G Y, Liu Z L. 2005. Geochemistry and origin of sour gas accumulations in the northeastern Sichuan basin, SW China. Organic Geochemistry, 36(11):1703~1716.
- Krouse H R, Vial C A, Eliuk L S, Ueda A, Halas S. 1988. Chemical and isotopic evidence of thermochemical sulphate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbonate reservoirs. Nature, 333(2):415~419.
- Machel H G. 1998. Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140°C: discussion. Am. Assoc. Pet. Geol. Bull., 82:1870~1873.
- Machel H G. 2001. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings—old and new insights. Sedimentary Geology, 140(1-2):143~175.
- Orr W L. 1974. Changes in sulfur content and isotopic ratios of sulfur during petroleum maturation—Study of the Big Horn Basin Paleozoic oils. AAPG Bulletin, 50: 2295~2318.
- Sokolov V A, Tichomolova T V, Cheremisinov O A. 1971. The composition and distribution of gaseous hydrocarbons in dependence of depth, as the consequence of their generation and migration. Advance in Organic Geochem., 479~486.
- Worden R H, Smalley P C, Oxtoby N H. 1995. Gas Souring by Thermochemical Sulfate Reduction at 140°C. AAPG Bull., 79(6):854~863.
- Worden R H, Smalley P C. 1996. H₂S-producing reactions in deep carbonate gas reservoirs: Khuff Formation, Abu Dhabi. Chem. Geol., 133:157~171.
- Zhang S C, Zhu G Y, Liang Y B, Dai J X, Liang H B, Li M W. 2005. Geochemical characteristics of the Zhaolanzhuang sour gas accumulation and thermochemical sulfate reduction in the Jixian Sag of Bohai Bay Basin. Organic Geochemistry, 36(11):1717~1730.
- Zhu G Y, Jin Q, Zhang S C, Dai J X, Zhang L Y, Li J. 2004. Distribution characteristics of effective source rocks and their controls on hydrocarbon accumulation: A case study from the Dongying sag, eastern China. Acta Geologica Sinica, 78(6): 1275~1288.
- Zhu G Y, Zhang S C, Liang Y B, Dai J X, Li J. 2005. Discussion on origins of the high-H₂S-bearing natural gas in China. Acta Geologica Sinica, 79(5):697~708.

Distribution of High H₂S-Bearing Natural Gas and Evidence of TSR Origin in the Sichuan Basin

ZHU Guangyou¹⁾, ZHANG Shuichang¹⁾, LIANG Yingbo¹⁾, MA Yongsheng²⁾,
GUO Tonglou²⁾, ZHOU Guoyuan³⁾

1) *Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing, 100083*

2) *Southern Exploration and Development Company, SINOPEC, Kunming, 650200*

3) *Geological Lab of East Sichuan Drilling Company, Sichuan Petroleum Administration, PetroChina, Chongqing, 400021*

Abstract

The Sichuan Basin is the richest area in high H₂S-bearing natural gas in China. Presently, explored reserves of over 500 billion cubic meter of natural gas have been found, which lie in Sinian (Weiyuan gas field), the Feixianguan Formation of Lower Triassic (Luojiashai, Puguang, Dukouhe, Tieshanpo and Qilibei gas fields), Jialingjiang Formation of Lower Triassic (Wolonghe gas field) and Leikoupo Formation of Middle Triassic (Moxi and Zhongba gas fields), including about 10 large and medium gas fields (pools) with high H₂S content. All the gas pools are buried in great depth (reservoir suffered high temperature), and the upper, lower or middle reservoirs have gypsiferous rock and sufficient hydrocarbon gas, so, the reservoirs possess material and dynamic conditions of thermochemical sulfate reduction (TSR). The geology of gas pools, natural gas components, carbon and sulfur isotopes indicate that the H₂S of Middle and Lower Triassic and Sinian gas pools are of TSR origin. Selective hydrocarbon depletion makes natural gas drier, and correspondingly the gas pool filling and pressure coefficient decrease.

Key words: H₂S (hydrogen sulfide); TSR (thermochemical sulfate reduction); Feixianguan Formation; Sinian, Sichuan Basin

~~~~~