

天然气中硫化氢硫同位素组成及沉积地球化学相

沈平¹ 徐永昌¹ 王晋江¹ 王兰生²

¹(中国科学院兰州地质研究所,兰州 730000) ²(四川石油局石油勘探开发研究院,成都 610051)

提 要 四川盆地天然气中普遍含有较高浓度的 H₂S 作者在四川各时代气田采集气样近 120 个,分析了 H₂S 含量资料,探讨了天然气中 H₂S 浓度及其硫同位素组成与沉积地球化学相的相关性。研究表明,高硫化氢浓度和高 δ³⁴S 值均与碳酸盐-蒸发盐岩的分布有直接的成因联系。而与煤系、碎屑岩和非碳盐的海相地层形成的天然气中其硫化氢含量低,δ³⁴S 值也低。据此,本文利用硫化氢硫同位素探讨天然气的来源及沉积环境。

关键词 天然气 硫化氢 硫同位素 地球化学相

分类号 P 168.13

第一作者简介 沈平 女 60岁 研究员 地球化学

目前在国内外所发现的天然气藏中都有硫化氢气体的存在,其含量小于 0.1% 直至高达 90% 以上^[1]。硫化氢浓度大于 5% 的气田具有商业价值,它是硫磺资源的重要组成部分。此外,通过对天然气中硫化氢浓度及其硫同位素组成的研究对探讨气源岩沉积地球化学相和气源对比均有重要意义。

1 天然气中硫化氢浓度及分布

天然气中硫化氢含量一般都很低,我国天然气中氢含量大于 1% 的气体储量约占全国气层储量的 25%^①,绝大多数硫化氢含量小于 0.5%,最高者可达 92%,分布在我国冀中坳陷赵庄气田^②。从储集层特征看煤系、碎屑岩系的天然气硫化氢含量低,而与碳酸盐-蒸发盐岩有关的天然气硫化氢含量高。

我国含硫化氢的天然气储层主要分布在六大层系:即下第三系、三叠系、二叠系、石炭系、奥陶系和震旦系。主要的硫化氢富集区是四川盆地,其次是华北地区。图 1 是我国不同时代气藏中硫化氢含量的分布。图中可见硫化氢含量高、分布范围宽的是下第三系和三叠系,其次是二叠系和震旦。地质资料的分析表明含硫化氢高的气田的分布无论在时代上,还是在区域上均与碳酸盐-蒸发盐岩的分布完全一致。因此,通常认为含油气沉积盆地的碳酸盐-蒸发盐岩系中的硫酸盐(主要是石膏 CaSO₄·nH₂O)是天然气中硫化氢的主要母源物质。应补充说明的是,

图 1 中,石炭系产出的天然气中 H₂S 含量很低,在四川地区石炭系是重要的产气层,岩性主要为碳酸盐

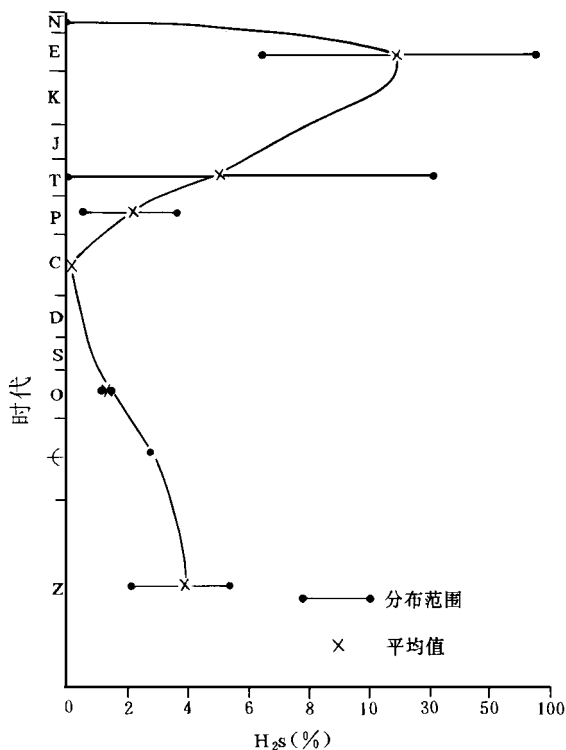


图 1 中国不同时代藏中硫化氢含量变化图

Fig. 1 Variations of hydrogen sulphide contents in reservoirs of different ages in China

① 樊广锋,戴金星,戚厚发. 天然气地球科学, 1992, 3(3): 1-10
② 张子枢. 天然气藏分类问题综述. 天然气地球科学, 1991, 2(2): 55-60
收稿日期: 1996-10-12

岩,但厚度很小,无明显的硫酸盐沉积,且其生油岩系主要为志留系海相泥岩,这可能是石炭系天然气 H_2S 含量不高的内在原因。

2 硫化氢硫同位素组成特征

作者先后在四川采集天然气中 H_2S 样品近 120 个,前期工作参见沈平等 (1982)^[2]。现将全部样品硫同位素测量的资料绘制于图 2 中。从图看出,天然气中硫化氢的 $\delta^{34}\text{S}$ 值分布范围较宽,从 -9.7‰ ~ $+29.1\text{‰}$,主峰值为 12‰ ~ 17‰ ,平均为 13.1‰ 。

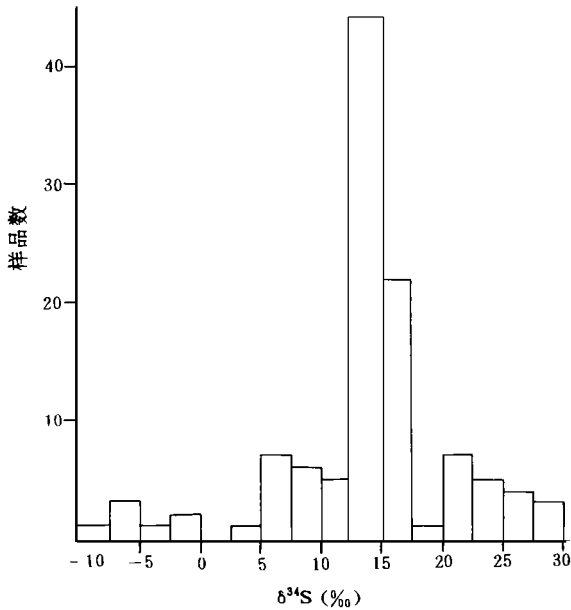


图 2 天然气中硫化氢 $\delta^{34}\text{S}$ 值频率分布图

Fig. 2 Frequency distribution of $\delta^{34}\text{S}$ values of hydrocarbons sulphides in natural gases

四川盆地各储层天然气中硫化氢的 $\delta^{34}\text{S}$ 值经统计列于表 1,结果表明,不同时代天然气中硫化氢硫同位素有明显区别,三叠系飞仙关 (Tf) 储层中硫化氢 $\delta^{34}\text{S}$ 值低,平均为 1.2‰ ,三叠系其余各储层的 $\delta^{34}\text{S}$ 值总的分布范围为 6.8‰ ~ 29.1‰ ,平均为 13.1‰ ;上二叠统 (乐平和长兴) 储层的 $\delta^{34}\text{S}$ 值相对较低,平均为 4.1‰ ,而下二叠统 (阳新统) 气藏中硫化氢 $\delta^{34}\text{S}$ 平均值为 24.1‰ ;石炭系气藏仅分布于川东地区,其硫化氢的硫同位素值低其 $\delta^{34}\text{S}$ 平均值为 2.2‰ ;震旦气藏的硫化氢 $\delta^{34}\text{S}$ 值平均为 13.1‰ 与三叠气藏相似,但由于与下二叠气藏 $\delta^{34}\text{S}$ 的高值和石炭气藏的 $\delta^{34}\text{S}$ 低值相隔,可将二者加以区分。在水

平方向上,同时代气藏的 $\delta^{34}\text{S}$ 值相似,几百公里的范围内相差不到 5‰ ,但在同一剖面下二叠系和三叠的嘉陵江组各气藏的 $\delta^{34}\text{S}$ 值差额可达 10‰ ,下二叠统和石炭气藏的 $\delta^{34}\text{S}$ 值可相差 22‰ ,这种横向上同时代储层的天然气 H_2S 硫同位素大范围、长距离的相似性和垂向上,不同时代储层短距离范围内 H_2S 硫同位素组成的明显差异性应有其内在制约的因素。一般而言,是形成 H_2S 物源的背景特征或 H_2S 成因的差异,在四川盆地前者是主要因素。上述垂向上不同时代储 H_2S 硫同位素的明显差别,显然可以作为不同来源天然气的判据。

表 1 四川盆地天然气中硫化氢 $\delta^{34}\text{S}$ 值统计数据表

Table 1 Statistical $\delta^{34}\text{S}$ values of hydrogen sulphides in natural gases from Sichuan Basin

层位	$\delta^{34}\text{S}(\text{‰})$		样品数	
	分布范围	平均值		
三叠系	Tf	12.1-12.8	12.5	2
	Tc ⁵	11.7-24.7	14.1	9
	Tc ⁴	12.0-15.0	13.8	8
	Tc ³	12.6-12.8	12.7	2
	Tc ²	14.7-16.9	15.7	4
	Tc ¹	6.8-29.1	13.5	6
	Tf	-6.0-4.81	-1.2	2
二叠系	P ₂	-6.96-12.8	4.1	3
	Tc ₁	20.4-29.7	24.1	17
石炭系	C ₂	-9.65-8.45	2.2	8
震旦系	Z	11.5-14.6	13.1	4

3 硫同位素组成与沉积地球化学相

从上文简要讨论可以看出, H_2S 的浓度分布与储集层的岩性、岩相特征密切相关,而且 H_2S 的硫同位素组成也与此密切相关。现有研究表明, H_2S 的形成主要源于硫酸盐类被还原为硫化物。还原作用可以有生物化学作用,但更多的则是存在烃类情况的热化学还原作用。我国四川盆地天然气中 H_2S 的形成即主要与后一作用相关。沉积层中硫酸盐浓度高常常是 H_2S 大量形成的基本条件,还原作用进行强烈, H_2S 的浓度高。这要求适宜的温度和充分的还原剂——烃类。当还原作用充分完善的进行时,硫化物和硫酸盐的硫同位素可达到平衡。在此情况 H_2S 将较高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值。通常碎屑岩系无膏盐类沉积时,天然气中 H_2S 含量低,其硫同位素组成也相对较轻。因此, H_2S 的浓度及其同位素组成被作为推断成

气母质沉积环境,沉积地球化学的一种依据。基于表1的数据和图1图3的资料可对四川各时代气藏

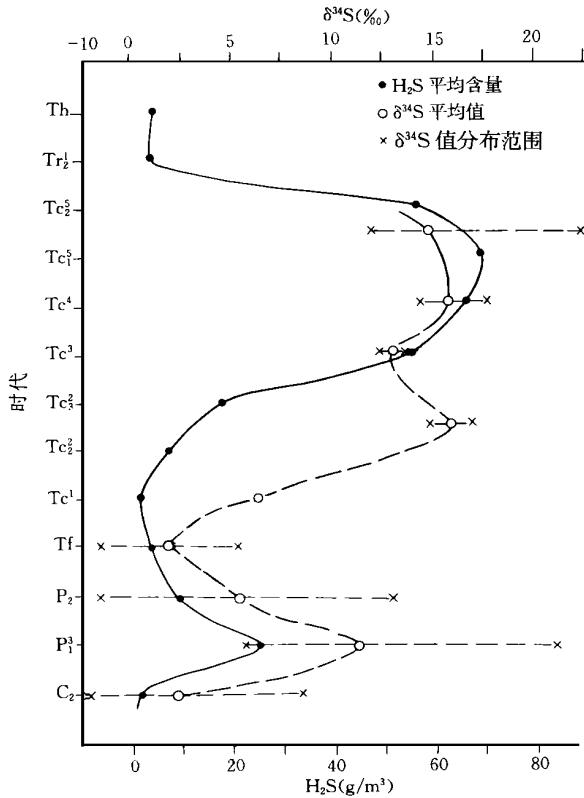


图3 川东气区各气藏 H_2S 及 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化曲线图

Fig. 3 Variation curves of $\delta^{34}\text{S}$ values and H_2S contents in various gas reservoirs in East Sichuan

H_2S 浓度及硫同位素特征作概略总结,并对其相应的沉积地球化学相加以讨论。

(1) 三叠系气藏 H_2S 浓度分布范围广,从 $< 1\%$ 到 31% $\delta^{34}\text{S}$ 分布范围也极广,但除下三叠系的飞仙关页岩 (Tf) 平均值为 -1.2% 外,其余各层系 $\delta^{34}\text{S}$ 值则较集中分布于 12.4% ~ 15.7% ,为盆地内 $\delta^{34}\text{S}$ 的较高值。也就是说三叠系气藏 H_2S 特征有两组;一组与 Tf 有关,它们具低 H_2S 浓度和低 $\delta^{34}\text{S}$ 值的特征,这种特征应与碎屑岩系有关。Tf 是一套在氧化条件下形成泥质岩,其沉积地球化相与 H_2S 的特征吻合极好;另一组 H_2S 的特征是浓度高, $\delta^{34}\text{S}$ 值大,它们主要与三叠系嘉陵江灰岩 (Tc) 有关,即 Tc 气藏 H_2S 的特征与 Tc 的沉积地球化学背景一致。

(2) 二叠系气藏 从表1数据可见上二叠系和下二叠系气藏具有明显不同的特征,上二叠系乐平

煤系相关的气藏 H_2S 浓度较小, $\delta^{34}\text{S}$ 值也较小,平均为 4.1% , H_2S 所体现的地球化学内涵和乐平煤系的沉积地球相是相当的。下二叠系阳新统相关的气藏 H_2S 的浓度不太高,但 $\delta^{34}\text{S}$ 的平均值都高达 24.1% ,是盆地内的最高值,其特征可以认为与阳新统的沉积地球化学特征密切相关。

下二叠统 (阳新统) 的碳酸盐岩,沉积时海水相对较深,有机物丰富,沉积物中心等还原性指标较高,为还原相沉积。在开阔的深海还原和中硫酸盐和硫化物间同位素分馏效应进行得最完全。因此,下二叠统沉积地球化学相的特征为自生自储二叠气藏的硫同位素组成提供了富集 ^{34}S 的物质基础,此外二叠埋藏较三叠深,层间水的硫酸盐还原作用可能进行得更完全,使 H_2S 中最大限度的富集 ^{34}S ,因此下二叠统天然气中硫化氢含量较三叠低 (约 2% ~ 3%),而 $\delta^{34}\text{S}$ 值为盆地内最高的值。

(3) 震旦系气藏 H_2S 浓度 4% , $\delta^{34}\text{S}$ 值与三叠系基本一致,它们之间具有相似的沉积地球相,震旦系上统灯影组为局限海台地沉积为套白云岩,与上述推论吻合。

另外,石炭系气藏 H_2S 的特征与储层的沉积地球化学特征之间不太吻合,原因已在前文谈及,不再赘述。

总体而言,高硫化氢或硫化氢气藏几乎均与硫酸盐 (石膏) 有关,更确切地说碳酸盐-蒸发岩有关的膏盐岩系和生油岩组合是最有利于生成硫化氢的沉积组合岩系,其硫化氢硫同位素的高值即与有机质丰富和还原相的沉积环境密切相关。石炭系气藏硫化氢含量低 (1.0% ~ 0.01%),其 $\delta^{34}\text{S}$ 值也低,反映出该气藏硫化氢的来源及硫同位素分馏作用和所处沉积地球化学相的环境与二、三叠和震旦系气藏有明显的差异。

4 硫化氢硫同位素组成及气源对比

三叠、二叠和震旦系各气藏硫化氢硫同位素组成特征表明,三组气藏主要为自生自储的,而其中下三叠 Tc¹ 储层的硫化氢硫同位素特征反映出可能由下二叠的来源。威远构造二叠气藏硫化氢的硫同位素组成其 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 13.4% 与盆地的二叠气藏硫同位素组成迥然不同,却与其下震旦气藏硫化氢的硫同位素组成 13.1% 相同。从硫同位素组成的特征可以认为是威远构造二叠气藏的气源是由震旦气藏转移而来的一种旁证。

川东气区是一个多气源、多储层的地区,各气藏天然气的硫化氢含量变化幅度大,硫化氢的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围宽(图 3),总体上与四川盆地内各时代气藏的变化规律基本相似。从图 3 明显看出,石炭系气藏的天然气中硫化氢含量低,其 $\delta^{34}\text{S}$ 值相应也低。

石炭在川东地区为一套海湾状湖相—湖坪相沉积,厚度薄(40 m左右),无生油气能力,根据对该储气层的天然气地球化学的研究,特别是氩同位素 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值(1 811~ 1 870)出现志留纪表征值,提出了石炭气藏的天然气很可能来源于志留系海相黑色泥岩。因此,硫化氢及其硫同位素组成特征也可能与非碳酸盐岩的海相碎屑岩地层有关。

结 论

天然气藏都或多或少含有硫化氢气体,高硫化

氢的天然气主要与碳酸盐岩—含膏盐岩系有关。硫化氢的碳同位素组成特征与沉积地球化学密切相关。通过对四川盆地天然气中硫化氢硫同位素的研究,讨论了不同时代气藏成气母质的沉积环境及气源对比,认为二、三叠和震旦各气藏的天然气主要是自生自储的,石炭类气藏的天然气很可能源于志留系。

参 考 文 献

- [1] Krouse H R et. Chemical and Isotopic evidence of the muchemical sulphate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbonate reservoirs. *Nature*, 1988, (333): 415~ 419.
- [2] 沈 平,王先彬,徐永昌等. 天然气同位素组成及气源对比. 石油勘探与开发, 1982, (6): 34~ 38.

Sulphur Isotopic Compositions of Hydrogen Sulphides in Natural Gases and the Sedimentary Geochemical Facies

Shen Ping¹ Xu Yongchang¹ Wang Jinjiang¹ and Wan Lansheng²

¹ (Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

² (Petroleum Exploration and Development Institute, Sichuan Bureau of Petroleum Administration, Chengdu 610051)

Abstract

High content of H_2S exists universally in the natural gas in Sichuan Basin. The authors collected nearly 120 gas samples of different geological times from Sichuan and analysed their H_2S contents, and in part of the samples, the sulphur isotopic composition of hydrogen sulphides was also determined. The relationship between the H_2S concentration, its sulphur isotopic composition in natural gases and the sedimentary geochemical facies were discussed by combining with the H_2S content data of the other oil- and gas-bearing basins in China. The results showed that high H_2S concentrations and heavy $\delta^{34}\text{S}$ values have a formative relation with the distribution of carbonate rocks and evaporite rocks, while the natural gases generated in coal formation, clastic rocks or non-carbonate marine sedimentary stratum have a low H_2S concentration and a lighter $\delta^{34}\text{S}$ value. Accordingly, the source and sedimentary environment of natural gases were discussed in this paper by means of the characteristics of the sulphur isotope of hydrogen sulphides.

Key Words natural gas hydrogen sulphide sulphur isotope geochemical facies